

Incorporação de resíduo sólido proveniente do
processo de remoção de H₂S no tratamento de
gás natural em cerâmica vermelha

CHARLES COSME DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
LABORATÓRIO DE MATERIAIS AVANÇADOS – CCT
CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
DEZEMBRO – 2017

Incorporação de resíduo sólido proveniente do processo de remoção de H₂S em tratamento de gás natural em cerâmica vermelha

CHARLES COSME DE SOUZA

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

Aprovada em 20 de Dezembro de 2017.

Comissão Examinadora:

Prof. Cláudio André Chagas Martins Dias (D.Sc., SEEDUC/RJ) - UENF

Elaine Aparecida Santos Carvalho Costa (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF

Michelle Pereira Babisk (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – UENF

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu filho Erick dos Santos de Souza por todo apoio e ajuda que me deu e a minha mãe Edizeth Baldino de Souza e minha esposa Michelle.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Maurício Vieira, pela disponibilidade em ajudar, compreensão diante das dificuldades que tive e confiança em mim para a realização deste trabalho.

Ao colega Cláudio pela credibilidade, participação e pelo apoio indispensável para que a defesa desta tese se realizasse.

Aos alunos e amigos Lucas Amaral, Micaela, Geovana, Juliana, Isabela, Michelle, Elaine e Marilena por todo o auxílio durante a etapa experimental deste trabalho.

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

Ao CETEM, pela disponibilidade do equipamento de microscopia eletrônica de varredura, imprescindível para análise microestrutural do material estudado.

Ao SENAI/SC, pela realização do ensaio de fluorescência de raios - x bastante representativo para a análise de composição mineralógica.

A UENF, pela oportunidade oferecida para a realização do doutorado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: JUSTIFICATIVAS	3
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 4: REVISÃO DA LITERATURA	5
4.1- Considerações gerais	5
4.2- Política nacional de gerenciamento de resíduos sólidos	5
4.2.1-Classificação dos resíduos sólidos na indústria da cerâmica vermelha	7
4.3- O gás natural como matriz energética do Brasil	8
4.3.1- Funcionamento de uma unidade de processamento de gás natural	14
4.3.2- A origem do sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) no gás natural	16
4.3.2.1- O gás sulfídrico e suas características	17
4.3.2.1.1- Fenômenos de adsorção	18
4.3.2.2- Processos de tratamento de gás natural utilizando o sulfatreat	20
4.3.2.2.1- Descrição do processo de Sulfatreat	21
4.3.2.2.2- Dados obtidos pela remoção do H ₂ S do gás natural pelo tratamento com sulfatreat após cromatografia gasosa	22
:4.3.2.2.2.1- Cromatografia gasosa para a determinação da composição química do gás natural	25
4.3.2.2.2.2- Determinação de compostos de enxofre no gás por quimiluminescência	27

4.3.2.2.3- Classificação do resíduo gerado no processo de sulfatreat	28
4.4- Produção de cerâmica vermelha no Brasil	30
4.5- Resíduos utilizados na indústria da cerâmica vermelha	32
4.6- Utilização de resíduos de processamento de petróleo e gás como matéria-prima na indústria cerâmica	33
4.6.1- Efeitos da eflorescência em cerâmica	35
4.7- Utilização de resíduos ferrosos como matéria-prima em indústria de cerâmica vermelha	38
4.7.1- Oxidação de minerais argilosos contendo pirita	44
4.8- Resíduos contendo sulfatos na fabricação de produtos cerâmicos	45
CAPÍTULO 5- MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.1- Procedimento experimental	49
5.2- Caracterização das matérias-primas	51
5.2.1- Caracterização química	51
5.2.2- Caracterização mineralógica	51
5.2.3- Caracterização morfológica	52
5.2.4- Distribuição do tamanho de partículas	52
5.3- Preparo das formulações e dos corpos de prova	52
5.4- Plasticidade	53
5.5- Propriedades tecnológicas	54

5.5.1- Massa específica aparente	54
5.5.2- Tensão de ruptura à flexão	55
5.5.4- Absorção de água	56
5.5.5- Retração linear	56
5.5.6- Porosidade aparente	56
5.6- Análises microestruturais	59
5.6.1- Microscopia ótica (MO)	59
5.6.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
5.7- Análise de gás por cromatografia gasosa e quimiluminescência	60
5.8 – Análise ambiental	62
CAPÍTULO 6- RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6.1.1- Composição mineralógica	63
6.2- Comportamento térmico das matérias-primas	65
6.3- Composição química	67
6.4- Distribuição de tamanhos de partículas	68
6.5- Cromatografia e quimiluminescência dos gases de queima do resíduo	69
6.6- Plasticidade	73
6.7- Propriedades físicas e mecânicas das composições	75
6.8- Microestrutura das cerâmicas queimadas	84
6.9- Análise ambiental	101

CAPÍTULO 7- CONCLUSÕES	103
SUGESTÕES	105
REFERÊNCIAS	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1- Especificação do gás natural	11
Tabela 4.2 - Dados da coluna com suporte de sulfatreat.	22
Tabela 4.3- Dados dos compostos de enxofre presentes no cromatograma e suas posições (ASTM D-5504).	24
Tabela 4.4- Componentes do gás natural no SI (Sistema Internacional) e sua faixa de composição (NBR- 14903).	25
Tabela 4.5- Composição mineralógica do sulfatreat.	28
Tabela 4.6- Produção brasileira de cerâmica vermelha.	31
Tabela 4.7- composição química e poder calorífico do coque de petróleo.	34
Tabela 4.8 – Constituintes perigosos do resíduo do processo de Sulfatreat.	35
Tabela 4.9- Composição química da lama de alto-forno (% em massa)	42
Tabela 4.10- Características das cerâmicas após a queima.	47
Tabela 5.1- Formulação da massa cerâmica (% m/m)	53
Tabela 6.1- Espectrometria de fluorescência de raios-X (Quantitativa) da argila de Campos e do resíduo de sulfatreat.	68
Tabela 6.1a- Espectrometria de absorção atômica (Qualitativa) do resíduo sulfatreat.	68
Tabela 6.2- Limites de Atterberg das massas estudadas.	74
Tabela 6.3 - Dados das densidades aparentes das peças secas em 100 °C.	76
Tabela 6.4- Dados das densidades aparentes das peças após a queima.	77
Tabela 6.5- Dados das retrações lineares das peças após a queima.	78
Tabela 6.6- Dados das variações nas absorções de água das peças após a queima.	80
Tabela 6.7- Dados das variações nas tensões de ruptura à flexão em três pontos das peças após a queima.	82

Tabela 6.8- Dados das variações nas porosidades aparente nas peças queimadas.	84
Tabela 6.9- Resultados do ensaio de lixiviação	101
Tabela 6.10 - Resultados do ensaio de solubilização	101
Tabela 6.11 - Resultados do ensaio de solubilização	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1- Reservatório produtor de óleo e gás associado	9
Figura 4.2- Reservatório produtor de óleo e gás não associado	9
Figura 4.3- Composto granulado e escuro, conhecido como sulfatreat	12
Figura 4.4- Unidade de remoção de gases ácidos da PETROBRAS	13
Figura 4.5- Unidades de processamento de gás natural (UPGN) no Brasil	14
Figura 4.6 – Processo simplificado de tratamento e processamento do gás natural.	15
Figura 4.7- Geometria da molécula de H ₂ S	17
Figura 4.8- Esquema mostrando as ligações entre as moléculas	17
Figura 4.9 - As possíveis fases de adsorção	19
Figura 4.10 - Processo de tratamento de gás natural – Sulfatreat	21
Figura 4.11- Cromatografia gasosa para determinação da concentração de H ₂ S.	22
Figura 4.12- Compostos sulfurados presentes no petróleo e seus derivados	23
Figura 4.13- Cromatograma dos compostos sulfurados utilizando hélio como gás de arraste	23
Figura 4.14- Cromatograma de uma mistura gasosa feito por um cromatógrafo de duas colunas e um detector	27
Figura 4.15- Área de aterro de resíduos industriais de compostos com enxofre	30
Figura 4.16- Eflorescências provocadas por sulfato de magnésio e de cálcio	36
Figura 4.17-Eflorescência em peça cerâmica provocado por sulfato de sódio	37
Figura 4.18-Eflorescência provocada por carbonatos de cálcio em cerâmica	37
Figura 4.19- Difratoograma de raios-X do resíduo de minério de ferro. Go = goetita; H= hematita; Q = quartzo	38
Figura 4.20- Micrografia obtida por MEV do resíduo de minério de ferro na	39

forma de pó.

Figura 4.21- Micrografia ótica do resíduo de minério de ferro na forma de pó	40
Figura 4.22- Curvas de análise térmica (ATD/TG) do resíduo de minério de Ferro.	40
Figura 4.23- Tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima.	41
Figura 4.24- Micrografia ótica das partículas de lama de alto-forno	43
Figura 4.25- Compressão diametral dos corpos de prova sinterizados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C.	43
Figura 4.26- Parte representativa de uma curva de ATD de três amostras argilosas, contendo de 1,5-3,0% peso de pirita.	44
Figura 4.27- Tensão de ruptura à flexão após a queima.	45
Figura 4.28- Absorção de água em função das temperaturas de queima.	46
Figura 4.29- Porosidade aparente em função das temperaturas de queima.	46
Figura 5.1- Fluxograma das etapas experimentais.	48
Figura 5.2- Resíduo de sulfatreat em sua forma original.	49
Figura 5.3- Aparelho de Casagrande.	54
Figura 5.4- Ensaio de tensão de ruptura à flexão.	55
Figura 5.5- Esquema de forças de empuxo e peso.	57
Figura 5.6- Ensaio de porosidade aparente em corpo de prova.	59
Figura 5.7- Cromatograma de padrão de calibração com mistura de parafinas até n-C60.	60
Figura 5.8- Cromatógrafo a gás da Agilent HP6890N.	61

Figura 5.9- Antek Agilent modelo HP 6890 GC.	61
Figura 5.10- Procedimento prático da coleta dos gases de queima das peças cerâmicas.	62
Figura 6.1- Difrátograma de raios-X da massa cerâmica. C = caulinita; Gi = gibsitita; M = micamuscovita; Q = quartzo, Mt = montmorilonita e Go = goetita	63
Figura 6.2- Difrátograma de raios-X do resíduo de sulfatreat. M= micamuscovita; Q = quartzo, Mt = montmorilonita, R= rutilo e H = hematita.	64
Figura 6.3- Gráfico ATD/TG/DTG da argila do município de Campos dos Goytacazes - RJ.	65
Figura 6.4- Gráfico DSC/TG do resíduo de sulfatreat.	66
Figura 6.5- Gráfico de distribuição de tamanho de partículas da argila de Campos peneirada em peneira de 42 mesh.	69
Figura 6.6- Gráfico de tamanho de partículas do resíduo de sulfatreat peneirado em peneira de 42 mesh.	70
Figura 6.7- Diagrama de Winkler com a localização das composições MOR e M10R.	71
Figura 6.8- Cromatografia gasosa de uma amostra queimada do resíduo de sulfatreat.	72
Figura 6.9- Quimiluminescência gasosa de uma amostra queimada do resíduo de sulfatreat.	73
Figura 6.10- Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das formulações.	74
Figura 6.11- Densidade aparente das peças secas em 100°C.	75
Figura 6.12- Densidade aparente das peças após a queima nas temperaturas de 850°C, 950 °C e 1050°C.	76
Figura 6.13- Retração linear (RL) das composições em função da temperatura de queima.	78
Figura 6.14- Variação de absorção de água (AA) na quantidade de resíduo incorporado na cerâmica após queima.	80

Figura 6.15- Tensão de ruptura à flexão (TRF) em três pontos das amostras queimadas nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C.	82
Figura 6.16- Porosidade aparente (PA) das amostras queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C.	83
Figura 6.17- Corpos de prova das formulações M0%R, M2,5%R, M5%R, M7,5%R e M10%R queimados a 850°C.	84
Figura 6.18- Corpos de prova das formulações M0%R, M2,5%R, M5%R, M7,5%R e M10%R queimados a 950°C.	85
Figura 6.19- Corpos de prova das formulações M0%R, M2,5%R, M5%R, M7,5%R e M10%R queimados a 1050°C.	85
Figura 6.20- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (40x).	86
Figura 6.21- Região de fratura da com 2,5% de resíduo (40x).	86
Figura 6.22- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (40x).	87
Figura 6.23- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (40x).	87
Figura 6.24- Região de fratura da com 2,5% de resíduo (40x).	87
Figura 6.25- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (40x).	88
Figura 6.26- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (40x).	89
Figura 6.27- Região de fratura da com 2,5% de resíduo (40x).	89
Figura 6.28- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (40x).	89
Figura 6.29- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo	90
Figura 6.30- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo	90
Figura 6.31- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo	91
Figura 6.32- Região de fratura da cerâmica com 5% de resíduo	91
Figura 6.33- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo	92
Figuras 6.34- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 850°C	93
Figuras 6.34a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 850°C	93

Figuras 6.35- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 850°C	93
Figuras 6.35a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 850°C	93
Figuras 6.36- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 850°C	94
Figuras 6.36a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 850°C	94
Figuras 6.37- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 950°C	95
Figuras 6.37a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 950°C	95
Figuras 6.38- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 950°C	95
Figuras 6.38a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 950°C	95
Figuras 6.39- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 950°C	96
Figuras 6.39a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 950°C	96
Figuras 6.40- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 1050°C	97
Figuras 6.40a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 1050°C	97
Figuras 6.41- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 1050°C	97
Figuras 6.41a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 1050°C	97
Figuras 6.42- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 1050°C	98
Figuras 6.42a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 1050°C	98
Figura 6.43- Difractogramas de raios-X da cerâmica pura, M0R, queimada a 850, 950 e 1050°C. H= hematita, M= mica muscovita, Mi= Microclina, Mu= mulita, Q= quartzo.	99
Figura 6.44- Difractogramas de raios-X da cerâmica pura, M0R, queimada a 850, 950 e 1050°C. H= hematita, M= mica muscovita, Mi= Microclina, Mu= mulita, Ru= rutilo e Q= quartzo.	100

RESUMO

A motivação para a realização deste trabalho foi o aproveitamento do resíduo sólido de sulfatreat proveniente do processo de tratamento do gás natural, como matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha. Este trabalho teve como objetivos caracterizar e avaliar o efeito da incorporação do sulfatreat nas propriedades e na microestrutura da cerâmica argilosa, usada na fabricação de tijolos e telhas. Testes de caracterização do resíduo foram feitos por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), peneiramento e sedimentação, microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial exploratória (DSC/TG), análise térmica (ATD/TG) e microscopia ótica (MO). Formulações foram preparadas com adições de 0, 2,5; 5, 7,5 e 10% em massa do resíduo triturado em argila caulínica proveniente do município de Campos dos Goytacazes, RJ. A determinação das propriedades físicas e mecânicas tais como: retração linear, absorção de água, densidade relativa e tensão de ruptura à flexão foram realizadas em corpos de prova prensados uniaxialmente a 35 MPa e queimados à 850, 950 e 1050°C. A microestrutura dos corpos de prova queimados foi avaliada por microscopia ótica, MEV e porosimetria. Os resultados obtidos mostraram a composição do resíduo e que o mesmo triturado, atuou como material redutor de plasticidade da argila até 10% em peso e que incorporações de 7,5% melhoraram as propriedades físico-mecânicas na temperatura de queima de 950°C. As análises microestruturais indicaram que incorporações maiores que 7,5% do resíduo aumentam consideravelmente a porosidade da cerâmica e acarretam trincas que comprometem suas propriedades mecânicas.

Palavras - chave: resíduo, incorporação, propriedades, microestrutura, cerâmica vermelha, gás natural, sulfatreat.

ABSTRACT

The motivation for the accomplishment of this work was the use of the solid waste of sulfatreat coming from the treatment process of the natural gas, as raw material for the production of red ceramics. This work has as objective to characterize and evaluate the effect of incorporation of a type of waste called sulfatreat on the properties and microstructure of clayey clay, used in the manufacture of bricks and tiles. The waste characterization tests was made by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), sieving and sedimentation, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry thermal gravimetric (DSC/TG), differential thermal analise and thermal gravimetric (DTA/TG) and optical microscopy (OM). Formulations was prepared with additions of 0, 2.5, 5, 7.5 and 10% by weight of the waste in kaolinite clay from the township of Campos dos Goytacazes, RJ. The determination of physical and mechanical properties such as linear shrinkage, water absorption and flexural breaking strain is performed in test specimens uniaxially pressed at 35 MPa and fired at 850, 950 and 1050°C. The microstructure of the burned specimens was evaluated by optical microscopy, SEM and porosimetry. The results show the waste composition, the particle size suitable for incorporation into red ceramics, the incorporation of the waste improves the plasticity of the clay, as well as its physical and mechanical properties whith of 7,5% in temperarure of 950°C. The microstructural analysis indicated that larger incorporations what 7,5% of the waste considerably increase the porosity of the ceramic and lead to cracks that compromise its mechanical properties.

Keywords: waste, incorporation, properties, microstructure, red ceramic, natural gas,sulfatreat.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O gás natural é um recurso energético em crescimento no estado do Rio de Janeiro e por possuir muitas aplicações várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar sua qualidade e especificação das concentrações permitidas pela Agencia Nacional de Petróleo – ANP. A presença de contaminantes exige que o gás sofra um tratamento para que, ao ser submetido a processos de separação, possa estar livre de moléculas como CO₂, H₂S, N₂ e H₂O (Souza, 2002), (Fernandes, 2005).

Atualmente o gás natural representa uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética no Brasil. Bastante usado na maior parte do século 19, o gás natural era quase exclusivamente utilizado como fonte de luz, porém foi substituído em 1890 com a aplicação da eletricidade. Contudo, o gás natural apresenta várias aplicações como: no setor industrial (cerâmica, siderúrgica, petroquímica, fertilizantes), gás veicular (combustível para automóveis), gás domiciliar (aquecimento ambiental) e termoelétrica (co-gerador de energia) (Almeida, 2013).

A incorporação de resíduos em cerâmica vermelha é atualmente uma solução ecologicamente correta para a disposição de uma ampla variedade de resíduos sólidos (Vieira, 2009). A heterogeneidade da argila possibilita a incorporação de vários tipos de resíduos (exemplos: papel, da indústria têxtil, do refino do petróleo, metalúrgico, vidros, cinzas, metal, borracha, resíduos urbanos e etc.), com um pequeno sacrifício nas propriedades do produto final. Deve-se ressaltar que alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica, melhorando suas propriedades físico-mecânicas (Segadães, 2004). Devido à composição mineralógica do resíduo, o mesmo pode atuar como redutor de plasticidade.

Para a categoria de resíduo tóxico é necessário definir um método de tratamento especial, devido ao seu alto potencial de contaminação. Nos últimos anos, a pesquisa sobre como realizar um aproveitamento destes resíduos vem se

intensificando. Devido à crescente geração de tais resíduos sólidos e da falta de espaço para armazená-los, a reciclagem ganhou evidência e tem demonstrado que é um mercado altamente rentável. Um dos ramos que está fortemente ligado a questão da reciclagem é o da construção civil, através de indústrias cimentícias e cerâmicas. Tendo em vista que estas se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuírem elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de resíduos (Simião, 2011).

A indústria da cerâmica vermelha é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias-primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (Monteiro, 2005).

Devido à origem do resíduo sólido do sulfatreat ser proveniente de uma unidade de remoção de H_2S no gás natural que produz de 30 a 40 ton/ano e que a utilização desse resíduo incorporado em cerâmica vermelha possa acarretar aumento na porosidade da cerâmica devido a presença de gases ácidos, comprometendo sua performance técnica, no entanto observando sua composição mineralógica que em sua constituição possui mica, quartzo, óxidos de ferro e montmorilonita (flargent.com, 2015), o mesmo pode atuar como redutor de plasticidade incorporado em uma argila com alta plasticidade, característica do município de Campos dos Goytacazes.

A utilização do resíduo de sulfatreat em cerâmica vermelha é um trabalho inédito e pode contribuir para um novo destino desse resíduo a nível mundial, pois o mesmo resíduo é gerado em vários processos de tratamento de gás.

CAPÍTULO 2 - JUSTIFICATIVAS:

- A elevada produção do resíduo sólido de sulfatret no processo de tratamento do gás natural, uma produção de 60 a 80 toneladas por unidade.
- Possibilidade de incorporação do resíduo em cerâmica vermelha de forma a promover sua inertização, resultando em ganhos de natureza ambiental, promovendo o uso de materiais com problemas de destinação.
- A utilização do resíduo do tratamento de sulfatreat em cerâmica vermelha pode contribuir de forma significativa, para a melhoria das propriedades tecnológicas das mesmas.
- O presente trabalho visa por meio dos seus objetivos técnicos científicos, contribuir para a melhoria do setor de cerâmica vermelha do Norte Fluminense.
- Contribuir também para o meio ambiente, com a redução do uso de matérias-primas naturais, substituídas pelo resíduo incorporado.

CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS:

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a possibilidade do reaproveitamento do resíduo sólido, proveniente do tratamento de gás natural na unidade de Sulfatreat em de cerâmica vermelha.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinar as características físicas, mineralógicas, morfológicas e químicas do resíduo com interesse para a real incorporação em cerâmica vermelha.
- Verificação da relação entre as características do resíduo com as possíveis modificações nas propriedades da cerâmica vermelha com a incorporação de até 10% em massa de resíduo, sendo avaliadas as características do resíduo e a possível influência na plasticidade e nas propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas avaliadas.
- Investigação da microestrutura e do efeito da temperatura de queima e do teor de resíduo nas propriedades das cerâmicas incorporadas e não incorporadas.
- Determinar o efeito da incorporação do resíduo de sulfatreat em cerâmica vermelha, no meio ambiente, bem como na saúde pública por meio de ensaios de solubilização, lixiviação e análises de gases utilizando amostras incorporadas.

CAPÍTULO 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

4.1- Considerações gerais

Nesta revisão bibliográfica serão abordados o conceito e a classificação dos resíduos na indústria cerâmica, dando ênfase ao resíduo de sulfatreat utilizado como adsorvente do gás natural.

Também serão citadas as alternativas de incorporação de resíduos industriais tais como: do petróleo, siderúrgico, lâmpadas fluorescentes, beneficiamento de minério de ferro, sulfatos e papel na fabricação de produtos de cerâmica vermelha.

4.2- Política nacional de gerenciamento de resíduos sólidos

Na aplicação da norma brasileira regulamentadora (NBR), um resíduo é considerado perigoso quando apresenta pelo menos uma das seguintes propriedades: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade. Ao definir resíduos perigosos a norma faz menção aos seus diferentes anexos bem como às demais normas relacionadas à NBR10004 (ABNT, 1987) para o estabelecimento de uma correta classificação. São os casos da NBR10005 (ABNT, 1987), relativa ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, a NBR10006 (ABNT, 1987), relativa ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, e a NBR10007 (ABNT, 1987), referente à amostragem de resíduos sólidos (NBR 10004:2004 apud Níquel, 2004).

A importância da nova NBR10004-ABNT, 2004 se justifica também a partir da melhoria na aplicação dos conceitos empregados na classificação dos resíduos e de seu entendimento de maneira geral. O objetivo da norma é classificar os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes possam ser gerenciados adequadamente. Na prática a adoção à norma é imprescindível para garantir a qualidade dos produtos (Níquel, 2004).

A classificação para o gerenciamento dos resíduos na nova NBR 10004 (ABNT, 2004) estabelece dois grupos: os da Classe I, Perigosos, e os da Classe II, Não perigosos, sendo que esses últimos estão subdivididos em Classe IIA, Não inertes e Classe IIB, Inertes, removendo a antiga classificação dos resíduos de classe III (não perigosos inertes). Outro aspecto importante é a questão do laudo de classificação, do qual deve fazer parte à indicação da origem do resíduo com a identificação das matérias-primas e insumos, como etapa decisiva para a sua classificação. Neste laudo deve constar a descrição do processo de segregação e a descrição do critério adotado na escolha de parâmetros analisados, quando for o caso, incluindo os resultados de análises laboratoriais (Níquel, 2004).

A caracterização física e química dos resíduos sólidos industriais é considerada de fundamental importância. Esta etapa objetiva o estabelecimento das diretrizes que guiam a elaboração dos programas institucionais de minimização, as operações de acondicionamento, coleta e transporte, a definição de técnicas de tratamento e a disposição final mais adequada ao resíduo em estudo.

Os resíduos de classe I, considerados perigosos pela norma, são todos aqueles que apresentam:

-Corrosividade: atacam materiais e organismos vivos devido as suas características ácidas ou básicas intensas;

-Reatividade: reagem com outras substâncias, podendo liberar calor e energia;

-Toxicidade: agem sobre os organismos vivos, causando danos a suas estruturas biomoleculares;

-Patogenicidade: apresentam características biológicas infecciosas, contendo microorganismos ou suas toxinas.

Qualquer resíduo que apresente pelo menos uma das cinco características descritas será classificado como resíduo perigoso e deverá ser tratado ou disposto em obediência a condições especiais. Segundo a NBR 10004/2004, alguns exemplos de resíduos de classe II, são: resíduos de restaurante (restos de comida), papel e papelão, madeira, plásticos e borrachas.

Os resíduos de classe II A- não inertes, são definidos pela norma, como aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo de classe I- perigosos ou de resíduos de classe II B- inertes, nos termos desta norma. Os resíduos de classe II A- não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos de classe II B- inertes, são definidos como qualquer resíduo que, quando amostrado de forma representativa e, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizado a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, executando-se o aspecto de cor, dureza e sabor.

4.2.1- Classificação dos resíduos sólidos na indústria da cerâmica vermelha

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

O aproveitamento de resíduos industriais não é novo e vem ocorrendo em vários países. São três as principais razões que levam um país a reciclar seus resíduos: o esgotamento de matéria – prima, o aumento do volume dos resíduos e como combustíveis para o processo (Wender, 1998). Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética entre outros.

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

Devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos, com o objetivo de reduzir os resíduos provenientes de atividades diversificadas (Dondi *et al.*, 1997). Através

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

- Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes.

Caracterizam-se por serem materiais que quando adicionados à massa cerâmica, provocam a redução ou o aumento da sua plasticidade geral.

- Resíduos fundentes.

São aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético para o processo.

- Resíduos combustíveis.

Em geral possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações com liberação de calor para o processo.

- Cinzas.

São resíduos provenientes da queima de outros produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis.

4.3- O gás natural como matriz energética do Brasil

O gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando aspirado em altas concentrações. Geralmente, para facilitar a identificação de vazamentos, compostos à base de enxofre são adicionados ao gás em concentrações suficientes para lhe dar um cheiro marcante, mas sem lhe atribuir características corrosivas, num processo conhecido como odorização (Silva, 2009).

Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população (Silva, 2009).

É o único gás cuja densidade relativa é inferior a um, sendo, portanto, mais leve que o ar, dissipando-se assim rapidamente pela atmosfera em caso de vazamento. Tem o mais baixo ponto de ebulição (-162°C), o que facilita o

armazenamento, visto que seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes quando no estado líquido (Kidnay e Parrish, 2006).

Um reservatório de gás natural pode ou não estar associado a um reservatório de óleo. O gás produzido a partir de reservatórios que contêm quantidades apreciáveis de hidrocarbonetos líquidos (óleo) é chamado de “gás associado”, “gás dissolvido” ou “gás de poço de óleo”, enquanto que o gás produzido a partir de reservatórios que contêm pequenas quantidades de hidrocarbonetos superiores ao metano é chamado de “gás não-associado”, ou “gás de poço de gás”, ou mesmo de “gás seco” (Kidnay e Parrish, 2006). As figuras 4.1 e 4.2 ilustram ambas as fontes de ocorrência de gás natural:



Figura 4.1- Reservatório produtor de óleo e gás associado (Silva, 2009).



Figura 4.2- Reservatório produtor de óleo e gás não associado (Silva, 2009).

No Brasil, a utilização do gás natural ocorreu a partir de 1942, com a descoberta dos campos de Aratu e Itaparica (BA). Em 1962, iniciou-se a instalação da planta de gás natural em Catu, para obtenção do líquido de gás natural, e outra unidade na Refinaria de Mataripe, com a mesma finalidade. O ano de 1975 caracterizou-se pela consolidação do Pólo Petroquímico de Camaçari (BA) e pela descoberta de jazidas na Plataforma Continental de Sergipe (Silva, 2009).

Com a descoberta da bacia de Campos as reservas provadas praticamente quadruplicaram no período de 1970 até 2008. Com a crise de 1970 no Oriente Médio e a descoberta da bacia de Campos, seguida da descoberta do pré-sal na bacia de Santos proporcionaram um aumento no uso do gás natural como matéria-prima, elevando em 2,7% sua participação na matriz energética nacional (Silva, 2009).

Com a entrada em operação do Gasoduto Brasil-Bolívia em 1999, com capacidade de transportar 30 milhões de metros cúbicos de gás por dia (equivalente à metade do atual consumo brasileiro), houve um aumento expressivo na oferta nacional de gás natural. Este aumento foi ainda mais acelerado depois do apagão elétrico vivido pelo Brasil em 2001 e 2002, quando o governo reduziu a participação das hidrelétricas na matriz energética brasileira e aumentou a participação das termoeletricas movidas a gás natural.

Nos primeiros anos de operação do gasoduto, a elevada oferta do produto e os baixos preços praticados, favoreceram uma explosão no consumo tendo o gás superado a faixa de 10% de participação na matriz energética nacional (Silva, 2009).

Nos últimos anos, com as descobertas nas bacias de Santos e do Espírito Santo as reservas brasileiras de gás natural tiveram um aumento significativo. Existe a perspectiva de que as novas reservas sejam ainda maiores e a região subsal ou "pré-sal" tenha reservas ainda maiores (Silva, 2009).

Recentemente, o Brasil e o mundo investiu em carros movidos á gás natural. Até o final de 2012, havia 17.250 milhões de veículos destes em todo o mundo, liderados pelo Irã (3,3 milhões), Paquistão (3,1 milhões), Argentina (2,18

milhões), Brasil (1,73 milhões), Índia (1,5 milhões) e China (1,5 milhões) (Silva, 2009).

A composição comercial do gás natural é variada e depende da composição do gás natural bruto, do mercado atendido, do uso final e do produto do gás que se deseja. Os parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do gás natural são o seu teor de enxofre total, o teor de gás sulfídrico, o teor de gás carbônico, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico. As especificações do gás para consumo são ditadas pela resolução nº 16 de 17/06/2008, emitida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil é enquadrado predominantemente no grupo M (médio). Estas especificações podem ser visualizadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1- Especificação do gás natural.

Característica	Unidade	Limite			Método		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTM D	ISO
Poder calorífico superior	kJ/m	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
	kWh/m ³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94		–	–	–
Índice de Wobbe	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500		15213	–	6976
Número de metano, mín.	–	–	65		–	–	15403
Metano, mín.	% mol	68	85		14903	1945	6974
Etano, mín.	% mol	12	12		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol	3	6		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	% mol	1,5	3		14903	1945	6974
Oxigênio, máx.	% mol	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N ₂ + CO ₂), máx.	% mol	18	8	6	14903	1945	6974
CO ₂ , máx.	% mol	3			14903	1945	6974
Enxofre total, máx.	mg/m ³	70			–	5504	6326-3
					–	–	6326-5
					–	–	19739
Gás sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13	10	–	5504	6326-3
		–	–	–	–	6228	–
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	°C	-39	-39	-45	–	5454	6327
					–	–	10101-2
					–	–	10101-3
					–	–	11541
Ponto de orvalho hidrocarbonetos a 4,5 Mpa, máx.	°C	15	15	0	–	–	6570
Mercúrio, máx.	µg/m ³	anotar	–	–	–	–	6978-1
		–	–	–	–	–	6978-2

Fonte: Regulamento Técnico 02/2008 – ANP (ANP, 2008).

A tabela 4.1 apresentou a composição típica do gás natural proveniente da bacia de Campos, estado do Rio de Janeiro. Nela detectamos a presença de gás carbônico (CO_2) e nitrogênio (N_2) 6,0 – 18,0% mol, que são moléculas inertes e sem nenhum teor calorífico para o gás natural, também encontramos a presença de hidrocarboneto como: o metano (C1) sendo o constituinte em maior quantidade em torno de 68 - 85,0% mol, seguidos de etano (C2) com 12,0% mol, propano (C3) 3,0 – 6,0% mol, butanos (C4) e mais pesados 1,50 – 3,0% mol, gás oxigênio variando de 0,8 a 0,5% mol e o gás sulfídrico está em frações muito pequenas variando de 10 a 13 mg/m^3 . O gás liquefeito de petróleo (GLP) é constituído principalmente de propano, n- butano e i-butano, enquanto o gás comercial é constituído de compostos de um carbono até oito carbonos, além de nitrogênio, gás carbônico, compostos de enxofre, o metano e etano são os principais constituintes do gás natural (Augusto, 2007).

O processo de remoção do H_2S (gás sulfídrico) do gás natural dá origem a um resíduo conhecido como sulfatreat, pois é o nome comercial do sólido a base de óxido de ferro (Fe_xO_y) utilizado na remoção do H_2S do gás natural no processo de Sulfatreat. O tratamento mencionado consiste no princípio físico da adsorção com o sólido (sulfatreat), onde o gás passará em um vaso com o leito fixo preenchido com o sólido de óxido de ferro (sulfatreat), retirando da corrente gasosa o gás ácido (H_2S) por adsorção do mesmo na fase sólida e imóvel do leito de sulfatreat.

A figura 4.3 mostra o resíduo de sulfatreat um material negro e granulado com diferentes dimensões variando de 0,5 mm a 2,0 mm.



Figura 4.3- Composto granulado e escuro, conhecido como sulfatreat (flargent.com, 2015).

O H_2S deve ser removido do gás natural e do processo, por razões de saúde e prevenção contra corrosão. Especificações do gasoduto de gás natural não requerem mais do que 4 ou 7ppmv (parte por milhão em volume). Em comparação, o nariz humano pode detectar 0,13ppmv, cujo limite de exposição prolongada é de 10ppmv. O gás carbônico (CO_2) deve ser removido para evitar a corrosão e porque ele também reduz o poder calorífico do gás natural (Lopes, 2003).

O processo de remoção de gases ácidos como o gás carbônico (CO_2) e o gás sulfídrico (H_2S) é chamado de adoçamento, abaixo observamos a figura 4.4 que mostra uma unidade de adoçamento do gás natural, cujo suporte granulado utilizado é à base de óxido de ferro e conhecido como sulfatreat (Lopes, 2003).



Figura 4.4- Unidade de remoção de gases ácidos da PETROBRAS (Lopes, 2003).

O resíduo sólido ferroso proveniente do tratamento de remoção do H_2S no gás natural deverá ser destinado a algum tipo de aterro, sendo antes inertizado para não provocar danos ecológicos, ou então como matéria-prima desde que obedecidas às normas ambientais vigentes.

4.3.1- Funcionamento de uma unidade de processamento de gás natural

As instalações industriais de processamento de gás natural tiveram regulamentações específicas por parte da ANP, constantes no Regulamento Técnico 2/2001, anexo da Portaria ANP 54, de 30/03/2001.

Definições da Portaria:

- UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural): objetiva realizar a separação das frações pesadas de propano e mais pesados (C_3^+) existentes no gás natural do metano e etano, gerando GLP (C_3 e C_4) e gasolina natural (C_5^+);
- URGN (Unidade de Recuperação de Gás Natural): objetiva separar o metano e o etano das frações mais pesadas, contendo C_3^+ na forma de líquido (LGN);

O LGN é o gás natural liquefeito por meio de redução de temperatura e/ou aumento de pressão.

- URL (Unidade de Recuperação de Líquidos do Gás Natural): objetiva separar o metano das frações mais pesadas, contendo C_2^+ na forma de líquido (LGN);
- UFL (Unidade de Fracionamento de Líquidos do Gás Natural): objetiva separar o LGN obtido na URL em correntes contendo etano, propano, GLP e C_5^+ .

A figura 4.5 apresenta as unidades de processamento de gás natural no Brasil no ano de 2008.

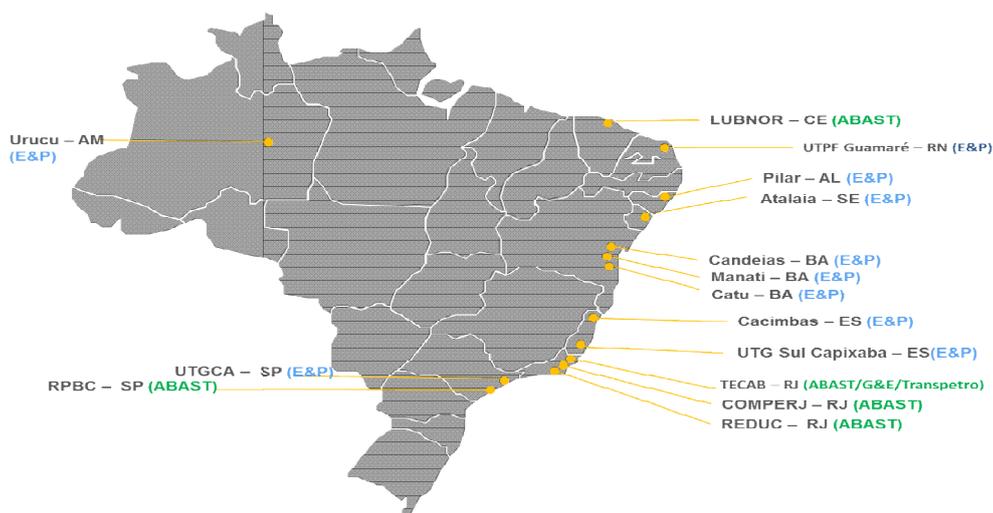


Figura 4.5- Unidades de processamento de gás natural (UPGN) no Brasil (fgv.br, 2015).

O fluxograma simplificado do tratamento e processamento do gás natural é ilustrado na Figura 4.6, a seguir. A unidade de processamento pode ser projetada para operar *offshore* ou *onshore*, no Brasil, as unidades são em terra, pois seus custos de instalação e operacional são menores, além de estarem interligadas aos gasodutos e poderem ficar próximas das indústrias consumidoras de seus produtos. As etapas principais do processamento, que estão ilustradas na figura mostram a separação bi ou trifásica da corrente que chega da linha de produção de um campo de gás, ou de um gasoduto; os líquidos separados são tratados e no caso de hidrocarbonetos podem passar por um processo de estabilização (Cordeiro, 2011).

Depois de separada as frações mais pesadas, o gás então é tratado, em processos que condicionam o gás para o processamento. O quão restrito é este processo de desidratação e remoção de gases ácidos, é definido pelo processo que vem em seguida, pois os objetivos principais são evitar a corrosão dos materiais (gases ácidos) e a possibilidade de formação de hidratos, que pode entupir as tubulações e causar sérios danos aos equipamentos (Cordeiro, 2011).

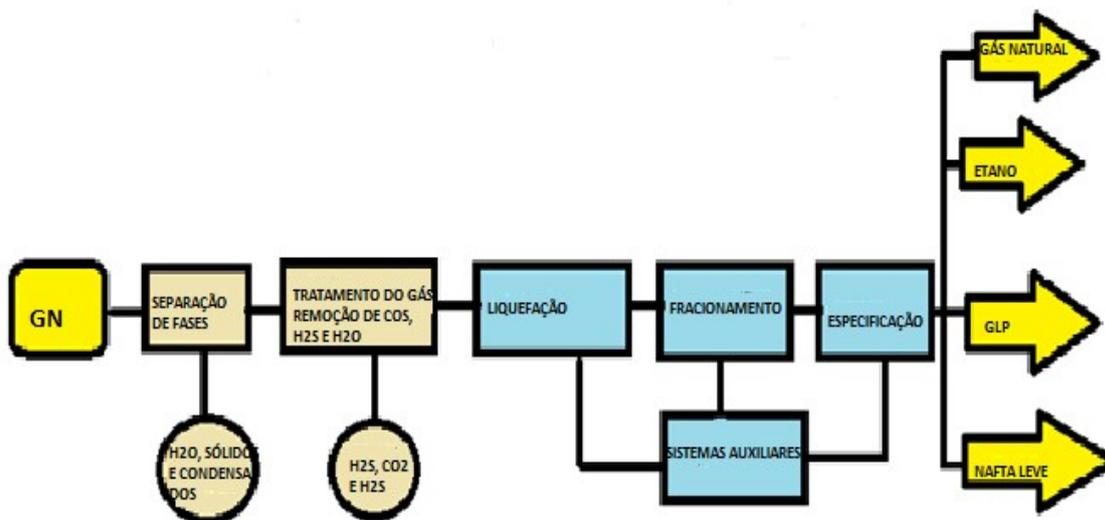


Figura 4.6 – Processo simplificado de tratamento e processamento do gás natural (Cordeiro, 2011).

4.3.2- A origem do sulfeto de hidrogênio (H₂S) no gás natural

Compostos de enxofre ocorrem em quase todas as matérias-primas usadas para a produção de energia, como: gás natural, óleos crus e carvão. No que concerne ao gás natural, encontramos em sua composição gás sulfídrico e compostos orgânicos de enxofre. O teor de gás sulfídrico encontrado em diferentes reservatórios de gás é função da idade e da composição da rocha presente no mesmo. A presença de rochas contendo CaSO₄ e FeS, nestes reservatórios provocam um aumento da quantidade de gás sulfídrico misturado ao gás natural. A quantidade de H₂S no gás natural varia de traços a 50% em volume. Em geral é menor que 1% em volume (Souza, 2002).

A retirada do sulfeto de hidrogênio se faz necessária quando o gás natural é utilizado como combustível, pois ao ser queimado o sulfeto de hidrogênio dá origem ao óxido de enxofre que é considerado um dos causadores da chuva ácida.

Dos mecanismos descritos na literatura para a geração do H₂S nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico que compreende a decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfurosos (Mainier e Viola, 2005).

As características do sulfeto de hidrogênio são: gás inflamável e venenoso, também conhecido como gás de esgoto, com cheiro de ovo podre é incolor, com sabor adocicado e perceptível no limite de 0,0005 – 0,3mg/L de ar (Chouet *et al.* 2006). Muito perigoso podendo provocar colapso, coma e morte em alguns segundos depois de apenas uma ou duas horas de exposição. É insidioso, pois o olfato fica insensível ao seu odor depois de exposição prolongada. As concentrações mais baixas provocam irritação das mucosas, dor de cabeça, enjoo e fadiga (Baptista, 1979).

4.3.2.1- O gás sulfídrico e suas características

O H_2S (34,08 g/mol) é ligeiramente mais pesado que o ar (28,8 g/mol) e condensa na forma líquida a temperatura de -62°C , possui ponto de fusão de $-85,6^\circ\text{C}$, ponto de ebulição de $-60,3^\circ\text{C}$, comprimento de ligação de 134 pm e ângulo de ligação de $92,1^\circ$, figura 4.7 (Schriver & Atkins, 2006). É um composto inorgânico parcialmente solúvel em água e em compostos orgânicos, cujas moléculas apresentam geometria angular plana são polares e unidas por forças de Van Der Waals do tipo dipolo-dipolo nas figuras 4.7 e 4.8.

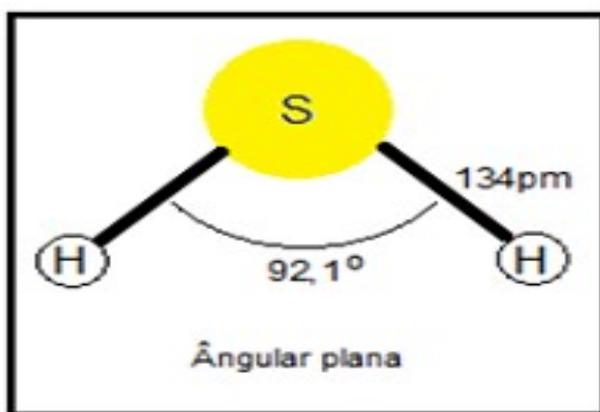


Figura 4.7- Geometria da molécula de H_2S (Schriver e Atkins, 2006).

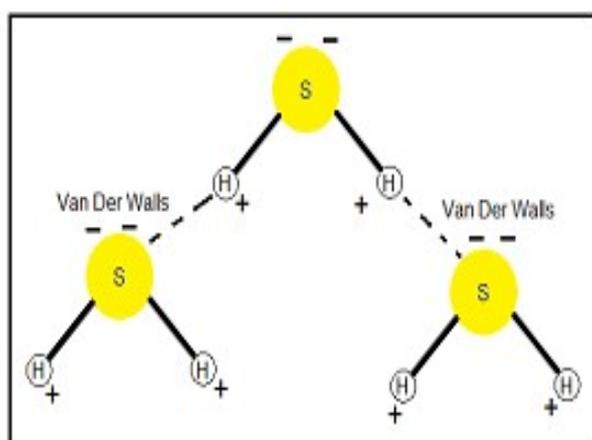


Figura 4.8- Esquema mostrando as ligações entre as moléculas (Schriver e Atkins, 2006).

4.3.2.1.1- Fenômenos de adsorção

O termo adsorção foi inicialmente introduzido por Kayser em 1881 para designar o fenômeno de condensação de gases em superfície e diferenciá-lo do de absorção, o qual é atribuído ao processo de difusão de espécies químicas em uma fase sólida (Schweitzer, 1979).

Dependendo da natureza das forças de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física e adsorção química. Estas duas categorias podem ser divididas em processos de adsorção intermediários (Ortiz, 2000).

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são relativamente fracos e envolvem principalmente interações de Van Der Waals e eletrostáticas; compreendendo as interações de polarização, tipo dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo.

As contribuições de Van Der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica, tais como zeólitas (Ruthven, 1984).

Na adsorção química, pode haver a formação de ligações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. O processo de adsorção ocorre, então, por rearranjo de forças e é ilimitado à cobertura de uma monocamada (Figueredo e Ribeiro, 1987).

A figura 4.9 representa um exemplo de possíveis fases em um processo de adsorção de um gás.

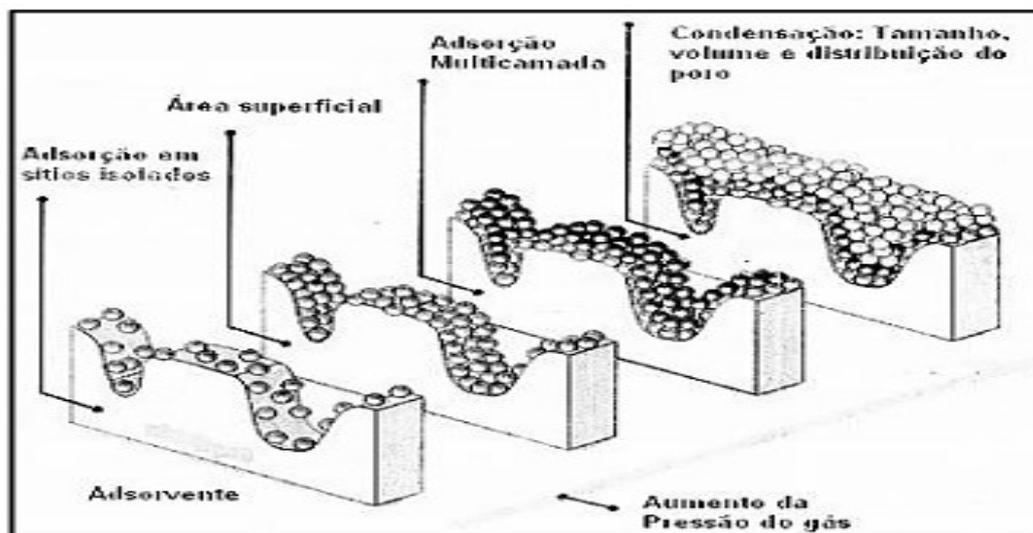


Figura 4.9- As possíveis fases de adsorção (Pimentel, 2005).

Os materiais adsorventes mais comuns, utilizados na indústria são: Carvão ativado, sílica gel e alumina, devido ao fato dessas espécies apresentarem grandes áreas superficiais por unidade de massa.

Nesta última década, um grande número de estudos e pesquisas sobre processos para remoção do H_2S foi descrito, principalmente pelo desejo de se trabalhar com uma fonte de energia fóssil muito menos poluente que o petróleo e o carvão mineral e de maior valor agregado, a seguir veremos alguns estudos de adsorção para remoção do H_2S .

Chatterjee *et al.* (1997) apresentaram estudos para remoção seletiva do H_2S com duas membranas de poli (éter uretano) e duas de poli (éter uretano uréia), tendo como compostos poliéster os óxidos de etileno e propileno.

Souza (2001) estudou a remoção do H_2S do gás natural, usando zeólitas 5A e 13X e óxido de zinco Zinox.

Yasyerli *et al.* (2002) estudaram a remoção do H_2S do gás natural pela adsorção com uma zeólita natural, a clinoptilolita. O estudo da adsorção do H_2S foi feito em um sistema de leito fixo, com temperatura variando entre $100^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$, a pressão atmosférica.

Qifei Wu *et al.* (2003) relataram resultados de adsorção de H₂S em policristais de óxido de urânio (UO₂), usando espectroscopia de fotoelétrons e temperatura programada de dessorção.

4.3.2.2- Processos de tratamento de gás natural utilizando o sulfatreat

Sulfatreat é o nome comercial de um sólido reativo a base de óxido de ferro (Fe_xO_y) para eliminação de H₂S de correntes gasosas. Este é um produto não regenerável que se dispõe em forma de sólido. O contaminante removido do gás reage com o sulfatreat provocando a diminuição do ácido com o tempo de exposição.

O sulfatreat se apresenta em forma de pequenos grãos com tamanhos e formas regulares, com densidade de 2,60 g/cm³, sua cor escura, e suas características são similares antes e depois da reação. Este é composto por óxidos de ferro suportados sobre uma estrutura de silicatos inertes. Uma vez reagido, produz pirita (sulfeto de ferro) produto da reação entre o sulfatreat e o H₂S. A pirita é um composto estável que não se decompõe.

O reagente não é tóxico, inflamável, explosivo, corrosivo e irritante, nem antes nem depois da operação, não ocasiona problemas ambientais em deposição final e nem em sua manipulação, não obstante o produto poderá ser tratado com reagentes para não provocar contaminação no solo (flargent.com, 2015). Abaixo observamos a reação do sulfatreat com o H₂S.



O sulfeto de ferro (Fe₂S), produto da reação, não é tóxico, corrosivo e nem inflamável. A reação é irreversível e o produto é um composto estável que não se descompõe, o mesmo é considerado um resíduo não perigoso podendo ser depositado em aterros sanitários ou pavimentação (flargent.com, 2015).

4.3.2.2.1- Descrição do processo de Sulfatreat

O Sulfatraet é um dos processos de tratamento de gás natural para retirada de H₂S mais econômicos e com alto rendimento.

O processo *Sulfatreat*, licenciado atualmente pela *The SulfaTreat Company*, é um processo em bateladas para a remoção seletiva de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e mercaptanas (RSH) presentes em gás natural. É um processo seco que não usa líquido e pode ser usado em todas as plantas de processamento de gás natural onde aplicações em bateladas são convenientes (Souza, 2002).

O processo *Sulfatreat* é um dos mais recentes desenvolvidos, onde se usa óxido de ferro impregnado em um material sólido poroso. As colunas são recheadas com este material e faz-se com que o gás a ser tratado percorra as mesmas. Diferentemente do processo *Iron Sponge*, o suporte usado no *Sulfatreat* não é pirofóbico. Este material apresenta uma maior capacidade de remoção em base volumétrica, ou mássica, quando comparado com o *Iron Sponge*. Geralmente o processo *Sulfatreat* tem uma menor perda de carga e não tende ao transbordamento (Souza, 2002).

Na figura 4.10 observamos o processo de Sulfatreat, onde se indica a entrada do gás a ser tratado por um separador de fases e logo após o gás entra na parte superior do vaso recheado com sulfatreat e após um determinado tempo de residência calculado o gás sairá na parte inferior do vaso, tendo seus teores de gás sulfídrico e mercaptanas bastante reduzidos.

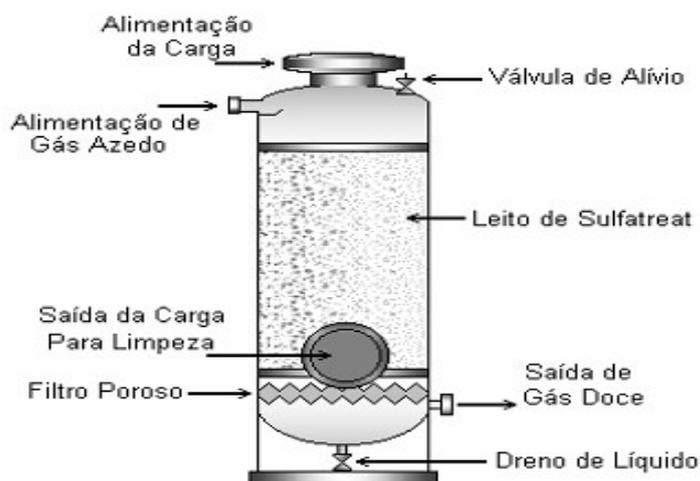


Figura 4.10- Processo de tratamento de gás natural – Sulfatreat (flargent.com, 2015).

4.3.2.2.2- Dados obtidos pela remoção do H₂S do gás natural pelo tratamento com sulfatreat após cromatografia gasosa

O H₂S e as mercaptanas (compostos de carbono e enxofre) são determinados por cromatografia gasosa, como veremos na figura 4.11.

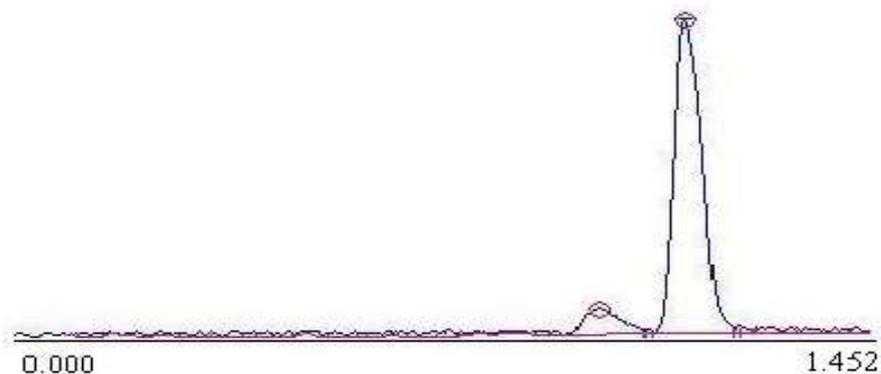


Figura 4.11- Cromatografia gasosa para determinação da concentração de H₂S (Tuinstra, 2006).

Tuinstra, 2006 também avaliou o desempenho laboratorial de uma coluna com 1000g de sulfatreat, no qual se passou gás com concentração de 500 ppmv de H₂S e os resultados obtidos na saída da coluna são inferiores a 0,40ppmv.

Tabela 4.2 - Dados da coluna com suporte de sulfatreat.

Time (hr)	Sample Size (mL)	Outlet [H ₂ S] ppmv
0.03	100	0.00
1.5	500	0.00
2.0	100	0.00
2.5	500	0.04
3.0	400	0.10
3.5	200	0.35
4.0	300	0.40
4.5	200	0.10
5.0	200	0.08
5.5	500	0.04

O enxofre presente no petróleo e seus derivados pode ser encontrado nas seguintes formas: tióis (mercaptanos); sulfetos; polissulfetos; tiofenos,

benzotiofenos e derivados; moléculas policíclicas contendo outros heteroátomos (N e O); sulfeto de hidrogênio (H₂S) ou enxofre elementar (Brasil *et al.*, 2012). Alguns exemplos encontram-se na Figura 4.12.

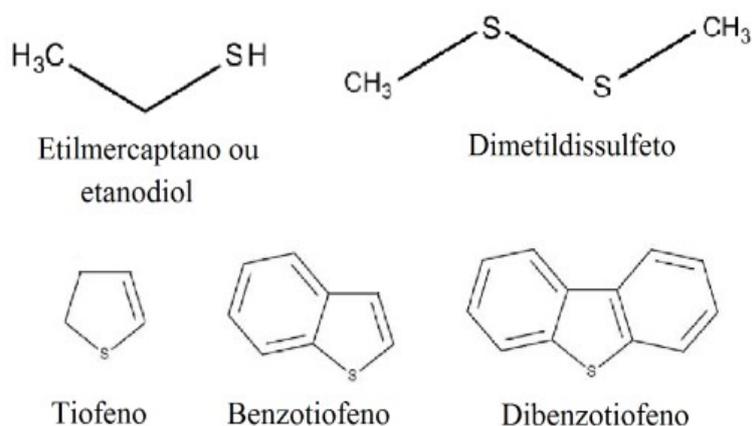


Figura 4.12- Compostos sulfurados presentes no petróleo e seus derivados (Brasil *et al.*, 2012).

Na figura 4.13 observam-se os picos e os tempos de retenção dos compostos sulfurados e com a tabela 4.3 de compostos sulfurados é possível identificar os picos (ASTM D5504).

Peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
S/N	12.0	5.0	2.1	2.6	4.9	11.5	4.0	2.7	3.7	9.1	7.6	2.3	5.7	1.0	1.1

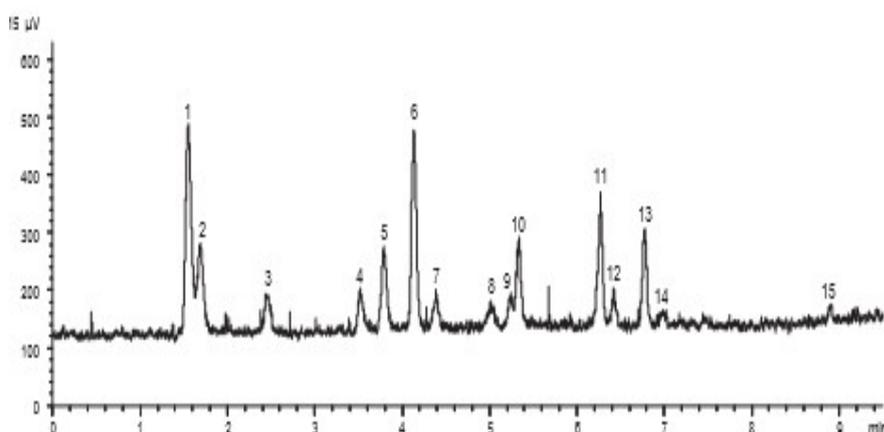


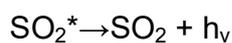
Figura 4.13- Cromatograma dos compostos sulfurados utilizando hélio como gás de arraste (ASTM D-5504).

A tabela 4.3 mostra os compostos de enxofre e suas posições no cromatograma 4.13.

Tabela 4.3- Dados dos compostos de enxofre presentes no cromatograma e suas posições (ASTM D-5504).

1- Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S
2- Sulfeto de carbonila	COS
3- Metil mercapta	CH ₃ SH
4- Etilmercapta	CH ₃ CH ₂ SH
5- Dimetil sulfeto	CH ₃ SCH ₃
6- Carbono dissulfeto	CS ₂
7- 2-propanotiol	CH ₃ SHCH ₂ CH ₃
8- Ter-butilmercapta	(CH ₃) ₃ CSH
9- 1-propanotiol	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH
10- Tiofeno	C ₄ H ₄ S
11- N- butanotiol	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH
12-Dietil sulfeto	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃
13- Metil etil sulfeto	CH ₃ SCH ₂ CH ₃
14- 2- Metil 1-propanotiol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH
15- 1- Metil 1-propanotiol	CH ₃ CH ₂ CHSHCH ₃

Reações químicas ocorridas na quimiluminescência (ASTM D-5504):



As reações de oxidação e redução dos compostos sulfurosos produzem um sinal analógico no equipamento ANTEK que acoplado ao cromatógrafo obtém-se um cromatograma, no qual podemos identificar os compostos de enxofre presentes.

4.3.2.2.1- Cromatografia gasosa para a determinação da composição química do gás natural

A norma NBR 14903 estabelece o método para a determinação da composição química de gás natural e de misturas gasosas similares, na faixa mostrada na tabela 4.4, por cromatografia em fase gasosa. Observa-se que os maiores constituintes da tabela são: metano, etano, propano e o nitrogênio com concentrações variando de 0,01 a 100%M e sendo o nitrogênio o único constituinte inerte e sem poder calorífico, nesta tabela observamos também as concentrações de H₂S (sulfeto de hidrogênio) que varia de 0,3 a 30%M, sendo considerado o constituinte mais perigoso encontrado no gás natural, devido a sua elevada corrosividade a baixas concentrações principalmente quando encontrado no meio atmosférico. Na tabela 4.4 mostra os compostos presentes no gás natural e as faixas de concentrações possíveis (NBR-14903).

Tabela 4.4- Componentes do gás natural no SI (Sistema Internacional) e sua faixa de composição (NBR- 14903).

Componente	% Molar 1)
Hélio	0,01 a 10
Hidrogênio	0,01 a 10
Oxigênio	0,01 a 20
Nitrogênio	0,01 a 100
Dióxido de carbono	0,01 a 20
Metano	0,01 a 100
Etano	0,01 a 100
Sulfeto de hidrogênio	0,3 a 30
Propano	0,01 a 100
Isobutano	0,01 a 10
n-butano	0,01 a 10
Neopentano	0,01 a 2
Isopentano	0,01 a 2
n-pentano	0,01 a 2
Hexanos	0,01 a 2
Heptanos e superiores	0,01 a 1

1) Os valores expressos em SI são considerados como padrão.

Esta norma assume procedimento de amostragem nos quais condensados tenham sido removidos. A mesma não se propõe a definir todos os procedimentos de segurança associados ao seu uso.

Os componentes de uma amostra representativa são fisicamente separados por cromatografia em fase gasosa (conforme ASTM D1945). O cromatógrafo é calibrado sob condições analíticas idênticas. Os componentes mais pesados são hidrocarbonetos acima de 5 carbonos (C5+), hidrocarbonetos acima de 6 carbonos (C6+) e hidrocarbonetos acima de 7 carbonos (C7+). A composição da amostra é calculada utilizando-se os fatores de resposta obtidos na calibração.

Este método fornece dados para cálculo das propriedades físico-químicas das amostras, tais como poder calorífico, densidade relativa ou para monitoramento das concentrações de um ou mais componentes da amostra.

Condições analíticas de um cromatógrafo:

Coluna: Peneira molecular, 50 m x 0,53 mm x 15, Poraplot Q, 30 m x 0,53 mm x 40 μ m

Gás de arraste: Hélio (10 psi)

Gás de referência: 15 mL/min

Temperatura do forno: 60 °C (6 min) --- 45 °C/min --- 200 °C (10 min)

Temperatura das válvulas: 150 °C

Injetor: Split/splitless T injetor: 180 °C Vazão do split: 50 mL/min

Volume de amostra: 0,5 mL

Detector: DCT

Temperatura do detector: 200 °C

Na figura 4.14 é mostrado um cromatograma de uma mistura gasosa de uma amostra de gás natural. O cálculo de suas composições é feito através das áreas dos respectivos picos.

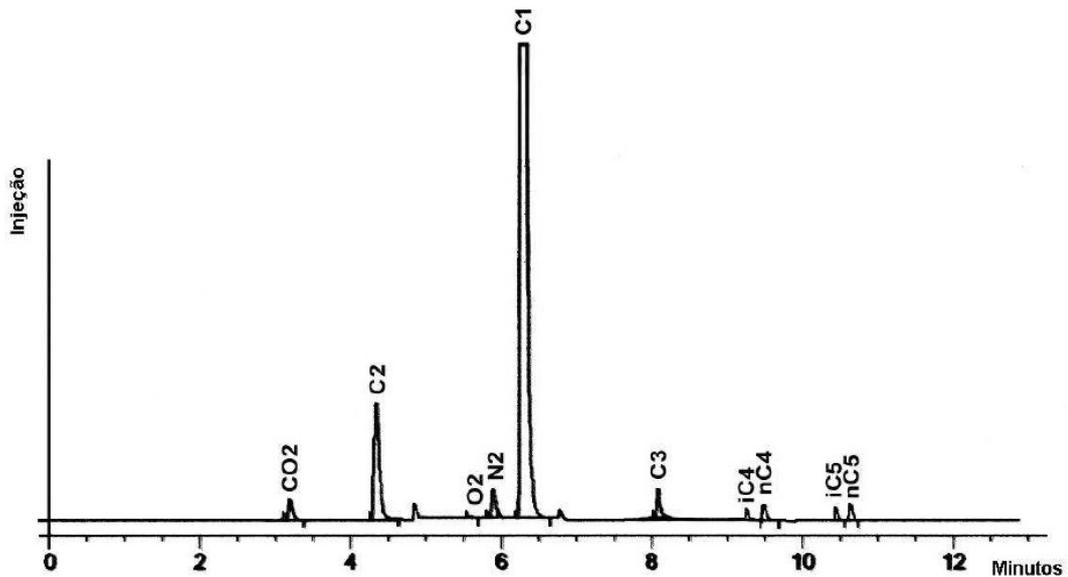


Figura 4.14- Cromatograma de uma mistura gasosa feito por um cromatógrafo de duas colunas e um detector (ASTM D1945).

4.3.2.2.2- Determinação de compostos de enxofre no gás por quimiluminescência

A norma ASTM D-5504 é um método de teste padrão para a determinação de compostos de enxofre no gás natural e combustíveis gasosos por cromatografia gasosa ou quimiluminescência.

Muitas fontes de gás natural e de petróleo contêm compostos de enxofre que são de forte odor, corrosivos e venenosos para catalisadores utilizados no processamento de gás.

Embora não se destinem a aplicação em gás que não seja o gás natural e combustíveis relacionados, este método de ensaio foi aplicado com sucesso a gases de tipo combustível, incluindo refinaria, aterro sanitário, cogeração e gás de digestor de esgoto, desde que sujeitos a legislação federal, estadual ou de controle local.

4.3.2.2.3- Classificação do resíduo gerado no processo de sulfatreat

Através da ficha de informações da Schalumberger Company, o sulfatreat é descrito como um material sólido, granulado, de cor marrom-escuro, constituído de ferro-esponja (óxido de ferro semifundido) e de classe I, sendo considerado pouco perigoso segundo a NBR 10004 e suas características são:

- **Fogo:** Não há riscos.
- **Saúde:** Contém substâncias que podem causar intoxicação e/ou irritação, se inaladas em contato direto com corpo (sulfeto de hidrogênio e mercaptanas).
- **Meio Ambiente:** Material agressivo ao Meio Ambiente.

A composição do sulfatreat é: montmorilonita calcinada, água, óxidos de ferro e sílica quartzo cristalina, observadas na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Composição mineralógica do sulfatreat.

Componentes	% peso
Montmorilonita	30 – 60
Água	10 – 30
Óxidos de ferro	10 – 30
Sílica quartzo cristalina	5 – 10

As propriedades físico-químicas são: densidade de 2,50 – 2,60 g/cm³, insolúvel em água, tamanho de partícula variando de 1 a 2,5mm e estável quimicamente.

Em função das características do resíduo as seguintes alternativas para o tratamento e/ou disposição final podem ser aplicadas:

- Co-processamento em cimenteira;
- Incineração;
- Aterro Industrial;
- Recebimento e envio para reciclagem.

Para que o resíduo seja enviado para o tratamento e/ou disposição final deverá passar pela etapa de “blendagem” ou mistura de resíduos. Neste local, será feita a mistura com outros resíduos de forma a adequar o resíduo final as especificações definidas pela empresa co-processadora. A empresa contratada para realizar o co-processamento emitirá o Certificado do Tratamento e/ou Disposição Final, especificando as quantidades e o lote do resíduo.

As empresas contratadas para o co-processamento do resíduo devem ser licenciadas pelo Órgão Ambiental do Estado onde se encontram instalada.

Insumos necessários:

- Ferramentas - Pás e carros de mão, utilizados para recolhimento do resíduo.
- Embalagens - Tambores metálicos ou bombonas dotados de tampa removível e revestidos internamente com sacos plásticos e sacolões revestidos com sacos plásticos.
- Rótulos - Rótulo de risco - etiqueta de identificação da classe de risco, conforme norma NBR 7500 da ABNT, que classifica o resíduo, sulfatreat usado, como Substâncias e Artigos Perigosos Diversos - 9. Rótulo de Identificação do resíduo - etiqueta que identifica o resíduo e fornece as demais informações necessárias ao correto e seguro manuseio, conforme a norma NBR 7500 da ABNT. As embalagens devem ter os rótulos apostos no lado externo, de forma visível e em material inalterável, para garantir a identificação enquanto o resíduo estiver acondicionado.
- Placas- Os veículos para o transporte do resíduo devem portar placas com Rotulo de Risco e painéis de segurança com o número de risco conforme Ficha de Emergência.

Na figura 4.15 observamos uma área para aterro de resíduos industriais contendo compostos de enxofre.



Figura 4.15- Área de aterro de resíduos industriais de compostos com enxofre (Estabrooks, 2013).

4.4- Produção de cerâmica vermelha no Brasil

Os dados sobre o setor de cerâmica no Brasil apresentam divergência entre as principais associações representativas.

Segundos dados da ANICER (Associação Nacional da Indústria Cerâmica) em 2008 apontam que o mercado conta com cerca de 5.500 empresas entre cerâmicas e olarias, sendo responsável por mais de 400 mil empregos diretos, 1,25 milhões indiretos e gerando um faturamento anual de R\$ 6 bilhões o que corresponde a algo em torno de 4,8% do faturamento da indústria da construção civil.

Por outro lado, a ABC (Associação Brasileira de Cerâmica) em 2008 contabiliza, especificamente para a cerâmica vermelha, a existência de 11.000 empresas de pequeno porte distribuídas pelo País, empregando cerca de 300 mil pessoas, e gerando um faturamento da ordem de R\$ 18 bilhões.

O fato da existência de informações divergentes liga-se a um grande problema que permeia toda a cadeia da Construção Civil no Brasil, qual seja o índice de informalidade. Um estudo realizado pela UNC (União Nacional da

Construção) 10 em agosto de 2006 revelou que, dos R\$37,85 bilhões de Valor Adicionado ao PIB nacional, 22,5% vieram da atividade informal.

Conforme citado anteriormente, o mercado nacional carece de informações exatas, que proporcionariam maior capacidade de avaliação e de realização de ações adequadas ao desenvolvimento do setor.

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME) em 2011, estima-se que a produção de cerâmica vermelha foi de 84,8 bilhões de peças, sendo que 70% dessa produção corresponde a blocos e tijolos, e 30% a telhas.

Na tabela 4.6 veremos dados da produção de cerâmica vermelha no Brasil em bilhões de unidades produzidas até o ano de 2010.

Tabela 4.6- Produção brasileira de cerâmica vermelha.

Dados	2006	2007	2008	2009	2010
Faturamento – R\$ bilhões	6,2	6,5	6,7	7,0	18,0
Nº empresas	5500	5500	5500	7400	7400
Empregos diretos - milhares	400	400	400	293	293
Produtividade (mil peças/operário/mês)	14,0	14,6	15,8	15,8	24,1

Fonte: Ancicer apud MME (2011)

No município de Campos dos Goytacazes, norte do estado do Rio de Janeiro, a produção de aproximadamente 40×10^6 peças/mês (Ramos *et al.*, 2006) de cerâmica vermelha é basicamente voltada para a fabricação de blocos de vedação, produto de baixo valor agregado. O município de Campos é o maior pólo de fabricação de cerâmica vermelha do estado, com 120 empresas com mais de 5000 funcionários (Azevedo *et al.* 2016). O principal mercado consumidor é a região do Grande Rio com cerca de 60%. Em seguida aparece a Grande Vitória e Zona da Mata Mineira. Os demais mercados expressivos são a Região dos Lagos, Norte e Noroeste Fluminense. A indústria de cerâmica vermelha tem papel importante na economia local. Esse pólo congrega, hoje, mais de cem empresas

produtoras, as quais geram, mensalmente, cerca de noventa milhões de peças, entre telhas, tijolos e lajotas (Ramos *et al.*, 2006).

4.5- Resíduos utilizados na indústria da cerâmica vermelha

Nos últimos anos observamos o uso cada vez maior do aproveitamento dos resíduos industriais como matéria-prima na indústria cerâmica, o mesmo ocorre em uma escala crescente a fim de preservar os recursos naturais e evitar a contaminação do solo, água e atmosfera pela poluição provocada por esses resíduos.

Atualmente a legislação cobra das empresas uma destinação adequada de seus resíduos, então a partir daí surgiram vários trabalhos que citam o uso de resíduos industriais adicionado à cerâmica vermelha. Resíduos de serragem de granito, de minério de ferro, de lama de aciaria, de coque de petróleo, de estação de tratamento de água e efluentes, siderúrgico e outros são exemplos de alguns trabalhos da incorporação de resíduos industriais em cerâmica vermelha (Dondi *et al.*, 1997).

Esses aproveitamentos ocorrem em etapas, no qual são observadas algumas propriedades e composições ideais na incorporação dos mesmos a argila para a formulação de um produto ideal.

A utilização do resíduo com o fim proposto está condicionada a um efetivo controle, na segregação deste na origem, na forma de utilização, nos volumes envolvidos, na forma de armazenamento e no destino do mesmo, havendo, para isso, a necessidade de contrato de parceria entre a empresa geradora e a empresa destino.

A atividade de incorporação de resíduos industriais em produtos pressupõe desenvolvimento de projetos de pesquisa piloto, em escala de bancada e em escala industrial, objetivando assegurar a viabilidade técnica e ambiental da proposta. A unidade geradora do resíduo deverá identificar uma Unidade Pesquisa, para a realização dos estudos e ensaios preliminares de bancada, relativos à viabilidade de utilização do resíduo em pauta.

4.6- Utilização de resíduos de processamento de petróleo e gás como matéria-prima na indústria cerâmica

No Brasil a disposição de resíduos sólidos industriais no solo foi praticada de forma descontrolada e sem nenhuma restrição durante muitos anos, devido à falta de uma política ambiental efetiva (Oliveira, 2003). As atividades de Exploração e Produção (E & P) de petróleo geram um resíduo oleoso que é obtido de diversos setores da cadeia produtiva de petróleo como: limpeza de filtros, derrames de óleo, fundo de tanques, limpezas em geral, transportes, etc. A disposição final desse resíduo sobre o ambiente vem causando grande preocupação apesar de a indústria petrolífera ter procurado adotar diretrizes que melhorem o desempenho das suas atividades. No entanto ainda não encontrou soluções viáveis referentes à disposição dos resíduos oleosos.

Portanto, tem-se apresentado como uma alternativa para a utilização dos resíduos gerados pela indústria do petróleo, a mistura do resíduo oleoso com material argiloso para a estabilização em pavimentos rodoviários.

Resíduo oleoso inertizado foi incorporado até 20% a massa de cerâmica vermelha por Souza e Holanda (2004), indicando uma diminuição da resistência mecânica da cerâmica associado à presença de $BaSO_4$ (barita) e SiO_2 (quartzo), observados através das trincas do material avaliado.

Monteiro e Vieira (2005) mostraram que a adição do resíduo oleoso cru, isto é, sem tratamento de inertização acarreta um aumento de resistência mecânica para até 10% de resíduo incorporado. A razão para esta melhoria mecânica foi atribuída a um melhor empacotamento das partículas de argila na massa processada antes da queima, devido à ação lubrificante dos filmes de óleo.

Freitas e colaboradores (2011) utilizaram resíduo de coque da etapa de refino de petróleo em massa de cerâmica vermelha e observou que a adição de 1% do mesmo contribuiu para a diminuição do consumo de energia, pois o resíduo é considerado combustível, entretanto, quantidades maiores de 1% provocaram o aparecimento de trincas na cerâmica, devido ao alto teor de carbono do coque

liberando gás carbônico na queima, a seguir é apresentada a tabela 4.7 com a composição e o poder calorífico do coque.

Tabela 4.7- composição química e poder calorífico do coque de petróleo (Freitas *et al.*, 2011).

Característica	Resultado	Unidade
Enxofre	0,65	% massa
Carbono fixo calculado	87,15	% massa
Cinzas	0,07	% massa
Material volátil	12,79	% massa
Poder calorífico superior (PCS)	8731	cal/g
Poder calorífico inferior (PCI)	8550	cal/g

O resíduo de coque apresenta elevado teor de carbono e uma pequena fração de enxofre, que podem ser prejudicial à cerâmica proporcionando um aumento de porosidade ou florescência a sulfatos devido à oxidação do enxofre presente.

Florescências são depósitos salinos que se formam nas peças cerâmicas queimadas, devido à movimentação salina através de capilaridade por uma rede de poros. As florescências são atividades patológicas que se produzem nas peças cerâmicas mediante o estímulo de agentes externos (Menezes *et al.*, 2006).

As florescências podem ser divididas em dois grupos: subflorescências (criptoflorescências) e eflorescências. As subflorescências são florescências não visíveis, porque os depósitos salinos se formaram sob a superfície da peça. Já nas eflorescências, os depósitos salinos se formam na superfície dos produtos cerâmicos, resultante da migração e posterior evaporação de soluções salinizadas movidas por um gradiente de umidade entre a atmosfera ambiente e o material (Menezes, 2006).

Pires e Araruna (2006) estudaram o resíduo proveniente de um processo de tratamento utilizado em refinarias, que remove o sulfeto de hidrogênio (H₂S) em linhas de vapor, processo denominado de Sulfatreat como material de construção de pavimentos. De acordo com a NBR 10.004 - Resíduos Sólidos – Classificação, tal resíduo se classifica como um resíduo não-inerte Classe II-A, dada a

concentração dos elementos alumínio, zinco e cromo estarem acima da permitida no extrato do solubilizado.

A tabela 4.8 mostra os resultados que estão acima dos valores permitidos no extrato solubilizado visto que no extrato lixiviado não foi detectado concentrações de nenhum elemento analisado com valor acima do máximo permitido.

Tabela 4.8 – Constituintes perigosos do resíduo do processo de Sulfatreat (Pires, 2006).

Parâmetro	Unidade	Limite de Detecção	Resultado da Análise	Valor Máximo Permitido
Solubilizado				
Alumínio	mg/L	0,005	407	0,2
Cromo Total	mg/L	0,005	3,85	0,05
Zinco	mg/L	0,005	7,32	5,0

4.6.1- Efeitos da eflorescência em cerâmica

As eflorescências embora na maioria das vezes não provoquem um dano estrutural, promovem um efeito estético desagradável que vem preocupando fabricantes e construtores, diminuindo-se assim os valores das peças cerâmicas produzidas.

O fenômeno da eflorescência caracteriza-se pela formação de uma fina camada de cor branca que cobre a superfície dos corpos cerâmicos composta por substâncias cristalinas (Ferreira, 2009). As condições necessárias para que ocorra a formação de eflorescência são: a coexistência de água, sais solúveis em água e condições ambientais e de estrutura que proporcionem a percolação e evaporação de água. Se um desses itens deixa de existir, não é possível a formação de depósito salino (Monteiro, 2009).

A maioria dos sais solúveis presentes nas eflorescências são de sulfatos (Gil, 2008), principalmente os de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e os de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Eles possuem coloração branca e são muito aderentes às peças. Devido à sua elevada solubilidade, são carregados rapidamente até a superfície da peça, por meio do processo de evaporação da água existente na argila plástica (Verduch e Solana, 2000).

O sulfato de magnésio é a única eflorescência que pode causar dano mecânico as peças cerâmicas, pois depois que precipita após dissolução, ocupa um volume de 2,25 vezes maior que o sal anidro, podendo causar rupturas nas peças (Gil, 2008). A figura 4.16 apresenta eflorescências de sulfato de magnésio e de cálcio.

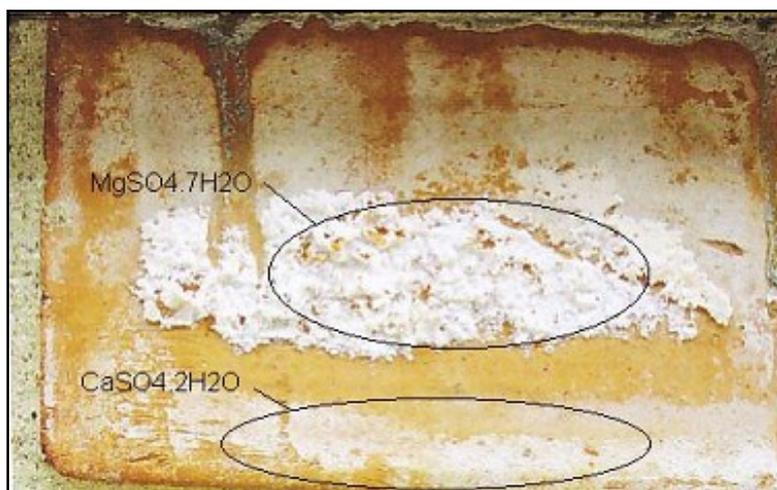


Figura 4.16- Eflorescências provocadas por sulfato de magnésio e de cálcio (Gil, 2008).

Os sulfatos de metais alcalinos como o Na_2SO_4 e K_2SO_4 são muito solúveis. Também são carregados facilmente até a superfície da cerâmica, porém durante a queima eles se fundem com maior facilidade dificultando o surgimento de eflorescência, mas se a queima das peças cerâmicas for realizada em baixas temperaturas, poderá surgir algum tipo de eflorescência decorrente desse tipo de sal. As eflorescências decorrentes desses sais são brancas e de fácil lavagem. A figura 4.17 mostra um tipo de eflorescência provocado por sulfato de sódio, observado pelas manchas brancas na peça cerâmica.

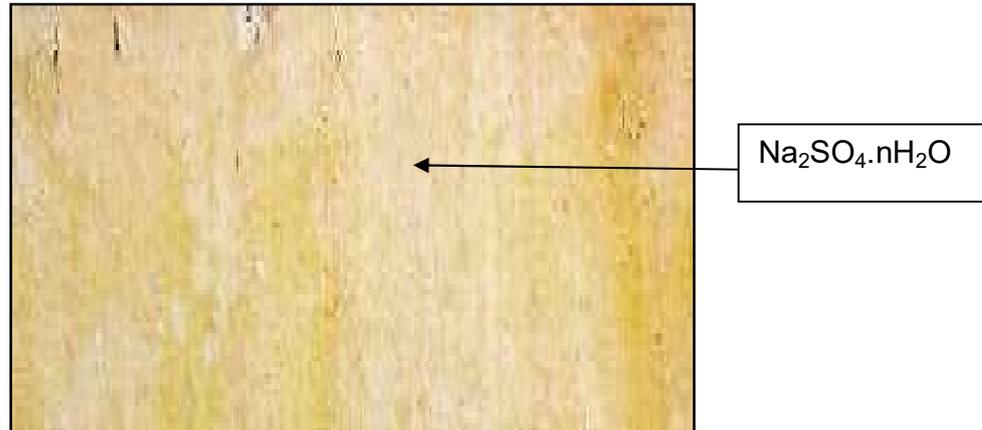


Figura 4.17- Eflorescência em peça cerâmica provocado por sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Gil, 2008).

Eflorescências provocadas por carbonatos ocorrem em menor grau que os de sulfato, porém são comuns de serem encontrados, principalmente o carbonato de cálcio (CaCO_3), o mesmo em contato com gases sulfurosos, forma sulfatos de cálcio e são capazes de migrar até a superfície e formar eflorescência (Verdusch e Solana, 2000). Na figura 4.18 observamos a eflorescência provocada por carbonatos de cálcio.



Figura 4.18- Eflorescência provocada por carbonatos de cálcio em cerâmica (Verdusch, 2000).

4.7- Utilização de resíduos ferrosos como matéria-prima em indústria de cerâmica vermelha

Em geral os resíduos minerais possuem uma composição química bastante diversificada com óxidos de: alumínio, ferro, silício, sódio, cálcio e etc. Os quais podem possibilitar uma interação com a argila para a fabricação de produtos cerâmicos (Menezes *et al.*, 2002).

Um estudo com a utilização de resíduo de minério incorporado na cerâmica vermelha do município de Campos dos Goytacazes foi realizado por Souza (2007). A composição química e a difração de raios X indicaram a hematita - Fe_2O_3 , e a goetita - $FeO(OH)$ como principais constituintes do resíduo. A goetita proporciona uma perda de massa no resíduo, quando queimado, em temperaturas ao redor de $300^\circ C$.

A composição mineralógica do resíduo o caracteriza como um material não plástico e inerte durante a etapa de queima. Entretanto, a inércia do resíduo durante a queima ocorre desde que o óxido de ferro mantenha-se em estado de oxidação como Fe^{+3} (Abajo, 2000). Caso, o óxido de ferro seja quimicamente reduzido pode acarretar a aparição de um defeito denominado de coração negro (Barba et al. 1997). Além disso, o óxido ferroso atua como fundente, reagindo com a sílica para formar a faialita, composto que forma fase amorfa, vítrea, muito fluida. O vidro formado pode impermeabilizar a peça impedindo a saída de gases. Isto pode acarretar o inchamento da peça com redução da resistência mecânica.

Na figura 4.19 observa-se os principais minerais encontrados no resíduo de minério de ferro oriundo da etapa de pelotização do minério de ferro.

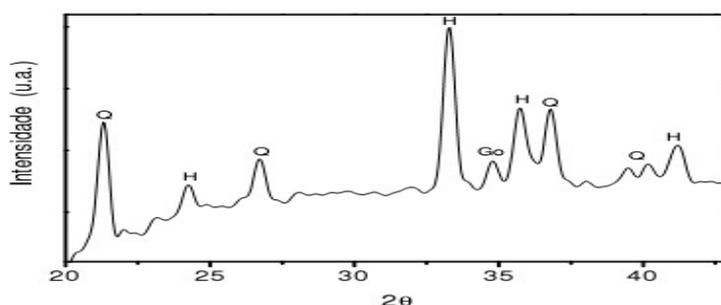


Figura 4.19- Difratograma de raios-X do resíduo de minério de ferro. Go = goetita; H= hematita; Q = quartzo (Souza, 2007).

Nas figuras 4.20 e 4.21 observam-se diferentes aspectos da morfologia das partículas do resíduo de minério de ferro. Nas micrografias destas figuras é possível observar partículas de variados tamanhos, desde $1\mu\text{m}$ até cerca de $1000\mu\text{m}$ (1mm).

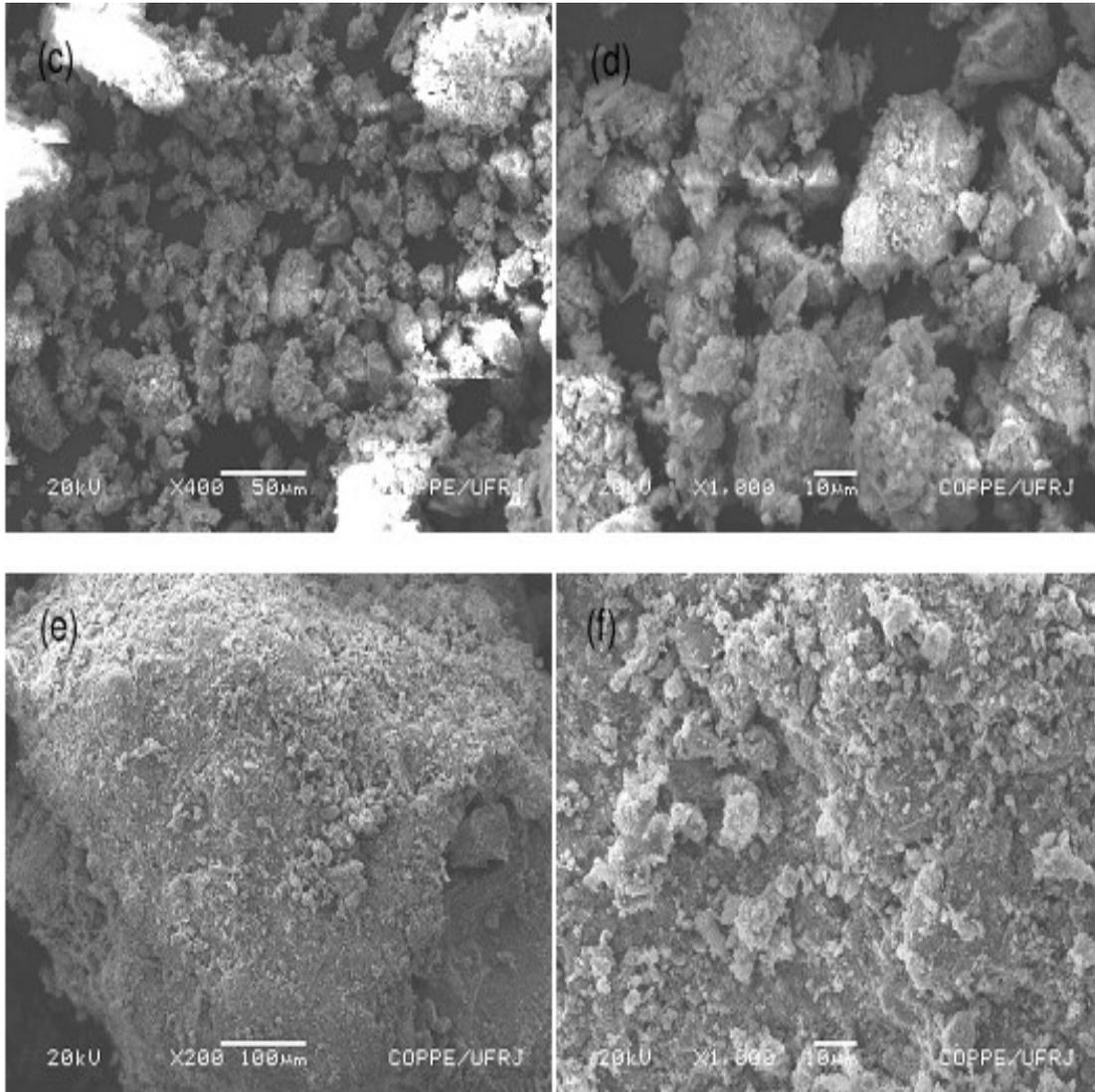


Figura 4.20- Micrografia obtida por MEV do resíduo de minério de ferro na forma de pó (Souza, 2007).



Figura 4.21- Micrografia ótica do resíduo de minério de ferro na forma de pó (Souza, 2007).

A Figura 4.22 mostra as curvas termodiferencial e termogravimétrica do resíduo. É possível observar um pico endotérmico a 331,0°C, associado à perda de água de composição da goetita. A perda de massa desta reação é de 5,65%.

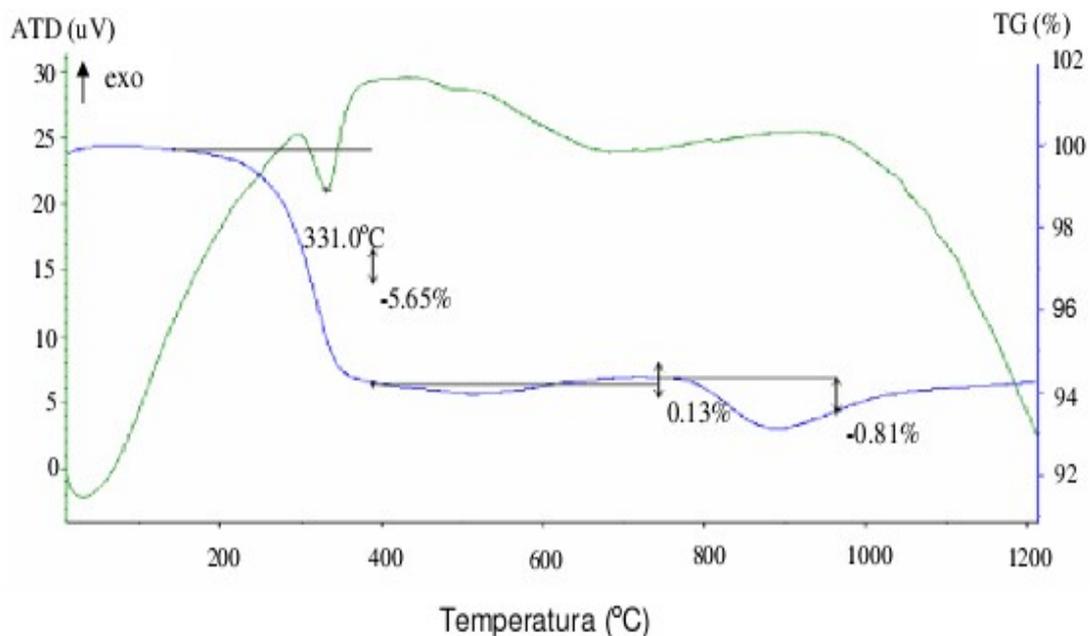


Figura 4.22- Curvas de análise térmica (ATD/TG) do resíduo de minério de ferro (Souza, 2007).

Segundo Souza (2007) a incorporação de até 5% do resíduo de minério de ferro ocorre um aumento da resistência da massa cerâmica. Com 10% de incorporação, a resistência mecânica é ligeiramente reduzida, permanecendo com valores similares à massa cerâmica pura nas temperaturas de 700° e 900°C. Com incorporações de resíduo na massa cerâmica em quantidades superiores a 10%, ocorre um efeito deletério na tensão de ruptura à flexão. Isto também é consequência da ação inerte do resíduo que dificulta as reações de sinterização, sendo observados na figura 4.23.

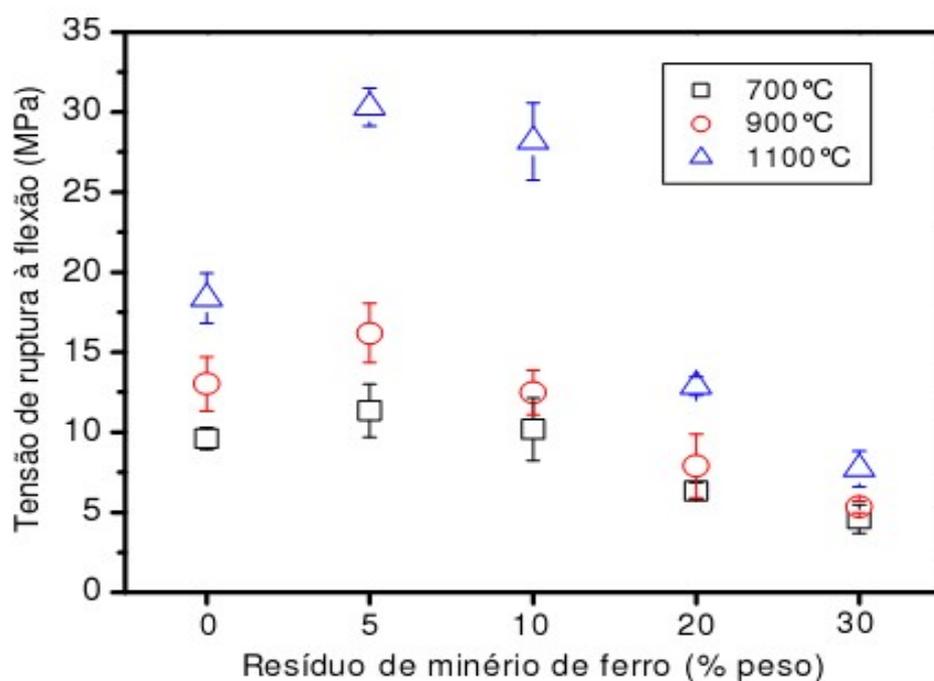


Figura 4.23- Tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima (Souza, 2007).

Em outro estudo com resíduo siderúrgico Dias (2011) fez adições de 0 a 10 % em massa do resíduo de lama de alto forno na cerâmica argilosa do município de Campos dos Goytacazes, os corpos de prova foram queimados nas temperaturas de 750, 900 e 1050°C os resultados mostraram que o resíduo incorporado seria vantajoso economicamente, pois proporcionava economia de combustível durante a queima, devido à combustão dos finos de coque. Além disso, a lama de alto-forno era constituída predominantemente de compostos de

ferro e de material carbonoso e que a granulometria do resíduo seria favorável à incorporação em cerâmica vermelha.

A tabela 4.9 mostra a composição química do resíduo siderúrgico da lama de alto forno em 3 lotes diferentes, nela observa-se o teor de carbono fixo em % massa de 25,67 indicando que o resíduo pode ser utilizado como combustível incorporado em cerâmica.

Tabela 4.9- Composição química da lama de alto-forno (% em massa) (Dias, 2011).

Composição	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Amostra média
Na ₂ O	1,97	-	1,52	1,16
MgO	0,71	1,15	0,88	0,85
Al ₂ O ₃	1,82	2,95	1,83	2,13
SiO ₂	4,6	8,05	3,89	5,45
Cl	0,05	-	0,09	0,05
K ₂ O	0,36	0,24	0,37	0,32
CaO	3,87	4,85	3,08	3,87
TiO ₂	0,07	-	-	0,03
MnO ₂	0,53	0,67	0,47	0,56
Fe ₂ O ₃	45,73	72,83	37,98	52,18
ZnO	1,77	2,01	-	1,26
CuO	-	1,11	0,16	0,43
CoO	-	-	0,16	0,05
As ₂ O ₃	-	-	0,24	0,08
PbO	-	-	0,29	0,1
P. F.	36,80	24,00	43,0	34,5
Carbono fixo	25,70	23,30	28,0	25,67

Na figura 4.24- Observa-se que o resíduo siderúrgico de lama de alto forno apresenta uma coloração bem escura e tamanho de partícula maior que 1mm.

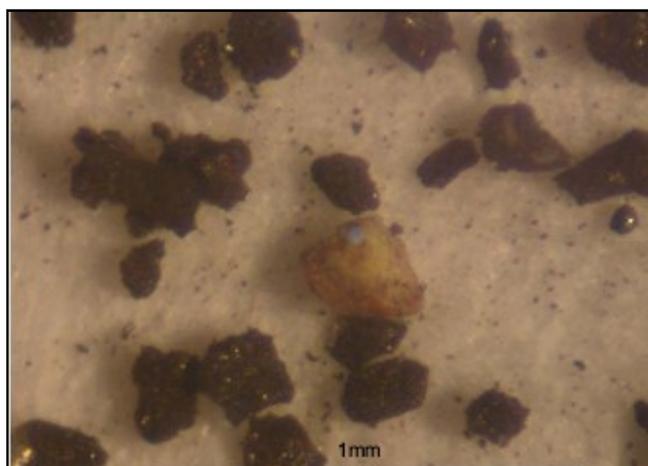


Figura 4.24- Micrografia ótica das partículas de lama de alto-forno (Dias, 2011).

Na figura 4.25 nota-se uma redução da resistência mecânica em todas as temperaturas investigadas da incorporação da lama de alto-forno na massa argilosa. Nas temperaturas de 750 e 900°C foi observada uma redução da resistência mecânica até a incorporação em 5% em lama de alto-forno. Para as concentrações superiores os valores permaneceram praticamente constantes.

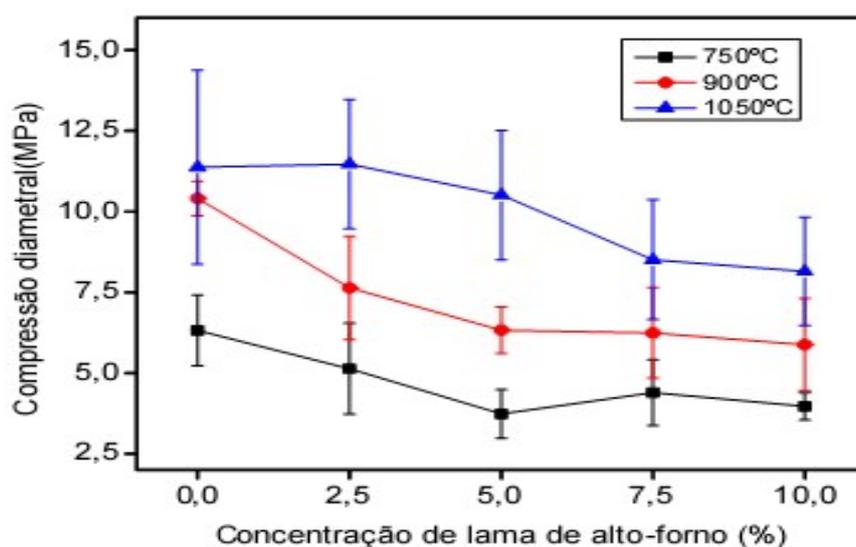


Figura 4.25- Compressão diametral dos corpos de prova sinterizados às temperaturas de 750, 900 e 1050°C (Dias, 2011).

4.7.1- Oxidação de minerais argilosos contendo pirita

Segundo Dunn (1989) a transformação da pirita em hematita por oxidação ocorre geralmente na temperatura de 350-700°C, que corresponde a 35% da perda de massa por desidratação dos minerais argilosos.



Na figura 4.26 observa-se em três amostras argilosas contendo pequenas concentrações de pirita, picos exotérmicos associados à oxidação da pirita em óxido de ferro na faixa de temperatura entre 400-500°C, logo após em uma temperatura de 580°C observa-se um pico endotérmico devido a perda de água da amostra argilosa.

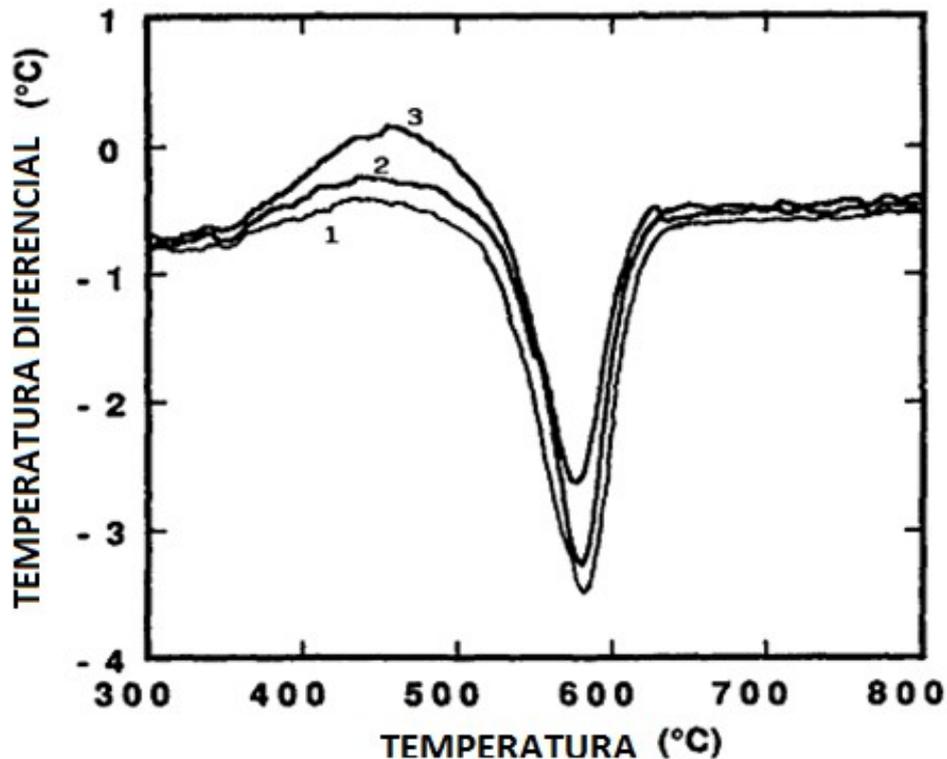


Figura 4.26- Parte representativa de uma curva de ATD de três amostras argilosas, contendo de 1,5-3,0% peso de pirita (Corradi *et al.* 1996).

4.8- Resíduos contendo sulfatos na fabricação de produtos cerâmicos

Silva (2005) estudou o uso de subprodutos da fabricação de sulfato de alumínio na produção de artefatos cerâmicos, o mesmo foi neutralizado com CaO e incorporado a argila do município de Paracambi - RJ para fabricação de artefatos de cerâmica vermelha, sendo feitas incorporações com 0, 50, 60 e 70% em massa do resíduo e queimados nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950 °C. Os resultados parciais obtidos permitiram observar que a incorporação não deve ultrapassar a 50% em massa de resíduo e a temperatura de queima não deve ser inferior a 900 °C.

Nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29 são observados os resultados do resíduo de sulfato de alumínio incorporados a cerâmica vermelha de Paracambi - RJ para a fabricação de blocos de vedação.

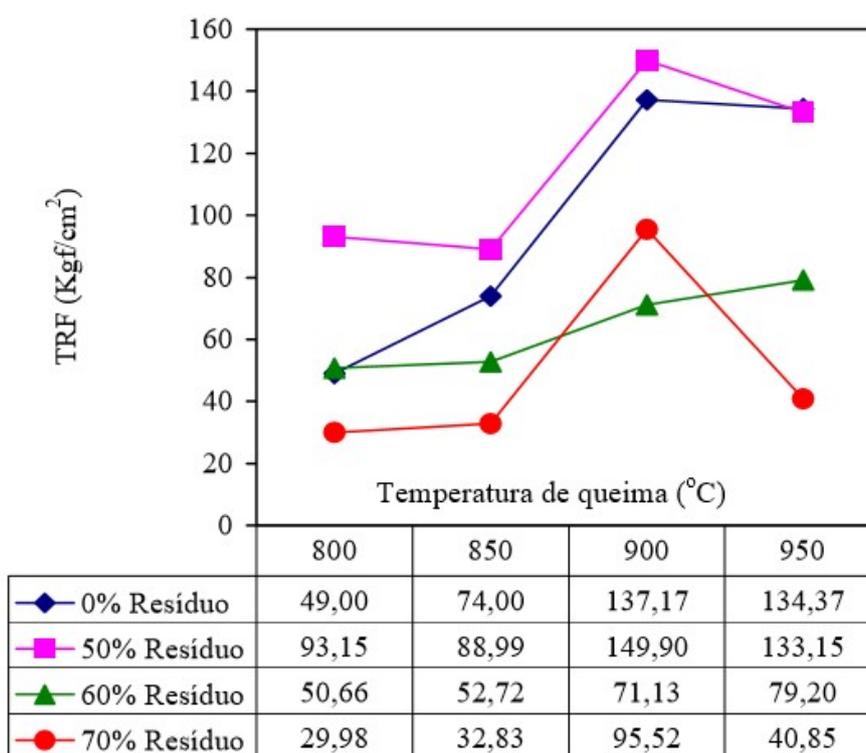


Figura 4.27- Tensão de ruptura à flexão após a queima (CENPES, 2002).

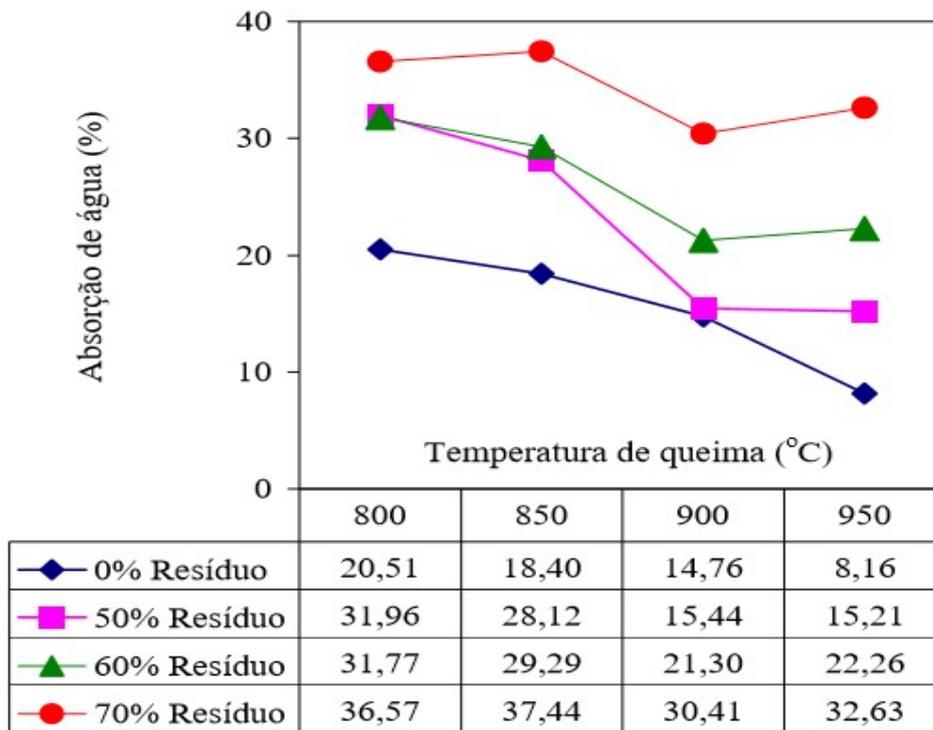


Figura 4.28- Absorção de água em função das temperaturas de queima.

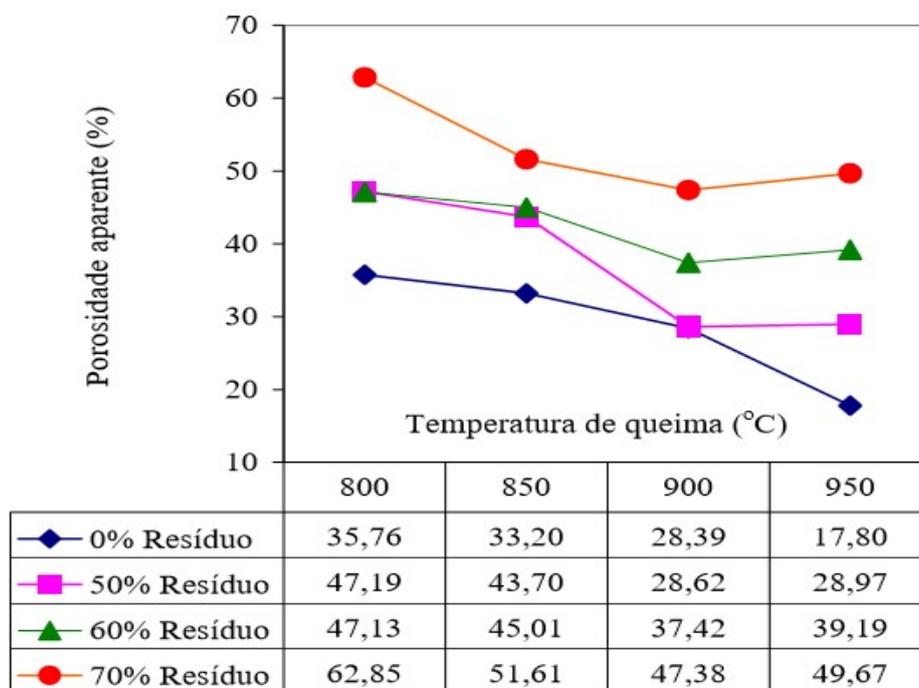


Figura 4.29- Porosidade aparente em função das temperaturas de queima.

Silva (2002) estudou o aproveitamento de resíduo da fabricação de sulfato de alumínio líquido na produção de blocos cerâmicos com incorporações de 10% em massa do resíduo em quatro temperaturas distintas 800, 900, 1000 e 1100 °C e os resultados se mostraram satisfatórios.

Na tabela 4.10 consta os resultados mencionados nas quatro temperaturas distintas.

Tabela 4.10- Características das cerâmicas após a queima.

Ensaio	Temperatura	Argila	Mistura
Contração Linear (%)	800°C	0,0	0,0
	900°C	0,4	0,3
	1000°C	1,1	1,5
	1100°C	4,9	5,2
Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)	800°C	5,68	6,01
	900°C	13,75	11,41
	1000°C	16,35	12,97
	1100°C	22,18	18,61
Absorção de Água (%)	800°C	13,5	15,4
	900°C	13,0	15,1
	1000°C	11,3	13,2
	1100°C	4,6	6,5
Porosidade Aparente (%)	800°C	26,0	29,0
	900°C	25,4	28,6
	1000°C	22,7	25,8
	1100°C	10,4	14,3
Massa Específica Aparente (g/cm ³)	800°C	1,93	1,88
	900°C	1,95	1,89
	1000°C	2,00	1,95
	1100°C	2,26	2,19

CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS:

Neste capítulo estão descritos os materiais e a metodologia que foram utilizados nesse trabalho. O fluxograma da Figura 5.1 descreve as sequências experimentais do trabalho.

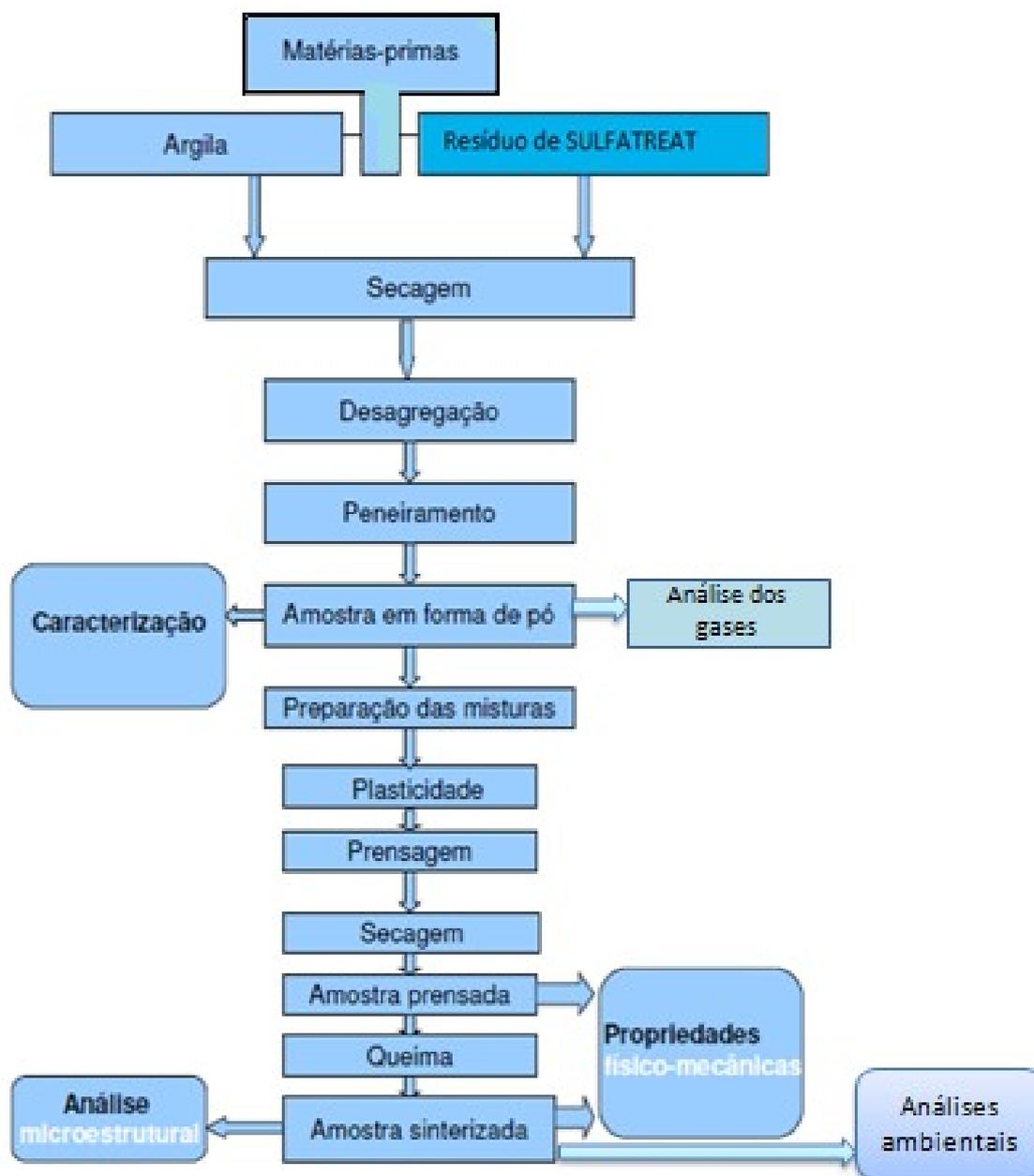


Figura 5.1- Fluxograma das etapas experimentais.

5.1- Procedimento experimental

Os materiais utilizados no desenvolver do trabalho foram: o resíduo sólido ferroso proveniente do tratamento de Sulfatreat triturado em moinho de bolas Gardelin, peneirados em peneira de 42 mesh e uma argila caulínica, utilizada na fabricação de tijolos e telhas, proveniente de uma cerâmica do município de Campos dos Goytacazes, no estado do Rio de Janeiro (ASTM, 2001).

A figura 5.2 mostra o resíduo de sulfatreat em sua forma original, nele observamos partículas menores que 0,1mm até partículas com 0,5mm.

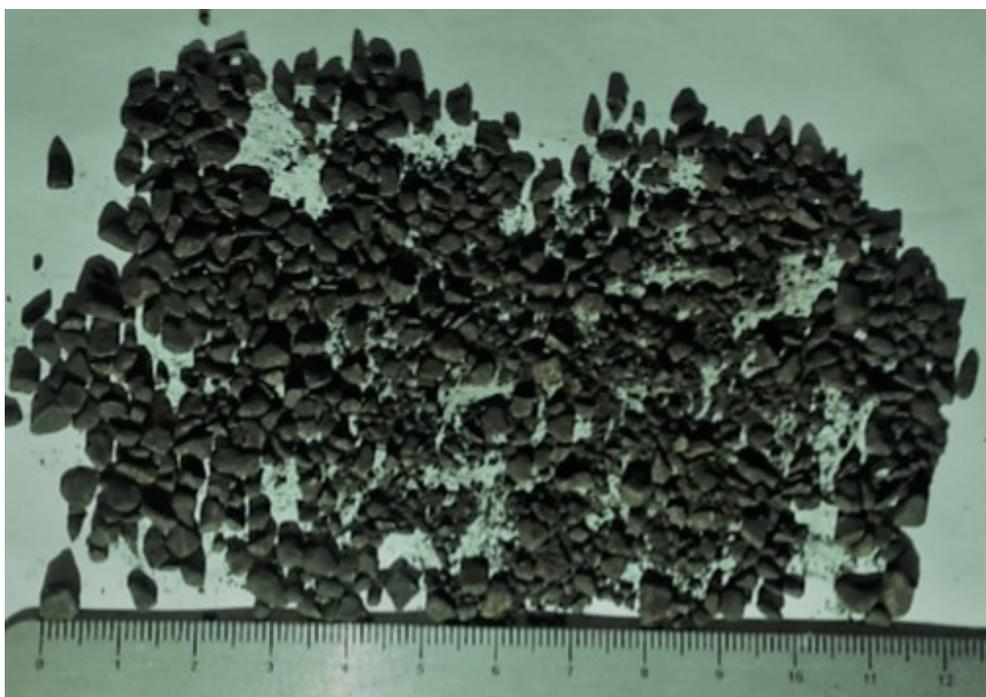


Figura 5.2- Resíduo de sulfatreat em sua forma original.

O resíduo sólido do tratamento de Sulfatreat e a argila de Campos dos Goytacazes foram caracterizados em suas composições: mineralógica, química, física e morfológica. A identificação qualitativa das fases foi realizada pelo difratômetro de raios-X, a composição química foi realizada por fluorescência de raios-X. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada por peneiramento e pelo método de sedimentação, de acordo com a norma NBR

7181-4 (1984). O comportamento de queima foi avaliado por ATD/TG e DSC com termogravimetria (DSC/TG).

Trinta e cinco corpos de prova cerâmicos retangulares (100 X 50 X 5,5 mm) foram preparados com incorporações de até 10% com o resíduo de sulfatreat triturado. As amostras foram obtidas por prensagem uniaxial com pressão de 35 MPa, secos em estufa a 110°C por 24h e queimados entre 850-1050°C em forno. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min com uma hora na temperatura máxima. O resfriamento ocorreu de forma natural após o desligamento do forno.

Foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas de interesse para a cerâmica vermelha, tais como plasticidade, densidade, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão, porosidade além de testes de solubilização, lixiviação e análises dos gases de queima da cerâmica incorporada.

A plasticidade das composições foi avaliada pelos limites de Atterberg. A absorção de água das cerâmicas queimadas foi realizada de acordo com a norma ASTM C373-72. Os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C durante 24h, sendo resfriados em dessecador e suas massas medidas. Em seguida colocados em recipiente com água destilada e mantidas em água efervescente por 2 horas e resfriados naturalmente, ainda imersos em água. Posteriormente, os mesmos foram retirados da água, e a massa de cada peça medida.

A retração linear foi medida após a queima dos corpos cerâmicos, através do paquímetro Mitutoyo com precisão de $\pm 0,01\text{mm}$, de acordo com a norma ABNT-MB-305, utilizando paquímetro de resolução de 0,01 mm.

A tensão de ruptura à flexão de 3 pontos dos corpos de prova foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77, utilizando uma máquina universal de ensaios da marca INSTRON.

A microestrutura das cerâmicas queimadas foi avaliada por difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e porosidade aparente.

5.2- Caracterização das matérias-primas

5.2.1- Caracterização química

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

5.2.2- Caracterização mineralógica

A determinação da composição mineralógica das matérias-primas foi realizada por meio de análises de DRX, ATD/TG e DSC/TG. Para amostras utilizadas em forma de pó foram feitas análises de DRX em um difratômetro de marca SEIFERT, modelo URD 65, operando com radiação de Cu-K α , variando de 10° a 100°, para identificar os argilominerais e minerais presentes tanto na argila, quanto no resíduo de sulfatreat, os resultados obtidos foram comparados com padrões tabelados pelo JCPDS (Joint Comitle of Powder Diffraction Standards).

Para a análise termogravimétrica (ATD/TG) da argila de Campos dos Goytacazes realizada num módulo de análise simultâneo com um equipamento modelo SDT2960 da T.A. Instrumentos e uma taxa de aquecimento empregada de 10°C/min com atmosfera de ar e temperatura máxima de 1100 °C. Para o resíduo de sulfatreat foi utilizado um calorímetro diferencial exploratório/termogravimétrico (DSC/TG) da marca NETZSCH- STA449- F3 com uma taxa de aquecimento empregada de 10°C/min, variando de 0°C até 1200°C.

5.2.3- Caracterização morfológica

A microestrutura dos particulados e das peças cerâmicas foi avaliada por microscopia ótica (MO) modelo: Tecnival, com uma câmera fotográfica digital acoplada, microscópio confocal Olympus, modelo CGA e por microscopia eletrônica de varredura (MEV): modelo: TM3030 Plus, HITACHI. O particulado foi fixado em moedas por meio de uma fita, passando posteriormente por um processo de metalização para ser introduzido no microscópio. Foi também obtido imagem do resíduo de sulfatreat calcinado.

5.2.4- Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partícula foi realizada pelo método combinado de peneiramento via úmida e sedimentação, de acordo com a norma ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984). O procedimento consiste basicamente na classificação do tamanho das partículas que ficam retidas na peneira de 10 mesh (2mm), por meio de um conjunto de peneiras (peneiramento grosso). As partículas com diâmetro menor que 2mm, que passam na peneira de 10 mesh, foram classificadas através de uma combinação de peneiramento usando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200 mesh (peneiramento fino) e sedimentação.

A técnica de sedimentação foi realizada com a dispersão de 70g da amostra em 125mL de água com adição de 5,71g de hexametáfosfato de sódio e 1g de carbonato de sódio. A solução foi agitada durante 15 minutos e colocada em tubos de teste. O diâmetro esférico equivalente das partículas da amostra foi calculado através da lei de Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e da viscosidade do fluido.

5.3- Preparo das formulações e dos corpos de prova

Foram preparadas sete formulações utilizando uma massa argilosa sem adição (0%) e com incorporações de 2.5, 5, 7.5 e 10% de resíduo de sulfatreat apresentados na tabela 5.1. As formulações foram homogeneizadas a seco em

um moinho de bolas Gardelin, modelo 1A, por 30 min e umedecidas em 8% por meio de spray de água. Os corpos de provas foram obtidos por meio de prensagem uniaxial de aproximadamente 35 MPa em uma matriz retangular com dimensões de 100x 50x 6mm aproximadamente. Posteriormente, os corpos foram secos em estufa (110 °C por 24 h).

Tabela 5.1- Formulação da massa cerâmica (% m/m)

Argila	Resíduo
100	0,0
97,5	2,5
95	5,0
92,5	7,5
90	10,0

A sinterização foi realizada em temperaturas de 850, 950 e 1050°C em forno tipo mufla com microprocessador, sendo que os corpos de prova foram mantidos na temperatura final de queima por 2 h. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 2°C/min, similar às condições da indústria e o resfriamento de forma natural com o desligamento do forno. A porosidade das peças foi calculada pelo método gravimétrico de porosidade aparente.

5.4- Plasticidade

A plasticidade foi determinada de acordo com as normas ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984a) e NBR-6454 9ABNT (1984b), através da determinação dos limites de Atteberg.

$$\boxed{IP = LL - LP} \quad (1)$$

O limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % de massa da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa pode ser moldada na forma desejável. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % da massa da pasta seca a 110°C, na qual indica a umidade na qual a massa não tem mais suficiente consistência para ser moldável. O índice de plasticidade corresponde à diferença entre o LL e o LP.

Para se determinar o LL é necessário à utilização de um dispositivo chamado de aparelho de Casagrande, que consiste de uma concha e uma manivela, que é girada à velocidade de 2 rotações por segundo, fazendo a concha cair continuamente da altura padrão de 10mm. A argila é colocada entre o sulco da concha e posteriormente é dado golpes na manivela. Após este processo, deve-se traçar um gráfico teor de umidade com número de golpes. O valor do limite de liquidez (LL) é encontrado para 25 golpes. O aparelho utilizado para determinar (LL) e (LP) é visto na figura 5.3.



Figura 5.3- Aparelho de Casagrande.

5.5- Propriedades tecnológicas

5.5.1- Massa específica aparente

Para determinação da massa específica aparente das peças secas e queimadas, foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). As medidas de comprimento foram realizadas com um auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução 0,01mm), as

massas determinadas por meio de uma balança digital (precisão de 0,01g). Conhecendo-se as medidas calcula-se a densidade aparente do seguinte modo:

$$\rho = m/v \quad (2)$$

Onde ρ é a densidade aparente da peça seca ou queimada (g/cm^3), m é a massa (g) e V o volume (cm^3) dos corpos de prova queimados.

5.5.2- Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (s) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977a) com o auxílio de uma máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 5582, observado na figura 5.4. Utilizou-se uma velocidade de aplicação da carga de 0,1mm/min e largura entre cutelos de 80 mm. A tensão foi calculada pela expressão:

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

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão, em MPa; P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, em Newton; L é a distância entre os cutelos de apoio, em mm; b é a largura do corpo de prova, em mm; d é a espessura do corpo de prova, em mm (3).



Figura 5.4- Ensaio de tensão de ruptura à flexão.

5.5.4- Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma NBR 15270-1 (ABNT, 2005). A massa dos corpos foi medida antes de sua colocação em água destilada, que mantidos fervendo por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida após a retirada a água superficial de cada peça, registrando-se novamente a massa. A absorção de água (AA) é dada pela seguinte equação:

$$AA = (m_u - m_s) / m_s \quad (4)$$

Onde m_u e m_s são as massas (g) das peças saturadas em água e seca, respectivamente.

5.5.5- Retração linear

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

$$R_L (\%) = (L_s - L_q) \cdot 100 / L_s \quad (5)$$

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

5.5.6- Porosidade aparente

Segundo o Princípio de Arquimedes, um determinado corpo de massa (m), submerso, total ou parcialmente num fluido de densidade (ρ), sofre a ação de uma força dirigida de baixo para cima (contrária à força gravitacional) denominada empuxo (E), cuja intensidade é igual ao peso da massa de fluido deslocado pelo corpo (quando tanto o corpo quanto o fluido estiverem em equilíbrio estático).

O empuxo (E), dado pela equação 6 e ilustrado na figura 5.5, não depende do material constituinte do corpo submerso, mas somente do seu volume (V) submerso e da densidade (ρ) do fluido que o recebe.

$$E = \rho \cdot g \cdot V \quad (6)$$

Sendo, g a intensidade da aceleração da gravidade local.

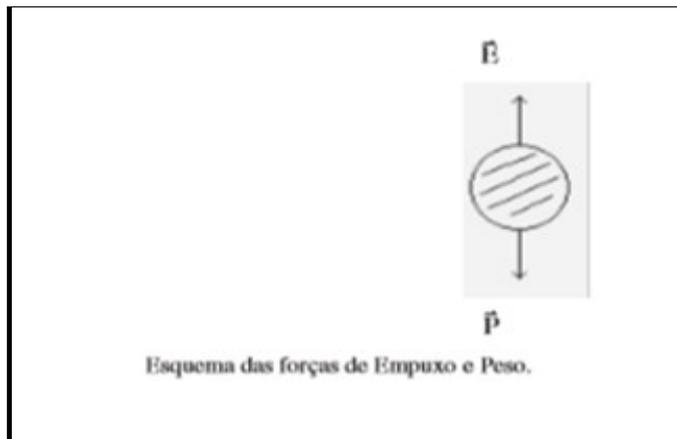


Figura 5.5- Esquema de forças de empuxo e peso.

A força peso efetiva ou peso imerso (P_i) experimentado por um corpo submerso é a diferença de seu peso seco (P_s) pelo empuxo (E), como mostra a equação 7.

Observe que P_i pode ser positivo ou negativo, indicando que o tal corpo irá submergir ou flutuar, respectivamente.

$$P_i = P_s - E \quad (7)$$

Como $P = m \cdot g$, substituindo os termos e considerando apenas os módulos dos vetores envolvidos, tem-se:

$$m_i \cdot g = m_s \cdot g - \rho \cdot g \cdot V \quad (8)$$

Como g se anula e $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ (para água destilada):

$$V = m_s - m_i \quad (9)$$

Se o corpo em questão apresentar alguma porosidade, estas equações (6 a 8) deverão levar em consideração a diferença de peso oriundo dos poros. Isto é obtido pela fervura do corpo no líquido para que o ar dos poros seja substituído pela água. Uma pesagem úmida (P_u) deste corpo irá fornecer, então, o peso seco do corpo mais o peso da água ($P_{\text{água}}$) contida nos poros, dado pela equação 10.

$$P_u = P_s + P_{\text{água}} \quad (10)$$

Substituindo o peso seco pelo peso úmido, na equação 8, tem-se:

$$m_i \cdot g = m_u \cdot g - \rho \cdot g \cdot V \quad (11)$$

logo,

$$V = m_u - m_i \quad (12)$$

A porosidade aparente (PA) determina o percentual volumétrico de poros abertos presentes na amostra. Sua medição é feita pelo método gravimétrico, segundo expressão:

$$PA = (P_u - P_a / P_u - P_i) \times 100 \quad (13)$$

Onde P_i é o peso da amostra quando imersa em água. P_a é o peso da amostra seca e P_u é o peso da amostra úmida.

A figura 5.6 mostra o procedimento experimental onde foram realizados os ensaios de porosidade aparente, pelo método de empuxo.

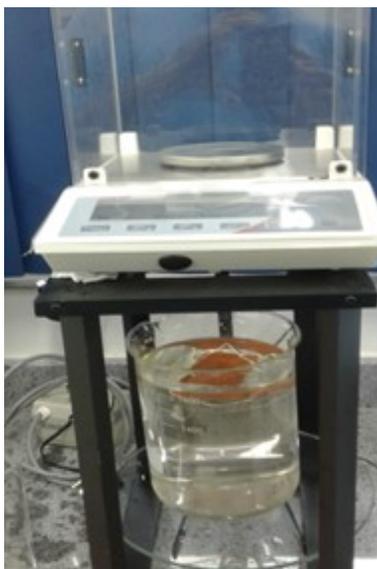


Figura 5.6- Ensaio de porosidade aparente em corpo de prova.

5.6- Análises microestruturais

5.6.1- Microscopia ótica (MO)

Para a microscopia ótica as peças foram cortadas com disco diamantado e suas superfícies foram lixadas com lixa 1200, apropriada para superfícies molhadas. Depois do preparo as amostras foram secas e levadas ao microscópio ótico modelo Tecnival, com uma câmera fotográfica digital acoplada e microscópio confocal Olympus, modelo CGA.

5.6.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises de MEV, os corpos cerâmicos foram cortados com disco diamantado, em secções de aproximadamente 5mm de espessura, e os mesmos foram colados por meio de uma fita em uma moeda lixada, ambos passaram por um processo de metalização e levadas ao interior do microscópio modelo: TM3030 Plus, HITACHI.

5.7- Análise de gás por cromatografia gasosa e quimiluminescência

A cromatografia gasosa é um método de separação de componentes voláteis. É uma técnica de fracionamento altamente eficiente e amplamente utilizada na determinação de componentes presentes em uma amostra (Collins *et al.*, 2006).

Na cromatografia gasosa convencional, uma pequena quantidade (1 a 5 microlitros) de amostras líquidas é injetada por uma seringa em uma porta de injeção aquecida na qual o líquido é vaporizado. Um gás de arraste inerte (hélio, nitrogênio ou hidrogênio) transporta a amostra vaporizada através de uma coluna, na qual é realizada a separação. Finalmente, o fluxo de gás contendo os compostos separados chega ao detector. O sinal do detector é monitorado constantemente por um dispositivo de gravação que detecta os componentes em função do tempo transcorrido, resultando em picos individuais em forma de curva gaussiana, observado na figura 5.7.

No que diz respeito ao detector, sua resposta deve ser relacionada à massa ou ao volume dos componentes da amostra. Os dois detectores mais comumente utilizados são o detector por condutividade térmica e o detector por ionização em chama (Peaden, 1994).

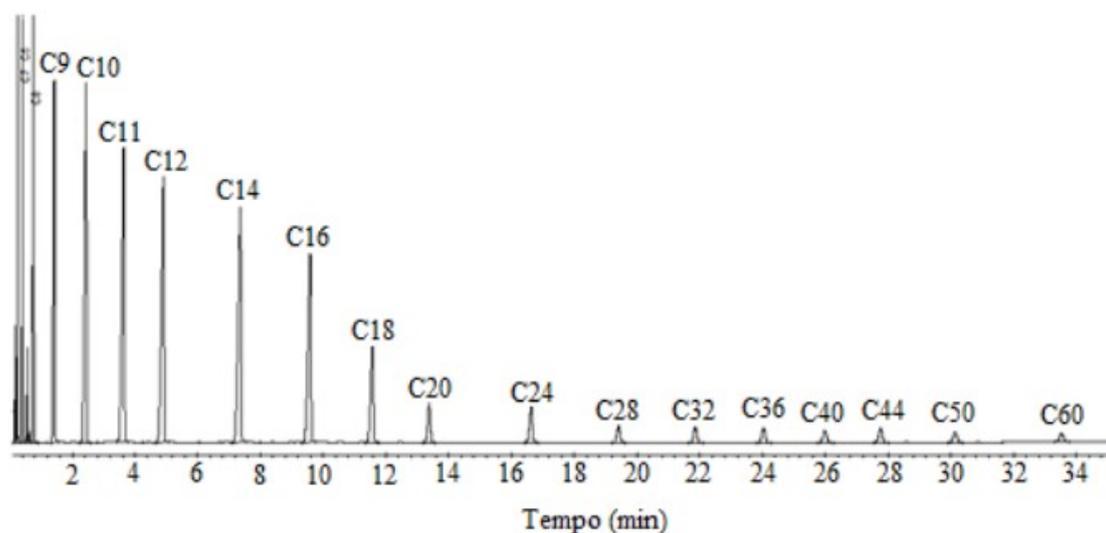


Figura 5.7- Cromatograma de padrão de calibração com mistura de parafinas até n-C60 (Peaden, 1994).

Na figura 5.8 é observado um cromatógrafo a gás modelo HP6890N utilizado para determinar os componentes presentes na queima do resíduo.



Figura 5.8- Cromatógrafo a gás da Agilent HP6890N.

A quimiluminescência é um método de detecção de compostos de enxofre a partir da emissão de luz proveniente da reação com o ozônio em câmara de combustão. Os resultados obtidos estão na forma de picos de cromatogramas, com os seus respectivos tempos de retenção e área dos picos (ASTM D5504).

Na figura 5.9 podemos observar um Antek Agilent modelo HP 6890 GC utilizado para determinar os compostos de enxofre presentes na queima do resíduo.



Figura 5.9- Antek Agilent modelo HP 6890 GC.

Na figura 5.10 é observado o procedimento prático da coleta dos gases de queima das cerâmicas, sendo feitas nas temperaturas de queima com patamares em 100, 300, 600 e 850°C, com o tempo de coleta de 5 segundos em cada patamar, vazão de 50mL/s, em um forno de 1,8L e coleta em sacola de amostragem, utilizando uma bomba de vácuo.



Figura 5.10- Procedimento prático da coleta dos gases de queima das peças cerâmicas.

5.8- Análise ambiental

Para os ensaios de massa bruta, lixiviação e de solubilização, parâmetros inorgânicos, dos blocos de vedação queimados foram seguidos a determinação das normas técnicas (ABNT, 1987; Brasil, 2002; Environmental Protection Agency, 2008). Foram utilizadas duas amostras: corpos de provas sem resíduo e incorporados com 10% em peso do resíduo. O ensaio de massa bruta (Environmental Protection Agency, 2008) consiste na determinação da concentração de metais em sedimentos e em resíduos sólidos. Os metais ligados à matéria orgânica e presentes em forma de sais, adsorvidos ou na forma de precipitados, foram oxidados através de soluções ácidas. As amostras foram vaporizadas, em seguida diluídas para análise em espectrofotometria de absorção atômica.

CAPÍTULO 6– RESULTADOS

6.1- Composição mineralógica

As figuras 6.1 e 6.2 apresentam os difratogramas de raios-X (DRX) das massas: cerâmica e do resíduo de sulfatreat, respectivamente. Observa-se na figura 6.1 que a massa cerâmica apresenta picos de difração predominantes correspondentes da caulinita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do quartzo - SiO_2 . Outros minerais identificados são a montmorilonita - $(\text{Al}_{1,67} \cdot \text{Na}_{0,33} \cdot \text{Mg}_{0,33}) \cdot (\text{SiO}_5)_2(\text{OH})_2$, gibsita- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, goetita $\text{FeO}(\text{OH})$, rutilo (TiO_2) e mica muscovita - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A caulinita e a montmorilonita são os minerais responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade da argila em mistura com água. As argilas caulíníficas apresentam um comportamento de queima refratário. O quartzo se constitui na principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A micamuscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a micamuscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. A montmorilonita é um argilomineral que apresenta uma grande tendência de rehidratação, o que pode acarretar problemas de processamento.

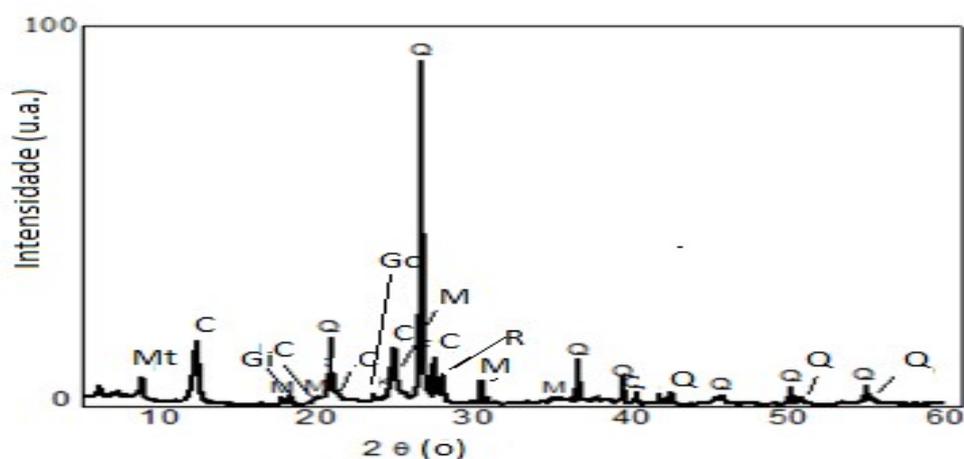


Figura 6.1- Difratograma de raios-X da massa cerâmica. C = caulinita; Gi = gibsita; M = mica muscovita; Q = quartzo, Mt = montmorilonita, R = rutilo e Go = goetita.

Pode-se observar na figura 6.2, correspondente ao DRX do resíduo, picos de quartzo, hematita - Fe_2O_3 , mica muscovita e montmorilonita. Estes resultados estão de acordo com a composição mineralógica encontrada na ficha de registro do fabricante do sulfatreat apresentado anteriormente. O quartzo está presente em grande quantidade em mistura com a montmorilonita. A composição mineralógica do resíduo o caracteriza como um material pouco plástico. Entretanto, a inércia do resíduo durante a queima ocorre desde que o óxido de ferro se mantenha como Fe^{3+} , pois sua redução pode acarretar a aparição de um defeito denominado de coração negro. Além disso, o óxido ferroso atua como fundente, reagindo com a sílica para formar a faialita, composto que forma fase amorfa, vítrea, muito fluida. O vidro formado pode impermeabilizar a peça impedindo a saída de gases. Isto pode acarretar o inchamento da peça com redução da resistência mecânica.

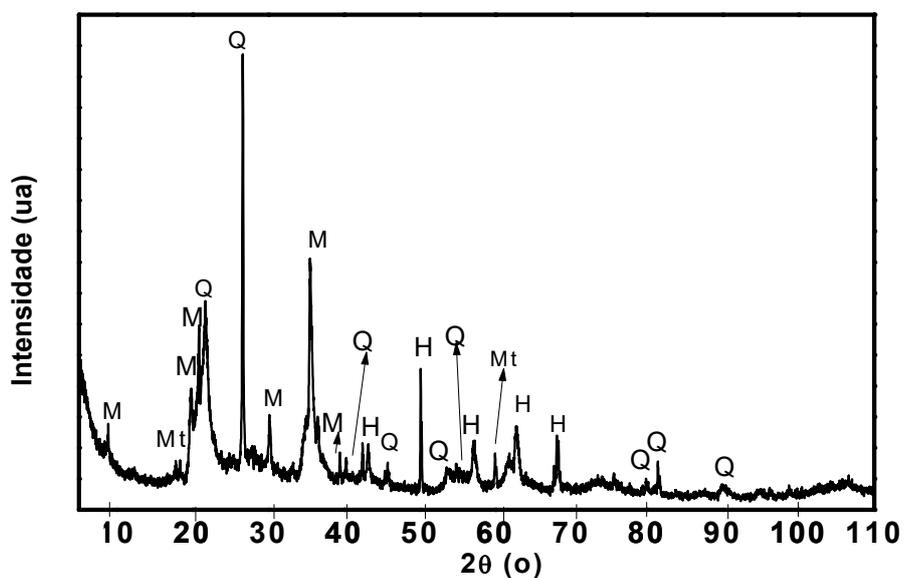


Figura 6.2- Difratograma de raios-X do resíduo de sulfatreat. M=mica muscovita; Q = quartzo, Mt = montmorilonita e H = hematita.

6.2- Comportamento térmico das matérias-primas

A figura 6.3 apresenta o comportamento térmico de uma argila do município de Campos dos Goytacazes-RJ investigada por meio de ATD/TG/DTG. A figura mostra um pequeno pico endotérmico na temperatura de 48,8°C, este pico está associado à perda de umidade higroscópica. Outro pico endotérmico é observado na temperatura de 263,1°C podendo ser atribuído a desidratação da gibsitita, bem como a goetita (Monteiro e Vieira, 2002). A desidroxilação da caulinita ocorre na temperatura de 486,0° C. Finalmente a 926°C, observa-se a ocorrência de um pequeno pico endotérmico, seguido de um pico exotérmico. Este comportamento está associado à formação de novas fases, tais como mulita ortorrômbica, espinélio de aluminossilicato e sílica amorfa, a partir da decomposição da metacaulinita e da desidratação da mica muscovita que ocorre a 800°C (Barba *et al.*, 1997). Desconsiderando a perda de massa associada à umidade higroscópica, a massa cerâmica argilosa apresenta uma perda de massa total de 11,3%. Desse total 8,5%, ou seja, aproximadamente 75%, correspondem à perda de água de constituição da caulinita. Isto pode ser também associado à perda ao fogo após sinterização.

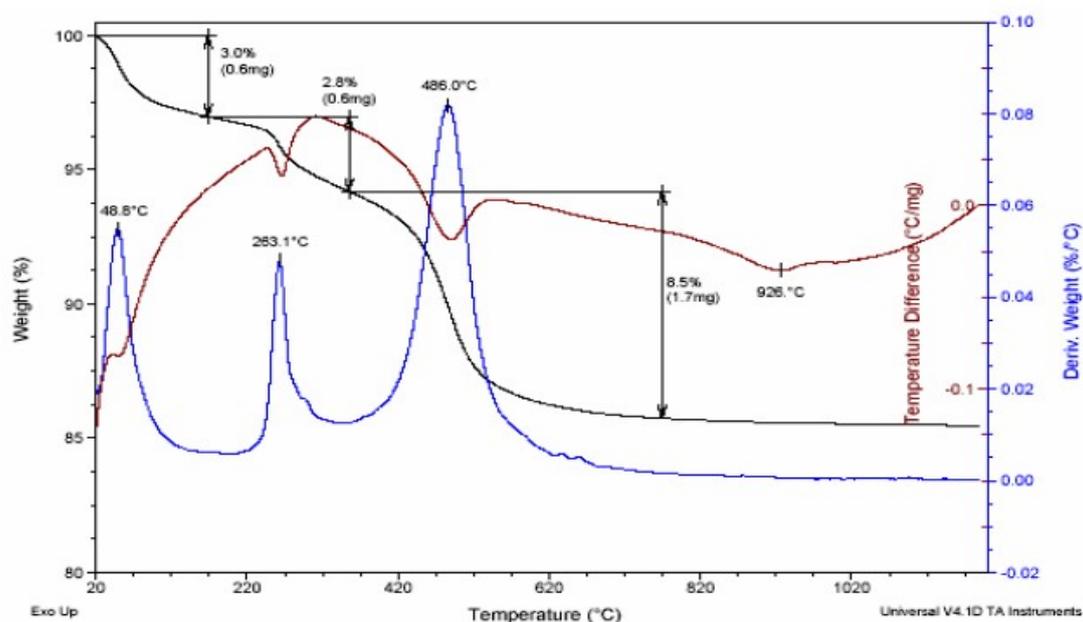


Figura 6.3- Gráfico ATD/TG/DTG da argila do município de Campos dos Goytacazes- RJ.

A figura 6.4 apresenta o comportamento térmico do resíduo de sulfatreat investigado por meio de DSC/TG. Nas curvas de DSC da amostra observam-se as seguintes transformações térmicas: um pico endotérmico com temperatura próxima a 50°C com 0,8% de perda de massa e outro com temperatura próxima de 295°C e perda de massa de 1,7%, característicos da presença de água livre e da água adsorvida no interior das partículas. A profundidade e a área deste pico são proporcionais à capacidade de adsorção de água da montmorilonita, servindo também, como parâmetro para classificar se a mesma é cálcica ou sódica, quanto maior o conteúdo de água da esmectita mais largo e profundo será este pico (Wu, 2005). Outro pico endotérmico na faixa de temperaturas entre 620 a 800°C com perda de massa de 1,3% foi observado, relacionado à desidroxilação da montmorilonita no resíduo.

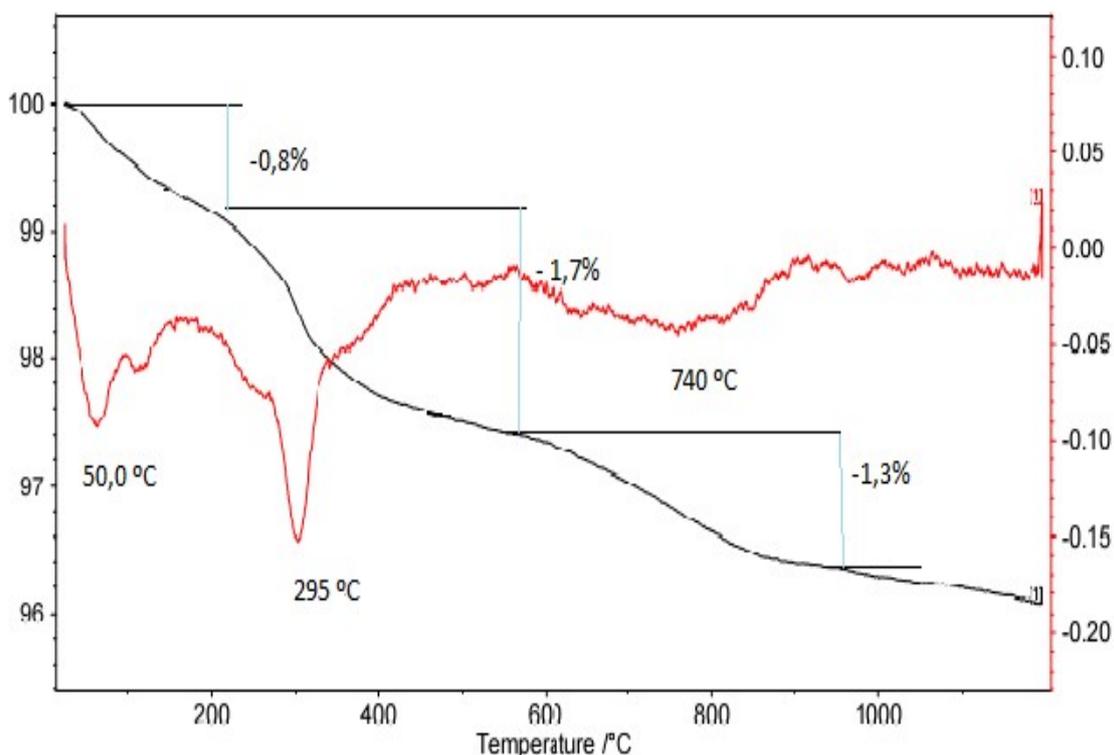


Figura 6.4- Gráfico DSC/TG do resíduo de sulfatreat.

6.3- Composição química

A Tabela 6.1 apresenta as composições químicas da argila do município de Campos e do resíduo de sulfatreat. Pode-se observar que a massa cerâmica é predominantemente constituída por SiO_2 e Al_2O_3 . Em argilas, a sílica SiO_2 , normalmente apresenta-se tanto na forma livre, como quartzo, quanto na forma combinada com a alumina, Al_2O_3 , para formar os aluminossilicatos. Por sua vez, a alumina, Al_2O_3 , quase na sua totalidade, encontra-se formando a estrutura dos aluminossilicatos como a caulinita e minerais micáceos. Cabe ressaltar, entretanto, que na massa cerâmica foi observada por DRX, figura 6.1, a presença de gibsita - $\text{Al}_2(\text{OH})_3$. Com isso, nem toda a alumina presente estaria associada aos aluminossilicatos.

Observa-se na Tabela 6.1 que o teor de Fe_2O_3 da massa cerâmica é de 6,00%. Este óxido é o responsável pela coloração avermelhada da cerâmica. Os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) presentes em argilas normalmente estão associados a carbonatos como calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) e dolomita $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. Observa-se que os teores de óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) para a massa cerâmica são baixos. Portanto, isto comprova a ausência de carbonatos nas argilas estudadas.

O teor de K_2O da massa cerâmica é de 1,24%. Este percentual é relativamente baixo e típico de argilas caulíníticas. Nas argilas, os óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O) encontram-se formando compostos como os feldspatos e a mica.

A composição química do resíduo de sulfatreat na Tabela 6.1 mostra valores relativamente altos de óxido de ferro e de sílica. De acordo com a figura 6.2, o ferro encontra-se na forma de óxido (hematita). O alto teor de SiO_2 de 34,71% está associado predominantemente às partículas de quartzo e argilominerais presentes, como montmorilonita e mica. Os óxidos de sódio e potássio estão associados aos argilominerais presentes. Os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) presentes em argilas normalmente estão associados a carbonatos como calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) e dolomita $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. Os demais elementos 6,26% da composição do resíduo são observados na

tabela 6.1a e podem estar associados à presença de vários elementos metálicos no gás natural, adsorvidos pelo resíduo.

Tabela 6.1-Espectrometria de fluorescência de raios-X (Quantitativa) da argila de Campos e do resíduo de sulfatreat.

Matérias primas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	CuO	ZrO ₂	PF
Resíduo de sulfatreat	34,71	10,90	42,40	-----	0,70	1,35	1,56	0,35	0,31	1,31	0,15	-----	3,80
Argila	50,20	27,88	6,00	1,06	0,24	0,74	1,24	0,01	0,18	-----	-----	0,03	12,42

PF = perda ao fogo

Tabela 6.1a- Espectrometria de absorção atômica (Qualitativa) do resíduo sulfatreat.

Elementos majoritários	Al, Si, Fe
Elementos em pequenos percentuais	Mg, K, Mn
Elementos traços	Na,P, S, Cl, Cs, V, Cr, Ni,Zn, Sr,Zr,Mo, Pb, Ba

6.4- Distribuição de tamanhos de partículas

As figuras 6.5 e 6.6 mostram a distribuição de tamanhos de partículas da massa cerâmica e do resíduo de sulfatreat. Nota-se que a massa cerâmica na figura 6.5 apresenta uma fração de argila de 58,0% em peso associado com tamanho de partícula inferior a 2µm. A fração de silte, partículas com tamanho compreendidos entre 2 e 20µm, de 20,0%. Já a fração de areia, correspondente a partículas maiores que 20 µm é também 22,0%. A elevada fração de argila

confere à massa cerâmica alta plasticidade, o que requer quantidades apreciáveis de água, ao redor de 30% em peso, para conformar as peças por extrusão, que é a técnica utilizada industrialmente. A figura 6.6 mostra a curva de distribuição de tamanhos de partículas para o resíduo de sulfatreat, triturado e peneirado em peneira de 42 mesh. Nota-se que o resíduo apresenta um teor de fração argila de 2,9% em peso associado com tamanho de partícula inferior a $2\mu\text{m}$. A fração de silte, partículas com tamanho compreendidos entre 2 e $20\mu\text{m}$ é de 42,1%. Já a fração de areia, correspondente a partículas maiores que $20\mu\text{m}$ é de 55,0% sendo que desse total 89% aproximadamente corresponde à fração de areia fina com partículas menores que $200\mu\text{m}$. O elevado percentual de silte e areia fina conferem ao resíduo baixa plasticidade, o mesmo podendo atuar como redutor de plasticidade na adição a cerâmica vermelha para a produção de tijolos e telhas.

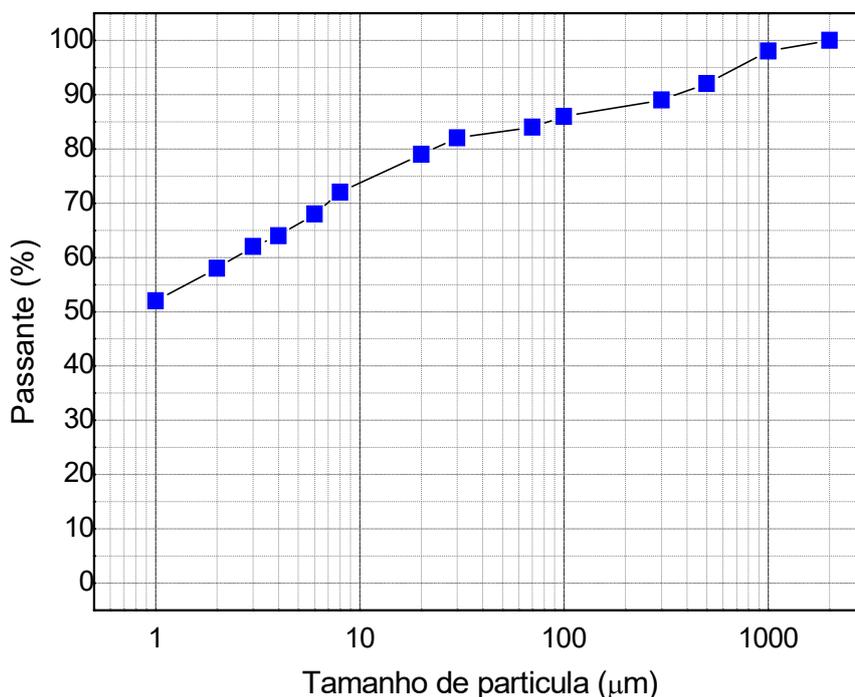


Figura 6.5- Gráfico de distribuição de tamanho de partículas da argila de Campos peneirada em peneira de 42 mesh.

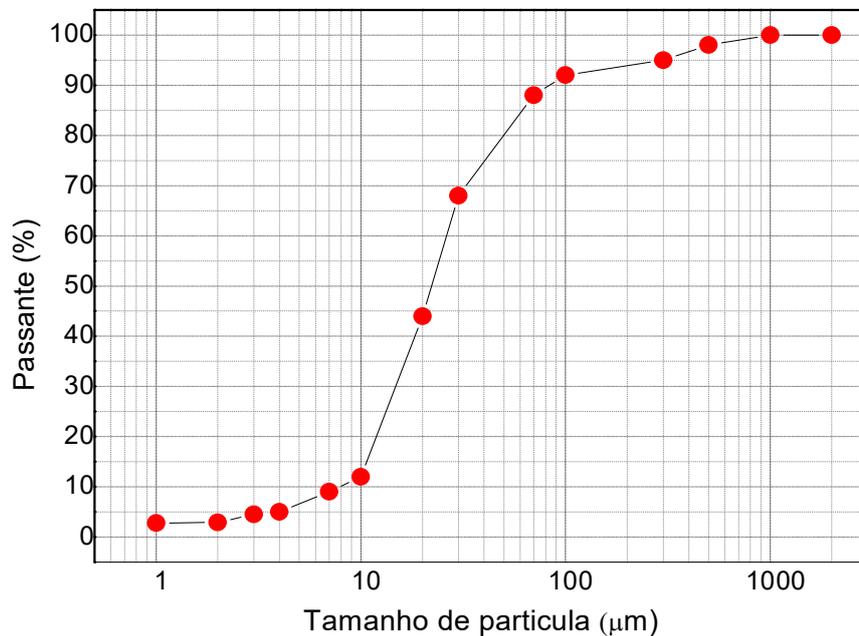


Figura 6.6- Gráfico de tamanho de partículas do resíduo de sulfatreat peneirado em peneira de 42 mesh.

A figura 6.7 mostra as composições **M0R** e **M10R** dentro do diagrama de Winkler (Winkler, 1954). Nele estão delimitadas regiões apropriadas para a fabricação de determinados produtos tais como tijolo maciço, região 1, blocos vazados, região 2, telhas, região 3 e produtos de dificuldade de produção, região 4. Como se pode observar, a massa cerâmica localiza-se próxima das regiões delimitadas, com excessiva quantidade de partícula com tamanho $< 2\text{m}\mu$, associadas, sobretudo, à caulinita. A incorporação de resíduo, na quantidade de 10% em massa, provocou o reposicionamento da massa cerâmica para a região apropriada para a fabricação de telhas. Este resultado é positivo e mostra que a incorporação do resíduo de sulfatreat triturado é apropriado e ajusta a granulometria da massa cerâmica, otimizando a relação de materiais plásticos e não plásticos.

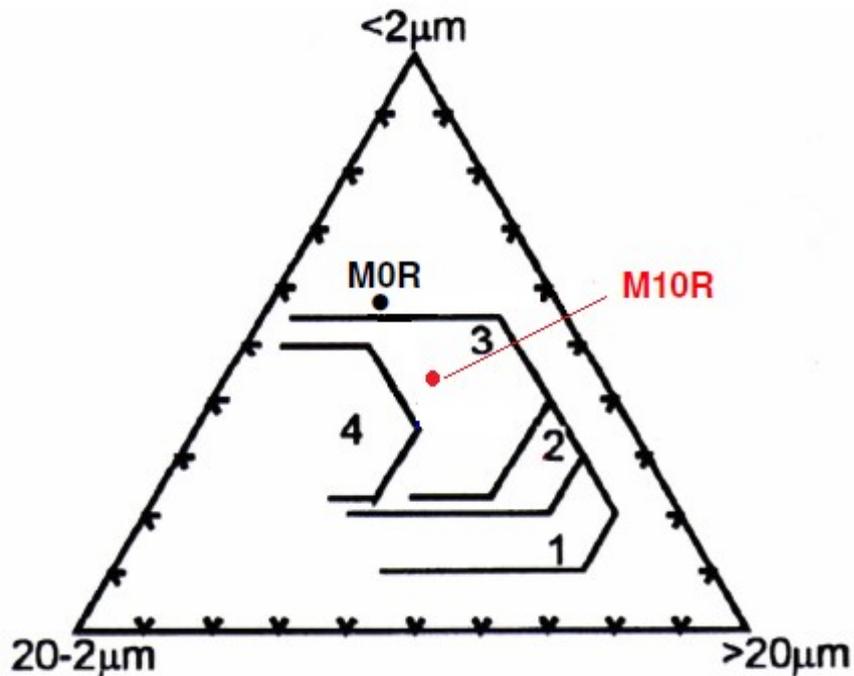


Figura 6.7- Diagrama de Winkler com a localização das composições **M0R** e **M10R**.

6.5- Cromatografia e quimiluminescência dos gases de queima do resíduo

A figura 6.8 mostra a cromatografia gasosa do resíduo de sulfatreat, para a análise foi utilizado 55g do resíduo e queimado até 850°C em forno de 1,8L fechado, com coletas feitas nas temperaturas de 100, 300, 600 e 850°C , por 5 segundos em cada temperatura e vazão de 250 mL em cada coleta. Os gases da combustão foram coletados em uma sacola de amostragem e analisados por um cromatógrafo a gás. Os resultados obtidos indicaram que a composição do gás é o mesmo da composição do ar atmosférico, cujo valor teórico para a sua composição é de 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio e 1% de gás carbônico e outros gases resultados próximos dos valores encontrados no cromatograma que foram: 77,52% de nitrogênio, 22,41% de oxigênio e 0,08% de gás carbônico.

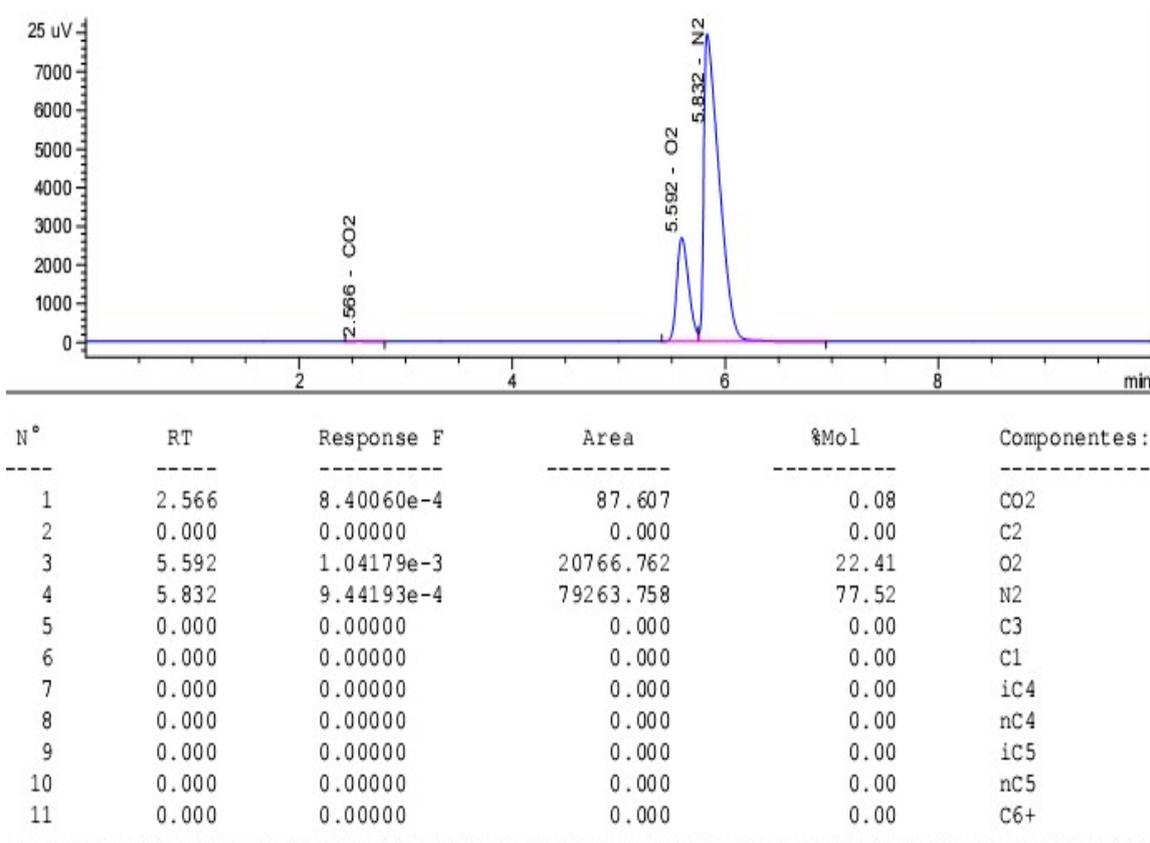


Figura 6.8- Cromatografia gasosa de uma amostra queimada do resíduo de sulfatreat.

A figura 6.9 mostra os resultados obtidos na composição dos gases por quimiluminescência, para a análise foi utilizado 55g do resíduo e queimado até 850⁰C em forno de 1,8L fechado, com coletas feitas nas temperaturas de 100, 300, 600 e 850⁰C, por 5 segundos em cada temperatura e vazão de 250 mL em cada coleta. Os resultados obtidos mostraram que o teor gás sulfídrico obtido na amostra gasosa foi de 0.46 ppmv e multiplicado pelo fator 1,391 do H₂S obtém-se o valor convertido de 0,64 mg/m³ de H₂S e 0,60 mg/m³ de enxofre total, sendo na norma ISO 6326-3 o limite superior de 10mg/m³ de H₂S e na norma ISO 6326-5 o limite superior de 70mg/m³ de enxofre total para uma amostra gasosa. Os teores encontrados são considerados abaixo das normas e da legislação que é no máximo de 2,00 ppmv. Por meio de cálculos estequiométricos foi obtido um valor de 3,36 mg de H₂S/ Kg do resíduo e para um forno de 25 m³ seriam necessários

valores acima de 3,321 ton para chegar ao limite de H₂S da legislação que é de 2,00 ppmv e acima de 7,638 ton de resíduo para chegar ao limite de H₂S de uma amostra gasosa para a norma ISO 6326-3, conversão de valores ASTM D-5504. O H₂S é ligeiramente mais pesado que o ar (28,8 g/mol) e condensa na forma líquida a -62,0 °C, valores acima de 700 ppm com o tempo de exposição de até 2 minutos pode provocar a morte.

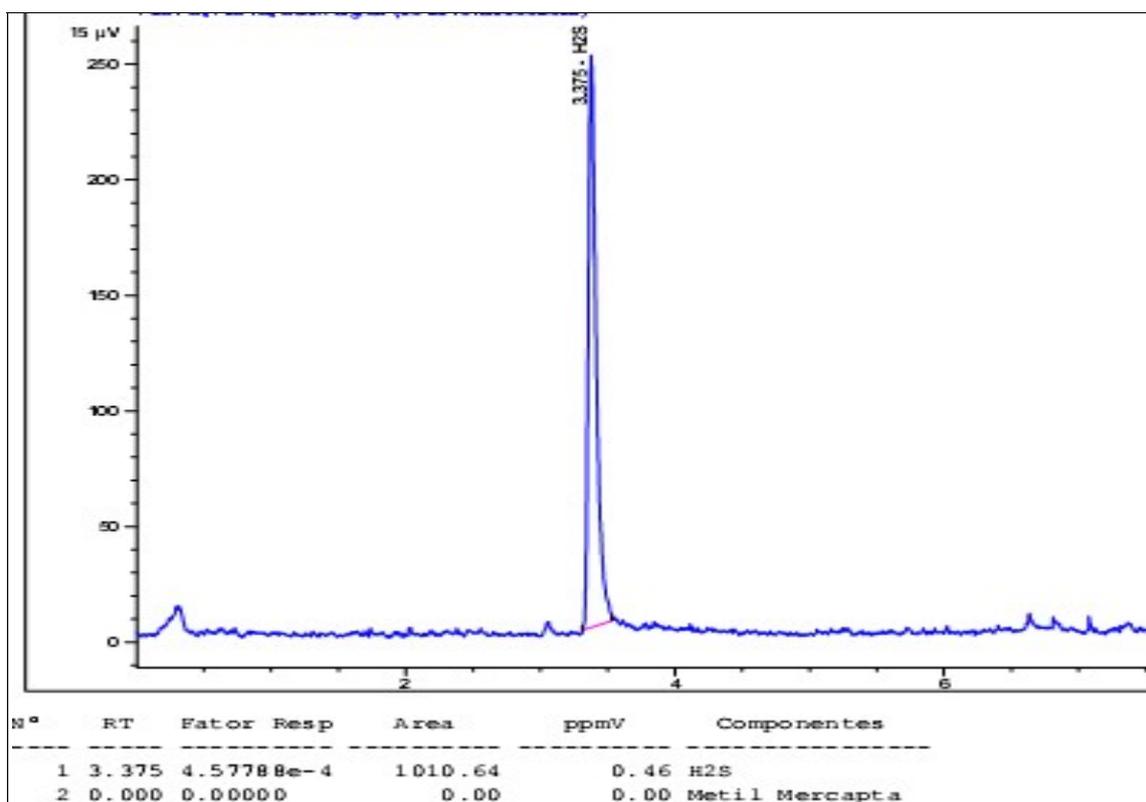


Figura 6.9- Quimiluminescência gasosa de uma amostra queimada do resíduo de sulfatreat.

6.6- Plasticidade

A figura 6.10 apresenta a localização das formulações com 0%, **M0R**, e 10%, **M10R**, de resíduo incorporado na massa argilosa num gráfico com prognóstico elaborado a partir dos limites de plasticidade de Atterberg que delimita regiões de extrusão ótima e aceitável (Marsigli e Dondi, 1997). O limite de plasticidade **LP** indica a quantidade de água mínima necessária para que o estado

de consistência plástica seja alcançado. O limite de liquidez **LL** está associado à quantidade de água em que o material apresenta uma consistência de lama, ultrapassando, portanto, a faixa de consistência plástica. Já o índice de plasticidade **IP** é a diferença entre **LL** e **LP**, indicando a faixa de consistência plástica verificados na tabela 6.2. É possível observar na Figura 6.10, que a massa **MOR** se situa na região de extrusão não aceitável e com a adição de 10% de resíduo ela se ajustou para a região de extrusão aceitável. Observa-se também que ocorreu uma redução do limite de plasticidade bem como do índice de plasticidade da massa argilosa pura, **MOR**, com a incorporação de 10% do resíduo de sulfatreat, confrontados também com os resultados da tabela 6.2. Estes resultados mostram que a incorporação deste resíduo na massa argilosa contribui para otimizar a etapa de conformação.

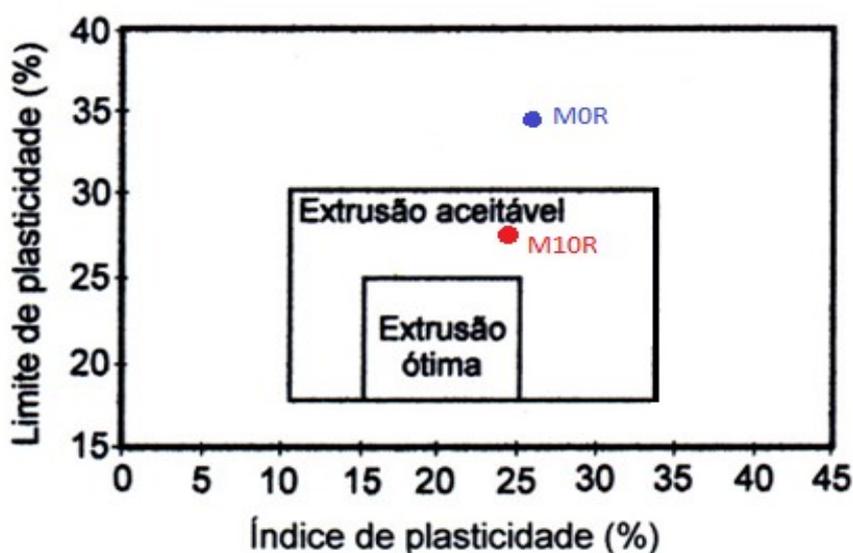


Figura 6.10- Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das formulações.

Tabela 6.2- Limites de Atterberg das massas estudadas.

Massas	Limites de Atterberg (%)		
	LL	LP	IP
MC	61,4	34,4	27,0
MCR	52,5	27,8	24,7

6.7- Propriedades físicas e mecânicas das composições

O valor da densidade real das partículas varia, dependendo da composição mineralógica da mesma. Para a maioria dos solos oscila de 2,65 a 2,85 g/cm³, diminui para solos que contêm elevado teor de matéria orgânica e cresce para solos ricos em óxidos de ferro (Alexandre, 2000).

A densidade real das matérias-primas utilizadas na pesquisa foi de 2,65 e 2,62 g/cm³ para a argila amarela e o resíduo de sulfatreat, respectivamente. O resíduo de sulfatreat se encontra dentro da faixa para materiais argilosos.

A figura 6.11 mostra a densidade aparente das peças secas na temperatura de 100°C e a tabela 6.3 mostra as médias bem como o desvio padrão para cada composição, observa-se que a adição de resíduo não altera a densidade aparente a seco das peças cerâmicas, isto é devido à presença do argilomineral montmorilonita presente no resíduo, o mesmo possui elevada área superficial.

Quanto maior for o valor da densidade melhor será o empacotamento, pois mais próximos ficam seus grãos diminuindo assim os espaços vazios entre eles. Na produção de cerâmica esse empacotamento favorece a sinterização. O resíduo de sulfatreat possui elevada quantidade de quartzo, isso favorece ao empacotamento quando adicionado à argila para produção de cerâmica, porém a elevada quantidade de montmorilonita prejudica o empacotamento.

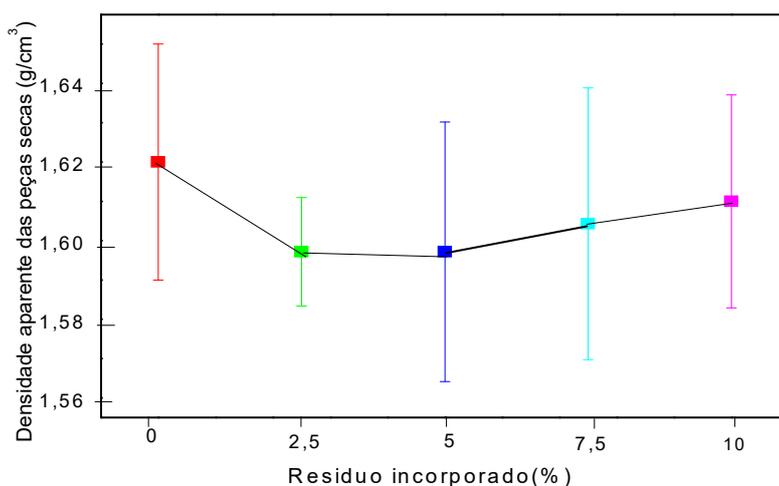


Figura 6.11- Densidade aparente das peças secas em 100°C.

Tabela 6.3- Dados das densidades aparentes das peças secas em 100°C.

Incorporações (%)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Média	1,62	1,60	1,60	1,60	1,61
Desvio Padrão	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03

A figura 6.12 mostra a densidade aparente das peças após a queima nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C e a tabela 6.4 mostra as médias e os desvios padrão das densidades aparentes de todas as composições. Na temperatura de 850°C ocorreu aumento de densidade nas incorporações feitas até 5,0%, após existe uma tendência a queda para a concentração até 10%. Em 950°C o aumento de densidade ocorreu em incorporações de até 7,5% e em 1050°C ocorreu o aumento gradual de densidade em todas as incorporações. Isto foi devido à baixa perda ao fogo e ao resíduo atuar como material de preenchimento nas peças, por possuir elevada quantidade de quartzo e a montmorilonita e sofrer transformações de fases nessas temperaturas diminuindo sua área superficial (Santos,1989).

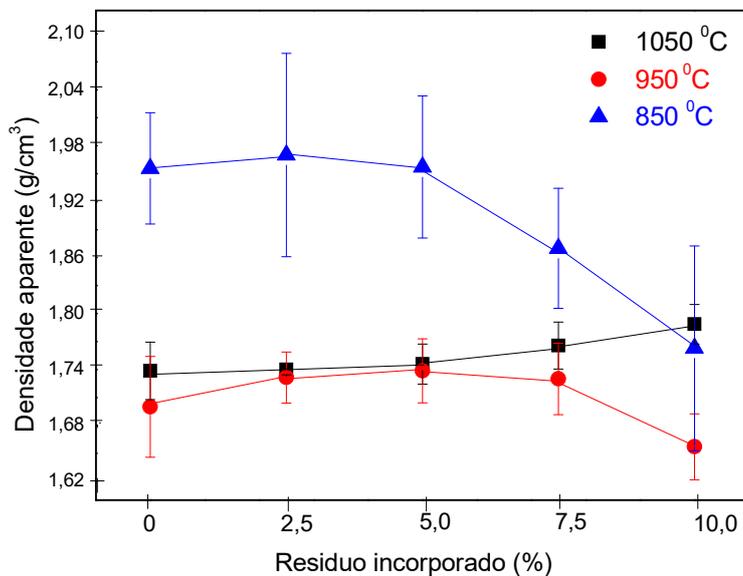


Figura 6.12- Densidade aparente das peças após a queima nas temperaturas de 850°C, 950 °C e 1050°C.

Tabela 6.4- Dados das densidades aparentes das peças após a queima.

	Incorporações (%)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
1050°C	Média	1,74	1,74	1,75	1,77	1,79
	Desvio Padrão	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02
950°C	Média	1,70	1,73	1,74	1,73	1,66
	Desvio Padrão	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03
850°C	Média	1,96	1,97	1,97	1,87	1,76
	Desvio Padrão	0,06	0,11	0,08	0,06	0,13

A figura 6.13 mostra a retração linear das composições em função da temperatura de queima e a tabela 6.5 mostra as médias e desvios padrão de todas as composições. Observa-se que todas as incorporações de resíduo ocorrem diminuição da retração em função da temperatura de queima a 1050°C. Na temperatura de queima de 950°C ocorreu redução na retração nas incorporações até 7,5% e aumentou em incorporações de 10%. Em 850°C ocorreu redução na retração em incorporações até 5,0% como consequência de uma melhor reação de sinterização, depois aumentou consideravelmente para 7,5 e 10% de incorporações. Nota-se que dentre as temperaturas em 850°C, obteve-se os menores valores de retração linear com valores variando entre 0,8 e 1,5%.

Durante a queima, além da sinterização, ocorrem decomposição e transformações de fases, como apresentado na análise térmica e na difração de raios-X. A sinterização tende a fechar os poros do corpo prensado, o que é acompanhado por uma retração. Porém, a extensão desta retração sobre as dimensões da estrutura depende dos efeitos das demais reações. A sinterização, seja por qual mecanismo ela ocorra, tende a diminuir a área superficial do corpo, isto inclui a diminuição de volume dos poros, e como consequência, a estrutura contrai (Babisk, 2015).

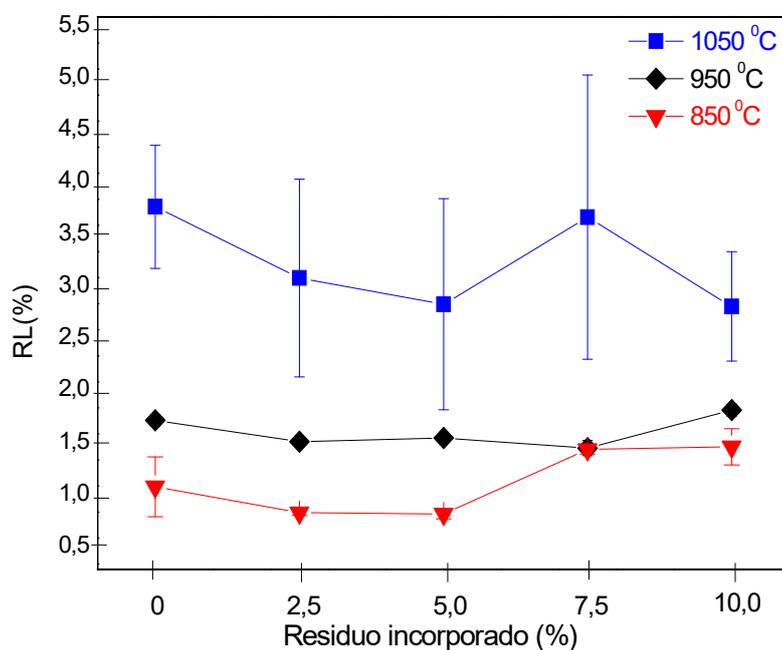


Figura 6.13- Retração linear (RL) das composições em função da temperatura de queima.

Tabela 6.5- Dados das retrações lineares das peças após a queima.

Incorporações (%)		0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
1050°C	Média	3,68	2,99	2,74	3,58	2,72
	Desvio Padrão	0,59	0,95	1,01	1,36	0,52
950°C	Média	1,63	1,42	1,46	1,36	1,73
	Desvio Padrão	0,05	0,03	0,03	0,07	0,05
850°C	Média	0,99	0,74	0,73	1,35	1,38
	Desvio Padrão	0,29	0,03	0,05	0,05	0,17

A figura 6.14 mostra a variação de absorção de água em todas as composições cerâmicas e a tabela 6.6 mostra as médias e desvios padrão de todas as composições, observa-se que na temperatura de 850°C ocorreu uma pequena redução na absorção de água em até 5,0% das amostras com incorporações. Na temperatura de 950°C ocorreu uma redução na absorção de

água em até 7,5% das amostras com incorporações e na temperatura de 1050°C todas as amostras com incorporações sofreram redução na absorção de água. O resíduo investigado atua como material de preenchimento, devido ao elevado teor de frações de silte e areia, além de possuir baixa perda de massa em relação à argila.

A absorção de água é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. A menor absorção de água na peça cerâmica possibilita uma maior durabilidade e resistência ao ambiente ao qual o material é exposto.

Na temperatura de 850°C todas as incorporações ficaram acima do limite de absorção de água que é de 22% para tijolos maciços, sendo que as incorporações com 2,5 e 5% reduziram um pouco o valor de absorção de água até próximo ao limite de 22%.

Observa-se que as cerâmicas sinterizadas a 950°C e 1050°C situaram-se abaixo do limite superior de 22% de absorção de água e acima do limite inferior de 8%, ambos estabelecidos pela norma NBR 15270 (2005).

Os resultados médios de absorção de água para telhas cerâmicas na temperatura de 950°C nas composições de 2,5, 5 e 7,5% e todas as composições na temperatura de 1050°C possuem valores inferiores a 20% segundo a NBR15310 (2009) e todas as incorporações são inferiores a cerâmica pura, indicando que a incorporação de resíduo foi benéfica até 10% e que o mesmo atua como material de enchimento e facilita um maior empacotamento de partículas reduzindo com isso a absorção de água.

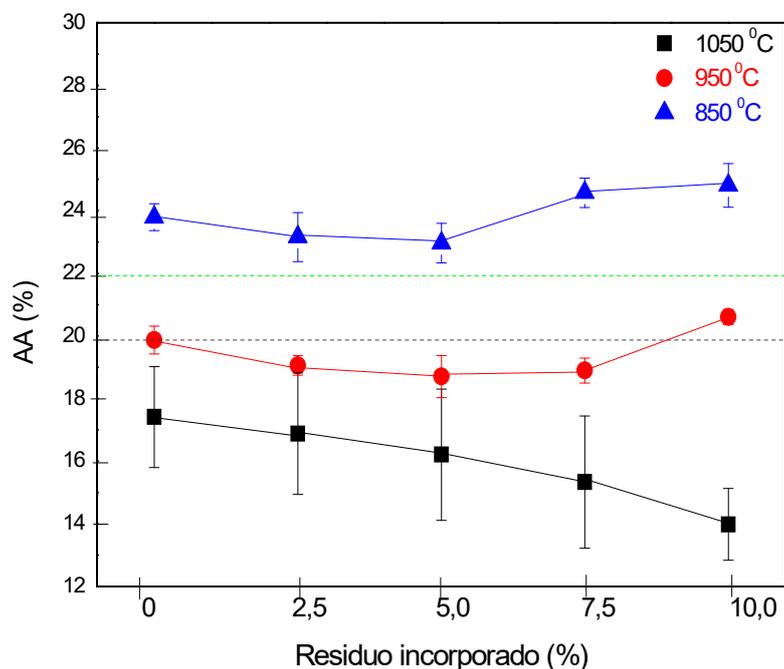


Figura 6.14- Variação de absorção de água (AA) na quantidade de resíduo incorporado na cerâmica após queima.

Tabela 6.6- Dados das variações nas absorções de água das peças após a queima.

	Incorporações (%)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
1050°C	Média	17,41	16,81	16,21	15,33	13,98
	Desvio Padrão	1,61	1,94	2,09	2,11	1,15
950°C	Média	19,87	19,06	18,70	18,89	20,61
	Desvio Padrão	0,45	0,31	0,67	0,40	0,24
850°C	Média	23,79	23,16	22,96	24,57	24,81
	Desvio Padrão	0,43	0,78	0,63	0,47	0,69

A figura 6.15 mostra a tensão de ruptura à flexão em três pontos das amostras queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Nesta figura é

delimitado o valor mínimo recomendado para tijolos maciços que é de 2 Mpa (ASTM,1977), de acordo com Santos (1989) a resistência mínima desejada para fabricação de tijolos de alvenaria é de 2MPa, para tijolos furados é de 5,5 MPa e para telhas é de 6,5 Mpa, na tabela 6.7 mostra as médias e desvios padrão de todas as composições. Embora todas as composições investigadas atendam ao valor recomendado para tijolos maciços é nítida a diminuição abrupta da resistência mecânica das cerâmicas com a incorporação de resíduo nas temperaturas de 950 e 1050°C, isto é devido aos efeitos de formação de trincas ao redor de partículas de hematita presentes no resíduo, pois a hematita atua na cerâmica como concentrador de tensões (Souza, 2007). Partículas de tamanhos maiores diminuem a sinterização. Na temperatura de 850°C as incorporações do resíduo foram benéficas para as cerâmicas em todas as composições para tijolos maciços e com 7,5 e 10% enquadraram a cerâmica para tijolos vazados e a composição com 7,5% enquadrou a cerâmica para a fabricação de telhas e todas as incorporações aumentaram a resistência mecânica das cerâmicas, isto é devido ao elevado teor de quartzo e hematita presentes no resíduo que atuou como material de preenchimento nessa temperatura.

Na temperatura de 950°C as amostras com resíduo sofreram decaimento da resistência mecânica e os resultados mostraram que nessa temperatura o resíduo incorporado até 10% enquadraria a cerâmica para a fabricação de tijolo maciço.

Na temperatura de 1050°C as amostras com resíduo diminuíram a resistência mecânica, entretanto os valores encontrados com incorporações até 7,5% enquadrariam a cerâmica para a fabricação de tijolos maciços, tijolos furados e telhas.

A tensão de ruptura à flexão depende da distribuição granulométrica e da composição mineralógica da argila. A tensão de ruptura à flexão da caulinita aumenta com a diminuição da granulometria. O aumento do teor de illita de diâmetro equivalente abaixo de 2µm aumenta a tensão de ruptura à flexão de argilas para cerâmica vermelha . A elevada tendência à contração na secagem faz com que as argilas muito ricas em montmorilonitas tenham tensão de ruptura à

flexão menor do que as argilas ilíticas, devidos às trincas dos corpos de prova. (Santos, 1989).

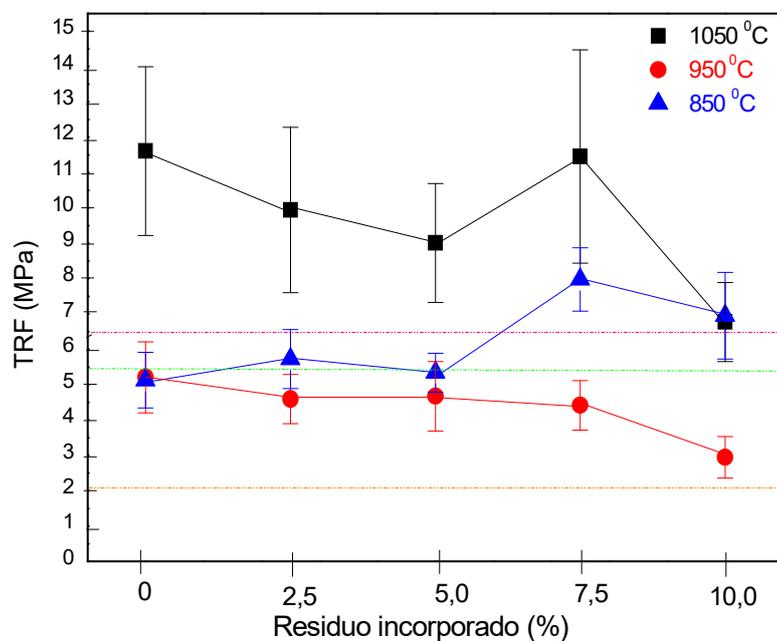


Figura 6.15- Tensão de ruptura à flexão (TRF) em três pontos das amostras queimadas nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C.

Tabela 6.7- Dados das variações nas tensões de ruptura à flexão em três pontos das peças após a queima.

	Incorporações (%)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
1050°C	Média	11,61	9,94	9,01	11,46	6,77
	Desvio Padrão	2,39	2,34	1,68	3,02	1,12
950°C	Média	4,95	4,59	4,67	4,42	2,94
	Desvio Padrão	1,00	0,70	0,98	0,70	0,59
850°C	Média	5,13	5,72	5,34	7,97	6,95
	Desvio Padrão	0,79	0,84	0,55	0,90	1,28

A figura 6.16 mostra a porosidade aparente das amostras queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C e a tabela 6.8 mostra as médias e desvios padrão de todas as composições. Nota-se que em todas as temperaturas não ocorreram alterações significativas nas porosidades aparentes das composições cerâmicas, sendo favorável a incorporação do resíduo em cerâmica vermelha.

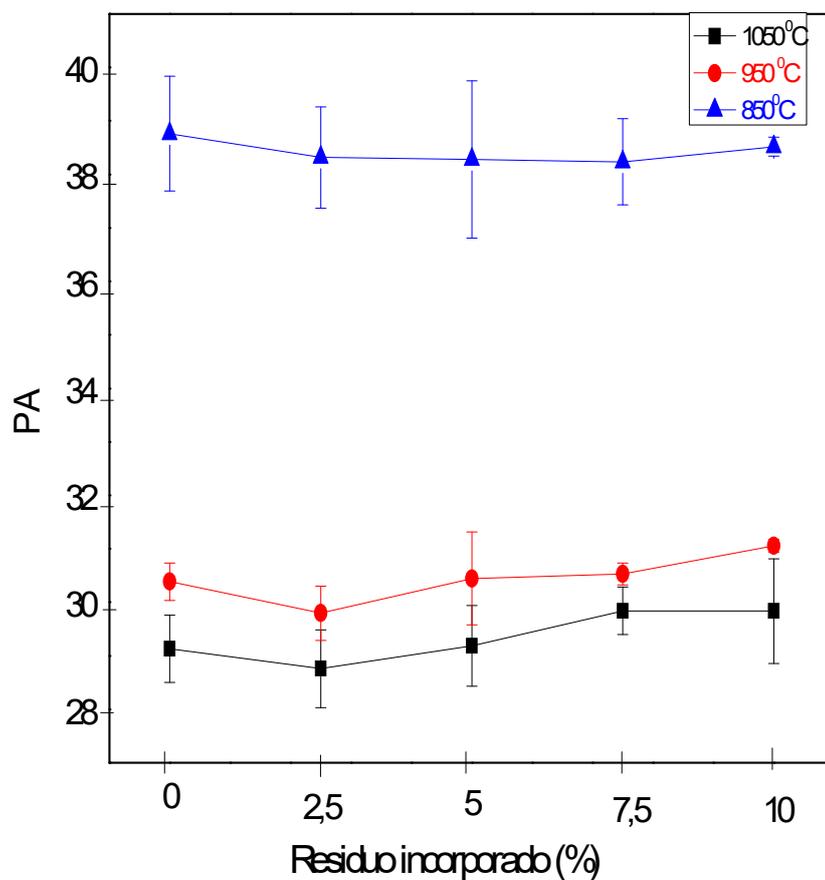


Figura 6.16- Porosidade aparente (PA) das amostras queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C.

Tabela 6.8- Dados das variações nas porosidades aparente nas peças queimadas.

	Incorporações (%)	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
1050°C	Média	29,13	28,76	29,19	29,84	29,83
	Desvio Padrão	0,63	0,73	0,76	0,44	0,98
950°C	Média	30,38	29,80	30,44	30,53	31,06
	Desvio Padrão	0,35	0,51	0,87	0,20	0,12
850°C	Média	38,76	38,32	38,28	38,24	38,52
	Desvio Padrão	1,07	0,95	1,47	0,81	0,18

6.8- Microestrutura das cerâmicas queimadas

As figuras 6.17, 6.18 e 6.19 apresentam as fotografias dos corpos de prova das composições **M0%**, **M2,5%**, **M5%**, **M7,5%** e **M10%** queimados a 850, 950 e 1050°C. Nota-se que a incorporação do resíduo enaltece uma coloração mais escura e com pontinhos negros na cerâmica vermelha e fica mais evidente quanto maior for à temperatura.



Figura 6.17- Corpos de prova das formulações **M0%R**, **M2,5%R**, **M5%R**, **M7,5%R** e **M10%R** queimados a 850°C.

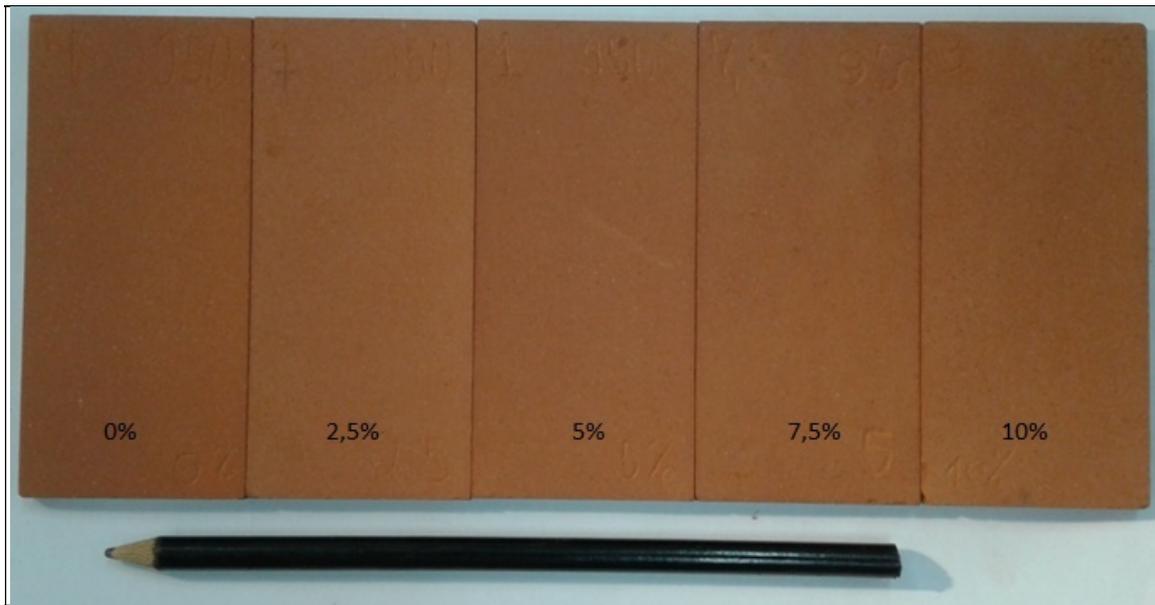


Figura 6.18- Corpos de prova das formulações **M0%R**, **M2,5%R**, **M5%R**, **M7,5%R** e **M10%R** queimados a 950°C.



Figura 6.19- Corpos de prova das formulações **M0%R**, **M2,5%R**, **M5%R**, **M7,5%R** e **M10%R** queimados a 1050°C.

As figuras 6.20, 6.21 e 6.22 mostram micrografias ópticas da região de fratura das cerâmicas com 0%, 2,5% e 10% de resíduo incorporados e queimados

a 850°C, com ampliações de 40x respectivamente. Na figura 6.20 da região de fratura da composição com 0% observam-se partículas de quartzo com até 0,2 mm. Na figura 6.21 da região de fratura da composição com 2,5% observam-se uma região com partículas de resíduo de 0,1 a 0,3mm. Na figura 6.22 da região de fratura da composição de 10% observam-se partículas de resíduo com até 0,2mm, a presença destas estruturas indicam uma maior porosidade da região. Notam-se que com as incorporações de 2,5 e 10% de resíduo ocorre um incremento da rugosidade da superfície da cerâmica, devido a presença de partículas de quartzo e hematita.

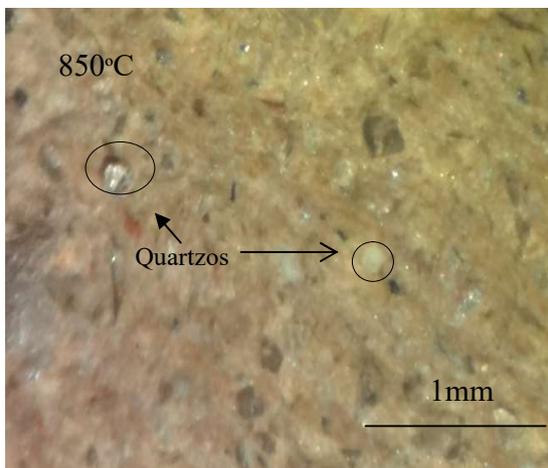


Figura 6.20- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (40x).

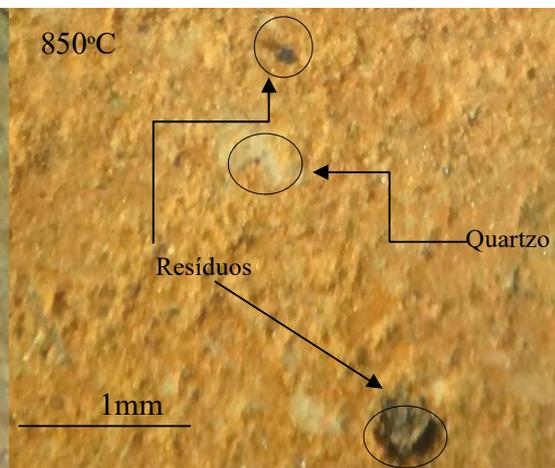


Figura 6.21- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo (40x).

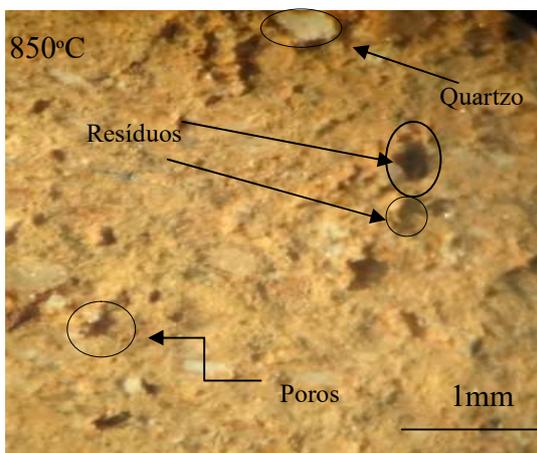


Figura 6.22- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (40x).

As figuras 6.23, 6.24 e 6.25 mostram micrografias ópticas da região de fratura das cerâmicas com 0%, 2,5% e 10% de resíduo incorporados e queimados a 950°C, com ampliações de 40x respectivamente. Na figura 6.23 da região de fratura com composição de 0% observam-se partículas de quartzo com até 0,3 mm. Na figura 6.24 da região de fratura com composição de 2,5% observam-se uma região com partículas de resíduo de 0,1 a 0,4 mm além de um aumento na porosidade e na figura 6.25 da região de fratura com composição de 10% observam-se partículas de resíduo com até 0,5 mm, explicando a elevada porosidade da região, devido a presença de partículas de resíduo e ao aumento da quantidade de quartzo.

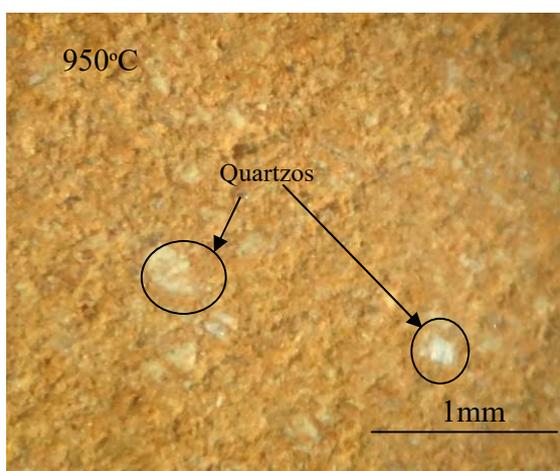


Figura 6.23- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (40x).

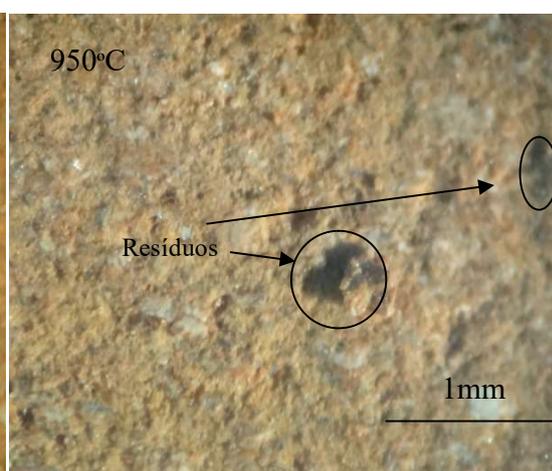


Figura 6.24- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo (40x).

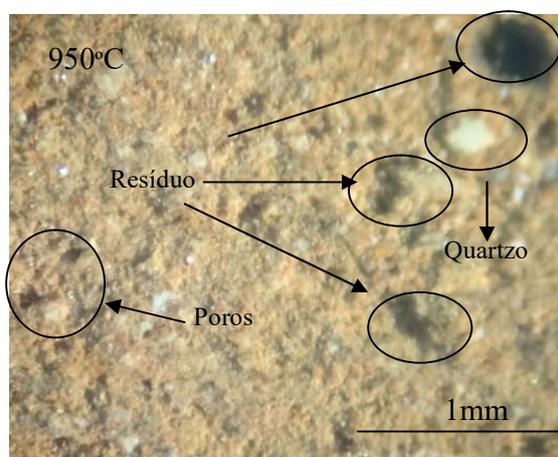


Figura 6.25- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (40x).

As figuras 6.26, 6.27 e 6.28 mostram micrografias ópticas da região de fratura das cerâmicas com 0%, 2,5% e 10% de resíduo incorporados e queimados a 1050°C, com ampliações de 40x respectivamente. Na figura 6.26 da região de fratura da composição com 0% observa-se uma região menos rugosa com partículas de quartzo de até 0,2 mm e uma trinca de aproximadamente 0,2 mm, na figura 6.27 da região de fratura da composição com 2,5% observam-se partículas de resíduo de até 0,2mm, sendo observado também um aumento na rugosidade da superfície em relação a figura 6.26 e na figura 6.28 da região de fratura da composição de 10% observam-se várias partículas de resíduo com até 0,2 mm e elevada porosidade da região devido a composição do resíduo e sua granulometria, nota-se também que as partículas de resíduos atuam como regiões de concentração de tensões provocando pequenas trincas ao seu redor.

Notam-se que com as incorporações de 2,5 e 10% do resíduo o aumento da rugosidade da superfície da cerâmica, isto é devido a presença de partículas de quartzo e hematita.

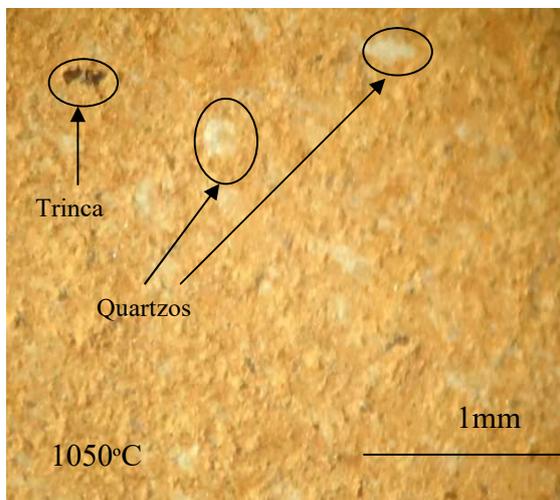


Figura 6.26- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (40x).

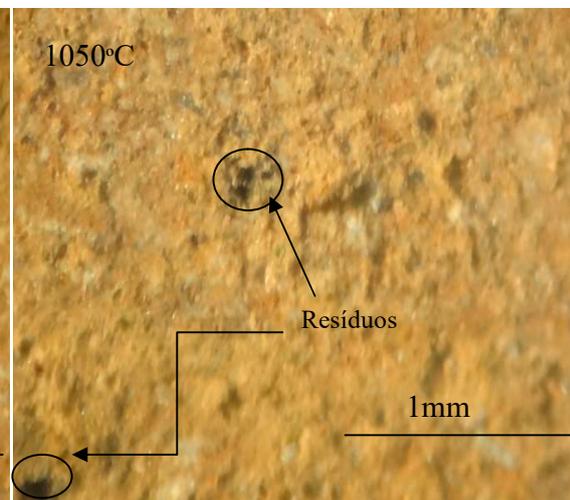


Figura 6.27- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo (40x).

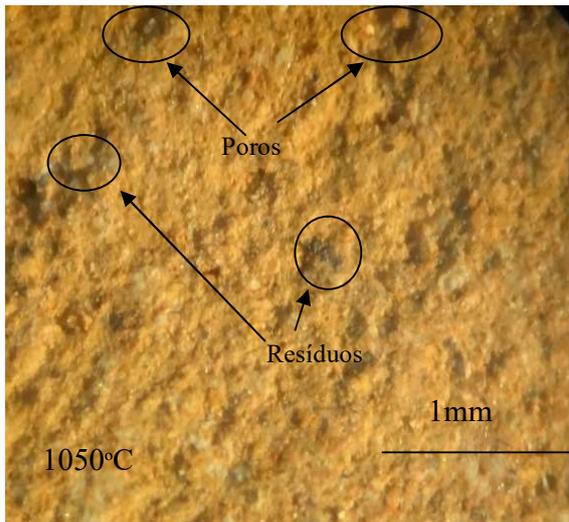


Figura 6.28- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (40x).

As figuras 6.29, 6.30, 6.31, 6.32 e 6.33 mostram micrografias confocal da região de fratura das cerâmicas com 0, 2.5, 5 e 10% de resíduo incorporados e queimados a 850°C, respectivamente. Na figura 6.29 com 0% são observadas partículas de quartzo e estruturas alongadas de mica muscovita com aproximadamente 100 μ m de tamanho. Na figura 6.30c com 2,5% observa-se partícula de quartzo cristalina com tamanho aproximado de 50 μ m e pela presença de uma partícula solta com aproximadamente 300 μ m, confrontadas com a figura 6.31 observa-se partículas de resíduos de até 300 μ m e observa-se também a presença de hematita e quartzo que podem ser tanto do resíduo como da argila amarela. Na figura 6.32 com 5% observamos pequenas partículas negras do resíduo com tamanhos variando de 20 a 40 μ m. Na figura 6.33 com 10% observam-se partículas negras do resíduo com tamanhos variando de 100 a 400 μ m. Notam-se nas micrografias uma diferença de coloração devido a presença do resíduo de cor negra esta pode ser a hematita oxidada, que escurece as amostras quanto maior for a concentração do resíduo.

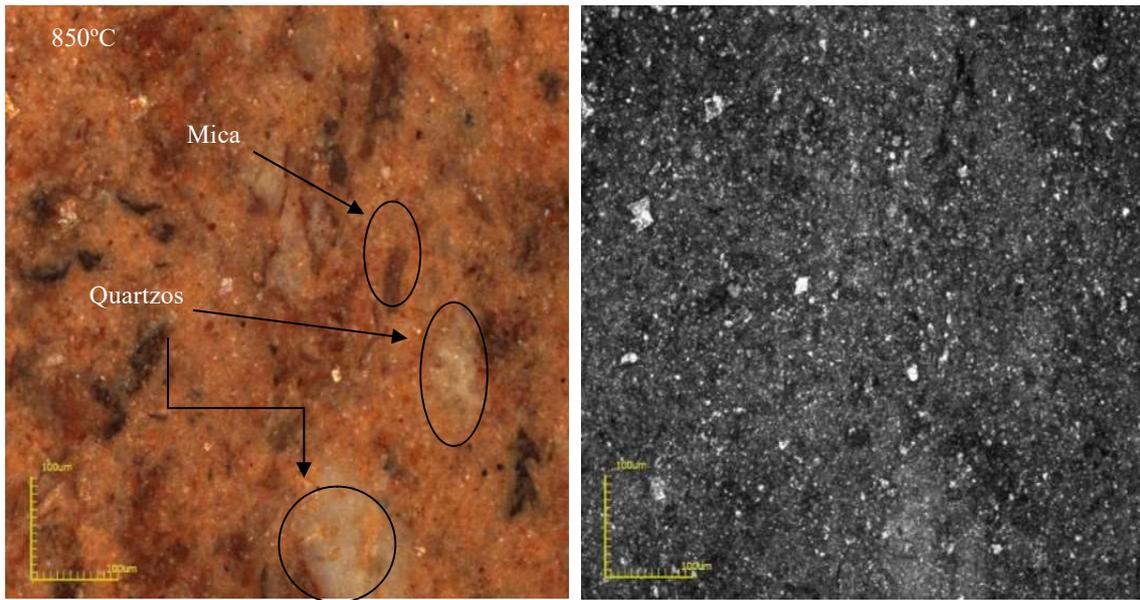


Figura 6.29- Região de fratura da cerâmica com 0% de resíduo (escala 100 µm).



Figura 6.30- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo (escala 200 µm).

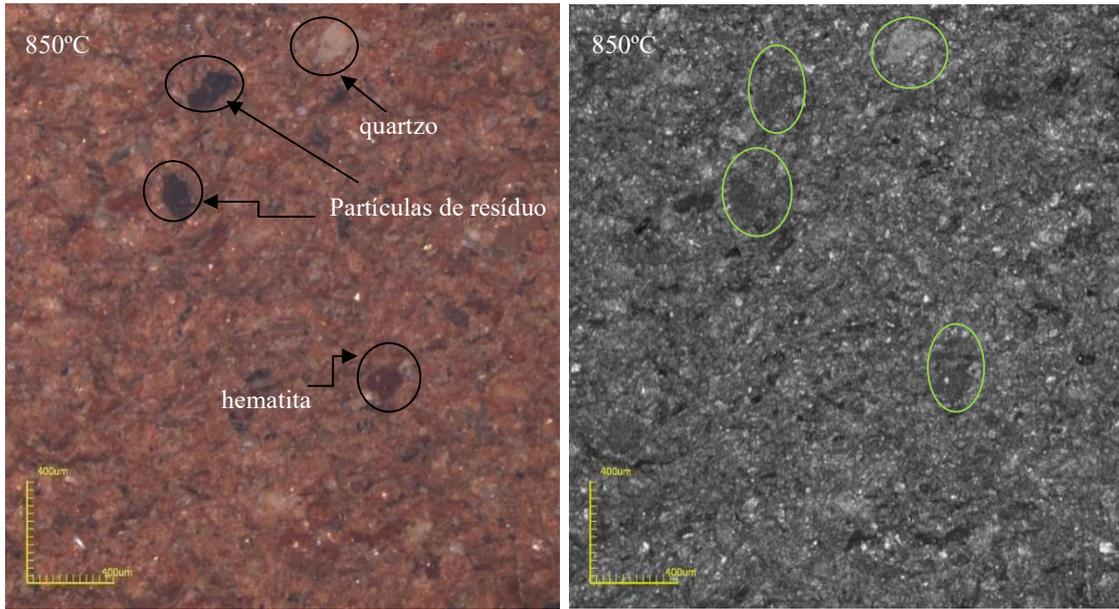


Figura 6.31- Região de fratura da cerâmica com 2,5% de resíduo (escala 400 µm).

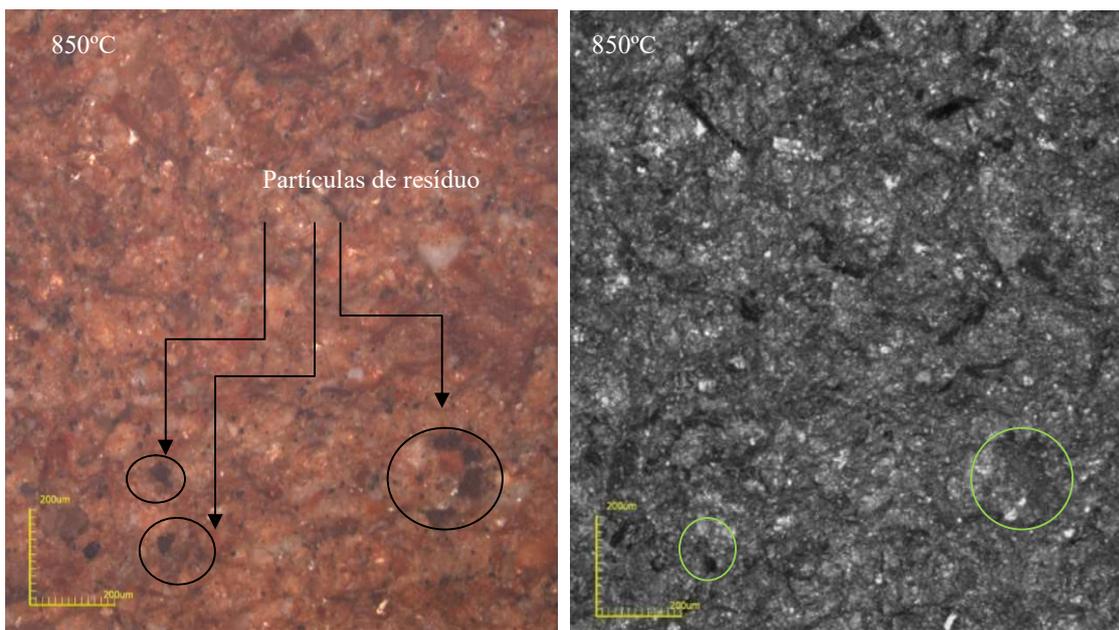


Figura 6.32- Região de fratura da cerâmica com 5% de resíduo (escala 200 µm).

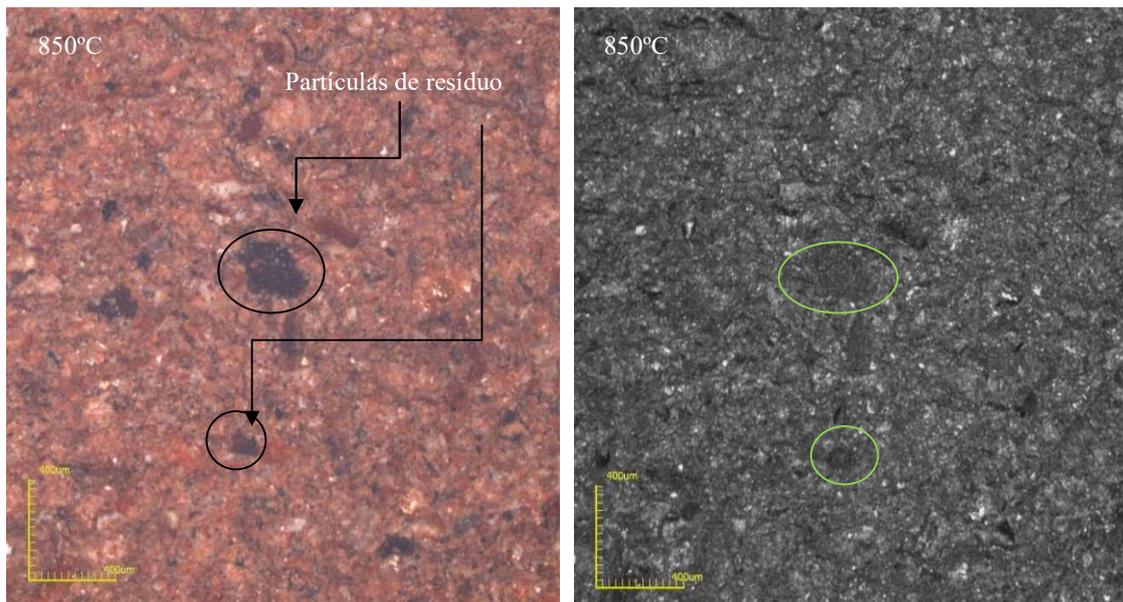


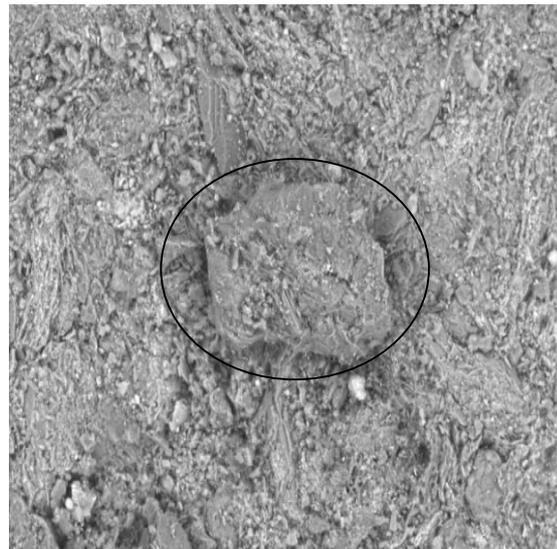
Figura 6.33- Região de fratura da cerâmica com 10% de resíduo (escala 400 μm).

As figuras 6.34 e 6.34a, 6.35 e 6.35a, 6.36 e 6.36a mostram as micrografias das superfícies das regiões de fratura das peças cortadas e polidas nas composições de 0, 2,5 e 10% queimados na temperatura de 850°C. Nota-se na figura 6.34 com 0%R uma partícula laminar de mica de aproximadamente 500 μm e na figura 6.34a com 0%R uma partícula de quartzo de aproximadamente 100 μm, a cerâmica pura apresenta uma superfície bem porosa e rugosa. Isto é típico de uma sinterização ineficiente. Nas figuras 6.35 e 6.35a com 2,5%R nota-se uma superfície bem porosa e rugosa com várias pequenas partículas do resíduo soltas. Nota-se nas figuras 6.36 e 6.36a com 10%R partículas não sinterizadas de até 200 μm e poros de até 100 μm, isto é devido a granulometria do resíduo.



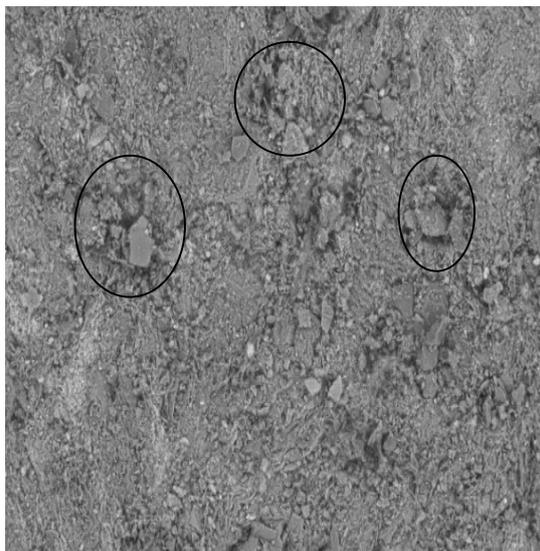
CETEM 2017/12/05 HL D5.6 x200 500 µm

Figura 6.34- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 850°C (200x).



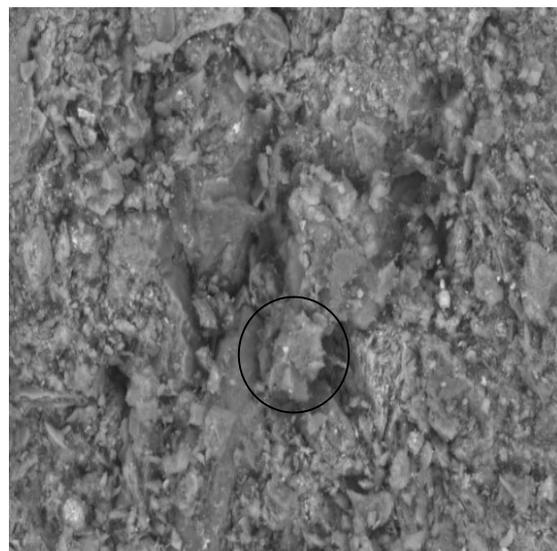
CETEM 2017/12/05 HL D5.5 x500 200 µm

Figura 6.34a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 850°C (500x).



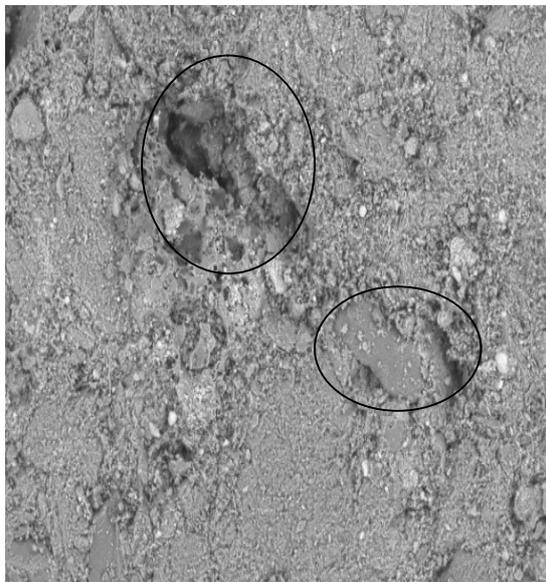
CETEM 2017/12/05 HL D5.4 x300 300 µm

Figura 6.35- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 850°C (300x).



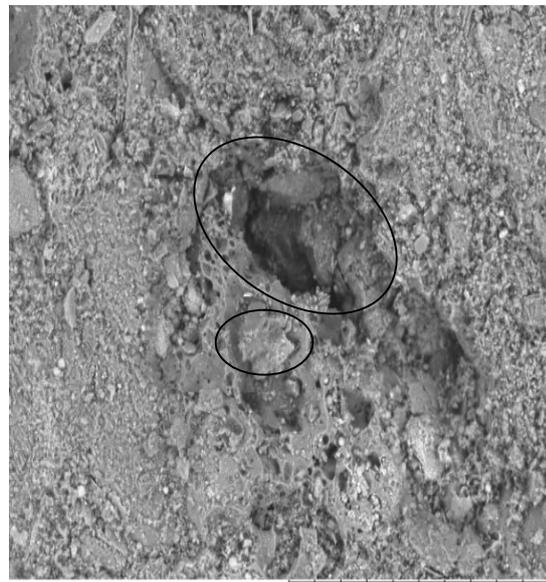
CETEM 2017/12/05 HL D5.4 x1.2k 50 µm

Figura 6.35a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 850°C (1200x)



CETEM 2017/12/05 HL D4.6 x250 300 μm

Figura 6.36- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 850°C (250x).



CETEM 2017/12/05 HL D4.6 x400 200 μm

Figura 6.36a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 850°C (400x)

As figuras 6.37 e 6.37a, 6.38 e 6.38a, 6.39 e 6.39a mostram as micrografias das superfícies das regiões de fratura das peças cortadas e polidas nas composições de 0, 2,5 e 10% queimadas na temperatura de 950°C. Nota-se na figura 6.37 e sua ampliação 6.37a com 0%R, partículas de quartzo com no máximo 50 μm, além de uma superfície porosa e rugosa, típico de uma sinterização ineficiente. Nota-se nas figuras 6.38 e 6.38a com 2,5%R uma superfície bem porosa e rugosa com várias pequenas partículas do resíduo soltas com no máximo 500 μm. Nas figuras 6.39 e 6.39a com 10%R, nota-se partículas não sinterizadas de até 200 μm e trincas de até 100 μm, isto é devido a granulometria do resíduo e o mesmo atuar como concentrador de trincas, ocorrendo devido a dilatação da sílica do quartzo e a oxidação da hematita presentes no resíduo (Souza, 2007).



Figura 6.37- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 950°C (200x).

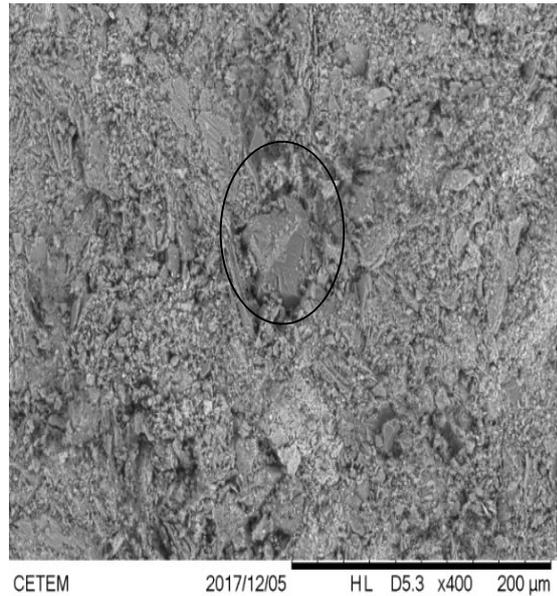


Figura 6.37a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 950°C (400x)

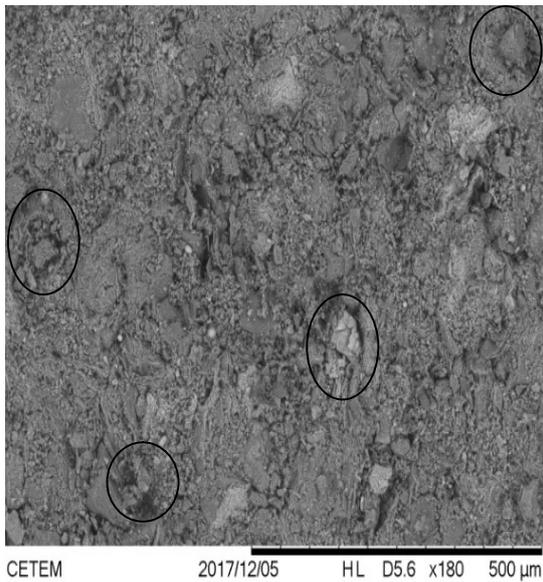


Figura 6.38- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 950°C (180x).

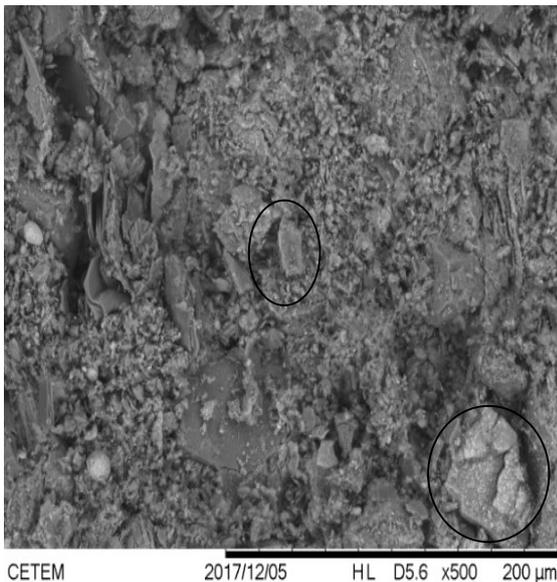


Figura 6.38a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 950°C (500x)

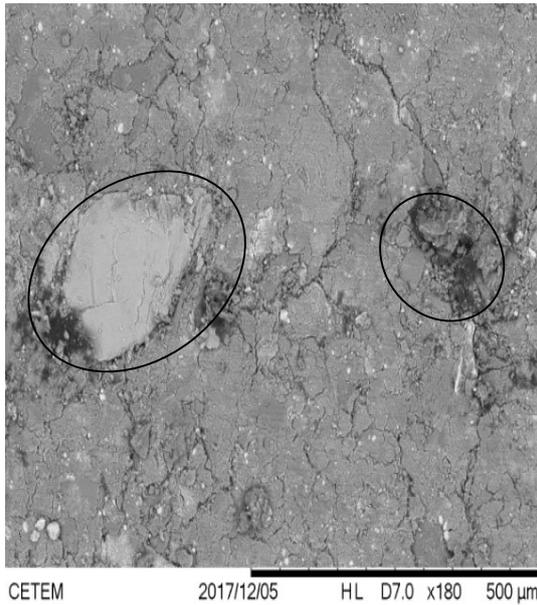


Figura 6.39- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 950°C (180x).

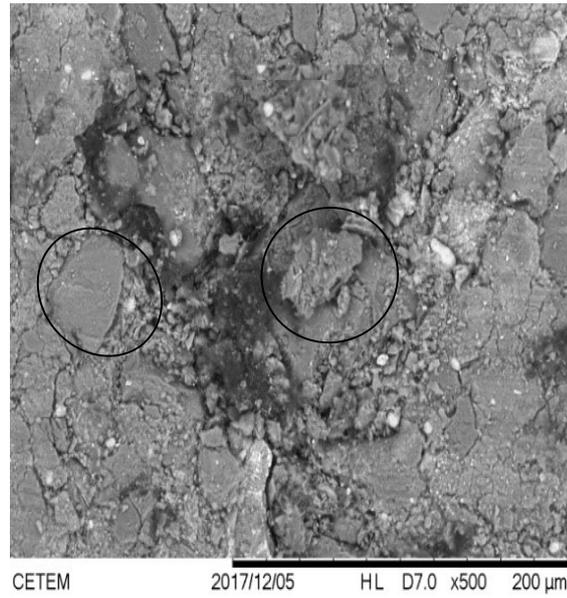
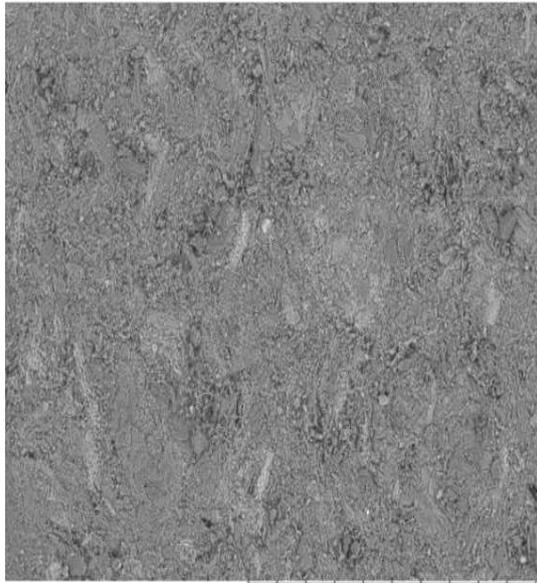


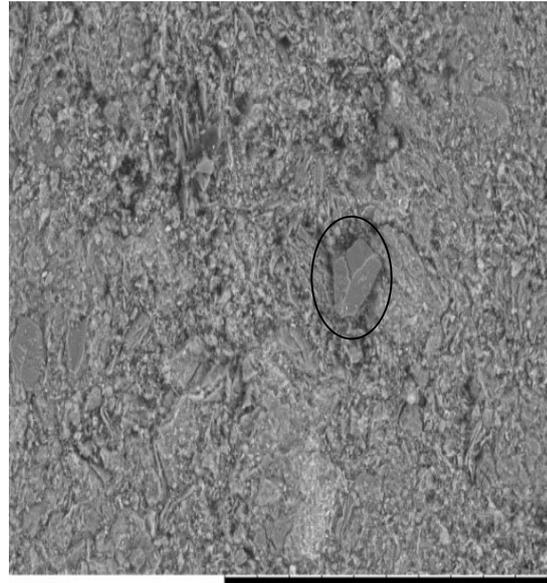
Figura 6.39a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 950°C (500x)

As figuras 6.40 e 6.40a, 6.41 e 6.41a, 6.42 e 6.42a mostram as micrografias das superfícies das regiões de fratura das peças cortadas e polidas nas composições de 0, 2,5 e 10% queimadas na temperatura de 1050°C. Nota-se na figura 6.40 e sua ampliação 6.40a com 0%R partículas de quartzo com no máximo 50 μm nessa temperatura e a superfície se encontra pouco porosa, devido a uma melhor sinterização e formação de fase líquida. Nota-se nas figuras 6.41 e 6.41a com 2,5%R uma superfície várias trincas e partículas com até 100 μm do resíduo soltas, os mesmos nessa temperatura contribuíram para a formação de trincas, isto evidencia que a temperatura exerce uma influência significativa para o aparecimento de trincas (Souza, 2007). Nas figuras 6.42 e 6.42a com 10%R, nota-se partículas não sinterizadas de até 100 μm e vários poros ao seu redor devido a granulometria do resíduo.



CETEM 2017/12/05 HL D4.3 x180 500 μm

Figura,6.40- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 1050°C (180x).



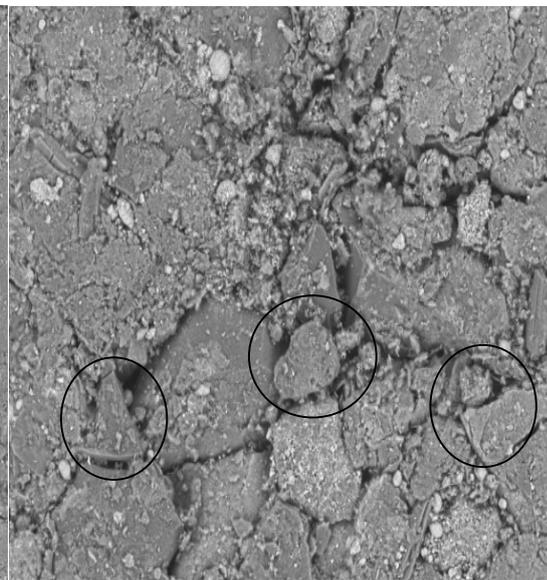
CETEM 2017/12/05 HL D4.3 x500 200 μm

Figura 6.40a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 0%R e 1050°C (500x)



CETEM 2017/12/05 HL D3.8 x180 500 μm

Figura 6.41- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 1050°C (180x).



CETEM 2017/12/05 HL D3.8 x500 200 μm

Figura 6.41a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 2,5%R e 1050°C (500x)

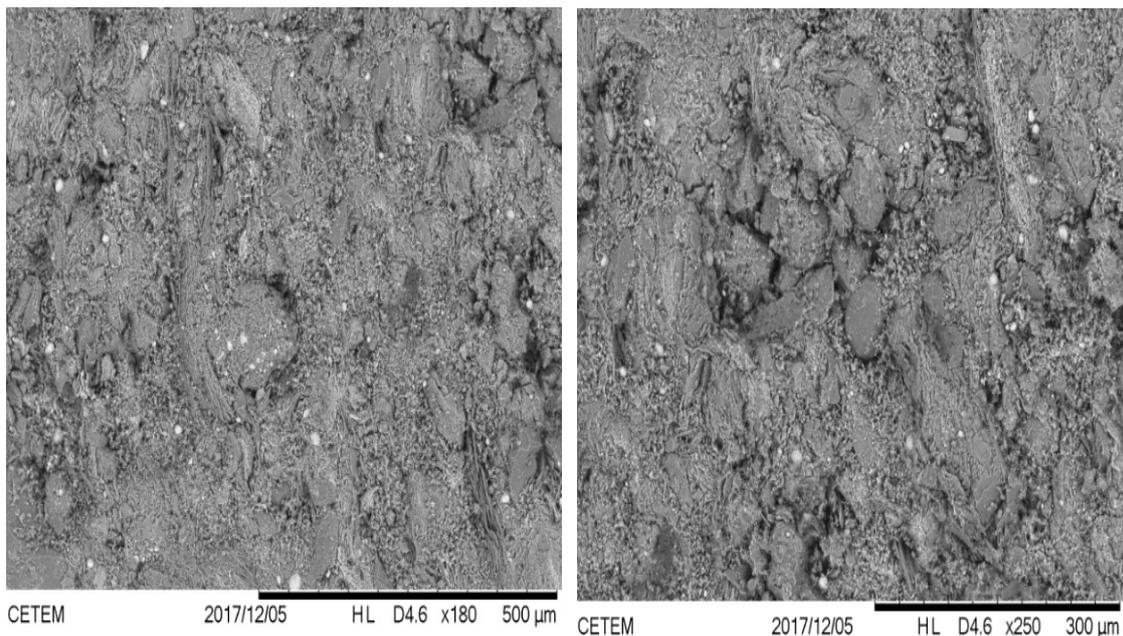


Figura 6.42- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 1050°C (180x).

Figura 6.42a- MEV da superfície de fratura da cerâmica 10%R e 1050°C (250x)

A figura 6.43 mostra os difratogramas de raios-x para os corpos cerâmicos com 0 %R queimados em três temperaturas diferentes: 850, 950 e 1050°C. Em 850°C, observa-se a presença de picos de quartzo, mica, hematita e microclina, comprovando que nesta temperatura a caulinita foi transformada em meta-caulinita que possui estado amorfo. A mica, microclina e o quartzo são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas de Campos dos Goytacazes (Monteiro e Vieira, 2002). Em 950°C, observa-se também a presença de picos de quartzo, mica, microclina e hematita. Em 1050°C, observa-se a presença de picos quartzo, hematita e mulita primária, a metacaulinita que é a fase amorfa a partir da eliminação de água de constituição da caulinita nessa temperatura se transforma em mulita devido a sua decomposição (Vieira, 2011).

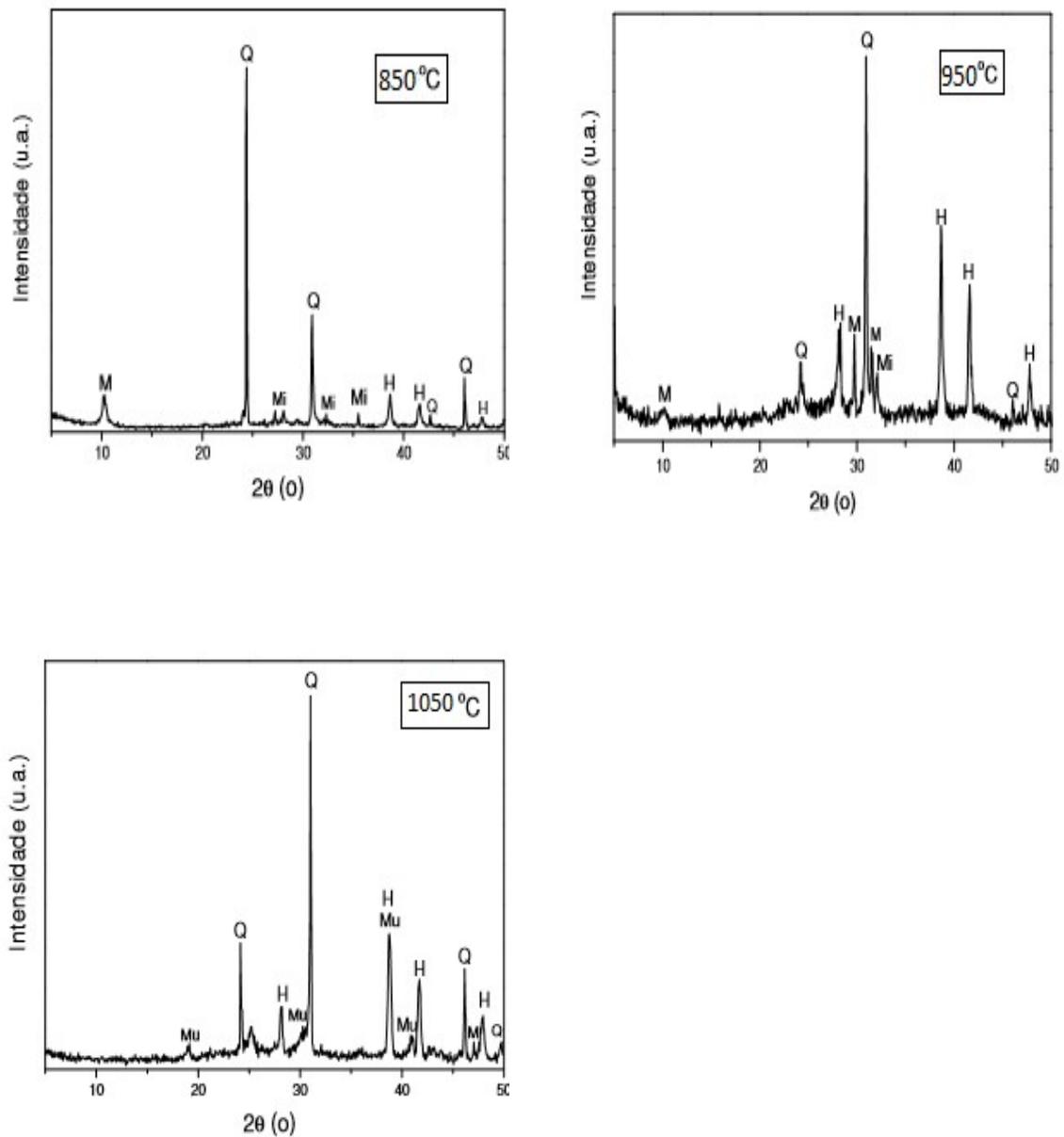


Figura 6.43- Difratoogramas de raios-X da cerâmica pura, **MOR**, queimada a 850, 950 e 1050°C. **H**= hematita, **M**= mica muscovita, **Mi**= Microclina, **Mu**= mulita, **Q**= quartzo.

A figura 6.44 mostra os difratogramas de raios-x para os corpos cerâmicos com incorporações de até 10%R e queimados em três temperaturas diferentes: 850, 950 e 1050°C. Em 850°C, observa-se a presença de picos de quartzo, mica, hematita, rutilo e microclina. Em 950°C, observa-se também a

presença de picos de quartzo, mica, microclina e hematita. Em 1050°C, observam-se a presença de picos quartzo, hematita, mica e mulita primária, a meta caulinita nessa temperatura se transforma em mulita (Vieira, 2011).

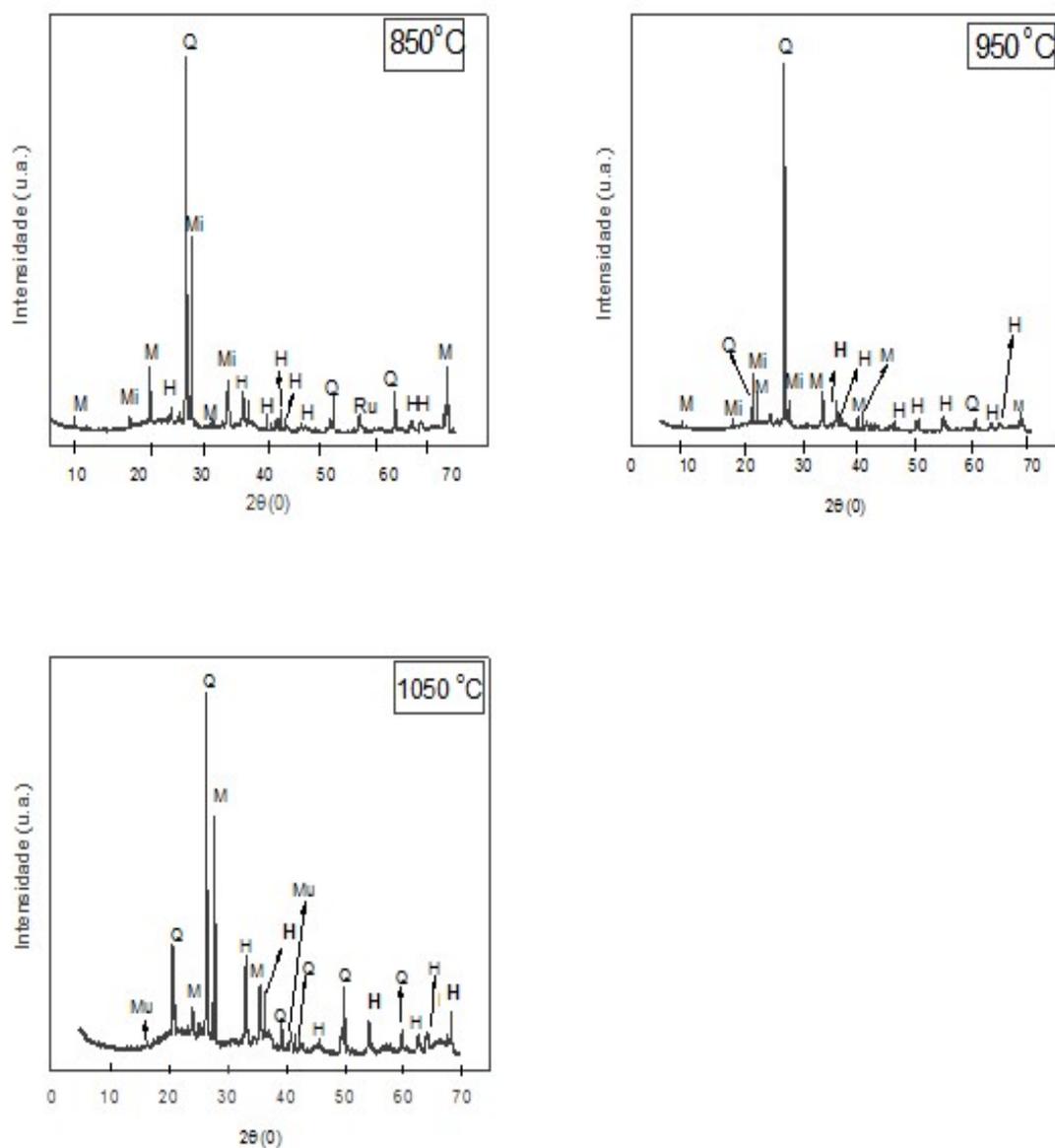


Figura 6.44- Difratoogramas de raios-X da cerâmica, **M10R**, queimada a 850, 950 e 1050°C. **H**= hematita, **M**= mica muscovita, **Mi**= Microclina, **Mu**= mulita e **Q**= quartzo.

6.9- Análise Ambiental

As Tabelas 6.9, 6.10 e 6.11 apresentam os resultados dos testes de lixiviação e solubilização, respectivamente. Nestas Tabelas estão indicados os valores obtidos das amostras sem resíduo de sulfatreat e com 10% de resíduo de sulfatreat incorporado. É possível observar na tabela 6.9 que apresenta os resultados de lixiviação, que todos os valores são menores que os valores máximos permitidos que são: As= 1, Ag= 5, Ba= 70, Cd= 500, Cr= 5, Hg= 0,1, Pb= 1 e Se= 1,0 mg/L.

As tabelas 6.10 e 6.11 apresentam os resultados de solubilização das amostras sem resíduo de sulfatreat e com 10% de resíduo de sulfatreat incorporado. É possível observar nas tabelas 6.10 e 6.11 que a maior parte dos valores são menores que os valores máximos permitidos que são: Al= 0,2, Ag= 0,05, As= 0,01, Ba= 0,7, Cd= 0,05, Cr= 0,05, Cu= 2, Fe= 0,3, Hg= 0,001, Mn= 0,1, Na= 200, Pb= 0,01, Se= 0,01 e Zn= 5 mg/L com exceção do teor de alumínio para todas as amostras e o teor de ferro para amostras 10%R.

Tabela 6.9- Resultados do ensaio de lixiviação

Analitos	As	Ag	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Se
Amostras/Concentração	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0%R	<0,008	<0,005	0,51	<0,0004	0,012	<0,009	<0,008	<0,008
10%R	<0,008	<0,005	0,28	<0,0004	0,011	<0,009	<0,008	<0,008
BRANCO	<0,008	<0,005	0,32	<0,0004	<0,001	<0,009	<0,008	<0,008

Tabela 6.9- Resultados do ensaio de solubilização

Analitos	Al	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg
Amostras/Concentração	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0%R	0,975	<0,005	<0,008	0,13	<0,0004	<0,001	<0,004	0,142	<0,009
0%R	0,617	<0,005	<0,008	0,20	<0,0004	<0,001	<0,004	0,070	<0,009
10%R	9,215	<0,005	0,030	0,25	<0,0004	0,006	0,017	3,581	<0,009
10%R	9,726	<0,005	0,027	0,25	<0,0004	0,011	0,017	4,289	<0,009
BRANCO	<0,007	<0,005	<0,008	0,12	<0,0004	<0,001	<0,004	<0,002	<0,009

Tabela 6.10- Resultados do ensaio de solubilização

Analitos	Mn	Na	Pb	Se	Zn
Amostras/Concentração	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0%R	0,008	4,7	<0,008	<0,008	0,047
0%R	0,007	4,9	<0,008	<0,008	0,082
10%R	0,035	6,2	<0,008	<0,008	0,114
10%R	0,037	6,2	<0,008	<0,008	0,121
BRANCO	<0,0002	0,31	<0,008	<0,008	0,021

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, que teve como objetivo caracterizar um tipo de resíduo de unidade de processamento de gás natural, o mesmo possui o nome do processo de origem “sulfatreat” é responsável pela remoção de compostos de enxofre no gás natural, e também avaliar sua influência nas propriedades físicas, mecânicas e também na microestrutura em massa de cerâmica vermelha do município de Campos dos Goitacazes-RJ, pode-se concluir que:

- O resíduo de sulfatreat triturado foi adequado para a incorporação em cerâmica vermelha, aumentando o empacotamento da argila e com isso reduzindo a absorção de água em todas as incorporações na temperatura de 1050°C e composições até 7,5% na temperatura de 950°C. Nas composições de 2,5% e 5% queimados a 850°C. A porosidade aparente diminuiu para todas as peças em 850°C e a resistência mecânica nessa temperatura aumentou em todas as incorporações.

- Sua composição mineralógica contribuiu para diminuir a plasticidade da argila, ajustando a mesma para a região de extrusão aceitável e indicado pelo diagrama de Winkler para a fabricação de telhas.

- O resíduo puro foi avaliado após queima em forno com coletas nas temperaturas de 100, 300, 600 e 850°C e vazão de 250mL por 5 segundos, através de cromatografia gasosa e quimiluminescência e os teores de H₂S encontrados foram menor que o permitido pela legislação vigente que é de 2 ppmV e outros compostos como CO₂ e SO_x não foram encontrados.

- As incorporações do resíduo de sulfatreat foram feitas com sucesso em até 10% em peso pelo método de prensagem.

- A alteração mais significativa da incorporação do resíduo de sulfatreat nas fases cristalinas da cerâmica argilosa foi o incremento da hematita a qual contribuiu para uma coloração mais escura da cerâmica.

- O resíduo incorporado em cerâmica argilosa tornou-se uma medida viável, pois melhorou algumas propriedades mecânicas das cerâmicas nas três temperaturas avaliadas e os valores de resistência ficaram acima do valor mínimo que é de 2,0 Mpa para tijolos maciços.

- A avaliação da superfície de fratura mostrou que embora a cerâmica apresente defeitos como poros, rugosidade e trincas, o resíduo de sulfatreat incorporado em até 10% melhorou algumas propriedades tecnológicas da cerâmica. Por outro lado, incorporações em maiores quantidades acarretariam o aparecimento de defeitos críticos principalmente nas temperaturas maiores de 950 e 1050 °C dificultando a sinterização de lamelas de aluminossilicatos tanto por fase líquida quanto por difusão no estado sólido.

- Com base nos dados deste trabalho conclui-se que incorporações até 7,5% e temperatura de queima de 950°C melhoraram todas as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas, as mesmas foram consideradas adequadas para a fabricação de tijolos maciços.

SUGESTÕES

- Utilização do resíduo sólido do tratamento de Sulfatreat em outros trabalhos, pois não existem publicações sobre o assunto.
- Estudos sobre a variabilidade das características do resíduo de sulfatreat.
- Investigar outras temperaturas de queima.
- Realizar um teste industrial para verificar o efeito benéfico do resíduo na cerâmica argilosa, quando incorporado até 10% em peso e temperatura de queima de 850°C, bem como a quantidade ideal do resíduo para o enquadramento na legislação vigente quanto ao teor de H₂S.
- Incluir a metodologia de incorporação do resíduo de sulfatreat na massa cerâmica, a trabalhabilidade/plasticidade das composições, a secagem, a queima e por fim a qualidade do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Classificação dos resíduos sólidos, NBR-10004, Rio de Janeiro, (1987).

Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15310. Telhas – terminologia, requisitos e métodos de ensaio. (2009).

Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15270-2. Componentes cerâmicos para alvenaria estrutural (2005).

Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10004. Resíduos sólidos - classificação. (2004).

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Lixiviação dos resíduos sólidos, NBR-10005, Rio de Janeiro, (1987).

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Solubilização dos resíduos sólidos, NBR-10006, Rio de Janeiro, (1987).

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da Análise Granulométrica dos solos, NBR – 7181-84, (1984).

Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da Análise Granulométrica, NBR – 7181, (20016).

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa, NBR-14903, Rio de Janeiro, (2014).

ASTM - American Society for Testing and Materials, Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired White ware Products, C 373-72, (1972).

ASTM - American Society for Testing and Materials, Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence, D 5504-01, (2001).

ASTM - American Society for Testing and Materials, Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography, D 1945-03, (2003).

ASTM - American Society for Testing and Materials), Flexural Properties of Ceramic white ware Materials, C 674-77, USA, (1977).

Abadie, E. Processo de refinação, PETROBRAS, (1996).

Abajo, M.P. Manual cobre fabricación de baldosas tejas y ladrillos, ed. Bralmar S.A., Espanha, p. 360, (2000).

ABC (Associação Brasileira de Cerâmica) apud IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo). Imprensa: notícia – qualidade na cerâmica vermelha. São Paulo, <http://www.ipt.br/institucional/imprensa/noticias/?ID=885>. Acesso 15/05/2015.

Alexandre, J., Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ, 2000.

Azevedo, A.R.G, Alexandre, J., Xavier, G. C., Paes, A. L. C., Verificação da conformidade de artefatos maciços de cerâmica vermelha produzidas em Campos dos Goytacazes, 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2016.

ANICER (Associação Nacional da Indústria Cerâmica). <http://www.anicer.com.br/>. Acessado em 17/03/ 2015.

Almeida, E. L. F., Ferraro M. C., Indústria do Gás Natural - Fundamentos Técnicos e Econômicos – UFRJ, (2013).

Alves, I.; Aragão, A.; Bastos, B.; Falcão, J.; Fartes, E. Pre-Salt Santos Basin – WellConstruction Learning Curve Acceleration. In: Offshore Technology Conference, OTC 20177, Houston, USA, 4-7, (2009).

Augusto, C.R., A influência da incerteza de medição da análise cromatográfica de gás natural no cálculo do valor calorífico superior do gás, Dissertação, Departamento de Química, UFRJ, Rio de Janeiro,(2007).

Babisk, M. P., Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha, Tese, UENF, 2015.

Baptista, M., Segurança em laboratórios químicos, Lisboa, Ed. Universidade de Lisboa, (1979).

Barba, A., Beltrán, V., Feliu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. Mareias primas para lafabricación de suportes de baldosas cerámicas, Instituto de tecnologia Cerámica- AICE, 1ª ed., Castellón – Espanha, (1997).

Brasil, N. I.; Araújo, M. A. S.; Sousa, E. C. M. Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC, (2012).

Beltrão, R. L. C.; Sombra, C. L.; Lage, A. C. V. M.; Fagundes, J. R. N.; Henriques, C. C. D. Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt

Cluster, Santos Basin, Brazil. In: Offshore Technology Conference, OTC 19880, Houston, USA, 4-7, (2009).

Centro de Pesquisas da Petrobras- CENPES- Tratamento de lama vermelha do processo de fabricação de sulfato de alumínio para a produção de artefatos cerâmicos. Rio de Janeiro, Brasil, p.44, (2002).

Chatterjee, G., Houde, A.A., Stern, S.A., *Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Syracuse, NY 13244-1190, USA* Received 14 March 1997, (1997).

Chou, S., Mike, F., Sam, K., Lisa, I, Lara, C., Perfil toxicológico de H₂S, saúde pública dos EUA agência de serviços de substâncias tóxicas e registro de doenças, Atlanta, (2006).

Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. Fundamentos de cromatografia. Campinas: Editora da UNICAMP, (2006).

Corradi, A.B., Leonelli, C., Manfredini, T., Pennisi, L., Romagnoli, M. Quantitative determination of pyrite in, ceramic Clay raw materials by DTA, *Thermochimica Acta* 287, 101-109,(1996).

Cordeiro, A.F. Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural, Dissertação, Rio de Janeiro, (2011).

Dunn, J.G., De, G.C., Conno, B.H.O, "Thermochim". *Acta*, 145,115,(1989).

Dondi, M., Masigli, M. Fabbri, B., Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production: A Review (Part 1), *Tile & Brick Int.*, 13 218-225, (1997).

Dondi, M., Masigli, M. Fabbri, B., Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production: A Review (Part 1), *Tile & Brick Int.*, 13, 302-309, (1997).

Dias, C.G.M., Reciclagem de lama de alto forno em cerâmica vermelha, Tese em Engenharia e Ciências dos Materiais, UENF, Campos, (2011).

Estabrooks, M.E., For sulfide hydrogen of technologies applications review landfill removal, (2013).

Fernandes, E., Fonseca, M.V.A., Alonso, P.S.R., Natural gas in Brazil's energy matrix: demand for 1995-2010 and usage factors, Elsevier, *Energy Policy* 33, 365-386, (2005).

Ferreira, C.C., Formação de Eflorescência em cerâmica vermelha. Tese de doutorado em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais. Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), (2009).

Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise heterogênea*, Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, (1987).

FGV- www.fgv.br/fgvenergia, página mantida pela FGV em 10/03/2015.

Flargent S.A - Argentina, <http://www.flargent.com>, página mantida pela Flargent em 05/02/2015.

Freitas, L.A., Monterio, S.N., Vieira, C.M.F, Sánchez, R., Incorporação de resíduo de coque de petróleo em cerâmica vermelha, *Cerâmica* 57, p. 206-211, (2011).

Gil, V.M.A., Manchas e eflorescências em materiais cerâmicos. *Revista Terracota*, Criciúma, nº 2, (2008).

Holanda, J.N.F., Souza, G.P., Densification behavior of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies, *Ceram. Int.* 30, 1, p.99,(2004).

Kidnay, A. J.; Parrish, R. P., *Fundamentals of natural gas processing*, Boca Raton: CRC Press, p.418, (2006).

Lopes, F.W.B., Dessulfurização do gás natural utilizando sistemas micro emulsionados, dissertação de mestrado, Natal, (2003).

Mainier, F. B., Viola, E. D. M., O sulfeto de hidrogênio e o meio ambiente. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. 2005. http://Adm.aedb.br/seget/artigos/05/261_H2S.pdf. Acessado em 10/01/2015.

Madey A., Ruthven, D.M., *Principies of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, (1984).

Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G.A. e Ferreira, H.C., Sais solúveis e eflorescência em blocos e outros materiais de construção, *Cerâmica* 52, p. 37-49, (2006).

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

Monteiro, S.N, Vieira,C.M.F., Effect of oily waste addition to Clay ceramic, *Ceram. Int.* 31, 2, p.353, (2005).

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

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

Monteiro, C. M. O. L. Influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas. Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais. Natal-RN. Universidade federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 69p, (2009).

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

Oliveira, D. M. Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita, Dissertação – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, (2003).

Ortiz, N., Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu, Pb, Ni e Cd em solução. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, (2000).

Peaden, P. A., Simulated distillation of petroleum and its products by gas and supercritical fluid chromatography: review. J. High Resol. Chromatogr., v.17, p. 203 – 211, (1994).

Pires, P.J.M., Araruna, J.T., Avaliação do Emprego do Resíduo do Processo Sulfatreat como Material de Construção de Pavimentos, PUC-RJ, ABMS, (2006).

Pimentel, A.M.R. Remoção de Co(II) e Mn(II) de Soluções Aquosas utilizando a biomassa *R.opacus*, dissertação, PUC-RJ, (2005).

Ramos, I. S.; Alves, M. G. e Alexandre, J. Diagnóstico do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes-RJ. Cerâmica Industrial, v.11(1): 2832,(2006).

Ruthven, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley-Interscience, (1984).

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

Schweitzer, P.A., Handbook of separation techniques for chemical engineers, McGraw-Hill Book Company, New York, (1979).

Shriver, D.F., Atkins, P., Química inorgânica: tradução Roberto de Barros Farias, 4ª edição, Porto Alegre, Bookman, p-28, (2008).

Silva, N. I. W. Aproveitamento de resíduo da fabricação de sulfato de alumínio líquido na produção de blocos cerâmicos, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, (2002).

Silva, A. L. B. Uso de subprodutos da fabricação de sulfato de alumínio na produção de artefatos cerâmicos, 49º congresso Brasileiro de Cerâmica, (2005).

Silva, L.,F., Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em uma coluna de absorção, Natal,(2009).

Santos, P., S., Ciência e Tecnologia de argilas. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 408, (1989).

Simião, J., Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da produção mais limpa, dissertação de mestrado, USP, (2011).

Souza, J. R., Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares, Dissertação de Engenharia Química, Natal- RN, UFRN, (2002).

Souza, C.C., Efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro nas propriedades e microestrutura de cerâmica argilosa do município de Campos dos Goytacazes, Dissertação em Engenharia e Ciências dos Materiais, UENF, Campos, (2007).

Tuinstra, H. M., Thesis- Feasibility Study for the Use of a Fuel Cell to Process Landfill Gas at Coffin Butte Landfill: Hydrogen Sulfide (H₂S) Detection and Removal, Oregon State University, USA, (2006).

UNC (União Nacional da Construção). A construção do desenvolvimento sustentado: a importância da construção na vida econômica e social do país. São Paulo, http://www.sindusconsp.com.br/especiais/Uniao_nacional_construcao/doc_unc.pdf. Acesso em: 10/05/2015.

Verdusch, A. G. e Solana, V. S. Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos. Cerâmica Industrial, v.5, 38-46, (2000).

Vieira, C. M. F. e Monteiro, S. N. Incorporation of solid wastes in red ceramics – na updated e view. Revista Matéria, v. 14, n. 3, p. 881 – 905, (2009).

Vieira, C. M. F e Pinheiro, R.M. Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha, Cerâmica, v. 57, p. 319 – 323, (2011).

Yasyerli, S, Rfan, A.R , Gu, L.S, Dog,U, Timur, D.U, Department of Chemical Engineering, Gazi University, 06570, Maltepe, Ankara, Turkey b Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey, (2002).

Wender, A.A; Baldo, B.B.. O potencial da utilização de um resíduo argiloso na Cerâmica Industrial, São Paulo, 3 (1-2): 34, fabricação de revestimento cerâmico-Parte II.36, (1999).

Wu, Q. , Boris V. Y., Thomas G.T., Theodore E. a *Laboratory for Surface Modification, Department of Physics and Astronomy, Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, NJ 08854, USA European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Postfach2340, D-76125 Karlsruhe, Germany,(2003).*

Wu, P., Wu, H., Li R., Spectrochim. Acta - Part A 61, 3020-3025, (2005).