

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PISO CERÂMICO
VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA**

LARA PESSIN RODRIGUES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO - 2016

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PISO CERÂMICO
VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA**

LARA PESSIN RODRIGUES

"Tese de doutorado apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção de
título de Doutor em Engenharia e Ciência dos
Materiais".

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO - 2016

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PISO CERÂMICO
VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA**

LARA PESSIN RODRIGUES

"Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 12 de agosto de 2016.

Comissão Examinadora:

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (Ph.D., Ciências Técnicas) – UENF

Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D.Sc., Física) – UENF

Prof. Sidnei José Gomes Sousa (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – FAETEC

Prof. José Nilson França de Holanda (D.Sc., Engenharia de Materiais) – UENF

Orientador

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelas oportunidades que me proporcionaram ao longo de minha vida.

Ao Prof. José Nilson França de Holanda, pela orientação, confiança, dedicação, seriedade e incentivo durante a realização desse trabalho.

As Empresas Águas do Paraíba e Armil Mineração do Nordeste pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Aos professores Angelus, Sidnei e Roberto por aceitarem em fazer parte desta banca e por suas colaborações e conhecimento.

A todos os professores que passaram pela minha formação e dividiram seus conhecimentos comigo.

Aos secretários, técnicos e amigos do LAMAV e LECIV: Fabrício, Silvio, Guilherme, Carlan, Michel, Gabriel, Milton e Vanússia, que me ajudaram na realização dos ensaios para este trabalho.

A todos que me ajudaram direta e indiretamente no desenvolvimento desse trabalho.

Muito Obrigada.

Sumário

Lista de Figuras.....	IX
Lista de Tabelas.....	XV
Lista de Fórmulas.....	XVII
Resumo.....	XVIII
Abstract.....	XIX
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1. Aspectos gerais.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Justificativa.....	3
1.4. Ineditismo.....	3
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Cerâmica de revestimento.....	5
2.1.1. Características dos revestimentos cerâmicos.....	6
2.1.2. Piso cerâmico vitrificado.....	8
2.2. Matérias-primas utilizadas na fabricação de piso cerâmico vitrificado.....	9
2.2.1. Argila.....	10
2.2.2. Caulim.....	11
2.2.3. Feldspato.....	12
2.2.4. Quartzo.....	13
2.3. Etapas de fabricação de piso cerâmico vitrificado.....	14

2.3.1. Preparação das matérias-primas.....	15
2.3.2. Preparação das massas cerâmicas.....	16
2.3.3. Moagem.....	16
2.3.4. Conformação das massas cerâmicas.....	19
2.3.5. Secagem.....	20
2.3.6. Esmaltação e decoração.....	21
2.3.7. Sinterização.....	21
2.4. Estação de tratamento de água (ETA).....	24
2.5. Resíduos sólidos.....	25
2.6. Resíduo de estação de tratamento de água.....	25
2.7. Aplicações de resíduo de ETA em materiais cerâmicos.....	27
2.8. Aplicações de resíduos industriais em revestimento cerâmico.....	39
Capítulo 3. Materiais e Métodos.....	43
3.1. Matérias-primas.....	43
3.2. Metodologia.....	43
3.2.1. Beneficiamento das matérias-primas.....	43
3.2.2. Caracterização das matérias-primas.....	44
3.2.2.1. Análise mineralógica.....	44
3.2.2.2. Composição química.....	44
3.2.2.3. Análises térmicas (ATD/ATG).....	45
3.2.2.4. Análise granulométrica.....	45
3.2.2.5. Análise morfológica.....	45
3.2.2.6. Plasticidade.....	45

3.2.2.7. Avaliação ambiental do resíduo de ETA.....	46
3.2.3. Formulação e preparação das massas cerâmicas.....	46
3.2.4. Caracterizações das massas cerâmicas.....	47
3.2.4.1. Caracterização mineralógica.....	47
3.2.4.2. Caracterização química.....	47
3.2.4.3. Caracterização física.....	47
3.2.5. Preparação dos corpos cerâmicos.....	48
3.2.6. Secagem dos corpos cerâmicos.....	48
3.2.7. Caracterização física dos corpos cerâmicos após secagem.....	48
3.2.7.1. Retração linear de secagem.....	48
3.2.7.2. Massa específica bulk de secagem.....	49
3.2.8. Sinterização dos corpos cerâmicos.....	49
3.2.9. Caracterização física e mecânica dos corpos cerâmicos queimados.....	49
3.2.9.1. Retração linear de queima.....	50
3.2.9.2. Absorção de água.....	50
3.2.9.3. Massa específica aparente.....	50
3.2.9.4. Porosidade aparente.....	51
3.2.9.5. Tensão de ruptura à flexão.....	51
3.2.10. Caracterização microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos.....	51
Capítulo 4. Resultados e Discussão.....	53
4.1. Caracterização das matérias-primas.....	53
4.1.1. Análise mineralógica.....	53
4.1.2. Análise química.....	56

4.1.3. Análise granulométrica.....	58
4.1.4. Plasticidade.....	61
4.1.5. Análises térmicas.....	62
4.1.6. Análise morfológica.....	65
4.1.7. Avaliação ambiental do resíduo de ETA.....	68
4.2. Caracterização das massas cerâmicas.....	69
4.2.1. Análise mineralógica.....	69
4.2.2. Análise química.....	72
4.2.3. Caracterização física.....	73
4.2.3.1. Análise granulométrica.....	73
4.2.3.2. Plasticidade.....	76
4.2.3.3. Análise morfológica.....	77
4.2.3.4. Parâmetros tecnológicos.....	79
4.3. Propriedades tecnológicas dos pisos cerâmicos produzidos.....	80
4.3.1. Avaliação das propriedades tecnológicas após secagem.....	80
4.3.2. Avaliação das propriedades tecnológicas após sinterização.....	82
4.3.2.1. Retração linear de queima e absorção de água.....	82
4.3.2.2. Massa específica aparente.....	86
4.3.2.3. Porosidade aparente.....	87
4.3.2.4. Tensão de ruptura à flexão.....	88
4.3.3. Análise microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos sinterizados.....	90
4.3.3.1. Análise microestrutural.....	90
4.3.3.2. Análise de fases.....	103

4.4. Tonalidades dos Pisos Cerâmicos Produzidos.....	105
4.4.1. Análise das tonalidades dos corpos cerâmicos sinterizados.....	106
4.5. Classificação dos pisos cerâmicos vitrificados incorporados com resíduo de estação de tratamento de água.....	106
Capítulo 5. Conclusões e sugestões.....	109
5.1. Conclusões.....	109
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	111
Referências Bibliográficas.....	112

Lista de Figuras

Figura 2.1. Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico (ABC, 2013).....	15
Figura 2.2. Fluxograma do processo de granulação via seca (Sampaio <i>et. al.</i> , 2007).....	17
Figura 2.3. Figura de um atomizador spray dryer (Melchiades, 2011.....	18
Figura 2.4. Curvas de ATD e ATG de massa de piso cerâmico vitrificado (Romero <i>et al.</i> , 2005).....	23
Figura 2.5. Difratoograma de Raios-X e do resíduo de ETA (Oliveira, 2004).....	28
Figura 2.6. Massa específica aparente em função da temperatura de queima (Oliveira, 2004).....	29
Figura 2.7. Absorção de água em função da temperatura de queima (Oliveira, 2004).....	30
Figura 2.8. Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima (Oliveira, 2004).....	30
Figura 2.9. Emissão de CO ₂ em função da temperatura de queima (Souza <i>et. al.</i> , 2008).....	34
Figura 2.10. Emissão de CO em função da temperatura de queima (Souza <i>et. al.</i> , 2008).....	34
Figura 2.11. Emissão de CH ₄ em função da temperatura de queima (Souza <i>et. al.</i> , 2008).....	35
Figura 2.12. Difratoograma de Raios-X do lodo: M – Montmorilonita; C – Caulinita; Q - Quartzo (Silva, 2009).....	36

Figura 2.13. Massa específica bulk dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA após 28 dias de cura (Rodrigues, 2012).....	37
Figura 2.14. Resistência à compressão (NBR 10834-94) dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA após 28 dias de cura (Rodrigues, 2012).....	38
Figura 2.15. Absorção de água (NBR 10834-94) dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA após 28 dias de cura (Rodrigues, 2012).....	39
Figura 3.1. Fluxograma da metodologia empregada.....	43
Figura 4.1. Difratoograma de raios-X do resíduo de ETA: C - Caulinita; G – Gipsita; M = Mica moscovita; Q - Quartzo; Go - Goetita.....	53
Figura 4.2. Difratoograma de raios-X do caulim: C - Caulinita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.....	54
Figura 4.3. Difratoograma de raios-X do quartzo: Q - Quartzo.....	55
Figura 4.4. Difratoograma de raios-X do feldspato sódico: A – Albita; Q – Quartzo....	55
Figura 4.5. Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de ETA.....	58
Figura 4.6. Distribuição de tamanho de partícula do caulim.....	59
Figura 4.7. Distribuição de tamanho de partícula do quartzo.....	60
Figura 4.8. Distribuição de tamanho de partícula do feldspato sódico.....	60
Figura 4.9. Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o resíduo de ETA.....	63
Figura 4.10. Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o caulim.....	64

Figura 4.11. Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o quartzo.....	64
Figura 4.12. Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o feldspato sódico.....	65
Figura 4.13. Morfologia das partículas do resíduo de ETA: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.....	66
Figura 4.14. Morfologia das partículas do caulim: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.....	66
Figura 4.15. Morfologia das partículas do quartzo: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.....	67
Figura 4.16. Morfologia das partículas do feldspato sódico: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.....	67
Figura 4.17. Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MR: A – Albita; C - Caulinita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.....	70
Figura 4.18. Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC1: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.....	70
Figura 4.19. Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC2: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.....	71
Figura 4.20. Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC3: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.....	71
Figura 4.21. Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC4: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.....	72
Figura 4.22. Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas: (a) MR; (b) MC1; (c) MC2, (d) MC3 e (e) MC4.....	75
Figura 4.23. Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MR: (a) 540x; (b) 1000x.....	77

Figura 4.24. Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC1: (a) 540x; (b) 1000x.....	77
Figura 4.25. Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC2: (a) 540x; (b) 1000x.....	78
Figura 4.26. Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC3: (a) 540x; (b) 1000x.....	78
Figura 4.27. Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC4: (a) 540x; (b) 1000x.....	78
Figura 4.28. Retração linear dos corpos cerâmicos secos a 110° C.....	81
Figura 4.29. Massa específica bulk dos corpos cerâmicos secos a 110° C.....	82
Figura 4.30. Curvas de gresificação das peças cerâmicas sinterizadas: MR (a); MC1 (b); MC2 (c); MC3 (d) e MC4 (e).....	85
Figura 4.31. Massa específica aparente das peças cerâmicas sinterizadas.....	87
Figura 4.32. Porosidade aparente das peças cerâmicas sinterizadas.....	88
Figura 4.33. Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas sinterizadas.....	90
Figura 4.34. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1190° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	91
Figura 4.35. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1210° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	92
Figura 4.36. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1230° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	93
Figura 4.37. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1250° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro	94

de EDS a 1000x.....	
Figura 4.38. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1190° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	95
Figura 4.39. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1210° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	96
Figura 4.40. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1230° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	97
Figura 4.41. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1250° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	98
Figura 4.42. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1190° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	100
Figura 4.43. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1210° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	101
Figura 4.44. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1230° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	102
Figura 4.45. Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1250° C: (a) 200X, (b)4800X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.....	103
Figura 4.46. Difratoograma de raios-X dos corpos cerâmicos (MR) sinterizados em diferentes temperaturas.....	104
Figura 4.47. Difratoograma de raios-X dos corpos cerâmicos (MC3) sinterizados em diferentes temperaturas.....	105

Figura 4.48. Difratoograma de raios-X dos corpos cerâmicos (MC4) sinterizados em diferentes temperaturas.....	105
Figura 4.49. Cor dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas.....	106

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com absorção de água, seguindo a NBR 13817 (ABNT, 1997).....	6
Tabela 2.2. Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo a resistência à flexão, seguindo a NBR 13817 (ABNT, 1997).....	7
Tabela 2.3. Composição química de resíduo de ETA (Oliveira <i>et al.</i> , 2004).....	26
Tabela 2.4. Limites de consistência de Atterberg do resíduo de ETA (Oliveira <i>et al.</i> , 2004).....	26
Tabela 2.5. Caracterização física dos blocos (Ramires <i>et. al.</i> , 2005).....	31
Tabela 2.6. Composição química do lodo de ETA (% em peso) (Margem <i>et. al.</i> , 2006).....	32
Tabela 3.1. Fluxograma da metodologia empregada.....	46
Tabela 4.1- Composição química das matérias-primas utilizadas (% em peso)....	56
Tabela 4.2. Distribuição do tamanho de partículas (% em peso) das matérias-primas.....	61
Tabela 4.3. Massa específica real dos grãos das matérias-primas.....	61
Tabela 4.4. Limites de consistência de Atterberg das matérias-primas.....	62
Tabela 4.5. Ensaio de lixiviação do resíduo de ETA (mg/L).....	68
Tabela 4.6. Ensaio de solubilização do resíduo de ETA (mg/L).....	69
Tabela 4.7. Composição química das massas cerâmicas (% em peso).....	73
Tabela 4.8. Distribuição do tamanho de partícula das massas cerâmicas (%).....	76
Tabela 4.9. Limite de consistência de Atterberg das massas cerâmicas.....	76
Tabela 4.10. Densidade real dos grãos das massas cerâmicas (%).....	76

Tabela 4.11. Parâmetros físicos das massas cerâmicas.....	80
Tabela 4.12. Propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após secagem....	81
Tabela 4.13. Retração linear de queima e absorção de água das peças cerâmicas.....	84
Tabela 4.14. Massa específica aparente das peças cerâmicas.....	86
Tabela 4.15. Porosidade aparente das peças cerâmicas.....	88
Tabela 4.16. Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas.....	89
Tabela 4.17. Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas.....	108

Lista de Fórmulas

Perda ao fogo.....	45
Índice de plasticidade.....	45
Retração linear de secagem.....	48
Massa específica bulk de secagem.....	49
Retração linear de queima.....	50
Absorção de água.....	50
Massa específica aparente.....	50
Porosidade aparente.....	51
Tensão de ruptura à flexão.....	51

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PISO CERÂMICO VITRIFICADO INCORPORADO COM RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Lara Pessin Rodrigues

12 de Agosto de 2016

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

As estações de tratamento de água (ETA) geram enormes volumes de lodo poluente denominado de resíduo de estação de tratamento de água que precisa ser descartado. Este trabalho tem por objetivo avaliar a incorporação de resíduo de estação de tratamento de água em peças cerâmicas para produção de piso cerâmico vitrificado. As matérias-primas utilizadas foram: caulim, feldspato sódico, quartzo e resíduo de ETA proveniente da região de Campos dos Goytacazes-RJ. As matérias-primas foram caracterizadas quanto à difração de raios-X, composição química, análise térmica, análise granulométrica, análise morfológica e plasticidade. A classificação ambiental do resíduo de ETA também foi determinada. Cinco massas cerâmicas contendo até 10 % em peso de resíduo de ETA em substituição ao caulim foram preparadas. As peças cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e queimadas entre 1190° C e 1250° C, usando um ciclo de queima rápido. As peças cerâmicas foram caracterizadas em termos de retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. A evolução de fases e microestrutura sinterizada foram avaliadas via difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a substituição do caulim por até 10 % em peso de resíduo de ETA nas massas cerâmicas tende a melhorar a qualidade do piso cerâmico. Foi observado também que as especificações para grês (grupo B1b) foram atingidas para as formulações MC3 e MC4 queimadas em 1230° C e todas as formulações queimadas em 1250° C.

Palavras-chave: Resíduo de ETA, piso cerâmico vitrificado, propriedades, reciclagem.

Abstract of thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Doctor Degree in Materials Engineering and Science.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VITRIFIED FLOOR TILES INCORPORATED WITH WATER TREATMENT PLANT WASTE

Lara Pessin Rodrigues

August 12th, 2016

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

The water treatment plants (WTP) generate huge amounts of pollutant sludge named water treatment plant waste that needs to be discarded. This work aims to evaluate the feasibility of incorporation of water treatment plant waste in ceramic pieces for production of vitrified floor tiles. The raw materials used were: kaolin, sodium feldspar, quartz and and WTP waste from the region of Campos dos Goytacazes-RJ. The raw materials were characterized as to X-ray diffraction, chemical analysis, thermal analysis, particle size analysis, morphological analysis and plasticity. The environmental classification of WTP waste was also determined. Five ceramic pastes containing up to 10 % by weight of WTP waste as replacement of kaolin were prepared. Ceramic pieces were prepared by pressing and fired at temperatures between 1190 °C and 1250 °C using a fast-sintering cycle. The ceramic pieces were characterized in terms of linear shrinkage, water absorption, bulk density, apparent porosity, and flexural strength. The evolution of phases and sintered microstructure were evaluated via X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the substitution of kaolin by up to 10% weight of WTP waste in ceramic bodies tends to improve the quality of vitrified floor tiles. In addition, the specifications of stoneware tile (B1b) have been achieved for formulations MC3 and MC4 fired at 1230° C and all formulations fired at 1250° C.

Key words: Waste water treatment plant, vitrified floor tiles, recycling and properties.

Capítulo 1. Introdução

1.1. Aspectos gerais

As estações de tratamento de água (ETA) geram enormes quantidades de resíduos na forma de lodos. Nas ETAs, a água bruta, que pode ser captada de mananciais superficiais e subterrâneos, é submetida a processo de tratamento físico e químico (Hammer, 2000). Após tratamento, a água deve apresentar qualidade satisfatória para consumo humano com padrão de água potável de acordo com a Organização Mundial de Saúde, que reúne as condições necessárias em termos de propriedades físicas, químicas e biológicas.

A forma mais comum de resíduo (lodo) de estação de tratamento de água é o produto da coagulação da água bruta, tendo uma composição aproximada daquela acrescida dos produtos resultantes do coagulante usado. Nas ETAs os coagulantes mais usados são: sulfato de alumínio, sulfato férrico, sulfato ferroso, sulfato ferroso clorado, cloreto férrico, etc (Tratamento de água, 2011). De modo geral, as características dos resíduos (lodos) variam com a natureza da água bruta, dos processos unitários e produtos químicos aplicados. Considera-se, basicamente, como sendo constituídos de água e sólidos suspensos originalmente contidos na fonte de água, acrescidos de produtos resultantes dos reagentes aplicados à água nas etapas de tratamento.

No Brasil, tradicionalmente, o destino dos resíduos (lodos) das estações de tratamento de água tem sido, ao longo dos anos, os sistemas hídricos mais próximos (Oliveira *et. al.*, 2004). O aumento da consciência ambiental e as preocupações legítimas sobre a questão envolveram uma nova sistematização para tentar mitigar tais impactos ambientais. Dentre os métodos alternativos de disposição de resíduos de ETA (lodos) comumente usados estão incluídos: lançamento nas redes coletoras, em lagoas com largo tempo de retenção, aplicação em aterro sanitário de lixo urbano, adubação e aproveitamento de subprodutos (Richter, 2001). Exceto o primeiro, os demais métodos exigem desidratação do lodo de modo a facilitar o manuseio e o transporte com a redução do volume. No entanto, tais procedimentos são, geralmente, atividades dispendiosas.

O resíduo de ETA proveniente de Campos dos Goytacazes, quando, seco pode ser classificado como um resíduo sólido rico em argilominerais, silte e areia (Oliveira *et. al.*, 2004), com composição semelhante a das argilas comuns. Do ponto

de vista ambiental, esse resíduo é classificado como sendo resíduo classe IIA – Não Inerte (Rodrigues, 2012). Devido a este fato, este tipo de resíduo tem sido avaliado como uma matéria-prima alternativa para fabricação de produtos de cerâmica vermelha (tijolos, blocos cerâmicos e telhas). No entanto, o reuso de resíduo de ETA na produção de piso cerâmico vitrificado ainda não foi investigado.

Nesse contexto, a presente tese de doutoramento avaliou o desenvolvimento e caracterização de piso cerâmico incorporado com resíduo de estação de tratamento de água, com ênfase especial no processamento, propriedades e microestrutura.

No capítulo 2, é apresentada a revisão da literatura com destaque às características das principais matérias-primas (caulim, feldspatos e quartzo) usadas na fabricação de pisos cerâmicos vitrificados, resíduo de ETA, incorporação de resíduo de ETA em materiais cerâmicos e incorporação de resíduos sólidos em revestimentos cerâmicos. No capítulo 3, foram apresentados os materiais e metodologia empregados no desenvolvimento da presente tese de doutorado. No capítulo 4, foram apresentados e discutidos os resultados experimentais. E finalmente, no capítulo 5, foram apresentadas as principais conclusões da tese de doutorado, bem como as perspectivas para trabalhos futuros.

1.2. Objetivos

O objetivo principal desta tese de doutorado é o desenvolvimento de massas cerâmicas preparadas por via seca para piso cerâmico vitrificado incorporadas com resíduo de ETA proveniente de uma empresa de estação de tratamento de água de Campos dos Goytacazes-RJ. Neste trabalho o resíduo de ETA foi incorporado em substituição ao material argiloso plástico (caulim), que é uma matéria-prima natural.

Os objetivos específicos são:

- i) Beneficiamento e caracterização das matérias-primas;
- ii) Formulação, preparação e caracterização das massas cerâmicas incorporadas com resíduo de ETA;
- iii) Preparação de corpos cerâmicos usando ciclo de queima rápido, com duração de 60 minutos;
- iv) Caracterizações física e mecânica dos corpos cerâmicos; e
- v) Análise microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos queimados.

1.3. Justificativa

Nos últimos anos, as políticas de saúde, a consciência ambiental e o desenvolvimento sustentável têm tomado papel importante no cenário nacional e internacional. Dessa forma, têm-se observado uma crescente multiplicação no número de empresas públicas e privadas de tratamento de água, o que conseqüentemente gera aumento no volume de resíduo de ETA. Além de que a destinação final para esse resíduo por vezes não é adequada. Portanto, o desenvolvimento de uma tecnologia alternativa para reciclagem deste resíduo de forma ambientalmente correta é altamente benéfica para as empresas geradoras, meio ambiente e a sociedade em geral.

Ressalta-se, ainda, a importância do reuso do resíduo de ETA como uma fonte de matéria-prima alternativa de baixo custo para a substituição da matéria-prima argilosa (caulim) em massas cerâmicas triaxiais para piso cerâmico vitrificado.

Do ponto de vista científico, destaca-se a importância e o desafio de se determinar e correlacionar às condições de processamento, propriedades tecnológicas e microestrutura sinterizada.

1.4. Ineditismo

Em Campos dos Goytacazes-RJ, as atividades industriais geram diversos tipos de resíduos sólidos. Dentre essas atividades industriais, destaca-se o tratamento de água que tem como principal resíduo gerado o lodo de ETA.

O resíduo de ETA é um material de resíduo sólido não biodegradável, rico em compostos como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Oliveira, 2004). Portanto, esse resíduo é rico em componentes presentes nas matérias-primas argilosas usadas na fabricação de cerâmicas tradicionais. Estudos prévios (Oliveira, 2004; Teixeira *et. al.*, 2005; Monteiro *et. al.*, 2008) têm mostrado o potencial de incorporação do resíduo de ETA em cerâmica vermelha para fabricação de produtos como blocos de vedação e tijolos maciços. Já estudos (Rodrigues, 2012; Pereira, 2008) avaliaram a adição de resíduo de ETA em peças cerâmicas para produção de tijolos de solo-cimento. No entanto, verifica-se na literatura uma lacuna sobre o reuso de resíduo de ETA para produção de pisos cerâmicos vitrificados. Mais precisamente, não existem informações sobre o efeito deste tipo de resíduo sólido na formulação da massa, nas propriedades tecnológicas e na microestrutura dos pisos cerâmicos vitrificados.

No desenvolvimento da presente tese de doutorado buscou-se suprir essas lacunas na literatura, para o caso específico de pisos vitrificados incorporados com resíduo de ETA, o que enfatiza o ineditismo do trabalho de doutoramento proposto.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo foram abordados diversos tópicos relacionados ao caulim, feldspato, quartzo e resíduo de ETA, bem como sua incorporação em materiais cerâmicos.

2.1. Cerâmica de revestimento

O nome cerâmica origina do grego “keramos” que significa “argila queimada” ou “terra queimada”, sua matéria-prima básica é a argila, e suas propriedades são normalmente encontradas através de um tratamento térmico a alta temperatura (Callister,1999).

Segundo Cavalcante (2010), a cerâmica de revestimento é uma mistura de argilas e outras matérias-primas inorgânicas, queimadas em altas temperaturas, sendo utilizadas em larga escala pela arquitetura e engenharia civil. Para a Associação Brasileira de Normas Técnicas 1997, o revestimento cerâmico é um material composto de argilas e outros materiais inorgânicos, geralmente utilizados para revestir pisos e paredes, sendo sua conformação por prensagem, extrusão ou outros processos, e podendo ser esmaltados ou não.

As primeiras indústrias de cerâmica para revestimento surgiram no Brasil a partir de antigas fábricas de blocos, tijolos, telhas de cerâmica vermelha. No início do século XX, começaram a construir ladrilhos hidráulicos, e posteriormente, pastilhas cerâmicas, vidros e azulejos. Com a criação do Sistema Financeiro de Habitação e do Banco Nacional, a partir da década de 60, despertou uma possibilidade de crescimento na produção de material de construção civil. No início dos anos 70 a produção atingiu uma demanda continuada, fazendo com que houvesse uma ampliação significativa da fabricação de cerâmica, possibilitando o surgimento de novas empresas de cerâmica no país (Gorini *et.al.*, 1999).

Os revestimentos cerâmicos são classificados de acordo com o local de sua aplicação. Os revestimentos para parede ou azulejos devem apresentar alta porosidade, alta estabilidade dimensional e facilidade de instalação, já os revestimentos para piso devem apresentar alta resistência mecânica e baixa porosidade e absorção de água (Zauberas *et.al*, 2004). A cerâmica de revestimento apresenta diversas vantagens, de acordo com o desempenho técnico do material, sendo estas: proteção contra infiltrações externas; maior conforto térmico no interior

das edificações; boa resistência às intempéries e à maresia; proteção mecânica de grande durabilidade; longa vida útil e fácil limpeza e manutenção.

2.1.1. Características dos revestimentos cerâmicos

Existem diferentes tipos de revestimentos cerâmicos sejam nos formatos, tipologias, mas principalmente, nas características técnicas do produto final, como: resistência mecânica, absorção de água e resistência à abrasão a vidro e características decorativas. Assim sendo, os produtos são classificados em vários grupos, de acordo com suas características.

De acordo com a NBR 13817 (ABNT, 1997), a absorção de água é uma das principais características dos revestimentos cerâmicos. A sua porosidade se expressa pelo percentual de absorção de água calculado sobre o peso total da peça. Quanto menor for a quantidade de água que ele poderá absorver menor será a porosidade do revestimento cerâmico e melhores serão suas características técnicas e resistência. Além da absorção de água, outra característica importante dos revestimentos cerâmicos é a resistência mecânica, sendo que seus valores estão especificados na Tabela 2.2.

Por meio da NBR 13817 (ABNT, 1997) pode-se distinguir os materiais pela absorção de água conforme mostrada na tabela 2.1 (ABNT, 1997).

Tabela 2.1. – Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com absorção de água, seguindo a NBR 13817 (ABNT, 1997).

Grupo	Absorção de água (AA) (%)	Método de fabricação	Denominação usual
		Prensagem B	
Ia	$0 < AA \leq 0,5$	Bla	Porcelanato
Ib	$0,5 < AA \leq 3$	B Ib	Grês
IIa	$3 < AA \leq 6$	BIIa	Semi-grês
IIb	$6 < AA \leq 10$	BIIb	Semi-poroso
1III	$AA > 10$	BIII	Poroso

Tabela 2.2. – Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo a resistência à flexão, seguindo a NBR 13817 (ABNT, 1997).

Grupo	Tensão de ruptura à flexão (MPa)	Método de fabricação	Denominação usual
		Prensagem B	
Ia	$35 \leq RF \leq 50$	Bla	Porcelanato
Ib	$30 \leq RF \leq 30$	Blb	Grês
IIa	$22 \leq RF \leq 22$	BIIa	Semi-grês
IIb	$18 \leq RF \leq 18$	BIIb	Semi-poroso
III	$15 \leq RF \leq 15$	BIII	Poroso

Os pisos cerâmicos denominados vitrificados, ou seja, materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por fases cristalinas dispersas em matriz vítrea, são encontrados no mercado na forma de porcelanato, grês, semi-grês e semi-poroso.

O porcelanato é o termo que se refere às características técnicas do produto que substancialmente lembram as porcelanas (Moraes, 2007).

O grês é definido como qualquer produto esmaltado, embora denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere-se do porcelanato que tem raiz etimológica do termo porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre em evidência e apreciado há séculos (Melo, 2006).

Os materiais denominados de “grês” podem ser definidos como um material muito compacto, constituído por fases cristalinas imersas em uma fase vítrea (Melo, 2006), e que pela norma 13817 (ABNT, 1997), são classificados no grupo BIIb, o que significa que seu percentual de absorção de água está no intervalo 0,5 a 3 % e a tensão de ruptura à flexão é igual ou superior a 30 MPa. Já o porcelanato pertence ao grupo Bla, que é o grupo com percentual de absorção de água contido no intervalo de 0 a 0,5 % e tensão de ruptura à flexão é igual ou superior a 35 MPa.

Os materiais semi-grês são classificados de acordo com a norma 13817 (ABNT, 1997), no grupo BIIa, o que representa que seu percentual de absorção de água está no intervalo 3 a 6 % e tensão de ruptura à flexão é igual ou superior 22 MPa.

O semi-poroso é classificado pela norma 13817 (ABNT, 1997) no grupo BIIb, o que deve apresentar, absorção de água entre 6 a 10 % e tensão de ruptura à flexão é igual ou superior a 18 MPa.

2.1.2. Piso cerâmico vitrificado

O piso cerâmico vitrificado obteve grande relevância, pela viabilidade de ter sua aplicação voltada a locais que exigem grande resistência à abrasão, o que não era possível com os demais produtos cerâmicos. No início a aplicação do piso cerâmico vitrificado era reservada somente a setores industriais. Porém, com o desenvolvimento de novas tecnologias, foi possibilitado a criação de novas soluções estéticas, o que despertou o interesse comercial do piso cerâmico vitrificado para a aplicação em locais de baixo tráfego, e com menores exigências técnicas, como interiores residenciais (Oliveira, 2000).

Pode-se definir piso cerâmico vitrificado como um revestimento cerâmico, pouco permeável, vitrificado, de cor branca após queima ou colorida artificialmente e feito a partir de uma mistura de caulim (ou argilas caulínicas) que apresenta características plásticas, o quartzo que é um fíler atuando como material refratário e o feldspato, agente fluxante, que atua como um material fundente (Oliveira, 1998).

A massa utilizada na fabricação de pisos cerâmicos vitrificados contém 30-50 % em peso de caulim, uma proporção similar de feldspato sódico ou potássico e de 5-15 % de quartzo.

Este produto destaca-se por suas excelentes características técnicas, tais como: resistência ao desgaste físico, baixos valores de absorção de água, alta resistência mecânica, resistência ao ataque químico, dureza superficial, resistência ao congelamento, resistência à compressão e isolamento de descargas elétricas. Além de características técnicas, o piso cerâmico vitrificado apresenta beleza estética, o que permitiu conquistar espaço no mercado (Heck, 1996).

A transformação do piso cerâmico vitrificado, em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração, foi de grande importância, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma resistência à abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados (Heck, 1996).

Além das características técnicas, a qualidade estética do piso cerâmico vitrificado possibilitou sua aplicação em ambiente de grande tráfego sem perder as suas propriedades tecnológicas. O piso cerâmico vitrificado pode ainda ser submetido a polimento superficial, para a retirada de uma fina camada de sua superfície, o que renova suas características estéticas (Oliveira, 1998).

2.2. Matérias-primas utilizadas na fabricação de piso cerâmico vitrificado

De acordo com Pinheiro (2005), matéria-prima é todo material que sirva de entrada para um sistema de produção qualquer. Ainda de acordo com o mesmo autor, o termo matérias-primas se refere a todos os materiais incorporados ao produto no processo de fabricação.

Na fabricação de corpos cerâmicos, são utilizadas massas cerâmicas que podem ser classificadas em massas simples, ou naturais, quando se utiliza uma só matéria-prima e massas cerâmicas compostas, ou artificiais, quando ocorre à mistura de diversas matérias-primas na massa (Pinheiro *et al.*, 2005).

Em geral, as matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não plásticas. As duas exercem importantes funções ao longo do processo produtivo. As matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico (Motta *et al.*, 1998).

Matérias-primas consideradas plásticas são aquelas que conferem características importantes na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como: plasticidade (trabalhabilidade) e resistência mecânica a cru. Além disso, na etapa de processamento térmico (sinterização) conferem características como estrutura e cor (Motta *et al.*, 2002). Plasticidade de uma matéria-prima cerâmica é definida como a capacidade desse material de mudar sua forma por ação de uma força externa e de reter posteriormente a nova forma alcançada quando esta força é eliminada (Santos, 1989).

As matérias-primas não plásticas são aquelas que atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem. Enquanto que na fase do processamento térmico, elas desempenham o papel mais importante, controlando as deformações e a sinterização. Os materiais não plásticos são classificados ainda como inertes, principalmente por causa de seu papel na fase de queima (Motta *et al.*, 2002).

A composição do piso cerâmico vitrificado é basicamente obtida a partir de uma mistura de três componentes: material plástico (caulim e/ou argilas cauliniticas); material não plástico (quartzo) e material fundente (feldspatos) (Sanchez, 2003). O piso cerâmico vitrificado é produzido em um ciclo de queima rápido em temperaturas na faixa entre 1150 – 1260° C. Devido à formação de fase vítrea, é possível obter um corpo cerâmico com baixa porosidade. Esse tipo de revestimento oferece muitas possibilidades para a obtenção do produto final com as características desejadas.

Na busca de formação de misturas eutéticas com baixa temperatura de fusão, podem ainda ser adicionados a uma composição de piso cerâmico vitrificado alguns compostos de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) como talco, calcita, dolomita, volastonita, e até mesmo bentonita (Sanchez, 2003).

A seguir, serão apresentadas e especificadas as características de cada matéria-prima utilizada para a fabricação de piso cerâmico vitrificado. O resíduo de estação de tratamento de água utilizado neste trabalho, será abordado mais adiante.

2.2.1. Argila

De acordo com Santos (1989), argila é um material natural de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros.

Por causa dos argilominerais, as argilas, na presença de água, desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, etc que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita (Santos, 1989).

Como exemplo, argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), enquanto que os outros, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, têm a refratariedade sensivelmente reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; daí a

razão, para muitas aplicações, de se eliminar por processos físicos os minerais indesejáveis. Processo este chamado de beneficiamento (Norton, 1973).

As argilas para materiais refratários são essencialmente caulínicas, devendo apresentar baixos teores de compostos alcalinos, alcalino-terrosos e de ferro; podendo conter ainda em alguns tipos a gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). As argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários, sendo que para algumas aplicações a maior restrição é a presença de ferro e para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro a gibsita. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes às utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários (Norton, 1973).

2.2.2. Caulim

Caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente por caulinita e haloisita, cuja principal característica é propiciar à peça a cor branca após a queima. Essa característica deve-se à ausência de óxido de ferro ou à sua baixa porcentagem (menos de 0,5 %). Além disso, o caulim contém outras substâncias sob a forma de impurezas, consistindo em areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, entre outros.

O caulim contém porcentagens de alumina superiores a 30 %, o que aumenta sua refratariedade, dessa forma tornando-se útil para fabricação de piso cerâmico vitrificado, massas que exigirão elevadas temperaturas, por volta de 1200° C. Em geral o caulim também apresenta granulometria mais grosseira, menor plasticidade, menor contração de secagem e menor resistência mecânica quando comparada com as demais argilas (Santos, 1989).

O caulim, além de conferir brancura à massa, fornece óxido de alumínio (Al_2O_3) que, durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, torna-se um regulador do equilíbrio das reações. De fato, a alumina pode tomar parte na formação de uma fase vítrea do tipo sílico-aluminosa em associação com elementos alcalinos fundentes, ou também a encontramos predominantemente no final da queima, como mulita que, contribui para o aumento da resistência mecânica (Gibertoni et. al., 2004).

O caulim tem muitas aplicações industriais. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa

de pH; tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga; é pouco abrasivo; possui baixas condutividades de calor e eletricidade; e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (Silva, 2001).

2.2.3. Feldspatos

Os feldspatos pertencem ao grupo de silicatos de alumínio com potássio, sódio, cálcio e mais raramente bário. Para a indústria cerâmica, os feldspatos de maior importância são o potássico, ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) e o sódico ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), por terem temperatura de fusão relativamente baixa e dessa forma sendo empregados como formadores de fase vítrea nas massas cerâmicas e nos vidrados. Em geral se apresentam em mistura, podendo também estar associados a outras impurezas (Ramos, 2001).

De acordo com Riella *et. al.* 2002, os feldspatos desempenham um papel fundamental nas massas cerâmicas de pisos vitrificados. A importância destes materiais está na capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a queima, atuando como fundentes, devido à presença de óxidos como: Na_2O , K_2O , CaO em sua composição. Este líquido formado durante a queima preenche os poros e forma um esqueleto vítreo aproximando as fases cristalinas. Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade das peças de piso cerâmico vitrificado conferindo-lhes as propriedades desejadas (Rodrigues *et. al.*, 2004).

O feldspato potássico (ortoclásio) e o feldspato sódico (albita) são os fundentes mais utilizados em composições de porcelana. O feldspato potássico funde de maneira incongruente à $1150^\circ C$, formando leucita ($K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) e uma fase vítrea rica em sílica. O feldspato sódico funde de maneira congruente em aproximadamente $1120^\circ C$. Este feldspato fundido possui viscosidade menor que o potássico (Mussolin, 1996 e Borba *et. al.*, 1996). Na prática, os feldspatos sódicos são mais frequentemente usados por sua baixa temperatura de fusão (Sánchez, 2003), o que implica menor gasto de energia durante o processo de fabricação.

Os feldspatos podem ser utilizados na fabricação de vidro, fritas, esmaltes (vidrados), placas cerâmicas, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa e louça sanitária (Ramos, 2001). Na indústria do vidro, o feldspato fornece a alumina,

para aumentar a aplicabilidade do vidro fundido, melhorando o produto final e dando-lhe uma estabilidade química maior, inibindo a tendência de vitrificação.

O feldspato tem outras aplicações como na produção de vernizes e tintas onde é usado na produção de fritas metálicas, na produção de eletrodos para solda, abrasivos leves além de ser utilizado em próteses dentárias.

2.2.4. Quartzo

O Quartzo é o mineral mais abundante na crosta terrestre, elemento fundamental das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. É uma forma cristalina da sílica (SiO_2), sendo as outras duas a cristobalita e a tridimita.

O quartzo apresenta duas formas: quartzo- α , nas temperaturas inferiores a 573°C e quartzo- β nas temperaturas acima de 573°C e abaixo de 870°C , onde se torna estável (Ramos, 2001). Este material apresenta restrições quanto ao seu uso industrial, devido às transformações polimórficas apresentadas pela sílica ao longo da faixa de temperatura de processamento dos produtos cerâmicos, inclusive produtos de cerâmica vermelha e revestimentos cerâmicos. Estas transformações alotrópicas são acompanhadas por alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, na massa específica do material.

Em uma massa cerâmica para piso cerâmico vitrificado, a presença de quartzo é necessária para diminuir a retração de secagem e queima (Abadir *et. al.*, 2002). A fusão do quartzo juntamente com o feldspato faz com que aumente a quantidade de silício e mantêm a viscosidade da fase vítrea elevada, reduzindo assim, a tendência do corpo a empenar ou distorcer durante a queima (Oliveira, 1998), ou seja, sua aplicação em material de revestimento constitui para controlar a dilatação e ajustar a viscosidade na fase líquida durante a queima, além de facilitar a secagem e a liberação de gases de queima. O quartzo que não se dissolve na fase vítrea, constitui a matriz base das fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita, resultante da decomposição da caulinita (Oliveira, 1998).

O quartzo é a maior fase cristalina em um piso vitrificado, mais de 70 % do quartzo inicial permanece não dissolvido devido ao rápido ciclo de queima empregado na produção de piso cerâmico vitrificado (Hutchings *et. al.*, 2005).

Fatores importantes com relação ao quartzo, tais como conteúdo de quartzo e

tamanho das partículas de quartzo têm influência na microestrutura do piso cerâmico vitrificado (Hutchings *et. al.*, 2005). O aumento no conteúdo de quartzo assim como o aumento no tamanho das partículas de quartzo levam a um crescimento na quantidade de quartzo que não se dissolve durante a queima. Isto provoca alterações microestruturais como acréscimo de porosidade, e presença de trincas. Estas últimas ocorrem principalmente durante o resfriamento, devido a tensões térmicas induzidas geradas pela diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fases presentes.

2.3. Etapas de fabricação de piso cerâmico vitrificado

No processo de fabricação de piso cerâmico vitrificado, em geral, adota-se a monoqueima e em alguns casos, biqueima. O controle das matérias-primas é feito de forma aprimorada. Os produtos também podem ser submetidos à decoração com sais solúveis e esmaltes. Além disso, esses produtos podem ou não ser submetidos a um processo de polimento superficial (ABC, 2013).

A Figura 2.1 mostra o fluxograma geral de processamento de revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos) (ABC, 2013).

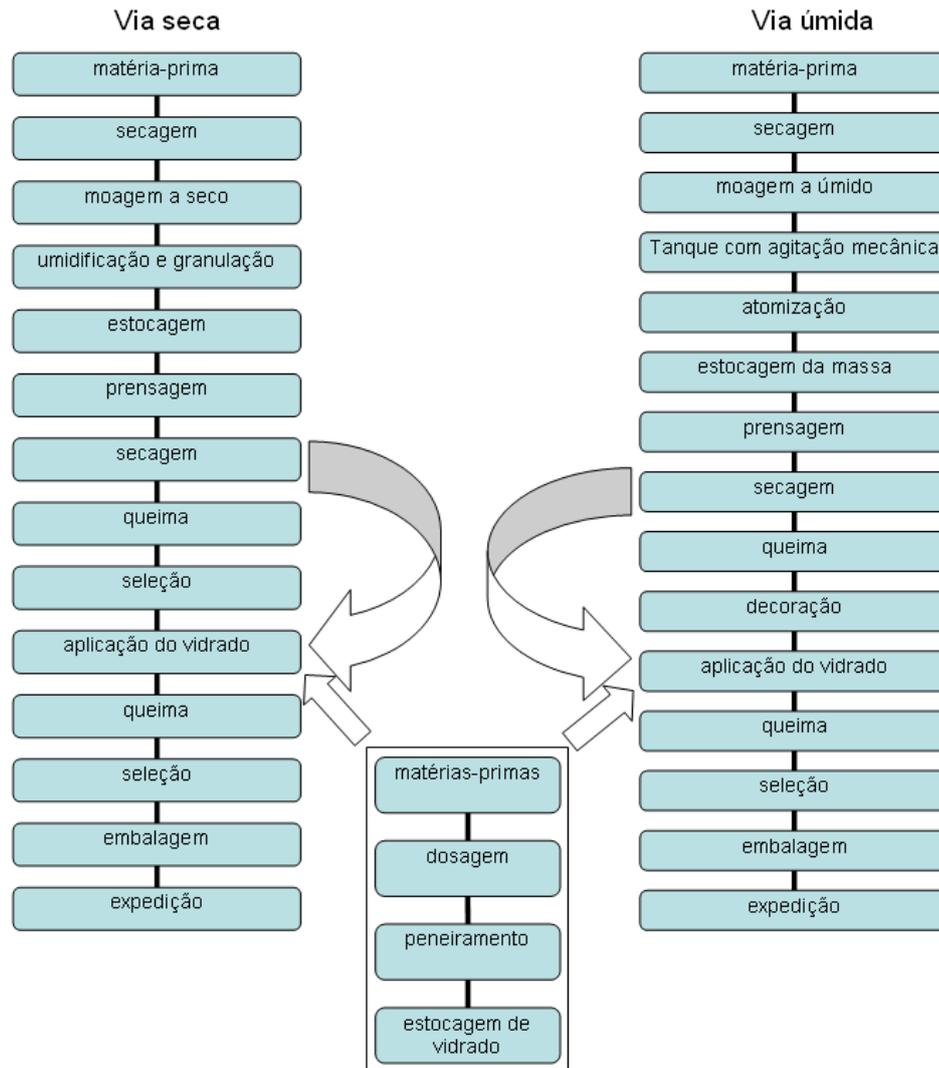


Figura 2.1. – Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico (ABC, 2013).

2.3.1. Preparação das matérias-primas

As matérias-primas para a confecção de pisos cerâmicos vitrificados são minérios naturais e em geral necessitam de tratamento antes de serem considerados apropriados. Para a preparação, primeiramente as matérias-primas são desagregadas e moídas, através de moinho de bolas. São utilizadas também peneiras para classificação granulométrica das partículas e, também, para purificação, eliminando impurezas como quartzo, mica e matéria orgânica (ABC, 2013).

2.3.2. Preparação das massas cerâmicas

As massas ou pastas cerâmicas são constituídas a partir da composição de duas ou mais matérias-primas, além de água. É uma das etapas fundamentais do processo de fabricação de produtos cerâmicos, por isso a dosagem das matérias-primas e aditivos deve seguir com rigor as formulações de massas previamente estabelecidas (Oliveira e Maganha, 2006). As matérias-primas devem ser adicionadas em proporções controladas, bem misturadas e homogeneizadas, de modo a conseguir a uniformidade física e química da massa. A garantia da homogeneidade da composição da massa depende do peso seco de cada matéria-prima envolvida, sendo necessário, portanto o controle de umidade dos componentes. De acordo com Oliveira e Maganha 2006, os diferentes tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças, e de modo geral podem ser classificadas em:

- **Suspensão:** (também chamada de barbotina) é uma suspensão de argila para obtenção de peças em moldes de gesso ou resinas porosas;
- **Massas secas ou semi-secas:** na forma sólida e granulada, para obtenção de peças por prensagem;
- **Massas plásticas:** constituída de um sólido maleável, para obtenção de peças por extrusão, seguida ou não de torneamento ou prensagem.

Em ambos os processos é realizada uma etapa de moagem, que tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das massas. O grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a queima e favorecer, portanto, a formação de novos compostos de modo relativamente intenso.

2.3.3. Moagem

As cerâmicas de revestimento apresentam uma variedade de produtos e conseqüentemente uma possibilidade de combinações, onde se destacam: o tipo de massa, a forma de preparo, conformação, acabamento da superfície, o tipo de queima e as características técnicas do produto.

A moagem consiste em processo de trituração da massa, que produz tamanho de partículas menores que 2 mm (FIESP, 2006). O processo de preparação de massa por moagem para revestimentos cerâmicos pode ser: via seca e via úmida.

Via seca – processo em que o revestimento cerâmico é feito por moagem a seco das matérias-primas, sendo que as massas são levemente umidificadas para prensagem.

A figura 2.2 ilustra de forma resumida a moagem via seca. Esse processo utiliza moinho de martelo e moinhos pendulares para a redução de tamanhos das partículas constituinte da massa. Para um bom rendimento dos moinhos, é necessário que as matérias-primas apresentem baixo teor de umidade ($< 4\%$). Após a moagem, é realizada a granulação em umectadores que pulverizam a água sob pressão sobre as partículas de argila de tal forma que se obtém teores de umidades compreendidos entre 8 e 11 %, promovendo a aglomeração das partículas gerando grânulos que serão utilizados na etapa de prensagem (Melchiades, 2011) .

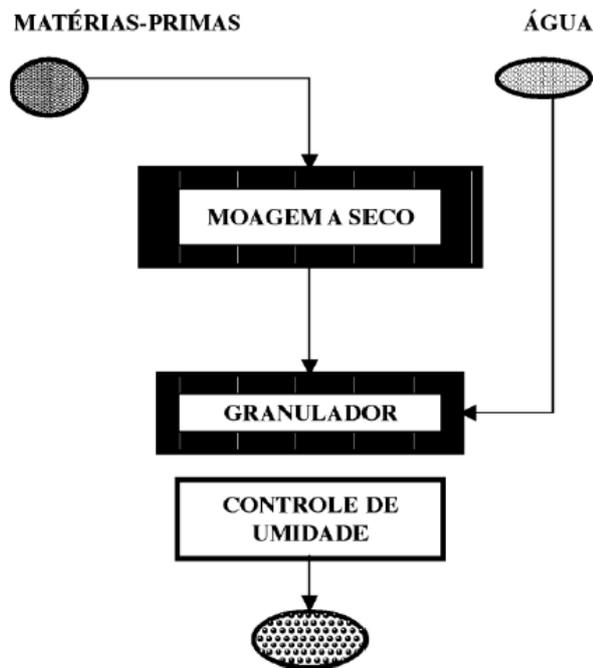


Figura 2.2. – Fluoxograma do processo de granulação via seca (Sampaio *et. al.*, 2007).

Via úmida – processo pelo qual as matérias-primas passam por moagem em meio aquoso, granulação por atomização (spray dryer) e secagem. Esse processo produz revestimento a partir de misturas de várias matérias-primas (argilas, materiais fundentes, talcos, carbonatos, entre outros (Motta *et. al.*, 1998; Mariante *et. al.*, 2006).

No processo de preparação de massa cerâmica por via úmida, as matérias-primas são moídas e homogeneizadas em moinhos de bolas em meio aquoso com

defloculantes, e granuladas em “spray dryer” (atomizador) (Fig.2.3). Isto proporciona a obtenção de partículas finas e grânulos esféricos e ocos. A morfologia dos grânulos propicia uma boa fluidez da massa cerâmica durante o preenchimento da matriz de compactação. Além disso, os grânulos ocos se deformam mais facilmente aumentando o contato entre as partículas. Estes fatores favorecem a reatividade entre os componentes das massas cerâmicas, de modo que, uma maior densificação possa ser alcançada e com isso um aumento na resistência mecânica das peças sinterizadas.

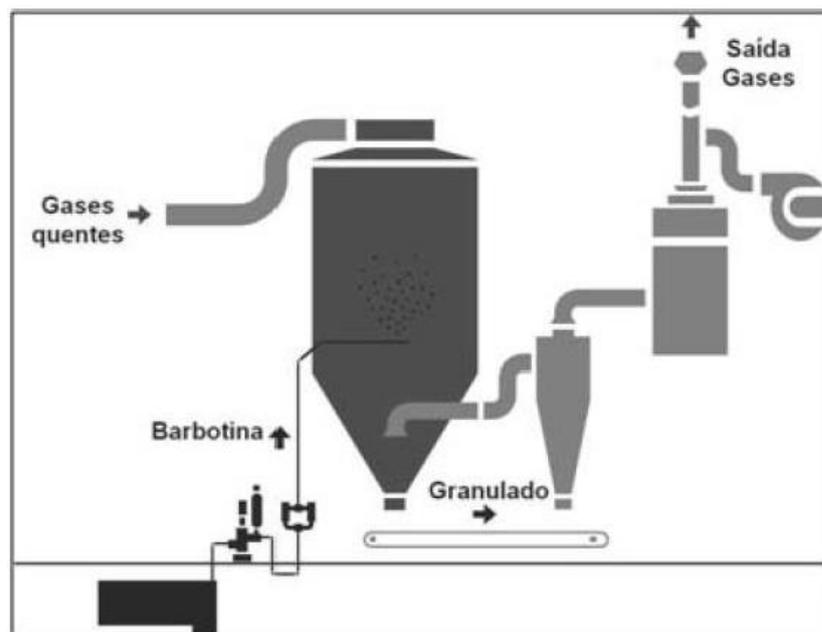


Figura 2.3. – Figura de um atomizador spray dryer (Melchiades, 2011).

O processo via úmida, no entanto, apresenta algumas desvantagens como: altos custos de maquinaria, equipamentos e operação, alto consumo de energia devido à necessidade de evaporação de consideráveis quantidades de água de moagem para obter pós com conteúdo de umidade adequado para prensagem.

O processo via seca compreende basicamente as etapas de moagem fina das matérias-primas e granulação do pó obtido (Nassetti e Palmonari, 1997). As vantagens do processo via seca em relação ao via úmida são (Lolli *et. al.*, 2000):

- Menores custos energéticos, sobretudo da energia térmica;
- Eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos;
- Menores custos de manutenção;

- Menor impacto ambiental, devido à redução das emissões gasosas dos processos de secagem dos pós, associadas à redução do insumo energético, conseqüentemente reduzindo as emissões de gás carbônico na atmosfera; e possibilidade de reciclar em certa medida a cal (CaO - derivada dos filtros a mangas para a depuração da fumaça do forno de queima) no granulador como matéria-prima secundária.

As vantagens mencionadas anteriormente trazem consigo uma vantagem geral de produção, que é a elevada produtividade do processo via seca em relação ao processo via úmida (Lolli *et al.*, 2000).

Do ponto de vista tecnológico, algumas desvantagens do processo via seca são: a mesma fineza de moagem que é alcançada no processo via úmida, não é alcançada com o processo via seca. Portanto, a área superficial específica alcançada no processo via seca é menor do que aquela alcançada no processo via úmida. Além disso, o processo via seca não é eficiente na remoção de impurezas de grande tamanho que podem estar presentes na mistura.

É dada ênfase ao processo por via seca, devido ao fato de que esta técnica tem despertado nos últimos anos grande interesse no setor de revestimentos cerâmicos, além disso, utilizar este processo implica: menores custos energéticos e de manutenção e menor impacto ambiental. Ressalta-se, ainda, que cerca de 53 % da produção brasileira de revestimentos cerâmicos é obtida através do processo via seca. Tal processo pode ser usado na preparação de massas de base branca, como o piso cerâmico vitrificado, e também em massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos (Sampaio *et al.*, 2006).

2.3.4. Conformação das massas cerâmicas

A conformação por prensagem é o método de conformação mais utilizado na indústria cerâmica para fabricação de revestimentos cerâmicos devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (Albaro, 2000). Esta operação tem como objetivo obter peças uniformes de acordo com as dimensões e a geometria pré-estabelecidas, contribuir para a obtenção de uma microestrutura adequada às características finais

desejadas, bem como fornecer resistência mecânica suficiente para manuseio e transporte das peças até o secador (Amorós, 2000).

A prensagem consiste na conformação de massas granuladas com baixo teor de umidade por meio de uma prensa, sendo usada primordialmente na produção de pisos e revestimentos, embora não se restrinja a esta aplicação (Oliveira, 2006).

A técnica de prensagem uniaxial baseia na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos, obtendo-se concomitantemente a conformação e a condensação do pó cerâmico.

No caso específico da cerâmica de revestimento por via úmida, antes da prensagem, a massa cerâmica, na forma de barbotina, passa pelo processo de atomização. Nesta etapa de processo, a barbotina é encaminhada por tubulações até o atomizador (torre de secagem), o qual consiste de um cilindro, dotado de bicos pulverizadores em sua periferia interna, por onde são borrifadas as gotas da barbotina. O spray da solução se mistura a um jato de ar quente (em torno de 700° C), sendo obtido geralmente através da queima de gás natural, o que resulta numa massa granulada semi-seca que será encaminhada para prensagem (Oliveira, 2006).

2.3.5. Secagem

A secagem é uma etapa importante, bastante delicada e complexa na fabricação de muitos produtos cerâmicos. É comum nesta etapa ocorrerem defeitos de secagem nas peças e que são perceptíveis somente depois da queima.

Após a etapa de conformação, as peças em geral ainda contêm grande quantidade de água, proveniente da preparação da massa. A secagem é a remoção do líquido, geralmente água, que anteriormente conferia a trabalhabilidade necessária da peça. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, como trincas, bolhas, empenos, etc, é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual (Oliveira, 2006). O calor de secagem é fornecido principalmente por queimadores a gás natural, atingindo temperaturas de 170° C. É importante para a redução do consumo energético que a secagem seja rápida, eficiente e de baixo desperdício, controlando as taxas de aquecimento, circulação de ar, temperatura e umidade. De acordo com Oliveira e Maganha 2006, a secagem pode ser realizada em dois tipos de secadores, verticais ou horizontais.

2.3.6. Esmaltação e decoração

Após a secagem, a maioria dos produtos recebe uma camada fina e contínua de um material denominado esmalte ou vidrado, que após a queima adquire aspecto vítreo. Esta camada contribui para o aspecto estético, higiênico e melhora algumas das propriedades físicas, principalmente de resistência mecânica e elétrica. A composição dos esmaltes (vidrados) é bastante variada, e sua formulação depende das características do corpo cerâmico, das características finais do esmalte e da temperatura de queima. Os esmaltes são compostos por caulins, fritas, argilas, feldspatos, entre outros.

2.3.7. Sinterização

Na operação de queima, conhecida também por sinterização, os produtos adquirem propriedades finais, sendo de fundamental importância na fabricação dos produtos cerâmicos. Da eficiência desta etapa depende o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos, as quais incluem seu brilho, cor, porosidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, a altas temperaturas, à água, ao ataque de agentes químicos, e outros (Oliveira, 2006).

O processo de queima ocorre em seguida à secagem e à esmaltação. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Desta forma, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas, são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

Durante a queima do piso cerâmico vitrificado, podem ser utilizados dois processos: monoqueima e biqueima. A monoqueima é a mais utilizada pelas indústrias, no qual o suporte cerâmico, já com o esmalte e a decoração aplicados, passa por uma única queima simultaneamente. A monoqueima propicia maior resistência à abrasão superficial, resistência mecânica e química, e absorção de água relativamente baixa. Já a biqueima, consiste no tratamento térmico da peça cerâmica em duas etapas, ou seja, primeiramente, é queimado o suporte cerâmico e, posteriormente queima-se, a peça já esmaltada e decorada. A primeira etapa tem como objetivo consolidar o suporte, enquanto que a segunda estabiliza os esmaltes e as decorações aplicados no suporte queimado (Almeida, 2011). Por sinterizar a base e o esmalte em momentos distintos formam uma interface fraca entre eles,

produzindo peças com resistência baixa ao impacto. Além disso, por queimar as peças duas vezes, o consumo de energia é maior, tornando-se bem menos econômico comparado com a monoqueima (Galdino, 2010).

A sinterização de piso cerâmico vitrificado ocorre em presença de fase líquida viscosa. Este é o processo de densificação que mais contribui para a baixa porosidade final das peças e confere-lhes as propriedades desejadas (Heck, 1996). O piso cerâmico vitrificado é fabricado utilizando-se de ciclos de queima rápida. Esses ciclos obedecem a um intervalo de tempo total, de frio a frio, de no máximo 60 minutos, com intervalo de temperatura máxima entre 1150 – 1260° C (Heck, 1996).

Durante a queima, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos (ilita, feldspato, entre outros), produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, eliminando-os progressivamente por força de capilaridade. Sendo assim, permite eliminar os pontos de interconexão existentes entre os poros, promovendo a densificação do corpo cerâmico. A maior parte do quartzo inicial (75 % ou mais) não se dissolve devido ao ciclo de queima rápido na produção do piso cerâmico vitrificado, assim se dispersa parcialmente na fase líquida. Além disso, uma nova fase cristalina é formada, a mulita, originada da decomposição da caulinita. Logo, o produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, onde as partículas de mulita e de quartzo ficam dispersas (Melo, 2006).

Durante a sinterização do piso cerâmico vitrificado deve ocorrer:

- Formação de fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada;
- Gradual variação da quantidade de fase líquida e viscosidade com a temperatura de sinterização, para que as alterações de contração linear, absorção de água e deformação piroplastica também o sejam.

Para melhor compreensão do processo de sinterização do piso cerâmico, são apresentados alguns estudos que tratam da formação de fases e do desenvolvimento microestrutural do material citado.

Romero *et. al.* (2005) investigaram a cinética de cristalização de mulita numa formulação de piso cerâmico vitrificado através de uma curva de ATD/ATG. Esta formulação consiste de 50 % de argila caulínica, 40 % de feldspato e 10 % de areia quartzosa, durante aquecimento da temperatura ambiente até 1250° C com taxa de aquecimento de 10° C/min.

Na curva de ATD (Fig. 2.4), podem-se observar dois picos endotérmicos em 520° C e 567° C, respectivamente. O primeiro pico endotérmico em 520° C está relacionado com a desidroxilação da argila caulinitica, Nesta reação endotérmica, a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perde suas hidroxilas e transforma-se em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$). De acordo com a literatura (Santos, 1989), esta reação se inicia em 450 °C e completa-se em 600° C. Na curva (TG), tem-se uma única perda de massa de aproximadamente 4,5 %, a qual está correlacionada com a primeira reação endotérmica.

O segundo pico endotérmico em 567° C corresponde à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β . Pode-se notar que esta transformação produz um pequeno efeito endotérmico na curva de ATD e ocorre sem perda de massa. Segundo a literatura (Zauberas e Riella, 2001), esta inversão ocorre em 573° C é reversível e acompanhada por um aumento de volume das partículas de quartzo.

Nota-se também um pico exotérmico em aproximadamente 984° C. Este pico está relacionado à formação de mulita, possivelmente originada da decomposição da caulinita. De acordo com a TG essa reação ocorre sem perda de massa.

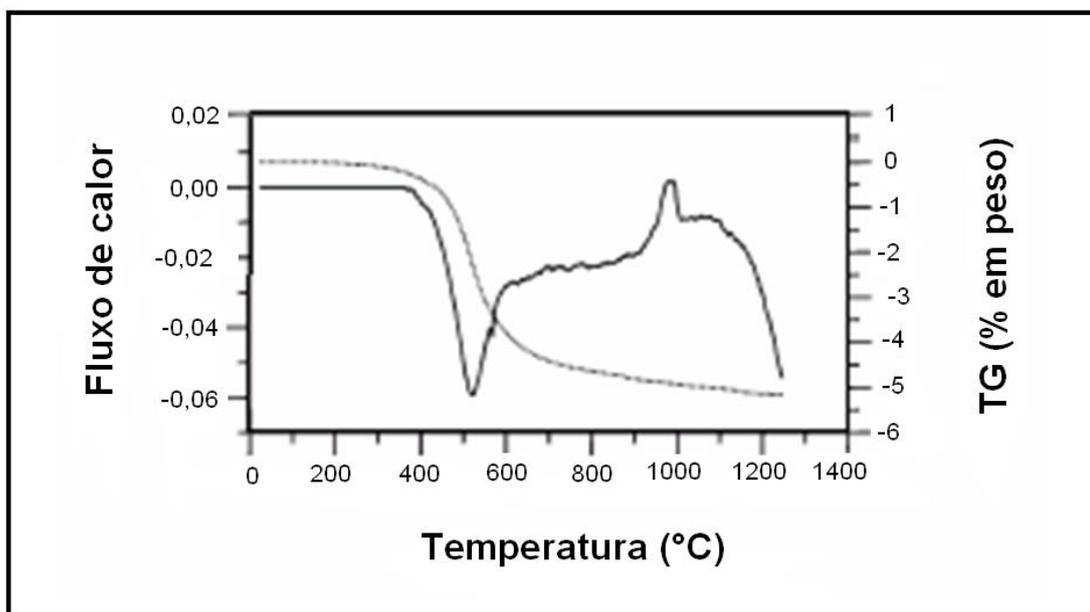


Figura 2.4 – Curvas de ATD e ATG de massa de piso cerâmico vitrificado (Romero et al., 2005).

Além disso, segundo Sanchez *et. al.* (2001), durante o ciclo de queima do piso cerâmico, verifica-se também a dissolução parcial do quartzo na fase líquida.

Outro fator que pode ocorrer, é o inchamento dos poros. Este fenômeno é provavelmente responsável pelo crescimento do poro e pela diminuição da taxa de densificação que ocorre no estágio final da sinterização. O gás aprisionado no interior dos poros dificulta o avanço do fluxo da fase vítrea. À medida que o fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior dos poros aumenta, em função da diminuição de volume dos poros, tornando cada vez mais difícil a densificação do corpo cerâmico. Ademais o aumento da temperatura também contribui para o aumento da pressão interna dos gases.

2.4. Estação de tratamento de água (ETA)

Para que a água bruta se torne adequada ao consumo humano, é necessário que ela passe por tratamento realizado em Estações de Tratamento de Água (ETA). A maioria das ETAs, no Brasil, é convencional ou de ciclo completo, tendo unidades de mistura rápida, floculação, decantação e filtração (Fadanelli e Wiecheteck, 2010).

As Estações de Tratamento de Água (ETA) possuem grande importância econômica e social. Segundo Braga *et. al.* (2005), o tratamento de água pode ser feito para atender a várias finalidades, sendo elas:

- Higiênicas: remoção de bactérias, vírus, protozoários e outros microorganismos, redução do excesso de impurezas e de teores elevados de compostos orgânicos, e remoção de substâncias tóxicas ou nocivas;
- Estéticas: correção de odor e sabor, cor, turbidez;
- Econômicas: redução de dureza, cor, turbidez, corrosividade, ferro, manganês, etc.

As Estações de Tratamento de Água eliminam os colóides e matérias em suspensão presentes na água, como por exemplo, argilominerais, por tratamento químico usando floclulantes, seguido por decantação e filtração. Dessa forma o resíduo de ETA é produzido nas unidades de decantação e no sistema de filtração. (Tratamento de Água, 2013). Também para Di Bernardo e Dantas (2005), em uma ETA de ciclo completo, os resíduos gerados são provenientes das limpezas ou descargas de decantadores e da lavagem de filtros. Para Silva e Isaac (2002), a quantidade real de lodo originária dos decantadores representa cerca de 60 a 95 % da quantidade total de resíduos produzidos na ETA, sendo que o restante é oriundo do processo de filtração. Segundo Oliveira *et al* (2004), os floclulantes mais

empregados no tratamento primário de água são os sulfatos à base de alumínio e ferro. Esta atividade, no entanto, produz uma grande quantidade de resíduo (lodo).

2.5. Resíduos sólidos

Segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) os resíduos sólidos podem ser definidos como resíduos nos estados sólido ou semi-sólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Incluídos nesta definição estão os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, 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, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos podem ser classificados quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública. Dessa forma são 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, mas 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 tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, executando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

2.6. Resíduo de estação de tratamento de água

O resíduo de ETA é classificado de acordo com a norma NBR 10004 (Rodrigues, 2012) como resíduo sólido pertencente à classe II A - não inerte. Portanto, ele não pode ser lançado nos corpos d'água sem devido tratamento, por

causar efeitos diretos ao ambiente aquático do corpo receptor, provocando danos à fauna aquática. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) o lodo de ETA pode causar riscos à saúde humana devido à presença de agentes patogênicos. Os mesmos autores alertam quanto aos impactos devido à presença de metais pesados. Assim, se torna necessário o estudo da disposição final adequada do resíduo de ETA, com a finalidade de minimizar os impactos ambientais ocorridos por este lodo.

De acordo com Oliveira *et al.* (2004), o resíduo da ETA de Campos dos Goytacazes/RJ é mineralógicamente constituído de caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2), gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e ilita/mica, com predominância de caulinita. Do ponto de vista químico, o resíduo de ETA é constituído basicamente por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A perda ao fogo do resíduo de ETA é alta, 16,93 %, podendo estar relacionada com a presença de argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. – Composição química de resíduo de ETA (Oliveira *et al.*, 2004).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PF
35,92	31,71	12,79	1,10	0,09	0,37	0,10	0,58	0,06	0,35	16,93

Do ponto de vista granulométrico, para Oliveira *et al.* (2004), o resíduo de ETA de Campos dos Goytacazes é constituído principalmente pela fração argila, apresentando 45 % de fração argila, 41 % de silte e 14 % de areia. É um material plástico, tendo um índice de plasticidade de 20 % (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. - Limites de consistência de Atterberg do resíduo de ETA (Oliveira *et al.*, 2004).

Limite de Liquidez	Limite de Plasticidade	Índice de Plasticidade
73 %	53 %	20 %

A maioria das ETAs tem se defrontado com a questão do tratamento, reuso e disposição final de seus resíduos. O efeito do despejo inadequado do lodo tem se mostrado, em particular nos grandes centros, extremamente danoso ao meio ambiente (Junk e Guizzi, 2003).

Os lodos lançados nos corpos d'água causam problemas ambientais, tais como assoreamento, mudança de cor e aumento da quantidade de sólidos em suspensão (Sabbag e Morita, 2003). Podendo também ocasionar redução do oxigênio dissolvido (OD) no corpo receptor pela decomposição da matéria orgânica contida neste resíduo (Souza, 2006).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o potencial tóxico gerado pelo resíduo de ETA é decorrente principalmente, do tipo de ocupação da área do corpo d'água (pecuária, agricultura e industrial), do tipo de solo da bacia ou do manancial, das características dos produtos químicos utilizados, podendo destacar a presença de metais e compostos orgânicos presentes na água bruta ou gerados em função do uso de oxidantes, forma de remoção e tempo de permanência dos resíduos nos decantadores, características hidráulicas, físicas, químicas e biológicas do corpo d'água.

Devido aos danos causados, vêm sendo estudadas aplicações para o resíduo de ETA. Em virtude de suas características, o lodo de ETA pode servir, de acordo com Bidone *et al.* (1999), Cornwell (1999); Di Bernardo e Dantas (2005), para aplicação no solo; destinação em aterro sanitário, incineração; recuperação de áreas degradadas; fabricação de concreto, fabricação de materiais cerâmicos e fabricação de tijolos de solo-cimento. Outra alternativa é a aplicação na pavimentação de estradas, tijolos refratários, agente plastificador em cerâmica e na produção de cimento (Richter, 2001).

2.7. Aplicações de resíduo de ETA em materiais cerâmicos

As matrizes cerâmicas têm a capacidade de receber vários resíduos, como o resíduo de ETA. Especificamente em piso cerâmico vitrificado, a incorporação do lodo de ETA pode ter diversas vantagens, sendo elas: beneficia à concessionária de serviços de saneamento, por esta ser uma solução definitiva na destinação de resíduo de ETA; redução do volume de extração de matérias-primas; conservação de matérias-primas não renováveis; beneficia o meio ambiente pela redução da supressão da vegetação devido à atividade extrativa; redução do consumo de energia; menores emissões de poluentes; melhoria da saúde e segurança da população e redução da poluição aquática causada pelo lançamento de lodo de ETA nos corpos de água (Chies *et al.*, 2000). Mesmo os resíduos sólidos sendo depositados em aterros sanitários, sempre estarão sujeitos a acidentes de grandes

consequências. Dessa forma a incorporação de resíduos em materiais cerâmicos, torna-se mais interessante, tendo o objetivo de neutralizá-los. Além disso, fica caracterizada a importância ecológica e socioeconômica da reciclagem do resíduo de ETA na fabricação de piso cerâmico vitrificado.

A seguir são apresentados estudos que focam a reciclagem de resíduo de estação de tratamento de água em massas cerâmicas para a fabricação de diversos tipos de materiais cerâmicos.

Oliveira 2004 incorporou resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA) de Campos dos Goytacazes-RJ em massas argilosas, para seu beneficiamento em cerâmica vermelha. O resíduo de ETA foi caracterizado de acordo com: fluorescência de raios-X, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, granulometria e plasticidade. As massas cerâmicas foram preparadas com 0, 5, 10 e 15 % em peso de resíduo de ETA em substituição a uma argila vermelha caulínica da região de Campos dos Goytacazes e umidificadas com 7 % em peso de água. As massas sofreram prensagem uniaxial a 24 Mpa e os corpos cerâmicos foram sinterizados nas temperaturas de 850, 950 e 1050° C. Os corpos cerâmicos foram caracterizados em termos de absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente, retração linear de queima, resistência de ruptura à flexão e análise microestrutural.

A Figura 2.5 mostra a difração de Raios-X da amostra de resíduo de ETA. O resíduo é mineralogicamente constituído por quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e indícios de mica moscovita.

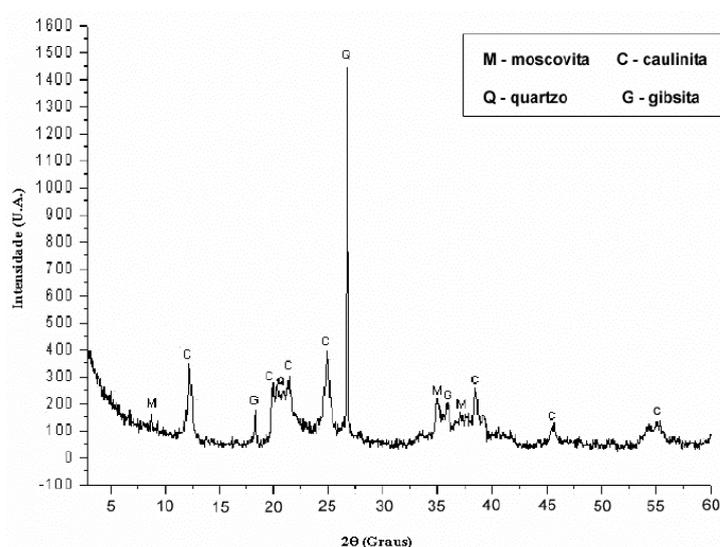


Figura 2.5. – Difratograma de Raios-X do resíduo de ETA (Oliveira, 2004).

As Figuras 2.6 – 2.8 mostram as propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos incorporados com resíduo de ETA, após sinterização. A Figura 2.7 evidencia os valores da massa específica aparente em relação a temperatura de queima. Nota-se que a adição de até 15 % de resíduo de ETA não obteve modificações significativas na densificação dos corpos de prova. Além disso, a massa específica aparente aumenta de acordo com o aumento da temperatura. Na temperatura de 1050° C, os corpos de prova apresentaram aumento na massa específica aparente, devido ao aumento no grau de sinterização das peças cerâmicas.

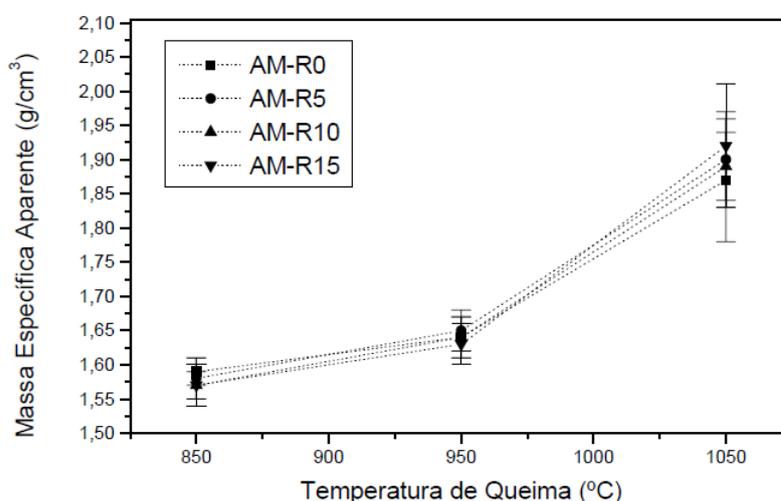


Figura 2.6. – Massa específica aparente em função da temperatura de queima (Oliveira, 2004).

Na Figura 2.7 verifica-se a absorção de água dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima. Nota-se que a absorção de água não se modifica com o aumento da incorporação do resíduo de ETA. Além disso, a absorção de água não se altera até a temperatura de 950° C. Na temperatura de 1050° C, foi analisada uma queda na absorção de água para todas as formulações, isso se deve ao aumento da densificação das peças cerâmicas.

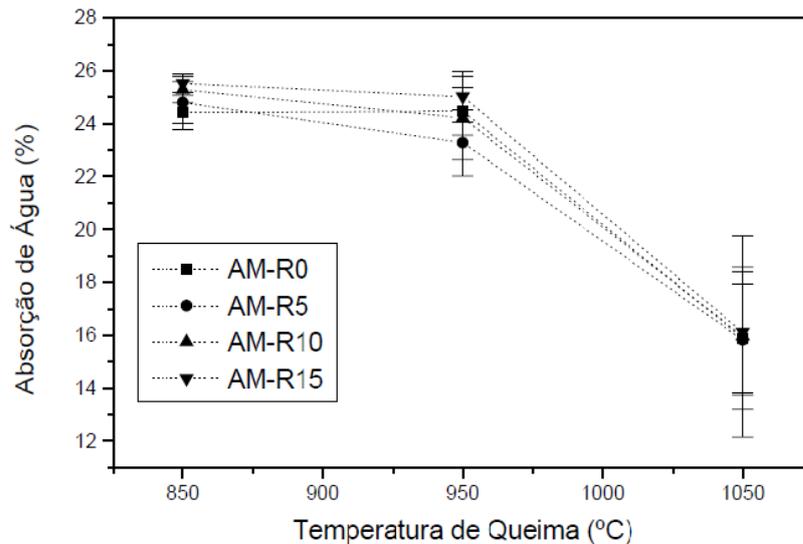


Figura 2.7. - Absorção de água em função da temperatura de queima (Oliveira, 2004).

Na figura 2.8 observa-se os valores de ruptura à flexão dos corpos de prova. Verifica-se que o resíduo de ETA adicionado até 15 % não provoca alterações na tensão de ruptura dos corpos cerâmicos. A resistência mecânica aumenta com o aumento da temperatura de queima, isso se deve à redução de porosidade no interior do corpo e ao aumento da massa específica aparente.

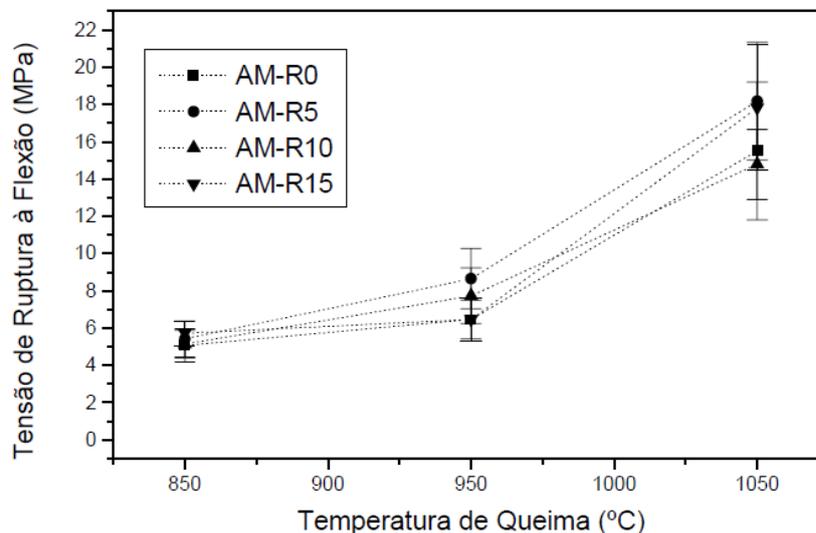


Figura 2.8. – Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima (Oliveira, 2004).

Oliveira 2004 concluiu que a incorporação de até 15 % de resíduo de ETA em peso a massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha, não apresentou efeito significativo nas propriedades físico-mecânicas avaliadas. A temperatura de queima aumentou o grau de sinterização das peças cerâmicas, principalmente acima de

950° C. O que torna possível o emprego de resíduo de ETA na fabricação de cerâmica vermelha para a construção civil.

Ramires *et. al.* (2005) avaliaram o lodo dos decantadores da Estação de Tratamento de Água Imperatriz Leopoldina, de São Leopoldo (RS), na fabricação de blocos cerâmicos para a construção civil. Foi incorporada na mistura 2 % em massa de resíduo de ETA. As argilas foram provenientes de Canoas (RS) e São Leopoldo (RS). O teor de lodo se fixou em 2 %. Foram desenvolvidos blocos cerâmicos de seis furos, pois é o componente mais comercializado no Rio Grande do Sul. Os corpos de prova foram queimados em temperatura de 900° C. O lodo apresentou em sua composição química alto teor de SiO₂, 37,90 %, Al₂O₃, 22,20 % e Fe₂O₃, 11,10 %. A granulometria foi 25 % de fração argila, 27 % de silte e 48 % de areia. No ensaio de difração de raios-X, observou-se picos cristalinos de quartzo e caulinita. Os resultados do Limite de Liquidez e do Limite de Plasticidade foram respectivamente de 62,60 % e 46,25 %, apresentando dessa forma um Índice de Plasticidade de 16,35 %.

Os resultados apresentados na Tabela 2.5 indicam que a absorção de água para os blocos com a adição de lodo está em conformidade com a NBR 7171-92, cujos valores devem estar na faixa entre 8 % e 25 % e também são apresentados os resultados de resistência à compressão para os blocos com adição de lodo. Verifica-se que os valores estão em conformidade com a NBR 7171-92, que fixa a resistência mínima à compressão em 1,0 MPa. Já os blocos com adição de lodo para a argila A apresentaram resistência mecânica superior aos sem adição.

Tabela 2.5. – Caracterização física dos blocos (Ramires *et. al.*, 2005).

Ensaio	Teor de Resíduo Argila A		Teor de Resíduo Argila B	
	0,0 %	2,0 %	0,0 %	2,0 %
Absorção de Água (%) – NBR 8042/92	12,7	12,3	14,1	14,5
Resistência à compressão (MPa) – NBR 6461/83	2,2	2,9	1,4	1,2

Ramires *et. al.* (2005) concluíram que esta técnica é economicamente viável para reciclagem de lodo de ETA, existe a possibilidade de solucionar um problema

ambiental. Os ensaios de caracterização física dos blocos estão em conformidade com os limites especificados pelas normas. Destacando o pequeno acréscimo na resistência à compressão para os teores de adição de 2 % para a argila A.

Margem *et. al.* (2006) investigaram a influência da utilização do resíduo de ETA, nas propriedades físicas e mecânicas de queima de uma massa argilosa de cerâmica vermelha. O lodo foi coletado na etapa de filtração da ETA de Itaperuna (RJ). Prepararam-se composições com 0, 5, 10, 20 e 30 % de lodo em peso, incorporados em massa de cerâmica vermelha argilosa. Os corpos de prova foram queimados a 900° C.

A Tabela 2.6 mostra a composição química do lodo de ETA. O lodo apresenta elevada perda ao fogo, 57,73 %, que está associada à presença de matéria orgânica e grupos de hidroxilas da caulinita e dos hidróxidos de ferro e de alumínio, detectados por difração de raios-X. O elevado teor de Al₂O₃ está associado à presença de caulinita, e gibsita, à utilização de sulfato de alumínio na ETA com a função de agente floculante. A sílica está associada também à argila e quartzo. O Fe pode estar presente decorrente do cloreto férrico usado como floculante. Já os demais óxidos estão associados a impurezas presentes.

Tabela 2.6. – Composição química do lodo de ETA (% em peso) (Margem *et. al.*, 2006).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MnO	CaO	P ₂ O ₅	PF
34,27	47,70	17,73	0,93	0,34	0,45	0,31	1,26	57,73

Margem *et. al.* (2006) destacam que corpos de prova com percentuais acima de 5 % em peso ocasionam aumento da absorção de água da cerâmica. A absorção de água está associada à porosidade aberta do material, assim este comportamento é atribuído à elevada perda ao fogo do lodo que acarreta porosidade na cerâmica durante a queima. Além disso, os autores ressaltam uma redução da tensão de ruptura à flexão da massa argilosa, na medida em que aumenta o teor de porcentagem do lodo incorporado na massa.

Os autores concluíram que a incorporação do lodo na massa não trouxe benefícios para as propriedades da cerâmica, contribuindo para o aumento da absorção de água e redução da resistência mecânica. No caso de regiões produtoras de cerâmica vermelha que dispõem de argilas arenosas, a utilização de lodo de ETA pode trazer benefícios para o processamento e qualidade da cerâmica.

Souza *et. al.* 2008 analisaram a emissão de gases poluentes liberados durante a queima de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de água (ETA). Neste trabalho, foram preparadas três massas argilosas empregadas na fabricação de cerâmica vermelha no município de Campos dos Goytacazes contendo 0, 15 e 100 % de lodo de ETA em substituição à argila, sendo umidificadas em 8 %. Corpos cerâmicos preparados por prensagem uniaxial a 20 MPa foram queimados entre 150 e 1100° C. A emissão dos gases liberados durante a queima foi analisada pela técnica fototérmica, através de um analisador de gases na faixa do infravermelho (URAS 14 ABB) conectado ao forno.

As Figuras 2.9 e 2.10 mostram as emissões de CO₂ e CO durante o processo de queima dos corpos de prova. A incorporação do lodo de ETA elevou a concentração dos gases carbônicos para o meio ambiente. A concentração de CO₂ emitido pela amostra com 15 % de lodo de ETA foi dez vezes maior do que a concentração em relação à amostra sem incorporação de lodo. Para a faixa de temperatura de queima investigada, as maiores emissões ocorreram entre 200 e 600° C com pico máximo em torno de 450° C, devido à concentração de matéria orgânica presente no resíduo. Os resíduos de estação de tratamento de águas são ricos em matéria orgânica (Teixeira *et. al.*, 2005). Além disso, o vapor de água decorrente da desidratação de hidróxidos e, da desidroxilação da caulinita aumenta a atividade dos componentes gasosos (Oliveira *et. al.*, 2004). Já para o CO destaca-se as condições atmosféricas presentes no forno, durante a queima. Quando a atmosfera está rica em oxigênio ocorre a combustão completa, tendo uma maior liberação de CO₂ e o caso contrário tende a diminuir o CO₂ e aumentar a liberação de CO.

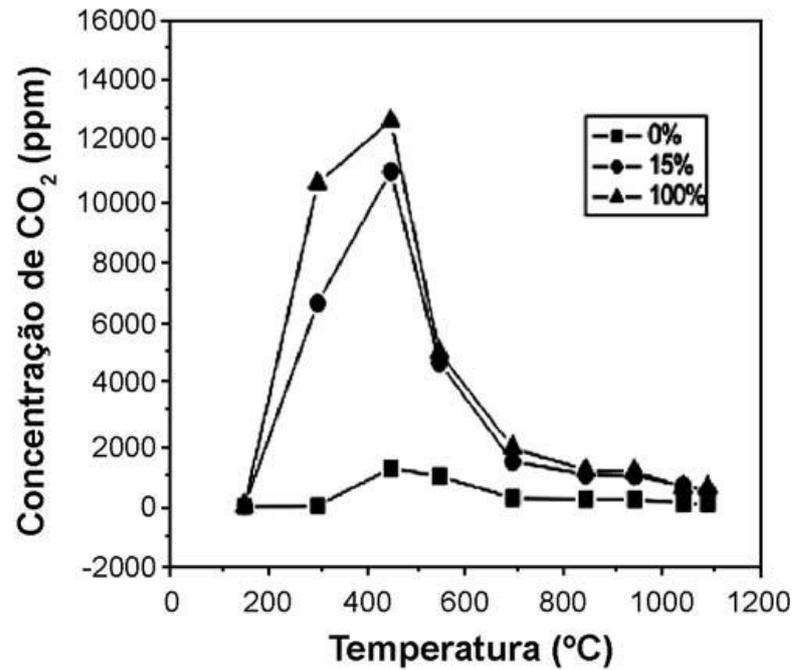


Figura 2.9. – Emissão de CO₂ em função da temperatura de queima (Souza *et. al.*, 2008).

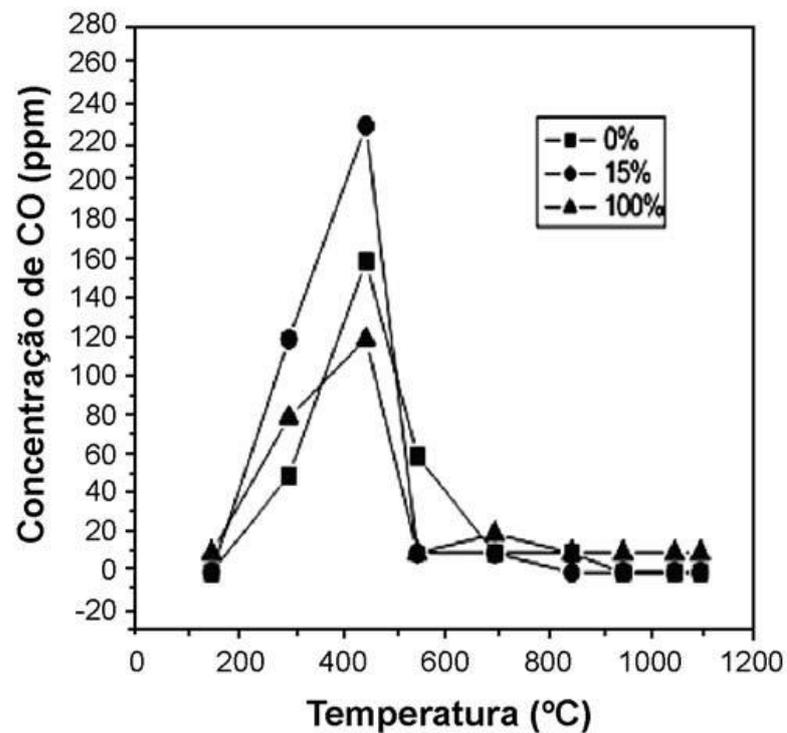


Figura 2.10. – Emissão de CO em função da temperatura de queima (Souza *et. al.*, 2008).

A Figura 2.11 mostra as emissões de CH₄ na faixa de temperatura de queima estudada. O lodo de ETA contribuiu para aumentar a emissão de CH₄ para o meio ambiente. Em torno de 480° C ocorreu uma maior liberação pertinente, ao ápice da

desidroxilação da caulinita, aumentando à abertura de poros o que possibilitou maior liberação dos gases vindos da queima da matéria orgânica encontrada na amostra.

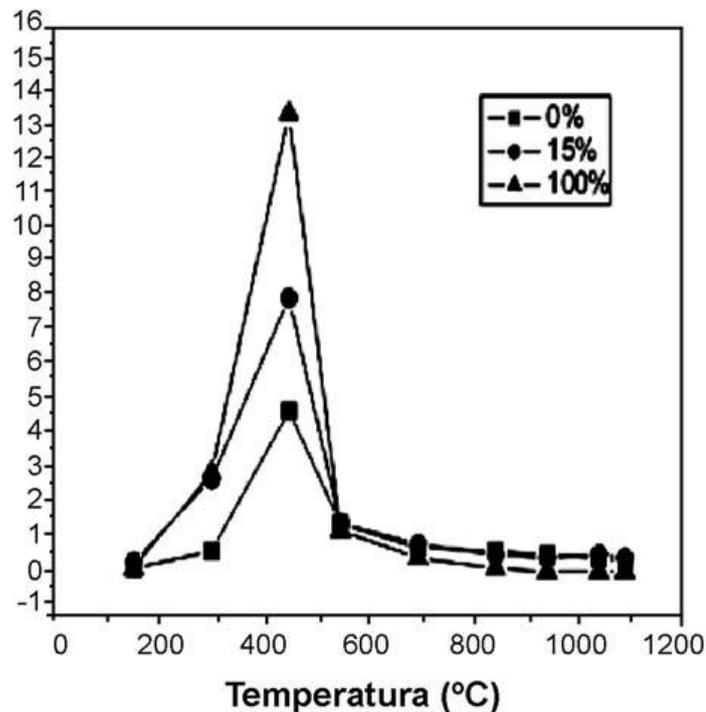


Figura 2.11. – Emissão de CH₄ em função da temperatura de queima (Souza *et. al.*, 2008).

Para os autores o lodo de ETA provocou aumento nas emissões dos gases CO₂, CO e CH₄ durante o processo de queima de cerâmica vermelha, o CO é decorrente das condições atmosféricas do forno, assim se estiver rico em oxigênio a concentração de CO₂ será maior que a do CO. Conclui que há uma atenção sob a perspectiva ambiental em avaliar a aplicação deste resíduo na produção de cerâmica vermelha.

Silva (2009) avaliou a viabilidade de incorporação de resíduo de ETA de Carapina (ES) em tijolos de solo-cimento. Foram preparadas massas cerâmicas com resíduo nos teores de 3, 5, 8 e 10 % em substituição ao solo. A Figura 2.12 mostra a difração de raios-X do lodo de ETA. O lodo é mineralogicamente constituído por quartzo (SiO₂), montmorilonita [(OH)₄Si₈Al₄O₂₀nH₂O] e caulinita (Al₂O₃2SiO₂2H₂O), com predominância de quartzo e montmorilonita.

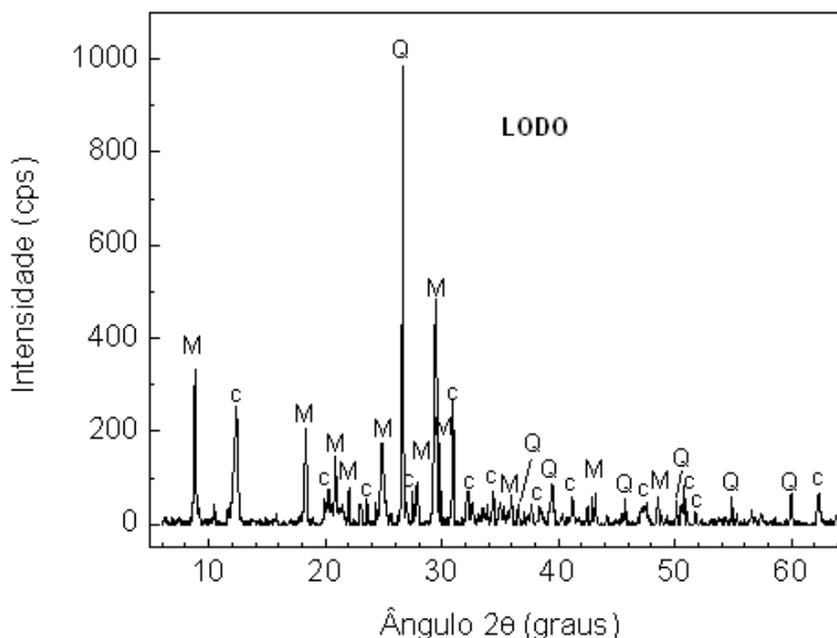


Figura 2.12. – Difração de raios-X do lodo (Silva, 2009).

Legenda: M – Montmorilonita, C – Caulinita, Q - Quartzo.

Os resultados mostraram que com o aumento da porcentagem de resíduo incorporado nos tijolos, ocorreu aumento da absorção de água e queda na resistência mecânica. Sendo possível incorporar apenas até 5 % de resíduo, sem comprometer as suas características construtivas do tijolo solo-cimento.

Rodrigues (2012) investigou a influência da adição do resíduo de estação de tratamento de água nas propriedades tecnológicas e na microestrutura do corpo cimentício para produção de tijolo solo-cimento. As matérias-primas utilizadas foram: solo arenoso, cimento Portland comercial e resíduo de ETA. Preparou-se massas cimentícias com 0, 1,25, 2,5 e 5 % em peso de resíduo de ETA em substituição ao solo arenoso. Os corpos cimentícios foram confeccionados por prensagem uniaxial numa prensa hidráulica a 18 MPa e com teor de umidade de 16 %. Em seguida os corpos cimentícios foram depositados em uma câmara úmida para um período de cura de 28 dias. Os corpos cimentícios curados foram caracterizados em termos de absorção de água, massa específica bulk e resistência à compressão simples.

A Figura 2.13 mostra o efeito da adição do resíduo de ETA na massa específica bulk dos corpos cimentícios. O efeito da adição do resíduo de ETA é o de diminuir a massa específica bulk dos corpos cimentícios. Para as condições estudadas as peças contendo resíduo de ETA são ligeiramente menos densas do

que as peças de referência, devido ao resíduo contribuir para um menor grau empacotamento das massas estudadas, diminuindo a densificação das peças.

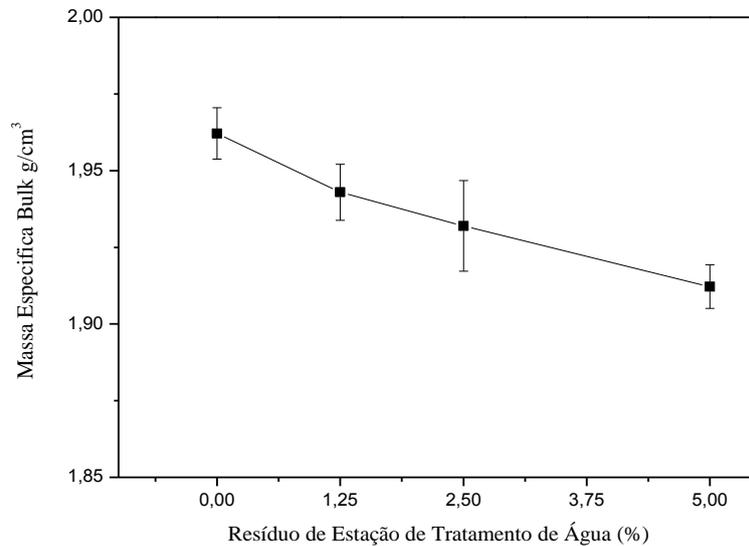


Figura 2.13. – Massa específica bulk dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA após 28 dias de cura (Rodrigues, 2012).

Na Figura 2.14 são apresentados os resultados de resistência à compressão dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA, aos 28 dias de cura. Para os lotes dos corpos cimentícios com 2,50 e 5,00 % de resíduo de ETA diminuíram os valores de resistência à compressão comparada aos corpos cimentícios sem incorporação e com 1,25 % de ETA, atingindo o valor sugerido pela norma 10834-94, que determina que a resistência média deve ser igual ou superior a 2,0 MPa aos 28 dias (ABNT, 1994).

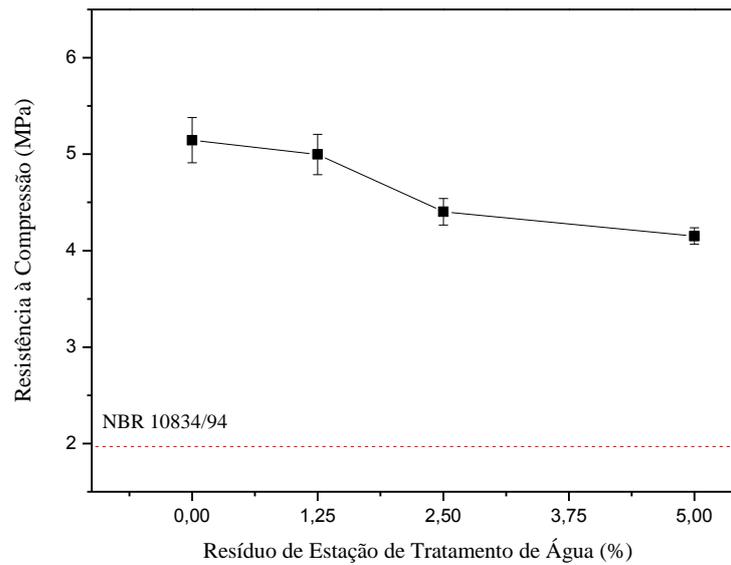


Figura 2.14. – Resistência à compressão (NBR 10834-94) dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA após 28 dias de cura (Rodrigues, 2012).

A Figura 2.15 mostra os valores de absorção de água dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA, aos 28 dias de cura. Os resultados mostraram que os valores de absorção de água dos corpos cimentícios são influenciados pela adição do resíduo de ETA. Tem-se um aumento da absorção de água com a adição do resíduo. No entanto, a incorporação de até 1,25 % de resíduo de ETA não acarretou alteração nos valores de absorção de água, e os resultados acima de 1,25 % aumentam a absorção de água dos corpos cimentícios. Os lotes dos corpos cimentícios sem incorporação e com 1,25 % de resíduo de ETA estão dentro do limite estabelecido pela norma NBR 10834 (ABNT, 1994), e os lotes com 2,50 e 5,00 % de incorporação ficaram acima do limite determinado pela norma NBR 10834 (ABNT, 1994).

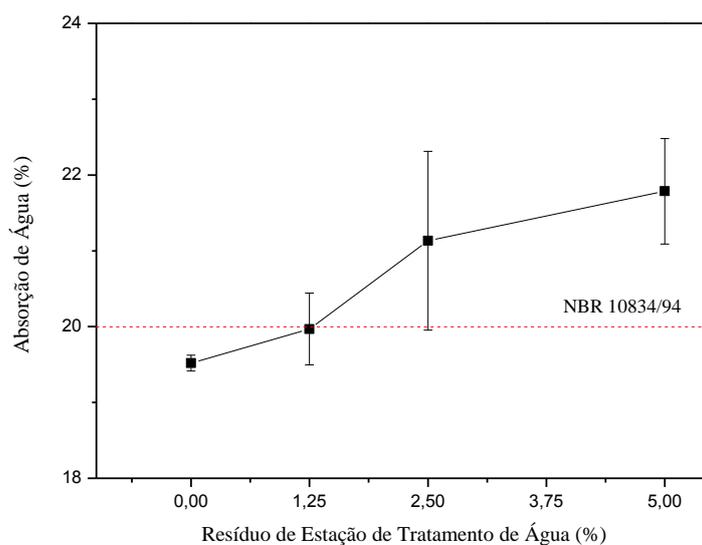


Figura 2.15. – Absorção de água (NBR 10834-94) dos corpos cimentícios incorporados com resíduo de ETA após 28 dias de cura (Rodrigues, 2012).

Os resultados mostraram que o resíduo de ETA provocou alterações nas propriedades tecnológicas dos corpos cimentícios de solo-cimento, diminuindo a massa específica bulk e resistência à compressão e aumentando a absorção de água. O lodo de ETA influencia a microestrutura dos corpos cimentícios, sendo os corpos cimentícios contendo resíduo de ETA, mais porosos. Apenas os corpos cimentícios com 1,25 % de lodo de ETA não acarretaram grandes alterações nos valores de absorção de água e resistência mecânica, sendo este lote indicado para fabricação de tijolos solo-cimento para construção civil.

2.8. Aplicações de resíduos industriais em revestimento cerâmico

A seguir são apresentados estudos que focam a utilização de resíduos oriundos de diversos processos industriais para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Fernandes *et. al.* (2003) desenvolveram uma forma de reutilização do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos, através da adição desta à massa de grês. Foram realizados dois testes laboratoriais (retração linear de queima, absorção de água e resistência mecânica), denominados TL. No TL1 foram incorporados 1, 3, 5, 50 e 100 % de lodo à massa padrão de revestimento cerâmico. No TL2 foram incorporados 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,4 e 4 % de lodo à massa padrão. Todos foram queimados nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200° C. Os resultados dos ensaios laboratoriais demonstraram que a incorporação

de até 5 % de lodo na massa padrão não afetou as características de absorção d'água, retração linear, e resistência mecânica. Os produtos não apresentaram mudança na tonalidade, nem defeito de coração negro, com a introdução do lodo.

Luz *et al.* (2006) analisaram o desempenho da queima de uma massa cerâmica contendo pó de vidro em substituição do feldspato em piso cerâmico tipo grês porcelanato. Foram preparadas massas cerâmicas com teores de 5, 10, 15 e 20 % de vidro. Luz *et al.* (2006) concluíram que os resultados obtidos com a substituição de 5 % de feldspato por vidro foi o que apresentou melhores características tecnológicas, melhorando as propriedades de retração linear e absorção de água. Dessa forma, nota-se que o vidro é um eficiente fundente e que a substituição parcial do feldspato por resíduo de vidro pode ser utilizado para a produção de materiais cerâmicos de alta qualidade.

Andrade *et. al.* (2009) estudaram o efeito da incorporação de um resíduo proveniente do beneficiamento de caulim sobre as propriedades físicas, químicas e tecnológicas de revestimentos cerâmicos de alta qualidade. As massas cerâmicas foram preparadas com substituição parcial da argila pelo resíduo de caulim em proporções de 20 a 90 %, aumentando o valor em 10 % para cada formulação. Os resultados revelam que o resíduo de caulim pode ser visto como matéria-prima promissora na indústria de piso cerâmico seja como material fundente, devido à presença de mica moscovita, seja como material formador de estrutura, devido ao caulim.

Pinheiro (2009) analisou massas cerâmicas incorporadas com resíduo borra de petróleo encapsulada para revestimento grês porcelanato. Foram preparadas amostras contendo 0, 1,25, 2,5, 5 e 10 % em peso de resíduo em substituição ao caulim. As massas cerâmicas foram confeccionadas por processo de via seca. Os corpos-de-prova foram sinterizados em 6 temperaturas diferentes entre 1200 e 1250° C. Os resultados revelaram que a incorporação deste resíduo altera as características físico, química e mineralógica da massa de grês porcelanato pura, influencia a microestrutura, introduzindo porosidade fechada, altera as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. Foi constatado que é possível incorporar até 2,5 % em peso de resíduo na massa de grês porcelanato sem haver perda das suas qualidades.

Medeiros (2010) estudou a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz (CCA), lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e cinza de lenha em

massa cerâmica para a fabricação de blocos e revestimento cerâmico. Foram realizados ensaios preliminares de absorção de água e ruptura à flexão em composições de massas cerâmicas, chamadas de A e B, sendo a composição A, formada por argila, lodo de ETA e CCA e a B por argila, cinza de lenha e CCA. Em todas as composições foram estabelecidos limites inferiores e superiores de 50 e 100 % de argila, respectivamente e limites inferiores e superiores de 0 e 50 % de resíduos, respectivamente. A partir dos resultados dos ensaios preliminares foram selecionadas quatro composições promissoras que utilizam as argilas em maior quantidade em conjunto com um ou dois resíduos na sua formulação. As composições selecionadas foram: a composição A composta por argila e lodo de ETA nas proporções de 95 e 5 %, 85 e 15 % respectivamente, a composição B composta por argila e cinza de lenha nas proporções de 75 e 25 % respectivamente, e composição C, composta por argila, cinza de lenha e CCA nas proporções de 83,33, 8,33 e 8,33 % respectivamente.

Os resultados mostraram que as massas cerâmicas incorporadas com resíduos apresentam resultados compatíveis com as especificações da ABNT para o uso em piso cerâmico com exceção do resíduo da cinza de lenha. A composição que apresentou um maior potencial da utilização foi a composição A (contendo 95 % de argila e 5 % de lodo de ETA) na temperatura de 1100 e 1150° C por apresentar elevada resistência mecânica e baixa absorção para revestimentos cerâmicos e assim classificados como grês e revestimento semi-poroso respectivamente.

Souza *et. al.* 2010, estudaram a reciclagem de resíduo de rocha ornamental para fabricação de pisos cerâmicos vitrificados. Foram preparados corpos cerâmicos contendo até 47,5 % em peso de resíduo, em substituição ao feldspato sódico. Os corpos cerâmicos foram caracterizados em termos de retração linear, absorção de água, densidade aparente e resistência à flexão. Os resultados indicam que o resíduo de rocha ornamental pode ser usado para produção de piso cerâmico vitrificado, resultando em uma nova perspectiva para reciclagem deste resíduo e conservação de recursos naturais.

Souza *et. al.* 2011, estudaram a influência de um resíduo de rocha ornamental nas propriedades e microestrutura de piso cerâmico vitrificado. Foram preparadas massas cerâmicas com teores de 0, 10, 20 e 30 % em peso de resíduo, em substituição ao feldspato sódico. Peças cerâmicas foram preparadas por prensagem uniaxial e sinterizadas entre 1190 e 1250° C em um ciclo de queima rápida.

Os resultados mostraram que adições de até 30 % em peso de resíduo de rocha ornamental causaram variações significativas na generalidade das propriedades tecnológicas da massa cerâmica de referência. A microestrutura das peças cerâmicas também foi influenciada com a incorporação do resíduo estudado. Os resultados também mostraram que a substituição de feldspato sódico por resíduo de rocha ornamental nas massas cerâmicas tende a melhorar a qualidade do piso cerâmico. Souza *et. al.* (2011) concluíram que o efeito da incorporação do resíduo foi o de contribuir para um maior grau de vitrificação das peças cerâmicas. As peças contendo resíduo apresentam uma microestrutura mais densa com textura suave e propriedades tecnológicas melhoradas.

Com base no exposto anteriormente, fica evidente que até o presente, o reaproveitamento do resíduo de ETA no campo da cerâmica está focado principalmente na incorporação em materiais de cerâmica vermelha. Isto significa que há uma necessidade premente para estudos mais abrangentes sobre a reutilização de resíduo de ETA em revestimento cerâmico, com ênfase especial sobre os efeitos deste resíduo nas propriedades tecnológicas e microestrutura. Dessa forma, o presente trabalho, além de enfatizar o seu ineditismo, pretende contribuir para a disposição final correta deste abundante resíduo, e o desenvolvimento de novos revestimentos cerâmicos para pisos incorporados com resíduo de ETA.

Capítulo 3. Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos que foram empregados neste trabalho, envolvendo diversas etapas relacionadas tanto com as matérias-primas quanto com o processamento e ensaios utilizados. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental que foi seguido no desenvolvimento deste trabalho.

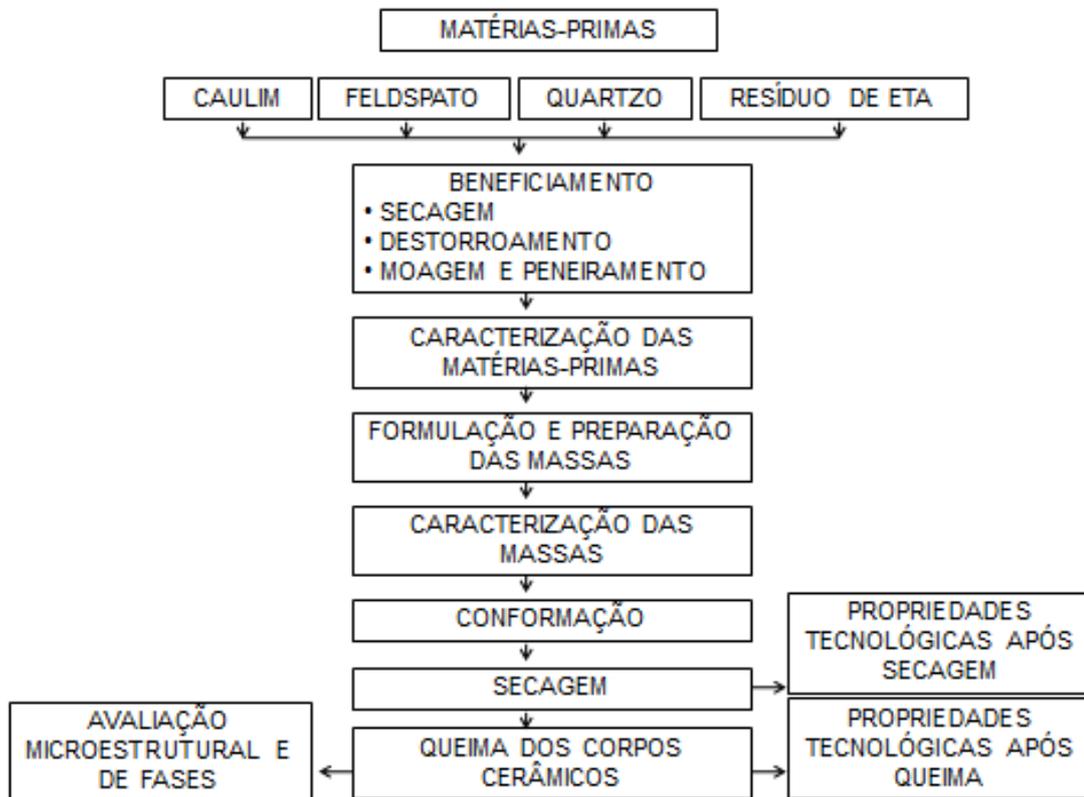


Figura 3.1. – Fluxograma da metodologia empregada.

3.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: caulim, resíduo estação de tratamento de água (ETA), quartzo e feldspato sódico.

3.2. Metodologia

3.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

O resíduo de estação de tratamento de água é proveniente na empresa Águas do Paraíba, localizada no município de Campos dos Goytacazes-RJ. Após coleta, a amostra de resíduo foi depositada em recipientes para decantação e posterior secagem. Em seguida foi submetido à secagem em estufa de laboratório, marca Brasdonto, modelo 3, a 110° C durante 48 h. Após secagem, o resíduo foi

cominuído em um moinho de bolas, marca Gardelin e modelo 1A – MB5 e depois desagregado com graal e pistilo e peneirado para < 325 mesh (ABNT, < 45 μm). O caulim, o feldspato sódico e o quartzo foram fornecidos pela empresa Armil Mineração do Nordeste LTDA, e submetidos ao processo de secagem e peneiramento na fração < 325 mesh (ABNT, < 45 μm). Ao final as matérias-primas foram ensacadas para posterior utilização, de modo a não absorver umidade do ar.

3.2.2. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas à caracterização mineralógica, física e química por meio de técnicas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, análise de tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura, perda ao fogo e plasticidade.

3.2.2.1. Análise mineralógica

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro Shimadzu, XRD-7000, utilizando radiação monocromática de $\text{Cu-K}\alpha$ a uma velocidade de $1,5^\circ$ (2θ) por minuto. As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das fichas padrão JCPDS-ICDD.

As fichas usadas na identificação das fases minerais foram: Mica – cartão JCPDS-ICDD: 470222; 020225; 260937; 460744; 020051. Moscovita – cartão JCPDS-ICDD: 21993. Caulinita – cartão JCPDS-ICDD: 291488; 060221; 291490; 030059, 020105; 050143; 120447. Quartzo - cartão JCPDS-ICDD: 050490; 030419; 010649. Goetita – cartão JCPDS-ICDD: 170536; 030251; 29713. Gibsita – cartão JCPDS-ICDD: 020192; 030146.

3.2.2.2. Composição química

As composições químicas das matérias-primas caulim, feldspato sódico e quartzo foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, sendo fornecida pela ARMIL Mineração do Nordeste LTDA. A composição química do resíduo de ETA foi determinada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X, de energia dispersiva (EDX), da marca e modelo Shimadzu EDX-700. A perda ao fogo das matérias-primas foi determinada de acordo com a expressão (3.1):

$$PF(\%) = \frac{(M_s - M_c)}{M_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde:

PF – perda ao fogo;

M_s – massa da amostra seca a 110° C em estufa;

M_c – massa da amostra calcinada a 1000° C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em forno mufla, marca Maitec, modelo FL 1300.

3.2.2.3. Análises térmicas (ATD/ATG)

As análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca Shimadzu, modelo DTG-60H. O ensaio foi executado sob atmosfera de nitrogênio (28° C) até 1000° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min durante 30 minutos.

3.2.2.4. Análise granulométrica

Análises granulométricas das matérias-primas foram determinadas através de procedimentos de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984), pelo processo combinado de sedimentação e peneiramento.

3.2.2.5. Análise morfológica

A morfologia das partículas das matérias-primas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e mapeamento por EDS, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, após cobertura das partículas com uma fina camada de ouro.

3.2.2.6. Plasticidade

As propriedades plásticas (limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade) foram determinadas de acordo com a NBR 6459 (ABNT, 1984) e NBR 7180 (ABNT, 1984). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado pela expressão (3.2):

$$IP = LL - LP \quad (3.2)$$

Onde:

IP – índice de plasticidade;

LL – limite de liquidez;

LP – limite de plasticidade.

3.2.2.7. Avaliação ambiental do resíduo de ETA

O resíduo de ETA utilizado foi submetido à caracterização ambiental visando determinar o seu potencial poluidor. Para a sua classificação ambiental, o resíduo de ETA foi submetido à teste de lixiviação de acordo com a norma técnicas NBR 10005 (ABNT, 2004a) e teste de solubilização de acordo com a norma NBR 10006 (ABNT, 2004a). Os extratos de lixiviação e solubilização foram comparados com os valores padrões dos elementos poluentes descritos nos anexos da norma NBR 10004 (ABNT, 2004c).

3.2.3. Formulação e preparação das massas cerâmicas

Neste trabalho foram preparadas massas cerâmicas para piso cerâmico vitrificado incorporado com resíduo de ETA. As massas cerâmicas foram preparadas utilizando-se feldspato sódico, quartzo, caulim e resíduo de ETA cujas proporções são dadas na Tabela 3.1. O resíduo de ETA foi usado em substituição ao caulim que é uma matéria-prima natural. Isto se deve ao fato do resíduo de ETA ser rico em caulinita (Oliveira, *et. al.* 2004).

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

Massa cerâmica	Feldspato Sódico	Quartzo	Caulim	ETA
MR	47,5	12,5	40	0
MC1	47,5	12,5	38,75	1,25
MC2	47,5	12,5	37,5	2,5
MC3	47,5	12,5	35	5
MC4	47,5	12,5	30	10

Neste trabalho as massas cerâmicas foram preparadas pelo processo via seca. Primeiramente as matérias-primas foram secas em estufa, marca Brasdonto, modelo 3, a 110° C até obtenção de umidade inferior a 0,5 %. Posteriormente as

matérias-primas foram peneiradas para < 325 mesh (ABNT, < 45 μm). As amostras foram pesadas de acordo com a formulação descrita na Tabela 3.1 e submetida a um processo de mistura e granulação via seca. A mistura das massas foi feita utilizando um misturador cilíndrico durante 60 min. Após mistura, as massas foram umedecidas com 7 % em peso em água e granuladas manualmente em uma peneira de abertura de 40 *mesh* (ABNT – 420 μm), segundo Pinheiro, *et al.* 2010. Ao final, as massas cerâmicas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em um dessecador por um período de 24 horas para que fosse assegurada uma boa homogeneização da umidade.

3.2.4. Caracterizações das massas cerâmicas

Após a preparação, as massas cerâmicas foram submetidas à caracterização física, química e mineralógica. Os procedimentos experimentais adotados são apresentados a seguir.

3.2.4.1. Caracterização mineralógica

Com o objetivo de verificar as fases cristalinas presentes nas massas cerâmicas, foi feita uma análise qualitativa por difração de raios-X, descrita no item 3.2.2.1.

3.2.4.2. Caracterização química

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios-X, processo descrito no item 3.2.2.2.

3.2.4.3. Caracterização física

Foram determinadas as seguintes características físicas das massas cerâmicas: limites de consistência de Atterberg, distribuição do tamanho de partículas, massa específica aparente dos grânulos (ρ_g), massa específica vibrada (ρ_v), índice de Hausner (IH) e a morfologia dos grânulos.

A plasticidade foi feita de acordo com o item 3.2.2.6.

A análise granulométrica foi feita de acordo com o item 3.2.2.4.

A massa específica aparente dos grânulos (ρ_g) foi determinada a partir da razão entre a massa de grânulos (M_g), em gramas, que ocupa o volume aparente (V_a), em cm^3 , de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (copo de densidade).

A massa específica vibrada (ρ_v) foi obtida mediante a vibração de um recipiente de volume conhecido (copo de densidade) ocupado pelos grânulos após vibração em 40 Hz durante 15 minutos.

O índice de Hausner foi definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos (ρ_v) e a massa específica aparente dos grânulos (ρ_g). Além disso, a morfologia dos grânulos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura citado no item 3.2.2.5.

3.2.5. Preparação dos corpos cerâmicos

As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, de marca Schwing Siwa, modelo PHMA, com capacidade de 30 toneladas. Foi usada uma pressão de compactação de 50 MPa. Os corpos cerâmicos utilizados consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente 115,0 x 25,4 mm. A espessura do corpo cerâmico foi inferior a 7,5 mm.

3.2.6. Secagem dos corpos cerâmicos

A secagem dos corpos cerâmicos foi realizada em estufa de laboratório, a 110° C por um período de 24 horas. Foram usados cinco corpos de prova na determinação de valores médios de cada propriedade. Após secagem foram determinadas as seguintes propriedades: retração linear de secagem, massa específica bulk.

3.2.7. Caracterização física dos corpos cerâmicos após secagem

3.2.7.1. Retração linear de secagem

A retração linear de secagem (RL_s) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a seguinte expressão (3.3):

$$RL_s (\%) = \frac{L_o - L_s}{L_o} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:

RL_s – retração linear de secagem, em %;

L_o - comprimento do corpo cerâmico úmido, em mm;

L_s – comprimento do corpo cerâmico seco, em mm.

3.2.7.2. Massa específica bulk de secagem

A determinação da massa específica bulk (ρ_b) dos corpos cerâmicos após secagem foi obtida de acordo com a seguinte expressão (3.4):

$$\rho_b = \frac{M}{V} \quad (3.4)$$

Onde:

ρ_b – massa específica bulk, em g/cm³;

M – massa do corpo cerâmico seco, em gramas;

V – volume do corpo cerâmico seco, em cm³.

3.2.8. Sinterização dos corpos cerâmicos

Os corpos cerâmicos foram sinterizados em forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC-1300/3 nas seguintes temperaturas: 1190° C, 1210° C, 1230° C e 1250° C. As etapas do ciclo de queima rápida utilizado, com aproximadamente 60 minutos de duração frio a frio, foram:

a) Etapa de aquecimento

- Temperatura ambiente até 500° C, com taxa de aquecimento de 70° C.min⁻¹;
- 500° C até 600° C, com taxa de aquecimento de 25° C.min⁻¹;
- 600 °C até a temperatura máxima com taxa de aquecimento de 50° C. min⁻¹.

b) Patamar de temperatura máxima de queima

- Permanência de 6 minutos na temperatura máxima de queima.

c) Etapa de resfriamento

- Máxima temperatura de queima até 600° C, com taxa de resfriamento de 120° C.min⁻¹;
- 600° C até 100° C, com taxa de resfriamento de 25° C.min⁻¹.

3.2.9. Caracterização física e mecânica dos corpos cerâmicos queimados

Os corpos cerâmicos sinterizados foram avaliados através das seguintes propriedades: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão.

3.2.9.1. Retração linear de queima

A retração linear após queima (RL_q) foi determinada a partir da expressão (3.5):

$$RL_q(\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Onde:

RL_q – retração linear do corpo cerâmico queimado, em %;

L_s – comprimento do corpo cerâmico seco, em mm.

L_q – comprimento do corpo cerâmico após queima, em mm;

3.2.9.2. Absorção de água

A absorção de água (AA) foi determinada de acordo com a norma 13818 (ABNT, 1997). O valor de absorção de água é obtido por meio da expressão (3.6):

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Onde:

AA – absorção de água, em %;

M_u – massa do corpo cerâmico saturado em água, em gramas;

M_s – massa do corpo cerâmico seco, em gramas.

3.2.9.3. Massa específica aparente

A massa específica aparente (ρ_b) dos corpos cerâmicos após sinterização foi determinada de acordo com a seguinte expressão (3.7):

$$MEA(\%) = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Onde:

M_s – massa do corpo cerâmico seco, em gramas;

M_u – massa do corpo cerâmico saturado com água, em gramas;

M_i – volume do corpo cerâmico imerso em água, em gramas.

3.2.9.4. Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos foi determinada a partir da seguinte expressão (3.8):

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Onde:

PA – porosidade aparente, em %;

M_u – massa do corpo cerâmico saturado com água, em gramas;

M_s – massa do corpo cerâmico seco, em gramas;

M_i – massa do corpo cerâmico imerso em água, medida pelo método da balança hidrostática, em gramas.

3.2.9.5. Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão (σ_q) (ensaio de carregamento em três pontos) dos corpos cerâmicos sinterizados foi determinada de acordo com a norma 13818 (ABNT, 1997), utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582 numa taxa de carregamento de 0,5 mm.min⁻¹. A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela expressão (3.9):

$$\sigma_q = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.9)$$

Onde:

σ_q – tensão de ruptura à flexão, em MPa;

P – carga aplicada, em N;

L – comprimento entre os cutelos de apoio, em mm;

b – largura do corpo cerâmico sinterizado, em mm;

d – espessura do corpo cerâmico sinterizado, em mm.

3.2.10. Caracterização microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos

A microestrutura dos corpos cerâmicos sinterizados foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de acompanhar as mudanças da microestrutura com a quantidade de resíduo incorporado e

temperatura final de patamar. As amostras após terem sido fraturadas foram coladas com fita de carbono em moedas de cobre e metalizadas com uma fina camada de ouro. Utilizou-se microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550.

A análise de fases dos corpos cerâmicos queimados foi feita por difração de raios-X, na qual foram identificadas as fases cristalinas remanescentes e as novas fases que foram formadas durante o processo de incorporação e sinterização. A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro de marca Shimadzu, e modelo XRD-7000.

As fichas usadas na identificação das fases minerais foram: Quartzo - cartão JCPDS-ICDD: 050490; 030419; 010649. Mulita – cartão JCPDS-ICDD: 100394; 010613; 021160; 020430. Hematita – cartão JCPDS-ICDD: 020933; 240072.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização das matérias-primas

4.1.1. Análise mineralógica

As Figuras 4.1 – 4.4 apresentam os difratogramas de raios-X das matérias-primas utilizadas nas formulações cerâmicas estudadas.

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo de estação de tratamento de água. Nota-se que o resíduo de ETA é constituído principalmente de caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com a sílica (SiO_2), gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), e goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) como minerais acessórios. Foi observado também indício da presença de mica moscovita. Este resultado está em acordo com a literatura (Oliveira e Holanda, 2008) em que a caulinita é o principal componente mineral encontrado no resíduo de ETA proveniente da região de Campos dos Goytacazes-RJ.

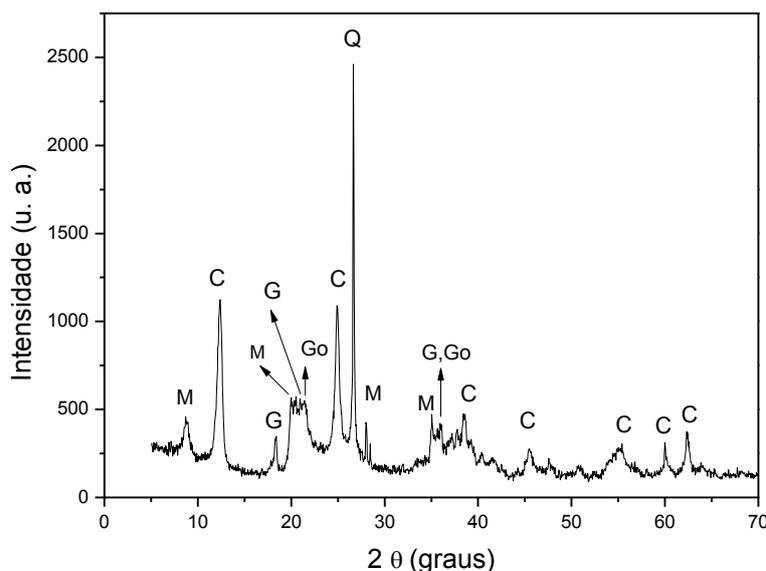


Figura 4.1. – Difratograma de raios-X do resíduo de ETA: C - Caulinita; G - Gibsitita; M = Mica moscovita; Q - Quartzo; Go - Goetita.

Na Figura 4.2 é apresentado o difratograma de raios-X do caulim. Observa-se que o caulim é rico em caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), observado pelos seus picos característicos intensos. Além disso, a amostra do caulim contém sílica (SiO_2) e mica moscovita, como minerais acessórios. A mica moscovita está associada com a presença de MgO , K_2O e Na_2O (Tabela 4.1). Caulins apresentam juntamente com seu argilomineral constituinte, alguns minerais acessórios, como: as micas, minerais de ferro e o quartzo (Melchiades, 2011).

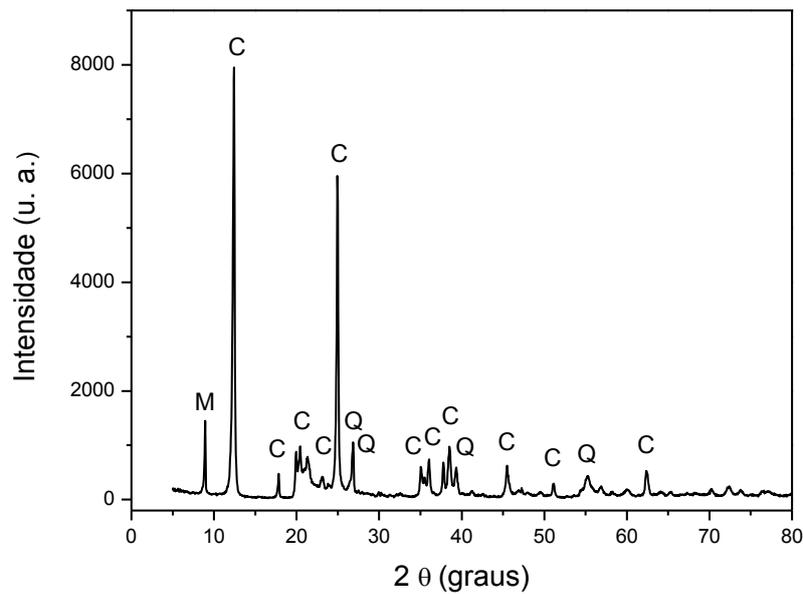


Figura 4.2. – Difratoograma de raios-X do caulim: C - Caulinita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.

A Figura 4.3 apresenta o difratograma de raios-X do quartzo utilizado neste trabalho. Foram identificados picos característicos de quartzo (SiO_2), que se apresentam de forma definida. Também, pode-se observar que não foram identificados outros minerais, o que evidencia que esta matéria-prima possui um elevado grau de pureza com 98,98 % de SiO_2 de acordo a composição química (Tabela 4.1)

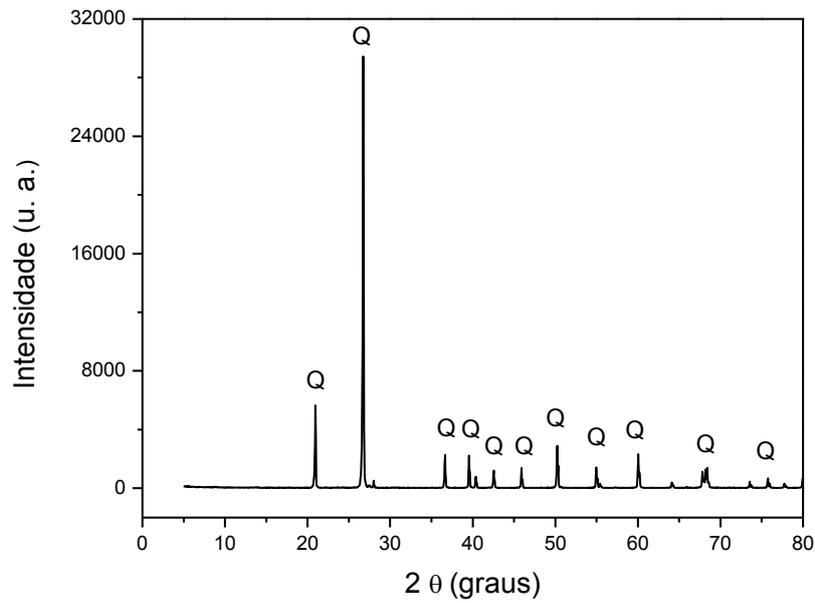


Figura 4.3. – Difratoograma de raios-X do quartzo: Q - Quartzo.

A Figura 4.4 apresenta o difratograma de raios-X do feldspato sódico. Nota-se que esta matéria-prima é constituída principalmente de picos de difração característicos de albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e quartzo livre (SiO_2) como mineral acessório.

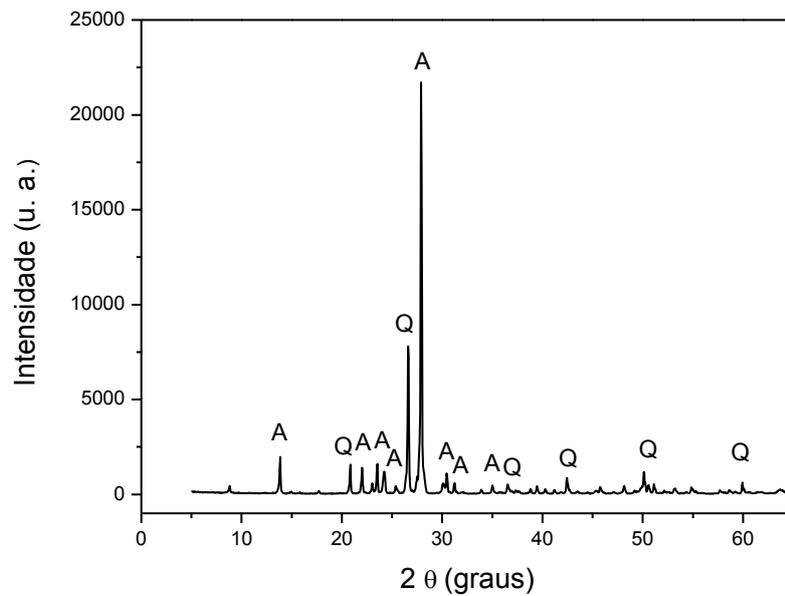


Figura 4.4. – Difratoograma de raios-X do feldspato sódico: A – Albita; Q – Quartzo.

4.1.2. Análise química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da composição química e perda ao fogo das matérias-primas utilizadas. Pode-se observar que o resíduo de ETA é constituído essencialmente por Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 , com predominância de alumina. O caulim apresenta como compostos majoritários Al_2O_3 e SiO_2 mas com predominância de sílica. O feldspato sódico também apresenta um alto valor de SiO_2 , e o quartzo apresenta em quase sua totalidade o composto SiO_2 , e. Estes resultados estão de acordo com os resultados de difração de raios-X (Figuras. 4.1 - 4.4).

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

Composição	Resíduo de ETA	Caulim	Feldspato Sódico	Quartzo
Al_2O_3	31,73	33,74	18,78	0,41
SiO_2	30,11	49,07	69,40	98,98
Fe_2O_3	10,39	0,22	0,14	0,01
K_2O	1,29	1,97	1,47	0,18
TiO_2	1,06	0,01	0,02	0,01
MnO	0,14	0,10	-	-
CaO	0,35	0,30	0,17	0,01
MgO	-	0,06	0,09	0,01
Na_2O	-	0,52	9,61	0,13
PF	24,50	14,01	0,32	0,26

PF = Perda ao fogo

De acordo com a Tabela 4.1 o resíduo de ETA é quimicamente composto principalmente por alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3), que correspondem à cerca 70,98 %. Estes compostos estão presentes no resíduo de ETA associados a minerais como: caulinita, quartzo, gibsitita, goetita e mica moscovita. A alumina e a sílica podem estar associadas formando a caulinita e mica moscovita. O óxido de ferro pode estar relacionado aos flocculantes a base de sulfato de ferro utilizado no tratamento da água e a goetita. Pode-se observar também que o resíduo de ETA apresenta baixos teores de óxidos fundentes (K_2O e CaO), exceto óxido de ferro. A presença deste elemento é justificada pelo uso do flocculante a base de sulfato, no tratamento de água e pela própria composição da água, a qual contém materiais em suspensão, como areia e materiais argilosos. O resíduo de ETA possui

elevada perda ao fogo da ordem de 24,50 % em peso. De acordo com Oliveira (2004), isto se deve principalmente à perda de água de constituição dos argilominerais, a desidratação de hidróxidos e a oxidação da matéria orgânica.

Na Tabela 4.1 são também apresentados os resultados da composição química do caulim. Verifica-se que o caulim é constituído essencialmente por SiO_2 e Al_2O_3 , os quais correspondem a 83,44 %. O conteúdo de SiO_2 presente no caulim pode estar relacionado aos materiais de silicato (caulinita e mineral micáceo) e sílica livre. A Al_2O_3 está em sua maior parte combinada formando os argilominerais (Santos, 2001). A alta concentração de SiO_2 e Al_2O_3 pode ser um indicativo de que o caulim seja constituído principalmente pelo argilomineral caulinita.

Frequentemente se utiliza a razão sílica/alumina como um parâmetro para indicar o conteúdo de argilominerais presentes em uma argila. O caulim utilizado no presente trabalho apresentou uma razão sílica/alumina de 1,47. A razão sílica/alumina da caulinita teórica é de aproximadamente 1,18 (Abadir *et. al.*, 2002). De acordo com estudos já realizados, quanto menor for esta razão, menor será o teor de sílica livre, logo maior será o teor de argilominerais que estará presente na argila (Souza, 2012). A caulinita teórica apresenta 39,50 % de Al_2O_3 enquanto que o caulim utilizado apresentou um valor de 33,74 % de Al_2O_3 , ou seja, menor do que o da caulinita teórica. A diminuição no valor de Al_2O_3 pode estar relacionada principalmente ao aumento de SiO_2 , o qual pode ser devido ao excesso de sílica livre na forma de quartzo. Este excesso de sílica livre na forma de quartzo pode explicar também o desvio da razão sílica/alumina do valor teórico da caulinita.

A amostra de caulim apresenta baixo teor de óxidos colorantes, tais como Fe_2O_3 e TiO_2 . Isto significa que após queima o caulim apresenta uma tonalidade de cor clara (ou branca) (Souza, 2012). Os teores de óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) também são relativamente baixos. Estes óxidos estão fundamentalmente associados à presença de mica moscovita. A perda ao fogo do caulim possui o valor de 14,01 e está relacionada principalmente à presença de caulinita (Pinheiro, 2009).

O feldspato sódico (albita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) utilizado neste trabalho é composto principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O , os quais fazem parte da estrutura desse mineral e correspondem a 98 %. O óxido de sódio (Na_2O) é um dos elementos mais eficientes para produzir a formação de fase líquida, sendo também responsável por formar fases líquidas que apresentam menores valores de

viscosidade (Riella *et.al.*, 2002). A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água fisicamente ligada à superfície das partículas de albita.

O quartzo utilizado neste trabalho apresenta elevada pureza, da ordem de 98,98 % em peso. A baixa perda ao fogo está relacionada à perda de água adsorvida na superfície do quartzo.

4.1.3. Análise granulométrica

As Figuras 4.5 – 4.8 apresentam a análise granulométrica das matérias-primas. As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram a distribuição do tamanho de partículas e a massa específica real dos grãos das matérias-primas estudadas, respectivamente. A Figura 4.5 apresenta a análise granulométrica do resíduo de ETA. Observa-se que a quantidade de fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) do resíduo é relativamente alta da ordem de 35 %. O teor de silte ($2 \mu\text{m} \leq x < 60 \mu\text{m}$) é da ordem de 62 %. O teor de areia ($60 \mu\text{m} \leq x < 600 \mu\text{m}$) é cerca de 3 %. O alto percentual de partículas finas do resíduo está fundamentalmente relacionado com a presença de caulinita, conforme mostrado na Figura 4.1.

A massa específica real dos grãos do resíduo de ETA é de $2,50 \text{ g/cm}^3$, o qual reflete a sua composição mineralógica, podendo estar relacionado à presença de materiais tais como a caulinita (Tabela 4.3).

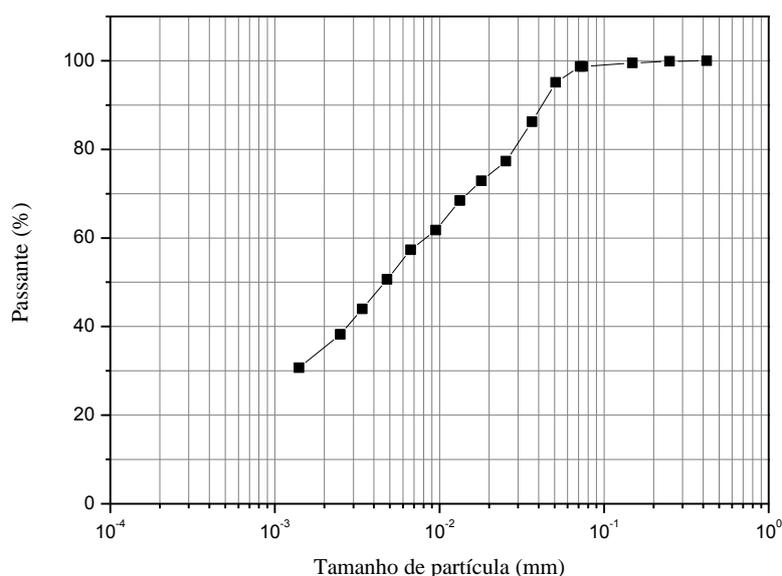


Figura 4.5. – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de ETA.

A análise granulométrica do caulim é mostrada na Figura 4.6. Observa-se que o caulim apresenta um percentual de 30 % de partículas abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila. O teor de silte ($2 \mu\text{m} \leq x < 60 \mu\text{m}$) é cerca de 70 %.

Para uma argila rica em caulinita, a granulometria parece ser mais grosseira. Porém, os caulins apresentam partículas mais grossas (Barba *et. al.*, 2002). Outro fator a ser considerado é a contaminação do caulim por quartzo, como mostrado na Figura 4.2. De acordo com Souza (2012), impurezas tais como o quartzo reduz o teor de alumina, diminuindo assim o teor de argilominerais (fração argila). De acordo com a Tabela 4.3, o valor de massa específica apresentado pelo caulim é de 2,55 g/cm^3 , o que está próximo da faixa de alguns caulins industriais do Brasil usados para materiais de queima branca (2,58 – 2,63 g/cm^3) (Pinheiro, 2008).

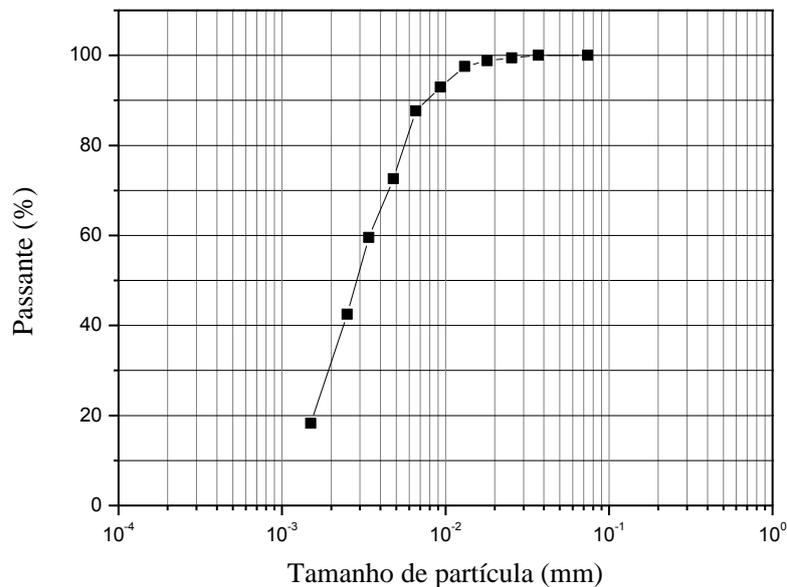


Figura 4.6. – Distribuição de tamanho de partícula do caulim.

A Figura 4.7 mostra a análise granulométrica do quartzo. Verifica-se que o teor de argila ($< 2 \mu\text{m}$) é de 3 %. A fração silte ($2 \mu\text{m} \leq x < 60 \mu\text{m}$) obtida é de 79,6 %. E a quantidade de fração areia ($60 \mu\text{m} \leq x < 600 \mu\text{m}$) está em torno de 17,4 %. Esses valores mostram que o quartzo apresenta um alto percentual de partículas grossas. O valor da massa específica real dos grãos de quartzo é de 2,65 g/cm^3 (Tabela 4.3). A elevada massa específica apresentada pelo quartzo pode estar relacionada à sua estrutura atômica (Pinheiro, 2008).

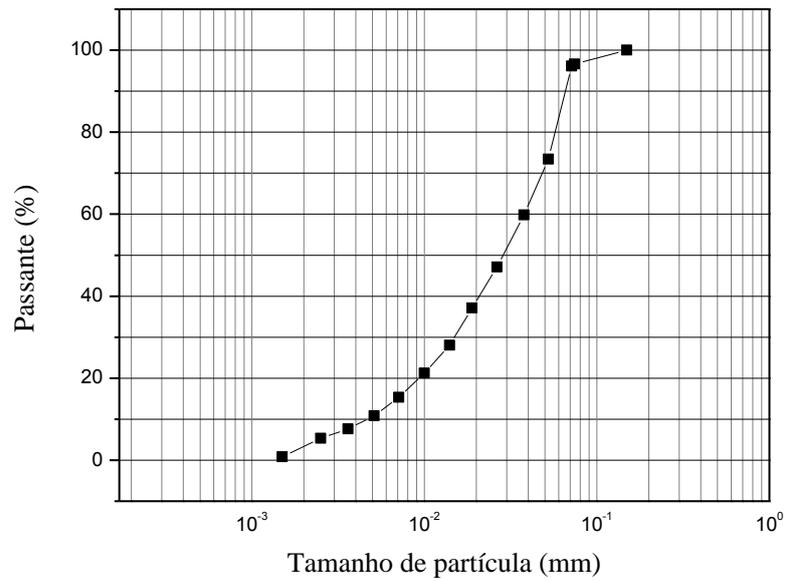


Figura 4.7. – Distribuição de tamanho de partícula do quartzo.

A Figura 4.8 mostra a distribuição de tamanho de partículas do feldspato sódico, onde se observa o teor de argila no valor de 8,4 %, e os teores de silte e areia nos valores de 89,5 % e 2,1 % respectivamente. O valor da massa específica real dos grãos apresentado pelo feldspato sódico, observado na Tabela 4.3, é de $2,58 \text{ g/cm}^3$, o que está de acordo com os dados apresentados pela literatura (ABC, 2015).

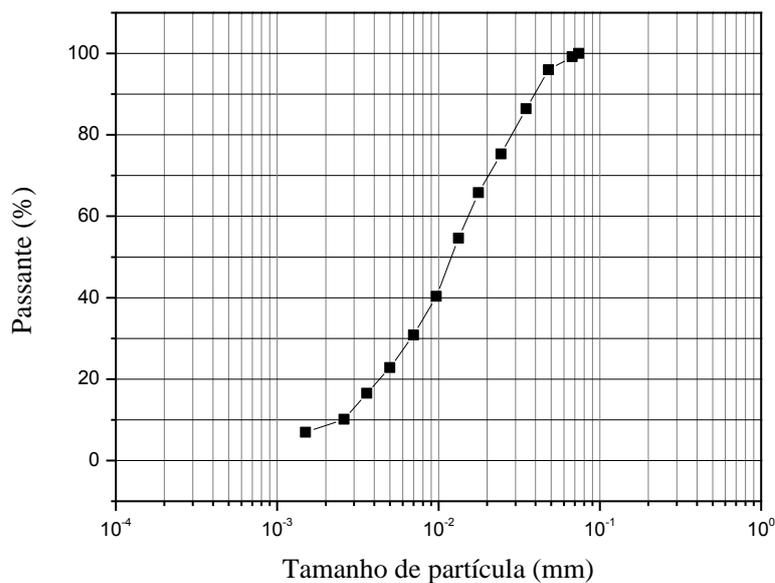


Figura 4.8. – Distribuição de tamanho de partícula do feldspato sódico.

Tabela 4.2. – Distribuição do tamanho de partículas (% em peso) das matérias-primas.

Tamanho de partícula	Resíduo de ETA	Caulim	Feldspato sódico	Quartzo
$< 2 \mu\text{m}$	35	30	8,4	3
$2 \mu\text{m} \leq x < 60 \mu\text{m}$	62	70	89,5	79,6
$60 \mu\text{m} \leq x < 600 \mu\text{m}$	3	-	2,1	17,4

Tabela 4.3. – Massa específica real dos grãos das matérias-primas.

Massa específica real dos grãos	Resíduo de ETA	Caulim	Feldspato sódico	Quartzo
	2,50	2,55	2,58	2,65

4.1.4. Plasticidade

A Tabela 4.4 apresenta os valores dos limites de consistência de Atterberg do resíduo de ETA e do caulim, respectivamente. Os limites de consistência são as variáveis que melhor expressam as condições de trabalhabilidade dos solos. O limite de plasticidade (LP) está relacionado à quantidade de água mínima necessária para que o estado de consistência plástico seja adquirido. O limite de liquidez (LL) está relacionado à quantidade de água em que o material apresenta uma consistência de lama, ultrapassando assim, a faixa de consistência plástica. Valores elevados podem conduzir a maiores dificuldades no destorroamento e também no processo de mistura dos componentes.

Nota-se que o resíduo de ETA estudado apresentou limite de liquidez em torno de 58,2 %, limite de plasticidade 32,8 %, e índice de plasticidade de 25,4%. Já o caulim obteve limite de liquidez na faixa de 48,8 %, limite de plasticidade 26,8 % e índice de plasticidade 22,4 %.

Observa-se que o resíduo de ETA apresentou maiores valores de índice de plasticidade (IP), limite de liquidez e limite de plasticidade do que o caulim. Esse fato pode estar relacionado ao maior teor de fração argila que o resíduo de ETA apresenta na distribuição de tamanho de partículas, comparado ao caulim (Tab. 4.2). E também maior teor de matéria orgânica, comprovado a partir dos resultados de perda ao fogo (Tab. 4.1). O quartzo e albita não foram submetidos aos ensaios de determinação dos limites de Atterberg, por apresentarem natureza não plástica.

Tabela 4.4. – Limites de consistência de Atterberg das matérias-primas (%).

Matérias-primas	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
Resíduo de ETA	58,2	32,8	25,4
Caulim	48,8	26,6	22,4

4.1.5. Análises térmicas

O comportamento térmico das matérias-primas foi estudado por meio de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). A Figura 4.9 apresenta as curvas de análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para o resíduo de ETA. Observa-se por volta de 57° C à presença de um pico endotérmico, que deve está relacionado à perda de água fisicamente adsorvida sobre as partículas do resíduo. Outro evento endotérmico é visto por volta de 265° C, que está relacionado à desidratação dos hidróxidos, tais como gibsita e goetita. Um pico exotérmico é notado por volta de 318° C, o qual está associado a qualquer perda de massa. Este evento térmico se deve à combustão de matéria orgânica presente no resíduo, ainda pode estar associado à presença de sulfatos, como, por exemplo, sulfato de alumínio e ferro, utilizado como floculante no processo de tratamento de água (Oliveira *et. al.*, 2004). O sulfato de alumínio, por exemplo, perde água quimicamente ligada por volta de 300° C (Reed, 1995). Contudo, a inexistência de uma linha base dificulta a interpretação deste fenômeno térmico, possibilitando apenas a sua especulação. A própria existência de dois fenômenos térmicos próximos, no caso em 265° C e 318° C, pode estar contribuindo para isso. Por volta de 481° C observa-se um vale endotérmico que se deve a desidroxilação da caulinita, levando à formação de metacaulinita. Embora não esteja bem esclarecido nota-se ainda um pequeno pico exotérmico por volta de 748° C, o qual não está associado a qualquer perda de massa. Este evento que pode estar relacionado à decomposição da metacaulinita e a consequente formação de novas fases cerâmicas de alta temperatura (Santos, 1989). As fases podem ser uma estrutura espinélio (Al-Si) (Chen *et. al.*, 2000). Porém, não há na literatura consenso se uma estrutura espinélio é formada nesta região de temperatura. Além disso, é possível

também, que ocorra a nucleação de mulita primária nesta região de temperatura (Santos, 1989).

Além disso, pode-se notar que todos os eventos térmicos são acompanhados por intenso processo de transferência de massa na amostra, como mostrado nas curvas de ATG. A amostra apresentou uma perda de massa total obtida da curva TG de 24,93 % durante o aquecimento, que está correlacionada com o valor da perda ao fogo de 24,50 % (Tabela 4.1).

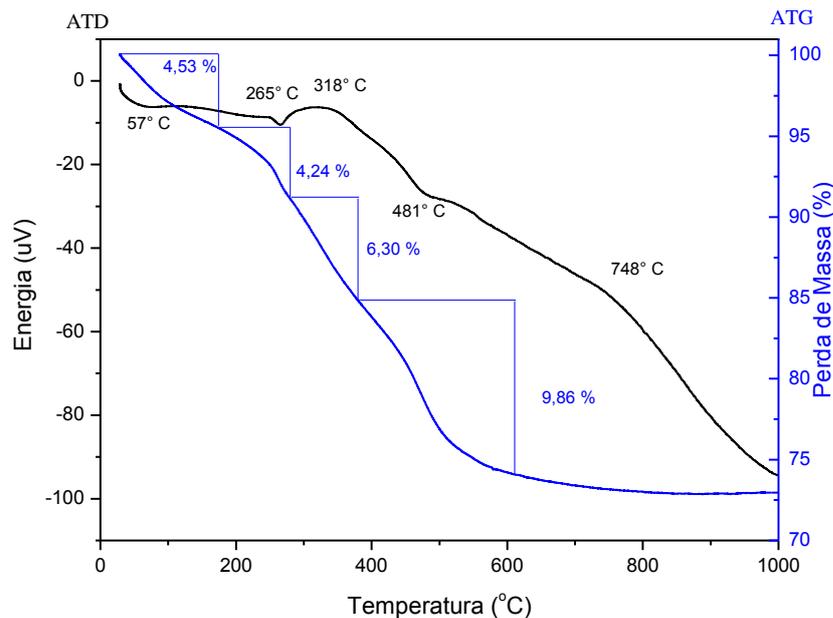


Figura 4.9. – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o resíduo de ETA.

A Figura 4.10 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim. Pode-se notar um comportamento típico do mineral caulinita, o que também confirma que a caulinita é o argilomineral predominante no caulim utilizado. Observa-se um pico endotérmico por volta de 602° C que está relacionado à desidroxilação da caulinita, a qual se transforma em metacaulinita. O pico exotérmico em aproximadamente 989° C corresponde à decomposição da metacaulinita, formando novas fases cerâmicas, como uma estrutura espinélio (Al-Si) (Chen *et. al.*, 2000), ou a nucleação de mulita primária (Santos, 1989).

A partir da curva termogravimétrica, pode-se observar a perda de massa, no valor de 13,36 % característica da desidroxilação da caulinita. Observa-se que a perda de massa total obtida da curva TG está correlacionada com o valor da perda ao fogo de 14,01 % (Tabela 4.1).

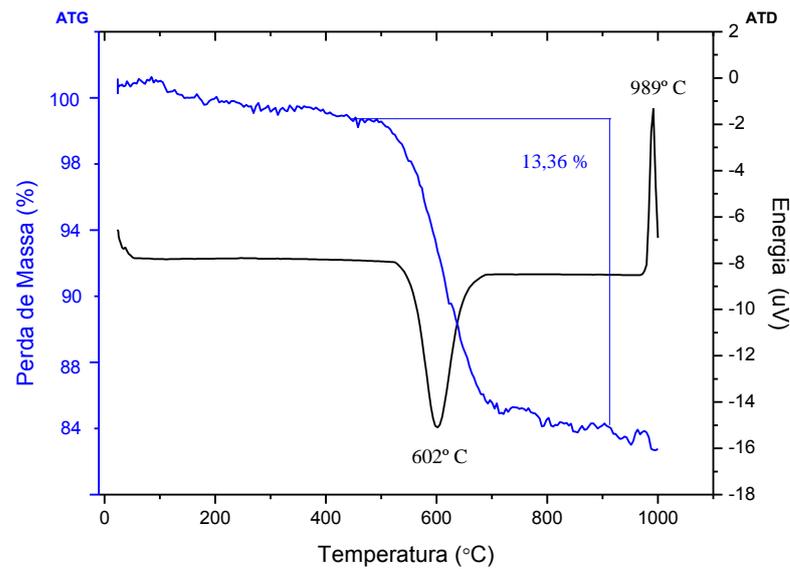


Figura 4.10. – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o caulim.

A Figura 4.11 mostra as análises térmicas: diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) para o quartzo. Verifica-se em 555° C um pico endotérmico que está relacionado à transição reversível do quartzo α para β . A amostra apresentou uma pequena perda de massa, obtida da curva TG de 0,43 % durante o aquecimento, que está relacionada com a remoção de água fisicamente adsorvida.

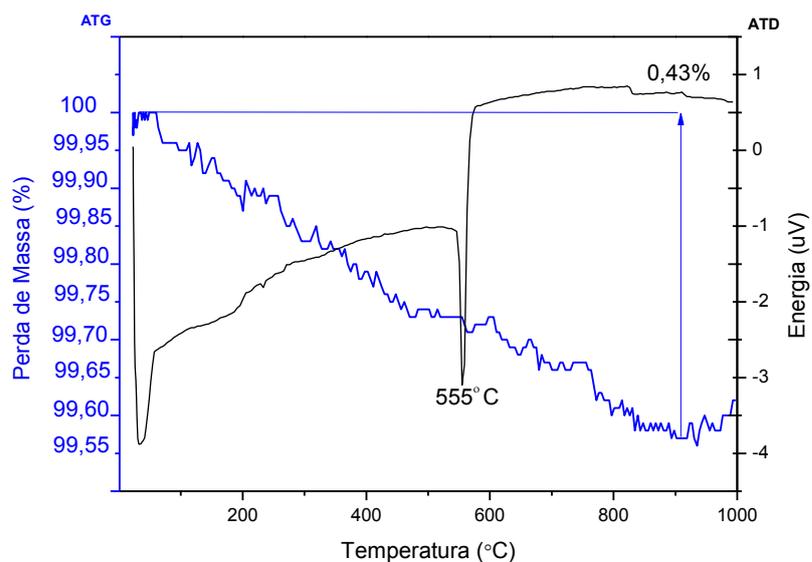


Figura 4.11. – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o quartzo.

A figura 4.12 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica do feldspato sódico. Observa-se a presença de um pico endotérmico por volta de 552° C, o que pode estar relacionado à transformação alotrópica do quartzo α para β . O valor de massa foi de 1,30 %, que está relacionada com a perda de água fisicamente ligada ao material.

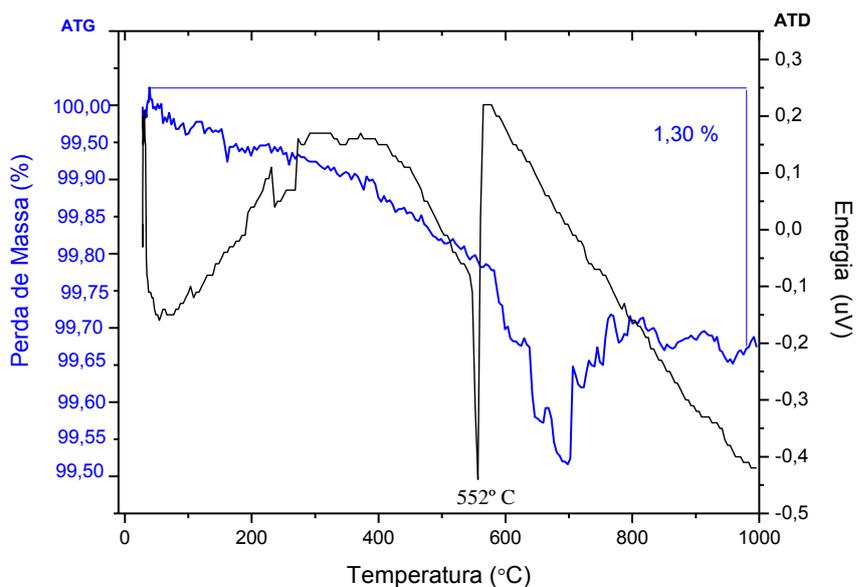


Figura 4.12. – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) para o feldspato sódico.

4.1.6. Análise morfológica

As Figuras 4.13 - 4.16 mostram a morfologia dos pós das matérias-primas utilizadas no presente trabalho e o mapeamento por EDS.

A Figura 4.13 apresenta micrografia do resíduo de ETA e o espectro de EDS. Observa-se a presença de partículas finas aglomeradas, constituindo placas de lamelas com perfil irregular, possivelmente do argilomineral caulinita, como pode ser comprovada sua presença na difração de raios-X (Figura 4.1). Nota-se que as partículas menores encontram-se aderidas às partículas maiores ou formando aglomerados. Além disso, observa-se larga distribuição de tamanho de partículas do resíduo, comprovando os dados de granulometria do resíduo (Figura 4.5).

O mapeamento por elementos através de EDS indicou a presença de Fe, Al, Si e K os quais confirmam os dados da análise química (Tabela 4.1) e mineralógica do resíduo de ETA (Figura 4.1).

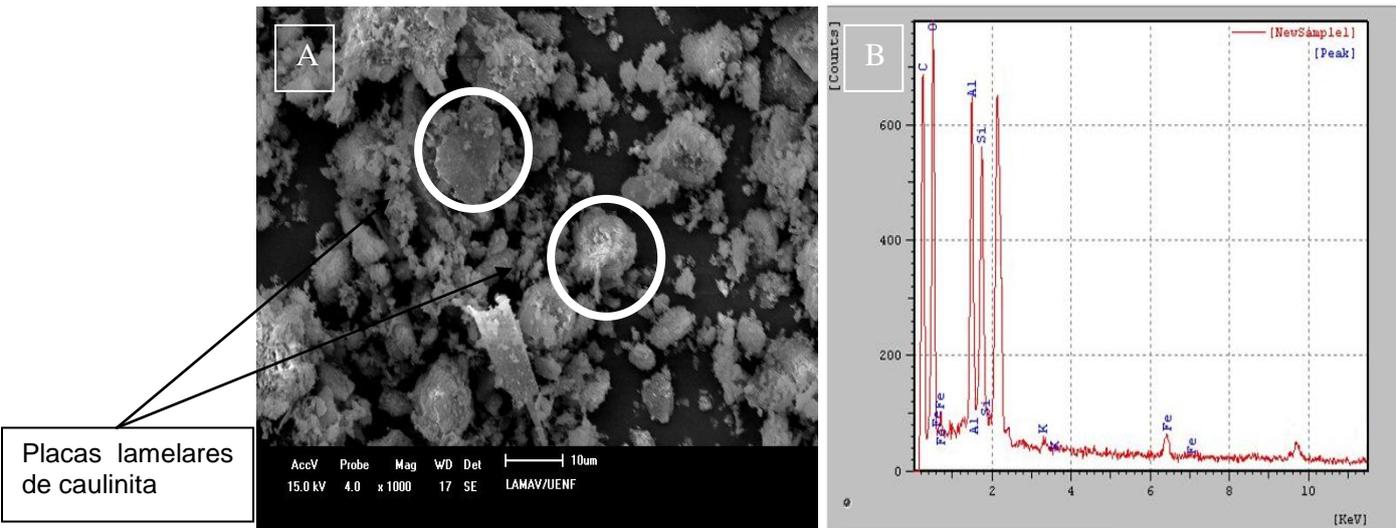


Figura 4.13. – Morfologia das partículas do resíduo de ETA: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.

A Figura 4.14 mostra a morfologia do pó de caulim estudado e o mapeamento por EDS. Observa-se que o caulim é constituído de placas de lamelas de caulinita. Isto é corroborado pelo EDS que identifica elementos presentes na amostra como Al e Si, que fazem parte da composição desse argilomineral e pode ser comprovado nas análises química e mineralógica da amostra de caulim.

O espectro por EDS do caulim indicou a presença de Al e Si, os quais são comprovados através dos dados da análise química (Tabela 4.1) e mineralógica do caulim (Figura 4.2).

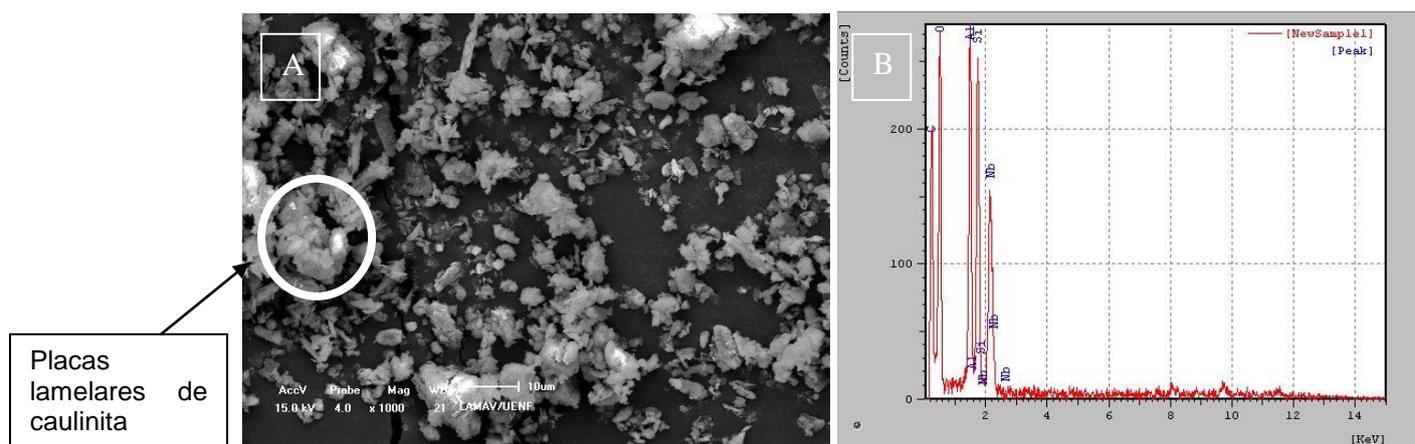


Figura 4.14. – Morfologia das partículas do caulim: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.

A Figura 4.15 apresenta a morfologia das partículas de quartzo e espectro de EDS, obtidas por microscopia eletrônica varredura. Nota-se que o quartzo possui

partículas com morfologia angular. Ainda pode ser observada a presença de Si, através do mapeamento de EDS, principal elemento químico encontrado nesse mineral, sendo comprovado em sua análise química (Tabela 4.1) e mineralógica (Figura 4.3).

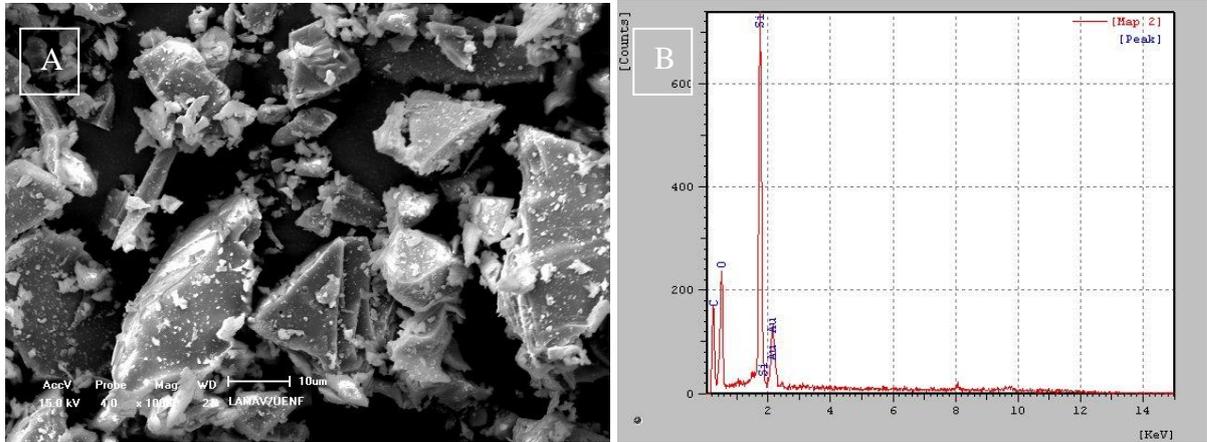


Figura 4.15. – Morfologia das partículas do quartzo: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.

A Figura 4.16 apresenta micrografias do feldspato sódico obtidas por MEV e mapeamento de EDS. Verifica-se morfologia irregular com aspecto angular das partículas de albita. Além disso, pode-se observar também uma larga distribuição de tamanho de partículas corroborando com os dados granulométricos da Tabela 4.1. As partículas pequenas tendem a se aglomerar entre si ou sobre a superfície das partículas maiores. O mapeamento por elementos através de EDS indicou a presença de Al, Si e Na os quais corroboram com os dados da análise química (Tabela 4.1) e mineralógica (Figura 4.4).

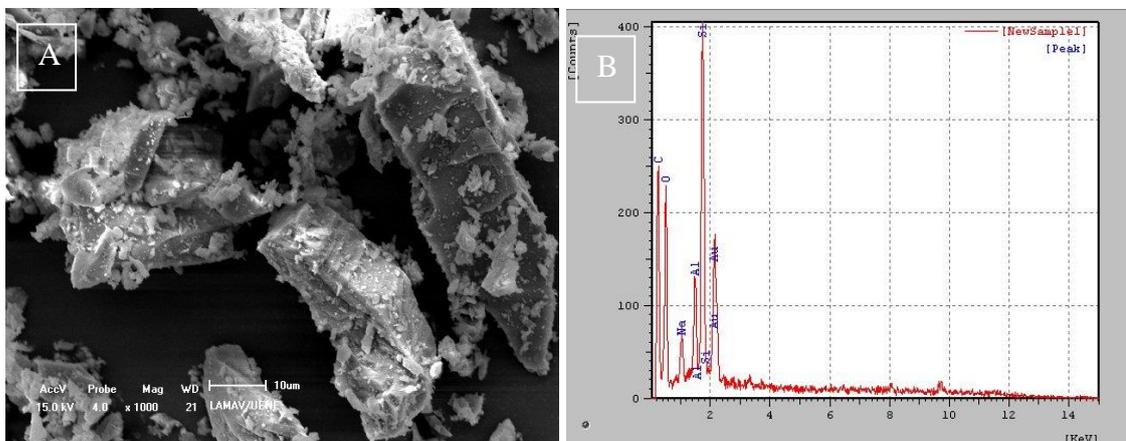


Figura 4.16. – Morfologia das partículas do feldspato sódico: (a) 1000X; (b) mapeamento por EDS.

4.1.7. Avaliação ambiental do resíduo de ETA

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização da amostra do resíduo de ETA conforme as normas ABNT NBR 10005:2004 e 10006:2004, respectivamente. No presente trabalho foram determinadas as concentrações no lixiviado de arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio e prata. Observa-se que os resultados do ensaio de lixiviação (Tabela 4.5) indicam a presença desses elementos no resíduo de ETA. Mas é importante notar, que as concentrações obtidas para esses elementos estão abaixo dos valores limites estabelecidos no anexo F da norma NBR 10004:2004. Dessa forma identificou-se que o resíduo de ETA estudado não apresenta periculosidade, podendo ser classificado como um resíduo de Classe II (Não perigoso).

Tabela 4.5. – Ensaio de lixiviação do resíduo de ETA (mg/L).

Parâmetros	Resultado	ABNT NBR 10004:2004 – Anexo F
Arsênio Total	0,0024	1,0000
Bário Total	1,9900	70,0000
Cádmio Total	< 0,0120	0,5000
Chumbo Total	< 0,0300	1,0000
Cromo Total	0,0420	5,0000
Mercúrio Total	< 0,0001	0,1000
Prata Total	< 0,0130	5,0000

Tabela 4.6– Ensaio de solubilização do resíduo de ETA (mg/L).

Parâmetros	Resultado	ABNT NBR 10004:2004 – Anexo G
Alumínio Total	0,3090	0,2000
Arsênio Total	0,0008	0,0100
Bário Total	< 0,4100	0,7000
Cobre Total	0,0340	2,0000
Cromo Total	< 0,0100	0,0500
Ferro Total	0,8090	0,3000
Manganês Total	19,4810	0,1000
Mercúrio Total	0,0001	0,0010
Prata Total	< 0,0130	0,0500
Zinco Total	< 0,0140	5,0000

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados do ensaio de solubilização do resíduo de ETA. Pode-se observar que o extrato solubilizado apresentou resultados acima do limite estabelecido pelo anexo G da norma 10004:2004 para o alumínio (0,3090 mg/L), ferro (0,8090 mg/L) e manganês (19,4810 mg/L). Assim, nota-se que o resíduo de ETA apresentou solubilização para alguns parâmetros analisados, podendo dessa forma, ser classificado como um resíduo Não inerte, ou seja, Classe II A.

4.2. Caracterização das massas cerâmicas

4.2.1. Análise mineralógica

Os difratogramas de raios X para as massas cerâmicas MR (isenta de resíduo ETA), MC1 (com 1,25 % de ETA), MC2 (com 2,5 % de ETA), MC3 (com 5 % de ETA) e MC4 (com 10 % de ETA) são apresentados nas Figuras 4.17 - 4.21, respectivamente. Observa-se que as fases identificadas para a amostra MR foram albita, caulinita, quartzo e mica moscovita. Nas amostras MC1, MC2, MC3 e MC4 além das fases já citadas foram detectadas as presenças de gibsita e goetita.

Os minerais goetita e gibsita estão relacionados à presença do resíduo de ETA, o que pode ser comprovado com a composição mineralógica desse resíduo. A

goetita representa o ferro e a gibsitita está ligada ao teor de alumina do resíduo. É importante destacar que a incorporação do resíduo de ETA não modificou as fases cristalinas majoritárias presentes na massa referência (MR).

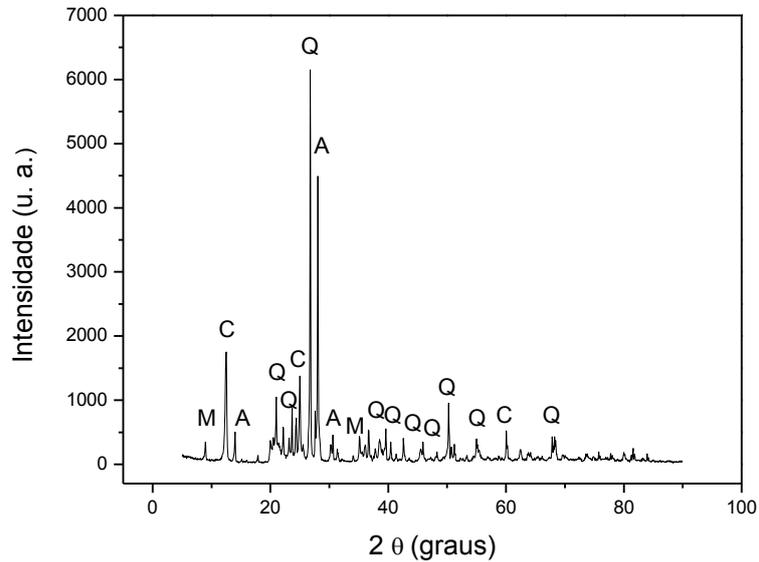


Figura 4.17. – Difratograma de raios-X da massa cerâmica MR: A – Albita; C - Caulinita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.

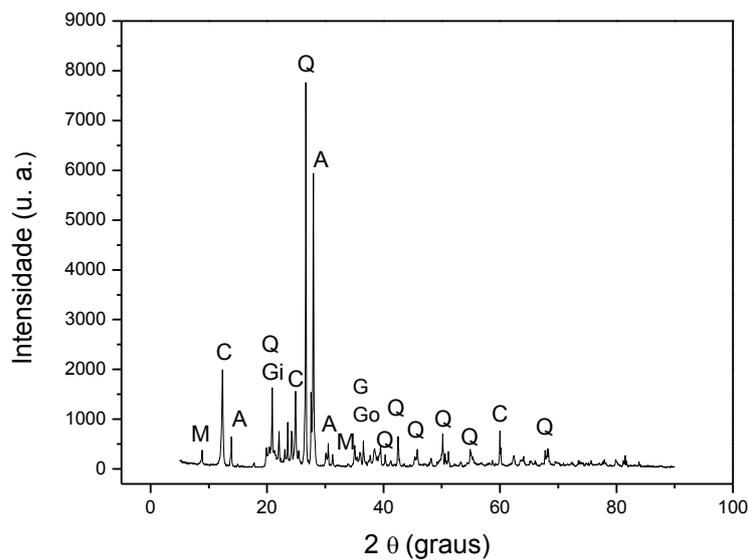


Figura 4.18. – Difratograma de raios-X da massa cerâmica MC1: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsitita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.

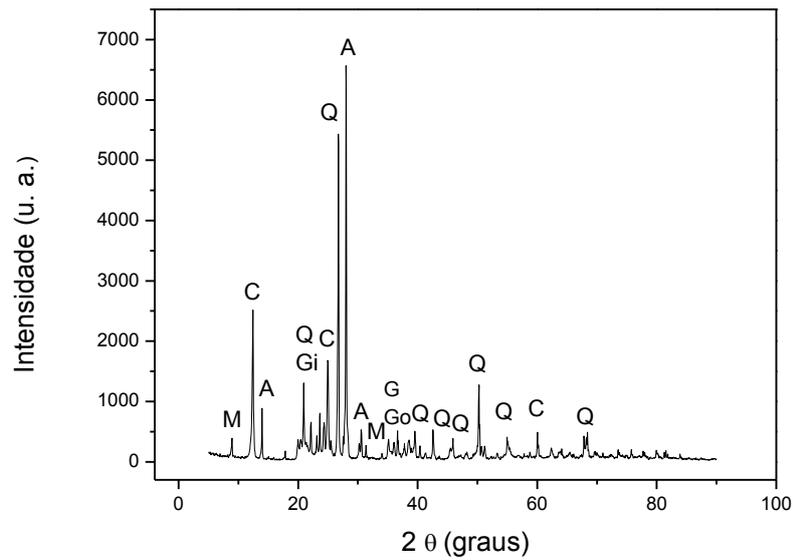


Figura 4.19. – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC2: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.

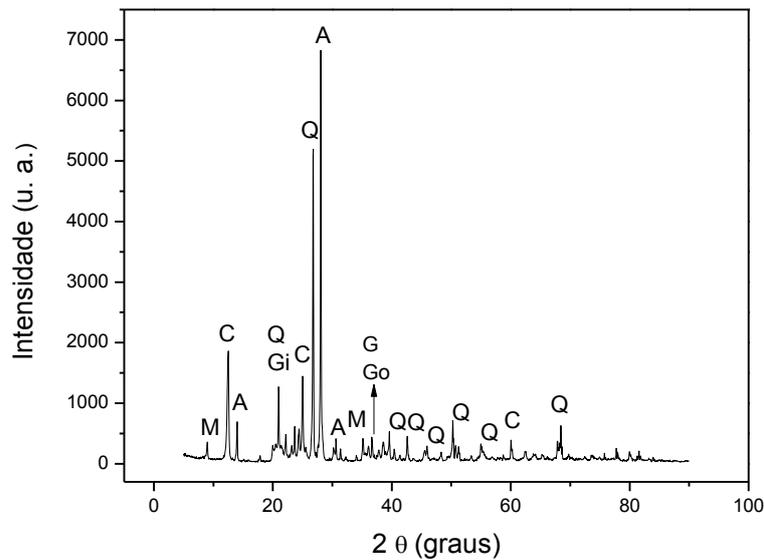


Figura 4.20. – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC3: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsita; Go – Goetita; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.

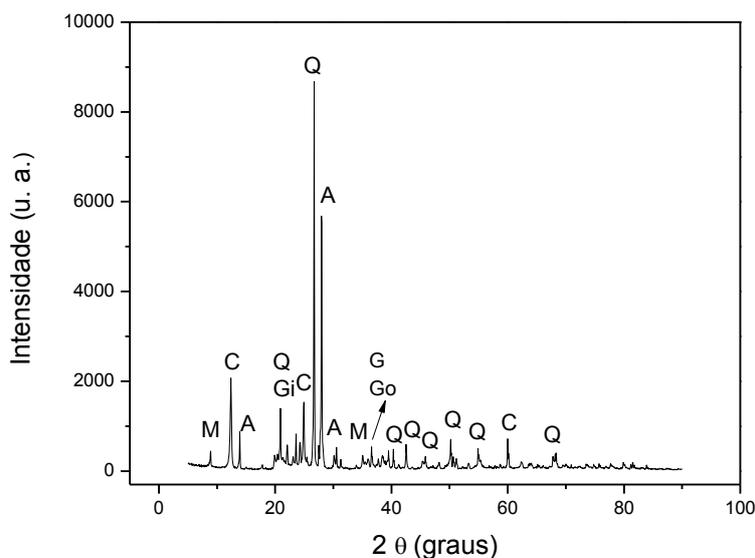


Figura 4.21. – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC4: A – Albita; C - Caulinita; Gi – Gibsitá; Go – Goetitá; M – Mica moscovita; Q – Quartzo.

4.2.2. Análise química

A Tabela 4.7 mostra a composição química das massas utilizadas neste trabalho. Pode-se observar que os elementos majoritários encontrados nas composições foram sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de sódio (Na_2O). São esses óxidos que são responsáveis pelas principais atividades físicas e químicas do corpo cerâmico. Notam-se também quantidades menores dos óxidos de Fe, K, Ti, S, Mn, Ca e Na.

O teor de SiO_2 observado nas massas se deve à estrutura cristalina da caulinita proveniente do caulim, ao mineral albita, à incorporação do resíduo de ETA e principalmente à introdução de quartzo livre na formulação das massas cerâmicas. Este óxido é responsável pela construção da estrutura do corpo cerâmico e também pelo aumento da viscosidade da fase líquida. Os cristais de quartzo podem sofrer dissolução parcial em contato com a fase vítrea, o que reduz a tendência do corpo cerâmico empenar durante a sinterização (Pinheiro, 2009).

A presença da alumina está associada ao feldspato sódico e principalmente à estrutura cristalina do argilomineral caulinita procedente do caulim e do resíduo de ETA. A alumina juntamente com a sílica são os componentes majoritários da estrutura cristalina do argilomineral caulinita e, faz parte da fase vítrea como metacaulinita e da fase cristalina mulita formada durante a sinterização das peças cerâmicas (Romero *et. al.*, 2005).

O Na_2O está relacionado principalmente à presença de feldspato sódico, fundente responsável pela formação de fase vítrea dos corpos cerâmicos.

A introdução do resíduo de Estação de Tratamento de Água na composição das massas cerâmicas tende a aumentar a quantidade de Fe_2O_3 e a perda ao fogo (PF). O teor de Fe_2O_3 está associado à goetita presente no resíduo de ETA. O acréscimo de Fe_2O_3 pode causar alteração na cor do produto final e sua interação com outros óxidos durante o processo de sinterização, pode atuar como formador de fase vítrea. Já a PF pode estar relacionada à perda de água de constituição da caulinita, à desidratação de hidróxidos, e principalmente, a oxidação de material orgânico presente no resíduo de ETA.

Tabela 4.7. – Composição química das massas cerâmicas (% em peso).

Composição	MR	MC1	MC2	MC3	MC4
Al_2O_3	22,47	22,44	22,42	22,35	22,27
SiO_2	64,98	64,73	64,48	64,01	63,07
Fe_2O_3	0,16	0,28	0,41	0,67	1,17
K_2O	1,51	1,50	1,49	1,48	1,44
TiO_2	0,02	0,03	0,04	0,07	0,12
MnO	0,04	0,01	0,04	0,04	0,05
CaO	0,20	0,22	0,21	0,21	0,21
MgO	0,03	0,07	0,07	0,07	0,06
Na_2O	4,80	4,78	4,78	4,76	4,74
PF	5,79	5,94	6,06	6,34	6,82

4.2.3. Caracterização física

4.2.3.1. Análise granulométrica

A Figura 4.22 e a Tabela 4.8 mostram as análises granulométricas das massas cerâmicas utilizadas neste trabalho. Os valores de fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) obtidas para MR, MC1, MC2, MC3 e MC4 foram de 25,8 %, 24,4 %, 26,7 %, 24,3 % e 28,5 % respectivamente. Verifica-se que o teor de silte ($2 \leq x < 60 \mu\text{m}$) para as massas nessa mesma ordem foram de 71,1 %, 73,6 %, 72,6 %, 74,3 % e 70,0 %. Os teores de areia ($60 \leq x < 600 \mu\text{m}$) foram de 3,1 %, 2,0 %, 0,7 %, 1,4 % e 1,5 % respectivamente. A adição do resíduo ETA na massa cerâmica referência provoca modificações na granulometria. Globalmente, o conteúdo da fração argila aumentou

com diminuição do teor de silte e areia. Isso indica que a adição do resíduo ETA tende a deslocar o tamanho de partícula das massas cerâmicas para uma granulometria mais fina.

Observa-se também que as massas cerâmicas preparadas apresentam cerca de 96,9 % - 99,3 % de partículas com diâmetro esférico equivalente ou inferior a 60 μm , correspondendo à fração silte e argila. Isso pode indicar um bom nível de cominuição das matérias-primas. Esta granulometria mais fina pode favorecer a reatividade entre as partículas na etapa de sinterização, devido a essas partículas desenvolverem elevadas superfícies específicas. A reatividade entre as partículas auxilia as reações físico-químicas em altas temperaturas proporcionando novas fases cerâmicas e densificação das peças cerâmicas. A granulometria mais fina permite também reduzir as dimensões das impurezas contidas nas massas cerâmicas de modo que não causam problemas aos esmaltes.

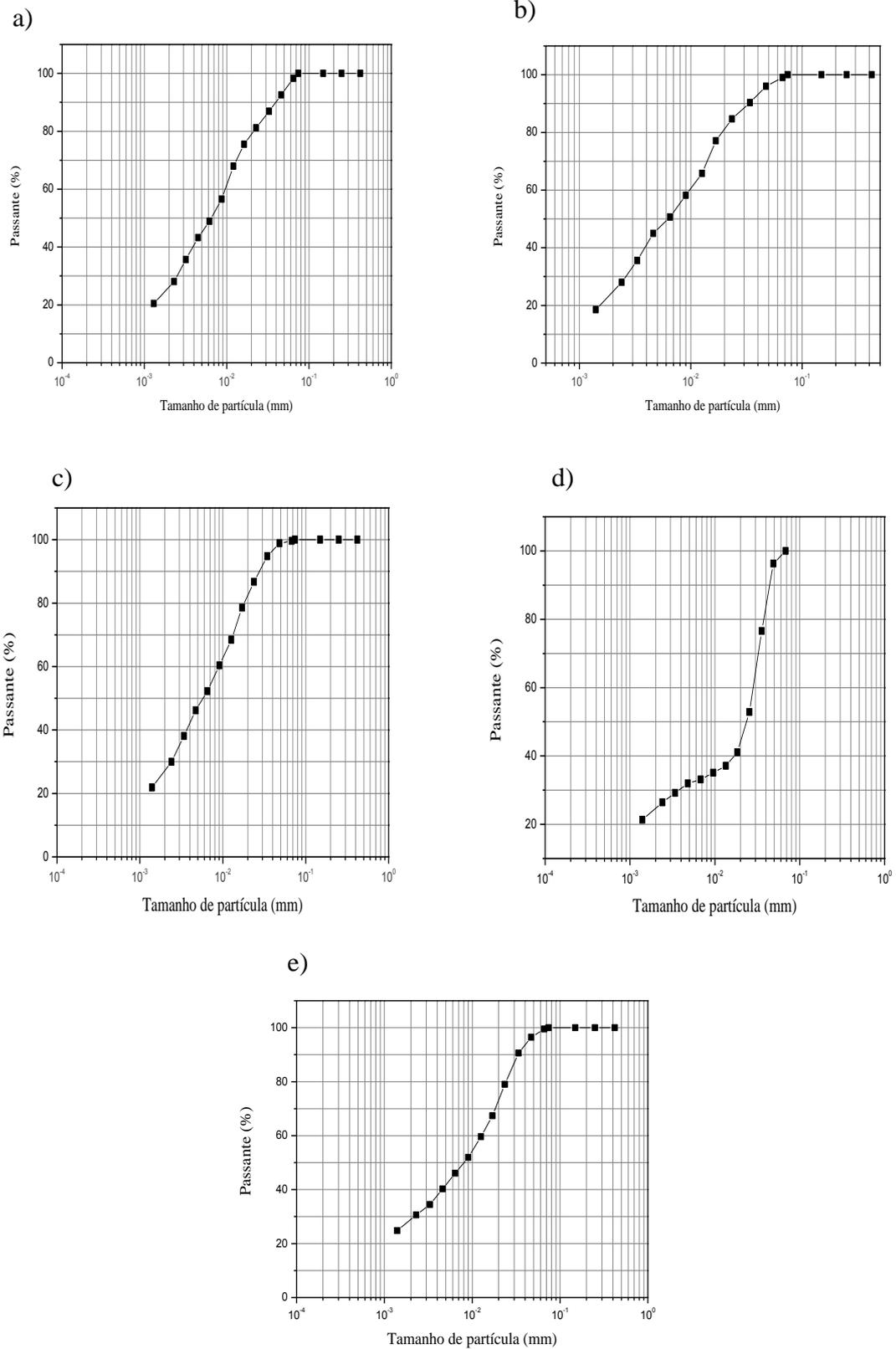


Figura 4.22. – Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas: (a) MR; (b) MC1; (c) MC2, (d) MC3 e (e) MC4.

Tabela 4.8. – Distribuição de tamanho de partícula das massas cerâmicas (%).

Massas cerâmicas	Fração Argila ($< 2 \mu\text{m}$)	Fração Silte ($2 \leq x < 63 \mu\text{m}$)	Fração Areia ($63 \leq x < 200 \mu\text{m}$)
MR	25,8	71,1	3,1
MC1	24,4	73,6	2,0
MC2	26,7	72,6	0,7
MC3	24,3	74,3	1,4
MC4	28,5	70	1,5

4.2.3.2. Plasticidade

Na Tabela 4.9 são apresentados os limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas estudadas. Observa-se que o efeito da adição do resíduo de ETA é o aumento gradual da plasticidade das massas comparadas com a massa referência. Este resultado já era esperado uma vez que o resíduo de ETA é um material de elevada plasticidade (IP= 25,4 %). A plasticidade é um fator significativo, influencia na conformação das massas cerâmicas, retração de secagem e queima dos corpos cerâmicos. Os valores de Índice de Plasticidade (IP) para as massas cerâmicas estudadas estão dentro dos valores recomendados pela literatura para piso cerâmico vitrificado (Sampaio *et al.*, 2007), os quais estão compreendidos na faixa intermediária de $10 < \text{IP} < 20$ %.

Já para a análise de densidade real dos grãos, observa-se uma diminuição dos valores com a adição de resíduo de ETA (Tab. 4.10).

Tabela 4.9. – Limite de consistência de Atterberg das massas cerâmicas (%).

Limites de consistência de Atterberg	MR	MC1	MC2	MC3	MC4
Limite de liquidez (%)	31,8	31,7	32,8	34,4	35,3
Limite de plasticidade (%)	20,5	20,1	20,5	21,5	22,8
Índice de plasticidade (%)	11,3	11,6	12,3	12,9	12,5

Tabela 4.10. – Densidade real dos grãos das massas cerâmicas (g/cm^3).

Densidade real dos grãos (g/cm^3)	MR	MC1	MC2	MC3	MC4
	2,76	2,63	2,60	2,57	2,67

4.2.3.3. Análise morfológica

As Figuras 4.23 - 4.27 apresentam a morfologia dos grânulos das massas cerâmicas MR, MC1, MC2, MC3 e MC4, obtidas via microscopia eletrônica de varredura.

Nota-se que a morfologia dos grânulos apresenta forma irregular com superfície rugosa e aglomerados de partículas. A morfologia é composta por uma mistura de partículas finas e grânulos. Isto ocorre porque os grânulos são formados a partir da umidificação das partículas que se aglomeram em torno de um núcleo. No processo de granulação a seco, os grânulos são obtidos por aglomeração mecânica e, dessa forma, apresentam este tipo de morfologia. As Figuras 4.23- 4.27 também corroboram a larga distribuição de tamanho de grânulos das massas cerâmicas estudadas.

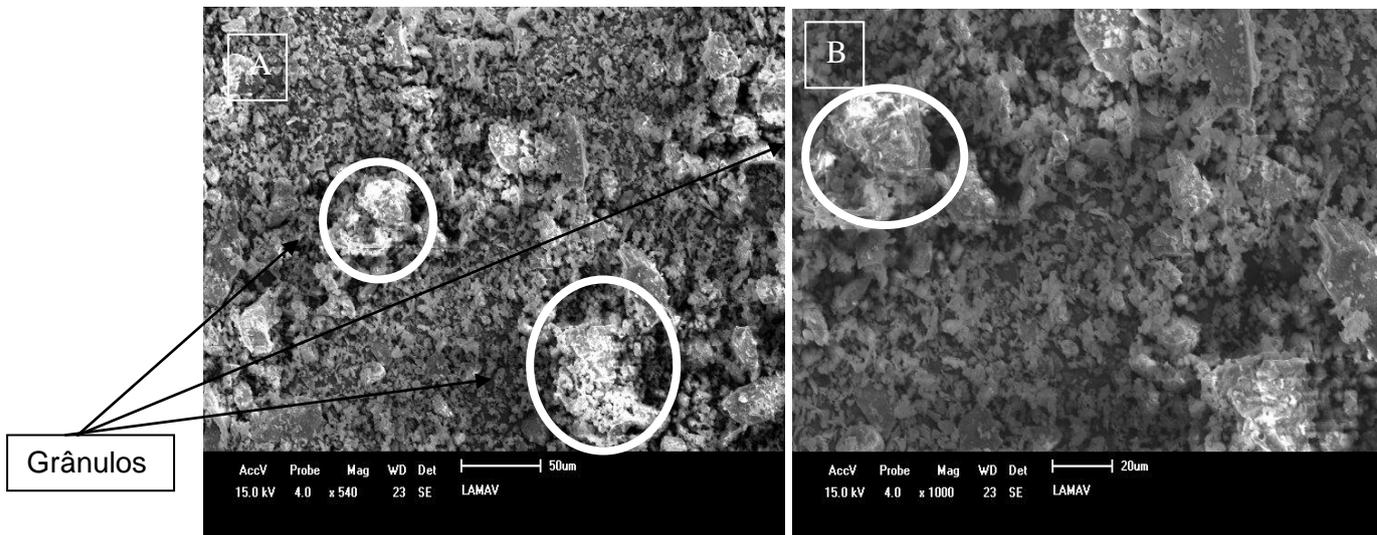


Figura 4.23. – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MR: (a) 540x; (b) 1000x.

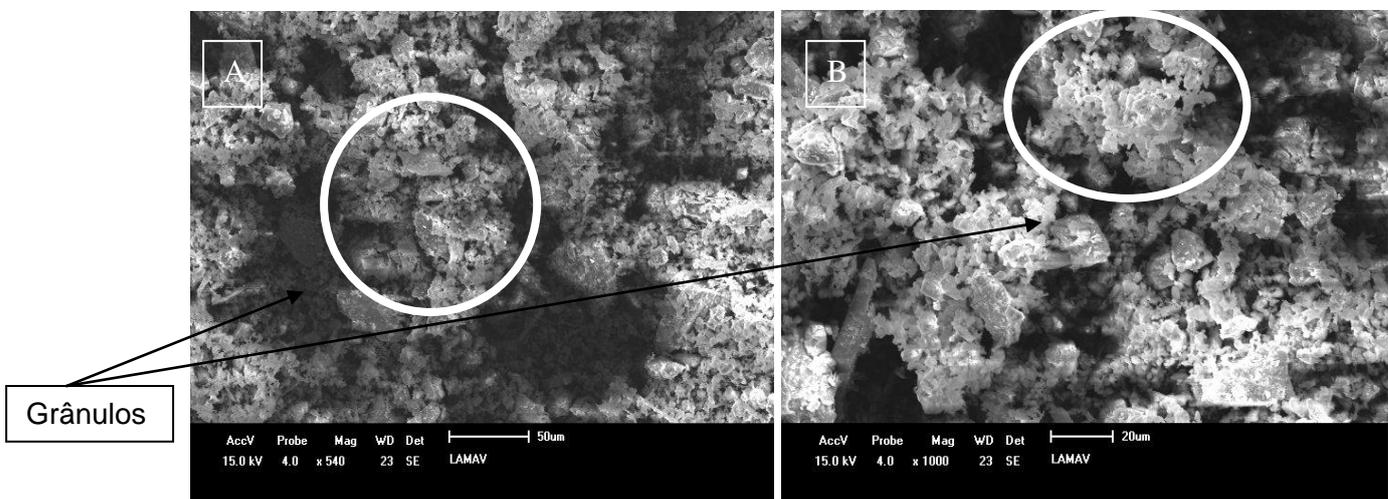


Figura 4.24 – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC1: (a) 540x; (b) 1000x.

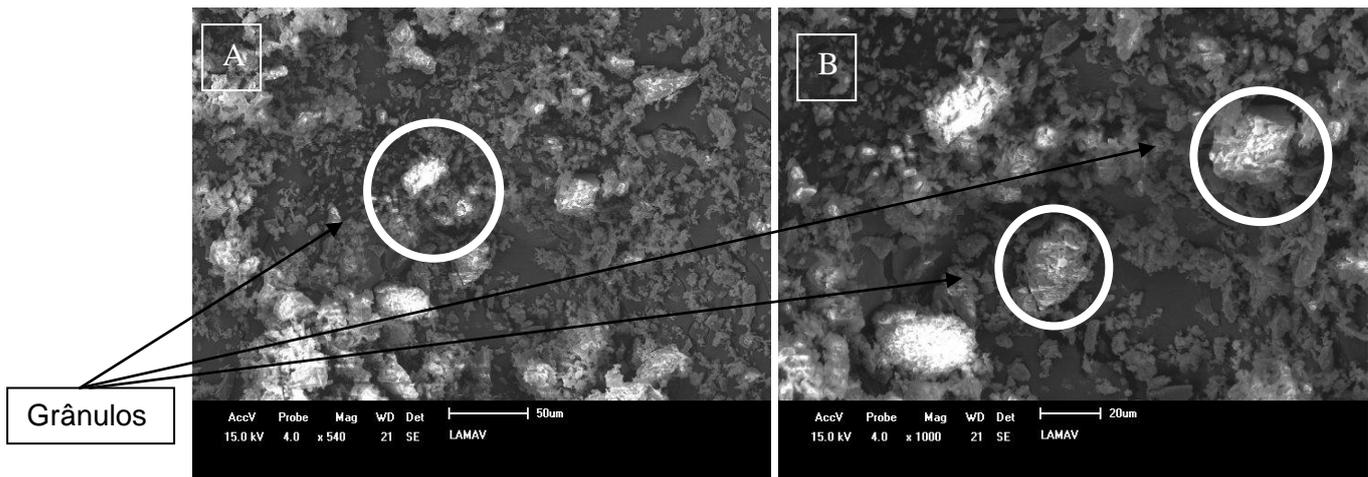


Figura 4.25. – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC2: (a) 540x; (b) 1000x.

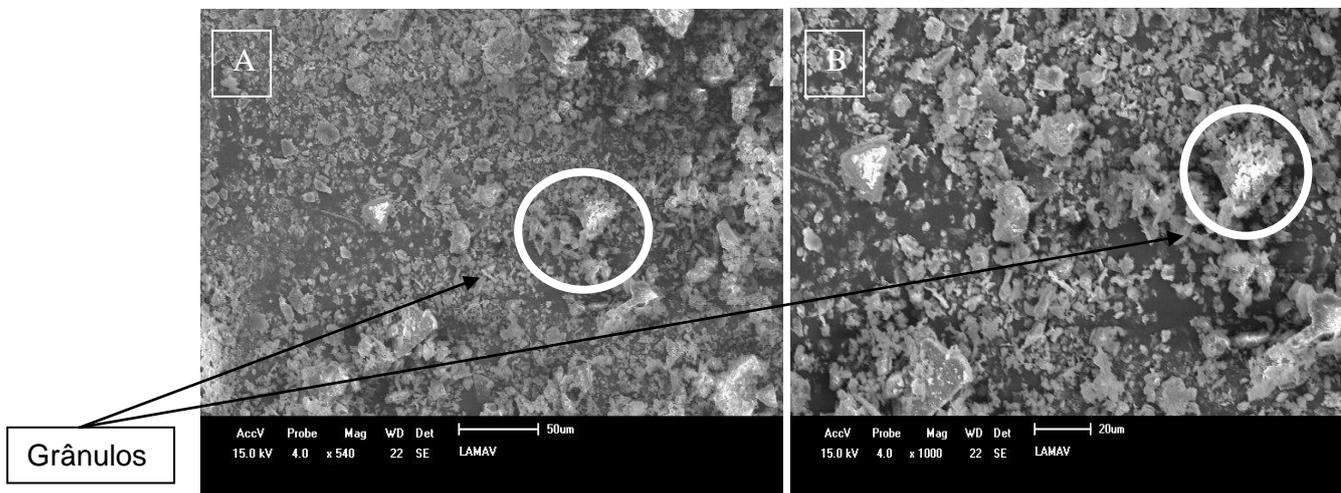


Figura 4.26. – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC3: (a) 540x; (b) 1000x

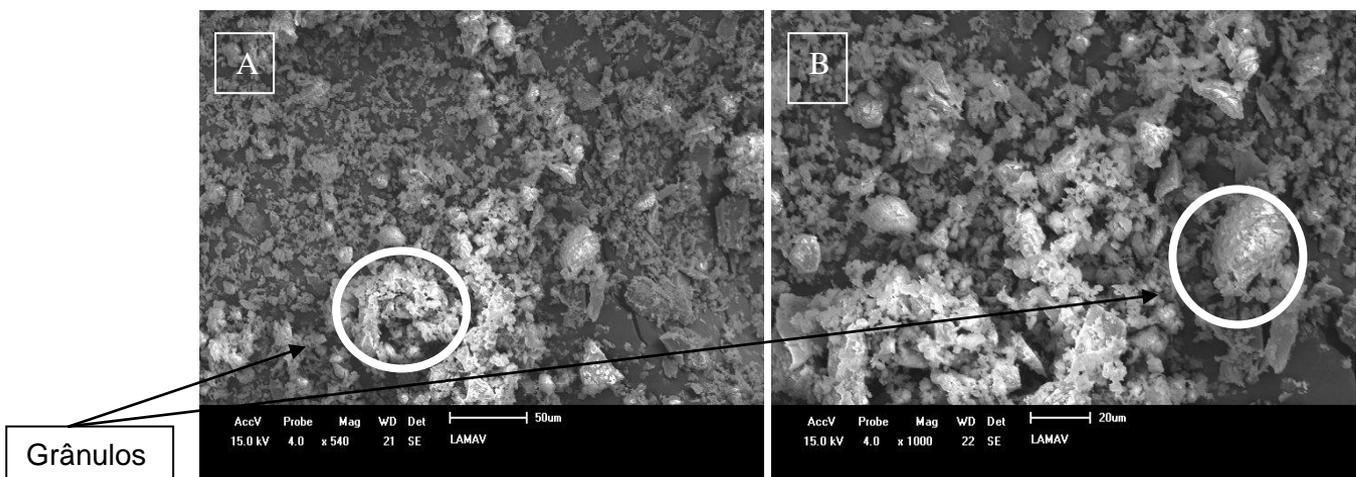


Figura 4.27. – Morfologia dos grânulos da massa cerâmica MC4: (a) 540x; (b) 1000x.

4.2.3.4. Parâmetros tecnológicos

A Tabela 4.11 apresenta os dados de massa específica aparente dos grânulos (g.cm^3), densidade vibrada (g.cm^3) e índice de Hausner (IH) para as massas cerâmicas granuladas com 7 % de umidade. Este parâmetro físico é um indicativo da fluidez das massas cerâmicas.

Os resultados mostram que as massas cerâmicas contendo o resíduo de ETA apresentam menor massa específica aparente e maior massa específica vibrada quando comparadas com a massa referência, logo a MR possui uma melhor fluidez. Isso se deve fundamentalmente ao resíduo adicionado. Esse fato está relacionado ao alto teor de fração argila que o resíduo de ETA apresenta na distribuição de tamanho de partículas (Tab. 4.2), Dessa forma, quanto mais fina for a granulometria da matéria-prima, menor será o empacotamento do pó granular das massas cerâmicas.

O índice de Hausner das massas cerâmicas corresponde à relação MEVB/MEAG , que está fundamentalmente relacionado à escoabilidade do pó. Os resultados mostram que as massas cerâmicas apresentam um valor de Índice de Hausner no intervalo de 1,27 – 1,56. O índice de Hausner da massa granulada mais próximo da unidade (1) comprova a sua maior escoabilidade e indica uma boa fluidez da massa cerâmica obtida pelo processo via seca. Sendo assim, observa-se que com o aumento gradual da incorporação de resíduo de ETA nas massas cerâmicas, ocorre uma redução da fluidez das amostras.

A escoabilidade é importante para o preenchimento uniforme da matriz. A falta de uniformidade durante o preenchimento pode causar defeitos nas peças cerâmicas (Sampaio *et al.*, 2007).

Tabela 4.11. - Parâmetros físicos das massas cerâmicas.

Massa Cerâmica	Características dos Pós		
	Massa específica aparente (g/cm ³)	Massa específica vibrada (g/cm ³)	Índice de Hausner (IH)
MR	0,52	0,67	1,27
MC1	0,50	0,68	1,36
MC2	0,47	0,74	1,48
MC3	0,50	0,71	1,41
MC4	0,51	0,80	1,56

4.3. Propriedades tecnológicas dos pisos cerâmicos produzidos

4.3.1. Avaliação das propriedades tecnológicas após secagem

A Tabela 4.12 apresenta os valores das propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos secos a 110^o C. Para melhor visualização dos efeitos da incorporação do resíduo de ETA nas propriedades das peças cerâmicas foram construídos gráficos para retração linear de secagem (RLs) e massa específica bulk (MEB), de acordo com as Figuras 4.28 e 4.29.

Pode-se observar na Figura 4.28, que a adição do resíduo de ETA não provocou variações significativas na retração linear de secagem das peças verdes. Esse fato é importante uma vez que contribui para evitar trincas, fissuras e empenamento no corpo cerâmico. De modo similar, como exposto na Figura 4.29 a adição do resíduo de ETA praticamente não influenciou a massa específica bulk das peças cerâmicas. Isto significa que ocorreu pouca variação no empacotamento das massas granuladas.

Tabela 4.12. – Propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após secagem.

Massa Cerâmica	Propriedades de Secagem			
	MEB (g/cm ³)		RLs (%)	
MR	1,87	± 0,02	0,11	± 0,05
MC1	1,91	± 0,02	0,13	± 0,04
MC2	1,89	± 0,03	0,13	± 0,09
MC3	1,85	± 0,04	0,06	± 0,05
MC4	1,89	± 0,02	0,08	± 0,06

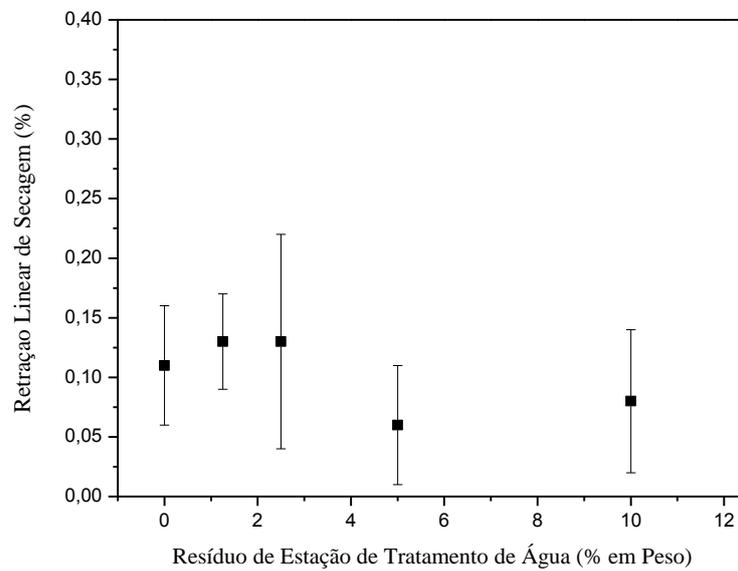


Figura 4.28. Retração linear dos corpos cerâmicos secos a 110° C.

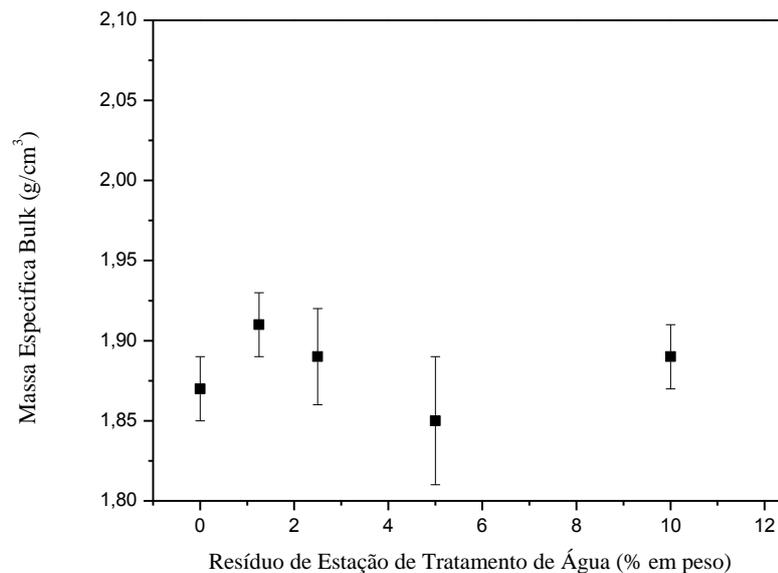


Figura 4.29. – Massa específica bulk dos corpos cerâmicos secos a 110° C.

4.3.2. Avaliação das propriedades tecnológicas após sinterização

Com o objetivo de identificar a qualidade das peças cerâmicas para piso cerâmico vitrificado foram determinadas neste trabalho as seguintes propriedades tecnológicas: retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura à flexão.

4.3.2.1. Retração linear de queima e absorção de água

A densificação das peças cerâmicas foi monitorada através de diagramas de gresificação. A gresificação dos corpos cerâmicos é um parâmetro importante que permite entender a evolução da microestrutura do material durante a sinterização. De acordo com Melchiades *et al.* 1996 o diagrama de gresificação é a representação gráfica que permite acompanhar simultaneamente as variações do nível de porosidade aberta, medida pela absorção de água (AA), e o grau de sinterização medido pela retração linear (RL) em função da temperatura de sinterização. Isto permite avaliar se determinada massa cerâmica é sensível às variações de temperatura e condições de processamento.

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados de retração linear de queima e absorção de água das peças cerâmicas incorporadas com até 10 % em peso de resíduo de ETA, sinterizadas entre 1190° a 1250° C. E para melhor visualização

desses resultados são apresentados os diagramas de gresificação na Figura 4.30 (a - e).

Na Figura 4.30 (a - e) é possível observar que a retração linear de queima e a absorção de água são influenciadas tanto pela adição do resíduo de ETA quanto pela temperatura de sinterização.

A Figura 4.30 (a) representa o diagrama de gresificação para a massa cerâmica referência, ou seja, isenta de resíduo de ETA. Observa-se que à medida que aumenta a temperatura de sinterização ocorre aumento da retração linear de queima com simultânea diminuição da absorção de água. Esse fato está relacionado com a maior formação de fase líquida em maiores temperaturas. Essa fase é proveniente da fusão da albita, um material fundente, que irá preencher os poros abertos da peça cerâmica tendo dessa forma a redução da absorção de água. Ademais, a fase líquida contorna e une as partículas cristalinas favorecendo o aumento da retração linear de queima da estrutura.

Em relação aos valores de retração linear de queima é importante destacar que se procura trabalhar comercialmente com valores entre 5 a 9 % para piso cerâmico vitrificado. Assim, os valores de retração linear para a massa referência se encontram dentro do intervalo de produção industrial.

A Figura 4.30 (b - e) mostra o diagrama de gresificação para massa cerâmica com teor de 1,25 % em peso de resíduo de ETA (MC1), 2,5 % (MC2), 5 % (MC3) e 10 % (MC4). Nota-se que com o aumento da temperatura de sinterização e adição do resíduo, ocorre queda dos valores de absorção de água e aumento da retração linear de queima. E quando comparada as massas incorporadas com resíduo à massa referência, observa-se que esse comportamento continua, porém com valores maiores de aumento de retração linear e redução de absorção de água. Isso pode estar relacionado à incorporação gradual do resíduo de ETA nas massas cerâmicas. É possível afirmar que a adição de resíduo de ETA aumentou a sinterização das amostras, o que está associado aos efeitos da fase vítrea, já que o resíduo de ETA aumenta a quantidade de Fe, óxido fundente que auxilia neste processo.

Verifica-se que com o aumento gradual do teor de resíduo de ETA nas massas cerâmicas, ocorre também um aumento gradativo nos valores de retração linear e queda da absorção de água nas peças cerâmicas. Tendo a MC4 os melhores resultados para essas propriedades tecnológicas.

Quanto à retração linear de queima, verifica-se que para as formulações com resíduo de ETA ocorreu o aumento da retração linear das peças cerâmicas comparada com a massa referência. Este aumento é coerente com a diminuição dos valores de absorção de água para as massas incorporadas com resíduo. Esse efeito pode estar associado à maior densificação provocada por um elevado grau de formação de fase líquida, que resulta numa melhor vitrificação das peças. Como mencionado anteriormente a indústria cerâmica trabalha com valores entre 5 a 9 % de retração linear de queima para piso cerâmico vitrificado. Dessa forma, todas as massas cerâmicas se encontram dentro do intervalo de produção industrial.

Tabela 4.13. – Retração linear de queima e absorção de água das peças cerâmicas.

Amostras	Retração linear de queima (%)							
	1190°C	DP	1210°C	DP	1230°C	DP	1250°C	DP
MR	4,94	0,16	5,95	0,14	6,27	0,42	7,43	0,16
MC1	5,03	0,026	5,57	0,18	6,55	0,28	7,81	0,15
MC2	5,36	0,18	6,54	0,16	7,40	0,28	8,25	0,16
MC3	5,86	0,13	6,65	0,07	7,86	0,08	8,63	0,15
MC4	6,28	0,21	7,55	0,09	8,60	0,21	9,23	0,13
Amostras	Absorção de água (%)							
	1190°C	DP	1210°C	DP	1230°C	DP	1250°C	DP
MR	8,03	1,01	4,87	0,40	3,52	0,22	2,47	0,45
MC1	8,51	0,18	6,70	0,37	4,02	0,21	1,87	0,14
MC2	7,31	0,52	4,81	0,62	3,35	0,17	1,95	0,17
MC3	6,75	0,62	5,62	0,47	2,66	0,28	1,86	0,13
MC4	5,94	0,53	3,77	0,34	2,02	0,30	0,85	0,12

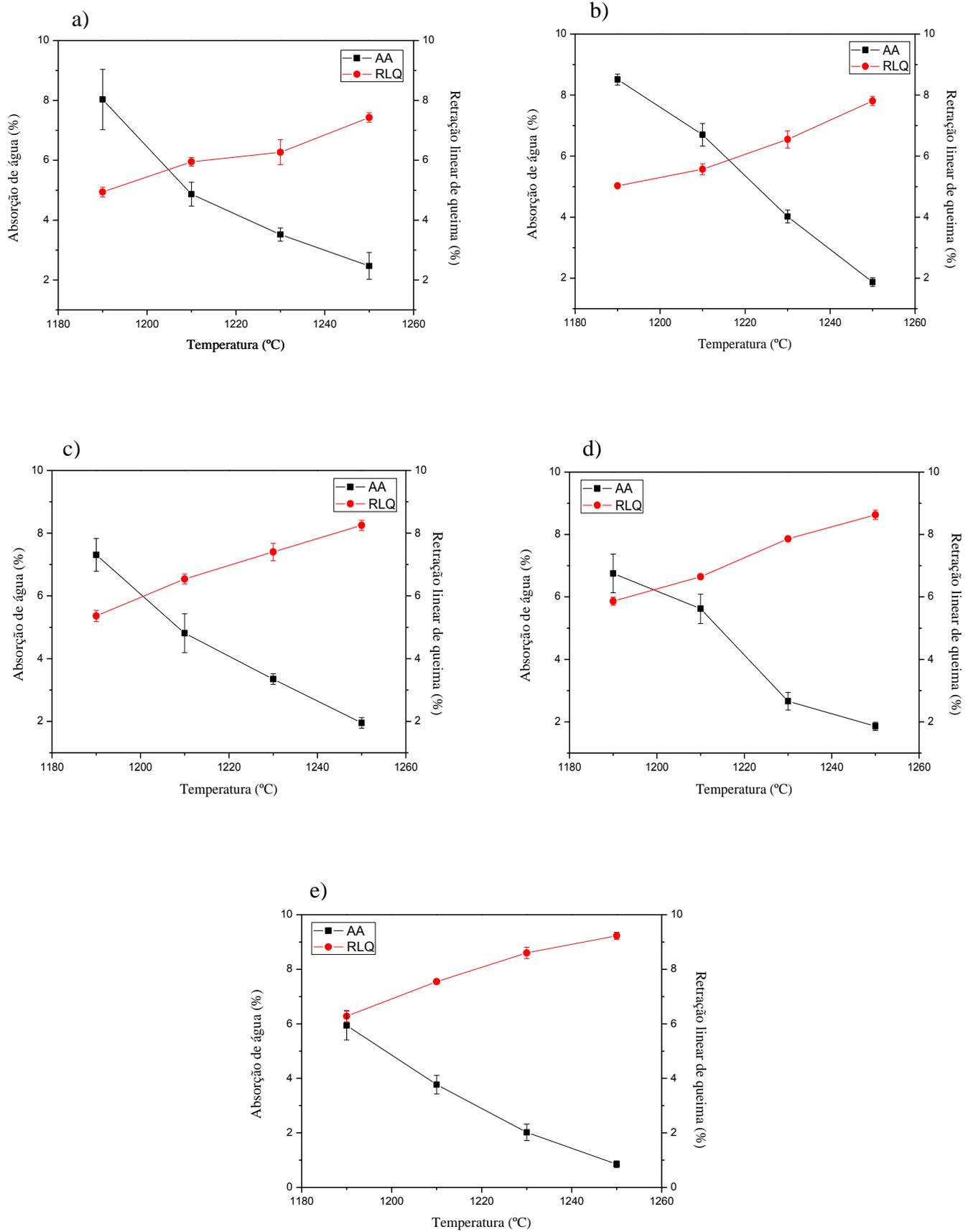


Figura 4.30. – Curvas de gresificação das peças cerâmicas sinterizadas: MR (a); MC1 (b); MC2 (c); MC3 (d) e MC4 (e).

4.3.2.2. Massa específica aparente

Na Tabela 4.14 são apresentados os resultados de massa específica aparente obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. Para melhor visualização do efeito da adição do resíduo e da temperatura de sinterização, foi construído o gráfico da massa específica aparente, conforme mostrado na Figura 4.31.

Analisando a Tabela 4.14 e a Figura 4.31, verifica-se que o efeito da temperatura de queima foi o de aumentar a massa específica aparente. Este comportamento está fundamentalmente relacionado com maior formação de fase líquida com o aumento da temperatura de sinterização. Ademais, a melhor distribuição da fase líquida pela estrutura das peças cerâmicas com o aumento da temperatura, também contribui para o aumento da massa específica aparente.

Nota-se também que, a adição de resíduo de ETA influenciou o comportamento de densificação das peças. A formulação MC4 com 10 % de ETA foi a que apresentou os maiores valores de massa específica aparente em comparação com a massa de referência (MR) e as demais amostras (MC1, MC2 e MC3). Esse comportamento está relacionado à fase líquida, que para essa composição é maior, devido à quantidade de material fundente presente no resíduo de ETA.

Tabela 4.14. – Massa específica aparente das peças cerâmicas.

Amostras	Massa específica Aparente (g/cm ³)							
	1190°C	DP	1210°C	DP	1230°C	DP	1250°C	DP
MR	2,04	0,02	2,20	0,01	2,24	0,01	2,29	0,01
MC1	2,09	0,01	2,14	0,01	2,24	0,01	2,34	0,01
MC2	2,11	0,01	2,19	0,02	2,26	0,00	2,32	0,12
MC3	2,14	0,02	2,18	0,01	2,30	0,00	2,33	0,01
MC4	2,15	0,02	2,22	0,02	2,31	0,01	2,39	0,00

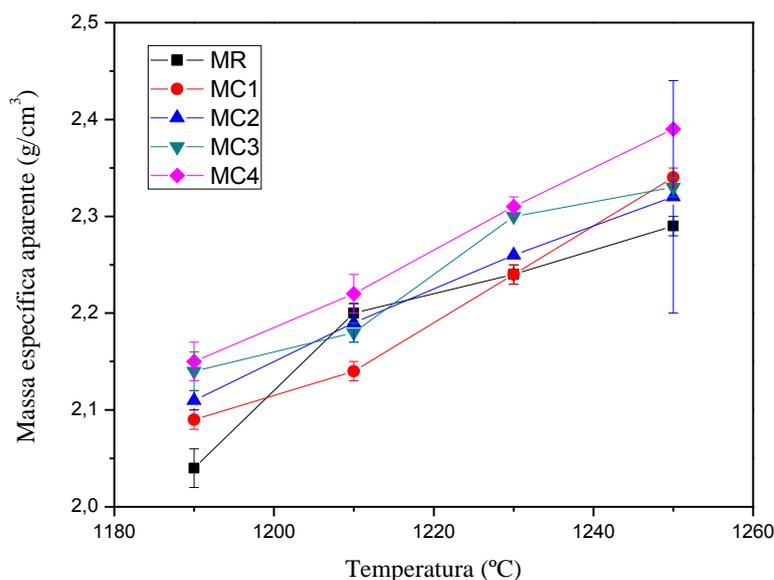


Figura 4.31. – Massa específica aparente das peças cerâmicas sinterizadas.

4.3.2.3. Porosidade aparente

Na Tabela 4.15 são apresentados os resultados de porosidade aparente obtidos para as peças cerâmicas. E para melhor visualização, esses resultados são mostrados na Figura 4.32.

A porosidade aparente está relacionada à quantidade de poros que se formados durante a queima nas peças cerâmicas. A Figura 4.32 apresenta a porosidade aparente em função da temperatura de queima e do percentual de resíduo de ETA para as peças cerâmicas. Comparando a massa referência (MR) e as massas com teores crescentes de resíduo de ETA (MC1, MC2, MC3 e MC4), pode ser analisado que à medida que aumenta o percentual do resíduo de ETA, a porosidade aparente diminui, obtendo o menor valor de porosidade para a massa MC4 na temperatura de 1250° C (1,98 %). Isto também é observado para todas as temperaturas de sinterização. Nota-se que os resultados de porosidade se assemelham ao comportamento de absorção de água mostrado nas curvas de gresificação (Fig. 4.30 a – e). Esse procedimento também pode ser observado para a massa específica aparente que aumentou a densificação das peças em temperaturas maiores, fomentando a redução da porosidade específica aparente para as mesmas temperaturas.

Tabela 4.15. – Porosidade aparente das peças cerâmicas.

Amostras	Porosidade Aparente (%)							
	1190°C	DP	1210°C	DP	1230°C	DP	1250°C	DP
MR	16,67	1,45	10,64	0,46	7,90	0,55	5,66	0,29
MC1	17,83	0,33	14,36	0,67	8,99	0,44	4,37	0,32
MC2	15,33	1,00	10,56	1,25	7,61	0,38	4,55	0,17
MC3	14,42	1,17	12,23	0,94	6,11	0,63	4,35	0,29
MC4	12,77	1,03	8,44	0,72	4,68	0,67	1,98	0,28

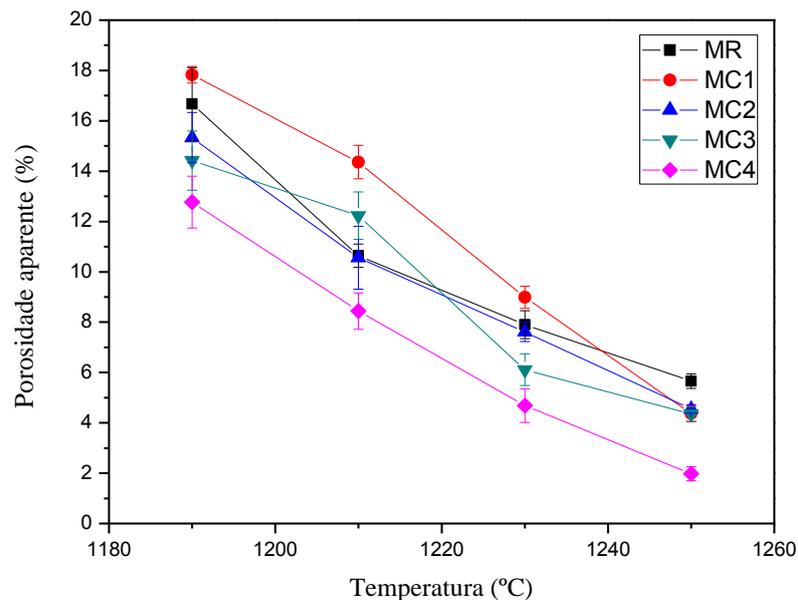


Figura 4.32. – Porosidade aparente das peças cerâmicas sinterizadas.

4.3.2.4. Tensão de ruptura à flexão

A Tabela 4.16 mostra os resultados de tensão de ruptura à flexão obtida para as propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos. E a Figura 4.33 mostra uma melhor visualização desses resultados.

Na comparação dos dados de tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização, pode-se visualizar que ocorre um aumento com o

acrécimo da temperatura de sinterização para todas as massas, esse comportamento deve-se à maior formação de fase líquida.

Apesar desta variação, todas as massas cerâmicas obtiveram resultados satisfatórios sendo classificadas quanto a essa propriedade segundo a norma NBR 13817 (ABNT, 1997) como grês, semi-grês e semi-poroso.

Pode-se observar que a tensão de ruptura à flexão apresenta uma tendência de aumento com a adição gradual do resíduo de ETA. Isso ocorre devido à presença do resíduo de ETA aumentar a formação de fase vítrea e preencher os poros e quando resfriado tende a unir e aproximar as partículas das peças sinterizadas, deixando as peças mais densas e assim mais resistentes. Como esperado o maior valor de tensão de ruptura à flexão foi para a massa MC4 na temperatura de 1250° C (48,08%) estando correlacionado com os resultados das outras propriedades tecnológicas já discutidas.

Tabela 4.16. – Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas.

Amostras	Tensão de ruptura à flexão (MPa)							
	1190°C	DP	1210°C	DP	1230°C	DP	1250°C	DP
MR	29,46	0,85	35,38	1,73	39,85	1,03	42,10	1,05
MC1	32,60	2,30	34,96	3,36	37,50	2,53	44,38	2,23
MC2	27,13	0,77	35,80	2,40	37,68	3,52	43,90	3,95
MC3	30,02	3,01	36,75	2,57	39,95	1,13	41,56	1,54
MC4	37,09	4,18	35,60	3,40	42,40	3,25	48,04	0,86

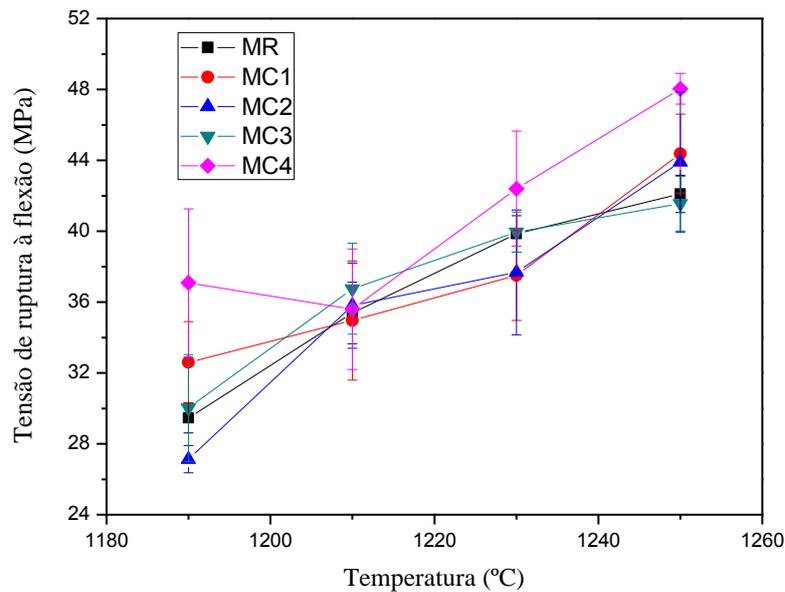


Figura 4.33. – Tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas sinterizadas.

4.3.3. Análise microestrutural e de fases dos corpos cerâmicos sinterizados

4.3.3.1. Análise microestrutural

As propriedades dos materiais cerâmicos são dependentes da microestrutura sinterizada. No caso específico dos pisos cerâmicos vitrificados, objeto do presente trabalho, a análise microestrutural contribuirá para o maior entendimento do comportamento das propriedades estudadas em função da adição de resíduo de ETA e temperatura de sinterização.

A seguir são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura para as amostras das massas cerâmicas MR (massa referência), MC3 (com 5 % em peso de resíduo) e MC4 (com 10 % em peso de resíduo) para as temperaturas de sinterização empregadas variando de 1190°C à 1250°C.

As Figuras 4.34 a 4.37 apresentam espectro de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) e as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças preparadas com a massa cerâmica de referência (0% de resíduo de ETA) sinterizadas em diferentes temperaturas.

Entre 1190° C e 1210° C, (Figuras 4.34 e 4.35), nota-se uma textura altamente rugosa, e com quantidade relativamente alta de porosidade aberta na estrutura do material. Embora já se tenha a presença de fase líquida nestas temperaturas, a quantidade de fase vítrea formada não é suficiente para cobrir a

superfície inteira das amostras. A textura grosseira e a porosidade é um indicativo de que a fase líquida ainda não está completamente distribuída pela estrutura.

Em 1230° C e 1250° C (Fig. 4.36 e 4.37) pode ser observado que a estrutura caminha para uma maior densificação. A porosidade começa a reduzir e a superfície de fratura muda de aspecto, tornando-se mais densa e menos heterogênea. Nesta faixa de temperatura, ocorre maior formação de fase líquida. Essa fase líquida formada se distribui melhor pela estrutura promovendo uma redução gradativa do volume de poros e uma maior retração da estrutura. Assim, temos uma estrutura mais densa e mais resistente. O EDS é mostrado para todas as temperaturas de sinterização, nota-se picos de Al, Si e Na, elementos presentes nas matérias-primas utilizadas para confecção de pisos cerâmicos vitrificados.

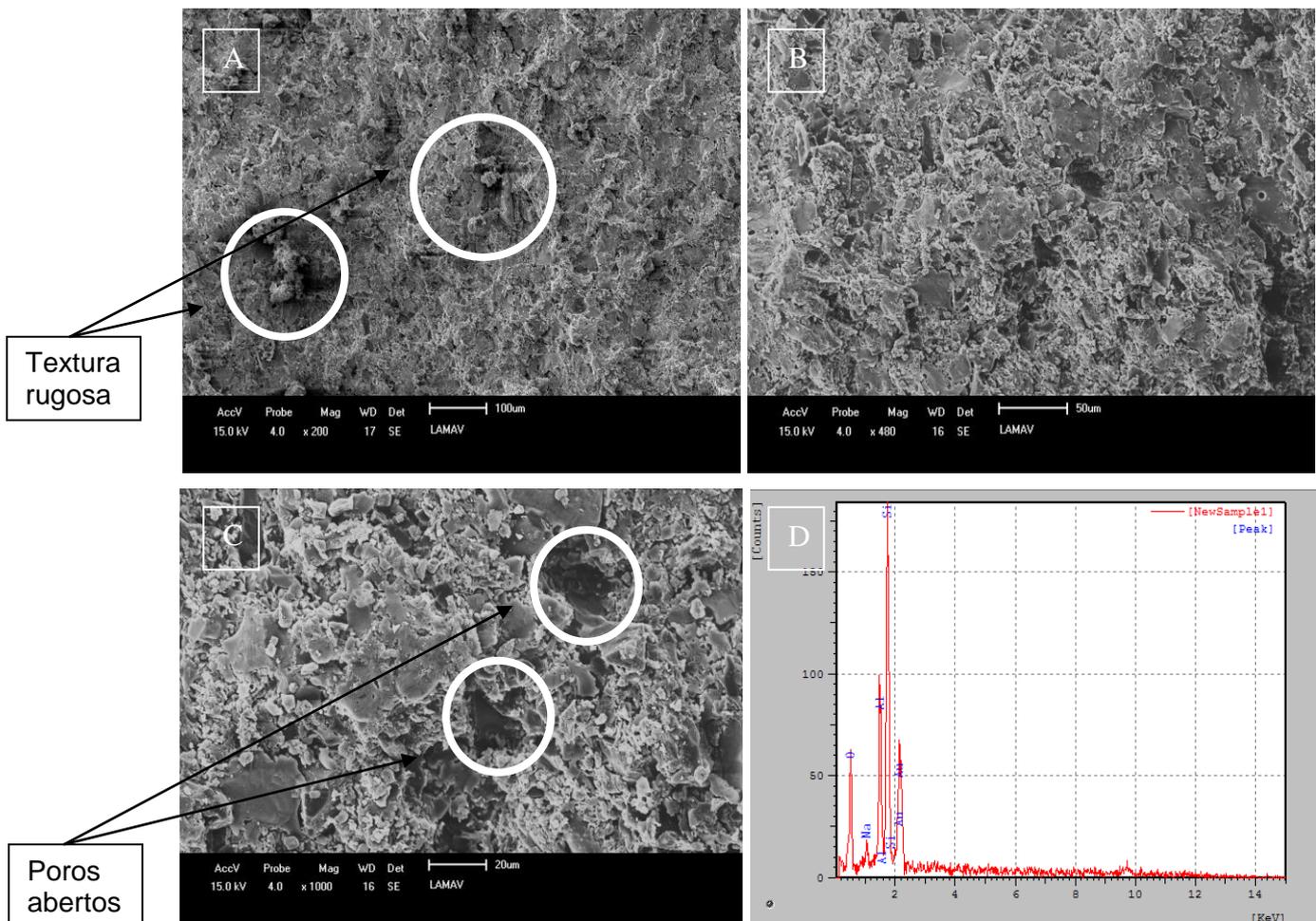


Figura 4.34. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1190° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

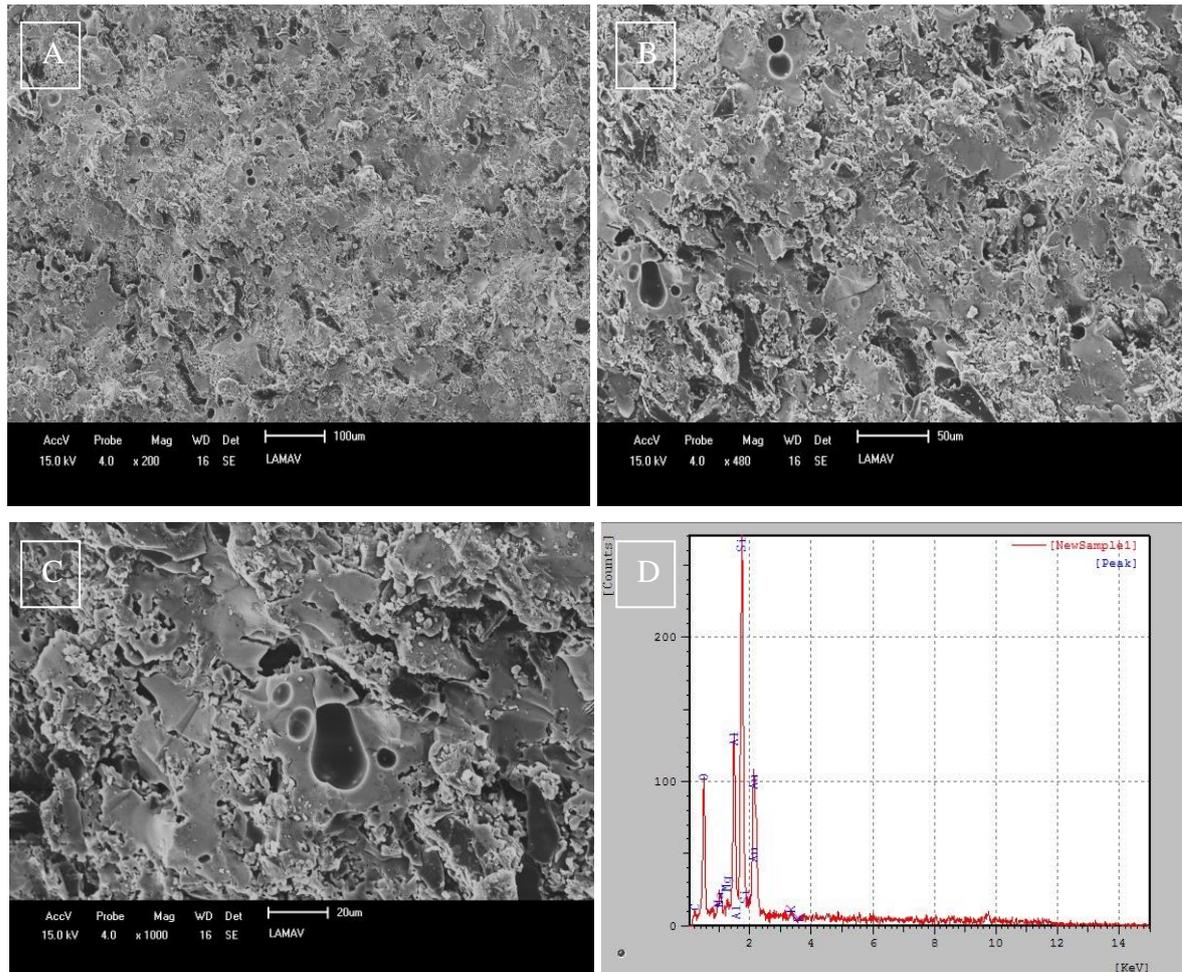


Figura 4.35. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1210° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

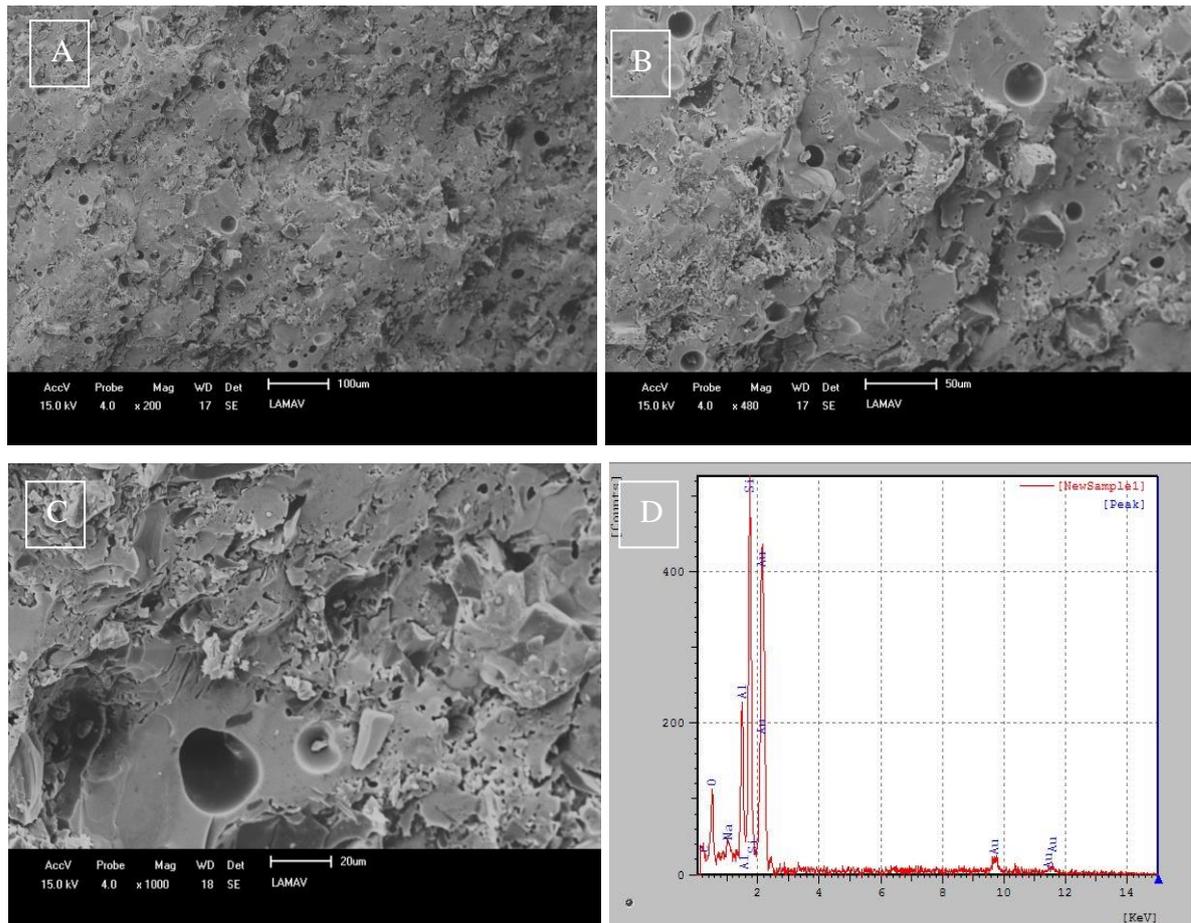


Figura 4.36. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1230° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

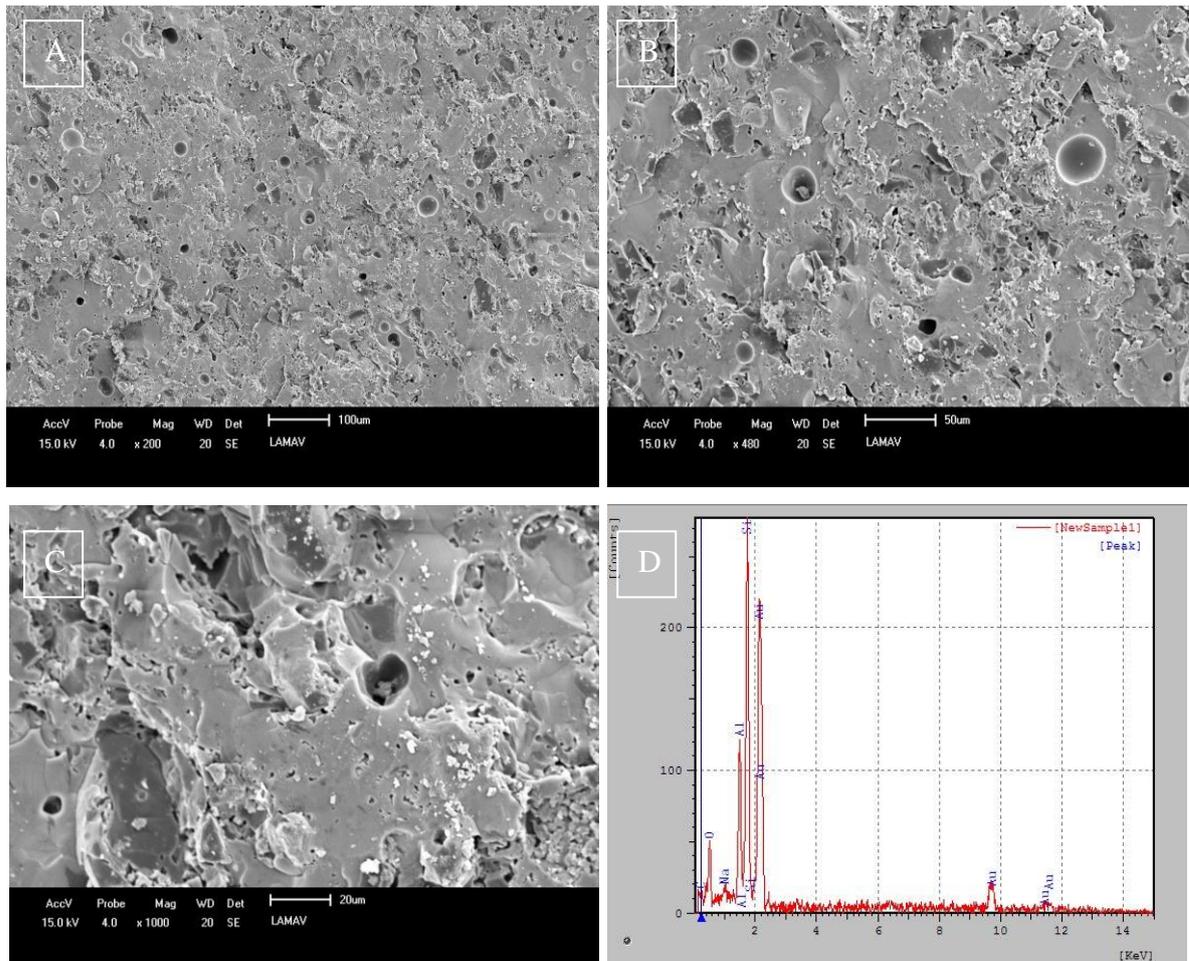


Figura 4.37. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MR sinterizada à temperatura de 1250° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

As Figuras 4.38 a 4.41 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura e espectro de EDS para as peças preparadas com as massas cerâmicas MC3, ou seja, massas com 5 % de resíduo de ETA sinterizadas em diferentes temperaturas.

Entre 1190° C e 1210° C, (Figuras 4.38 e 4.39), nota-se uma superfície de fratura mais densa, menos rugosa e com presença de poros abertos e fechados.

Em 1230° C e 1250° C (Figuras 4.40 e 4.41) nota-se claramente que a estrutura já está definitivamente bem densificada. As amostras apresentam um estágio avançado de sinterização. Pode ser observada a presença de bolhas de gás, poros isolados e aproximadamente esféricos, sendo essencialmente porosidade fechada. A porosidade fechada é formada por poros que não estão conectados com a superfície (poros fechados). Esses poros são formados pelo fechamento dos poros abertos devido à evolução do ciclo térmico, pelo aprisionamento do gás existente no

interior do corpo cerâmico que não saiu da estrutura durante a compactação e, principalmente, durante a evolução da sinterização, devido à formação de gases que ficam aprisionados na estrutura. Esses gases formados durante a evolução da sinterização são provenientes da decomposição de minerais. O espectro de EDS evidencia os picos de Al, Si, Na e Fe, elemento presente no resíduo de ETA.

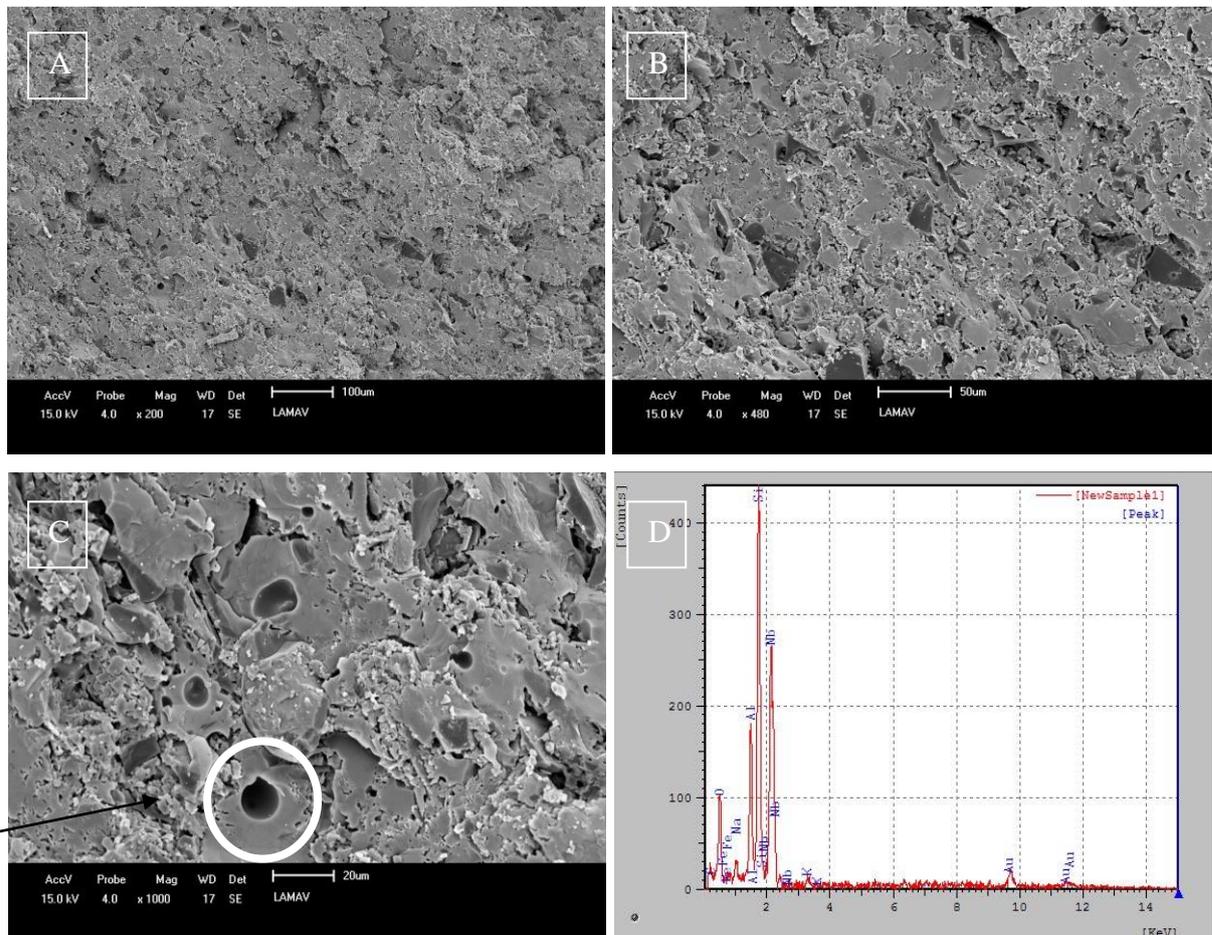


Figura 4.38. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1190° C: a) 200X, b) 480X, c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

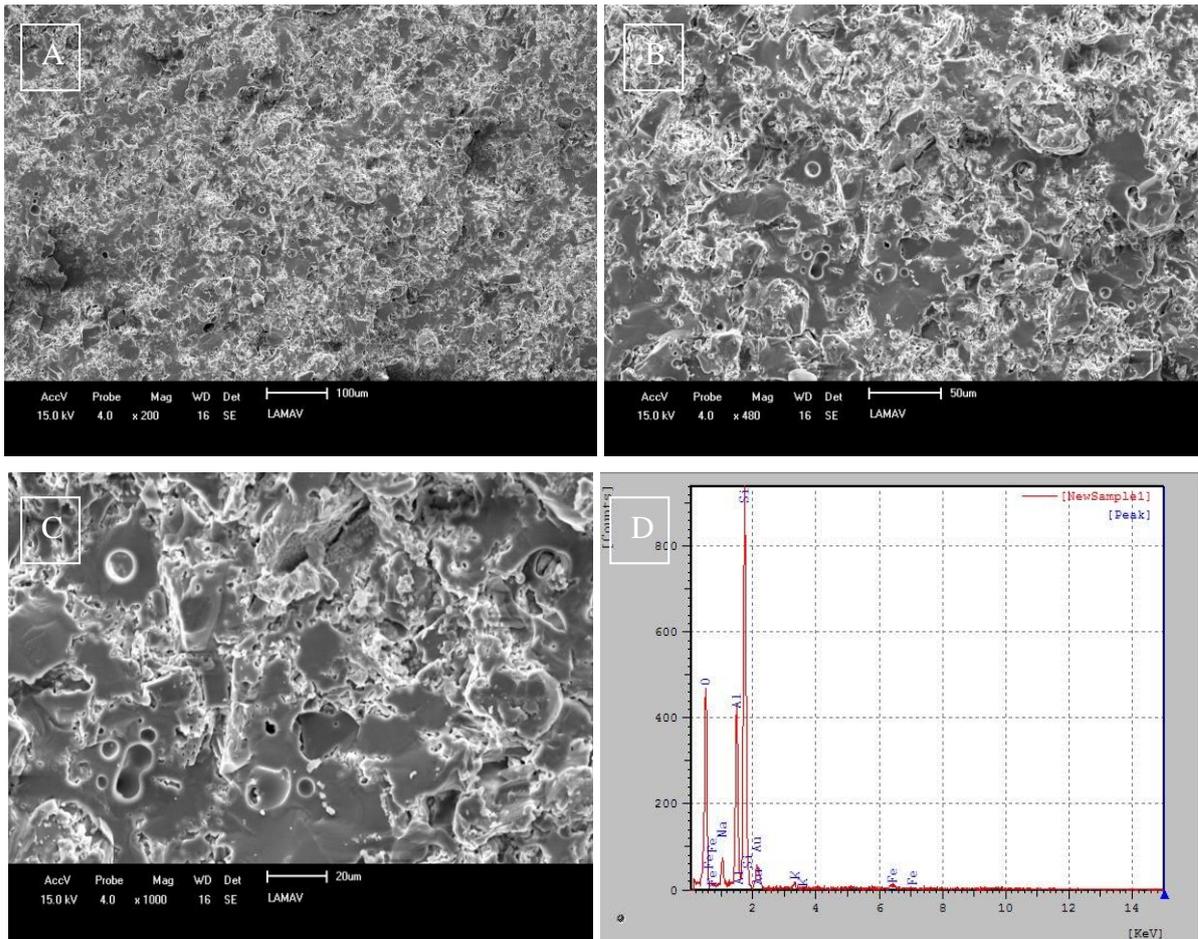


Figura 4.39. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1210° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

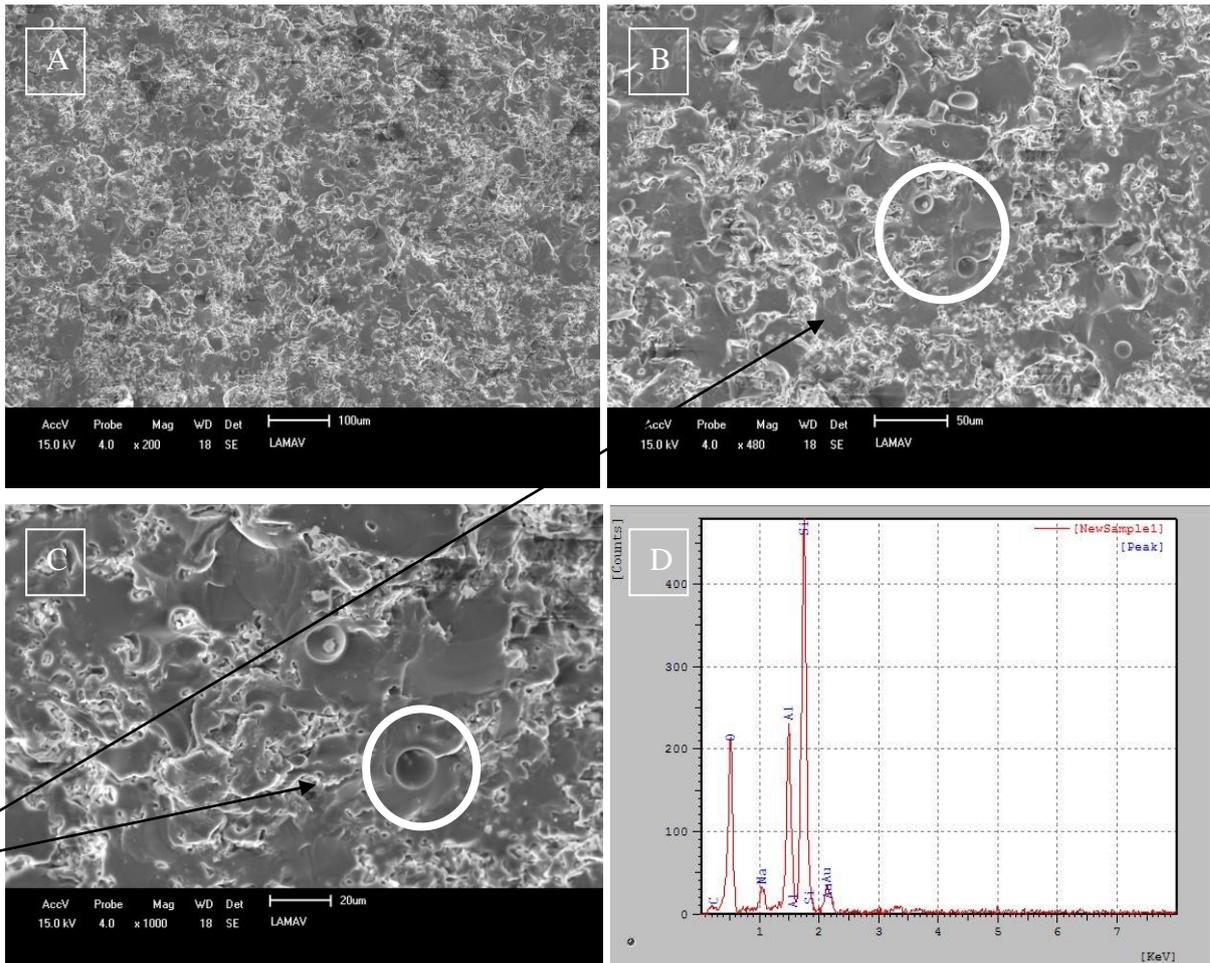


Figura 4.40. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1230° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

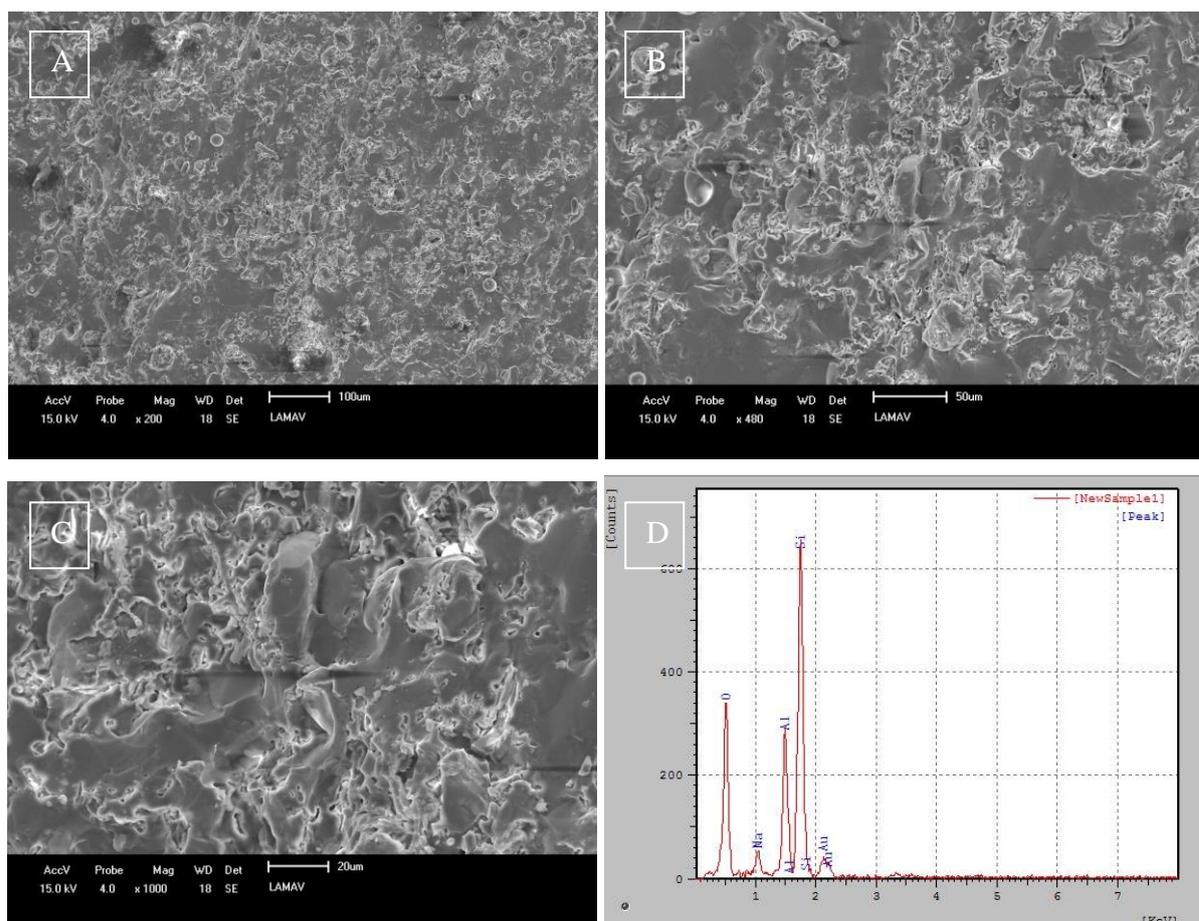


Figura 4.41. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC3 sinterizada à temperatura de 1250° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

As Figuras 4.42 a 4.45 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura e o espectro de EDS para as peças preparadas com as massas cerâmicas MC4 (10 % de resíduo de ETA) sinterizadas em diferentes temperaturas.

Entre 1190° C e 1210° C, (Figuras 4.42 e 4.43), nota-se uma superfície de fratura mais densa, menos heterogênea e com presença de poros abertos.

Em 1230° C e 1250° C (Figuras 4.44 e 4.45), pode ser observado que a estrutura apresenta uma maior densificação, e assim uma estrutura menos rugosa. Nesta faixa de temperatura observa-se que a microestrutura da superfície de fratura apresenta poros fechados e bolhas de gás. Isto está diretamente relacionado à quantidade de resíduo de ETA incorporado à massa cerâmica.

O aumento do conteúdo de resíduo ETA nas massas cerâmicas pode provocar o aumento de componentes como matéria orgânica. Isto pode ser evidenciado pelo aumento da perda ao fogo das massas cerâmicas com o acréscimo do conteúdo de resíduo de ETA (Tabela 4.7). Além disso, tem-se também

o aumento de hematita nas massas cerâmicas com o aumento do resíduo de ETA conforme mostrado na Tabela 4.7. A matéria orgânica ao se decompor em função do aumento da temperatura liberam gases. Assim, o incremento da porosidade fechada com a temperatura de sinterização se deve, provavelmente, à maior formação/evolução de gases dos componentes das massas cerâmicas. Grande parte desses gases formados, provavelmente, fica aprisionada na estrutura impedidos de sair, mais precisamente na fase vítrea formada. O espectro de EDS mostra picos de Al, Si e Na, elementos presentes nas matérias-primas utilizadas para confecção das peças cerâmicas para fabricação de piso cerâmico vitrificado do presente trabalho.

Com o aumento da temperatura de sinterização em todas as massas (MR, MC3 e MC4), observou-se uma melhora gradativa na densificação das peças, o que está relacionado com maior formação de fase vítrea dos corpos cerâmicos e condiz com o comportamento de absorção de água das peças sinterizadas.

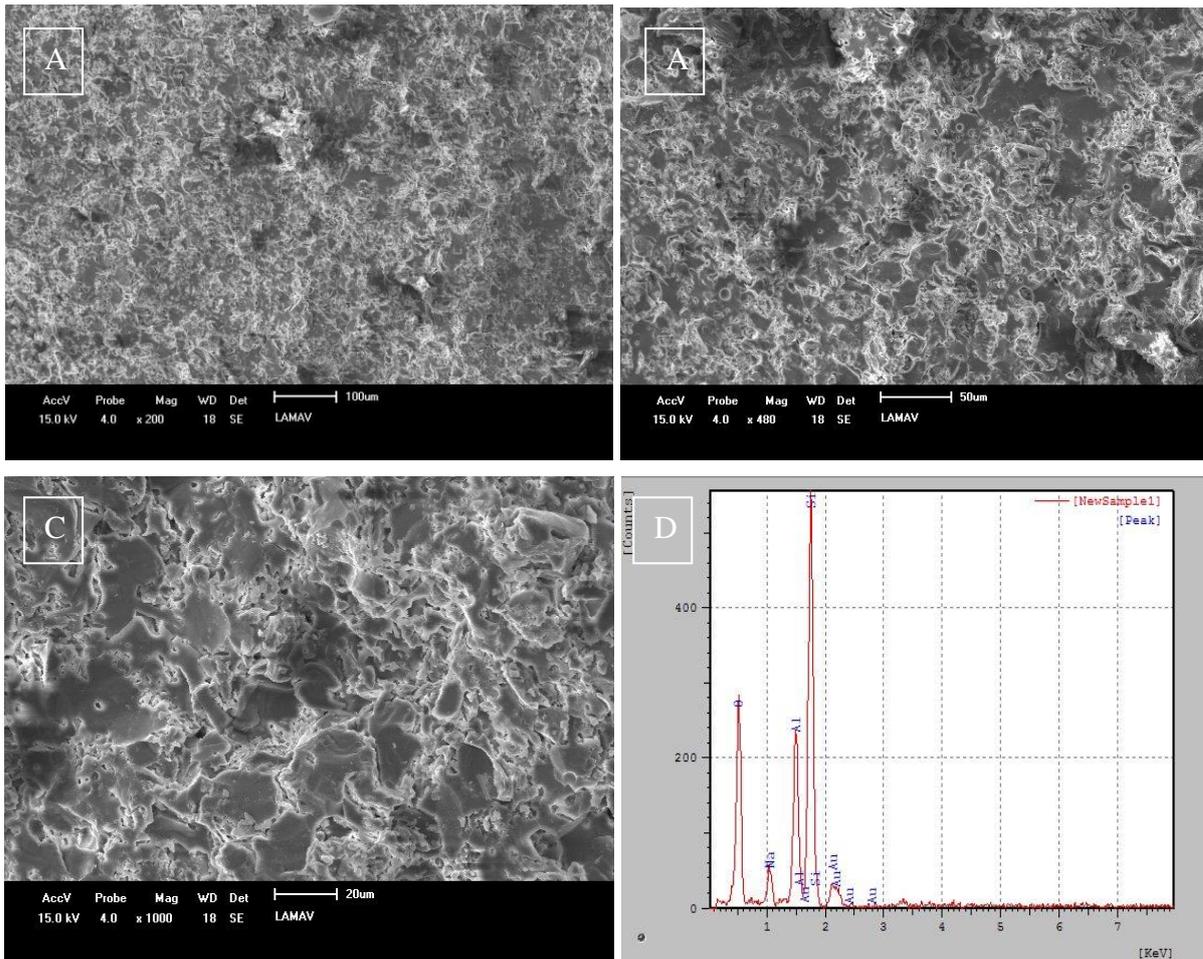


Figura 4.42. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1190° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

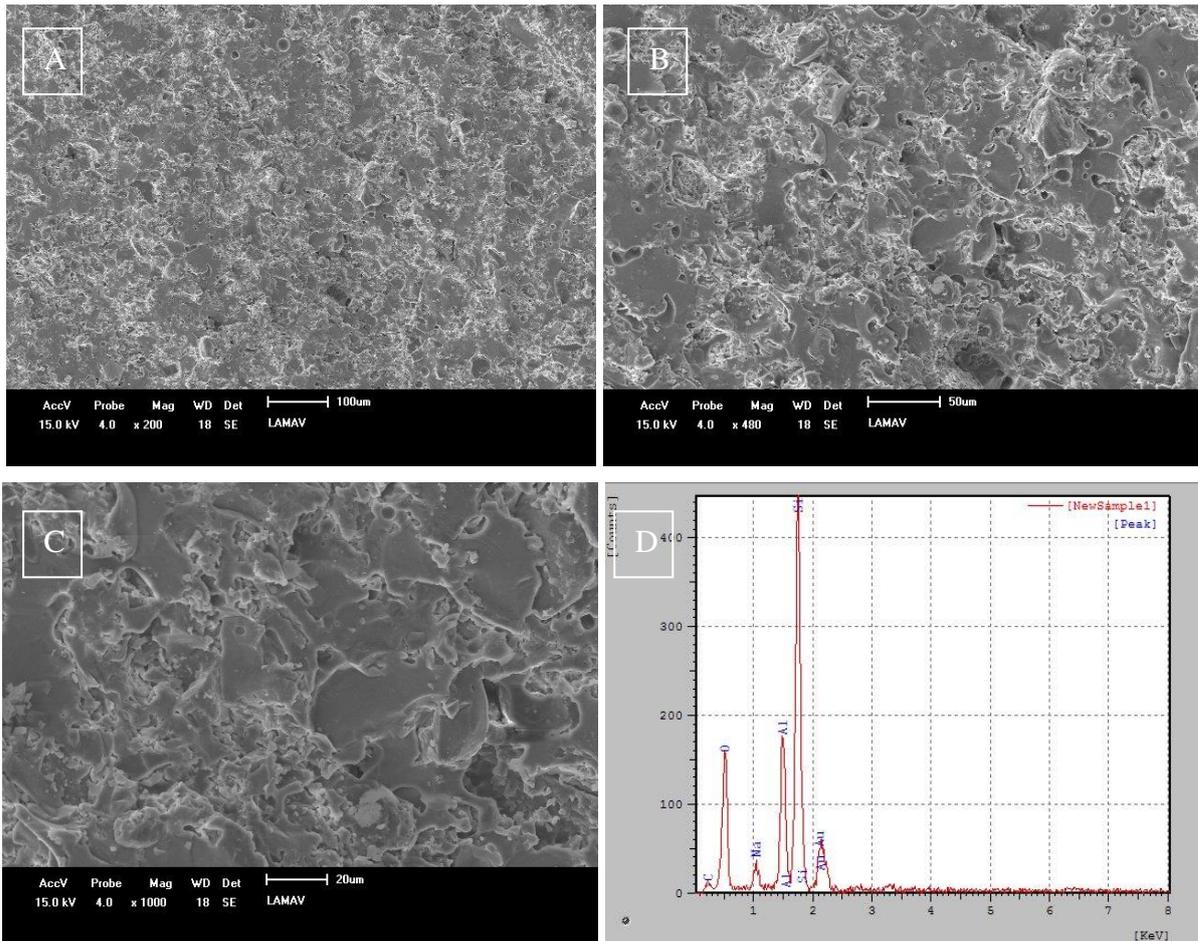


Figura 4.43. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1210° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

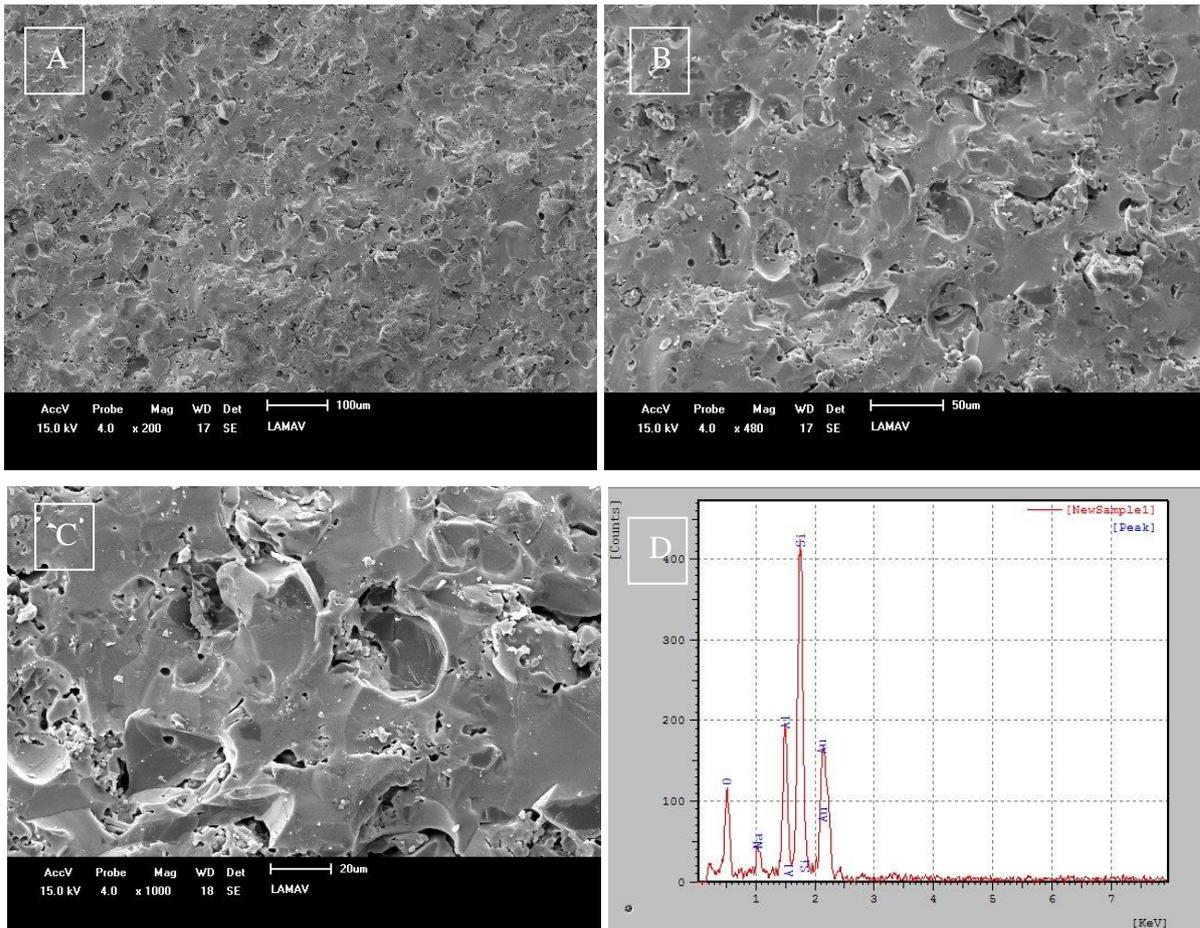


Figura 4.44. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1230° C: (a) 200X, (b) 480X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

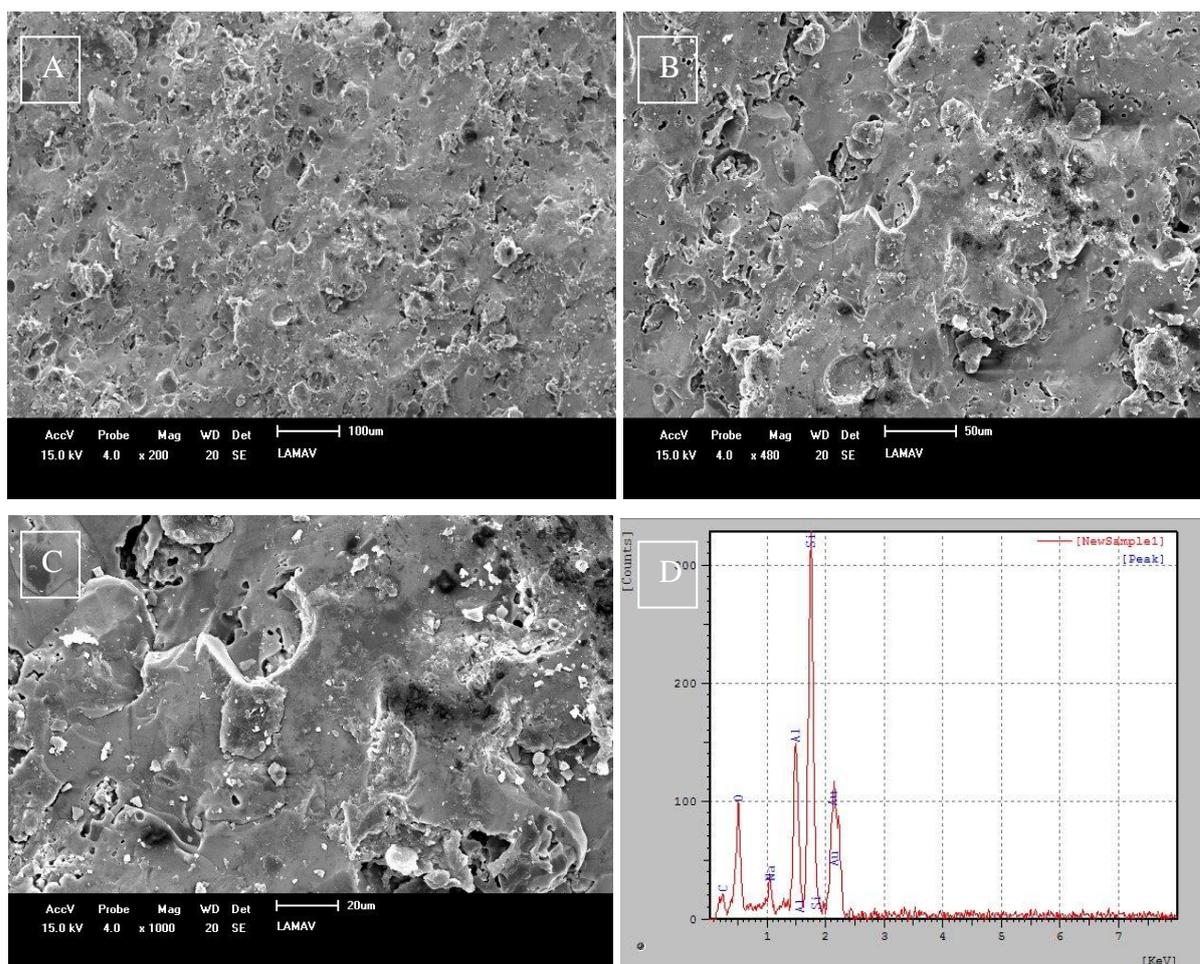


Figura 4.45. - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MC4 sinterizada à temperatura de 1250° C: (a) 200X, (b)4800X, (c) 1000X, (d) espectro de EDS a 1000x.

4.3.3.2. Análise de fases

Nas Figuras 4.46 – 4.48 são apresentados os difratogramas de raios-X para as amostras MR (massa referência), MC3 (com 5 % em peso de resíduo) e MC4 (com 10 % em peso de resíduo) para as temperaturas de sinterização empregadas de 1190°C a 1250°C.

Foram identificados picos característicos de fases remanescentes e de novas fases formadas durante a etapa de sinterização. Observa-se que as fases remanescentes para todas as massas de piso cerâmico vitrificado em todas as temperaturas avaliadas são quartzo e albita. Já a mulita e a hematita são novas fases cristalinas.

Nota-se em todas as temperaturas a ausência da caulinita. Isso ocorre devido sua mudança ao longo do ciclo de queima, que se inicia a 450° C e se completa a 650° C, onde há formação da metacaulinita amorfa. Outra fase que desaparece na

sinterização é a gibsita, que se transforma em alumina de transição, e contribui para o aumento da perda ao fogo. A mica/ilita desaparece em todas as temperaturas, isso ocorre, pois a partir de 900° C suas estruturas cristalinas são destruídas (Santos, 1989). Observa-se a presença de mulita provavelmente proveniente da metacaulinita. A nucleação da mulita ocorre à temperatura em torno de 950° C (Santos, 1989). Por isso, seus picos são observados em todas as temperaturas de queima. Outra fase formada é a hematita, resultante da redução de compostos de ferro, sobretudo goetita, detectada no resíduo de ETA.

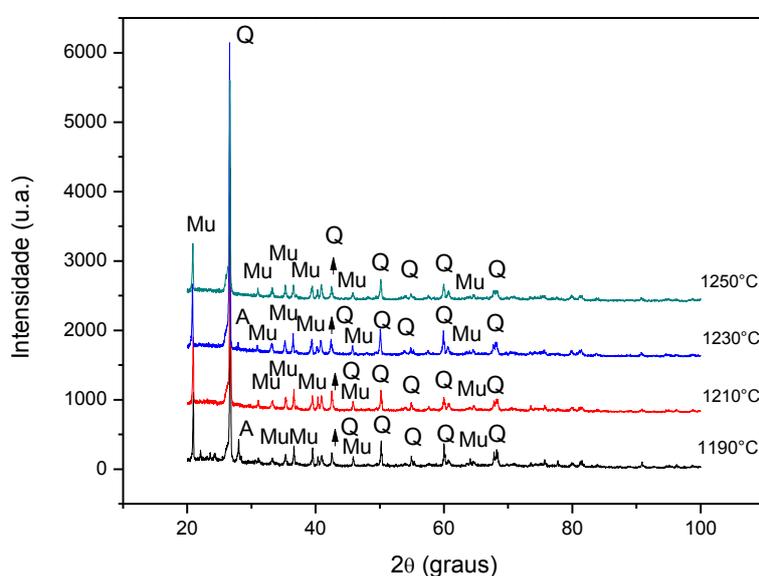


Figura 4.46. – Difratograma de raios-X dos corpos cerâmicos (MR) sinterizados em diferentes temperaturas: Mu – Mulita; Q – Quartzo residual; A – Albita residual.

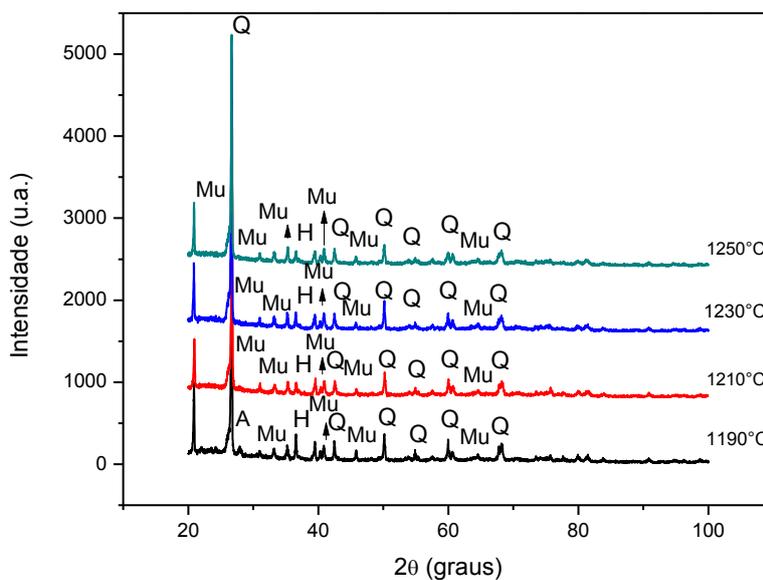


Figura 4.47. – Difratoograma de raios-X dos corpos cerâmicos (MC3) sinterizados em diferentes temperaturas: Mu – Mullita; Q – Quartzo residual; A – Albita residual; H - Hematita.

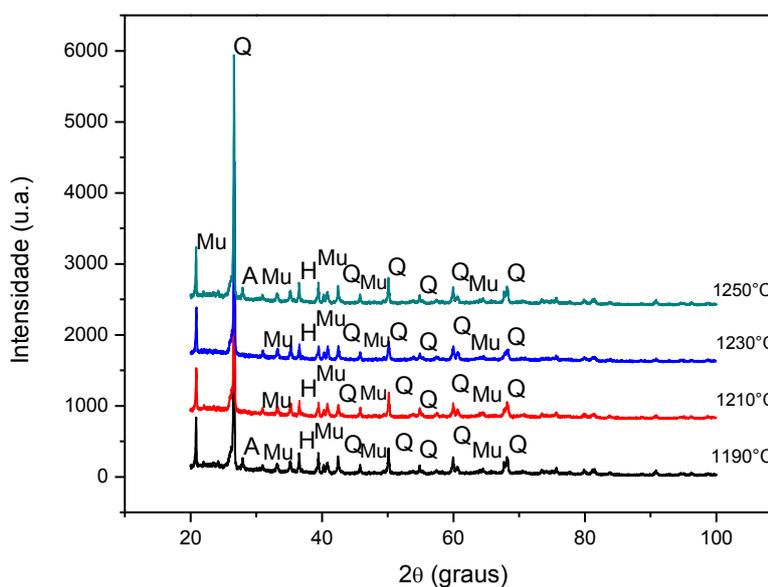


Figura 4.48. – Difratoograma de raios-X dos corpos cerâmicos (MC4) sinterizados em diferentes temperaturas: Mu – Mullita; Q – Quartzo residual; A – Albita residual; H - Hematita.

4.4. Tonalidades dos pisos cerâmicos produzidos

A Figura 4.49 mostra o padrão de tonalidades das cores das peças cerâmicas referentes às massas cerâmicas preparadas para todas as temperaturas de sinterização utilizadas. Verifica-se que ocorre um escurecimento da tonalidade com o incremento do conteúdo de resíduo de ETA. Esse escurecimento está relacionado fundamentalmente à composição do resíduo de ETA. Isso é proveniente do óxido de ferro presentes no resíduo de ETA.

Pode-se observar ainda, que até 1,25 % de incorporação de resíduo de ETA não ocorre grande mudança na tonalidade das peças. O escurecimento é maior para as peças referentes às massas cerâmicas MC3 e MC4 nas temperaturas mais elevadas (1230° C e 1250° C), logo também se notou mudanças de tonalidade das peças cerâmicas em relação ao incremento da temperatura de queima. Tal fato pode estar relacionado à maior presença de óxido de ferro nessas massas e ao aumento da temperatura de sinterização. Além disso, verifica-se que não ocorreram defeitos e manchas nas peças cerâmicas sinterizadas.

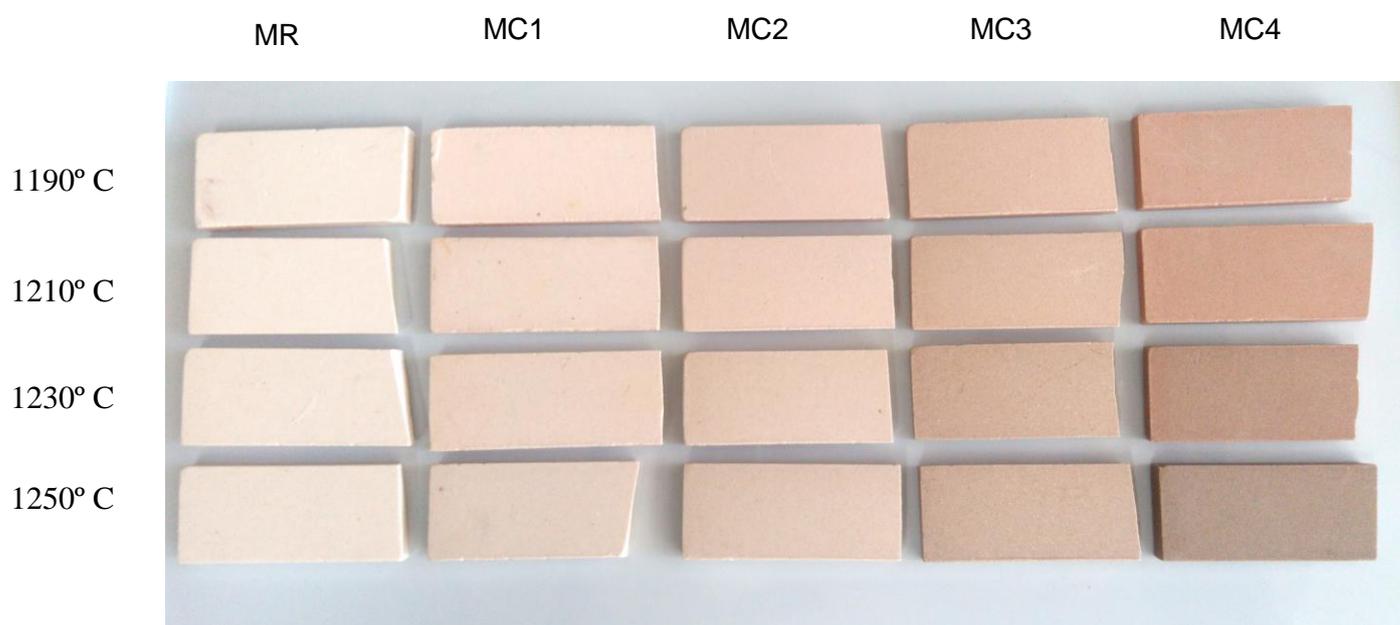


Figura 4.49. – Cor dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas.

4.5. Classificação dos pisos cerâmicos vitrificados incorporados com resíduo de estação de tratamento de água

Com base nos resultados apresentados anteriormente, pode-se avaliar a viabilidade do uso das peças cerâmicas estudadas para fabricação de piso cerâmico vitrificado. Nesse âmbito foram usadas duas propriedades tecnológicas

regularmente utilizadas em normas técnicas para classificação de pisos cerâmicos: absorção de água (AA) e tensão de ruptura à flexão (RF).

Na tabela 4.17 são apresentados os possíveis tipos de pisos cerâmicos vitrificados em termos da composição da massa cerâmica e da temperatura de sinterização. Destaca-se que de um modo geral todas as peças cerâmicas sinterizadas apresentaram boa estabilidade dimensional com valores de retração linear de queima dentro da faixa recomendada para pisos cerâmicos vitrificados.

De acordo com a classificação de pisos cerâmicos vitrificados (Tabela 2.1 e 2.2), constata-se que a massa referência atinge as seguintes especificações de pisos cerâmicos vitrificados em função da temperatura de sinterização: semi-poroso (1190° C), semi-grês (1210° C e 1230° C) e grês (1250° C). Já para a massa MC1, observam-se pisos do tipo: semi-poroso (1190° C e 1210° C), semi-grês (1230° C) e grês (1250° C). Para a massa MC2, têm-se os tipos de pisos em função da temperatura: semi-poroso (1190° C), semi-grês (1210° C e 1230° C) e grês (1250° C). Para a massa MC3, observa-se na temperatura 1190° C piso do tipo semi-poroso, já em 1210° C o piso é do tipo semi-grês e para as temperaturas 1230° C e 1250° C o tipo de piso obtido é o grês. Para a última massa (MC4), têm-se semi-grês (1190° C e 1210° C) e grês (1230° C e 1250° C). Nota-se o efeito da temperatura de sinterização e da adição do resíduo de ETA sobre o tipo de piso cerâmico. A proporção que o resíduo de ETA substitui o caulim na formulação da massa cerâmica, bem como o aumento da temperatura de queima, são obtidos pisos de maior qualidade em temperaturas mais baixas. Na massa cerâmica MC3 é possível obter piso Blb – grês numa temperatura mais baixa (1230° C) em relação a massa referência MR. A massa MC4 foi a que obteve melhor resultado. Comparando com as demais massas pode-se verificar que foi possível obter piso Blla – semi-grês a 1190° C, o que era só possível a partir de 1210° C e também obter piso Blb – grês a partir de 1230° C, o que só se observava em 1250° C para as massas MR, MC1 e MC2. Um dos maiores custos do produto final está associado ao gasto de energia elétrica durante o processo de sinterização dos pisos cerâmicos, logo a queda da temperatura máxima de sinterização das peças cerâmicas traz economia para a indústria.

Tabela 4.17. – Tipos de pisos cerâmicos obtidos para as massas cerâmicas preparadas.

Massa Cerâmica	1190^a C	1210^o C	1230^o C	1250^o C
MR	BIIb	BIIa	BIIa	BIb
MC1	BIIb	BIIb	BIIa	BIb
MC2	BIIb	BIIa	BIIa	BIb
MC3	BIIb	BIIa	BIb	BIb
MC4	BIIa	BIIa	BIb	BIb

Capítulo 5. Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Nesta tese de doutoramento foi estudada a influência da incorporação de resíduo de ETA nas propriedades e microestrutura de peças cerâmicas para emprego em piso cerâmico vitrificado. Os resultados experimentais e discussão deles permitiram as seguintes conclusões:

- Verificou-se que é possível o desenvolvimento de revestimento cerâmico do tipo piso vitrificado incorporado com resíduo de ETA. Além disso, o reuso de resíduo de ETA em piso cerâmico vitrificado pode ser uma alternativa tecnológica viável para o descarte final mais apropriado para este abundante material de resíduo sólido poluente.
- O resíduo de ETA é constituído quimicamente principalmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3). Além disso, o resíduo de ETA contém uma grande quantidade de matéria orgânica (25,86 %) e alta perda ao fogo (24,5 %). Do ponto de vista mineralógico, o resíduo de ETA é constituído principalmente por caulinita. Do ponto de vista físico, o resíduo de ETA utilizado apresenta alto teor de partículas finas ($< 2 \mu\text{m}$) (35 %), principalmente de partículas lamelares de caulinita e é um material argiloso de alta plasticidade (IP = 25,4 %).
- Do ponto de vista ambiental, o resíduo de ETA foi classificado como um resíduo de Classe II A, ou seja, resíduo não perigoso (Classe II) e não inerte (A).
- No presente trabalho foram formuladas, preparadas e caracterizadas cinco massas cerâmicas contendo até 10 % em peso de resíduo de ETA. O resíduo de ETA quando incorporado à massa cerâmica modifica as suas características física, química e mineralógica. A adição do resíduo de ETA provoca um pequeno aumento na plasticidade das massas (IP = 11,3 – 12,9 %).

- Verificou-se que a adição do resíduo de ETA não influenciou significativamente as propriedades tecnológicas após secagem (retração linear de secagem e massa específica bulk).
- A incorporação do resíduo de ETA influencia as propriedades tecnológicas de sinterização. A retração linear aumenta com o aumento da temperatura de sinterização e com a adição do resíduo de ETA. Já a absorção de água possui efeito contrário. A porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água, diminui os poros com o aumento da temperatura. Para a massa específica aparente, o efeito da temperatura foi de promover uma maior densificação das peças cerâmicas, principalmente nas temperaturas mais elevadas. A tensão de ruptura à flexão aumentou com a temperatura de sinterização e com a adição de resíduo de ETA, sendo a MC4 a massa com maiores valores de tensão de ruptura à flexão, nas temperaturas de 1230° C e 1250° C.
- A análise mineralógica nas peças sinterizadas indicou que o processo de sinterização causou modificações nas amostras, sendo identificadas fases remanescentes (quartzo e albita) e uma nova fase, a mulita. Já com adição de resíduo de ETA observou-se que não foram modificadas as fases cristalinas majoritárias, mas introduziu nova fase, a hematita, proveniente da redução da goetita.
- Foi verificado que a incorporação do resíduo de ETA influencia a microestrutura sinterizada das peças de revestimento cerâmico. Em geral o resíduo de ETA e o aumento da temperatura de sinterização contribuíram para uma superfície de fratura mais densificada.
- Foi observado que houve alteração significativa na cor das peças de revestimento cerâmico com a adição do resíduo de ETA e com o aumento da temperatura de sinterização.
- Finalmente, com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que até 10 % em peso de resíduo de ETA seja adicionado em substituição parcial do caulim á massa cerâmica para fabricação de piso cerâmico vitrificado de alta qualidade técnica como, por exemplo, grês (grupo B1b).

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Processo em escala industrial de peças de piso cerâmico vitrificado da classe B1b contendo resíduo de ETA.
- Caracterização ambiental das peças de piso cerâmico vitrificado B1b contendo resíduo de ETA com ênfase especial sobre o potencial poluidor (lixiviação e solubilização) e emissão gasosa durante o processo de queima.

Referências Bibliográficas

Abadir, M.F., Sallam, E.H., Bakr, I. M. (2002) Preparation of porcelain tiles from egyptian raw materials. *Ceramics International* v. 28, 303-310.p

Albaro, J.L.A. (2000). A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: Compactação. *Cerâmica Industrial* . v.5, nº 6, 14-40p.

Almeida, G.M.B.; Kamikawachi, D. S. L.; Manfrin, A. M. P.; Souza, I. P.; Izumida, F. H.; Felippo, A. D.; Zauberas, R. T.; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. (2011) Glossário de revestimento cerâmico. *Cadernos de terminologia*, nº 04, 03-56p.

Amorós, J. L. A. (2000) A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. *Cerâmica Industrial* v. 05, nº 5. 23-28p.

Andrade, F. L. F., Varela, M. L., Dutra, R. P. S., Nascimento, R. M., Melo, D. M. A., Paskocimas, C. L. (2009) Avaliação da potencialidade de uso do resíduo proveniente da indústria de beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico. *Cerâmica Industrial*. v. 14. 41-45p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Determinação do limite de liquidez - Método de ensaio: ABNT NBR 6459. Rio de Janeiro

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Determinação de limites de plasticidade - Método de ensaio: ABNT NBR 7180. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984) Análise Granulométrica - Solo: ABNT NBR 7181. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1994) – Bloco vazado de solo-cimento. Especificação. Método de ensaio: ABNT NBR 10834. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1997) Placas cerâmicas para revestimentos – Classificação. ABNT 13817. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1997) Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaios. ABNT 13818. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Resíduos Sólidos - Classificação: ABNT NBR 10004. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Resíduos Sólidos – Lixiviação: ABNT NBR 10005. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Resíduos Sólidos - Solubilização: ABNT NBR 10006. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Cerâmica. Informações técnicas, fluxogramas. <http://www.abceram.org.br/asp/fg03.asp> (acesso em: 04/2013 e 09/2015).

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças sanitárias e Congêneres. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br> Acesso: 03/2013.

Barba, A., Feliu, C., Garcia, J. et al. (2002) Matérias Primas para la fabricación de Soportes de Baldosas Cerâmicas. 2ª Ed, Castellón-Espanha, Instituto de Tecnologia Cerâmica- AICE, 292p.

Bidone, F., Silva, A. P., Marques, D. da M. (1999) Lodos Produzidos nas Estações de Tratamento de Água (ETAs): Desidratação em leitos de secagem e codisposição em aterros sanitários. Programa de Pesquisa de Saneamento Básico. Rio de Janeiro. 215 - 244p.

Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J. G. L., Mierzwa, J. C., Barros, M. T. L, Spencer, M., Porto, M., Nucci, N., Juliano, N., Eiger, S. (2005) Introdução à Engenharia Ambiental. 2º ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 108-110p.

Callister, W. D. J. (1999) Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª ed., Rio de Janeiro, LTC.

Carty, W. M; Senapati, U. (1998) Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 8, nº. 1, 3-20p.

Cavalcante, R. F. (2010) Estudo do potencial de utilização do resíduo da extração de esmeraldas na fabricação de cerâmica de revestimento. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) Programa de pós-graduação em engenharia mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN.

Chen, C. Y., Lan, G. S., Tenon, S. H. (2000) Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*. 26:715 – 720p.

Chies, F., Zwonok, O., Silva, N. I. W, Calarge, L. M. (2000) Desenvolvimento de tijolos a partir de cinzas pesadas e cal hidratada. II – Caracterização Tecnológica. In: Frankenberg, C. L. C.; Raya-rodrigues, M. T.; Cantelli, M. (orgs.) *Gerenciamento de Resíduos e Certificação Ambiental*. Porto Alegre. 140 – 148p.

Cornwell, D. A. (1999) Water Treatment Plant Residuals Management. In: *Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill. 5ª. ed. McGraw-Hill. Washington. D. C. Cap. 16, 1267p.

Di Bernardo, L., Dantas, A. D. B. (2005) Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª. ed. São Carlos: Rima.

Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C., Tenório Cavalcante, P. M. (2003) Sintering mechanism of porcelain stoneware tiles. *Sintering 2003 - An International Conference on the Science, Thecnology & Applications of Sintering Pennsylvania, EUA*.

Fadanelli, L. E. A., Wiecheteck, G. K. (2010) Estudo da utilização do lodo de estação de tratamento de água em solo cimento para pavimentação rodoviária. *Revista de Engenharia e Tecnologia*. 2 (2): 31-37p.

Fernades, P.F., Oliveira, A. P. N., Hotza, D. (2003) Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte 1: ensaios laboratoriais. *Cerâmica Industrial*, v. 08, nº 02. 26-34p.

FIESP – Federação das Indústrias do estado de São Paulo (2006) Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento. Série P+L. *Cerâmica branca e de revestimento*. São Paulo. 89p.

Galdino, J.N. (2010) Influência do teor e granulometria da calcita e da temperatura de sinterização no desenvolvimento de massas para revestimento poroso (BIII). Tese de doutorado em engenharia química. UFRN. 202p.

Gibertoni, C., Paulin, P. I., Morelli, M. R. (2004) Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto Alegre - RS.

Gorine, A.P.F., Correa, A.R. (1999) *Cerâmica para revestimento*. BNDES – setorial, Rio de Janeiro, nº.10, 201-252 p.

Hammer, M. J. (2000) *Sistemas de abastecimento de águas e esgotos*. Editora Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro-RJ, 563p.

Heck, C. (1996) Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, v 01, nº 04, 05, 21 -24p.

Hutchings, I. M., Xu, Y., Sánchez, E., Ibañez, M. J., Quereda, M. F. (2005) Porcelain tile microstructure: implications polishability. *Journal of the European Ceramic Society*. Article In Press.

<http://www.tratamentodeagua.com.br/agua> Acesso em: 05/2013.

Iqbal, Y; Lee, W. E. (2000) *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, nº. 12, 3121-3127p.

Junk, M.; Guizzi, F. (2003) Estudo da viabilidade e implantação da recuperação da água de lavagem dos filtros e do lodo dos decantadores da ETA Capim Fino, através da Estação de Tratamento de Lodo Capim Fino. Monografia. UNICAMP, Campinas, SP.

Lolli, L., Nasseti, G., Marino, L.F.B. (2000) A preparação a seco de massas cerâmicas. *Cerâmica Industrial* v. 05, nº 2. 23 – 27p.

Mancini, G. (2006) Revestimento: O que você sabe? Acesso em: 04/2013.

Mariante, A., Kalache, J. (2006) Panorama do sector e revestimentos cerâmicos, área industrial. Departamento de Bens de Consumo, Setembro 22p.

Margem, J. I., Alexandre, J., Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N. (2006) Cerâmica vermelha incorporada com lodo de ETA. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR. 314-322p.

Medeiros, E. N. M. (2010) Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA. Tese (Doutorado em Estruturas e construção Civil). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. Brasília – DF.

Melchiades, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (1996) A Curva de Gresificação: Parte I - *Cerâmica Industrial*, 1. 30-31p.

Melchiades, F.G. (2011) Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para preparação de massas de porcelanato. Tese (doutorado em ciências e engenharia dos materiais) Universidade Federal de São Carlos. 186 p.

Melo, M.M. (2006) Formulação e caracterização de massas de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte e com adição de chamote de telhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica).

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN.

Monteiro, S.N., Alexandre, J., Margem, J.I., Sánchez, R., Vieira, C.M.F. (2008) Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Construction and Building Materials*, 22. 1281-1287p.

Moraes, M. L. V. N. (2007) Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção porcelanato cerâmico. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN.

Motta, J.F.M , Junior, M.C., Tanno, L.C. (1998). Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimento cerâmico : desafios do setor produtivo. *Cerâmica Industrial* 3. 30-38 p.

Motta, J.F.M., Cabral Jr, M., Tanno, L.C., Zanardo, A. (2002) As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Cerâmica Industrial* v. 7, nº 01 Janeiro/Fevereiro. 33-40p.

Mussolin, S., Doneda, C., Vitória, C., Alarcón, O. (1996) Caracterização do fonolito utilizado na formulação de pavimento cerâmico. *Cerâmica Industrial* v 1, nº 2.

Nassetti, G., Palmonari, C. (1997) Moagem fina à seco e granulação vs. moagem a úmido e atomização na preparação de massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos vidrados. *Cerâmica Industrial* v. 02. 11-14p.

Oliveira, A.P.N. (1998) Grês Porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. *Cerâmica Industrial*, v.03, nº 03, 34 – 41p.

Oliveira, A. P. N. (2000). Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.5 (6).37-47p.

Oliveira, E. M. S., Machado, S. Q., Holanda, J. N. F. (2004) Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. *Cerâmica* 50. 324-330p.

Oliveira, E. M. S. (2004) Estudo da valorização e reciclagem de resíduo proveniente de estação de tratamento de água e cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes – RJ.

Oliveira, M. C., Maganha, M.F.B. (2006) Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas brancas e de revestimentos. CETESB. São Paulo.

Oliveira, E. M. S., Holanda, J. N. F. (2008) Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. *Cerâmica*.167-173p.

Pereira, E. G. (2008) Aproveitamento do resíduo da estação de tratamento de água de Cubatão para fabricação de elementos construtivos estruturais. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ.

Pinheiro, B.C.A, Silva, A.G.P, Holanda, J.N.F. (2005). Análise microestrutural de porcelana tradicional. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais de 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro - SP, Brasil.

Pinheiro, B.C.A. (2009) Processamento e caracterização de massas cerâmicas incorporadas com o resíduo borra de petróleo encapsulada para fabricação de grês porcelanato. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes – RJ.

Pinheiro, B.C.A., Silva, A. G. P., Holanda, J. N. F. (2010) Uso de matérias-primas do Rio Grande do Norte na preparação de massa cerâmica para grês porcelanato. *Cerâmica industrial*, v 15, nº 1.

Pinheiro, B.C.A., Holanda, J.N.F. (2013) Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. *Ceramics International*. Vol. 39, 57-63p.

Ramires, M. V. V.; Santos, I. S. S.; Kazmierczak, C. S. (2005) Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, S. Pedro 1p.

Ramos, L.J. (2001) Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral. Acesso em 06/2013.

Reed, J.S. (1995) Principales of ceramic processing, 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 658p.

Riella, H. G., Franjndlich, E. U. de C., Durazzo, M. (2002) Caracterização e utilização de fundentes em Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* v. 7, nº 3. 33-36p.

Richter, C.A. (2001) Tratamento de lodos de estações de tratamento de águas. Editora Edgard Blucher, São Paulo-SP, 102p.

Rodrigues, L.P. Incorporação de resíduo de estação de tratamento de água de campos dos goytacazes em corpos cimentícios para uso em tijolo solo-cimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes – RJ.

Rodriguez, A. M., Pianaro, S. A., Berg, E. A. T., Santos, A. H. (2004) Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. *Cerâmica Industrial* v. 9, nº 1. 33-38p.

Romero, M., Martin-Márquez, J., Rincón, J. Ma. (2005) Mullita formation kinetic from a porcelain stoneware body for tiles production. Journal of the European Ceramic Society.

Sabbag, M. G; Morita, D. M. Incorporação de lodo de Estações de Tratamento de Água em blocos cerâmicos. 2003. Disponível em: <<http://www.bayer.com.br/byee>> Acesso em 03/2013.

Sampaio, V.G., Pinheiro, B.C.A., Holanda, J.N.F. (2006) Granulação e caracterização de uma massa cerâmica para Porcelanato. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

Sampaio V. G.; Pinheiro B. C. A; Holanda J. N. F. (2007). Granulação a seco de uma massa cerâmica para grês porcelanato Cerâmica vol.53 nº 327, São Paulo. 295-299 p.

Sánchez, E., Orts M. J., García-Tem, J., Cantavella, V. (2001) Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. Cerâmica Industrial. 15-22 p.

Sánchez, E. (2003) Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte I. Cerâmica industrial. v. 8. nº 2, 7–16p.

Santos, P.S. (1989). Ciência e Tecnologia das Argilas. 2 ed. São Paulo. Edgard Blucher. V.01. 408 p.

Santos, R. S. (2001) Reaproveitamento do Resíduo Borra de Petróleo da Bacia de Campos em Cerâmica Vermelha. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes-RJ

Schettino, M. A. (2013). Desenvolvimento de piso cerâmico vitrificado incorporado com resíduo de cinza de bagaço de cana de açúcar: processamento, propriedades e

microestrutura. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 45p.

Silva, S.P. (2001) Caulim. Balanço mineral brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral.
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>.

Acesso em: 004/ 2013. 13 p.

Silva J. A. P. da, Isaac, R. de L. (2002) Adensamento por gravidade de Lodo de ETA gerado em decantador convencional e decantador laminar. Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitária y Ambiental. Cancun-México.

Silva, M. R. (2009) Incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETAs) em tijolos de solo-cimento como forma de minimização de impactos ambientais Dissertação - Aracruz, ES, Faculdade de Aracruz.

Souza, A.J. (2008) Estudo da substituição de fundente natural por resíduo de rocha ornamental em massa cerâmica para piso vitrificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 71p.

Souza, V.P., Toledo R., Holanda, J. N. F., Vargas, H., Faria Jr, R. T. (2008) Análise dos gases poluentes liberados durante a queima de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de água. Cerâmica. 54, 351-355p

Souza, A.J., Pinheiro, B.C.A., Holanda, J. N. F (2010) Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles. Journal of Environmental Management, Vol. 91, 685-689p.

Souza, A.J. (2011) Efeito da adição de rocha ornamental nas propriedades tecnológicas e microestrutura de piso cerâmico vitrificado. Cerâmica. 57, 212-218p.

Souza, A. J, (2012) Desenvolvimento Microestrutural e de fases de Piso Cerâmico Vitrificado Incorporado com Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada. Tese

(Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 110 Pág.

Teixeira, S. T., Melo, W.J., Silva, E.T. (2005) Aplicação do lodo de estação de tratamento de água em solo degradado. A. Brasileira 40, 91-94p.

Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M., beccaluva, L., Vaccaro, C. (2003) Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach. Sintering 2003 – An International Conference on the Science, Thecnology & Applications of Sintering Pennsylvania, EUA.

Zauberas, R. T., Riella, H. G. (2001) Defeitos de queima causados pelo quartzo. Cerâmica Industrial v. 06, nº 02. 40-45p.

Zauberas, R. T., Gomes, P.L.S., Diniz, C.A.R., Boschi, A.O. (2004) Planejamento estatístico de experimento aplicado ao desenvolvimento de formulações para cerâmica de revestimento. Cerâmica 50. 33-37p.