

RECICLAGEM DE LODO PRIMÁRIO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL EM CERÂMICA
ARGILOSA

REGINA MARIA PINHEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
FEVEREIRO – 2008

RECICLAGEM DE LODO PRIMÁRIO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL EM CERÂMICA
ARGILOSA

REGINA MARIA PINHEIRO

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

Área de concentração: Materiais e meio ambiente

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira

Co-orientador: Prof. Rubén Jesus Sánchez Rodriguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO - 2008

RECICLAGEM DE LODO PRIMÁRIO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL EM CERÂMICA
ARGILOSA

REGINA MARIA PINHEIRO

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

Área de concentração: Materiais e meio ambiente

Aprovada em 27 de Fevereiro de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof. Tsuneharu Ogasawara (D. Sc., Eng Metalúrgica e de Materiais) - UFRJ

Dra. Rosane Toledo Manhães (D.Sc., Eng e Ciências dos Materiais) - UENF

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

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

DEDICATÓRIA

A meus pais e aos meus irmãos que sempre estiveram ao meu lado, a vocês com muito carinho dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A meus Pais e irmãos pela dedicação, compreensão e apoio durante o tempo que aqui estive.

Ao professor Carlos Maurício Fontes Vieira, por sua compreensão e incentivo diante das dificuldades, pela confiança e credibilidade em mim depositadas e principalmente pelos ensinamentos e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Sergio Neves e Rubén Sánchez, pela credibilidade, participação e apoio indispensável para a realização desta dissertação.

À doutora Rosane Toledo Manhães, pela cooperação e dicas que facilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Às amigas de república Carolina e Larissa que souberam me apoiar e sempre me motivaram neste período de trabalho.

A minha amiga Juscelina pela amizade e companheirismo sempre.

Ao colega Djalma Souza pela ajuda prestada.

A meus amigos que compartilharam comigo todos os momentos vivenciados durante esta jornada.

A UENF pela estrutura física e oportunidade oferecida para a realização do mestrado.

A COPPE/UFRJ, pela disponibilidade de equipamentos imprescindíveis à realização deste estudo.

A Capes pelo apoio financeiro.

À Companhia Paduana de Papéis e à Cerâmica Sardinha Ltda.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos	3
2.3. Justificativas	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. O desempenho econômico e produtivo da indústria de celulose e papel	4
3.2. A indústria de papel	7
3.2.1. Histórico do papel.....	7
3.2.2. O processo fabril	10
3.2.3. A indústria de papel reciclado	12
3.2.4. Aspectos ambientais na indústria de papel	15
3.3. Os resíduos sólidos	16
3.3.1. Definição	16
3.3.2. Classificação	17
3.4. O lodo gerado na indústria de celulose e papel.....	19
3.5. Atuais destinos do lodo primário gerado na indústria de celulose e papel.....	21
3.5.1. Uso na agricultura	22
3.5.1.1. Compostagem	22
3.5.2. Incineração.....	24
3.5.3. Uso na construção civil	25
3.5.3.1. A reciclagem (reaproveitamento) do lodo da indústria de papel na Indústria de Cerâmica Argilosa.....	25
3.5.3.2. Uso em fibrocimentos.....	33
3.7. Emissões atmosféricas	35
3.7.1. Poluição atmosférica	35
3.7.2. Emissões atmosféricas na indústria cerâmica.....	35
3.7.2.1. Emissão de material particulado.....	35

3.7.2.2. Emissões gasosas.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Materiais	38
4.2. Métodos.....	40
<i>I. Teste Laboratorial</i>	40
4.2.1. Caracterização do lodo	40
4.2.1.1. Difração de raios-X (DRX).....	40
4.2.1.2. Composição química	41
4.2.1.3. Análises térmicas (ATD/TG/DTG).....	41
4.2.1.4. Espectrometria de massa iônica.....	41
4.2.1.5. Morfologia do lodo	41
4.2.1.6. Poder calorífico inferior do lodo	42
4.2.2. Preparação das formulações e dos corpos de prova	42
4.2.3. Plasticidade.....	43
4.2.4. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova.....	43
4.2.4.1. Massa específica	43
4.2.4.2. Densidade relativa	44
4.2.4.3. Retração linear de queima.....	44
4.2.4.4. Tensão de ruptura à flexão.....	44
4.2.4.5. Absorção de água.....	45
4.2.5. Análise microestrutural.....	45
4.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.2.5.2. Difração de raios-X (DRX)	46
4.2.5.3. Microscopia óptica.....	46
<i>II. Teste Industrial</i>	46
4.2.6. – Processo de confecção dos blocos de vedação.....	46
4.2.7. Determinação das propriedades físicas e mecânicas	48
4.2.8. Avaliação ambiental	48
4.2.8.1. Monitoramento das emissões atmosféricas.....	48
4.2.8.2. Ensaio de solubilização	49
4.2.9. Avaliação econômica	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
<i>I. Teste Laboratorial</i>	50
5.1. Caracterização do lodo	50

5.1.1. Composição mineralógica	50
5.1.2. Composição química	51
5.1.3. Comportamento térmico e degradação por espectrometria de massa iônica do lodo	51
5.1.4. Difração de raios-X em amostras calcinadas do lodo	54
5.1.2.4. Aspectos morfológicos do lodo	56
5.2. Plasticidade	58
5.3. Comportamento físico e mecânico dos corpos de prova	59
5.3.1. Massa específica e densidade relativa a seco	60
5.3.2. Massa específica de queima	61
5.3.3. Retração linear de queima	62
5.3.4. Absorção de água	63
5.3.5. Resistência de ruptura à flexão	64
5.4. Avaliação microestrutural	65
5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica queimada	65
5.4.2. Difração de raios-X da cerâmica queimada	70
5.4.3. Microscopia ótica da cerâmica queimada	71
<i>II. Teste Industrial</i>	75
5.5. Incorporação do lodo em escala industrial – M10	75
5.5.2. Absorção de água e resistência à compressão	77
5.6. Avaliação ambiental da incorporação do lodo em massa cerâmica	78
5.6.1. Emissões atmosféricas	78
5.6.2. Ensaio de solubilização	79
5.7. Avaliação econômica	80
5.7.1. Considerações iniciais	80
5.7.2. Balanço econômico para o Forno Garrafão	81
5.7.2.1. Incorporação de 5 % em peso de resíduo	81
5.7.3. Balanço econômico para o Forno Hoffmann e Forno Túnel	83
5.8. Considerações finais	85
6. CONCLUSÕES	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
Apêndice A – Gestão de resíduos sólidos	98
Apêndice B – Coleta, o transporte, e o armazenamento dos resíduos	98

Apêndice C – Gestão integrada dos resíduos sólidos.....	99
Apêndice C.1 – Redução na fonte geradora dos resíduos	99
Apêndice C.2 – Redução e reutilização dos resíduos.....	99
Apêndice C.3 – Reciclagem dos resíduos	100
Apêndice C.4 – Tratamento dos resíduos sólidos	101
Apêndice C.5 – Destinação final dos resíduos	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Maiores produtores mundiais de celulose de fibra curta, evolução de 1990/2006. Fonte: PPPC citado por BRACELPA, (2006).....	5
Figura 2 – Recursos gerados pelo setor de celulose e papel em 2005. Fonte: BRACELPA (2006).....	7
Figura 3 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de papel.	12
Figura 4 – Perda de massa (PM) em diferentes % de lodo, em diferentes temperaturas de queima. Fonte: CAMPREGHER (2005).....	28
Figura 5 – RL com diferentes temperaturas de queima em diferentes porcentagens de lodo. Fonte: CAMPREGHER (2005).....	29
Figura 6 – Absorção de água (AA) em diferentes temperaturas de queima com diferentes porcentagens de lodo. Fonte: CAMPREGHER (2005).	29
Figura 7 – Porosidade Aparente (PA) em diferentes temperaturas de queima com diferentes porcentagens de lodo. Fonte: CAMPREGHER (2005).	30
Figura 8 – Resistência Mecânica (RM) em diferentes temperaturas de queima e diferentes porcentagens de lodo. Fonte: CAMPREGHER (2005).	30
Figura 9 – Gráficos representativos, (a) absorção de água e (b) tensão de ruptura à flexão nos corpos de prova secos e queimados. Fonte: SILVA <i>et al.</i> , (2006).	33
Figura 10 – Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.....	38
Figura 11 – Matérias-primas da indústria de papel reciclado (a) e (b) papéis diversos, (c) lodo primário de ETE da indústria de celulose.	39
Figura 12 – Processo de fabricação do papel (a) desintegração da matéria-prima, (b) máquina de papel, (c) formação da folha.	39
Figura 13 – Etapas de geração do lodo (a) decantador primário, (b) desaguador do lodo, (c) lodo gerado.....	40
Figura 14 – (a) Caixa alimentador com a massa cerâmica argilosa; (b) dosador do lodo; (c) esteira transportadora com a massa argilosa e com o lodo.	46
Figura 15 – Seqüência de processamento da matéria-prima para a confecção dos blocos de vedação (a) desintegrador e homogeneizador; (b) laminador; (c) extrusora; (d) cortador; (e) blocos de vedação; (g) secagem.	47
Figura 16 – Blocos de vedação já queimados dentro do forno industrial.	47
Figura 17 – Difratoograma de raios-X do lodo. C = caulinita; Cc = calcita.	50
Figura 18 – Curvas de DTA/TG/DTG do lodo.....	53

Figura 19 – Curvas de espectrometria de massa do lodo.	54
Figura 20 – Difratoograma de raios-X do lodo. Cc = calcita; P = portlandita.	55
Figura 21 – Difratoograma de raios-X do lodo calcinado a 900 °C. P = portlandita; S= silicato de cálcio; O = óxido de cálcio.	55
Figura 22 – Micrografias de MEV do lodo. (a) 30 x; (b) 500 x; (c) 1000 x; (d) 3000 x.	56
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV com mapeamento por EDS do lodo.	57
Figura 24 – Micrografias obtidas por MO do lodo.	58
Figura 25 – Prognóstico da extrusão por meio dos limites de Atterberg.	59
Figura 26 – Corpos de prova nas formulações M0, M5 e M10, queimados em temperaturas 600 a 900 °C.	60
Figura 27 – Massa específica a seco em função adição de lodo.	60
Figura 28 – Densidade relativa a seco em função adição de lodo.	61
Figura 29 – Massa específica de queima em função da adição de lodo e da temperatura de queima.	62
Figura 30 – Retração linear de queima em função da adição de lodo e da temperatura de queima.	63
Figura 31 – Absorção de água em função da adição de lodo e da temperatura de queima.	64
Figura 32 – Tensão de ruptura à flexão em função da adição de lodo e da temperatura de queima.	65
Figura 33 – Cerâmica M0 queimada a 600 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.	66
Figura 34 – Cerâmica M0 queimada a 900 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.	67
Figura 35 – Cerâmica M10 queimada a 600 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.	67
Figura 36 – Cerâmica M10 queimada a 900 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.	68
Figura 37 – Micrografia de MEV da superfície da cerâmica M10, queimada a 600 °C, bem como os espectros dos pontos 1 e 2.	69
Figura 38 – Micrografia de MEV da superfície da cerâmica M10, queimada a 900 °C, bem como os espectros dos pontos 1 e 2.	70

Figura 39 – Difractogramas de raios-X das cerâmicas queimadas. (a) M0 a 600 °C e (b) a 900 °C; (c) M10 a 600 °C e (d) a 900 °C. M = mica muscovita; Mi = microclina; Q = quartzo; Ca = calcita; P = portlandita; S = silicato de cálcio.	71
Figura 40 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica M0 queimada a 600 °C.	72
Figura 41 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica M0 queimada a 900 °C.	73
Figura 42 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica M10 queimadas a 600 °C.....	74
Figura 43 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica M10 queimadas a 900 °C.....	75
Figura 44 – Blocos de vedação conformados.	76
Figura 45 – Detalhe dos blocos de vedação com lodo incorporado.....	76
Figura 46 – Blocos de vedação à esquerda sem lodo e à direita com lodo.....	77
Figura 47 – Blocos de vedação à esquerda com lodo e à direita sem lodo.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Números do programa de investimentos do setor de celulose e papel para o período 2003/2012	5
Tabela 2 – Posição mundial dos maiores produtores de celulose e papel.....	6
Tabela 3 – Propriedades de algumas fibras vegetais.....	9
Tabela 4 – Consumo Per Capita de papel em diferentes países	13
Tabela 5 – Empresas recicladoras de papel e sua produção no Brasil.....	13
Tabela 6 – Taxa de produção de papel reciclado em diversos países.....	14
Tabela 7 – Tipos de aparas e consumo pelas fábricas brasileiras	15
Tabela 8 – Evolução histórica do consumo de aparas e papéis usados no Brasil	15
Tabela 9 – Parâmetros orgânicos investigados no lodo no extrato lixiviado	20
Tabela 10 – Parâmetros inorgânicos investigados no lodo no extrato lixiviado.....	20
Tabela 11 – Quantidade média de lodo gerado em função do processo produtivo...21	
Tabela 12 – Relação da umidade do lodo com o poder calorífico.....	24
Tabela 13 – Comparação entre diversos tipos de resíduos, em relação ao poder calorífico, conteúdo de cinzas e conteúdo de água.....	25
Tabela 14 – Classificação dos corpos de prova, segundo ABNT NBR 10004:2004, considerando o teste de lixiviação.....	31
Tabela 15 – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova extrudados e secos a temperatura de 110 °C	31
Tabela 16 – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova extrudados e sinterizados em temperaturas de 800, 900 e 1000 °C	32
Tabela 17 – Composição química da massa cerâmica argilosa (VIEIRA, 2006).....	39
Tabela 18 – Composição das formulações estudadas.....	42
Tabela 19 – Composição química do lodo (% em peso)	51
Tabela 20 – Propriedades físicas e mecânicas dos blocos de vedação, formulação M10.	78
Tabela 21 – Monitoramento das emissões atmosféricas.....	79
Tabela 22 – Parâmetros investigados no extrato solubilizado da cerâmica incorporada com o lodo.....	80
Tabela 23 – Dados para cálculo de balanço econômico durante a queima de produtos cerâmicos	81

Tabela 24 – Quantidade de lodo exigido para a incorporação em massa cerâmica argilosa para uma quantidade de massa seca de 1100 kg	81
Tabela 25 – Resultados do balanço energético das cerâmicas M5 e M10, considerando a produção de 3000 tonelada/mês de produto.....	83
Tabela 26 – Resultados do balanço energético das cerâmicas M5 e M10 para a produção de 3000 tonelada/mês de produto para forno Hoffmann	84
Tabela 27 – Resultados do balanço energético das cerâmicas M5 e M10 para a produção de 3000 tonelada/mês de produto para forno Túnel.....	84
Tabela 28 – Resumos dos resultados para a produção de 3000 toneladas/mês de produtos	85

RESUMO

PINHEIRO, R. M. **Reciclagem do lodo primário da estação de tratamento de efluentes de indústria de papel em cerâmica argilosa**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2008.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar o efeito da incorporação do lodo primário da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel nas propriedades físicas e mecânicas, bem como na microestrutura de uma cerâmica vermelha. A avaliação ambiental foi realizada em teste industrial por meio do monitoramento das emissões atmosféricas e ensaio de solubilização na cerâmica incorporada com 10 % em peso de lodo. Testes de caracterização do resíduo foram feitos por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), e análise térmica diferencial e térmica gravimétrica (ADT/TG) e espectrometria de massa (EM). Foram preparadas formulações com 0, 5 e 10 % em peso do resíduo em massa argilosa caulínica do município de Campos dos Goytacazes, RJ. A determinação das propriedades físicas e mecânicas tais como: retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão foi realizada em corpos de prova prensados uniaxialmente a 20 MPa e queimados à 600, 700, 800 e 900 °C. A microestrutura de cerâmica queimada foi avaliada por MEV, MO e DRX. Os resultados indicam que a cerâmica vermelha pode ser um destino ambientalmente correto para este tipo de resíduo. Devido à presença de celulose, o resíduo contribui para a redução do consumo de combustível durante a etapa de queima. Entretanto, sugere-se a incorporação ao redor de 5 % em peso para evitar um aumento demasiado da porosidade da cerâmica queimada.

Palavras-chave: cerâmica argilosa, indústria de papel, reciclagem, resíduo.

ABSTRACT

PINHEIRO, R. M. **Recycling of primary sludge from paper industry's effluent treatment into clayey ceramic.** 2008. 102 f. dissertation (master) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2008.

This work had as its objective to characterize and to evaluate the effect of incorporation of the primary sludge from paper industry's effluent treatment of a on the mechanical and physical properties as well as the microstructure of a red ceramic. The environmental evaluation was accomplished in industrial tests by monitoring the atmospheric emission and a solution test on the ceramic incorporated with 10 wt.% of waste. Characterization tests of the waste were performed by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), thermo-differential and thermo-gravimetric analysis (DTA/TG) as well as mass spectrometry (MS). Formulations were prepared with 0, 5 and 10 wt.% of waste incorporated into a kaolinitic clayey body from Campos dos Goytacazes, RJ. For the determination of the physical and mechanical properties such as: linear shrinkage, water absorption and flexural rupture strength, specimens were prepared by 20 MPa pressure molding and then fired at 600, 700, 800 and 900 °C. The microstructure of the fired specimens were evaluated by SEM, OM and XRD. The results showed that the red ceramic can be an environmental correct destination for this type of waste. Due to the presence of cellulose, the waste contributes to decreases the fuel consumption during the firing stage. However, it is suggested to incorporate around 5 wt.% of waste to avoid an abruptly increase in the porosity of the fired ceramic.

Keywords: clayey ceramic, paper industry, recycling, Waste.

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial atualmente gera, em quantidades preocupantes, os mais variados tipos de resíduos, sejam eles líquidos ou sólidos. Diante desta questão, e com a constante preocupação com o meio ambiente, a legislação ambiental tem se tornado, a cada dia, mais restritiva no que se refere ao tratamento e disposição final desses resíduos.

Os resíduos são uma ameaça real ao meio ambiente, e ao próprio homem, preocupando a todos e merecendo atenção especial quanto ao processamento, transporte e disposição final, além do questionamento acerca da intensidade de geração e das possibilidades e limitações no seu reaproveitamento (OLANDOSKI, 1988).

Contudo, os elevados custos com tratamento e disposição final, estão levando as indústrias a buscarem alternativas de recuperação e reaproveitamento de seus resíduos, minimizando seus custos e os impactos ambientais negativos causados por eles.

Além disso, padrões rígidos de controle ambiental se tornaram item obrigatório para as certificações de qualidade, sendo também exigidos como condição para exportação de seus produtos, induzindo as indústrias a buscarem soluções que atendam as legislações ambientais e, ao mesmo tempo tornarem seus produtos competitivos no mercado (LÉBEIS, 2003).

Na tentativa de se enquadrar nas exigências legislativas, as indústrias estão dando atenção a três pontos considerados relevantes no que se refere à geração de resíduos: a fonte geradora, a transformação em novos produtos e a utilização dos seus resíduos como matéria-prima para outras tipologias industriais.

Diante dessa problemática, estudos vêm sendo realizados com intuito de solucionar a questão dos resíduos industriais, associando o gerenciamento ambiental ao desenvolvimento industrial de forma a garantir uma produção sustentável e mitigar os impactos ambientais negativos.

Nesse contexto estão inseridas as indústrias de celulose e papel, que inerentes ao seu processo produtivo, geram resíduos líquidos e sólidos. Dentre os resíduos sólidos merecedores de atenção estão os lodos, que são gerados após o tratamento dos efluentes líquidos destas indústrias.

O lodo tem substituído parcialmente, com sucesso, a argila na fabricação de tijolos e blocos cerâmicos, proporcionando vantagens tanto para a indústria geradora quanto para a receptora do resíduo.

Segundo Misawa (2002), para a indústria de cerâmica, este resíduo representa, além dos ganhos na produtividade e energia, maior durabilidade das jazidas de argila e menor custo de mineração. Para a indústria geradora representa a solução para o problema da disposição do material, com ganho significativo em construção, manutenção e monitoramento de aterros industriais, transporte e manuseio do resíduo.

Visto que os custos de tratamento e disposição são altos e o fato da indústria de cerâmica assimilar resíduos na sua produção e que o resíduo em questão apresenta potencial de ser incorporado na mesma, estimularam a idéia de aproveitamento deste resíduo, de forma a proporcionar um destino viável para os mesmos e reduzir os gastos com tratamento e disposição, assegurando a qualidade e produtividade de ambos os setores.

Porém, a utilização inadequada do resíduo pode ocasionar prejuízos ao meio ambiente e ao homem. O levantamento desses riscos potenciais e a investigação dos efeitos nocivos ao homem devem ser avaliados para garantir a viabilidade de sua utilização.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o efeito da incorporação do lodo primário da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma indústria de papel reciclado nas propriedades físicas e mecânicas, bem como na microestrutura de uma cerâmica vermelha.

2.2. Objetivos específicos

- identificar a quantidade máxima de lodo a ser incorporado na cerâmica;
- investigar, através de ensaio de solubilização, a inertização de constituintes perigosos presentes no material cerâmico incorporado com o lodo, avaliando seu risco ao homem e ao meio ambiente;
- investigar as emissões gasosas durante a queima da cerâmica incorporada com o lodo em teste industrial;
- avaliar as propriedades físicas e mecânicas e a microestrutura da cerâmica incorporada com o lodo.

2.3. Justificativas

A incorporação de resíduos em cerâmica vem sendo estudada e tem apresentado resultados bastante consistentes representando uma excelente alternativa para a problemática dos resíduos sólidos industriais.

O presente estudo visa através dos seus objetivos técnico-científicos, contribuir para a melhoria do setor de cerâmica vermelha do Norte Fluminense, destacando como principais justificativas a possibilidade de economia de energia para a indústria de cerâmica e a destinação adequada do lodo gerado na indústria de papel.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. O desempenho econômico e produtivo da indústria de celulose e papel

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2006), o setor brasileiro de celulose e papel é composto por 220 empresas localizadas em 450 municípios, em 16 Estados, sendo que 35 empresas são exportadoras habituais.

Atualmente, a indústria de celulose e papel brasileira é especializada principalmente na produção e exportação de celulose sulfato (kraft) branqueada de fibra curta oriunda da utilização do eucalipto como principal matéria-prima. O método Kraft é um tipo de processo químico de branqueamento de celulose amplamente adotado no Brasil em relação a outros métodos tais como o semiquímico, o químico-termomecânico, o termomecânico e o mecânico (SOUZA; OLIVEIRA, 2001).

No período entre 2003 e 2006, foram realizados investimentos da ordem de US\$ 3,5 bilhões. Para 2007, o setor deverá concluir mais US\$ 3 bilhões de investimentos, enquanto que para o período 2008 a 2012, o valor anunciado é de US\$ 7,9 bilhões (BRACELPA, 2006).

Nos últimos dez anos, as empresas do setor aplicaram US\$ 12 bilhões na ampliação de sua capacidade, o que possibilitou quadruplicar suas exportações no período. O valor das exportações de celulose e papel, no total de US\$ 4,3 bilhões, previsto no programa de investimento para 2012, deverá ser atingido já em 2007. O consumo de papéis recicláveis no Brasil, em 2006, foi de 3,4 milhões de toneladas. A taxa de recuperação de papéis recicláveis equivale a 46,9 % do consumo aparente de papel. A Tabela 1 apresenta os números do programa de investimentos do setor.

Tabela 1 – Números do programa de investimentos do setor de celulose e papel para o período 2003/2012

	2003	2004	2005	2006	2007 (Previsão)	2012 (Previsto no programa)	Acréscimo 2012/2003
Produção (milhões t)							
Celulose	9,1	9,6	10,4	11,1	11,7	14,5	59 %
Papel	7,9	8,5	8,6	8,8	9,0	11,5	46 %
Exportação (milhões t)							
Celulose	4,5	4,9	5,4	6,1	6,6	7,4	64 %
Papel	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0	2,0	11 %
Exportação (US\$ bilhões)							
Celulose/Papel	2,8	2,9	3,4	4,0	4,3	4,3	54 %

Fonte: Adaptado de BRACELPA (2006)

Os investimentos realizados pelo setor nos últimos anos tornaram o Brasil o maior produtor mundial de celulose fibra curta de mercado. Desde 1990, a produção brasileira passou de 1,4 para 6,0 milhões de toneladas/ano, superando, nesse tipo de celulose, a produção dos Estados Unidos. A Figura 1 mostra a evolução na produção mundial de celulose de fibra curta branqueada.

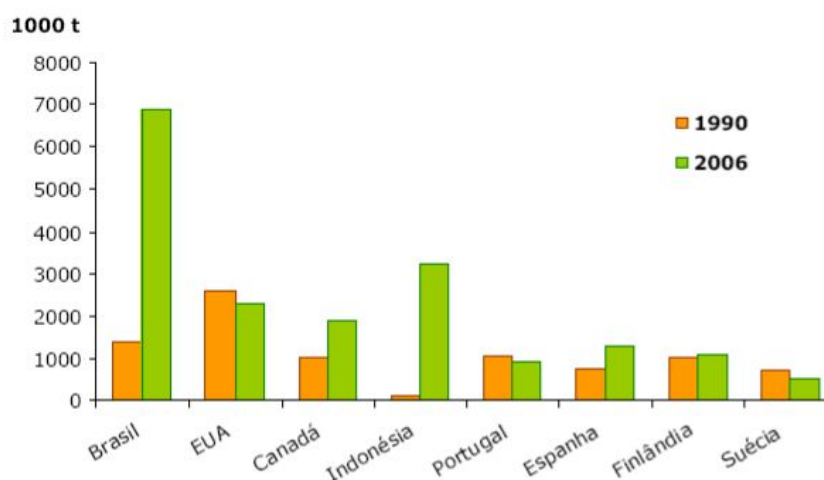


Figura 1 – Maiores produtores mundiais de celulose de fibra curta, evolução de 1990/2006. Fonte: PPPC citado por BRACELPA, (2006).

Recentemente, o BNDES concluiu estudo sobre as perspectivas, no cenário internacional e nacional, para o setor de celulose e papel, no período de 1995 – 2005, ressaltando a grande oportunidade que se apresenta para o setor brasileiro, em consolidar sua posição de grande produtor e exportador mundial (BNDS, 2005).

Diante de suas potencialidades competitivas, o setor de celulose e papel pode contribuir ainda mais no futuro para o firme crescimento das exportações, sem prejudicar o suprimento do mercado interno. A indústria brasileira de celulose e papel é bastante competitiva em nível internacional. O Brasil dispõe de condições favoráveis em termos de qualidade e quantidade de recursos naturais, e desenvolveu modernas tecnologias silviculturais compatíveis com o desenvolvimento sustentável. As empresas líderes dispõem de escalas adequadas, equipamentos atualizados, produtividade, produtos de qualidade, permanente renovação tecnológica e automação de processos, controle ambiental adequado, capacitação gerencial e tecnológica.

O Brasil ocupa hoje o sexto lugar em produção mundial de celulose e o décimo primeiro lugar em produção de papel, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Posição mundial dos maiores produtores de celulose e papel

Celulose		Papel	
País	Mil toneladas	País	Mil toneladas
1. EUA	52.926	1. EUA	82.628
2. Canadá	25.387	2. China	56.000
3. China	16.310	3. Japão	30.951
4. Finlândia	12.619	4. Alemanha	21.679
5. Suécia	12.103	5. Canadá	19.499
6. Brasil	11.100	6. Finlândia	12.391
7. Japão	10.839	7. Suécia	11.737
8. Rússia	7.460	8. Coreia do Sul	10.548
9. Indonésia	5.468	9. França	10.331
10. Índia	3.351	10. Itália	9.998
		11. Brasil	8.750

Fonte: PPI citado por BRACELPA (2006).

A produção de celulose e papel é uma atividade que gera desconcentração industrial e induz o desenvolvimento em regiões menos dinâmicas. Essa

desconcentração industrial beneficia o desenvolvimento nas regiões mais distantes e carentes, proporcionando, oportunidades tais como: geração de emprego e renda, melhorias nas áreas de saúde, saneamento e infra-estrutura das comunidades e regiões próximas às instalações das empresas (BRACELPA, 2006).

Cabe destacar que estes investimentos permitiram o desenvolvimento tecnológico de processos e produtos de maior valor agregado, a melhoria ambiental e a racionalização industrial das empresas brasileiras do setor. Isto possibilitou às empresas atingirem os padrões internacionais de qualidade de produtos, de produtividade e de proteção ao meio ambiente, tanto na atividade florestal quanto industrial, cada vez mais estritos e exigentes. Levando a criar produtos diferenciados, que exigem empenho em desenvolver e absorver tecnologia e esforços de capacitação tecnológica. Os recursos gerados pelo setor foram de US\$ 2,5 bilhões em 2005, como mostrado na Figura 2, bem como sua destinação.

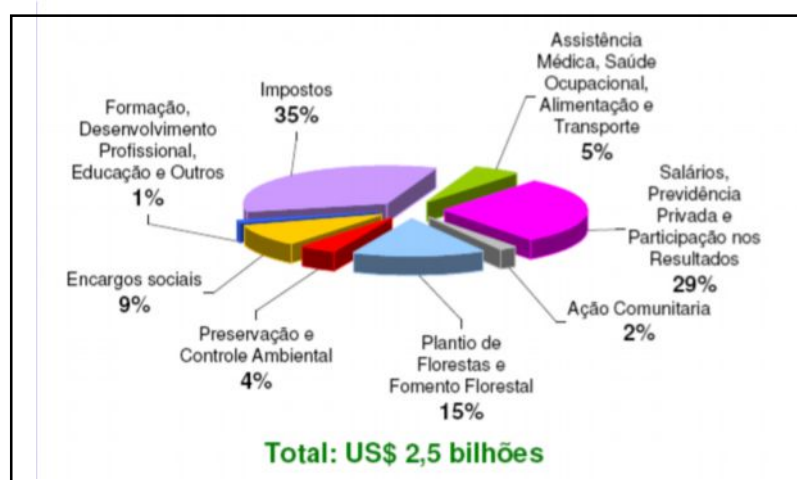


Figura 2 – Recursos gerados pelo setor de celulose e papel em 2005. **Fonte:** BRACELPA (2006).

3.2. A indústria de papel

3.2.1. Histórico do papel

O papel é um dos materiais mais importantes e versáteis que conhecemos e é difícil imaginar como seria o nosso dia-a-dia sem ele. Suas propriedades químicas e físico-mecânicas permitem inúmeras aplicações.

A utilização do papel como suporte para a escrita ocorreu inicialmente na China, no ano 105 d.C. Os chineses mantiveram por muitos séculos o segredo de

sua fabricação. Mas acabou chegando ao ocidente e assim disseminou-se pelo mundo todo (SANTOS *et al.*, 2001).

A fabricação do papel era, até fim do século XVIII, essencialmente manual. A primeira máquina para fabricação de papel surgiu somente em 1798, na França, inventada pelo francês Nicholas Louis Robert e aprimorada na Inglaterra por Bryan Donkin e Jhon Gamble. A aprimoração da máquina foi financiada pelos irmãos Fourdrinier, e assim a máquina foi batizada como máquina de papel Fourdrinier (FARDIM, 2002). No Brasil, a produção industrial de papel foi introduzida pelos portugueses no ano de 1890.

Uma máquina de papel é formada por uma caixa de entrada, uma seção de formação de folha, uma seção de prensagem, uma seção de secagem, uma seção de tratamento superficial (opcional) e uma seção de enrolamento.

De acordo com sua finalidade, os papéis podem ser classificados em papéis para impressão (acetinado, bíblia, bouffant, couché, imprensa, jornal, mimeógrafo, monolúcido, offset); papéis para escrever (apergaminhado, correspondência aérea, segundas-vias); papéis para embalagem (manilhinha ou de padaria, manilha, tecido, hamburguês, havana, HD, LD, macarrão); papéis para fins sanitários (higiênico, toalha, guardanapo, lenço); cartões e cartolinas; papéis especiais (base para carbono, cigarros e afins; crespado; para desenho; heliográfico; absorventes e filtrantes) e, também, papéis não classificados (kraft especial para cabos elétricos, fios telefônicos e condensadores).

Para a fabricação do papel são usados dois tipos de matérias-primas que são resumidas em matérias-primas fibrosas e matérias-primas não fibrosas.

As matérias-primas fibrosas podem ser de origem vegetal, animal, mineral e artificial. As fibras usadas na fabricação de pastas celulósicas para o papel são quase que exclusivamente de matérias-primas vegetais, sendo várias as fibras vegetais usadas para a sua fabricação. A Tabela 3 mostra as propriedades de algumas fibras vegetais.

Para a seleção dessas matérias-primas fibrosas de origem vegetal, devem-se considerar alguns fatores (KUAN *et al.*, citado por LÉBEIS, 2003):

- ser disponível em grande quantidade o ano todo;
- possibilitar uma exploração econômica;
- ser facilmente renovável, e

- fornecer ao produto final as características desejadas.

Tabela 3 – Propriedades de algumas fibras vegetais

Fibra	Madeira	Coco	Sisal	Cana de açúcar	Bambu
Diâmetro (mm)	0,03 – 0,08	0,1 – 0,4	N/A	0,2 – 0,4	0,05 – 0,4
Densidade (g/cm³)	1,50	1,12 – 1,15	N/A	1,2 – 1,3	1,50
Módulo de Elasticidade (GPa)	N/A	19 - 26	13 - 23	15 - 19	33 - 40
Resistência à Tração (MPa)	0,7	0,12 – 0,2	0,28 – 0,57	0,18 – 0,29	0,35 – 0,5
Deformação na Ruptura (%)	N/A	10 - 15	3 - 5	N/A	N/A

Fonte: CAETANO *et al.*, 2004.

A produção de pastas celulósicas é um segmento industrial que vem crescendo a cada ano. A madeira, que é um recurso renovável, é a principal fonte de celulose para a fabricação de pastas celulósicas e produção de papel (CARVALHO *et al.*, 2004).

Para as matérias-primas não fibrosas destacam-se os produtos inorgânicos que são chamados de cargas. Essas cargas, que são materiais minerais de baixa granulometria, devem ser quimicamente inertes, evitando reações com outros materiais usados na fabricação do papel. As cargas são incorporadas à superfície de fibras celulósicas durante a formação do papel, e tem como finalidade básica propiciar maior uniformidade à superfície e melhorar certas características, tais como alvura, a lisura e a opacidade, fornecendo ainda melhores condições para uma boa impressão. Entre os principais produtos inorgânicos usados como carga, o caulim é o predominante, e pode ser empregado sozinho (LÉBEIS, 2003).

3.2.2. O processo fabril

Para fazer o papel, a celulose é misturada à água para desagregação das fibras. Algumas vezes, as fibras são submetidas a tratamentos mecânicos (chamados de refino) semelhantes a uma “moagem”, para torná-las mais adequadas para a fabricação do papel, tornando-o mais macio, liso, resistente ao rasgo ou mais absorvente. Vários aditivos, como colas, cargas minerais, controladores de pH e corantes, podem ser acrescentados. Além disso, fibras recicladas, obtidas de papéis que já foram usados, também podem ser adicionadas. As quantidades de aditivos ou de fibras recicladas empregadas dependem da finalidade do papel a ser produzido e das exigências do mercado consumidor (SANTOS *et al.*, 2001).

Na máquina de papel, que pode ser uma mesa plana ou de forma redonda, consiste de uma caixa de entrada, por onde se dá a entrada da massa rica em fibras, uma tela metálica, uma seção de prensagem e por fim uma seção de secagem, nela se forma uma folha única de papel. A folha formada é retirada da tela, prensada para reduzir seu conteúdo em água, sendo em seguida seca. Na saída da tela formadora a consistência situa-se entre 14 e 18 % (LIMA *et al.*, 1998).

O processo de fabricação de papel é constituído pelas seguintes etapas: desintegração ou trituração, depuração, refinação, depuração, formação de folha, prensagem, secagem, bobinagem e transformação.

Desintegração ou trituração: o processo de fabricação de papel inicia-se com a desintegração ou trituração da matéria-prima (pasta celulósica, aparas e papéis usados), esse material é encaminhado através de uma esteira transportadora para um desfibrador, sendo então adicionadas a água, as colas e as cargas dando resultado a uma pasta homogênea. Esta pasta é conseguida através de um dispositivo central do tanque em forma de hélice, que promove a agitação.

Depuração: nesta etapa a massa fibrosa é encaminhada para um depurador, onde os contaminantes de maiores dimensões são removidos, por exemplo, os plásticos (associados às matérias-primas recicladas).

Refinação: etapa responsável por aumentar a capacidade de ligação entre as diferentes fibras presentes na massa. Se a massa é pouco refinada obtém-se um papel poroso, pouco denso; sendo o grau de refinação elevado, obtém-se um papel fechado, denso e estratificado.

Depuração: nesta fase faz-se necessária a remoção, que é indispensável antes da formação da folha, de partículas e impurezas que permaneceram na

massa. Essa etapa pode ser feita por três tipos: por areeiro (para remover impurezas pesadas), por passagem da massa por fendas ou crivos calibrados e por efeito centrífugo. O procedimento ideal será definido de acordo com as características desejadas no produto final. É importante ainda adicionar nessa etapa uma água antiespumante para que o processo não seja prejudicado quando chegar à etapa de formação de folha.

Após a etapa de depuração a massa entra na máquina de papel para a formação da folha.

Formação de folha: nessa etapa ocorre à distribuição da massa fibrosa por toda a largura da tela da máquina de papel, as fibras misturam-se entre si e vão se acamando pouco a pouco, quando a massa adquire uma espessura suficiente, a estrutura geral da folha já está pronta. Aplica-se nessa fase o biocida, para que inibe o crescimento de microrganismos. Aqui também ocorre a liberação de água de fabricação, água essa, rica em fibras eliminadas durante a formação da folha.

Prensagem: nessa etapa é possível remover o excesso de água (rica em fibras), presente na folha formada, normalmente de 55 a 60 %, a folha passa por rolos e por uma seção de vácuo, onde adquire uma compactação adequada à entrada das etapas seguintes.

Secagem: essa etapa permite secar a folha de papel formada, recorrendo-se a uma série de secadores cilíndricos aquecidos a vapor; na saída, a folha normalmente apresenta uma umidade que varia em torno de 5 a 10 %.

Bobinagem: por fim a folha de papel é bobinada, podendo ser vendida sob essa forma ou então seguir para o setor de transformação, onde adquire formas diversas.

Transformação: ações como, corte, montagem e colagem são realizadas nessa etapa. As aparas de corte produzidas nessa fase são reintroduzidas na fase inicial do processo produtivo

A Figura 3 mostra de forma esquemática o fluxograma típico do processo de fabricação de papel. Neste fluxograma são indicados as matérias-primas utilizadas, bem como os resíduos gerados na fabricação do papel.

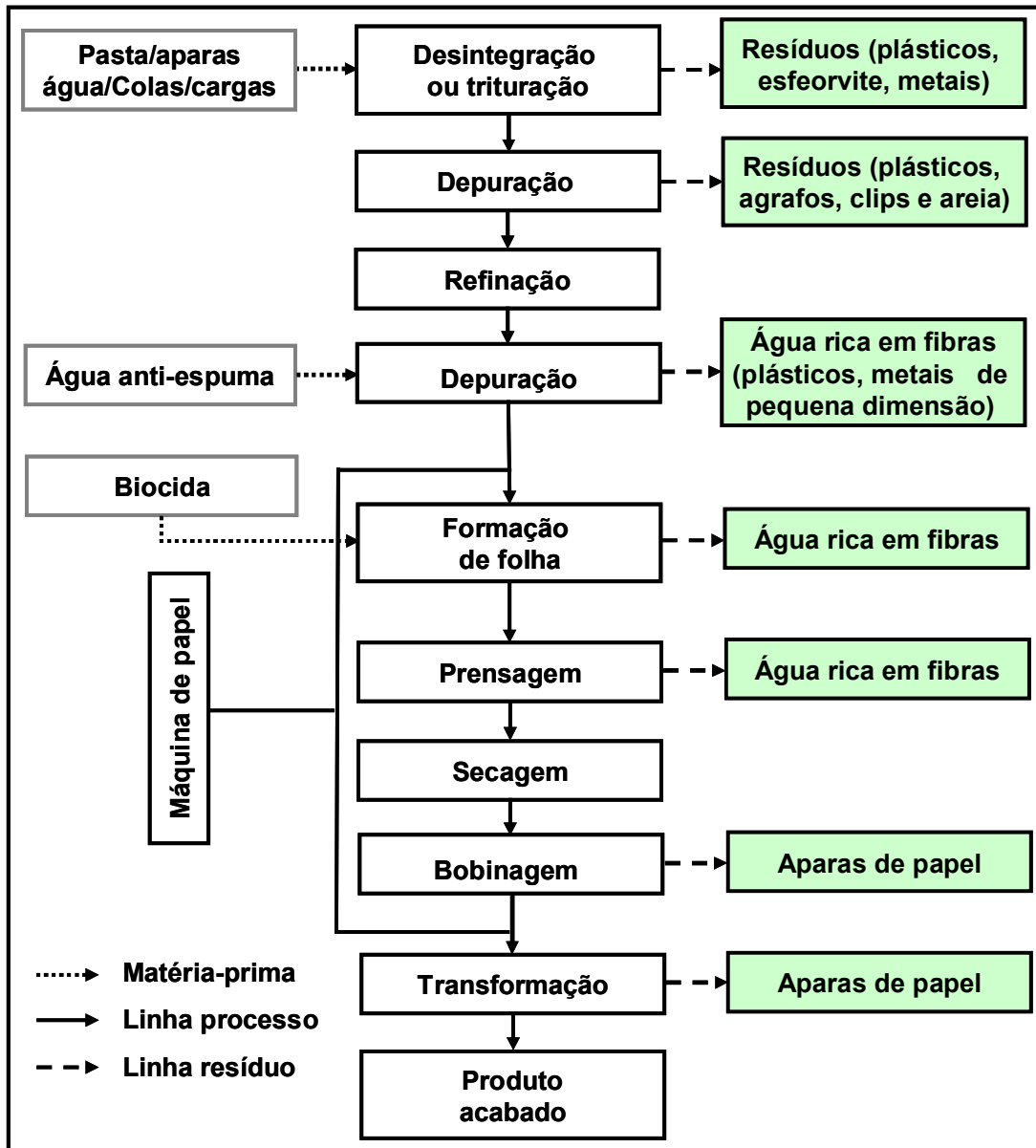


Figura 3 – Fluxograma genérico do processo de fabricação de papel.

3.2.3. A indústria de papel reciclado

O consumo per capita brasileiro de papel é um dos mais baixos do mundo, registrando, em 2005, apenas 39,5 kg/habitante/ano, ainda muito distante dos níveis observados em países mais desenvolvidos ou em estágio de desenvolvimento comparável ao do Brasil. A Tabela 4 mostra o consumo per capita de alguns países.

Tabela 4 – Consumo Per Capita de papel em diferentes países

País Selecionado	Consumo Per Capita (kg/hab.ano)
Estados Unidos	300,6
Japão	246,8
Alemanha	232,7
Reino unido	206,5
Itália	198,5
México	57,4
Argentina	50,5
China	45,1
Brasil	41,1
Média Mundial	56,3

Fonte: PPI citado por BRACELPA, 2006 (Adaptado).

Reciclagem, na indústria de papel, é o aproveitamento das fibras de celulose dos papéis usados e aparas para a produção de novos papéis. Tecnicamente, as fibras neles contidas poderão vir a substituir matérias-primas fibrosas virgens, como pastas químicas, semiquímicas ou mecânicas (D'ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

O aproveitamento das fibras de celulose dos papéis usados e aparas para a produção de novos papéis é uma prática que deve ser cultivada e incentivada, a fim de eliminar esses resíduos do meio ambiente. A Tabela 5 mostra o número de empresas recicladoras e dados de produção das mesmas, a Tabela 6 mostra a taxa de produção de papel reciclado em diversos países.

Tabela 5 – Empresas recicladoras de papel e sua produção no Brasil

	2005	
	Número de empresas	Produção de papel (1.000 t)
Empresa Recicladoras (consomem + 50 % do total de fibras)	135	2.880
Outras Empresas (consomem alguma quantidade de aparas)	44	

Fonte: BRACELPA, 2006.

Tabela 6 – Taxa de produção de papel reciclado em diversos países

País selecionado	Taxa (%)
Coréia do Sul	84,3
Japão	68,4
Alemanha	68,0
Espanha	54,0
Reino Unido	51,9
Itália	49,2
Estados Unidos	47,5
Brasil	46,9
Argentina	44,7
México	41,9
Malásia	38,7
Polônia	33,2
China	30,4

Fonte: PPI citado por BRACELPA, 2006.

A matéria-prima utilizada pela indústria recicladora de papel são as aparas, ou “papéis usados”. Segundo Perecin (2005), de todo papel utilizado, de 15 % a 20 % não são recicláveis. Isso se dá por causa da finalidade de alguns papéis tais como: papéis sanitários, papéis para cigarros, papéis de segurança como o papel moeda, ou os que tenham alguma contaminação prejudicando o processo de reciclagem.

Além das aparas e papéis usados, outra fonte de matéria-prima para a indústria de papel é o rejeito industrial kraft de eucalipto, proveniente de plantas de polpação, das indústria de celulose, e que são descartadas do processo na etapa de depuração fina (CASTANHO; OLIVEIRA, 2000).

Segundo Pape e Saraiva (2004), no Brasil, em 2003, a reciclagem de papel pós-consumo foi de aproximadamente 3 (três) milhões de toneladas sobre um consumo aparente de papel de 44 %. A Tabela 7 mostra os tipos de aparas, bem como seu consumo nas fábricas brasileiras.

Tabela 7 – Tipos de aparas e consumo pelas fábricas brasileiras

Tipo	Quantidades 1.000 t	Parte (%)
Ondulados	2.070,0	61,6
Branças	430,9	12,8
Kraft	260,9	7,8
Mistas	218,4	6,5
Jornais	137,0	4,1
Cartolinas	115,9	3,4
Tipografias	78,6	2,3
Outros	48,5	1,4
Total	3.360,2	100

Fonte: BRACELPA, citado por CAMPREGHER (2005).

Já a Tabela 8 vem mostrando a evolução do consumo de aparas e papéis usados no Brasil desde 1995.

Tabela 8 – Evolução histórica do consumo de aparas e papéis usados no Brasil

Ano	Quantidades 1.000 t	Evolução anual (%)
1995	1.840	6,41
1996	2.180	18,45
1997	2.239	2,74
1998	2.295	2,48
1999	2.416	5,28
2000	2.612	8,11
2001	2.777	6,33
2002	3.017	8,66
2003	3.005	-0,42
2004	3.360	11,83

Fonte: BRACELPA, citado por CAMPREGHER (2005).

3.2.4. Aspectos ambientais na indústria de papel

A partir dos anos 80 ocorreram grandes avanços na área de engenharia ambiental, visando o controle de todas as fases do processo produtivo da indústria de papel, através da minimização dos poluentes na fonte de sua geração, e não só, mais, no final do circuito produtivo (CARNEIRO *et al.*, 1998).

O controle ambiental começa no processo de implantação da unidade industrial, onde o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) é exigido para o licenciamento de acordo com a Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), instituída em 1986 (CORAZZA, 1996).

Em relação à destinação dos resíduos, o processo de produção do setor tende a gerar poluição do ar e da água. Os poluentes mais danosos ao ar são as emissões particuladas, óxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, compostos clorados e compostos reduzidos de enxofre. O odor é um problema para o setor. Para reduzir esse impacto, existe legislação específica e alguns selos de qualidade definem limites para os gases dióxido de enxofre e de carbono (CORAZZA, 1996).

Em relação à poluição hídrica, provocada pelos efluentes líquidos, tais como os componentes organoclorados, nutrientes e outros, gerados no processo produtivo, os parâmetros utilizados para medir os seus níveis são a DBO (demanda bioquímica de oxigênio), a DQO (demanda química de oxigênio) e o TSS (total de sólidos em suspensão).

O volume dos efluentes líquidos corresponde aproximadamente ao volume de água usada. Uma forma de reduzir o consumo é a adoção de circuitos fechados internos, o que pode resultar em economia, quando se considera o dimensionamento das instalações necessárias para a clarificação das águas (DIAS *et al.*, 1999).

Para Oliveira e Ghirardi (2001), com a difusão do conceito de desenvolvimento sustentável, novos problemas ambientais foram destacados, principalmente os de alcance global, sendo que a indústria brasileira já percebe a questão ambiental como uma oportunidade e não mais como uma ameaça, já que o mercado internacional impõe exigências na hora de adquirirem os seus produtos.

3.3. Os resíduos sólidos

3.3.1. Definição

Segundo a norma ABNT NBR 10004:2004 os resíduos sólidos são: “resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles

gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água”.

Para Russo (2003), resíduos sólidos compreendem os resíduos resultantes da atividade humana e animal sem utilização, ou indesejáveis pelo seu detentor, no entanto com capacidades de valorização.

Os resíduos são definidos de acordo com sua origem e podem ser divididos em resíduos urbanos e resíduos especiais, e ainda leva-se em conta o risco que eles oferecem ao homem e ao meio ambiente.

O primeiro define-se como resultante das atividades humanas, os quais podem ser reciclados e parcialmente utilizados, gerando, entre outros benefícios, proteção à saúde e economia de energia e de recursos naturais (PEREIRA NETO, 1996).

Os do segundo tipo são aqueles gerados em indústrias ou serviços de saúde, como hospitais, ambulatórios, farmácias e clínicas, que pelo perigo que representam à saúde pública e ao meio ambiente exigem cuidados especiais no seu acondicionamento, transporte, tratamento e destino final. Também se incluem nessa categoria os materiais radioativos, inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos, alimentos ou medicamentos deteriorados, resíduos de matadouros e dos restos de embalagens de inseticidas e herbicidas empregados na área rural (LÉBEIS, 2003).

3.3.2. Classificação

De acordo com a ABNT NBR 10004:2004 os resíduos sólidos podem ser classificados em:

- resíduos classe I – resíduos perigosos: aqueles que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente ou apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- resíduos classe II A – resíduos não inertes: são aqueles que não apresentam periculosidade, mais apresentam características tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
- resíduos classe II B – resíduos inertes: são aqueles que, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura

ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, executando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

A classificação dos resíduos é realizada de acordo com as características do mesmo. Para determinação da classificação do resíduo é necessária a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem. Contudo se o resíduo apresentar uma das características a seguir, obrigatoriamente, será considerado resíduo classe I, perigoso:

- 1) Inflamabilidade
- 2) Corrosividade
- 3) Reatividade
- 4) Toxicidade
- 5) Patogenicidade

Caso o resíduo não esteja enquadrado em nenhuma das características anteriores devem ser realizados ensaios laboratoriais, para avaliar se os mesmos apresentam concentrações de substâncias, que conferem periculosidade ao resíduo. As substâncias investigadas deverão ser comparadas com as substâncias listadas em anexo na mesma norma.

Para realização dos ensaios devem ser consultadas as seguintes normas:

- a) ABNT 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: estabelece os critérios para realização do ensaio de lixiviação, que consiste na extração de certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de percolação.
- b) ABNT 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos: estabelece os critérios para a realização do ensaio de solubilização, visando solubilizar uma amostra do resíduo, no período de 7 (sete) dias e avaliar a concentração dos elementos contidos no extrato.
- c) ABNT 10007 – Amostragem de resíduos sólidos: estabelece os critérios de coleta e amostragem dos resíduos.

Se as concentrações das substâncias contidos no extrato do lixiviado estiverem acima dos valores estabelecidos no anexo F da norma ABNT 10004, são considerados perigosos, caso contrário deve ser feito o ensaio de solubilização para determinar se os resíduos são inertes ou não-inertes. Se nesse ensaio as amostras

apresentarem concentrações abaixo daquelas contidas no anexo G da referida norma, são considerados inertes e acima não – inertes.

3.4. O lodo gerado na indústria de celulose e papel

Na indústria de celulose e papel ocorre a geração de um resíduo em forma líquida com alto teor de sólidos em suspensão. O efluente líquido é submetido a um tratamento, esse processo chamado de tratamento primário, tem por objetivo a remoção de sólidos em suspensão, e que são passíveis de decantação, além de sólidos flutuantes (MATOS, 2005).

Após o tratamento primário os sólidos decantados passam por um desaguamento, gerando assim a forma sólida denominada lodo primário.

O lodo primário assemelha-se a uma pasta de papel, de cor cinza escura quando úmido e cinza clara quando seco. Mesmo quando prensado contém elevada umidade (SOUZA, 1995).

Esse lodo é composto basicamente de caulim, celulose, traços de substâncias químicas e água. O resíduo gerado nas fábricas de celulose e papel depende das características do processo e das técnicas de reaproveitamento empregadas. Pode variar muito de uma unidade fabril para outra, mesmo nos casos em que os produtos finais são semelhantes. Uma característica extremamente importante destes resíduos sólidos é a maior ou menor facilidade de desidratação uma vez que esta operação pode representar um alto custo de investimento e operação.

O lodo primário possui em sua composição aproximadamente 60 % de caulim e 40 % de celulose, sendo que essa porcentagem pode variar em alguns momentos em função do processo produtivo (LÉBEIS, 2003).

A umidade está sendo uma das maiores dificuldades em se manusear o resíduo, pois mesmo após o desaguamento, ele ainda possui um alto teor de umidade. De acordo com Lébeis (2003), o resíduo lodo primário gerado apresenta um teor de umidade em torno de 65 % o que aumenta em volume a quantidade de resíduo.

O lodo é classificado, segundo a ABNT NBR 10004, como sendo resíduo classe II A – não inerte como mostra estudo realizado por Silva *et al.* (2006), onde o lodo é classificado como não perigoso, as Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados da pesquisa.

Tabela 9 – Parâmetros orgânicos investigados no lodo no extrato lixiviado

Parâmetros	Resultados (mg/L)	LMP, NBR 10004 (mg/L)
1,1-Dicloroetileno	ND	3,0
1,2-Dicloetano	ND	1,0
1,4-Diclobenzeno	ND	7,5
2,4-Dinitrotolueno	ND	0,13
Benzeno	ND	0,5
Cloreto de Vinila	ND	0,5
Clorobenzeno	ND	100,0
Clorofórmio	ND	6,0
Hexaclorobutadieno	ND	0,5
Tetracloroeto de Carbono	ND	0,2
Tetracloroetileno	ND	4,0
Tricloroetileno	ND	7,0

ND – Não Detectado; LMP – Limite Máximo Permitido. **Fonte:** SILVA *et al.*, (2006).

Tabela 10 – Parâmetros inorgânicos investigados no lodo no extrato lixiviado

Parâmetros	Resultados (mg/L)	LMP, NBR 10004 (mg/L)
Ferro	ND	0,3
Zinco	0,21	5,0
Cobre	ND	2,0
Chumbo	ND	1,0
Alumínio	ND	0,2
Arsênio	ND	1,0
Selênio	ND	1,0
Bário	0,57	70
Cádmio	0,063	0,5
Cromo Total	0,066	5,0
Mercúrio	ND	0,1
Fluoreto	0,81	150,0
Cianeto	ND	0,07

ND – Não Detectado; LMP – Limite Máximo Permitido. **Fonte:** SILVA *et al.*, (2006).

Após a realização do ensaio de lixiviação e caracterização química do extrato lixiviado constatou-se que o lodo não apresenta risco de contaminação ao meio

ambiente por constituintes perigosos. Comparando os resultados encontrados com os respectivos padrões estabelecidos pela ABNT NBR 10004, o lodo analisado foi classificado como não perigoso, ou seja, resíduo Classe II.

Segundo Silva *et al.* (2006), por ser um resíduo gerado por uma fábrica de papel, este é constituído basicamente por fibras de celulose. Sabendo-se que a fibra de celulose é biodegradável e constatando-se, pelo ensaio de solubilização que o lodo é solúvel em água, pôde classificá-lo como resíduo Classe II A – não inerte.

3.5. Atuais destinos do lodo primário gerado na indústria de celulose e papel

Atualmente ocorre uma preocupação muito grande com a destinação do lodo primário gerado na indústria de celulose e papel, essa preocupação se dá pelo fato do volume de lodo gerado ser muito grande, e às vezes as indústrias não sabem o que fazer para sanar este entrave.

Embora sendo classificado como resíduo comercial, o resíduo tem um enorme efeito desfavorável sobre o desenvolvimento da indústria de papel. Segundo Lébeis (2003), a produção é aproximadamente equivalente a 1 % da produção de papel. A Tabela 11 mostra a quantidade média de lodo gerado em função do tipo de processo produtivo.

Tabela 11 – Quantidade média de lodo gerado em função do processo produtivo

Categoria de Produto	kg sólidos/t produzida
Polpação química	9 - 68
Pasta mecânica / papel impressão e outros	9 - 45
Semiquímico / meio corrugado	9 - 27
Destintamento / papéis finos e higiênicos	36 - 136
Fábrica não - integrada / papéis finos	9 - 36
Papelão reciclado	0 - 27

Fonte: Instituto Ambiental do Paraná (1996) citado por Lima *et al.* (1998).

O lodo primário gerado nas ETE's das indústrias de celulose e papel tem como destino final mais empregado o aterro sanitário. A destinação de resíduos em aterros sanitários, embora ambientalmente aceita, é uma opção pouco sustentável e onerosa. Como o volume dos resíduos vem crescendo constantemente nas fábricas,

elas estão buscando através de pesquisas, alternativas para utilização do lodo, principalmente como matéria-prima em outras tipologias industriais.

A construção civil e a agricultura são os setores que mais apresentam potencial de aproveitamento do lodo primário de ETE's de fábricas de papel. O elevado consumo de matéria-prima pela construção civil e a quantidade de matéria orgânica presente no lodo são fatores que potencializam a sua utilização nessas atividades. A seguir são descritas as alternativas para utilização desse lodo.

3.5.1. Uso na agricultura

Na agricultura, o lodo (resíduo celulósico) pode ser disposto em plantios florestais, considerando-se que, o mesmo apresenta características favoráveis aos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, refletindo positivamente no desenvolvimento das árvores e proporcionando ganhos expressivos na produção de madeira. No entanto, sugere-se que haja uma humificação (compostagem) do material antes de depositá-lo no solo.

A aplicação do lodo teve efeito positivo sobre os atributos químicos do solo como aumento da matéria orgânica, das bases trocáveis, da saturação de bases e da capacidade de troca catiônica, bem como redução dos níveis de alumínio. Nos atributos físicos, favoreceu a capacidade de retenção de água, a elevação da porosidade total, capacidade de campo e aumento no teor de água disponível no solo. O resíduo também apresentou efeitos sobre a biologia do solo, aumentando a quantidade de Ácaros e Collembolas, pertencentes à mesofauna edáfica do mesmo (RODRIGUES, 2004).

O uso no solo do lodo mostra-se promissor em função da sua capacidade de retenção de água e da alta porosidade que pode equilibrar o solo em relação a sua macro e microporosidade, favorecendo o desenvolvimento das plantas. A principal limitação está na sua composição química, mais precisamente na relação C/N e/ou na presença de metais pesados (COSTA *et al.*, 2001).

3.5.1.1. Compostagem

A compostagem é definida como um processo biológico aeróbico e controlado de tratamento e estabilização de resíduos orgânicos para a produção de húmus. O

processo é desenvolvido por uma população diversificada de microrganismos e envolve necessariamente duas fases distintas, sendo a primeira de degradação ativa (necessariamente termofílica) e a segunda de maturação ou cura (PEREIRA NETO, 1996).

Esse processo bioquímico, natural ou artificial, transforma, através das ações dos microrganismos, os resíduos vegetais e/ou animais ricos em matéria orgânica e com alta relação C/N em produtos/fertilizantes orgânicos estáveis e humificados, com baixa relação C/N. A aplicação destes materiais orgânicos com alta relação C/N diretamente no solo pode prejudicar o desenvolvimento inicial das plantas, uma vez que os microrganismos utilizarão o N do solo para decompor o material orgânico, o qual é pobre nesse elemento, faltando para as plantas (CARVALHO *et al.*, 2002).

Estudo realizado por Carvalho *et al.* (2002), a compostagem foi um processo satisfatório do ponto de vista tecnológico para tratamento do lodo industrial Votorantim Celulose e Papel. Através dela, obteve-se uma estabilização acelerada (Relação C/N mais baixa) e homogeneização do material.

A compostagem proporciona vários benefícios ao solo, de acordo com Pereira Neto (1996), são benefícios do composto formado quando aplicado no solo:

- atua como fonte de cátions (cálcio, potássio, magnésio, etc.) e de micronutrientes, além de ânions (fosfatos, sulfatos, etc.);
- aumenta a permeabilidade à absorção de nutrientes, a atividade enzimática e a fotossíntese dos vegetais;
- atua como elemento de fixação (complexação e quelação) de elementos metálicos (nutrientes e metais pesados) e de formação de complexos húmus-argilo-minerais;
- favorece as condições físicas dos solos, como aglutinação e estabilidade dos agregados;
- aumenta a capacidade de retenção de água e de permeabilidade;
- reduz os efeitos da erosão e suas conseqüências;
- exerce ação protetora e atua como fonte de nutrientes para os microrganismos do solo;
- exerce efeito controlador sobre muitas doenças e pragas de plantas.

3.5.2. Incineração

Para Muñoz (2002), a incineração, é um processo de tratamento de resíduo através da oxidação a altas temperaturas, converte materiais combustíveis transformando-os em escórias, cinzas e gases, estes últimos, eliminados para atmosfera por meio de chaminés enquanto as escórias e cinzas podem ser dispostas em aterros sanitários.

Segundo Gullichsen *et al.* (1999), a umidade é uma das principais características que influenciam na capacidade de aquecimento dos combustíveis. Um alto teor de umidade irá resultar na geração de um grande volume de vapor e aumentar o tempo para o aquecimento do combustível. A evaporação da água no combustível tira a energia de queima deste e a capacidade calorífica decresce rapidamente com o aumento do teor de umidade. Umidades de aproximadamente de 62 a 65 % tornam difícil a manutenção de uma combustão estável e a queima é mantida através da inclusão de combustível fóssil. A Tabela 12 mostra o efeito da umidade na capacidade calorífica do lodo.

Tabela 12 – Relação da umidade do lodo com o poder calorífico

Umidade (%)	Poder calorífico, MJ/kg
0	20.4
20	16.3
40	12.2
50	10.2
60	8.1
70	6.1
80	4.1
90	2.0

Fonte: GULLICHSEN *et al.*, 1999.

Muitos tipos de resíduos do processo da indústria de celulose e papel são adequados para a recuperação de energia (CAMPREGHER, 2005). No caso do lodo primário, depara-se com uma grande umidade presente o que torna bastante difícil a incineração deste resíduo. A Tabela 13 mostra a comparação entre os diversos tipos de resíduos com relação ao poder calorífico, conteúdo de cinzas e conteúdo de água das indústrias de celulose e papel.

Tabela 13 – Comparação entre diversos tipos de resíduos, em relação ao poder calorífico, conteúdo de cinzas e conteúdo de água

Fonte de energia	Poder calorífico (MJ/kg)	Teor cinzas (%)	Água (%)
Madeira (seca ao ar)	14-17	<1	10-20
Lodo de destintamento (úmido)	7-10	40-60	40-60
Rejeitos (úmido)	16-23	8-12	20-50
Lodo biológico (úmido)	7-9	20-40	70-85

Fonte: GÖTTSCHING; PAKARINEN, 2000.

Observando a dificuldade de secagem do resíduo, visto que ele apresenta normalmente uma umidade aproximadamente de 64 % após o desaguamento, torna-se mais barato e confiável o uso do resíduo como matéria-prima para outro processo industrial assim obtendo gastos menos onerosos e sem preocupação com a geração de outros tipos de poluição

3.5.3. Uso na construção civil

3.5.3.1. A reciclagem (reaproveitamento) do lodo da indústria de papel na Indústria de Cerâmica Argilosa

Esta opção, como destinação do lodo, vem sendo bastante investigada como mostrado anteriormente e é objeto de estudo deste trabalho. Como exemplo desta prática cita-se a Indústria Votorantim Celulose e Papel (VCP) que após caracterizar o resíduo quanto aos aspectos físicos, químicos e toxicológicos e classificá-lo passou a investir nessa alternativa para destinar o lodo.

Desde 1999, a Votorantim Celulose e Papel supre a demanda de quatro cerâmicas de Piracicaba, interior de São Paulo, que vem utilizando cerca de 900 toneladas de lodo desta indústria como insumo na fabricação de tijolos. Segundo a empresa, o reaproveitamento dos resíduos evita gastos com a abertura de valas, a manutenção do terreno e dos efluentes e o trabalho de monitoramento do lençol freático. Com isso a empresa está conseguindo economizar US\$ 13,5 mil por ano.

Além da VCP – Piracicaba, outras indústrias vêm utilizando essa técnica para dispor seus resíduos como a VCP – Jacareí e a Fábrica de Papel Santa Therezinha

– Bragança Paulista. Segundo Misawa (2002), o lodo revelou-se excelente isolante termoacústico, podendo ser empregado na produção de blocos, tijolos, painéis-sanduíches, placas para forro, entre outros.

Para que o uso de resíduos, nesta prática, se torne viável é preciso considerar alguns critérios como a quantidade disponível, que deve ser suficientemente grande para justificar o desenvolvimento de sistemas de manuseio, processamento e transporte. Também se deve levar em conta as distâncias a serem percorridas para o carregamento, que precisam ser competitivas com os materiais convencionais.

O segmento de cerâmica argilosa destaca-se dentro do setor cerâmico, com grande importância em toda a cadeia da construção civil. Existem milhares de empresas espalhadas em todo o país, sendo os principais produtos: tijolos maciços, blocos de vedação, blocos estruturais, telhas, manilhas e pisos extrudados. (MAFRA, 1999; TOMAZETTI, 2003). A matéria-prima para a indústria cerâmica vem a cada dia ficando mais escassa, o que vem incentivando o mercado a buscar novas alternativas para o setor.

A necessidade de investimento na melhoria de qualidade e produtividade é uma preocupação crescente do setor. A materialização desta tendência vem sendo realizada ainda lentamente, através de novas técnicas de gestão e, principalmente, pela introdução de plantas mais atualizadas e eficientes, observadas em algumas fábricas de blocos cerâmicos estruturais e de telhas (MOTA; ZANARDO; CABRAL JUNIOR, 2001).

O reaproveitamento de resíduos provenientes de processos industriais no setor de cerâmica vermelha visando à obtenção de produtos para construção civil constitui-se, hoje, uma das melhores alternativas para o problema ambiental evitando o descarte de resíduos no meio ambiente (DE OLIVEIRA; DE HOLANDA, 2004).

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes.

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos. Este atrativo aliado

às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Ademais, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, a diversificação da oferta de matérias-primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (WENDER; BALDO, 1998).

De acordo com suas características e influência sobre as propriedades das formulações e corpos cerâmicos, pode-se agrupar os resíduos sólidos, quando absorvidos pela indústria cerâmica, em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, resíduos da incineração de rejeitos urbanos e radioativos (MENEZES *et al.*, 2002).

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética etc. que, independentemente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica, enquanto praticamente todos os tipos de resíduos urbanos podem ser incorporados nas formulações cerâmicas após tratamento adequado (MENEZES *et al.*, 2002).

O lodo primário da indústria de celulose e papel se enquadra como resíduo combustível, pois possui elevada quantidade de matéria orgânica e carbono fixo. Durante a queima da massa cerâmica incorporada com esse resíduo, irá ocorrer reações exotérmicas, isto é, liberação de calor para o processo, o que beneficia o sistema. Com a liberação de calor consome-se menos energia durante a queima gerando benefício para a indústria cerâmica.

Em 1995 foi realizado um estudo para o aproveitamento do lodo primário da indústria de papel em material para construção civil. Foram testadas várias formulações até conseguirem determinar uma porcentagem ideal para confecção de blocos de vedação. Concluiu-se que é possível incorporar entre 10 a 30 % de resíduo na produção de blocos. Em seqüência foi testada a resistência dos blocos produzidos, e ficou comprovado que a resistência era a mesma que a do material convencional. Foi observado ainda que durante o processo de queima, utilizando o resíduo, foi consumida menos energia (IPEF, 2000).

Em estudo realizado por Campregher (2005), foi avaliado o efeito da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico, visando melhorar as propriedades físicas e mecânicas do material. A avaliação das porcentagens de lodo adicionado na argila para produção dos corpos de prova nos testes de queima a 950 °C demonstrou que a produção dos corpos de prova com 5 % de lodo e 95 % de argila tiveram uma melhor classificação como produto de bloco cerâmico do que a própria amostra padrão 100 % argila. Nas Figuras de 4 a 8 são mostrados os resultados obtidos por Campregher (2005) em seus estudos, em diversas temperaturas de queima e com formulações AST (Argila de Santa Terezinha) e AT (Argila Taguá).

Na Figura 4 observa-se que a perda de massa ao fogo das amostras AST e AT padrão não tiveram variação significativa com o aumento da temperatura de queima, mas as amostras que apresentam lodo tiveram um aumento gradativo da perda massa com o aumento da porcentagem de lodo. Isso ocorreu devido à combustão da matéria orgânica contida no lodo durante a queima das peças.

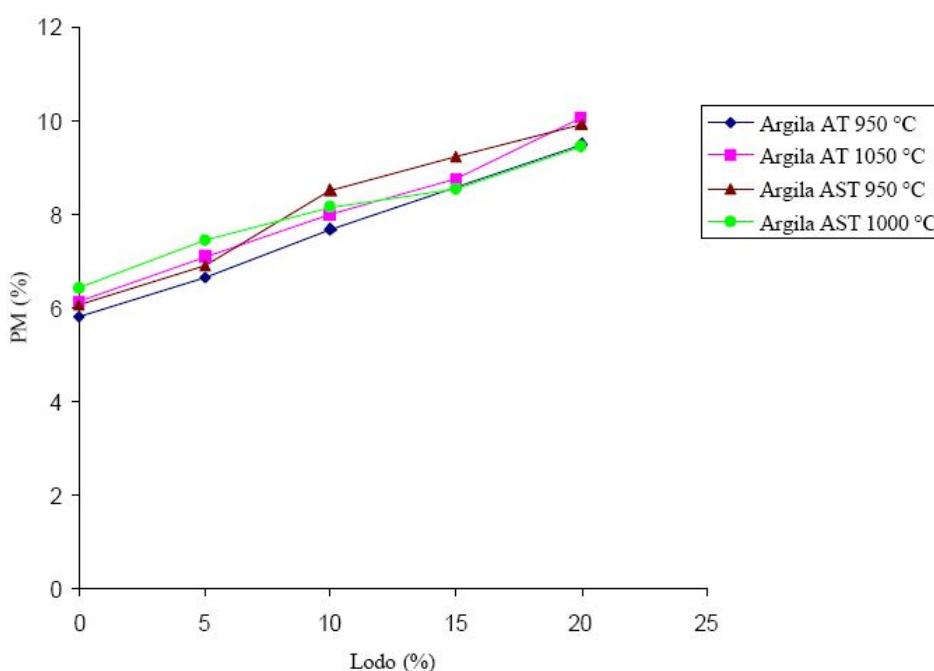


Figura 4 – Perda de massa (PM) em diferentes % de lodo, em diferentes temperaturas de queima.
Fonte: CAMPREGHER (2005).

Observa-se na Figura 5 que não houve variação significativa na Retração Linear (RL) nas amostras AST em função do aumento da temperatura e da porcentagem do lodo, já para as formulações AT houve aumento da RL com o aumento da temperatura, devido ao maior grau de vitrificação da amostra.

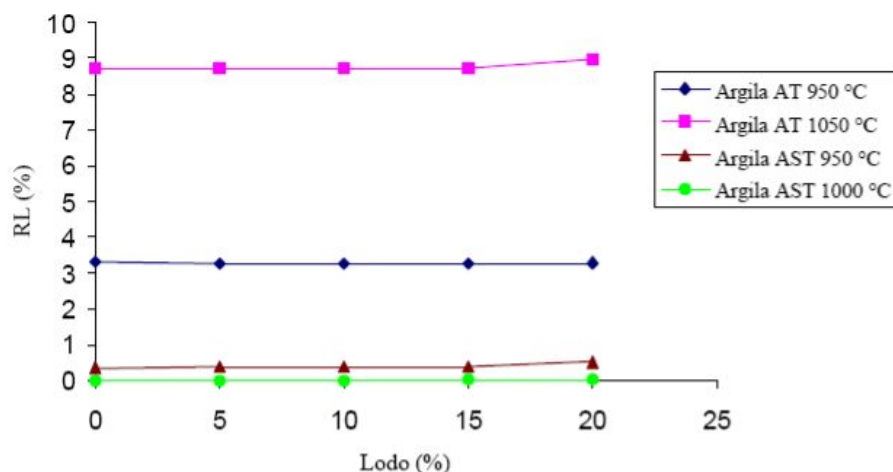


Figura 5 – RL com diferentes temperaturas de queima em diferentes porcentagens de lodo. **Fonte:** CAMPREGHER (2005).

Na Figura 6 observa-se que em relação ao aumento da porcentagem de lodo nos corpos de prova, para as duas argilas AST e AT, pode se observar que não há praticamente variação na Absorção da Água (AA) nas amostras padrão e na de 5 % de lodo. No entanto, para as demais porcentagens de 10 %, 15 % e 20 % de lodo, há um aumento considerável na absorção da água, bem como um aumento gradativo com o aumento da porcentagem do lodo. Este resultado implica em um aumento na porosidade do material que aumenta com a concentração do lodo.

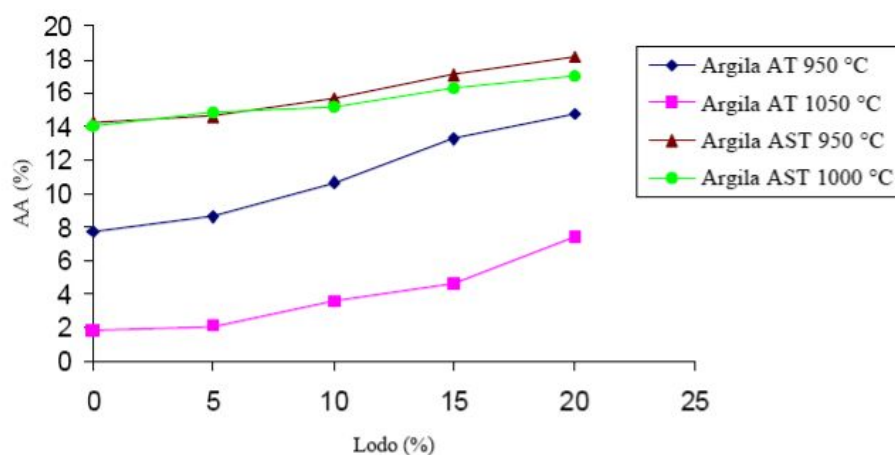


Figura 6 – Absorção de água (AA) em diferentes temperaturas de queima com diferentes porcentagens de lodo. **Fonte:** CAMPREGHER (2005).

Pode-se observar na Figura 7 que há pouca variação na porosidade aparente para as amostras padrão 100 % argila e com 5 % de lodo. No entanto, para as demais porcentagens de 10 %, 15 % e 20 % de lodo, há aumento gradativo na porosidade aparente com o aumento da porcentagem do lodo nos corpos de prova.

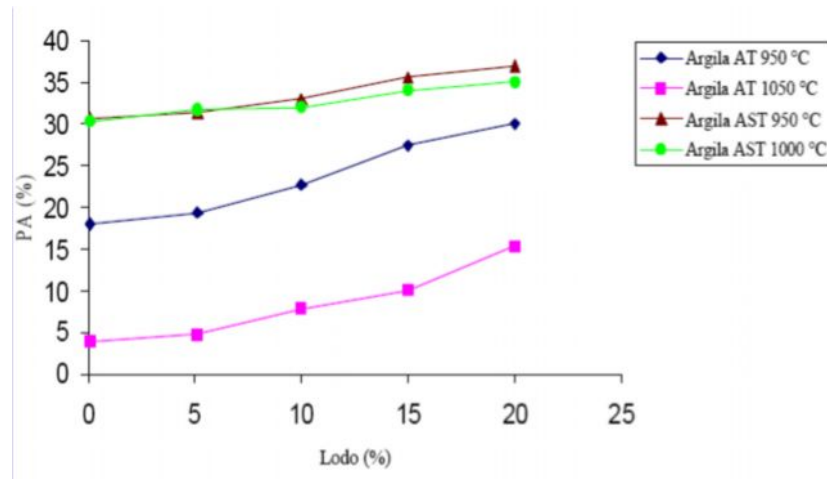


Figura 7 – Porosidade Aparente (PA) em diferentes temperaturas de queima com diferentes porcentagens de lodo. **Fonte:** CAMPREGHER (2005).

Na Figura 8 observa-se que os corpos de prova produzidos com formulações com a argila AST praticamente não apresentaram variação na Resistência Mecânica (RM), nem com o aumento da temperatura e nem com o aumento da porcentagem de lodo. Já para os corpos de prova produzidos com formulações da argila AT, ocorreu um aumento considerável com o aumento da temperatura, apresentando uma diminuição com o aumento da porcentagem de lodo até 15 %, e mantendo-se no mesmo valor para a amostra com 20 % de lodo.

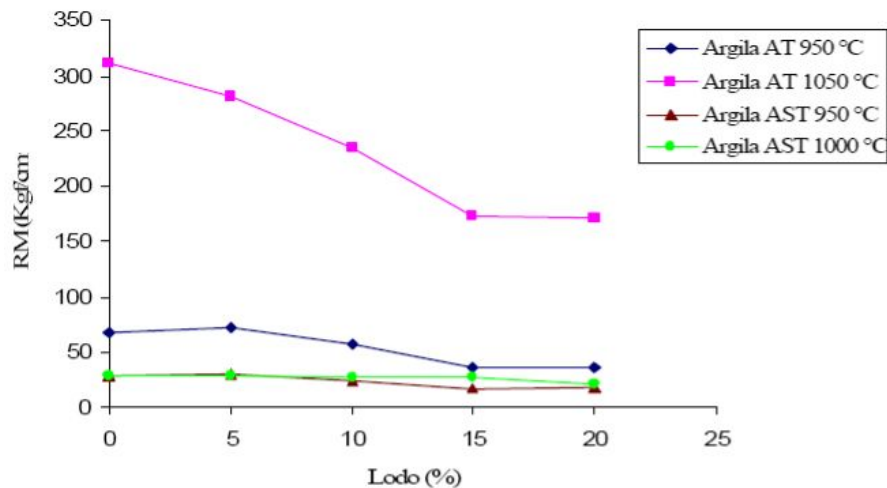


Figura 8 – Resistência Mecânica (RM) em diferentes temperaturas de queima e diferentes porcentagens de lodo. **Fonte:** CAMPREGHER (2005).

Observa-se pelos resultados que a incorporação do lodo primário de ETE da indústria de papel se mostra viável devido às propriedades investigadas na cerâmica não ultrapassarem os valores exigidos por norma. Pode-se dizer ainda que a porcentagem ideal, para a incorporação, está entre 5 e 10 % de resíduo, nesse intervalo as propriedades se mantêm dentro de valores aceitáveis.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos por Campregher (2005) ao realizar o ensaio de lixiviação nos corpos de prova contendo 10 % de lodo na massa cerâmica.

Tabela 14 – Classificação dos corpos de prova, segundo ABNT NBR 10004:2004, considerando o teste de lixiviação

Parâmetros (mg/L)	Resultados	LML
Arsênio	0,037	1,0
Cádmio	ND	0,5
Chumbo	ND	1,0
Cromo Total	ND	5,0
Mercúrio	ND	0,1
pH inicial	6,7	NA
pH final	4,9	NA

LML – Limite Máximo Permitido no extrato lixiviado; ND – Não Detectado; NA – Não Aplicável.

Fonte: CAMPREGHER (2005).

A análise dos resultados apresentados na Tabela 14 mostra que os parâmetros analisados de arsênio, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio, não ultrapassam os limites máximos permitidos pela norma, sendo classificado como resíduo não perigoso pertencente à classe II.

Outro estudo, realizado por Silva *et al.* (2006), com o mesmo resíduo, indica que incorporação de até 10 % do resíduo à massa cerâmica mostrou ser viável tecnicamente, refletindo num ganho de resistência à flexão, para temperaturas de queima de 900 °C de 14,19 (5 % de adição) e de 4,67 % (10 % de adição), com relação à amostra de massa sem adição. A Tabela 15 e Tabela 16 mostram os resultados obtidos pelo autor em seus experimentos.

Tabela 15 – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova extrudados e secos a temperatura de 110 °C

Amostras (R)	UE (%)	RLS (%)	TRF (MPa)
0	16,29	4,50	8,77
5	18,88	5,06	10,80
10	20,80	6,61	12,40

UE – Umidade de Extrusão; RLS – Retração Linear de Secagem; TRF – Tensão de Ruptura à Flexão.
Fonte: SILVA *et al.*, (2006).

Pode-se observar na Tabela 15, que há um aumento de todos os parâmetros analisados na pré-queima com o incremento do resíduo. Isso se deve ao fato de uma maior coesão entre as partículas da mistura proporcionada pelas partículas do resíduo.

Tabela 16 – Propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova extrudados e sinterizados em temperaturas de 800, 900 e 1000 °C

Amostras	TQ (°C)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	RLQ (%)	PF (%)	TRF (MPa)
M0	800	9,73	20,01	2,06	0,36	4,06	5,34
	900	11,95	22,17	1,86	1,69	4,21	5,71
	1000	8,23	16,87	2,05	4,92	4,42	4,42
M5	800	12,81	24,20	1,89	0,46	6,90	6,35
	900	15,33	27,62	1,80	0,31	7,04	6,21
	1000	11,48	21,76	1,90	1,85	7,12	5,20
M10	800	12,15	22,71	1,87	0,41	9,02	6,05
	900	13,62	25,13	1,85	0,41	9,05	6,15
	1000	11,23	21,36	1,90	0,57	9,34	5,09

TC – temperatura de queima; AA – absorção de água; PA – porosidade aparente; RLQ – retração linear de queima; PF – perda ao fogo e TRF – tensão de ruptura à flexão. **Fonte:** SILVA *et al.*, (2006).

Analisando a Tabela 16, observa-se que não se manteve uma relação coerente entre os valores crescentes da massa específica aparente com as reduções da propriedade aparente e da absorção de água, com o aumento da temperatura de queima. Segundo o autor tal comportamento se deve ao aumento crescente da fração do lodo usado, pois os melhores resultados foram registrados com a menor fração de lodo incorporado à massa cerâmica.

As Figuras 9(a) e 9(b) representam graficamente os resultados da Tabela 16, onde são analisados a absorção de água e a tensão de ruptura à flexão nos corpos de prova.

Em seus estudos Silva *et al.* (2006), chegaram a conclusão que a incorporação do resíduo lodo primário em massa cerâmica, com adição em até 10 % de resíduo, é indicado para a produção de blocos e telhas cerâmicas queimados a temperatura de 900 °C.

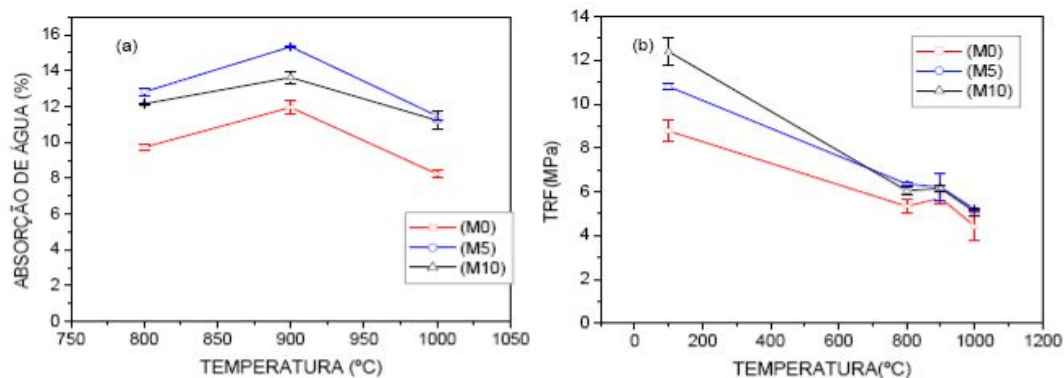


Figura 9 – Gráficos representativos, (a) absorção de água e (b) tensão de ruptura à flexão nos corpos de prova secos e queimados. **Fonte:** SILVA *et al.*, (2006).

Ao que se pode observar o lodo primário de ETE de indústria de papel apresenta potencial de ser incorporado em cerâmica argilosa. Como demonstrado por Campregher (2005) e por Silva *et al.* (2006), a melhor opção é a adição em até 10 % de resíduo na massa cerâmica, essa porcentagem não altera significativamente as propriedades físico-mecânicas das peças, podendo o resíduo, então, ser incorporado em cerâmica argilosa.

Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições. Estas pesquisas buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem.

3.5.3.2. Uso em fibrocimentos

A tendência ao banimento dos componentes de cimento-amianto, danosos à saúde humana, aliada à necessidade de substituição por um novo material, conduz à busca de matérias-primas compatíveis com o parque industrial e que aliem aspectos técnicos e econômicos. Assim a investigação de novos fibrocimentos tem se intensificado nos últimos anos (SILVA, 2002).

O fato de o Brasil ser um dos maiores produtores de fibras naturais demonstra a grande expectativa em se adaptar o seu uso para reforço em matrizes cimentícias como uma alternativa ao uso das fibras de amianto (TONOLI, 2006).

Fibras de celulose vêm sendo empregadas com sucesso na produção industrial de fibrocimentos desde o início da década de 80 (COUTTS, 1988). Porém, alguns aspectos ainda permanecem pouco esclarecidos, como por exemplo, a durabilidade destes compósitos reforçados com fibras vegetais.

Atualmente no Brasil, as indústrias de telhas de fibrocimento procuram por fibras economicamente viáveis, capazes de substituir o amianto no processo de produção convencional, e que permitam produzir telhas com desempenho adequado a curto e longo prazo. Algumas indústrias utilizam fibras de PVA (fibras à base de acetato polivinila - PVA) associadas a fibras de celulose na produção de telhas onduladas e caixas d'água de fibrocimento (DIAS; JHON, 2005).

Em seus estudos Savastano Júnior (2000), concluiu que o emprego de polpas celulósicas demonstrou enorme contribuição para o aumento da ductilidade (cerca de 25 vezes superior à matriz sem fibra) e também da resistência à tração na flexão (maior do que 10 MPa). Teores elevados de fibras (da ordem de 10 % da massa de aglomerante, que equivalem aproximadamente a 14 % do volume do material produzido), distribuídas homoganeamente e com boa aderência à matriz, garantiram um bom desempenho.

As telhas de cimento reforçadas com fibras de celulose são indicadas, principalmente nas instalações rurais, como alternativa ao cimento amianto. Esta consideração se deve as características físicas do ambiente rural tais como: temperatura ambiente, umidade relativa e à radiação (ROMA JÚNIOR, 2004).

Assim substituição do cimento-amianto por cimento-celulose se mostra em potencial a ser usado como alternativa à produção de fibrocimentos. Suas vantagens podem se traduzir em produtos com maior capacidade de deformação, maior absorção de impactos, isolamento acústico, menores custos estruturais (pela menor carga decorrente de materiais menos densos) e produtos finais com custo inferior (SILVA, 2002).

3.7. Emissões atmosféricas

3.7.1. Poluição atmosférica

O ar é uma mistura complexa de muitas substâncias com aproximadamente 78 % de nitrogênio, 21 % de oxigênio e os 1 % restantes incluindo pequenas quantidades de substâncias como o dióxido de carbono, metano, hidrogênio, argônio, hélio, além de vapores orgânicos e material particulado em suspensão (PIRES, 2005).

Os maiores problemas da poluição atmosférica são decorrentes do lançamento de gases tóxicos na atmosfera pelas indústrias ou pelos veículos automotores. Ocorre ainda, formação de alguns compostos tóxicos na atmosfera a partir de elementos componentes dos gases desprendidos pelos motores e pelas chaminés das indústrias, que reagem com elementos da atmosfera, usando a luz como fonte de energia de reações fotoquímicas.

3.7.2. Emissões atmosféricas na indústria cerâmica

Durante o processo de queima nas indústrias cerâmicas ocorrem reações químicas e desprendimento de partículas, que podem ocasionar poluição do ar.

Os elementos químicos presentes na composição dos materiais processados, com o aumento da temperatura, sofrem reações químicas, liberando gases que podem apresentar riscos ao meio ambiente, poluindo a atmosfera. Além disso, as partículas desprendidas durante o processo de queima, dependendo do tamanho, causam sérios problemas à saúde.

3.7.2.1. Emissão de material particulado

Na indústria cerâmica a emissão de material particulado está associada ao manuseio e processamento das matérias-primas, e em casos de empresas que utilizam óleo ou lenha em seus fornos, há a formação de particulados no processo de combustão destes energéticos. Estas partículas dispersas na atmosfera causam problemas respiratórios, além de incômodos menos graves à população.

3.7.2.2. Emissões gasosas

Os gases liberados pela indústria cerâmica durante o processo de queima são dependentes de dois fatores (GIMENO, LÓPEZ, GASCH, 1999):

- tipo de combustível utilizado durante o processo de queima;
- composição química das matérias-primas empregadas.

Na maioria das vezes o combustível utilizado na etapa de queima é a madeira, outro também usado, em menor proporção, pelo custo elevado, é o gás natural. Esses combustíveis associados com os elementos químicos presentes na matéria-prima, em presença de calor, sofrem reações, dando origem a gases que podem ser nocivos ao meio ambiente, causando poluição atmosférica.

A utilização de resíduos sólidos, originados nos diversos ramos da indústria, com diferentes composições químicas, tem se tornado prática habitual na confecção de produtos cerâmicos. Assim, torna-se necessário a investigação minuciosa das emissões gasosas durante a etapa de queima desses materiais, para se evitar impactos negativos ao meio ambiente.

Para Oliveira e Maganha (2006), as emissões gasosas relevantes na indústria cerâmica são:

- dióxido de enxofre entre outros compostos de enxofre: as concentrações de SO_x (principalmente SO_2) nos efluentes gasosos estão intimamente relacionadas ao teor de enxofre contido nas matérias-primas (piritas, gesso, outros sulfatos e tipo de resíduo incorporado) e nos combustíveis (óleos combustíveis);
- óxidos de nitrogênio e compostos nitrogenados: o NO_x é produzido principalmente pela “fixação” térmica do nitrogênio e do oxigênio a partir da combustão do ar. Esta reação ocorre em altas temperaturas, aproximadamente 1200 °C, e pelo excesso de oxigênio;
- monóxido de carbono e dióxido de carbono: o CO e o CO_2 surgem a partir da combustão da matéria orgânica presente no material cerâmico, ou incorporado a ele, especialmente da dissociação térmica dos carbonatos de cálcio e magnésio durante a queima, além do próprio combustível, principalmente no caso de óleos;

- compostos orgânicos voláteis (COV's): a emissão de COV's é resultado da combustão incompleta e da volatilização da matéria orgânica contida na argila, ou incorporada a ela. Eles são emitidos à temperatura de aproximadamente 400 °C na zona de pré-aquecimento do forno, sendo que a liberação de benzeno para a atmosfera pode ocorrer numa escala de até 1 mg/m³;
- cloretos: a maioria das argilas contém traços naturais de cloro, geralmente derivados da formação marítima, que pode ser liberado durante o processo de queima, principalmente na forma de HCl, a emissão de cloretos pode ser agravada quando se incorpora resíduos industriais que contenham em sua composição elementos clorados;
- fluoretos: a argila contém flúor em sua composição, podendo ocasionar a liberação de fluoretos, principalmente HF, durante a queima, a uma temperatura acima de 800 °C. Desta forma, em fornos periodicamente operados, tais como fornos intermitentes, são emitidas grandes quantidades de fluoretos entre 800 e 1500 °C. Em adição de matérias-primas alternativas na massa cerâmica, a emissão desses íons pode agravar, provocando doenças respiratórias, corrosão de materiais, efeitos tóxicos para plantas com reflexos na cadeia alimentar humana e mesmo chuvas ácidas.

Deste modo é essencial a investigação das características químicas presentes nos resíduos, que são usados como matéria-prima na indústria cerâmica, para que se tenha uma idéia do tipo de emissões gasosas que se estará gerando durante a etapa de queima. Essa medida evita a geração e facilita o tratamento desses efluentes gasosos, minimizando ou até eliminando o impacto ambiental causado por esses gases.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir estão descritos os materiais e metodologia que foram utilizados neste trabalho. A Figura 10 descreve as etapas a serem realizadas.

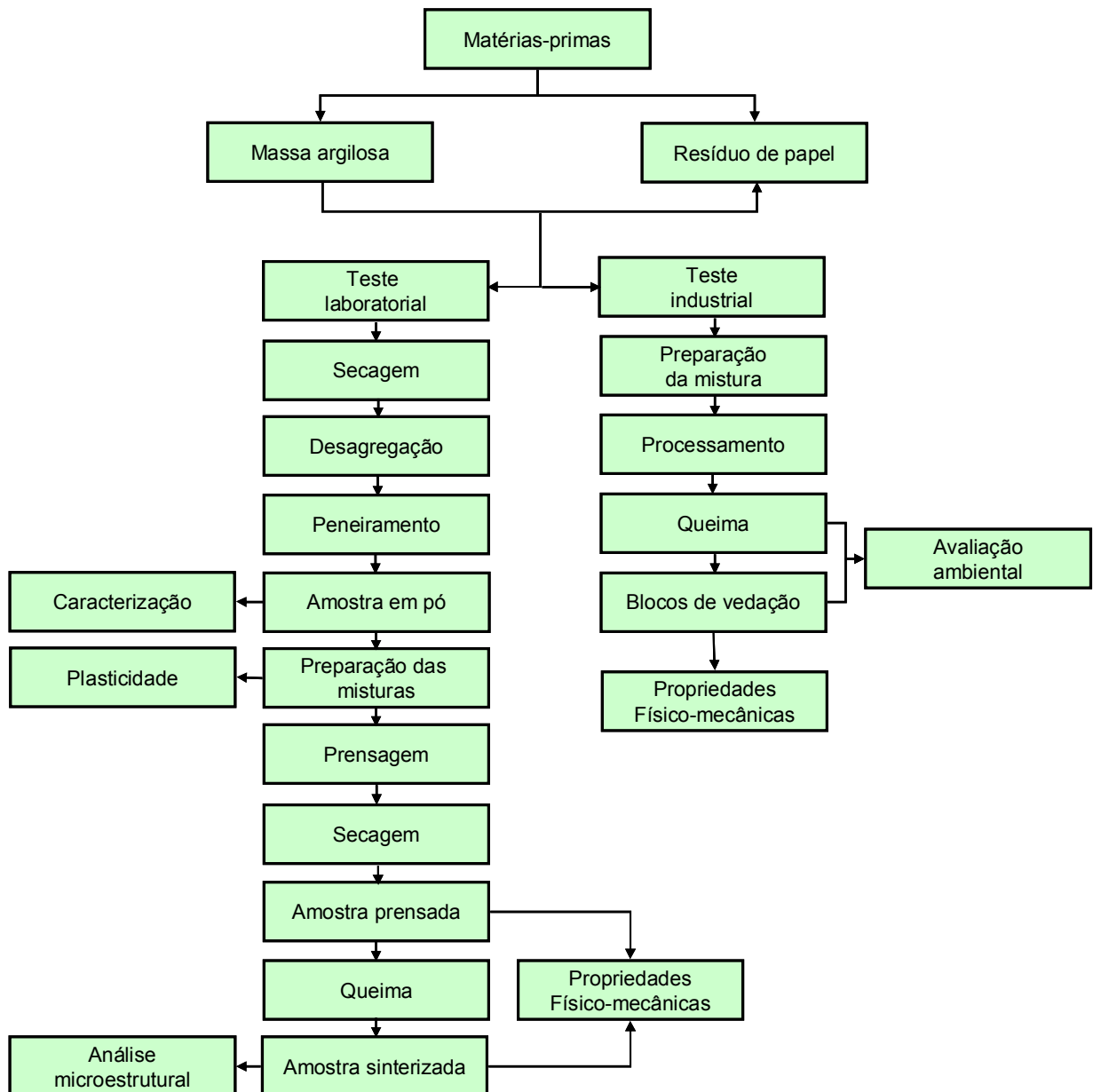


Figura 10 – Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.

4.1. Materiais

Nesse trabalho foram utilizados, como matérias-primas uma massa cerâmica argilosa e o lodo de ETE de uma indústria de papel reciclado. A massa cerâmica,

composta por mistura de duas argilas caulínicas (70 % de argila preta, 20 % de argila amarela) e 10 % de areia, usada na confecção de blocos de vedação e de telhas no município de Campos dos Goytacazes, no Estado do Rio de Janeiro. A Tabela 17 apresenta a composição química da massa cerâmica argilosa, tipicamente de argilas caulínicas. Esta massa é constituída basicamente de caulinita, quartzo e de mica muscovita.

Tabela 17 – Composição química da massa cerâmica argilosa (VIEIRA, 2006)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	PF
51,47	26,36	5,75	0,99	0,01	1,20	0,07	0,21	0,46	0,15	12,81

O outro material em estudo é o resíduo lodo primário, com origem na Companhia Paduana de Papéis (COPAPA), gerado durante o tratamento das águas residuárias. As Figuras 11, 12 e 13 mostram, respectivamente, as matérias-primas, processo de fabricação de papel e as etapas envolvidas na geração o lodo.



Figura 11 – Matérias-primas da indústria de papel reciclado (a) e (b) papéis diversos, (c) lodo primário de ETE da indústria de celulose.



Figura 12 – Processo de fabricação do papel (a) desintegração da matéria-prima, (b) máquina de papel, (c) formação da folha.



Figura 13 – Etapas de geração do lodo (a) decantador primário, (b) desaguador do lodo, (c) lodo gerado.

4.2. Métodos

Na parte experimental realizou-se a caracterização das matérias-primas, teste laboratorial e teste industrial.

1. Teste Laboratorial

4.2.1. Caracterização do lodo

O lodo foi seco em estufa a 110 °C, destorroado manualmente e peneirados em malha de 20 de abertura de 0,840 mm. Após essa etapa a matéria-prima foi submetida a ensaios de caracterização.

4.2.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Nesta análise foram utilizadas amostras em forma de pó para identificar as fases cristalinas presentes no lodo da indústria de papel reciclado e em amostras do lodo calcinadas a temperaturas de 600 e 900 °C. A análise foi realizada em difratômetro marca SEIFERT, modelo URD 65, operando com radiação Cobalto (Co-K_α) e 2θ variando de 6 a 60 °, com passo de 0,002° e tempo de 1 s por passo.

4.2.1.2. Composição química

A composição química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X, em espectrômetro marca Philips, modelo PW 2400. Para a determinação do carbono orgânico, utilizou-se o método calorimétrico, sendo a amostra do resíduo digerida em uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. A amostra foi aquecida por 1 (uma) hora a temperatura de 150 °C e resfriada, em seguida adicionou-se cloreto de bário para facilitar a decantação. A leitura da amostra foi realizada em Espectrofotômetro SPEKOL UV VIS – 3.0.

4.2.1.3. Análises térmicas (ATD/TG/DTG)

Foram realizadas análises Térmica Diferencial e térmica gravimétrica (ATD/TG), com taxa de aquecimento de 10 °C/mim com atmosfera de ar a uma temperatura máxima de 1100 °C. A análise foi realizada em equipamento com módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 da TA Instrumentos.

4.2.1.4. Espectrometria de massa iônica

Os produtos voláteis da degradação foram caracterizados por um espectrômetro de massa quadrupolar Belzers Thermostar com ionização por impacto de 70 eV. A interface de admissão de gases é ligada diretamente ao equipamento de TG por um capilar de quartzo envolvido por um aquecedor, que permite aquecer o capilar a uma temperatura de até 200 °C. Sendo as substâncias degradadas identificadas pela sua massa através de um detector de massas.

4.2.1.5. Morfologia do lodo

A morfologia do lodo foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia ótica (MO). As análises de MEV foram realizadas em equipamento Jeol, modelo JSM 6460 LV, da Coppe/UFRJ. A análise de MO foi realizada em microscópio MOTIC Agar-Scientific do LAMAV/UENF. As análises

foram realizadas no lodo in natura, MO, e no lodo seco em estufa a 110 °C por 24 horas, MEV e MO.

4.2.1.6. Poder calorífico do lodo

Para a determinação do poder calorífico do lodo utilizou-se uma bomba calorimétrica (calorímetro adiabático de Parr). A bomba calorimétrica consiste, basicamente, em um cilindro metálico e hermeticamente fechado, onde a amostra é colocada em recipiente próprio com 25 a 30 atmosferas de oxigênio. A combustão é feita através de um circuito elétrico que se encontra em contato com a amostra. A bomba calorimétrica é mergulhada num recipiente com 2000 gramas de água que ao ocorrer a combustão da amostra provoca a elevação de sua temperatura. Essa temperatura é medida, em condições adiabáticas e conhecendo o equivalente hidrotérmico da bomba, calcula-se a energia bruta da amostra, poder calorífico inferior.

4.2.2. Preparação das formulações e dos corpos de prova

Foram preparadas formulações utilizando massa argilosa com adições de 0, 5 e 10 % (em peso) de lodo. As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas. A Tabela 18 mostra as formulações investigadas da massa argilosa e de lodo.

Tabela 18 – Composição das formulações estudadas

Mistura	Massa argilosa (% em peso)	Lodo primário (% em peso)
M0	100	0
M5	95	5
M10	90	10

M – Mistura

As formulações preparadas foram umedecidas (8 % em peso de água) para facilitar a prensagem, e em seguida prensadas, confeccionando cinco corpos de prova para cada formulação. Os corpos de prova prensados foram secos em estufa

a 110 °C por 24 horas. Posteriormente, foram queimados em temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C em forno laboratorial. As condições de queima foram: taxa de aquecimento de 3 °C/min, até atingir a temperatura de patamar, mantendo-se por 180 min na temperatura de patamar e resfriando a uma taxa de 3 °C/min até a temperatura ambiente.

4.2.3. Plasticidade

A plasticidade foi obtida de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984a) e ABNT NBR-6454 (ABNT, 1984b), através da determinação dos limites de Atterberg. O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (1)$$

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110 °C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada em cilindros, com cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso da pasta seca a 110 °C, acima do qual a massa argilosa, ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber 25 golpes, consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa.

4.2.4. Ensaios físicos e mecânicos dos corpos de prova

4.2.4.1. Massa específica

Para a determinação da massa específica das peças secas e queimadas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1997). A massa específica é calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \quad (2)$$

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

4.2.4.2. Densidade relativa

A densidade relativa foi calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\rho_r = \frac{\rho_{\text{aps}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (3)$$

Onde ρ_r é a densidade relativa da composição, ρ_{aps} é a massa específica a seco (g/cm^3) e ρ_{real} é a densidade real da composição (g/cm^3). A densidade real do lodo foi determinada por picnometria de acordo com a norma da ABNT NBR 6508, (ABNT, 1984).

4.2.4.3. Retração linear de queima

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

$$R_L (\%) = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} 100 \quad (4)$$

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

4.2.4.4. Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977a). A carga foi aplicada pelo cutelo superior e com velocidade de aplicação de 1 mm/min. A distância entre os cutelos de apoio foi de 90 mm. A tensão foi calculada pela seguinte expressão:

$$(\sigma) = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (5)$$

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão, (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton); L é a distância entre os cutelos de apoio,

(mm); b é a largura do corpo de prova, (mm); e d é a espessura do corpo de prova, (mm).

4.2.4.5. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). Após os corpos de prova serem submetidos ao ensaio de ruptura de três pontos, foram secos em estufa a 110 °C durante 24 horas, resfriados em dessecador e pesados. Em seguida foram colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, resfriados submersos em água. Em seguida retirou a água superficial de cada peça, registrando-se a massa. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (6)$$

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

4.2.5. Análise microestrutural

A microestrutura das cerâmicas queimadas selecionadas foi analisada por MEV e MO. A investigação das fases formadas durante a queima foi realizada por DRX.

4.2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície da cerâmica queimada foi analisada por meio de MEV, em amostras lixadas a 1200 mesh. O equipamento utilizado está descrito no item 4.2.1.5.

4.2.5.2. Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinação das fases presentes nas cerâmicas queimadas. O equipamento utilizado foi aparelho-XRD 600, marca Shimadzu Corporation da Coppe UFRJ, operando com radiação cobre ($\text{Cu-K}\alpha$) e 2θ variando de 6 a 80 °, com passo de 0,002° e tempo de 1 s por passo.

4.2.5.3. Microscopia óptica

Para avaliar a superfície das amostras queimadas selecionadas foi usada, além do MEV, a microscopia ótica (MO). O equipamento utilizado está descrito no item 4.2.1.5.

II. Teste Industrial

Esta etapa consistiu na produção de blocos de vedação em escala industrial na Cerâmica Sardinha Ltda. Foi utilizada a formulação **M10**, e os blocos foram queimados à temperatura de aproximadamente 750 °C.

4.2.6. – Processo de confecção dos blocos de vedação

As Figuras de 14 a 16 ilustram a seqüência operacional na fabricação dos blocos. A Figura 14 mostra o caixão alimentado com a massa cerâmica argilosa, preparada para receber o lodo, dosador de lodo e a esteira transportadora. É possível observar a massa cerâmica argilosa misturada ao lodo, torrões acinzentados indicados pelas setas na Figura 14(c).



Figura 14 – (a) Caixão alimentador com a massa cerâmica argilosa; (b) dosador do lodo; (c) esteira transportadora com a massa argilosa e com o lodo.

A Figura 15 mostra o processo pelo qual a matéria-prima passa desde sua desintegração até a secagem dos blocos de vedação confeccionados. Os blocos são empilhados no pátio de secagem e secos naturalmente. As etapas envolvidas no processo são: desintegração, homogeneização, laminação, extrusão, corte e secagem.

Após secagem dos blocos os mesmos foram encaminhados para o forno e queimados à temperatura de aproximadamente 750 °C. A Figura 16 mostra os blocos queimados dentro do forno industrial.



Figura 15 – Sequência de processamento da matéria-prima para a confecção dos blocos de vedação (a) desintegrador e homogeneizador; (b) laminador; (c) extrusora; (d) cortador; (e) blocos de vedação; (g) secagem.



Figura 16 – Blocos de vedação já queimados dentro do forno industrial.

4.2.7. Determinação das propriedades físicas e mecânicas

Os blocos de vedação foram submetidos a ensaios físicos e mecânicos para determinação da absorção de água e resistência à compressão no laboratório de Certificação de Cerâmica Vermelha - LABCERV da TECNORTE/FENORTE, localizado em Campos dos Goytacazes-RJ .

4.2.8. Avaliação ambiental

4.2.8.1. Monitoramento das emissões atmosféricas

Durante a queima dos blocos de vedação, realizada em escala industrial, coletaram-se amostras para determinar a concentração e a taxa de emissão de Material Particulado (MP), Dióxido de Enxofre (SO₂) e NO_x nos efluentes gasosos da chaminé do forno caeira modificado – Cerâmica Sardinha Ltda em Campos dos Goytacazes, RJ. Foi utilizado equipamento Trem de Amostragem Modelo CIPA II – Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos de fabricação Energética Industrial e Comércio Ltda

As medições e análises foram realizadas pela empresa CTA Engenharia Ambiental. Para a coleta do material analisado utilizaram-se as seguintes normas vigentes da Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT) e da Companhia de Saneamento Ambiental/São Paulo (CETESB):

- ABNT NBR 10701 – Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias;
- ABNT NBR/MB-3080 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação da velocidade de vazão;
- ABNT NBR 10702 – Determinação da massa molecular da base seca;
- ABNT NBR/MB-3081 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação da umidade;
- ABNT NBR/MB-3355 – Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação de material particulado;
- CETESB L9.228 – Dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação do dióxido de enxofre e de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre;

- CETESB L9.229 – Dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação de óxidos de nitrogênio.

4.2.8.2. Ensaio de solubilização

Os blocos de vedação confeccionados em escala industrial foram submetidos ao ensaio de solubilização, e determinados, em seu extrato, quali e quantitativamente constituintes perigosos, a fim de investigar a presença de elementos nocivos ao homem e ao meio ambiente.

4.2.9. Avaliação econômica

Por fim, foi realizado um estudo econômico simulando as condições de queima da cerâmica em três distintos fornos: garrafão, hoffmann e túnel. Para a realização deste estudo utilizaram-se dados atuais fornecidos pela indústria cerâmica além de dados já usados na literatura. Este estudo foi feito com o intuito de mostrar os benefícios gerados pela incorporação do lodo em relação à economia de energia proporcionada pelo mesmo durante a etapa de queima.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

I. Teste Laboratorial

5.1. Caracterização do lodo

5.1.1. Composição mineralógica

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios-X do lodo. É possível observar que o lodo apresenta como fases cristalinas majoritárias a caulinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, principal constituinte do caulim, e a calcita, carbonato de cálcio, CaCO_3 . Estes materiais são constituintes das aparas de papel utilizadas no processo fabricação da indústria fornecedora do lodo.

É importante salientar que a presença de caulinita no lodo pode ser considerada como um ponto favorável à incorporação em massa argilosa. Pois a presença deste mineral reduz as tensões que podem ser geradas, já que a caulinita é o principal constituinte da massa argilosa.

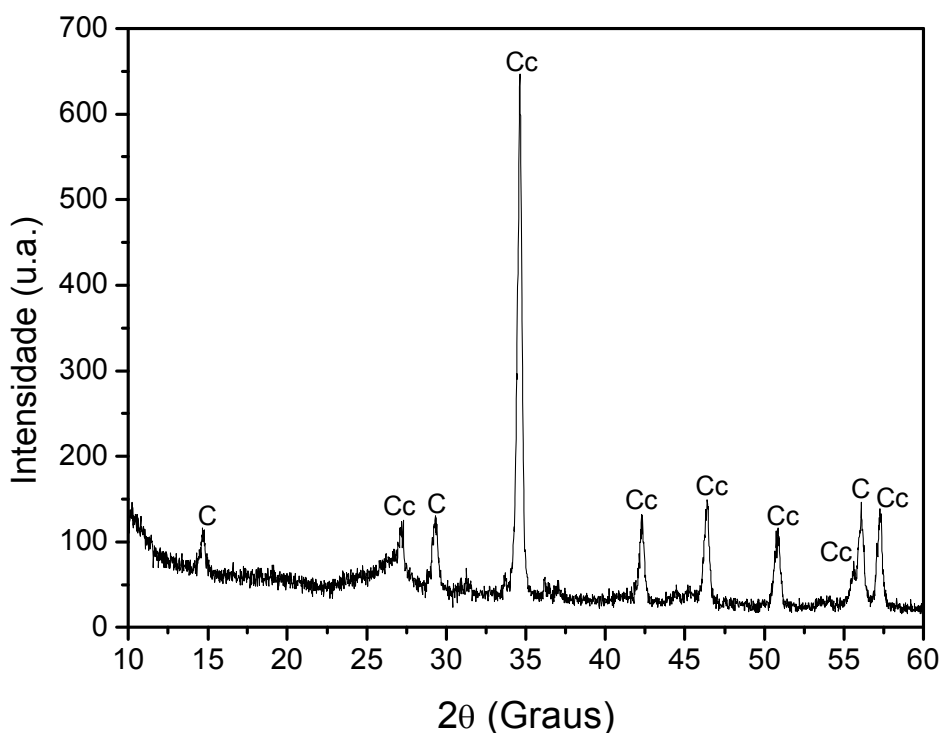


Figura 17 – Difratograma de raios-X do lodo. C = caulinita; Cc = calcita.

5.1.2. Composição química

A Tabela 19 apresenta a composição química do lodo. Nesta tabela observa-se que o lodo é constituído predominantemente de óxido de cálcio, CaO, sílica, SiO₂, alumina, Al₂O₃ e carbono orgânico, C. O CaO está associado à calcita, conforme mostrado na Figura 17. Já o SiO₂ e o Al₂O₃, estão combinados formando a estrutura da caulinita. O carbono está associado à presença de celulose. Os demais óxidos presentes, MgO, TiO₂ e Fe₂O₃, são possivelmente de impurezas presentes no caulim e na calcita. A composição química do lodo evidencia ainda mais a similaridade com a composição da massa argilosa. Esta similaridade nas composições se mostra favorável à reciclagem do lodo em cerâmica, pois com a sua adição não se altera significativamente as propriedades químicas das massas quando comparadas.

Tabela 19 – Composição química do lodo (% em peso)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	C
22,53	18,10	37,87	2,05	0,56	0,82	18,12

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

A Figura 18 apresenta as curvas de ATD/TG do lodo. É possível observar inicialmente um pico endotérmico a 54,3 °C associado à liberação de água de umidade presente no lodo, representando uma perda de massa de 1,8 %. Outros dois picos são observados na análise: um exotérmico a 342,9 °C, associado à queima da celulose, e outro endotérmico a 767,3 °C, associado à decomposição da calcita. Estas reações são correspondentes a uma perda de massa de 16,5 e 20,8 %, respectivamente. É possível observar também que entre 425 e 625 °C ocorre uma perda de massa de 4,7 %. Entretanto, não há um pico exo ou endotérmico definido associado a esta perda de massa. Possivelmente nesta faixa de temperatura esteja ocorrendo a desidroxilação da caulinita, reação endotérmica, e ainda a eliminação de grupos remanescentes de celulose, reação exotérmica. Neste caso, uma reação pode encobrir o pico da outra.

Estes resultados mostram que a celulose libera calor numa faixa de temperatura compreendida entre aproximadamente 225 a 425 °C, com pico a

342,9 °C. Este calor liberado vai contribuir para a economia de combustível durante a etapa de pré-queima da cerâmica. Resíduos fibrosos, como o lodo, quando incorporados em materiais cerâmicos, funcionam como fontes de energia durante a etapa de queima propiciando economia de energia (GEMELLI; CAMARGO; BESCANSIN, 2001).

Além disso, em temperaturas superiores a 625 °C ocorre a gradual decomposição da calcita com temperatura de pico de 767,3 °C, com eliminação de CO₂ e formação de CaO. A liberação de CO₂ acarreta porosidade na cerâmica. Já a presença de CaO livre pode acarretar defeitos na cerâmica caso não ocorra reação deste com os aluminossilicatos.

Os resultados de ATD/TG evidenciam três possíveis inconvenientes na etapa de queima para limitar a quantidade de lodo incorporado na cerâmica. O primeiro é a presença de celulose que embora possa contribuir para a redução de gasto energético, pode também acarretar porosidade na cerâmica. O segundo é a liberação de CO₂ da calcita que também acarreta porosidade. Por fim, a possibilidade de existir CaO livre que pode se hidratar ocasionando o aparecimento de trincas na cerâmica. Por outro lado, caso a cerâmica apresente resistência mecânica e absorção dentro dos limites estabelecidos por norma, ainda que mais porosa que a cerâmica não incorporada, o menor peso pode também significar uma redução de custo de transporte. Além disso, uma maior porosidade melhora o isolamento térmico e acústico do material.

A celulose fornece calor adicional na etapa de pré-queima, podendo contribuir para redução de gasto energético, o que é considerado um benefício para o processo de queima da cerâmica, fator considerado bastante atrativo para as indústrias de cerâmica, que visam menos gastos com energia. Mais adiante será apresentado um balanço energético da incorporação do lodo em massa argilosa.

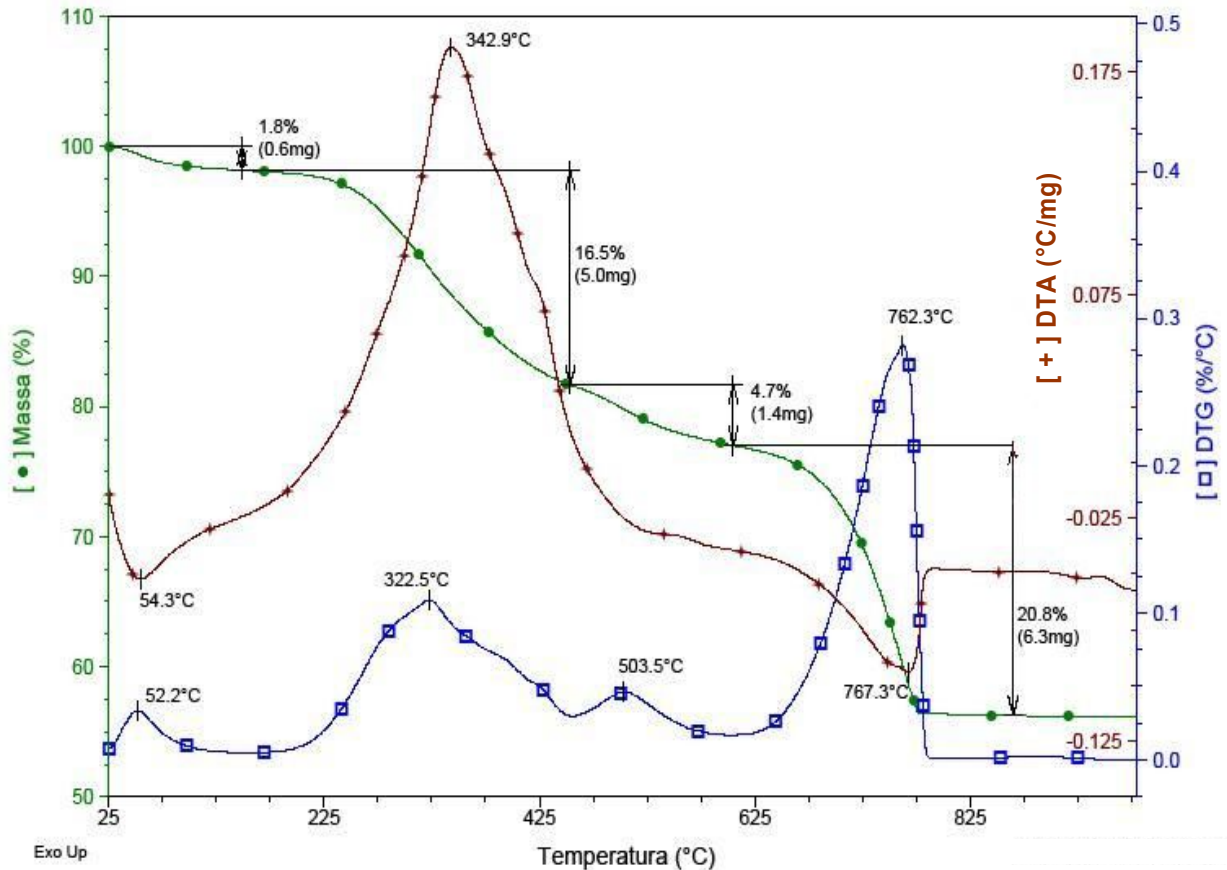


Figura 18 – Curvas de DTA/TG/DTG do lodo.

Através da espectrometria de massa iônica foi possível observar a degradação do lodo, bem como os materiais que foram liberados durante a perda de massa que ocorreu, mostrada na análise térmica. A Figura 19 apresenta as curvas referentes à espectrometria de massa iônica do lodo.

A Figura 19(a) mostra a liberação de um composto que apresenta massa atômica igual a 18 u.m.a., indicando que o composto liberado é a água. Como o lodo é formado basicamente por celulose, ocorrerá a liberação de compostos referentes à celulose, o que pode ser confirmado nas Figuras 19(b) e 19(c), onde verifica-se a liberação de compostos com massas iguais a 30 e 44 u.m.a., essas perdas de massas podem ser referentes a CH_2O e C_2H_6 , C_3H_8 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ respectivamente. Sendo que a massa de 44 u.m.a. corresponde também a liberação de CO_2 , provocando aumento na porosidade durante a queima da cerâmica. Já a Figura 19(d) corresponde à liberação de carbono, pois durante a queima ocorre quebra das ligações liberando a molécula.

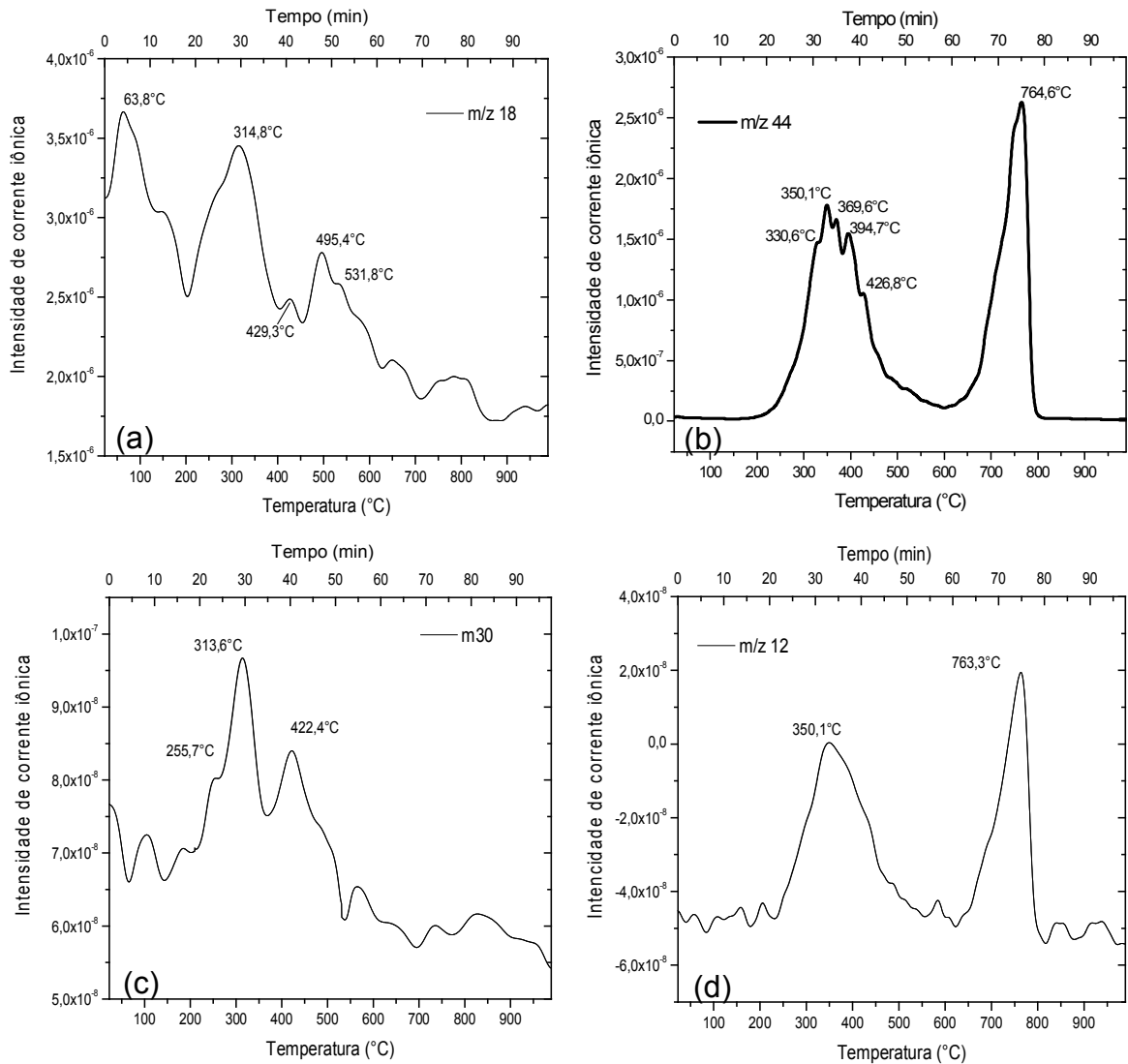


Figura 19 – Curvas de espectrometria de massa do lodo.

5.1.4. Difração de raios-X em amostras calcinadas do lodo

As Figuras 20 e 21 apresentam os difratogramas de raios-X do lodo calcinado nas temperaturas de 600 e 900 °C respectivamente. Observa-se que a temperatura de 600 °C não alterou significativamente a composição mineralógica do lodo. Comparando a Figura 20 com a Figura 17, o lodo manteve praticamente a mesma composição, apresentando como fase cristalina majoritária o CaCO₃. Foi identificado ainda um pico característico da portlandita, Ca(OH)₂. Já a Figura 21, difratograma de raios-X do lodo calcinado a 900 °C apresenta uma composição bem diferente, mostrando que entre as temperaturas de 600 e 900 °C ocorreram transformações significativas. As fases majoritárias presentes nessa temperatura são o silicato de

cálcio, Ca_2SiO_4 , a portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o óxido de cálcio, CaO . A presença de CaO não é desejável na cerâmica, pois é uma fase de fácil hidratação o que pode acarretar a formação de hidróxido de cálcio possibilitando o aparecimento de trincas devido à expansão volumétrica.

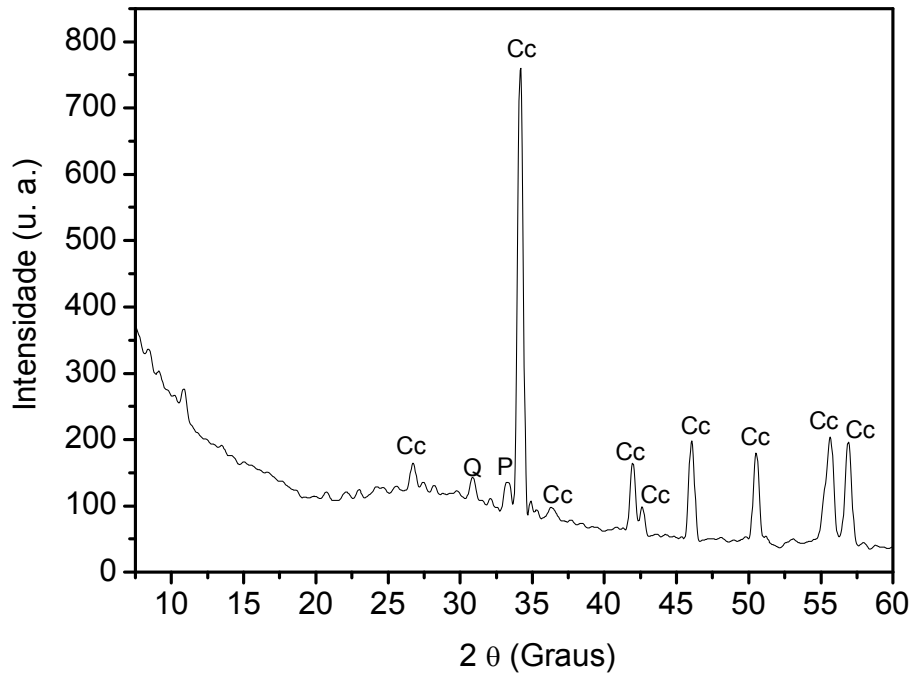


Figura 20 – Difratograma de raios-X do lodo. Cc = calcita; P = portlandita.

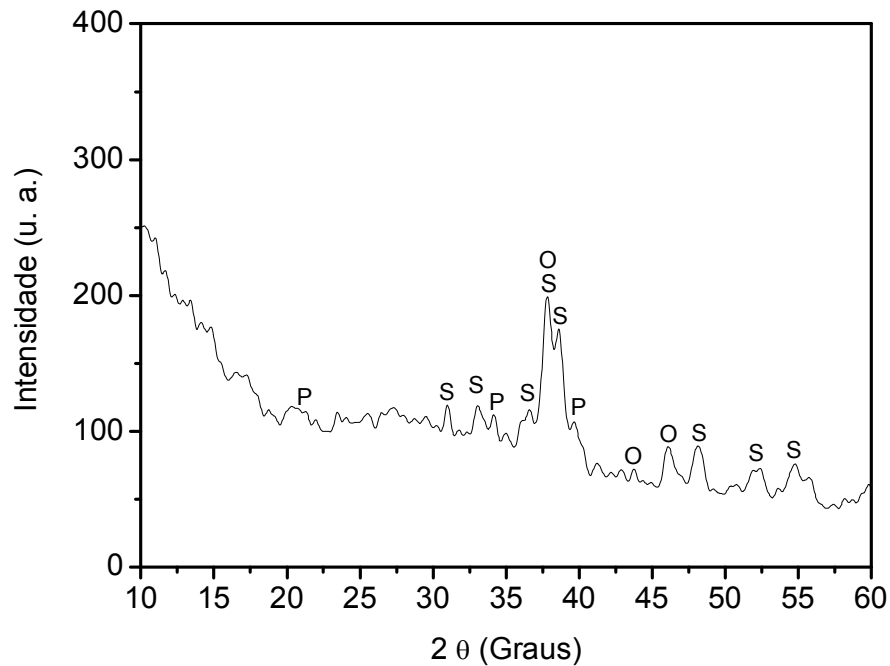


Figura 21 – Difratograma de raios-X do lodo calcinado a 900 °C. P = portlandita; S= silicato de cálcio; O = óxido de cálcio.

5.1.2.4. Aspectos morfológicos do lodo

A Figura 22 mostra alguns aspectos morfológicos do lodo por meio de micrografias obtidas por MEV. Pode-se observar que o lodo apresenta pequenos tubos entrelaçados que representam as fibras de celulose. Na Figura 22(a) o resíduo apresenta-se em forma mais compacta, possivelmente trata-se de um aglomerado constituído de celulose, calcita e caulinita. Já na Figura 22(b), 22(c) e 22(d) ocorre o aparecimento bastante visível das fibras de celulose, com partículas associadas em sua superfície.

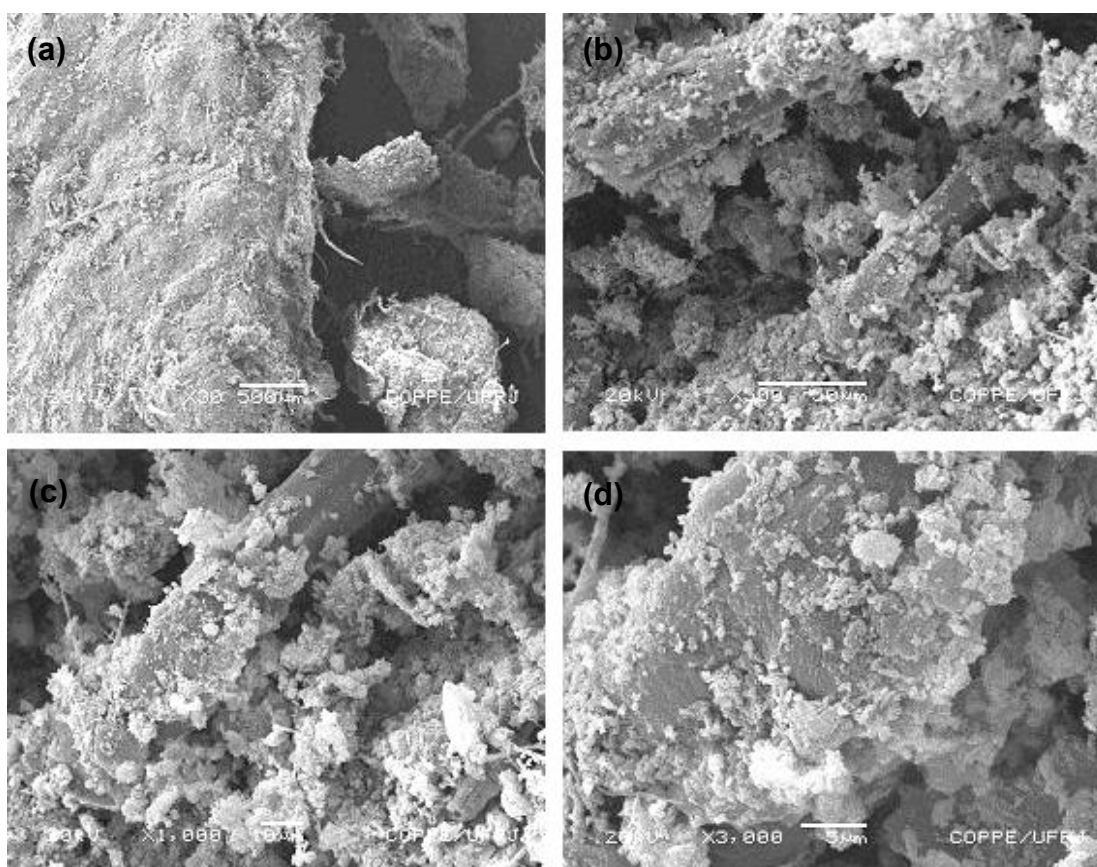


Figura 22 – Micrografias de MEV do lodo. (a) 30 x; (b) 500 x; (c) 1000 x; (d) 3000 x.

A Figura 23 mostra outra micrografia do lodo, onde é possível verificar a presença significativa e relativamente bem distribuída de cálcio, Ca, silício, Si e alumínio, Al. É possível observar também elevada concentração de Mg, de acordo com o círculo indicado na Figura 23, o qual deve estar associado à presença de dolomita. A dolomita, possivelmente está presente na calcita como impureza.

A presença desses elementos mostra a diversificação na composição química do lodo da indústria de papel. Vale enfatizar novamente o fato de esta característica

ser um ponto benéfico para a reciclagem do resíduo em cerâmica, pois mostra sua similaridade com a composição química da massa argilosa.

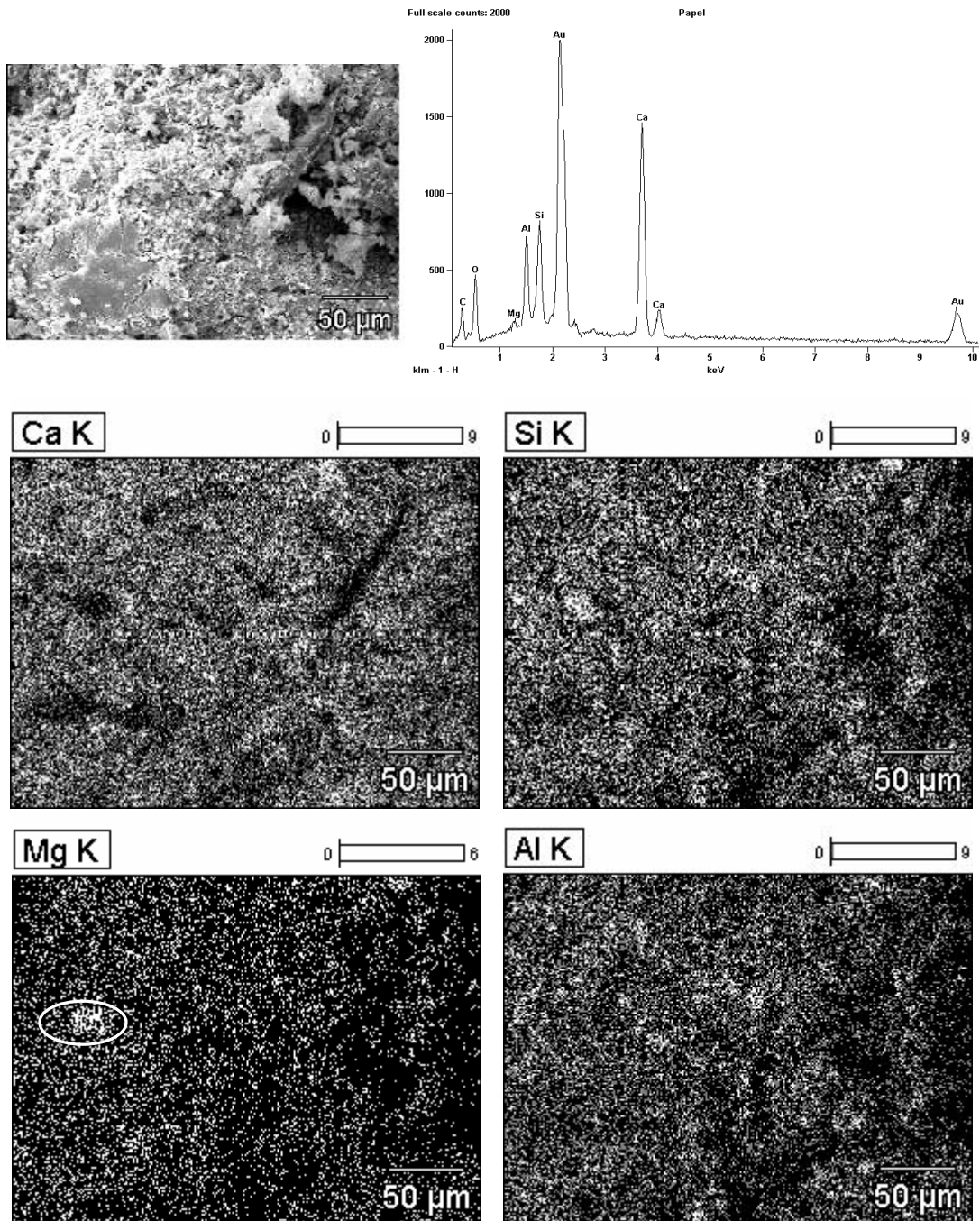


Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV com mapeamento por EDS do lodo.

A Figura 24 mostra micrografias obtidas por MO do lodo. Observa-se que o lodo forma aglomerados de fibras com tamanhos inferiores a 1 mm. Na Figura 24(a) foi obtida uma micrografia com o lodo in natura, ou seja, ele não sofreu nenhum processamento desde a etapa de desaguamento na ETE. É possível observar a presença de pequenos pontos coloridos, indicados por setas, caracterizando a

matéria-prima da indústria de papel reciclado. Esses pontos são de materiais recicláveis que não sofreram desagregação completa nas etapas iniciais da fabricação do papel.

A Figura 24(b) mostra uma micrografia do lodo após secagem em estufa a 110 °C por duas horas. Nesta micrografia foi possível visualizar o aspecto fibroso que o lodo apresenta.

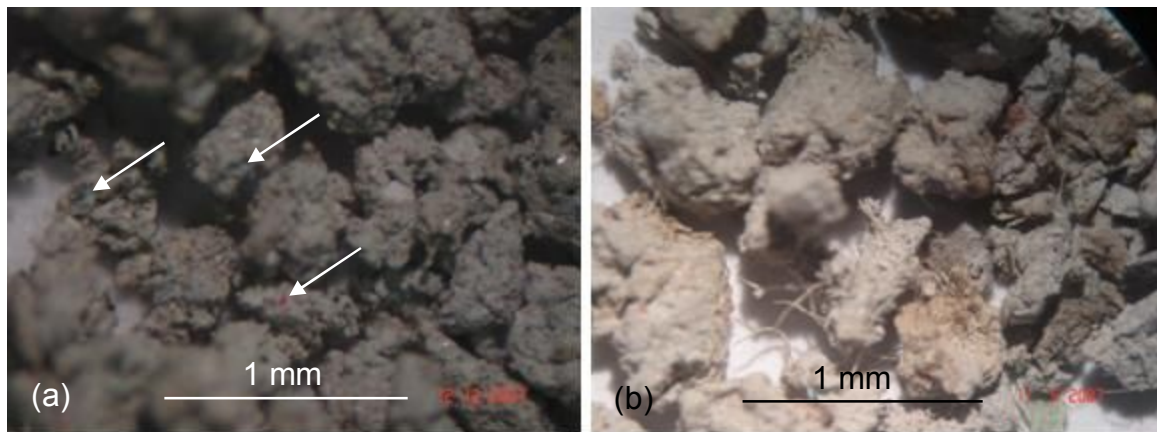


Figura 24 – Micrografias obtidas por MO do lodo.

5.2. Plasticidade

A Figura 25 apresenta os resultados plotados em gráfico elaborado com os limites de plasticidade de Atterberg que delimita regiões de extrusão ótima e aceitável (MARSIGLI, DONDI, 1997). O limite de plasticidade, LP indica a quantidade mínima de água necessária para que se atinja o estado de consistência plástica. O limite de liquidez, LL está associado à quantidade de água em que o material apresenta consistência de lama, excedendo, deste modo, a faixa de consistência plástica. Já o índice de plasticidade IP é a diferença entre LL e LP, indicando a faixa de consistência plástica.

De posse desse gráfico pode-se estudar a trabalhabilidade de extrusão das formulações. Observa-se no gráfico que a formulação **M0** se encontra dentro da faixa considerada aceitável de extrusão, da mesma forma que a formulação **M5**, indicando que a incorporação deste resíduo em massa argilosa, pode ser efetuada em até 5 % em peso de modo a não comprometer a trabalhabilidade das formulações. Entretanto a formulação **M10** ficou localizada acima da faixa considerada aceitável de extrusão, inviabilizando o tratamento dessa formulação

para a extrudabilidade, o que torna sua incorporação prejudicial à massa cerâmica estudada. O lodo aumentou tanto o LP quanto o IP da massa argilosa. Sua utilização em massa com plasticidade baixa pode ser benéfica à etapa de extrusão.

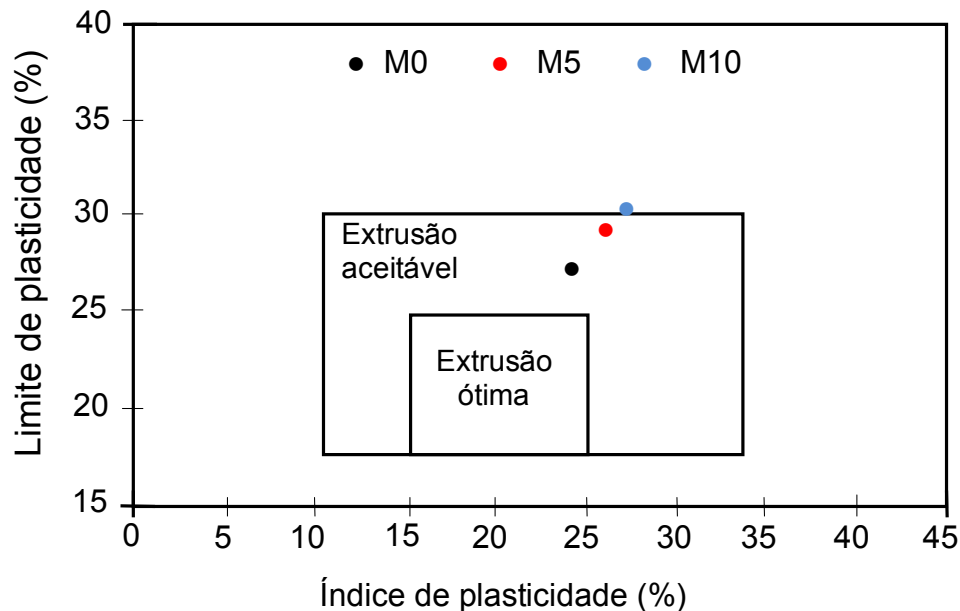


Figura 25 – Prognóstico da extrusão por meio dos limites de Atterberg.

5.3. Comportamento físico e mecânico dos corpos de prova

A Figura 26 apresenta fotografias dos corpos de prova das composições **M0**, **M5** e **M10** queimadas em temperaturas 600 a 900 °C. Observa-se em todas as temperaturas de queima, nas composições **M5** e **M10**, pontos brancos bem distribuídos na cerâmica, estes pontos brancos são as partículas de lodo que após a etapa de queima ficam bem evidenciados na superfície. Nota-se que com o aumento da temperatura ocorre uma ligeira diminuição nos pontos brancos, que pode ser explicada pela queima mais acentuada e eficaz das partículas do lodo. Estas partículas estão associadas à calcita, que inicia sua combustão a partir de 525 °C, como mostrado na Figura 18, até uma temperatura na ordem de 775 °C.

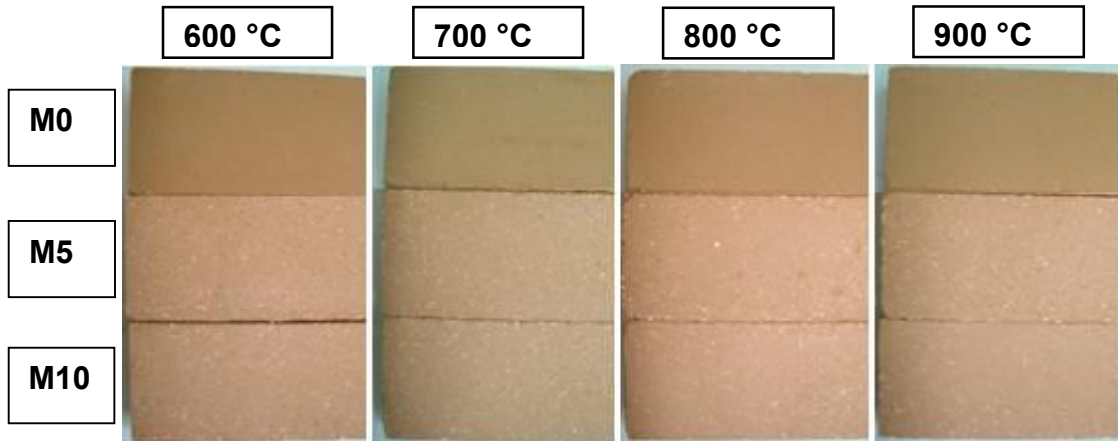


Figura 26 – Corpos de prova nas formulações **M0**, **M5** e **M10**, queimados em temperaturas de 600 a 900 °C.

5.3.1. Massa específica e densidade relativa a seco

A Figura 27 apresenta a massa específica a seco em função das formulações **M0**, **M5** e **M10**. É possível observar que, com a adição de lodo há uma diminuição na massa específica a seco da cerâmica. Como o lodo apresenta uma densidade real diferente da massa argilosa, o grau de empacotamento a seco das cerâmicas deve ser avaliado por meio da densidade relativa. Nota-se na Figura 28, que a incorporação de lodo aumentou a porosidade da cerâmica. Isto possivelmente ocorreu devido à morfologia do lodo que apresenta aglomerados porosos conforme mostra a Figura 22.

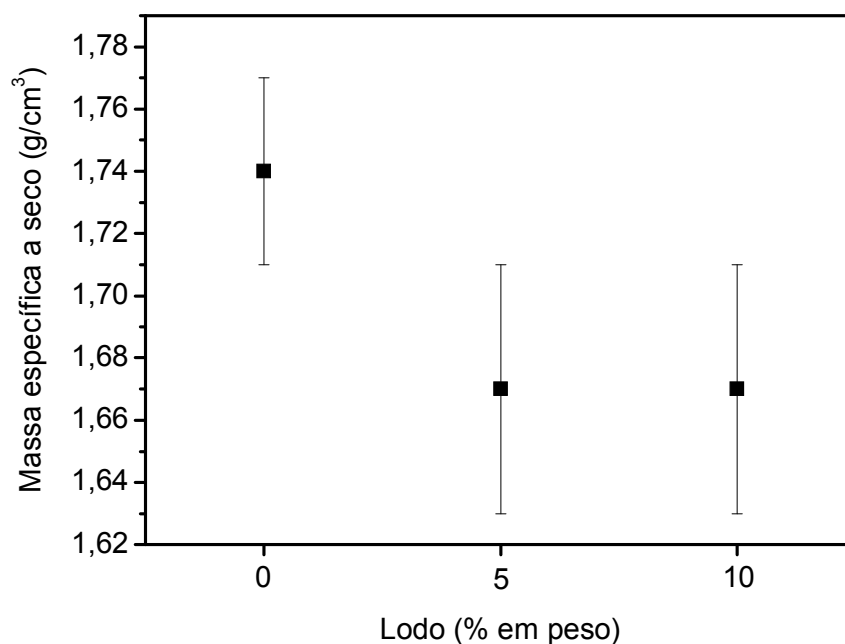


Figura 27 – Massa específica a seco em função adição de lodo.

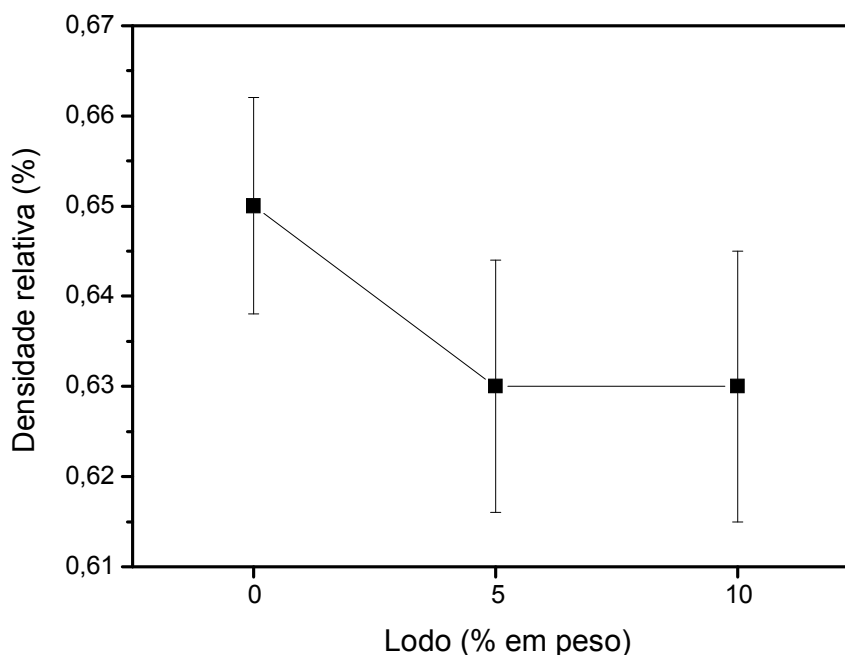


Figura 28 – Densidade relativa a seco em função adição de lodo.

5.3.2. Massa específica de queima

A Figura 29 apresenta a massa específica de queima em função da adição de lodo e da temperatura de queima das cerâmicas. É possível observar que a incorporação de lodo reduziu o valor da massa específica da cerâmica para todas as temperaturas. Este resultado é atribuído a maior porosidade a seco das cerâmicas com lodo e à significativa perda de massa que ocorre durante a queima. Observa-se ainda que ocorre uma queda na massa específica de queima das cerâmicas de 600 para 700 °C. Este resultado é atribuído à eliminação de grupos remanescentes de hidroxilas da caulinita e de mineral micáceo e à decomposição da calcita para as cerâmicas **M5** e **M10**. A partir daí a massa específica aumenta com a temperatura de queima. Isto ocorre devido aos mecanismos de sinterização.

Comparando a Figura 27 com a Figura 29, nota-se que a massa específica a seco de todas as formulações é superior à massa específica de queima. Este comportamento está relacionado com a perda de massa que ocorre durante a queima, acarretando porosidade. As temperaturas utilizadas, 600 a 900 °C, não proporcionam uma formação de fase líquida, que seja significativa numa massa argilosa caulinitica. Assim não ocorre o fechamento da porosidade, não compensando a porosidade originada da perda de massa. Esta perda de massa está

associada à combustão de matéria orgânica e celulose, eliminação de água de constituição da caulinita e desidratação de hidróxidos e a decomposição da calcita, nas temperaturas de 800 e 900 °C.

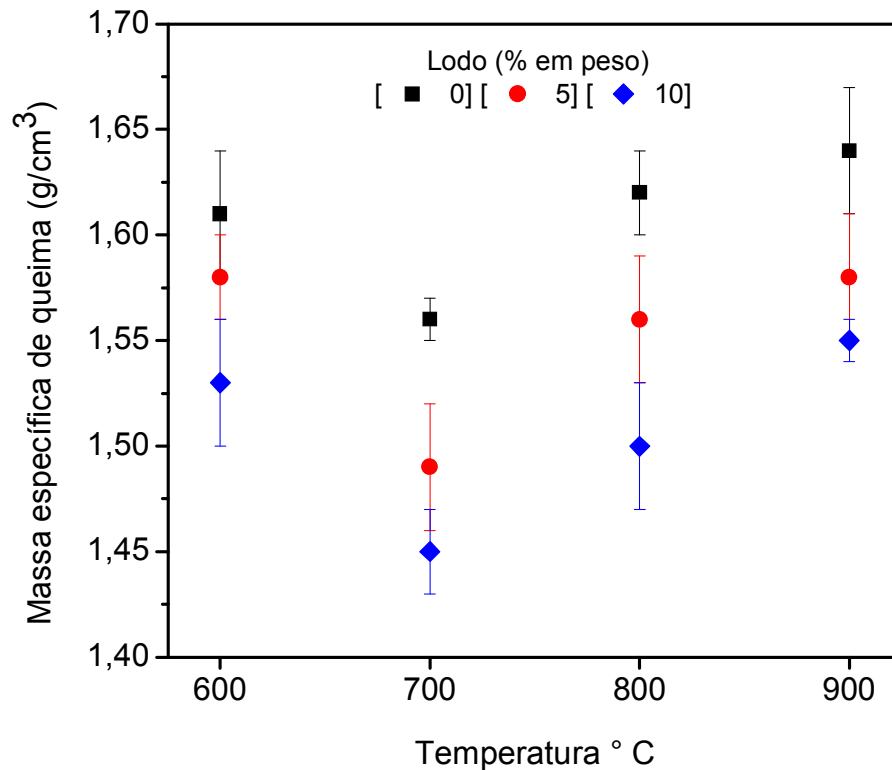


Figura 29 – Massa específica de queima em função da adição de lodo e da temperatura de queima.

5.3.3. Retração linear de queima

A Figura 30 mostra a retração linear das cerâmicas em função da temperatura de queima. É possível observar que nas temperaturas de 600 e 700 °C a variação não se mostrou tão significativa. No entanto, a partir de 700 °C o aumento da retração é mais evidenciado. Esse fato também pode ser explicado pelos mecanismos de sinterização, que foram mais expressivos em temperaturas superiores a 700 °C.

Observa-se ainda na Figura 30 que, em relação à incorporação do lodo, ocorreu um pequeno incremento da retração linear da cerâmica argilosa. Isto é atribuído, sobretudo à combustão da celulose.

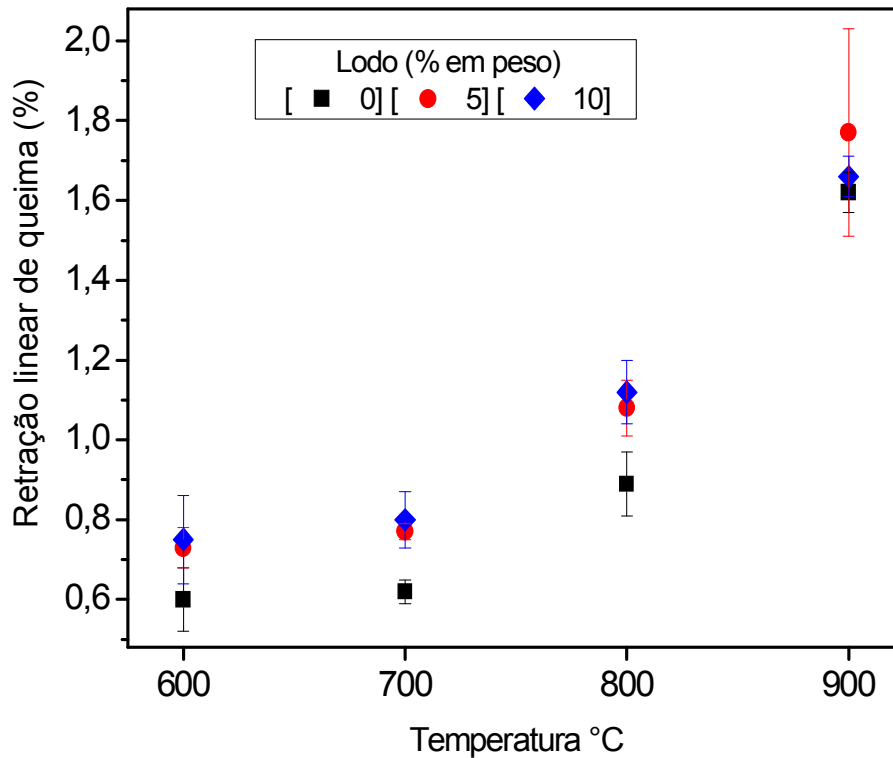


Figura 30 – Retração linear de queima em função da adição de lodo e da temperatura de queima.

5.3.4. Absorção de água

A Figura 31 apresenta a absorção de água em função da temperatura de queima das cerâmicas investigadas. Nota-se que com o aumento da temperatura de queima ocorre uma redução da absorção de água em todas as cerâmicas. Observa-se também que a incorporação de lodo aumenta a absorção de água da cerâmica. Este aumento é de aproximadamente 24 % e de 19 %, para 10 % de lodo nas temperaturas de 600 e 900 °C, respectivamente.

Como a absorção de água é uma propriedade associada com a porosidade aberta do material, seu incremento em função da quantidade de lodo incorporado é atribuído à combustão da celulose e à decomposição da calcita. Esses dois fatores contribuem para aumentar, consideravelmente, a porosidade das cerâmicas **M5** e **M10**.

Mesmo na temperatura mais alta, 900 °C, não ocorre o fechamento dos poros o suficiente para permitir uma queda na absorção de água e enquadrar a cerâmica argilosa aos limites da norma, 22 % (ABNT NBR15270-1, 2005). Isto pode ser resolvido aumentando-se o grau de empacotamento a seco da cerâmica, reduzindo

a perda de massa durante a queima e ainda reformulando-a por meio da incorporação de fundentes. Os resultados mostram que a incorporação de lodo é bastante prejudicial à absorção de água.

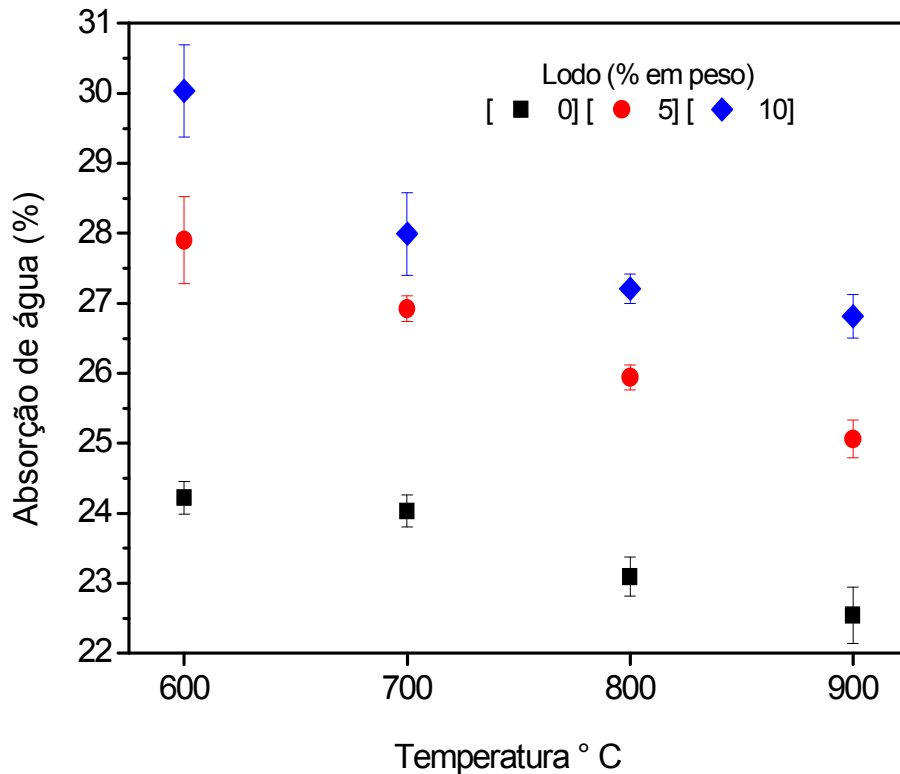


Figura 31 – Absorção de água em função da adição de lodo e da temperatura de queima.

5.3.5. Resistência de ruptura à flexão

A Figura 32 apresenta a tensão de ruptura à flexão das cerâmicas em função da temperatura de queima. É possível observar que de 600 °C para 700 °C ocorreu uma redução na tensão de ruptura à flexão das cerâmicas **M5** e **M10**. Isto também é devido à decomposição da calcita. A partir de 700 °C a tensão de ruptura à flexão aumentou consideravelmente para todas as cerâmicas. Este resultado é consequência dos mecanismos de sinterização, difusão no estado sólido e formação de fase líquida, que possibilitam a consolidação das partículas.

Outro resultado importante apresentado na Figura 32 é que a incorporação de lodo reduziu a resistência mecânica da cerâmica argilosa, a exceção para 10 % de incorporação na temperatura de 900 °C. Também é observado que para 10 % de lodo incorporado, a resistência mecânica da cerâmica é maior do que para 5 % de incorporação. A explicação para isto pode ser o efeito do calor gerado no interior da

cerâmica pela combustão da celulose, propiciando uma melhor coesão das partículas, embora na superfície a porosidade aberta tendo valor mais elevado.

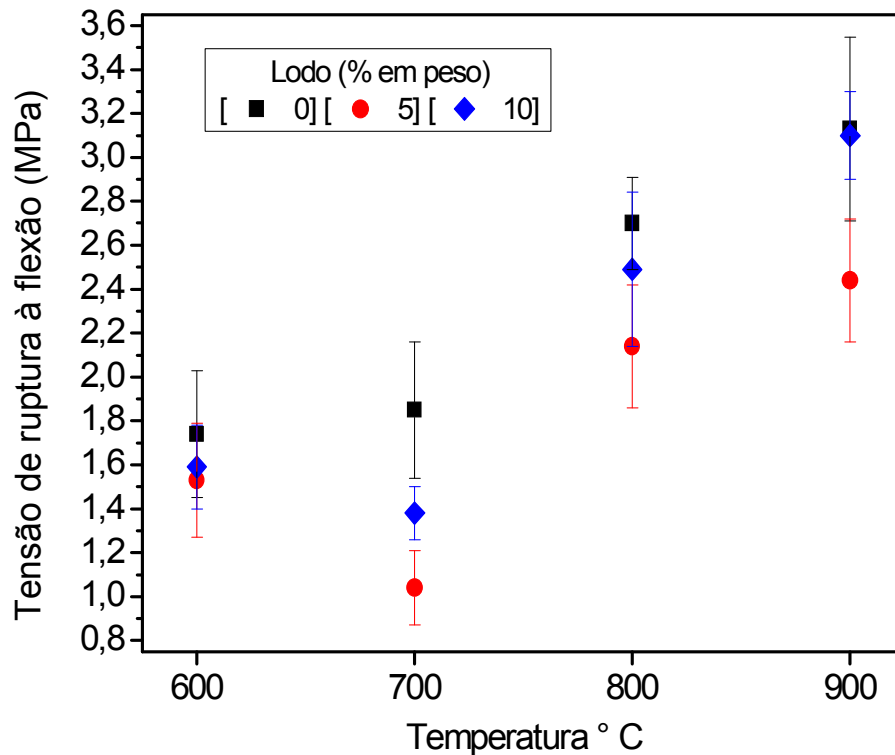


Figura 32 – Tensão de ruptura à flexão em função da adição de lodo e da temperatura de queima.

5.4. Avaliação microestrutural

5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica queimada

As Figuras 33 a 36 mostram as micrografias obtidas por MEV da superfície das cerâmicas queimadas, **M0** e **M10** em temperaturas de 600 e 900 °C respectivamente. É possível observar que as cerâmicas **M10**, Figuras 35 e 36, apresentam uma textura mais rugosa e com significativa porosidade, em comparação com as cerâmicas **M0**, Figuras 33 e 34. Isto é devido à presença do lodo incorporado na cerâmica, que dificulta o empacotamento das partículas e libera CO₂ durante a etapa de queima, dando um aspecto mais rugoso à superfície da cerâmica. Essas características adquiridas pela cerâmica na queima favorecem a porosidade aberta e conseqüentemente o aumento da absorção de água, que é prejudicial à mesma.

Observa-se ainda, nas Figuras 33 e 34, a presença de partículas de quartzo com tamanhos de aproximadamente $43\ \mu\text{m}$. Durante a queima o quartzo sofre transformação alotrópica da fase α para a fase β e se expande volumetricamente, promovendo com isso a formação de trincas ao seu redor. Este tipo de transformação está bastante evidenciado na Figura 34, que apresenta trincas na matriz, nas regiões próximas às partículas de quartzo.

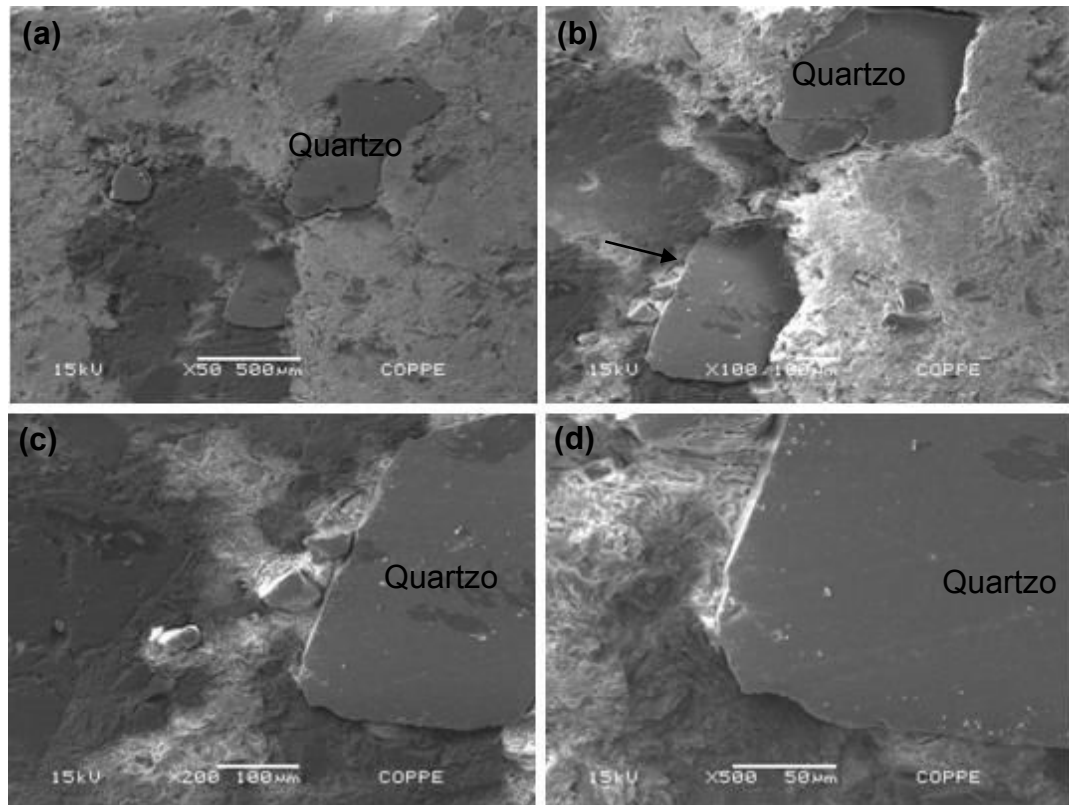


Figura 33 – Cerâmica **M0** queimada a $600\ ^\circ\text{C}$ (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.

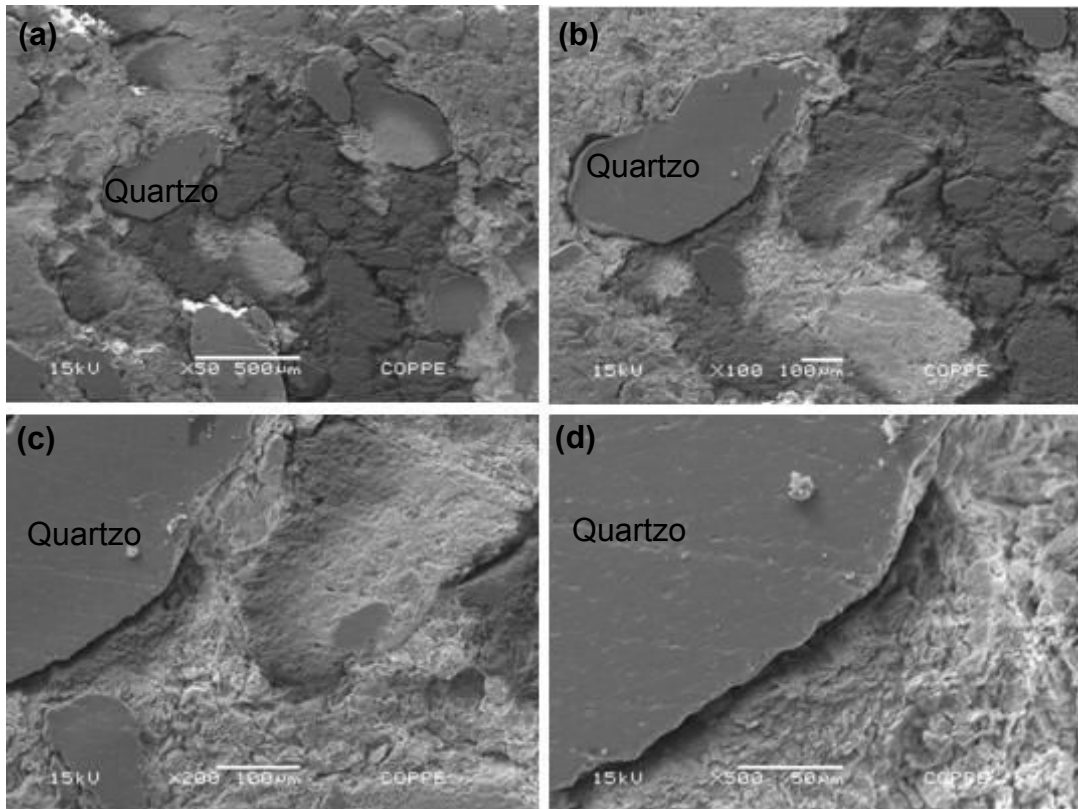


Figura 34 – Cerâmica **M0** queimada a 900 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.

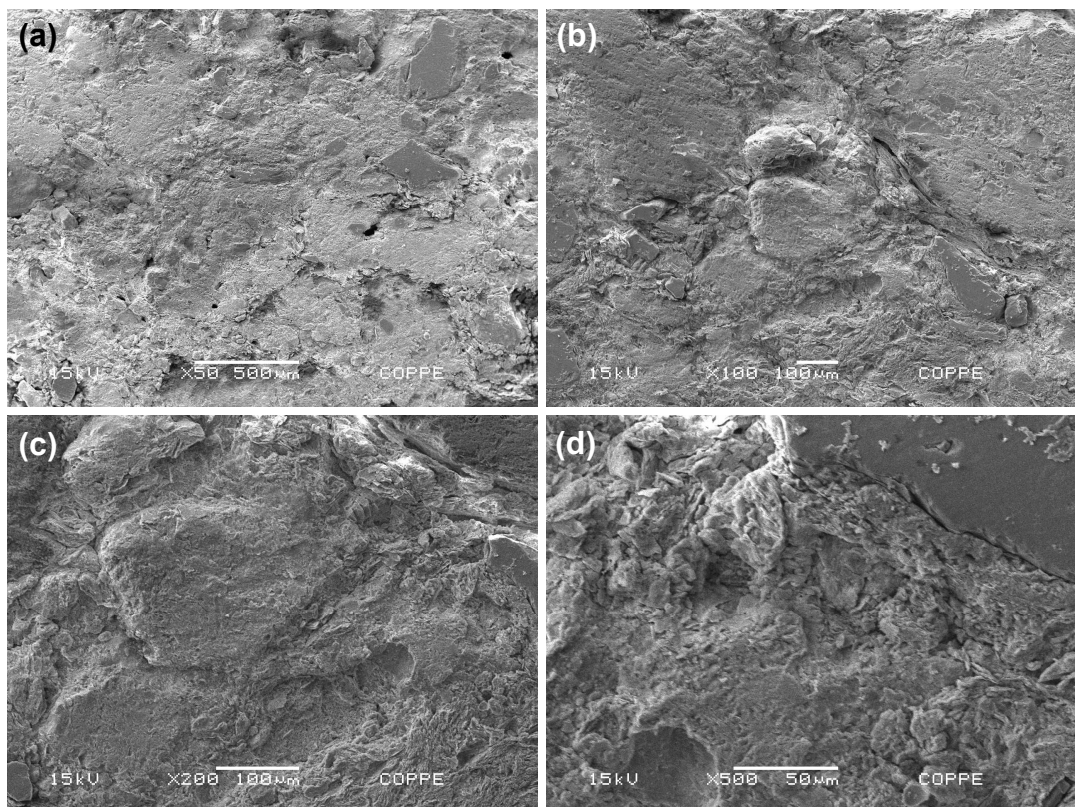


Figura 35 – Cerâmica **M10** queimada a 600 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.

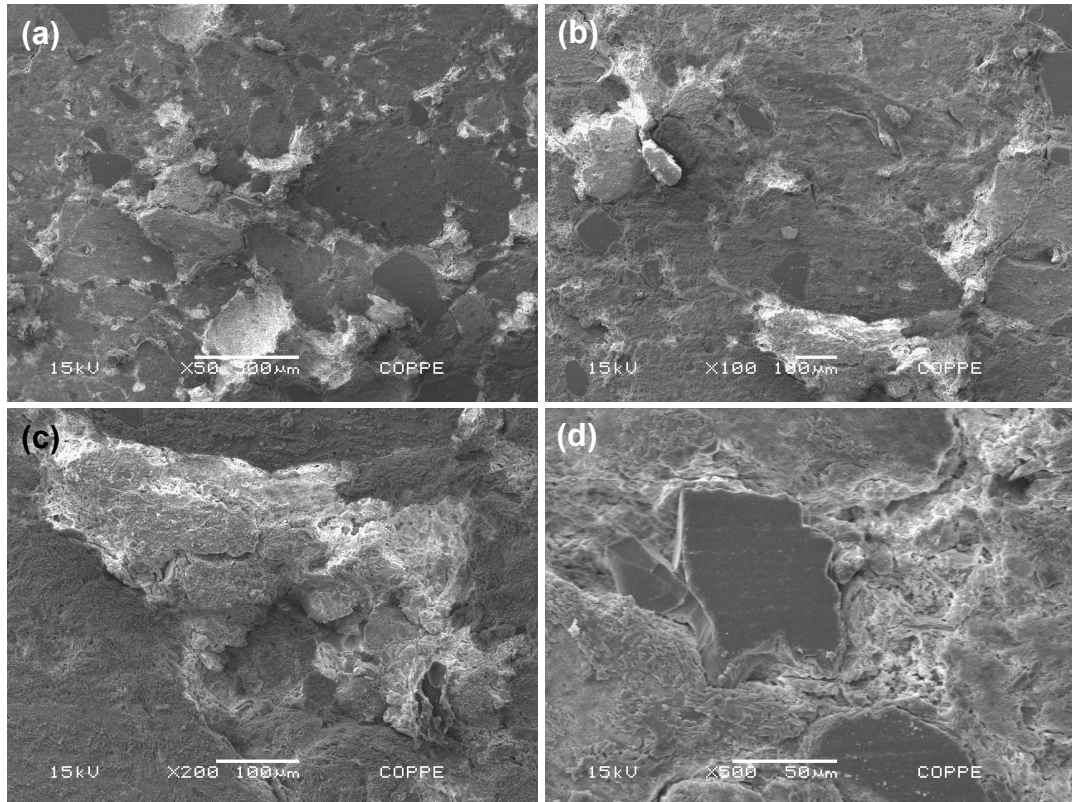


Figura 36 – Cerâmica **M10** queimada a 900 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x.

As Figuras 37 e 38 mostram micrografias de MEV da superfície da cerâmica **M10**, queimada a 600 e 900 °C respectivamente, bem como análise pontual com microsonda eletrônica em dois locais distintos. É possível observar uma fase originada durante a queima do lodo, ponto 1 e ponto 2, circundada pela matriz de aluminossilicato, ponto 2 e ponto 1 nas Figuras 37 e 38 respectivamente. As fases observadas possivelmente são a portlandita e o silicato de cálcio, como mostrado no difratograma de raios-X de queima, ver Figura 39(c) e 39(d). Ambas as fases são consideradas deletérias para a cerâmica, pois se hidratam facilmente contribuindo para o aumento da porosidade.

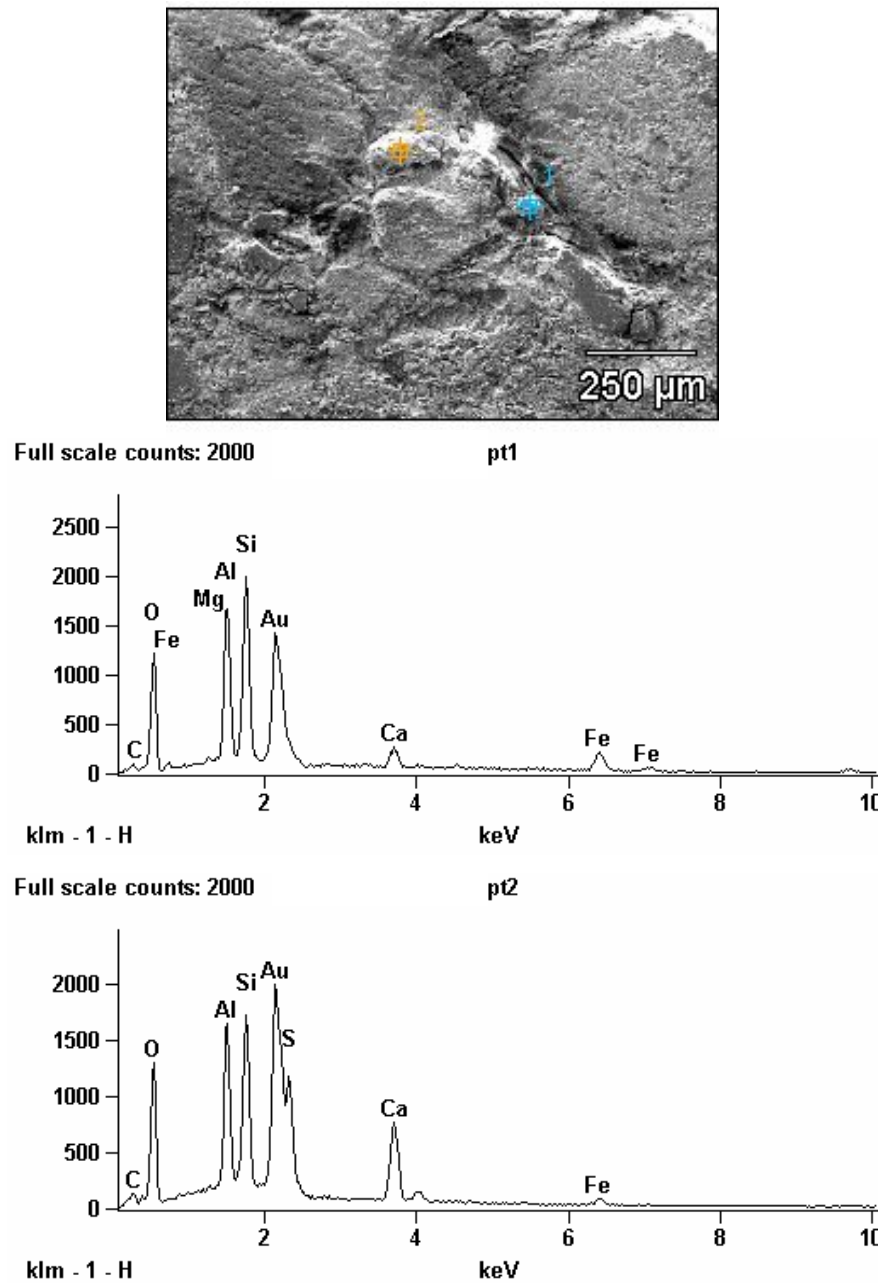


Figura 37 – Micrografia de MEV da superfície da cerâmica **M10**, queimada a 600 °C, bem como os espectros dos pontos 1 e 2.

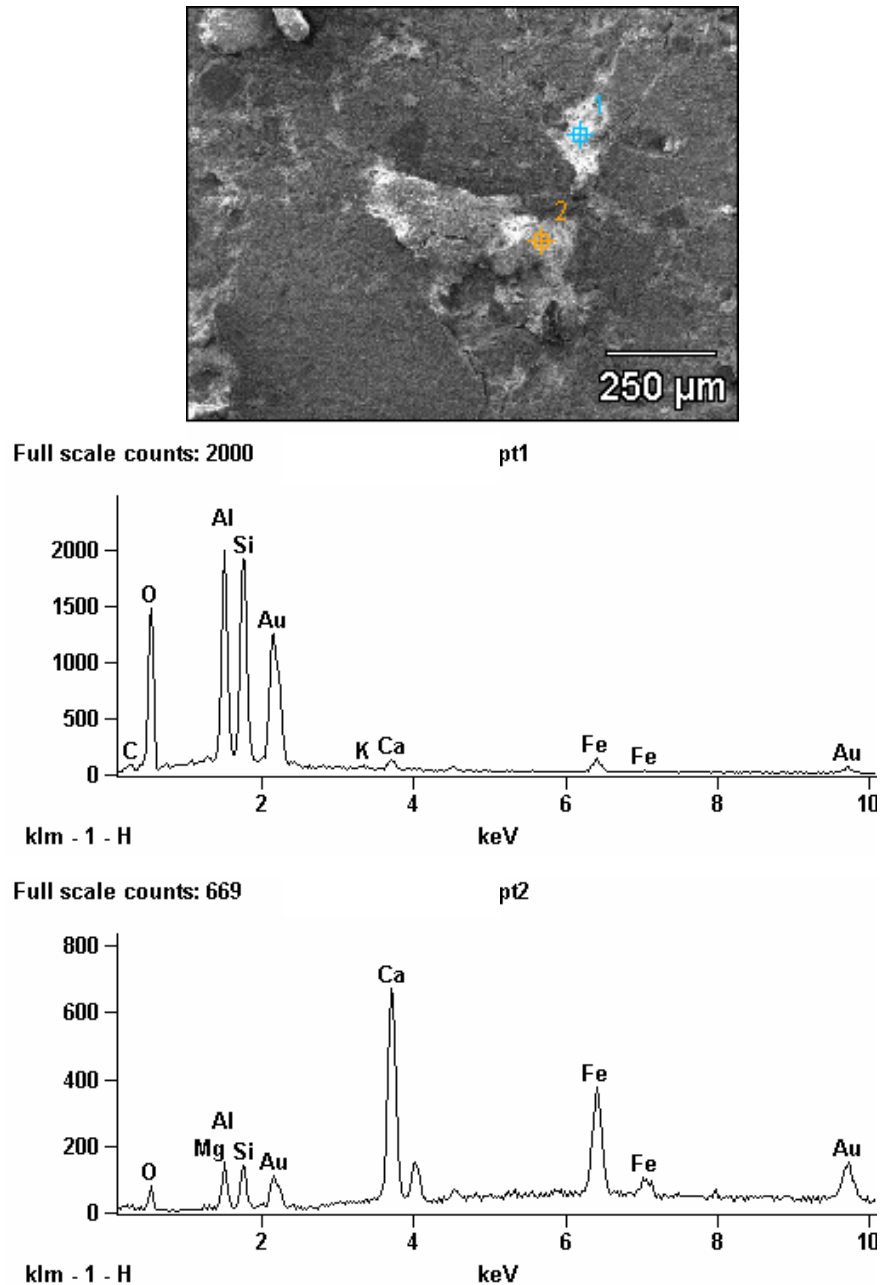


Figura 38 – Micrografia de MEV da superfície da cerâmica **M10**, queimada a 900 °C, bem como os espectros dos pontos 1 e 2.

5.4.2. Difração de raios-X da cerâmica queimada

A Figura 39 mostra os difratogramas de raios-X das cerâmicas **M0** e **M10** queimadas nas temperaturas de 600, 900 °C. Observa-se, em todas as cerâmicas, a presença de três fases cristalinas: a mica muscovita, o quartzo e a microclina. A mica, a microclina e o quartzo são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural, portanto presentes em todas as cerâmicas.

Nas cerâmicas **M10** aparecem fases como: a calcita, a portlandita e o silicato de cálcio. Ambas as fases são provenientes do lodo. A calcita faz parte da constituição mineralógica do lodo, já a portlandita e o silicato de cálcio são produtos da decomposição da calcita durante a etapa de queima da cerâmica incorporada.

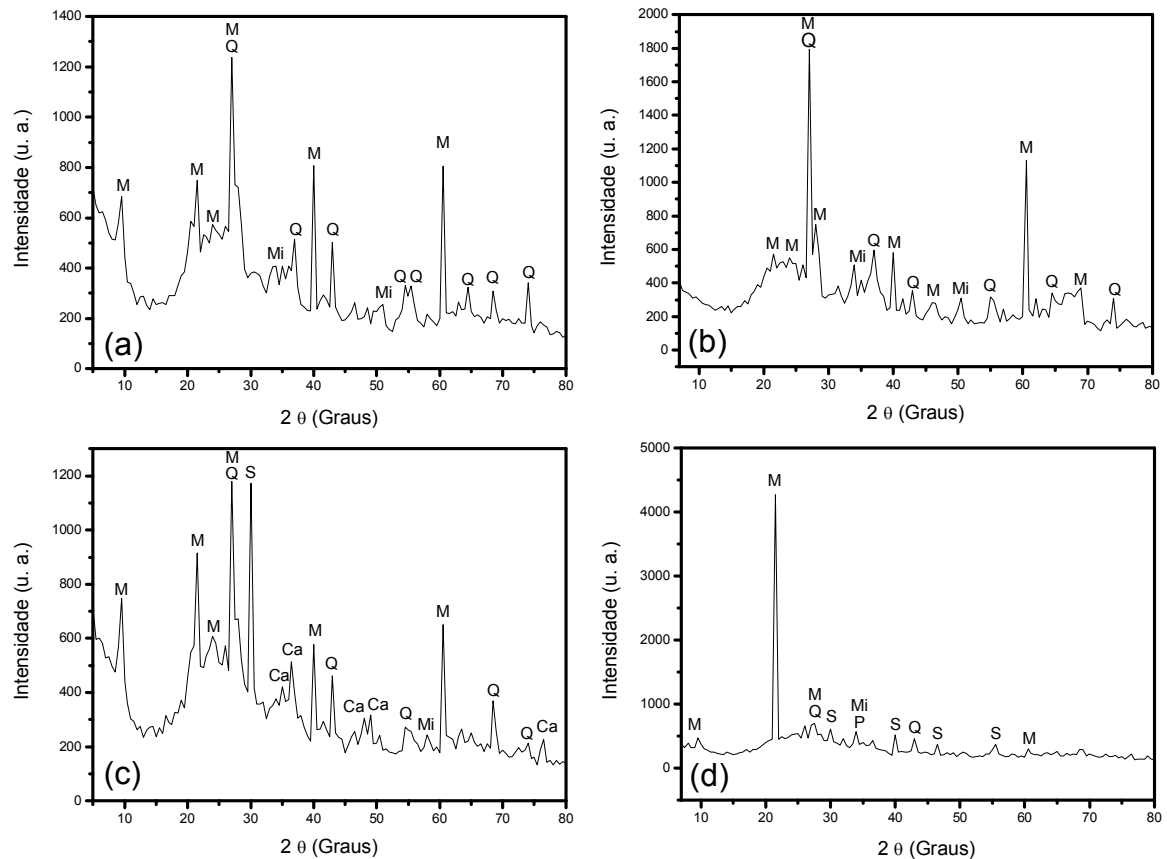


Figura 39 – Difratomogramas de raios-X das cerâmicas queimadas. (a) **M0** a 600 °C e (b) a 900 °C; (c) **M10** a 600 °C e (d) a 900 °C. M = mica muscovita; Mi = microclina; Q = quartzo; Ca = calcita; P = portlandita; S = silicato de cálcio.

5.4.3. Microscopia ótica da cerâmica queimada

A seguir são apresentadas micrografias, obtidas por MO, da superfície dos corpos de prova correspondentes às composições **M0** e **M10** queimadas nas temperaturas de 600 e 900 °C. Por meio da microscopia ótica foi possível visualizar de forma bem nítida o efeito da incorporação do resíduo na microestrutura da cerâmica. Além disso, foi possível observar fases residuais como partículas de quartzo, além de porosidade e trincas.

A Figura 40 apresenta micrografias da cerâmica **M0** queimada a 600 °C. Nesta temperatura a fase predominante da cerâmica é amorfa constituída da metacaulinita, proveniente da perda de hidroxilas da caulinita. De acordo com o

difratograma de raios-X, Figura 39, as fases cristalinas presentes são quartzo e mineral micáceo. O mineral micáceo está identificado com círculo preto, Figura 40(a). Já as partículas de quartzo são facilmente visualizadas na Figura 40(b) de acordo com as setas.

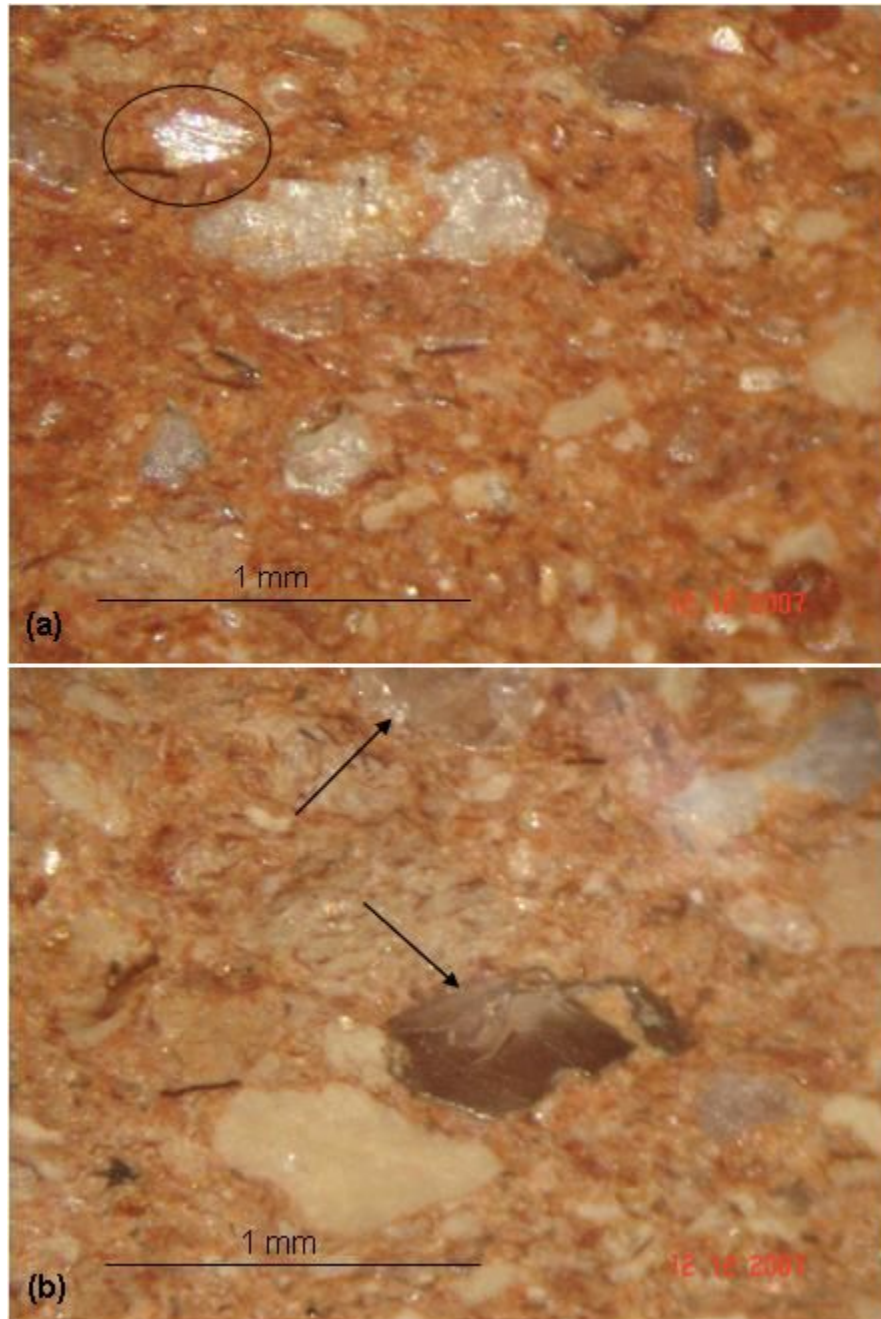


Figura 40 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica **M0** queimada a 600 °C.

Na Figura 41, cerâmica **M0** queimada a temperatura de 900 °C. São observadas partículas pretas, associadas ao mineral micáceo biotita, circulado em preto e grãos de quartzo de tamanho relativamente grande, ao redor de 700 – 800 μm , conforme indicam as setas. Observam-se ainda na Figura 41(a)

trincas, circuladas em azul, que possivelmente estão associadas ao baixo grau de empacotamento da cerâmica, ou seja, porosidade inerente ao processamento.

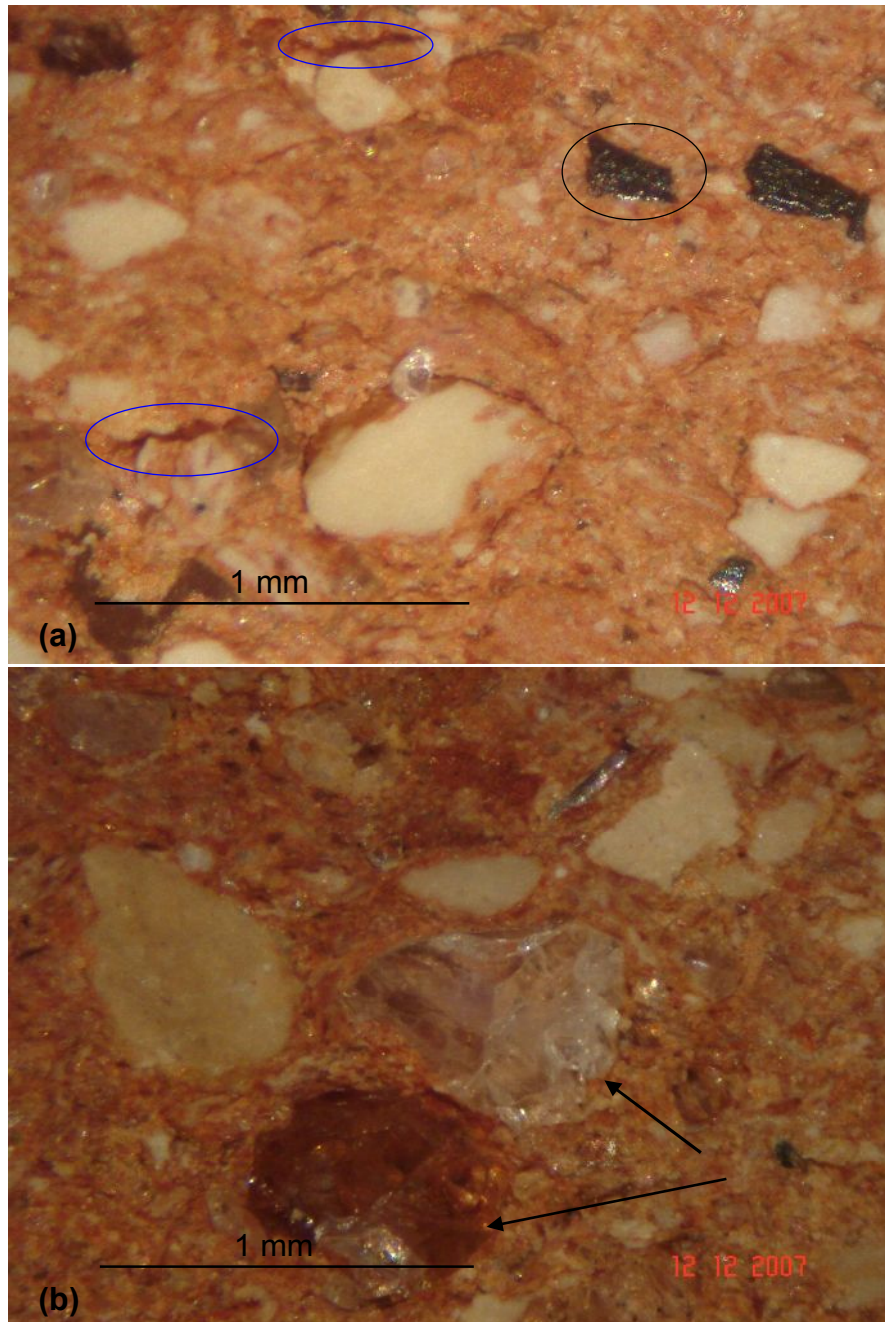


Figura 41 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica **M0** queimada a 900 °C.

As Figuras 42 e 43 apresentam as micrografias correspondentes à cerâmica **M10** queimada a temperaturas de 600 e 900 °C, respectivamente. A incorporação do lodo acarretou o aparecimento de uma fase branca, circulada em branco, na cerâmica. Esta fase, representada por círculos brancos na Figura 42, possivelmente corresponde ao carbonato de cálcio, CaCO_3 , proveniente do lodo. Já na cerâmica queimada a 900 °C, Figura 43, esta fase pode estar associada ao silicato de cálcio,

Ca_2SiO_4 , a portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o óxido de cálcio, CaO , conforme mostrado na Figura 21. O aparecimento destas fases ocorre, pois nesta temperatura, o carbonato de cálcio já se decompôs.

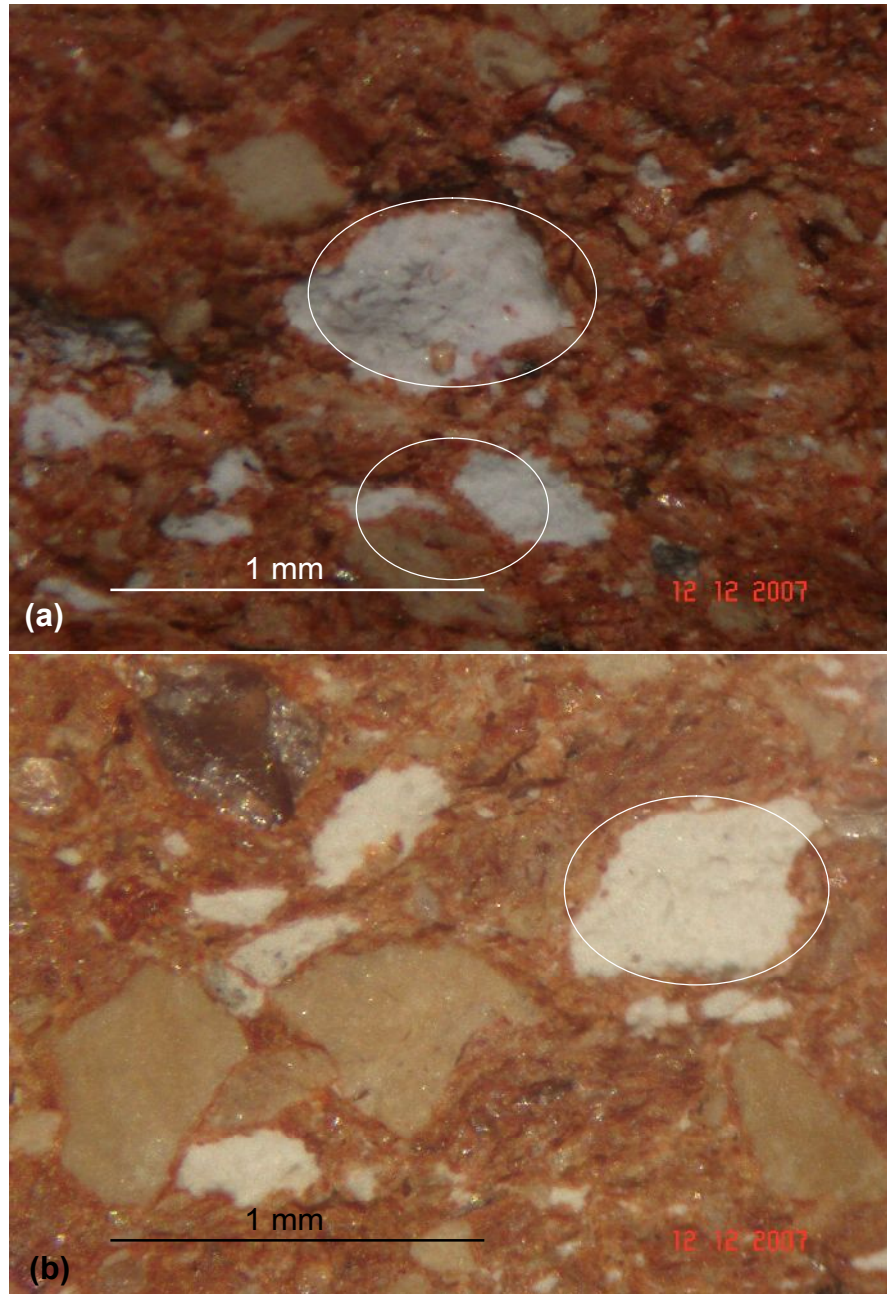


Figura 42 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica **M10** queimadas a 600 °C.

Nota-se nas Figuras 42(a) e 43 que estas cerâmicas apresentam uma superfície mais rugosa e com mais porosidade em comparação com a cerâmica **M0**. Isto é devido à combustão da celulose do lodo e à eliminação de CO_2 proveniente da decomposição da calcita.

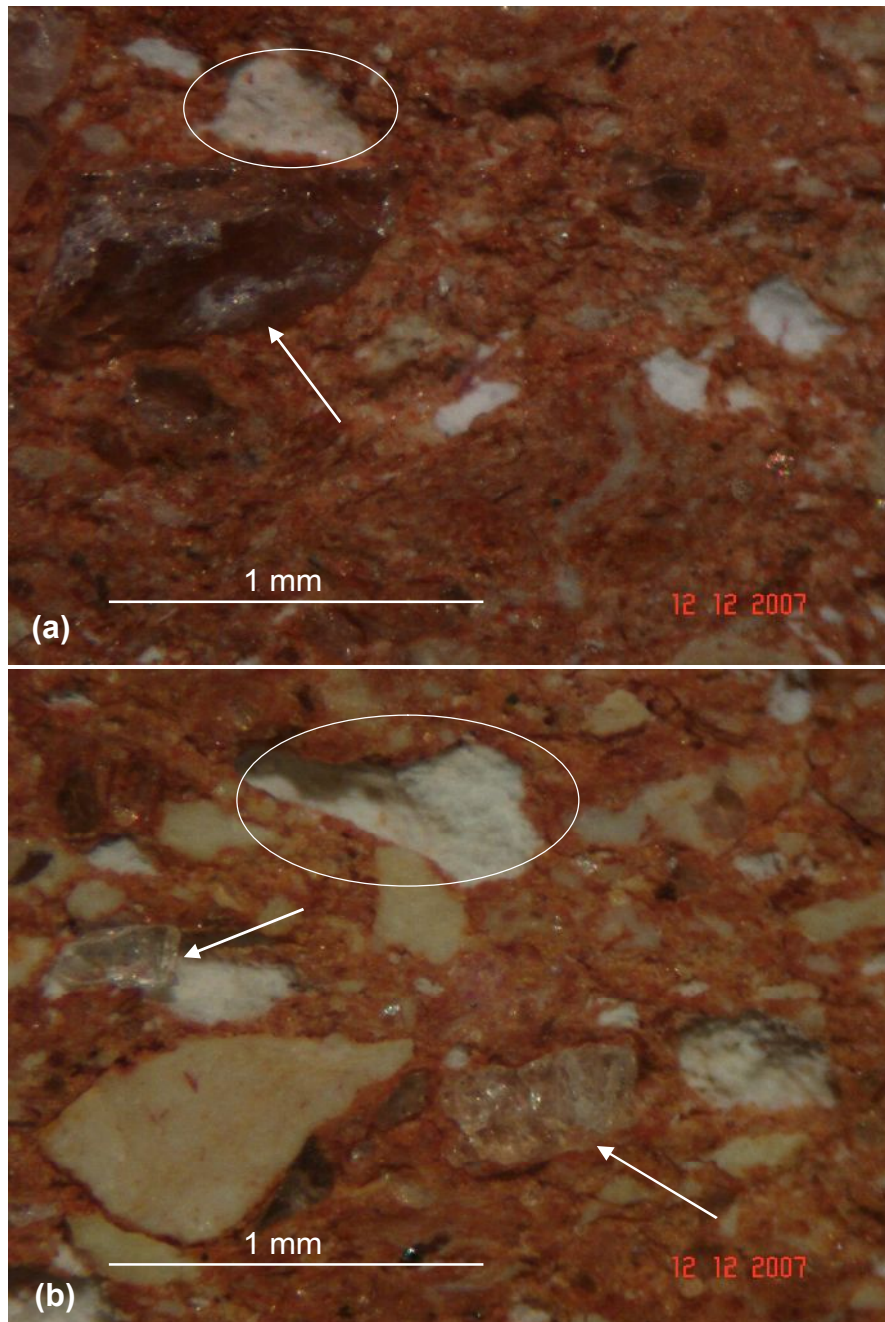


Figura 43 – Micrografias obtidas por MO da cerâmica **M10** queimadas a 900 °C.

II. Teste Industrial

5.5. Incorporação do lodo em escala industrial – M10

A Figura 44 mostra os blocos de vedação confeccionados sem lodo à esquerda e com lodo à direita. É possível observar que a peça com lodo apresenta

rebarbas na sua superfície de corte após a conformação. Isto é atribuído às fibras de celulose que dificultam o corte das peças e piora ligeiramente o seu acabamento.

Na Figura 45 pode ser observada a cerâmica incorporada mostrando o lodo, indicado por seta, relativamente bem distribuído na massa argilosa.



Figura 44 – Blocos de vedação conformados.

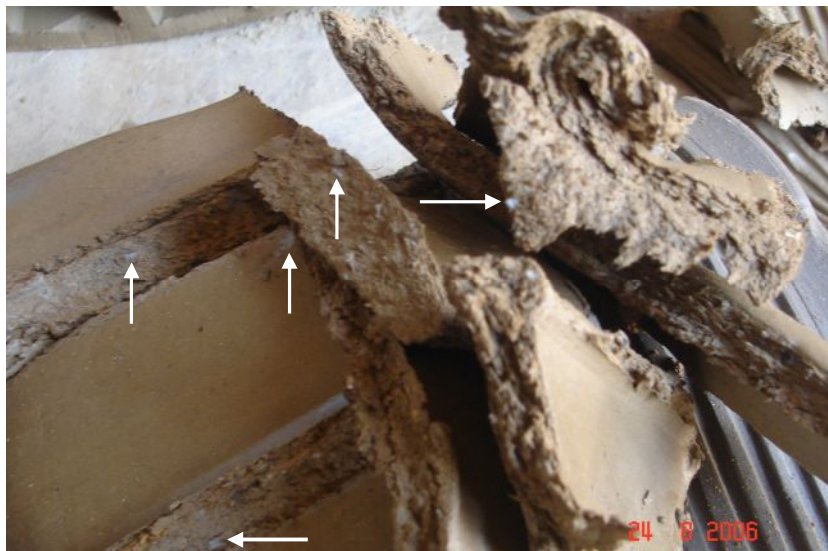


Figura 45 – Detalhe dos blocos de vedação com lodo incorporado.

As Figuras 46 e 47 mostram os blocos de vedação após a queima com e sem o lodo. Observam-se em detalhe na Figura 44 pontos brancos que são atribuídos às fases de Ca.

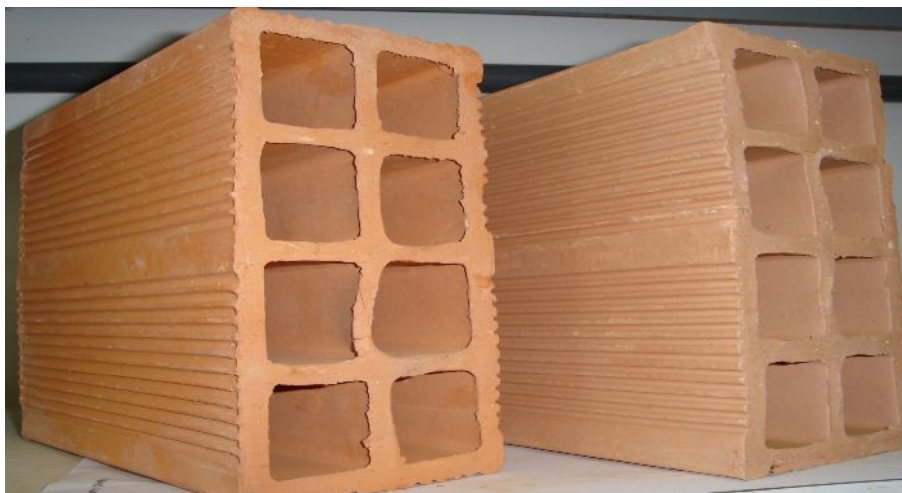


Figura 46 – Blocos de vedação à esquerda sem lodo e à direita com lodo.

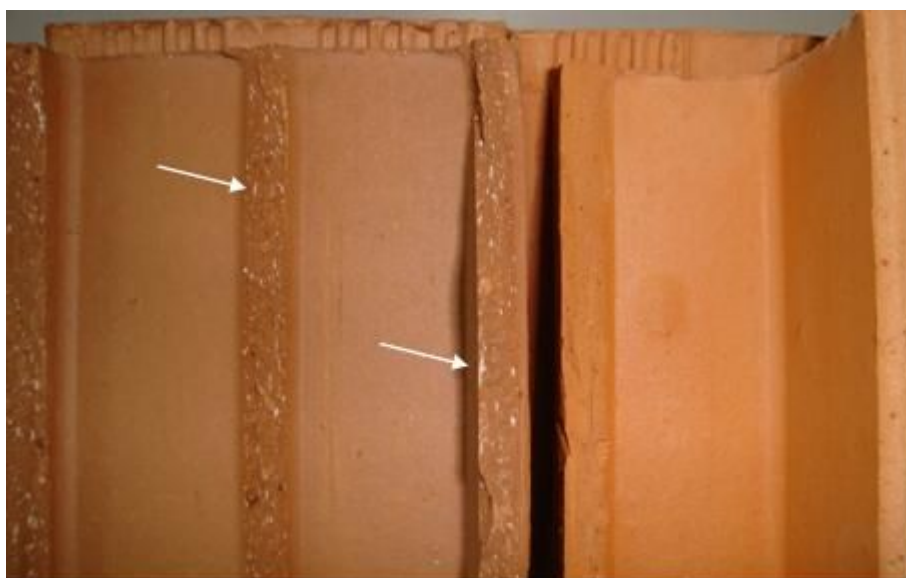


Figura 47 – Blocos de vedação à esquerda com lodo e à direita sem lodo.

5.5.2. Absorção de água e resistência à compressão

A Tabela 20 apresenta os valores da absorção de água e da resistência à compressão de blocos de vedação obtidos a partir da formulação **M10**. Os valores estabelecidos por norma técnica para a resistência à compressão e para a absorção de água são de $\geq 1,5$ MPa e ≤ 22 %, respectivamente (ABNT NBR15270-1, 2005). É possível observar na Tabela 19 que a resistência à compressão do bloco de vedação incorporado com lodo encontra-se 73,3 % acima do mínimo estabelecido por norma. Por outro lado, a absorção de água encontra-se 3,6 % acima do valor máximo permitido. Como a absorção de água é uma propriedade relacionada com a

porosidade aberta do material, sua adequação à norma pode ser obtida reduzindo-se a quantidade de lodo incorporado, alterando a composição da massa cerâmica ou ainda aumentando a temperatura de queima.

Tabela 20 – Propriedades físicas e mecânicas dos blocos de vedação, formulação **M10**.

Absorção de água (%)	22,8 ± 0,7
Resistência à compressão (MPa)	2,6 ± 0,8

Comparando o resultado da absorção de água da cerâmica **M10** do teste industrial, 22,8 %, com o teste laboratorial para a temperatura de queima de 800 °C, 24,5 %, nota-se uma diferença significativa. Isto pode ser atribuído à massa específica a seco da cerâmica elaborada no laboratório.

5.6. Avaliação ambiental da incorporação do lodo em massa cerâmica

5.6.1. Emissões atmosféricas

Na Tabela 21 são apresentados os resultados obtidos no monitoramento das emissões atmosféricas, realizada durante a etapa de queima em Fonte Estacionária – Chaminé do Forno Caieira Modificado da Cerâmica Sardinha LTDA de Campos dos Goytacazes-RJ. Durante a queima foi usado lenha como combustível que possui poder calorífico inferior de 2600 kcal/kg. A amostragem foi realizada em 3 períodos distintos nos dias 11, 12 de setembro de 2006. A fonte amostrada e seus respectivos furos de amostragens atendem às exigências das normas de amostragem de dutos e/ou fontes estacionárias (chaminés) aceitas pela ABNT NBR 10701/1989.

Diante dos resultados obtidos, observa-se que os parâmetros monitorados nos efluentes gasosos da chaminé, MP, SO₂ e NO_x, encontram-se dentro dos padrões legais estabelecidos pela legislação vigente – Resoluções CONAMA N° 316/02 e 008/90. A Resolução 008/90 do CONAMA estabeleceu padrões de emissão para dióxido de enxofre e material particulado, para fontes fixas cuja combustão seja realizada em caldeiras, geradores de vapor, centrais para geração de eletricidade, fornos, fornalhas, incineradores e etc.

Assim, as emissões atmosféricas liberadas durante a queima do material cerâmico incorporado com o lodo, não apresentaram concentrações significativas acima do que é permitido, portanto não comprometendo a qualidade do ar e não ocasionando efeitos nocivos ao meio ambiente e nem à saúde humana.

Tabela 21 – Monitoramento das emissões atmosféricas

Parâmetro	Resultado (mg/Nm³)	CONAMA Nº 316	Resultado (g/1 x 10⁶ kcal)	CONAMA Nº 008
MP	55,7	70	100,07	350
SO ₂	0,96	280	2,02	5000
NO _x	32,79	570	0,03 kg/h	–

5.6.2. Ensaio de solubilização

O teste de solubilização foi realizado com as peças confeccionadas em escala industrial, que tinham em sua composição aproximadamente 10 % de lodo, conforme resultados mostrados na Tabela 22.

A análise dos resultados mostra que os parâmetros analisados não ultrapassam os limites máximos permitidos pela norma (Anexo G ABNT NBR 10004/2004), se enquadrando como resíduo não perigoso classe II B inerte.

O lodo classificado como resíduo não perigoso classe II A não-inerte, após queima juntamente com a cerâmica, visto futuramente como resíduo, não causará risco ao meio ambiente. A sua disposição não será problemática quanto ao seu estado, pois com a inertização de seus constituintes, durante a queima, ele perdeu as características de biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água, passando a classe II B inerte.

Tabela 22 – Parâmetros investigados no extrato solubilizado da cerâmica incorporada com o lodo

Parâmetro	Resultado (mg/L)	LMP, NBR 10004 (mg/L)
Alumínio	0,189	0,2
Cádmio	< 0,004	0,005
Chumbo	< 0,002	0,01
Cromo total	0,050	0,05
Ferro	0,175	0,3
Manganês	0,012	0,1
Zinco	< 0,004	5,0
Surfactantes	< 0,031	0,5
Cianeto	<0,005	0,07
Fluoreto	< 0,210	1,5

5.7. Avaliação econômica

5.7.1. Considerações iniciais

Para a avaliação econômica da incorporação do lodo em cerâmica vermelha temos como relevantes os dados apresentados na Tabela 23. É importante ressaltar que para a disposição do lodo da ETE em aterro industrial a indústria geradora do mesmo gasta em média R\$ 150,00 por tonelada disposta. Caso a indústria geradora, COPAPA – Companhia Paduana de Papéis, situada em Santo Antônio de Pádua – RJ, optar por enviar o lodo para uma indústria de cerâmica, situada no município de Campos dos Goytacazes – RJ, ela terá que arcar com o transporte até a indústria de cerâmica, este gasto gira em torno de R\$ 40,00/tonelada transportada. Além disso, a empresa geradora do lodo, em acordo firmado com a indústria de cerâmica, contribui com um benefício de R\$ 3,00/tonelada de lodo consumido pela incorporação do mesmo. Este acordo, feito entre as indústrias, é uma forma de incentivar a indústria de cerâmica a utilizar o lodo como matéria-prima alternativa em seu processo industrial.

Tabela 23 – Dados para cálculo de balanço econômico durante a queima de produtos cerâmicos

Considerações do forno	
Forno	Consumo específico (kcal/ton)
Garrafão	900000
Hoffmann	550000
Túnel	400000
Considerações da lenha	
Custo da lenha (m ³)	(R\$) 45,00
Custo da lenha (kg)	(R\$) 0,11
Poder calorífico (kcal/kg)	2600
Considerações do resíduo	
Poder calorífico (kcal/kg)	1000
Contribuição para a cerâmica/Ton	(R\$) 3,00

Durante a queima da cerâmica ocorre uma perda de massa de 10 a 12 %, portanto para a realização dos cálculos foi considerada uma quantidade de massa seca, antes da queima, de 1100 kg. A Tabela 24 apresenta os dados da incorporação do lodo em massa cerâmica argilosa.

Tabela 24 – Quantidade de lodo exigido para a incorporação em massa cerâmica argilosa para uma quantidade de massa seca de 1100 kg

% em peso	Quantidade de resíduo (kg)
5	55
10	110

5.7.2. Balanço econômico para o Forno Garrafão

5.7.2.1. Incorporação de 5 % em peso de resíduo

Para a produção de uma tonelada de produto usando lenha como combustível, o Forno Garrafão gasta em média:

$$\left(\frac{\text{Consumo específico do forno (kcal/Ton)}}{\text{Poder calorífico da lenha (kcal/kg)}} \right) = \left(\frac{900000}{2600} \right) \Rightarrow 346,2 \text{ kg de lenha a R\$ } 0,11/\text{kg, temos: } 346,2 \times 0,11 = \text{R\$ } 38,10$$

Com a incorporação de 5 % em peso de resíduo, tem-se uma redução no consumo de energia do forno de:

$$\begin{aligned} & (\text{Quantidade de resíduo (kg)}) \times (\text{Poder calorífico do resíduo (kcal/kg)}) \Rightarrow \\ & 55 \times 1000 = 55000 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Com este dado calculamos o percentual de energia economizado, durante a queima, que será de:

$$\left(\frac{\text{Calorias fonecida pelo resíduo (kcal)}}{\text{Consumo específico do forno (kcal)}} \right) \times 100 = \frac{55000}{900000} \times 100 = 6,11\%, \quad \text{o que}$$

equivale a uma redução de $\frac{6,11 \times 346,2}{100} = 21,15 \text{ kg de lenha, equivalente a}$

$21,15 \times 0,11 = \text{R\$ } 2,33$. Este resultado mostra que para cada tonelada de produto com 5 % em peso de Lodo, a economia ou redução do custo, é de R\$ 2,33 que

equivale a 6,11 % $\left(\left(\frac{2,33}{38,1} \right) \times 100 \right)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão de

peças/mês, sendo o peso de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto. A

economia com energia, para esta indústria, seria de R\$ 6990,00 (3000 x 2,33)

somada ao benefício que a indústria geradora do lodo pagará à indústria cerâmica

temos uma economia de R\$ 7440,00

$(3000 \times 2,33) + (\text{R\$ } 3,00/\text{Tonelada de resíduo incorporado} \times 3000 \times 0,05)$.

Entretanto, o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal. Isto mostra que a eficiência do forno garrafão é de cerca de 30,6 %. Considerando que todo o calor gerado pelo lodo de dentro da cerâmica seria aproveitado, a economia de lenha seria de:

$$\left(\frac{55000}{0,3} \right) = 183333,3 \text{ kcal} \Rightarrow \left(\frac{183333,3(\text{kcal})}{2600(\text{kcal/kg})} \right) = 70,5 \text{ kg} \times \text{R\$ } 0,11 = \text{R\$ } 7,75$$

por tonelada de produto. Este resultado mostra que para cada tonelada de produto com 5 % em peso de lodo, a redução do custo energético pode alcançar R\$ 7,75

que equivale a 20,34 % $\left(\left(\frac{7,75}{38,1} \right) \times 100 \right)$. Uma cerâmica com produção de 1,5 milhão

de peças/mês, sendo o peso de 2 kg/peça, produz 3000 toneladas/mês de produto.

A economia seria de R\$ 23700,00:

$(3000 \times 7,75) + (\text{R\$ } 3,00/\text{Tonelada de resíduo incorporado} \times 3000 \times 0,05)$.

A Tabela 25 apresenta os resultados dos cálculos para a incorporação de 5 e 10 % de lodo para uma produção de 3000 toneladas de produto.

Tabela 25 – Resultados do balanço energético das cerâmicas M5 e M10, considerando a produção de 3000 tonelada/mês de produto

	% em peso de lodo incorporado	
	5	10
Geração de energia (kcal)	550000	110000
Energia economizada (%)	6,11	12,2
Redução no consumo de lenha (kg)	21,15	42,24
Custo reduzido (R\$)	2,33	4,65
Economia equivalente a (%)	6,11	12,2
Economia para a indústria cerâmica (R\$)	7440,00	14850,00
Calor gerado pelo lodo de dentro da peça (kcal)*	183333,33	366666,66
Redução no consumo de lenha (kg)*	70,5	141,0
Custo reduzido (R\$)*	7,75	15,5
Economia equivalente a (%)*	20,3	40,6
Economia para a indústria cerâmica (R\$)*	23700,00	47400,00

* Valores considerando que o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal, e eficiência do forno garrafão de aproximadamente 30,6 %

5.7.3. Balanço econômico para o Forno Hoffmann e Forno Túnel

Seguindo o mesmo raciocínio usado no item 5.8.2.1. calcularam-se os dados apresentados na Tabela 26 usando um forno Hoffmann e na Tabela 27 para o forno Túnel.

Tabela 26 – Resultados do balanço energético das cerâmicas **M5** e **M10** para a produção de 3000 tonelada/mês de produto para forno Hoffmann

	% em peso de lodo incorporado	
	5	10
Calor gerado pelo lodo de dentro da peça (kcal)*	110000,0	220000,0
Redução no consumo de lenha (kg)*	42,3	84,6
Custo reduzido (R\$)*	4,65	9,3
Economia equivalente a (%)*	12,2	24,4
Economia para a indústria cerâmica (R\$)*	14400,00	28800,00

* Valores considerando que o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal, e eficiência do forno garrafão cerca de 50 %

Tabela 27 – Resultados do balanço energético das cerâmicas **M5** e **M10** para a produção de 3000 tonelada/mês de produto para forno Túnel

	% em peso de lodo incorporado	
	5	10
Calor gerado pelo lodo de dentro da peça (kcal)*	83333,3	166666,67
Redução no consumo de lenha (kg)*	32,1	64,1
Custo reduzido (R\$)*	3,53	7,1
Economia equivalente a (%)*	9,3	18,6
Economia para a indústria cerâmica (R\$)*	11040,00	22200,00

* Valores considerando que o calor teórico requerido para queimar 1 kg de argila é de 265 kcal, e eficiência do forno garrafão de aproximadamente 66 %

A Tabela 28 apresenta o resumo dos resultados obtidos utilizando os três fornos para a queima da cerâmica. É possível observar que a incorporação do lodo em cerâmica argilosa obteve resultados bastante atrativos em relação à economia de energia. Promovendo contribuição tanto para a indústria geradora do lodo, que não vai ter problemas com a destinação final do mesmo, quanto para a indústria de cerâmica, que ao incorporar o lodo, obtém reduções significativas com gastos de energia.

Tabela 28 – Resumos dos resultados para a produção de 3000 toneladas/mês de produtos

Economia para a indústria cerâmica (R\$)			
Quantidade de lodo incorporada à massa argilosa (% em peso)	Forno Garrafão	Forno Hoffmann	Forno Túnel
5	23700,00	14400,00	11040,00
10	47400,00	28800,00	22200,00

5.8. Considerações finais

Como considerações finais pode-se afirmar que a cerâmica vermelha se constitui como uma alternativa ambientalmente adequada para a disposição final do lodo. A alternativa de disposição do lodo em aterro industrial é mais onerosa que a disponibilidade às indústrias cerâmicas de Campos dos Goytacazes. Além disso, a incorporação do lodo em cerâmica vermelha não gera problemas de emissões atmosféricas que ultrapassem os padrões estabelecidos por norma e ainda promove a sua inertização.

O lodo traz ainda benefícios para a cerâmica com redução significativa de gasto energético. Por outro lado a incorporação de lodo aumenta demasiadamente a porosidade aberta da cerâmica, aumentando, conseqüentemente, a absorção de água. Para resolver este problema devem-se alterar parâmetros de processamento para permitir um maior grau de empacotamento a seco da cerâmica. Além de reformular a massa com redução de perda ao fogo e aumento na quantidade de fundentes.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se afirmar que a caracterização e a incorporação do lodo da indústria de papel reciclado em material cerâmico, nas condições descritas neste trabalho, permitiram as seguintes conclusões:

- Os ensaios de caracterização indicaram que o lodo é constituído predominantemente de celulose, calcita e caulinita, principais constituintes das aparas de papel. Este tipo de resíduo é classificado como resíduo combustível. A incorporação de 5 % em peso de lodo pode acarretar uma redução de gasto energético de até 20,34 %.
- Nos testes laboratoriais foi observado que o lodo incorporado acarreta incremento na porosidade da cerâmica argilosa. Para 5 e 10 % de incorporação, o incremento da absorção de água na cerâmica queimada a 700 °C, temperatura usual de queima de blocos de vedação em Campos dos Goytacazes, foi de 12 e 16,5 % respectivamente. Por outro lado, a cerâmica sem lodo também não alcançou o valor de absorção de água estabelecido em norma.
- No teste industrial foi observado que o lodo em estado úmido se comporta bem no processamento cerâmico, embora acarrete rugosidade na superfície de corte das paredes internas dos blocos de vedação. Esta rugosidade está associada às fibras de celulose que se prendem no cortador. Foi observado que a resistência à compressão dos blocos de vedação com o lodo atende a norma. Entretanto, a absorção de água encontra-se superior ao limite máximo estabelecido. Foi observado ainda que as partículas de portlandita e silicato de cálcio presentes nos blocos de vedação são de tamanhos relativamente pequenos e estão bem distribuídas na cerâmica não ocasionando o aparecimento de trincas.
- Os resultados da avaliação das emissões atmosféricas mostraram que os blocos de vedação incorporados com 10 % em peso de lodo apresentam os valores de MP, NO_x e SO₂ dentro dos limites estabelecidos por resoluções do CONAMA. Isto indica que o lodo não acarreta problemas atmosféricos quando reciclado em cerâmica vermelha.

- A investigação de elementos perigosos no extrato solubilizado dos blocos de vedação obteve resultados dentro dos padrões exigidos pela norma. Portanto o lodo classificado como resíduo não perigoso classe II B inerte, não resultará em prejuízos para o meio ambiente e nem à saúde humana.
- Por fim, os resultados indicam que é viável tecnicamente a destinação final do lodo em cerâmica vermelha. Entretanto, sugere-se incorporá-lo em quantidades ao redor de 5 % em peso para evitar um aumento demasiado da porosidade. Contudo há a necessidade de adequar propriedades tais como a absorção de água das cerâmicas aos padrões estabelecidos por norma.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a incorporação do mesmo lodo em outros tipos de argilas;
- Reformular a massa introduzindo fundentes;
- Realizar teste industrial variando a quantidade de lodo na massa argilosa, bem como variar a temperatura de queima;
- Investigar outros gases que podem ser liberados durante a etapa de queima do material, tais como: COV's, cloretos e fluoretos;
- Testar o processo de extrusão para a confecção dos corpos de prova;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ASTM C373-72 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products**. 1977a.

ABNT NBR 10007/2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT NBR 15270-1/2005. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT NBR 10004/2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT NBR 10702. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da massa molecular da base seca**. Rio de Janeiro, 1989.

ABNT NBR 7180 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de limites de plasticidade: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1984c.

ABNT NBR 10701. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de pontos de amostragem em dutos e chaminés de fontes estacionárias**. Rio de Janeiro, 1989.

ABNT NBR 6454. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do limite de liquidez: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1984.

ABNT NBR/MB-3080. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação da velocidade de vazão.** Rio de Janeiro, 1989.

ABNT NBR/MB-3081. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação da umidade.** Rio de Janeiro, 1989.

ABNT NBR/MB-3355. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Efluentes gasosos em dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação de material particulado.** Rio de Janeiro, 1989.

ABNT NBR 6508/1984. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 1984.

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

ABNT NBR 10006/2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

BELUZZO, L. **Gerenciamento de resíduos industriais-soluções para os problemas de contaminação do meio ambiente.** Curitiba, 1997, 18p.

BNDES – BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Relatório anual.** Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em janeiro 2007

BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Avaliação do setor de celulose e papel: Desempenho do setor em 2006 e projeção para 2007.** Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/economico.asp>> Acesso em: abril. 2006.

CAETANO, L. F.; GRAEFF, A. G.; GARCEZ, E. O.; BERNARDI, S. T.; SILVA FILHO, L. C. P. **Compósito de matriz cimentícia reforçada com fibras**. In: II Seminário de Patologia das Edificações – “Novos Materiais e Tecnologias Emergentes”. Porto Alegre, RS, 2004. 13p.

CAMPREGHER, N. **Estudo da viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico**. 73p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CARNEIRO, R. G.; SOUZA, A. J. de.; CAJAZEIRA, J. E. R., *et. al.* **A Melhoria do Desempenho Ambiental Decorrente da Avaliação de Aspectos e Impactos Ambientais Subsidiada pela Sociedade – Caso da Bahia Sul Celulose**. In: Congresso Anual de Celulose e Papel, 31. 1998, São Paulo. [*Anais ...*], São Paulo, 1998.

CARVALHO, A. G. M.; DO VALLE, C. F. **A compostagem como processo catalisador para a utilização dos resíduos de fábrica de celulose e papel**. In: Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel, ABTCP, 35. São Paulo, 2002, 9p.

CARVALHO, A. L.; MACHADO, A. T.; SOUZA, C. A. C.; CARDOSO, R. J. C.; VALENZUELA-DIAS, F. R. Determinação do desempenho da argamassa com adição do resíduo gerado da produção de polpa de celulose. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004. Porto Alegre, RS. **Anais**. Porto Alegre, 2004, 11p.

CASTANHO, C. G.; OLIVEIRA, R. C. **Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados**. In: Congresso Internacional de Celulose e Papel, ABTCP – TAPPI. São Paulo, 2000, 17p.

CETESB L9.228. COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL/SÃO PAULO. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação do dióxido de enxofre e de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre.** São Paulo, 1992.

CETESB L9.229. COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL/SÃO PAULO. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias: determinação de óxidos de nitrogênio.** São Paulo, 1992.

CONAMA 316. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.** Brasília, 2002.

CONAMA 008. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Limites máximos de emissões atmosféricas de fontes estacionárias.** Brasília, 1990.

CORAZZA, R. I. **Inovação tecnológica e demandas ambientais: notas sobre o caso da indústria brasileira de papel e celulose.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

COUTTS, R. S. P. **Wood fibre reinforced cement composites.** In: SWAMY, R.N. Natural fibre reinforced cement and concrete. Londres: Blackie and Son Ltd., 1988. p.158.

DA COSTA, A. S. V.; RIBEIRO, J. M. O.; GALVÃO, E. R.; LOVO, I. C.; F. JÚNIOR, F. J. **Efeito do resíduo de celulose incorporado ao solo no desenvolvimento das plantas de milho (*Zea mays*) e feijão (*Phaseolus vulgaris*).** In: Congresso Anual de Celulose e Papel, ABTCP. São Paulo, 2001, 12p.

D'ALMEIDA, M. L. O.; PHILIPP, P. **Celulose e papel – Tecnologia de fabricação do papel,** V. II, 2ª edição, editora IPT, 1988.

DE OLIVEIRA, G. E.; DE HOLANDA, J. N. F. Análise do impacto ambiental causado pela utilização de resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica,** 50, 2004. p 185–189.

DIAS, C. M. R.; JHON, V. M. Efeitos do envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico dos fibrocimentos. **Boletim Técnico, Série BT/PCC**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

DIAS, O. C. M.; PEREIRA, B. C. M.; DIAS, F. L. P.; VIRGÍNIO, F. J, **Manual de Impactos Ambientais**. Banco do Nordeste, Fortaleza 1999. p 175–176.

FARDIM, P. Papel e Química de Superfície – Parte I – A superfície da Fibra e a Química da Parte Úmida. **O Papel – Ano LXIII – nº 4**, 2002. p 97–107.

GEMELII, E.; CAMARGO, N. H. A.; BRESCANSIN, J. Evaluation of paper industry wastes in construction material applications. **Materials Research**. v.4, nº 4, p. 297–304. 2005

GIMENO, E. M.; LÓPEZ, I. C.; GASCH, G. M. **Cuestiones sobre medio ambiente para um técnico del sector cerámico**. 1ª edição, Castellón: Instituto de Tecnología cerámica – AICE, 1999, 292p.

GÖTTSCHING L.; PAKARINEN H. **Recycled fiber and deinking**, editora TAPPI, livro 7º, 2000.

GULLICHSEN, J.; FOGELBOLM, C. J. **Chemical pulping**, editora TAPPI Book 6 B. Helsinki, 1999.

HEREK, L. C. S.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G.; UEMURA, V. O.; PANCOTTE, L. P. Estudo da solidificação/estabilização do lodo da indústria têxtil em material cerâmico. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, nº 4, p. 41–46, julho/agosto. 2005.

IPEF. **Resíduos da indústria de papel podem ser reaproveitados na construção civil**. Publicação do Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais da Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Departamento de Ciências Florestais, maio/junho – 2000. p. 5.

LÉBEIS, V. D. L., **Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassas**. 96p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

LIMA, G.; BATISTA, A.; MALHERIROS, R.; LUCENA, J. C.; CUNHA, A.; PORTELA, C.; ALVES, R., **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização Indústria de Papel e Celulose**. Recife, 1998, 95p.

MAFRA, A. T. **Proposta de indicadores de desempenho para a indústria de cerâmica vermelha**. 126p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos agroindustriais**. Curso sobre Tratamento de resíduos agroindustriais para: Fundação Estadual do Meio Ambiente. Viçosa, 2005, 34p.

MENEZES, R. R.; NEVES G. A.; FERREIRA, H. C., O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v 6, n 2, 2002, p. 303–313.

MISAWA, C. **Aproveitamento de resíduos sólidos em fábrica de celulose e papel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2002.

MOTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n° 2, p. 28–39, março/abril. 2001.

MUÑOS, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incineradores de resíduo sólidos de Ribeirão Preto, SP: Uma avaliação dos níveis de metais pesados**. 131p. Dissertação de Doutorado. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP, 2002.

PAPE, L.; SARAIVA, F. **Setor de celulose e papel – visão panorâmica sobre momento e perspectivas**, Revista O Papel, abril de 2004, p.40–49.

PERECIN, L. Reciclar é preciso. **Revista O Papel**, outubro de 2005, p.56–58.

PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem: processo de baixo custo**. UFV/SLU/UNICEF, Belo Horizonte, 1996; 56p.

OLANDOSKI, D. P., **Resíduos: problemática e soluções**. 38p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.

OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. **Guia técnico da indústria de cerâmica branca e de revestimentos**. São Paulo – CETESB, 2006

OLIVEIRA, M. J. L. de; GHIRARDI, A. G. Comércio exterior e meio ambiente: o caso da Bahia Sul Celulose. **BAHIA ANÁLISES & DADOS**, v.10, nº 4, Salvador, 2001, p. 310–319.

ROCCA, A. C. C.; IACOVONE, A. M. M. B.; BARROTTI, A. J.; *et al.* **Resíduos sólidos industriais**. 234p. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, São Paulo, 1993.

RODRIGUES, C. M. **Efeito da aplicação de resíduo da indústria de papel e celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do *Pinus taeda* L.** 109p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

ROMA JÚNIOR, L. C., **Cobertura de fibrocimento e sistema de climatização: influência no desempenho de vitelos mestiços e da raça holandesa**. 82p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2004.

RUSSO, M. A. T.; **Tratamento de resíduos sólidos**. Apostila do curso de tratamento de resíduos da Faculdade de Ciência e Tecnologia do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra – Portugal, 2003,196p.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica. **Química Nova na Escola**, novembro de 2001, 7p.

SAVASTANO JÚNIOR, H., **Materiais à base de cimento reforçado com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo**. Dissertação (Livre docência). 144p. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibra de celulose**. 128p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SILVA, A. R. V., PAPAFAANURAKIS, D. F. G., SILVA, F. N., DANTAS, J., MACEDO, R. S. Utilização de rejeito de celulose e papel na confecção de blocos cerâmicos. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 50. 2006, Blumenau–SC. **Anais: Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2006. p.9.

SILVA, C. M.; PINHEIRO, R. M.; DOS SANTOS, J. A.; REZENDE, A. A. P. **Resíduos sólidos da Copapa**. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, 2006. 24p. (Relatório técnico).

SOUZA, C.M.S. **Aplicação direta do lodo da indústria de celulose e papel no solo**. 111p. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 1995.

SOUZA, R. L.; OLVEIRA, M. J. L. **Desempenho da indústria de papel e celulose de mercado: Brasil e Bahia – 1999/2001**. In: conjuntura e Planejamento. Universidade Federal da Bahia, 2001, p.19–29.

TOLONI, G. H. D. **Aspectos produtivos e análise do desempenho do fibrocimento sem amianto no desenvolvimento de tecnologia para telhas onduladas**. 129p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2006.

TOMAZETTI, R. R. **Análise da produção de cerâmica vermelha da região central do estado do Rio Grande do Sul.** 119p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; HENRIQUES, D. N.; PEITER, C. C.; CARVALHO, E. A.; MONTEIRO, S. N. Utilização de gnaisse fino em massa cerâmica para telhas. **Matéria**, Rio de Janeiro, v.11, n.3, 2006, p 211–216.

WENDER, A. A.; BALDO, B. B. O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico – Parte II. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, n.1-2, 1998, p.34–36.

Apêndice A – Gestão de resíduos sólidos

Segundo Russo (2003), a gestão dos resíduos sólidos pode ser definida como uma disciplina associada ao controle, produção, armazenamento, recolha, transferência e transporte, processamento, tratamento e destino final dos resíduos sólidos, de acordo com os melhores princípios de preservação da saúde pública, economia, engenharia, conservação dos recursos, estética e outros princípios ambientais. Deste modo, a gestão de resíduos envolve uma inter-relação entre aspectos administrativos, financeiros, legais, de planejamento e de engenharia, cujas soluções são interdisciplinares, envolvendo ciências e tecnologias provenientes da engenharia, economia, sociologia, geografia, planejamento regional, saúde pública, demografia, comunicações e conservação.

Para Lébeis (2003), a tendência para os próximos anos é que aumentem ainda mais os custos com o gerenciamento de resíduos, devido ao crescente controle exercido por setores organizados da sociedade e por órgãos oficiais, fazendo com que a demanda para novas soluções sejam incrementados.

Torna-se necessário, então, disseminar a conscientização, no sentido de modificar os atuais padrões de produção e consumo, reduzindo o consumo de matéria-prima, promovendo a eficiência dos processos industriais, e conseqüentemente minimizando a geração dos resíduos.

Apêndice B – Coleta, o transporte, e o armazenamento dos resíduos

As etapas de coleta, transporte e armazenamento são inerentes ao processo industrial, e constituem etapas que demandam controle minucioso, com o intuito de evitar problemas ambientais e acidentes de trabalho. De acordo com Rocca *et al.* (1993), devem ser considerados para estabelecimento dessas etapas o treinamento de pessoal, a segregação do resíduo, acondicionamento, transporte interno, armazenamento e procedimentos de emergência.

Na etapa de armazenamento dos resíduos devem ser usados recipientes adequados, específicos para cada resíduo, evitando a reação do resíduo com os componentes da embalagem e possíveis vazamentos. O treinamento dos funcionários é essencial para a adequada coleta e transporte, por isso devem ser

instruídos sobre a periculosidade do mesmo, bem como forma correta de manuseio e transporte, evitando contato com o resíduo e derramamento.

Apêndice C – Gestão integrada dos resíduos sólidos

A gestão integrada de resíduo tem como objetivo promover o gerenciamento adequado dos resíduos, investigando suas características e assim propor a melhor forma de serem gerenciados. Com o intuito de diminuir o volume de resíduos gerado, propor formas de aproveitamento e minimizar custos com tratamento e disposição final, beneficiando o gerador de resíduos e ao meio ambiente.

Apêndice C.1 – Redução na fonte geradora dos resíduos

A redução na fonte prevê a diminuição ou até a eliminação da geração de resíduos através de modificações no processo de fabricação de produtos, utilizando para isso desde técnicas consideradas simples até as de mais alta tecnologia envolvida.

Rocca *et al.* (1993), cita as medidas a serem adotadas para que se possa efetivar a redução na fonte geradora: alterações das matérias primas utilizadas, melhoramentos tecnológicos, alterações de procedimentos e práticas operacionais e redução das embalagens.

Essas medidas tomadas individualmente ou associadas podem levar a modificação do perfil do resíduo gerado, possibilitar grandes melhorias em relação ao produto, diminuição do volume gerado e às vezes até solucionar o problema de produção do resíduo.

Apêndice C.2 – Redução e reutilização dos resíduos

A minimização do resíduo é essencial para todo programa de gestão de resíduos sólidos. A proposição de ações que promovam a redução de resíduos gerados por processos ou produtos, e conseqüentemente, a quantidade de poluentes lançados ao meio ambiente, possibilitam a minimização dos resíduos.

Rocca *et al.* (1993), define a minimização de resíduos como uma estratégia importante no gerenciamento de resíduos e se baseia na adoção de técnicas que possibilitem a redução do volume e/ou toxicidade dos resíduos e, conseqüentemente, de sua carga poluidora.

Muitas vezes os resíduos gerados podem ser reutilizados dentro do próprio processo que o gerou, quando for possível tomar essa atitude, o volume de resíduo, antes gerado, pode cair consideravelmente, o que traz economia de matéria-prima e menos custos com o destino do resíduo.

A minimização é uma abordagem preventiva orientada para reduzir o volume e o impacto causado pelos resíduos em uma instalação através de ações de cunho técnico. Em casos excepcionais, pode-se eliminar completamente a geração do resíduo. Essa minimização tanto pode ser alcançada na fonte, evitando-se a formação de resíduos em sua origem, como através de reciclagem e de reaproveitamento interno, impedindo que o resíduo chegue a ser lançado ao meio ambiente (BELUZZO, 1997).

Apêndice C.3 – Reciclagem dos resíduos

De acordo com a definição adotada pela EPA, a agência ambiental norte-americana, reciclagem é a ação de coletar, reprocessar, comercializar e utilizar materiais antes considerados como lixo. Ou seja, é o reaproveitamento cíclico de matérias-primas de fácil purificação como, por exemplo, papel, vidro e alumínio.

A ação de reciclar permite devolver a origem, sob a forma de matérias-primas, aqueles materiais que não se degradam facilmente e que podem ser reprocessados, mantendo suas características básicas, sendo assim, sempre que possível os resíduos devem ser reciclados.

A reciclagem deve ser incentivada constantemente, pois muitos dos produtos residuais da atividade de certas indústrias ou outras fontes geradoras de resíduos podem ser reutilizados, recuperados ou usados como matéria prima para outras tipologias indústrias.

Para Olandoski (1998), a reciclagem é a solução mais indicada para materiais de fácil processamento e fácil comercialização que possam retornar ao mercado sob a forma de matérias-primas recicladas.

Em seu trabalho Russo (2003), lista uma série de vantagens decorrentes da reciclagem de resíduos:

- Minimização de resíduos para deposição final;
- aumento da flexibilidade dos aterros;
- melhoramento das condições de saúde;
- redução dos impactos ambientais;
- Economia de recursos naturais e energia.

Apêndice C.4 – Tratamento dos resíduos sólidos

Diante das características físicas e químicas dos resíduos, de seu potencial de reaproveitamento e reciclagem, podemos escolher o sistema de tratamento mais adequado e viável economicamente para efetivar os tratamentos.

As principais formas de reaproveitamento de acordo com Rocca *et al.* (1993) são:

1. Secagem e desidratação de lodo: consiste em um pré-tratamento para posterior destinação final do resíduo. Principais métodos: centrifugação, filtragem com filtro prensa, leitos de secagem;
2. Estabilização: consiste em um pré-tratamento através do qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas;
3. Solidificação: é uma forma de pré-tratamento que gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado, melhorando a integridade estrutural e as características físicas, facilitando o seu manuseio e transporte;
4. Incineração: é um método, considerado por alguns de disposição final, de tratamento que utiliza a decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de tornar um resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou ainda eliminá-lo;
5. Sistemas *Landfarming*: são sistemas de tratamento de resíduos que, através das propriedades físicas e químicas do solo, e da intensa atividade microbiana existente neste meio, promovem a biodegradação, a destoxificação, a transformação e a imobilização dos constituintes dos resíduos tratados, minimizando os riscos de contaminação ambiental;

6. Outros processos: oxidação, redução, neutralização, precipitação, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes, flotação, adsorção, osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração.

Apêndice C.5 – Destinação final dos resíduos

Quando a possibilidade de reciclagem e de reaproveitamento do resíduo na própria indústria ou em outra tipologia industrial for inexistente, deverá ser promovida a destinação adequada do mesmo. A destinação deve ser realizada de acordo com a classificação dos resíduos, para Rocca *et al.* (1993), a principal forma de destinação final para os resíduos sólidos são os aterros classe I e classe II. Caso o resíduo seja considerado perigoso deverá ser encaminhado ao aterro classe I, quando for considerado classe II deve ser encaminhado ao aterro classe II.