AVALIAÇÃO AMBIENTAL E MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

ISABELA OLIVEIRA RANGEL AREIAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

Abril 2019

AVALIAÇÃO AMBIENTAL E MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

ISABELA OLIVEIRA RANGEL AREIAS

Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora (D.Sc.) em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de Concentração: Materiais e meio ambiente
Orientador: Prof. D.Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira.
Co-orientadora: D.Sc. Rosane da Silva Toledo Manhães.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

Abril 2019

FICHA CATALOGRÁFICA
UENF - Bibliotecas
Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

A679 Areias, Isabela Oliveira Rangel.

Avaliação ambiental e microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) / Isabela Oliveira Rangel Areias. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

152 f. : il.
Bibliografia: 145 - 152.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.
Orientador: Carlos Mauricio Fontes Vieira.

1. cerâmica vermelha. 2. resíduo de ETE. 3. reciclagem. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

AVALIAÇÃO AMBIENTAL E MICROESTRUTURAL DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

ISABELA OLIVEIRA RANGEL AREIAS

Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora (D.Sc.) em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de Concentração: Materiais e meio ambiente
Orientador: Prof. D.Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira.
Co-orientadora: D.Sc. Rosane da Silva Toledo Manhães.

Aprovada em 17 de abril de 2019.

Comissão Examinadora:

Prof. Fernanda dos Santos Maia Luna (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UNESA

Michelle Pereira Babisk (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UENF

Rosane da Silva Toledo Manhães (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UENF - Co-orientadora

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

AGRADECIMENTOS:

A Deus, por ter me proporcionado a convivência com pessoas que contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional e permitiu a realização deste trabalho.

Ao meu esposo, pelo apoio e compreensão. À minha vó (*in memorian*) e toda minha família, que doaram uma parte de si para que eu fosse o que eu sou.

À minha co-orientadora e técnica do LCFIS, Rosane Toledo, por não ter medido esforços para a concepção deste trabalho, pela amizade, palavras de incentivo e apoio, pela realização das análises de difração de raios X, pelos ensinamentos que me repassou da análise de DRX, térmica e demais; pela paciência e compreensão. Quando eu crescer, quero ser igual a você, a admiro demais!

Ao meu orientador e professor, Carlos Maurício pela oportunidade de me orientar nesta pesquisa, pelos ensinamentos, pela amizade, pela compreensão e pelas palavras de incentivo e apoio.

Ao professor Henry Colorado, pela oportunidade de me orientar no exterior, mesmo em curto período, na Universidade de Antioquia, Medellin, Colômbia; pelos ensinamentos, pela amizade, incentivo, paciência e compreensão.

Aos professores e coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da UENF, que foram fundamentais para o direcionamento das atividades desenvolvidas.

Aos técnicos do LAMAV e LECIV, pelo apoio e realização das análises. Aos acadêmicos que me auxiliaram na confecção dos corpos de prova.

Aos amigos, em especial, Carla, Nicolle, Everton, Juliana, Águida, Daiana e Clarisse que sempre estiveram presentes com suas opiniões e apoio, e aos demais colegas do curso que, de alguma forma, contribuíram com este trabalho.

Aos meus colegas de laboratório de cerâmica, pela parceria, confiança, incentivo e amizade, em especial, Thaís e Michelle.

Às empresas: Arte Cerâmica Sardinha e Águas do Paraíba pelo fornecimento das matérias-primas e abertura para que fosse possível a realização desta pesquisa.

Agradeço também a todo pessoal do LAMAV, em especial aos técnicos: Teresa e Silvio, bem como a secretária Shirlene. A todos, que direta, ou indiretamente, contribuíram para que eu pudesse concluir este trabalho. Meu muito obrigada!

RESUMO

No processo de tratamento de esgoto é gerado um resíduo rico em matéria orgânica e nutrientes, identificado como lodo de esgoto, lodo de ETE ou resíduo de ETE. No Brasil, é comum o lodo de ETE ser descartado em lixões a céu aberto ou em aterros sanitários. Trabalhos vêm sendo feitos para modificar esta situação a partir de ações preventivas de redução e reciclagem. Este trabalho teve por objetivo realizar a avaliação ambiental e microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE). As matérias-primas utilizadas foram: massa cerâmica e resíduo de ETE provenientes da região de Campos dos Goytacazes, RJ. Foram caracterizadas por DRX, FRX, DSC/TG, análise granulométrica, de superfície específica, análise morfológica, dilatométrica e plasticidade. Foram feitos no resíduo de ETE análise microbiológica e teste bioquímico para averiguar possíveis presenças de microorganismos patogênicos, bem como análises de liberações gasosas. Cinco misturas de massa cerâmica foram preparadas: 0; 3; 5; 10 e 15% em massa de resíduo de ETE em substituição à massa cerâmica. Os corpos de prova foram confeccionados por extrusão com teor de umidade de 30%, secos em temperatura ambiente, em seguida colocados em estufa de laboratório à 110ºC até massa constante. Foram queimados nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100ºC e caracterizados para investigar o comportamento cerâmico. Os resultados experimentais mostraram que é aceitável a utilização do resíduo de ETE em cerâmica vermelha. Avaliando o comportamento do lodo de ETE à massa cerâmica em função de sua composição da temperatura de queima, é possível recomendar o uso deste resíduo em cerâmica vermelha, incorporando até 15% em massa, com uma economia calorífica de 24,74%.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, resíduo de ETE, reciclagem.

ABSTRACT

In the sewage treatment process, a waste rich in organic matter and nutrients is generated, identified as sewage sludge, Sewage Treatment Station sludge or STS waste. In Brazil, it is common for STS sludge to be disposed of in open dumps or in landfills. Work has been done to change this situation through preventive actions of reduction and recycling. The objective of this work was to perform the environmental and microstructural evaluation of red ceramic incorporated with STS sludge. The raw materials used were: ceramic mass and STS waste from the Campos dos Goytacazes region, RJ. They were characterized by XRD, XRF, DSC / TG, granulometric analysis, specific surface, morphological, dilatometric and plasticity analysis. were performed microbiological analysis and biochemical test in the STS waste to investigate possible presence of pathogenic microorganisms, as well as analyzes of gas releases. Five ceramic masses were prepared: 0; 3; 5; 10 and 15% by mass of STS waste replacing the ceramic mass. The samples ceramics were prepared by extrusion with a moisture content of 30%, dried at room temperature, then placed in a laboratory oven at 110ºC until constant mass, after were fired at temperatures of 800, 900, 1000 and 1100ºC and characterized to investigate the ceramic behavior. The experimental results showed that the use of STS waste in red ceramic is acceptable. It is possible to recommend the use of this waste in red ceramic, incorporating up to 15% in mass, with a heat saving of 24.74%.

Keywords: red ceramic, STS waste, recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Impurezas contidas na água. 20
Figura 2. Lodo gerado na ETE de Chatuba. 29
Figura 3. Hierarquia de prevenção da poluição. 31
Figura 4. Classificação e caracterização de resíduos sólidos. 35
Figura 5. Difratograma de raios X do lodo de ETE. 48
Figura 6. Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo de ETE. 48
Figura 7. Absorção de água dos corpos de prova após sinterização. 49
Figura 8. Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após sinterização. 50
Figura 9. DRX do corpo cerâmico queimado à 850ºC com incorporação de 15% do lodo de ETE. Fonte: AREIAS (2015). 51
Figura 10. MEV das matérias-primas: (A) Lodo de ETE, (B) Resíduos de vidro, (C) Misturas de argilas com areia. 53
Figura 11. Resistência à flexão em três pontos. 53
Figura 12. Imagem de microscopia ótica, aumento 10X, microestrutura da cerâmica feita com 83% de argila, 7% do lodo de ETE e 10% de resíduos florestais, queimada a 980ºC. 56
Figura 13. Fluxograma esquemático do procedimento experimental. 61
Figura 14. Matérias-primas utilizadas neste estudo: lodo de ETE e massa cerâmica respectivamente. 62
Figura 15. Vista parcial da Estação de Tratamento de Esgoto de Campos dos Goytacazes, RJ, ETE Chatuba. 62
Figura 16. Peagâmetro que foi utilizado para medição do pH do resíduo. 64
Figura 17. Caleação - processo de inertização do lodo de ETE. 65
Figura 18. Caixas onde o lodo de ETE ficou armazenado após inertização. 65
Figura 19. Plaqueamento deve ser feito no fluxo laminar utilizando alça de platina e lamparina. 66
Figura 20. Esquema demonstrando como deve ser descarregada a alça na placa. 67
Figura 21. Placa com suspeitas de serem salmonela sp. 67
Figura 22. Forma de como realizar teste bioquímico. 68
Figura 23. A: Bomba calorimétrica, B: Calorímetro. 72
Figura 24. Extrusora laboratorial que foi utilizada para conformação das cerâmicas. 76
Figura 25. (A, B, C e D) corpos de prova queimados nas temperaturas investigadas neste estudo: 800, 900, 1000 e 1100ºC com incorporação de 0, 3, 5, 10 e 15% em massa do R.ETE. 76
Figura 26. Antek Agilent modelo HP 6890 GC. 81
Figura 27. Procedimento prático da coleta dos gases de queima do R.ETE. 81
Figura 28. Placa com suspeita de ser *salmonela sp.* 84
Figura 29. Difratograma de raios X da massa cerâmica. 86
Figura 30. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para a massa cerâmica. 87
Figura 31. Difratograma de raios X do lodo de ETE. 87
Figura 32. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para o R.ETE. 88
Figura 33. (A e B). Curvas TG/DTG e espectrometria de massa por impacto eletrônico respectivamente da massa cerâmica. 95

Figura 34. (A e B). Curvas TG/DTG e espectrometria de massa por impacto eletrônico respectivamente do R.ETE. 96
Figura 35. Curva dilatométrica da massa cerâmica. 97
Figura 36. Curva dilatométrica do R.ETE. 98
Figura 37. Curvas de DSC/TG da massa cerâmica. 99
Figura 38. Curvas de DSC/TG do R.ETE Lote 1. 100
Figura 39. Curvas de DSC/TG do R.ETE Lote 2. 100
Figura 40. Curvas de DSC/TG do R.ETE Lote 3. 101
Figura 41. Curvas de DSC/TG do R.ETE inertizado. 102
Figura 42. Distribuição de tamanho de partículas da massa cerâmica e do lodo de ETE. 103
Figura 43. Localização da massa cerâmica e do R.ETE no diagrama de Winkler. 104
Figura 44. Resultado do ensaio da capacidade de troca catiônica da massa cerâmica. 105
Figura 45. Resultado do ensaio da capacidade de troca catiônica do R.ETE. 105
Figura 46. (A e B) Micrografias de MEV da massa cerâmica e do R.ETE respectivamente. 107
Figura 47. Prognóstico de extrusão por meio dos Limites de Atterberg. 108
Figura 48. Massa específica aparente à seco em função da adição do R.ETE. 109
Figura 49. Densidade relativa em função adição do R.ETE. 110
Figura 50. Massa específica de queima em função da adição do R.ETE e da temperatura de queima. 111
Figura 51. Retração Linear em função do teor de R.ETE incorporado e da temperatura de queima. 112
Figura 52. Absorção de água em função do teor do R.ETE incorporado e da temperatura de queima. 114
Figura 53. Tensão de Ruptura à Flexão em função do teor do R.ETE incorporado e da temperatura de queima. 115
Figura 54. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima nas temperaturas investigadas: 800, 900, 1000 e 1100ºC. 118
Figura 55. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 800ºC. 118
Figura 56. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 800ºC. 119
Figura 57. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 800ºC. 119
Figura 58. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 900ºC. 120
Figura 59. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 900ºC. 120
Figura 60. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 900ºC. 121
Figura 61. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 1000ºC. 121
Figura 62. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 1000ºC. 122

Figura 63. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 1000ºC. 122
Figura 64. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 1100ºC. 123
Figura 65. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 1100ºC. 123
Figura 66. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 1100ºC. 124
Figura 67. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 800ºC. 125
Figura 68. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 900ºC. 126
Figura 69. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 1000ºC. 127
Figura 70. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 1100ºC. 128
Figura 71. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para as amostras incorporadas com 0% de R.ETE e queimadas à 1100ºC. 129
Figura 72. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para as amostras incorporadas com 15% de R.ETE queimadas à 1100ºC. 129
Figura 73. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 800°C. 131
Figura 74. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 900°C. 131
Figura 75. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1000°C. 132
Figura 76. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1100°C. 132
Figura 77. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 800°C. 133
Figura 78. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 900°C. 133
Figura 79. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1000°C. 134
Figura 80. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1100°C. 134
Figura 81. Micrografia de MEV da superfície da cerâmica com 15% de incorporação do R.ETE, queimada a 800°C, com o espectro de EDS. 135
Figura 82. Micrografia de MEV da superfície da cerâmica com 15% de incorporação do R.ETE, queimada a 900°C, com o espectro de EDS. 136
Figura 83. Cromatografia gasosa de uma amostra queimada do resíduo de ETE. 138
Figura 84. Quimiluminescência gasosa de uma amostra queimada do resíduo de ETE. 139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis do tratamento do esgoto. 22
Tabela 2. Teste de lixiviação realizado pela Concessionária Águas do Paraíba. 37
Tabela 3. Teste de solubilização realizado pela Concessionária Águas do Paraíba. 38
Tabela 4. Conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas pelo processo de queima. 44
Tabela 5. Características e propriedades cerâmicas de tijolos obtidos a partir de formulações com incorporações de resíduos combustíveis. 45
Tabela 6. Análise química dos lodos de ETE's. 46
Tabela 7. Metais pesados encontrados nos lodos A, B e C (% de óxido em massa)…46
Tabela 8. Composição química (% em massa) das matérias-primas. 47
Tabela 9. Composições estudadas. 52
Tabela 10. Concentração de metais pesados (mais As e Se) no lodo. (m.s.) material seco, (m.c.) material calcinado. 55
Tabela 11. (a). Teste de lixiviação NEN 7345 da cerâmica feita com 80% de argila, 15% de lodo de ETE e 5% de resíduo florestal. As concentrações e desvio padrão de 3 amostras paralelas, expresso em mg/m^2, exceto para (1) (em $\mu g/m^2$) ou (2) (em g/m^2) (n.d.) abaixo do limite de detecção do instrumento. 57
Tabela 12. Composição química do lodo de ETE (% em massa) estudada por alguns autores.....60
Tabela 13. pH do lodo de ETE após caleação realizada na UENF. 83
Tabela 14. pH do lodo de ETE no momento da coleta. 84
Tabela 15. Dados utilizados na identificação das fases cristalinas por DRX das matérias-primas. 85
Tabela 16. Composição química da massa cerâmica (% em massa). 89
Tabela 17. Composição química do lodo de ETE (bruto) lote 1 (% em massa). 89
Tabela 18. Composição química do lodo de ETE (bruto) lote 2 (% em massa). 90
Tabela 19. Composição química do lodo de ETE (bruto) lote 3 (% em massa). 90
Tabela 20. Composição química do lodo de ETE inertizado (% em massa). 90
Tabela 21. Composição química (análise elementar do lodo de ETE). 91
Tabela 22. Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) do Lodo de ETE inertizado e bruto. 93
Tabela 23. Composição granulométrica das matérias-primas. 103
Tabela 24. Valores de capacidade de troca catiônica (CTC) e da superfície específica pelos métodos azul de metileno e BET. 106
Tabela 25. Módulo de Weibull das composições e temperaturas estudadas. 117
Tabela 26. Fórmula química, PDF e CSD de cada identificação da DRX das temperaturas estudadas 800, 900, 1000 e 1100ºC. 124
Tabela 27. Resultado do ensaio de lixiviação do Lodo de ETE. 137
Tabela 28. Resultados do ensaio de solubilização do Lodo de ETE. 137

SUMÁRIO

RESUMO 12
ABSTRACT 13
1 INTRODUÇÃO 12
1.1 Considerações Gerais 12
1.2 Objetivo Geral 14
1.3 Objetivos Específicos 14
1.4 Justificativas 14
1.5 Ineditismo 15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 Desenvolvimento Sustentável e Reciclagem de Resíduos 16
2.2 Esgoto 18
2.2.1 Processos e Níveis de Tratamento do Esgoto 20
2.2.2 Lodo de ETE 27
2.3 Reciclagem do Resíduo Lodo de ETE 30
2.4 Resíduos 33
2.4.1 Resíduos Sólidos 33
2.5 Classificação do Resíduo Lodo de ETE 36
2.6 Cerâmica Estrutural ou Vermelha 39
2.7 Polo Cerâmico na Região de Campos dos Goytacazes 40
2.8 Uso de Resíduos em Cerâmica Vermelha 40
2.8.1 A Utilização de Resíduos Combustíveis 43
2.9 O Resíduo Lodo de ETE e sua Reciclagem em Cerâmica Vermelha 45
2.10 Caracterização Química do Lodo de ETE 59
3 MATERIAIS E MÉTODOS 61
3.1 Materiais 62
3.1.1 Preparação do Lodo Para Utilização 63
3.1.2 Beneficiamento 68
3.2 Caracterização das Matérias-Primas 68
3.2.1 Análise Mineralógica por Meio de Difração de Raios X (DRX) 68
3.2.2 Composição Química 71
3.2.3 Poder Calorífico 71
3.2.4 Espectrometria de Massa por Impacto Eletrônico das Matérias-Primas 72

3.2.5 Análise de Dilatometria....72
3.2.6 Análise Térmica (DSC/TG)....73
3.2.7 Análise Granulométrica....73
3.2.8 Análise de Superfície Específica (SE)....73
3.2.9 Análise Morfológica....74
3.3 Preparação das Composições....74
3.4 Plasticidade....74
3.5 Processamento dos Corpos de Prova....75
3.6 Ensaios Físicos e Mecânicos dos Corpos de Prova....77
3.6.1 Massa Específica Aparente....77
3.6.2 Retração Linear de Queima....77
3.6.3 Absorção de Água....78
3.6.4 Tensão de Ruptura à Flexão....78
3.7 Estatística de Weibull....78
3.8 Avaliação Microestrutural....79
3.8.1 Difração de Raios X (DRX)....79
3.8.2 Microscopia Óptica (MO)....79
3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)....79
3.9 Avaliação Ambiental....80
3.9.1 Ensaio de Lixiviação....80
3.9.2 Ensaio de Solubilização....80
3.9.3 Análise de Gases....80
3.9.4 Investigação Econômica e Energética da Incorporação do Resíduo de ETE Na Queima....82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO....83
4.1 Inertização do Lodo de ETE....83
4.2 Análise Microbiológica....84
4.3 Caracterização das Matérias-Primas....85
4.3.1 Análise Mineralógica por Meio de Difração de Raios X (DRX)....85
4.3.2 Composição Química....89
4.3.3 Poder Calorífico....92
4.3.4 Espectrometria de Massa por Impacto Eletrônico das Matérias-Primas....93
4.3.5 Análise de Dilatometria....97
4.3.6 Análise Térmica (DSC/TG)....98
4.3.7 Análise Granulométrica....102
4.3.8 Análise de Superfície Específica (SE)....105

4.3.9 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 106
4.4 Plasticidade das Composições 107
4.5 Ensaios Físicos e Mecânicos dos Corpos de Prova 108
4.5.1 Massa Específica Aparente a Seco e Densidade Relativa.....108
4.5.2 Massa Específica de Queima.....110
4.5.3 Retração Linear de Queima 111
4.5.3 Absorção de Água.....113
4.5.4. Tensão de Ruptura à Flexão 115
4.6 Diagrama de Weibull.....116
4.7 Avaliação Microestrutural.....124
4.7.1 Difração de Raios X (DRX).....124
4.7.2 Microscopia Óptica.....130
4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 132
4.8 Avaliação Ambiental.....136
4.8.1 Ensaio de Lixiviação.....136
4.8.2 Ensaio de Solubilização 137
4.8.3 Análise de Gases Feita na Queima do Lodo de ETE 137
4.9 Investigação Econômica e Energética da Incorporação do Resíduo de ETE na Queima.....139
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 142
5.1 Conclusões 142
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....144
REFERÊNCIAS.....145

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Os resíduos sólidos, devido ao seu volume de produção e dificuldade para disposição final, são considerados uma preocupação mundial. Podem causar a degradação do solo, contaminação do lençol freático e do ar, gerando custos adicionais e problemas ambientais, quando depositados em aterros sanitários ou lixões.

No processo de tratamento de esgoto é gerado um resíduo de grande volume de massa, rico em matéria orgânica e nutrientes, identificado como lodo de esgoto ou lodo de ETE. O lodo de esgoto tem um alto potencial de riscos à saúde pública, ao ambiente e à proliferação de vetores de moléstias e organismos nocivos (Resolução CONAMA 375, 2006).

No Brasil, é comum o lodo de ETE ser descartado em lixões a céu aberto ou em aterros sanitários. Trabalhos vêm sendo realizados para modificar esta situação a partir de ações preventivas de redução e reciclagem. Em países da Europa e da América do Norte, o lodo de estação de tratamento de esgoto geralmente é incinerado e depositado em aterros sanitários ou utilizado em áreas agrícolas (AREIAS *et al*. 2017).

Uma das práticas estudadas para destinação correta deste resíduo, analisado no presente trabalho de doutorado, tem sido a sua utilização em cerâmica vermelha. Um dos principais motivos que levam o setor cerâmico a se interessar por uso de resíduos poluentes é a disponibilidade da indústria cerâmica, mais precisamente, o setor de materiais cerâmicos da construção civil. A economia de matérias-primas naturais, as poucas modificações no processo produtivo, a larga variabilidade da composição química e mineralógica e a possibilidade de inertizar o resíduo poluente na matriz cerâmica têm contribuído para que isto ocorra (FREIRE *et al.*, 2008).

No município de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, a coleta e o tratamento de esgoto são realizados pela Concessionária Águas do Paraíba S.A. (CAP). A CAP tem seis Estações de Tratamento de Esgoto (ETE’s) responsáveis por cerca de 70-80% da coleta do esgoto gerado no município.

A primeira estação inaugurada na cidade de Campos dos Goytacazes - RJ, foi a ETE de Chatuba em 2004, uma das mais modernas do país, que garante uma retirada de 97% das impurezas do esgoto, devolvendo à natureza água limpa e sem contaminantes. Além disso, o sistema de esgoto de Águas do Paraíba conta com a ETE's: Guarus, Codin, Imperial, Donana e Paraíba (CAP, 2015).

O resíduo de ETE no presente trabalho, foi disponibilizado pela Estação de Tratamento de Esgoto ETE Chatuba, de acordo com dados fornecidos pela mesma, esta ETE trata uma vazão média mensal de 1.450L/s. O lodo gerado mensalmente somando todas as ETE´s da cidade de Campos dos Goytacazes é de aproximadamente 160ton. A massa cerâmica utilizada é uma mistura de 3:1:1, composta por barro branco, carolinho e areia pó disponibilizada pela Arte Cerâmica Sardinha, localizada no Polo de Cerâmica Vermelha de Campos dos Goytacazes - RJ.

É importante destacar que as características físico-químicas dessas matérias-primas e o seu processamento torna a indústria cerâmica um setor promissor quanto à reciclagem de resíduos sólidos. A incorporação dos resíduos pode apresentar vantagens como a redução de energia, de consumo de matérias-primas, consequentemente, reduzindo os custos de produção (MENEZES *et al*., 2002). Ainda é válido ressaltar que a indústria cerâmica possui uma elevada produção, o que permite que um grande volume de resíduo seja utilizado, por isso é uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos industriais e urbanos (SILVA *et al*., 2015).

De acordo com Menezes *et al*. (2002), o uso de materiais combustíveis (como o resíduo de ETE) auxiliares de queima, pode chegar a atribuir uma economia energética na ordem dos 45%, entretanto, devem ser tomados alguns cuidados ao se usar resíduos na queima, já que estes podem liberar diversos gases altamente nocivos à saúde humana, sendo indispensável e aconselhado o uso de filtros para gases.

Diante do elevado potencial do resíduo sólido, a presente tese doutorado analisou a possibilidade de incorporação do resíduo de ETE na massa cerâmica em substituição parcial à matéria-prima natural, a fim de oferecer mais uma opção de destino final para esse resíduo, se apresentando como aproveitamento em materiais cerâmicos.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo geral desta tese foi avaliar a incorporação de lodo de ETE no desenvolvimento de cerâmica vermelha, visando o aproveitamento do resíduo, bem como a melhoria das propriedades tecnológicas e corrigir a plasticidade das argilas de Campos dos Goytacazes.

1.3 Objetivos Específicos

- Caracterizar as matérias-primas quanto às propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas;
- Identificar a quantidade ideal do resíduo a ser incorporado em função do efeito na trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa bem como nas suas características tecnológicas;
- Avaliar a influência da temperatura de queima nas propriedades e na microestrutura das cerâmicas incorporadas com resíduo;
- Correlacionar a microestrutura das cerâmicas queimadas com as propriedades físicas e mecânicas obtidas;
- Avaliar eventuais elementos tóxicos e perigosos no lodo por meio de ensaios de lixiviação e de solubilização;
- Analisar as emissões gasosas durante a etapa de queima do lodo de ETE através de análise de gases.

1.4 Justificativas

A principal justificativa desta pesquisa de doutorado é a possibilidade de melhoria da qualidade da cerâmica vermelha com a utilização do resíduo de ETE. Os resíduos combustíveis como este, durante a etapa de queima da cerâmica provocam reação exotérmica devido à combustão do resíduo, isso ocorre devido à elevada concentração de matéria orgânica presente no lodo de ETE. Trazendo significativa economia de energia e acarretando benefícios econômicos para o setor.

Dentre as vantagens em incorporar resíduos em cerâmica vermelha, destacam-se:

- Aproveitamento do resíduo como um subproduto com possibilidade de inertização de elementos perigosos;

- Economia de argila, um recurso natural não renovável;
- Possibilidade de melhoria no processamento e na qualidade do produto final, bem como economia energética.

Portanto, o estudo na presente tese de doutorado possui grande relevância devido à aplicação do resíduo em materiais cerâmicos possibilitando a destinação correta do lodo de ETE que se apresenta como uma proposta sustentável de disposição final, e a possibilidade de investigar a melhoria da qualidade da cerâmica de Campos dos Goytacazes, RJ com a utilização do lodo de ETE, um resíduo nocivo ao meio ambiente e à saúde humana, otimizando o processo de fabricação com elevado nível de qualidade aliado a economia da matéria-prima.

1.5 Ineditismo

Diversas alternativas de aproveitamento de lodo de ETE vêm sendo estudadas na tentativa de minimizar os impactos causados, como compostagem, recuperação de áreas degradadas, correção do solo, uso agrícola e também em materiais cerâmicos. Contudo, a utilização deste tipo de resíduo, gerado nas ETE's da cidade de Campos dos Goytacazes, RJ incorporado na cerâmica vermelha, ainda não foi investigada.

Neste sentido, o ineditismo desta pesquisa de doutorado consiste na investigação da utilização de resíduo de ETE do município de Campos dos Goytacazes, RJ, como matéria-prima em composição de massa de cerâmica, e assim, a viabilidade na confecção de peças de cerâmica vermelha e ainda a avaliação das propriedades tecnológicas e microestruturais e a realização de análise ambiental do resíduo.

Peças cerâmicas produzidas com lodo de ETE podem apresentar elevada porosidade na microestrutura, esta embora afete a absorção de água e a resistência mecânica, também confere propriedades interessantes às peças, tais como baixa massa e isolamento acústico e térmico, para uma série de aplicações como por exemplo, utilizada no isolamento de fornos, caldeiras, estufas, tubulações a vapor, entre outros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desenvolvimento Sustentável e Reciclagem de Resíduos

O termo sustentável foi atrelado a desenvolvimento em 1987, no Relatório Brundtland pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento da ONU, que propôs que o desenvolvimento econômico fosse integrado à questão ambiental.

Este termo primeiramente foi definido pela norueguesa Gro Harlem Brundtland como o atendimento das necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades (WCED, 1987).

Vale ressaltar que Brundtland era a presidente da comissão, a primeira ministra da Noruega na época, cujos trabalhos tiveram tanto destaque, que deram seu nome ao relatório.

Assim, foi estabelecido o conceito de desenvolvimento sustentável como aquele que procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades, possibilitando que as pessoas, agora e no futuro, atinjam um nível satisfatório de desenvolvimento social, econômico e ambiental.

Em 1972, a ONU convocou uma conferência internacional, que foi realizada em Estocolmo, na Suécia, a famosa Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente Humano, considerada um marco no direito ambiental.

Nessa conferência passou a ser adotada uma nova visão ambiental holística, ou seja, ela passa a entender o meio ambiente como um conjunto. Também surgiram alguns institutos e dentre eles a declaração de Estocolmo, em que quase todos os princípios ambientais que o Brasil recepcionou foram estabelecidos (CUNHA & AUGUSTIN, 2014).

A partir dessa Conferência é que o meio ambiente passou a ser assunto de discussão internacional e que surgiu o primeiro conceito de desenvolvimento sustentável, através do relatório Brundtland ou Nosso Futuro Comum.

Vinte anos se passaram após a Conferência de Estocolmo, e a ONU percebeu que poucos avanços para a proteção ambiental foram realizados, foi quando decidiu convocar a nova Conferência das Nações Unidas sobre Meio ambiente e

desenvolvimento, realizada no Rio de Janeiro, em 1992, conhecida como Eco-92 ou Rio-92.

Como visto, o conceito de desenvolvimento sustentável foi criado através do relatório Brundtland e antes da conferência do Rio de Janeiro, ou seja, os países que participaram da Eco-92 ou também chamada Rio-92 já foram para lá com a idéia de desenvolvimento sustentável.

Na Rio-92 dois documentos foram elaborados e tiveram destaque: um, a Declaração do Rio Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, que foi uma carta de princípios. Essa Declaração do Rio possui 27 princípios.

Quase todos os princípios que o Brasil possui, foram estabelecidos nessa carta, dentre eles o princípio da prevenção, da precaução, do desenvolvimento sustentável; princípio do poluidor pagador, etc. (CUNHA & AUGUSTIN, 2014).

Outro documento importante elaborado foi a Agenda 21, que também não exige obrigatoriedade de seu cumprimento pelos países, e é na verdade uma agenda para o século XXI.

Assim, os países que querem se desenvolver economicamente protegendo a natureza possuem metas. Essa Agenda busca conciliar métodos de proteção ambiental, justiça social e eficiência econômica.

Cada país resolveu fazer sua Agenda 21 para tentar crescer economicamente, defendendo e preservando a natureza, sendo um programa de metas governamentais para implementar o desenvolvimento sustentável. Salienta-se que a Conferência de Estocolmo, a Rio-92 e a Rio+20 foram as principais conferências das Nações Unidas.

A disposição correta de resíduos é um fator principal para o sucesso de um sistema de tratamento. A importância desta prática foi reconhecida pela Agenda 21, principal instrumento aprovado na Conferência Mundial de Meio Ambiente - Rio 92, que incluiu no seu capítulo 21 o tema “Manejo ambientalmente saudável dos resíduos sólidos e questões relacionadas com esgotos”.

Neste capítulo se definiu quatro programas prioritários: a redução da produção de resíduos, o aumento ao máximo da reutilização e reciclagem, a promoção de depósitos e tratamento ambientalmente saudável e finalmente a ampliação do alcance dos serviços que se ocupam com os resíduos (SANEPAR, 1999).

Para que ocorra o desenvolvimento sustentável é necessário que haja uma harmonização entre o desenvolvimento econômico, a preservação do meio ambiente, a qualidade de vida e o uso racional dos recursos da natureza.

Neste contexto, a reciclagem apresenta-se como uma das opções de manejo para a diminuição e até mesmo a eliminação de um resíduo.

A crescente necessidade de preservação ambiental e a tendência de escassez dos recursos naturais têm forçado a todos a adquirir novos conceitos e soluções técnicas que visem à sustentabilidade de suas atividades (SOUZA, 2008).

Sendo assim, o setor de cerâmica se revela como uma alternativa na busca da valorização e aproveitamento de grande quantidade de materiais descartados, de diversos tipos e origens, quando comparado aos métodos tradicionais. Em muitos casos existe ainda a possibilidade de trazer vantagens técnicas e redução do custo do produto final.

A reciclagem de resíduos é de grande interesse para as indústrias, principalmente devido às exigências dos órgãos ambientais. Uma das práticas estudadas para destinação correta dos resíduos tem sido sua utilização em cerâmica vermelha, como blocos de vedação e telhas (DONDI *et al*., 1997).

2.2 Esgoto

Esgoto sanitário é o despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária (ABNT NBR 9648, 1986). A presente norma define ainda:

- Esgoto doméstico é o despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas;
- Esgoto industrial é o despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos;
- Água de infiltração é toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações;
- Contribuição pluvial parasitária é a parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário.

Os esgotos costumam ser classificados em dois grupos principais: domésticos e industriais. O esgoto doméstico é constituído essencialmente de despejos

domésticos, uma parte de águas pluviais e águas de infiltração. Ocasionalmente uma parcela de despejos industriais é misturada ao esgoto doméstico.

Esgoto doméstico advém principalmente de edifícios comerciais, residências, instituições ou quaisquer edificações que contenham instalações de banheiros, lavanderias, cozinhas, ou qualquer dispositivo de utilização da água para fins domésticos.

Os esgotos industriais advêm de qualquer utilização da água para fins industriais, adquirindo características próprias em função, por exemplo, do sistema de tratamento utilizado pela empresa e do processo industrial empregado (SANEPAR, 1997).

Segundo Sperling (1996) esgoto são as águas que, após o uso humano, mostram as suas características naturais modificadas, em diferentes usos: doméstico, industrial, entre outros. Essas águas apresentam suas características alteradas, mudando o seu grau de pureza; essas características podem ser físicas, químicas e biológicas. A Figura 1 expressa de forma diagramática estas inter-relações.

- Características físicas - As impurezas enfocadas do ponto de vista físico estão associadas, em sua maior parte, aos sólidos presentes na água. Estes sólidos podem ser em suspensão, coloidais ou dissolvidos, dependendo do seu tamanho.
- Características químicas - As características químicas de uma água podem ser interpretadas através de uma das duas classificações: matéria orgânica ou inorgânica.
- Características biológicas - Os seres presentes na água podem ser vivos ou mortos. Dentre os seres vivos, são os pertencentes aos reinos animal e vegetal, além dos protistas.

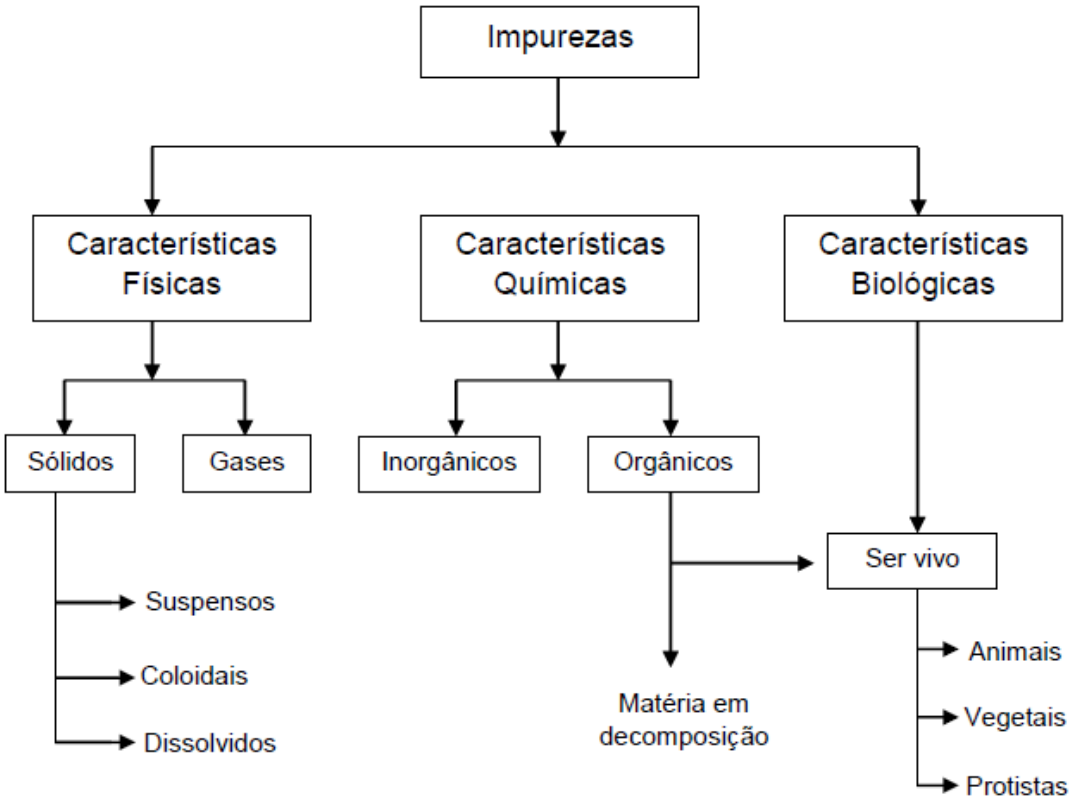


Figura 1. Impurezas contidas na água.
Fonte: Adaptado de Barnes *et al*., (1981).

A qualidade do esgoto é representada por características intrínsecas, possivelmente mensuráveis, de natureza física, química e biológica. Quando estas características são mantidas dentro de certos limites, viabilizam determinada utilização ou possibilitam a sua disposição (VITERBO, 1998).

2.2.1 Processos e Níveis de Tratamento do Esgoto

O tratamento dos esgotos surgiu na Inglaterra, após nova epidemia de cólera ocorrida em 1848, com 25.000 vítimas fatais, foi onde houve a preocupação com o tratamento. Esse país, devido a pouca extensão de seus rios e ao crescimento acelerado de algumas cidades foi um dos primeiros a sofrer os efeitos da poluição hídrica, decorrente do lançamento dos esgotos (sem tratamento) nos corpos d'água. Foi também pioneiro na promulgação das primeiras leis de saneamento e saúde pública (METCALF & EDDY, 1991).

A partir daí os países desenvolvidos, além da Inglaterra, outros países como, Canadá, a extinta União Soviética e o Japão, começaram a tratar os esgotos de suas

cidades. No Brasil, somente a partir da década de 70 começou a ocorrer certo avanço nessa área, ainda em poucas cidades.

Uma unidade de tratamento, Estação de Tratamento de Efluente ou Esgoto (ETE) é implantada para tratar os esgotos domésticos gerados por um município ou tratar os efluentes gerados por indústrias.

A ETE deverá promover a remoção da matéria orgânica, sólidos em suspensão e os organismos patogênicos, aqueles causadores de doença, presente nos esgotos domésticos, através de processos primários e secundários de tratamento. Em alguns casos uma ETE poderá remover nitrogênio e fósforo com um tratamento avançado, também conhecido como tratamento terciário (LEME, 2010).

O tratamento de esgoto pode atingir distintos níveis definidos tecnicamente de tratamento preliminar, primário, secundário e terciário. Nível de tratamento (Tabela 1) e eficiência do tratamento é a remoção dos poluentes no tratamento, de forma a adequar o lançamento a uma qualidade desejada ou ao padrão de qualidade vigente.

Tabela 1. Níveis do tratamento do esgoto.

Nível	Remoção
Preliminar	- Sólidos em suspenção grosseiros (materiais de maiores dimensões e areia)
Primário	- Sólidos em suspensão sedimentáveis - DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) em suspensão (matéria orgânica componente dos sólidos em suspensão sedimentáveis)
Secundário	- DBO em suspenção (matéria orgânica em suspensão fina, não removida no tratamento primário) - DBO solúvel (matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos)
Terciário	- Nutrientes - Patogênicos - Compostos não biodegradáveis - Metais pesados - Sólidos inorgânicos dissolvidos - Sólidos em suspensão remanescentes

Fonte: Sperlling (1996).

Nota: a remoção de nutrientes (por processos biológicos) e de patogênicos pode ser considerada como integrante do tratamento secundário, dependendo da concepção de tratamento local.

De acordo com LEME (2010), o tratamento de esgoto inclui a eliminação das impurezas encontradas que levem em poluição e contaminação. Os processos utilizados para tratamento de esgotos podem ser classificados como: processos físicos, biológicos e químicos.

Os processos físicos caracterizam-se pela remoção através de mecanismos físicos, sendo geralmente usados nos níveis preliminar e primário de tratamento.

Nos processos biológicos a remoção é feita a partir de mecanismos biológicos, por meio da ação metabólica e da floculação de partículas em suspensão, geralmente são utilizados no nível secundário de tratamento.

Nos processos químicos a remoção é feita por meio de reações químicas, sendo de forma geral empregado para remover fósforo, nitrogênio, patógenos, cloro,

adição ou remoção de gás, organismos não removidos nos outros níveis de tratamento e outras substâncias químicas. Os processos químicos são empregados no nível terciário de tratamento (LEME, 2010).

O tratamento preliminar objetiva apenas a remoção dos sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa à remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Ambos predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes.

No tratamento secundário o objetivo principal é a remoção de matéria orgânica e eventualmente nutrientes (nitrogênio e fósforo), neste tratamento predominam os mecanismos biológicos.

O tratamento terciário objetiva a remoção de poluentes específicos (geralmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis) ou ainda a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário. A seguir serão descritos de forma sucinta, os diferentes níveis de tratamento:

- Tratamento preliminar

De acordo com Sperling (1996), no tratamento preliminar destina-se principalmente a retirada de areia e sólidos grosseiros. Os mecanismos básicos de remoção são de ordem física, como peneiramento e sedimentação. Além das unidades de retirada dos sólidos grosseiros, inclui-se também uma unidade para a medição da vazão. Normalmente esta é composta por uma calha de dimensões padronizadas (ex: calha Parshall), onde o valor medido do nível do líquido pode ser correlacionado com a vazão. Podem-se adotar também vertedores retangulares ou triangulares e mecanismos para a medição em tubulações fechadas.

Segundo Sperling (1995), regularmente é realizada a remoção dos sólidos grosseiros por meio de grades, mas pode usar também peneiras rotativas ou trituradores. No gradeamento, é retido o material de dimensões maiores do que o espaçamento entre as barras. Há grades finas, médias e grossas, dependendo do espaço livre entre as barras. A remoção do material retido pode ser manual ou mecanizada. As principais finalidades da retirada dos sólidos grosseiros são proteger os dispositivos de transporte dos esgotos (bombas e tubulações); as unidades de tratamento subsequentes e os corpos receptores.

A retirada da areia contida nos esgotos é feita através de unidades especiais denominadas desarenadores. O mecanismo de remoção da areia é simplesmente o

de sedimentação: os grãos de areia, devido às suas maiores dimensões e densidade, vão para o fundo do tanque, enquanto a matéria orgânica, sendo de sedimentação bem mais lenta, permanece em suspensão, seguindo para as unidades de jusante. Há diversificados processos para a retirada e o transporte da areia sedimentada, desde os manuais até os totalmente mecanizados. Os objetivos básicos para retirada de areia são: evitar abrasão nos equipamentos e tubulações; eliminar ou reduzir a possibilidade de obstrução em tubulações, tanques, orifícios, sifões etc; facilitar o transporte líquido, principalmente a transferência de lodo, em suas diversas fases (SPERLING, 1995).

- Tratamento primário

Sperling (2005) afirma que no tratamento primário destinam-se a retirada de sólidos flutuantes e sólidos em suspensão sedimentáveis. Os esgotos após serem tratados através do nível de tratamento preliminar, ainda contêm sólidos em suspensão não grosseiros, os quais podem ser parcialmente removidos em unidades de sedimentação. Uma parte destes sólidos em suspensão corresponde à matéria orgânica em suspensão.

A retirada dos sólidos por sedimentação é mais simples e menos custosa do que a que ocorre no tratamento secundário, sendo assim, os decantadores primários devem estar na etapa que antecede ao tratamento secundário. Os sólidos em suspensão, sedimentam gradualmente no fundo, pois possuem uma densidade maior do que do líquido circundante. Essa massa de sólidos é denominada lodo primário bruto. Este lodo é retirado nas ETE’s através de uma tubulação única em tanques de pequenas dimensões ou por meio de raspadores mecânicos e bombas em tanques maiores. Graxas, óleos, etc. que são matérias flutuantes, apresentam menor densidade que o líquido circundante, por isso sobem para a superfície dos decantadores. Este material é chamado de escuma, que são coletados e retirados do tanque para depois ser tratado. Há grande quantidade de óleos, graxa e outros materiais flutuantes nos esgotos domésticos; é necessária a remoção destes materiais para evitar obstruções dos coletores, aderência nas peças especiais das redes de esgoto, acúmulo nas unidades de tratamento e principalmente aspectos desagradáveis no corpo receptor. Tanto o lodo acumulado no fundo como a escuma presente na superfície dos decantadores necessitam ser removidos do sistema e tratados separadamente (SPERLING, 2005).

Os processos do tratamento primário se dão através de mecanismos estritamente físicos, além da remoção de sólidos sedimentáveis e flutuantes, eliminam também parte da matéria orgânica. O processo contido no tratamento primário envolve os decantadores primários. Os decantadores primários são usados antes da etapa biológica de processos de tratamento como lodos ativados e reatores aeróbios com biofilmes. Com a tendência do uso de reatores anaeróbios, nestes processos de tratamento de esgotos os decantadores primários estão sendo substituídos por reatores UASB que possibilitam uma redução do volume das unidades de tratamento de jusante, assim como uma economia de energia, pois ao invés de ter uma remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) em torno de 25-35% com os decantadores primários, passa a ter uma eficiência em torno de 70%. A eficiência do tratamento primário no que diz respeito a retirada dos sólidos em suspensão e em consequência da DBO, pode ser acrescentada por agentes coagulantes, que são denominados tratamento primário avançado (SPERLING, 2005).

Os coagulantes podem ser cloreto férrico, sulfato de alumínio ou outro auxiliado ou não por um polímero. A remoção do fósforo pode ser também por precipitação. O lodo tem uma geração maior em consequência da maior quantidade de sólidos retirados do líquido, assim como dos produtos químicos acrescentados. O lodo primário pode ser digerido em digestores convencionais, no entanto em alguns casos pode também ser estabilizados através de cal, estabilização alcalina (SPERLING, 2005).

- Tratamento secundário

Sperling (1996) diz que a finalidade principal do tratamento secundário é a remoção da matéria orgânica. Estas podem se apresentar nas seguintes formas: matéria orgânica dissolvida e matéria orgânica em suspensão. A matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel), é a que não é removida por processos físicos, como o de sedimentação, que ocorre no tratamento primário; matéria orgânica em suspensão (DBO suspensa ou particulada), é a que em grande parte é retirada no tratamento primário, mas cujos sólidos de decantabilidade mais lenta persistem na massa líquida. Muitos processos de tratamento secundário são feitos para acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente nos corpos receptores. Então, a decomposição dos poluentes orgânicos degradáveis é alcançada, em condições controladas, em intervalos de tempo menores do que nos sistemas naturais. A

inclusão de uma etapa biológica é a essência do tratamento secundário de esgotos domésticos.

Já nos tratamentos preliminar e primário predominam mecanismos físicos; no tratamento secundário a remoção da matéria orgânica é efetuada por reações bioquímicas, realizadas por microrganismos. Uma grande variedade de microrganismos toma parte no processo: bactérias, protozoários, fungos e outros. O contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos esgotos é a base de todo processo biológico, de maneira que esse possa ser usado como alimento pelos microrganismos. Os microrganismos transformam a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). Há também produção de metano em condições anaeróbias. A decomposição biológica do material orgânico requer a manutenção de condições ambientais favoráveis, como tempo de contato, pH, temperatura, entre outros, além do oxigênio, em condições aeróbias (SPERLING, 1995).

O tratamento secundário geralmente inclui unidades para o tratamento preliminar, mas pode ou não incluir as unidades para o tratamento primário.

Existe uma variedade de métodos de tratamento em nível secundário, os mais comuns são:

- Filtro biológico e variantes;
- Reatores aeróbios com biofilmes;
- Lagoas de estabilização e variantes;
- Lodos ativados e variantes;
- Reatores anaeróbios;
- Processos de disposição sobre o solo.

Os processos de disposição sobre o solo é um misto de tratamento e disposição final, são classificados como nível secundário devido sua atuação de mecanismos biológicos e a sua elevada eficiência na remoção de poluentes (SPERLING, 1995).

- Tratamento terciário

O tratamento terciário também conhecido como tratamento avançado retira do efluente secundário substâncias que o tornam impróprio para determinada finalidade ou para ser lançado num corpo d’água. Pode-se citar como exemplo de tratamento terciário a retirada de partículas diminutas dissolvidas e em suspensão, minerais e orgânicas presentes no efluente secundário, com objetivo de converter em água

potável. O caso mais comum é a retirada de nitrogênio e fósforo presentes no efluente secundário, para que os mesmos não favoreçam proliferação de algas capazes de tornar a água do corpo receptor com odor e sabor. A finalidade do tratamento terciário é remover as concentrações de nitrogênio e fósforo; geralmente é fundamentada em processos biológicos realizados em duas fases subsequentes denominadas nitrificação e desnitrificação. A remoção de fósforo pode ser efetuada através de tratamento químico, com sulfato de alumínio, por exemplo (PROSAB, 1999).

Na nitrificação, o nitrogênio é levado à forma de nitrato e posteriormente, na desnitrificação, é levado à produção de N_2 principalmente, que é volatizado para o ar. O tratamento terciário também produz lodo que deve ser adensado, digerido, secado e disposto corretamente. O efluente deve ser devolvido ao rio, totalmente limpo, livre de contaminantes, de forma que não altere suas características físicas, químicas e biológicas. Em alguns casos, por exemplo, quando a bacia hidrográfica está classificada de classe especial, nenhum tipo de efluente pode ser jogado ali, mesmo que tratado. Isso porque esse tipo de classe se refere aos corpos de água usados para abastecimento (PROSAB, 1999).

2.2.2 Lodo de ETE

Os lodos de esgoto correspondem a uma fonte potencial de riscos à saúde pública e ao ambiente e potencializam a proliferação de vetores de moléstias e organismos nocivos. São resíduos que podem conter metais pesados, compostos orgânicos persistentes e patógenos em concentrações nocivas à saúde e ao meio ambiente (Resolução CONAMA 375, 2006).

Esta resolução ainda define o lodo de ETE como resíduo gerado nos processos de tratamento de esgoto sanitário. O lodo pode ser gerado através de diferentes processos e cada processo confere algumas características ao resíduo.

Assim como os efluentes provenientes do tratamento do esgoto retornam aos corpos d’água com o menor impacto ambiental possível, os lodos devem ser tratados e reciclados na natureza, com impacto ambiental dimensionado e gerenciado de forma responsável e segura.

Isto é obrigação de uma companhia de saneamento básico, para isso é necessário que se estabeleçam normas para controle da qualidade na produção e na

aplicação e a definição de um eficiente e prático plano de monitoramento (SANEPAR, 1999).

O lodo que foi usado neste trabalho (Figura 2) é o subproduto do tratamento terciário segundo a CAP, ETE de Chatuba, Campos, RJ. Este tipo de tratamento envolve reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), anóxico, biodrum, decantadores secundário e terciário.

Esse processo consiste em separar numa primeira fase os materiais mais grosseiros por gradeamento, logo depois é bombeado e levado para um compartimento que recebe constituintes para a desinfecção (polímero IWT, IFLOC 507 e Cal hidratada calcítica) onde se misturam com água, a cada 1500 a 2000 litros de água são colocados 25 litros deste polímero e a cada 250 litros de água são colocados 20kg de cal e após todo o tratamento a parte líquida do resíduo recebe cloração.

Após a desinfecção inicia o bombeamento novamente onde é levado para outro gradeamento para remover os sólidos menos grosseiros, posteriormente é bombeado para centrífuga, em seguida passa pelo tratamento anaeróbio e logo após para o aeróbio, neste recebe cloreto férrico o que faz com que decante o sólido, nesta etapa se regula alguns parâmetros como cor e pH por exemplo.

Figura 2. Lodo gerado na ETE de Chatuba.
Fonte: Acervo da autora.

Após este processo de tratamento se tem a parte sólida e líquida. A parte líquida além da desinfecção (caleação e polímero) recebe cloração para controlar possíveis coliformes termotolerantes. Ficam armazenados em tanques até serem enviados através de caminhões pipa. Esta água é usada para regar o jardim da área urbana do município de Campos dos Goytacazes, RJ assim como ao da própria ETE da CAP.

A parte sólida, o resíduo aqui investigado, é levado para o leito de secagem que se localiza no pátio da empresa CAP, ETE de Chatuba, o lodo é disposto sem nenhuma proteção no solo, até ser enviado para o aterro sanitário, localizado em Conselheiro Josino, Campos, RJ.

2.3 Reciclagem do Resíduo Lodo de ETE

O resíduo de ETE na forma bruta, ou seja, ainda não sendo higienizado é classificado segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) como sendo da classe I, perigoso. Sua disposição de forma incorreta pode causar danos ao meio ambiente como: contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas.

O descarte do lodo de ETE é um grave problema ambiental global. Nas últimas décadas, os países mais desenvolvidos foram convertendo o resíduo de ETE num recurso, como: fertilizantes na agricultura, produtos químicos industriais (como cimentos), energia e material para construção (CUSIDÓ & CREMADES, 2012).

Na busca de alternativas para o problema da destinação correta de resíduos, a reciclagem, além de permitir utilizar todo tipo de material descartado que se acumula nos centros urbanos, também é capaz de agregar valor econômico aos subprodutos gerados.

Desta maneira, algumas opções para a conversão do resíduo de ETE num recurso, ou seja, dentre as formas de reciclar o lodo de ETE, têm-se:

- O reaproveitamento deste resíduo como matéria-prima para a produção de materiais cerâmicos;
- O uso do lodo de ETE como fertilizante para agricultura;
- A utilização do resíduo de ETE para recuperação de áreas degradadas assim como recuperação de solo;
- Reutilização do lodo de ETE para a confecção de produtos químicos como o cimento;
- O resíduo de ETE é empregado como recurso alternativo para conversão em óleo combustível; empregado também não só na atividade agrícola, mas também na atividade florestal como deposição florestal;
- Uso deste resíduo para deposição oceânica.

Segundo Chen & Lin (2009), um método que permite reciclar de forma eficaz e converter lodo de esgoto em recursos utilizáveis seria extremamente valioso. Uma possível solução é sua reutilização como matéria-prima por outros setores da indústria, por exemplo: para a fabricação de materiais de construção, tais como agregados leves, tijolos e telhas.

Dependendo da composição e características do lodo, o tratamento é aplicado para uma determinada utilização dos recursos. Para o lodo ser convertido num recurso, antes deve se levar em consideração resolver o problema de sua elevada umidade.

Não há garantia qual é o recurso mais eficiente, qual, por exemplo, terá maior economia de energia, a tecnologia de tratamento de esgoto mais econômica e que não irá causar uma poluição ambiental secundária (CUSIDÓ & CREMADES, 2012). Os autores ainda afirmam que reutilizar lodos como matéria-prima para a fabricação de materiais cerâmicos pode ser uma solução relevante para este problema se o produto final atingir bons desempenhos ambientais.

A Figura 3 apresenta a Hierarquia de prevenção da poluição. O uso do lodo de esgoto para realizar material cerâmico é considerado o segundo passo: reciclagem e reuso.

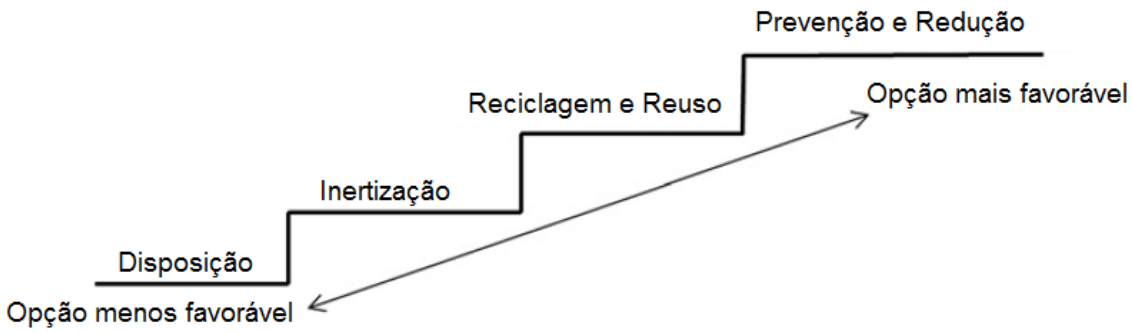


Figura 3. Hierarquia de prevenção da poluição.
Fonte: Adaptado de Cusidó & Cremades (2012).

Yuan *et al.* (2016) estudaram o biocarvão de lodo de esgoto: composição nutricional e seu efeito sobre a lixiviação de nutrientes do solo, os autores concluíram que acrescentando biocarvão de lodo de esgoto no solo latossolo pode ser vantajoso uma vez que há retenção de nutrientes a longo prazo.

Muitos países diminuíram ou reconsideraram o uso de resíduos como fertilizante natural e deposição em aterros, devido à disponibilidade limitada de espaço de aterro adequado, e, também pela presença de metais pesados e de organismos patogênicos no solo (KELESSIDIS *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2008).

A incineração é uma forma de disposição atraente pelo fato de reduzir o volume de resíduos, mas outro problema ambiental surge devido às substâncias produzidas

na cinza de lodo de ETE após a queima, e que deve ser eliminado por outros meios (DONATELLO *et al.*, 2013).

Naamane *et al.* (2016) analisaram a eficácia da incineração do lodo de esgoto na evolução das propriedades físico-químicas e mecânicas do cimento portland, constataram que a queima influencia a microestrutura do lodo de ETE e aumenta a atividade pozolânica que atinge seu máximo a 800ºC.

Os autores verificaram também que a reutilização da cinza do lodo de esgoto queimado a 700-800ºC como substituto parcial do clínquer no cimento é tecnicamente viável e contribui para a preservação dos recursos naturais bem como da energia.

Scoton *et al.* (2016) averiguaram um processo de co-compostagem do lodo de esgoto utilizando o método de monitoramento respirométrico num reator rotativo hermético, os autores também utilizaram os resíduos: bagaço de cana-de-açúcar e lodo de café moído para este estudo.

Tais pesquisadores concluíram que o método respirométrico é uma ferramenta útil e confiável para avaliar o processo de degradação gradual de resíduos sólidos. O tempo de compostagem foi otimizado devido o experimento ter sido realizado num reator rotativo, resultando em 39 dias num período mais curto que o método convencional de compostagem que é em torno de 60-90 dias.

Além da vantagem otimização do processo nesta pesquisa, foi verificado também que não lixiviou para o solo, não apresentou odor que é uma característica da compostagem, além de ter contribuído para a preservação do meio ambiente uma vez que os resíduos não foram descartados de maneira incorreta.

Diáz *et al.* (2013) caracterizaram lama vermelha e lodo de esgoto como matérias-primas cerâmicas; este trabalho teve como objetivo estudar a incorporação destes resíduos em massas cerâmicas e constataram que tanto a lama vermelha como o lodo de esgoto possuem elementos químicos e fases cristalinas semelhantes a da argila e que podem ser usados na fabricação de materiais cerâmicos. Os autores incorporaram ambos resíduos na massa cerâmica cumprindo com os parâmetros para diferentes produtos, especialmente aqueles de cerâmica vermelha. Assim o emprego de resíduos industriais em massas cerâmicas poderia ajudar na diminuição do impacto negativo desses rejeitos à natureza e poderia implicar em processos economicamente viáveis.

2.4 Resíduos

Segundo o SEBRAE (2015), resíduos são partes que sobram de processos derivados das atividades humanas e animal e de processos produtivos, como matéria orgânica, lixo doméstico, efluentes industriais e gases liberados por estes processos ou por motores. Os resíduos, quanto ao estado físico, podem ser líquidos, sólidos ou gasosos e terem variados níveis de periculosidade.

Diversas atividades humanas geram resíduos, sejam elas hospitalar, doméstica, industrial e outras, e, atualmente constitui-se em um grande desafio a ser enfrentado pelas administrações públicas e privadas, principalmente nos grandes centros urbanos.

O rejeito inadequado dos resíduos tem produzido degradação ambiental capazes de colocar em risco e comprometer os recursos naturais e a qualidade de vida das atuais e futuras gerações, ou seja, afeta o meio ambiente, consequentemente, a saúde humana (VERÍSSIMO, 2012).

2.4.1 Resíduos Sólidos

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 10004 (2004), resíduos sólidos são definidos como: resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis face à melhor tecnologia disponível.

2.4.1.1 Classificação de Resíduos Sólidos

A classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação

destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, NBR 10004: 2004).

Segundo a ABNT NBR 10004 (2004), os resíduos sólidos são classificados em dois grupos: Classe I - perigosos e Classe II - não perigosos, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e inerte.

Esta Norma classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. A seguir será descrito tal classificação de maneira detalhada, mas de forma sucinta.

a) Resíduos classe I - Perigosos;

Os resíduos perigosos são aqueles cujo manuseio inadequado pode causar sérios danos à saúde pública e/ou ao ambiente, em virtude de serem inflamáveis, reativos, corrosivos, tóxicos ou patogênicos.

Os resíduos perigosos são todos aqueles que apresentam periculosidade ou características como:

- Corrosividade: atacam materiais e organismos vivos devido a 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;
- Inflamabilidade: podem entrar em combustão facilmente ou até de forma espontânea;
- Patogenicidade: apresentam características biológicas infecciosas, contendo microrganismos ou suas toxinas.

O resíduo que apresentar pelo menos uma das cinco características acima descritas será classificado como resíduo perigoso e deverá ser tratado ou disposto em obediência a condições especiais.

b) Resíduos classe II - Não-perigosos;

Resíduo não-perigoso é aquele que não se enquadra na definição anterior.

- resíduos classe II A - Não-inertes;

Os resíduos classificados como Classe II A são aqueles que são biodegradáveis, combustíveis e solúveis em água.

- resíduos classe II B - Inertes;

São classificados como resíduos inertes aqueles que não apresentam atividade, não reagem e são insolúveis em água. Caso o resíduo não esteja enquadrado em nenhuma das características anteriores, devem ser realizados testes laboratoriais, para avaliar se os mesmos apresentam concentrações de substâncias, que conferem periculosidade ao resíduo. Para a realização dos ensaios devem ser consultadas as seguintes normas: ABNT NBR 10005/2004, ABNT NBR 10006/2004 e ABNT NBR 10007/2004.

A Figura 4 apresenta o método de classificação e caracterização dos resíduos sólidos quanto ao risco ao meio ambiente e à saúde pública conforme a ABNT NBR 10004 (2004).

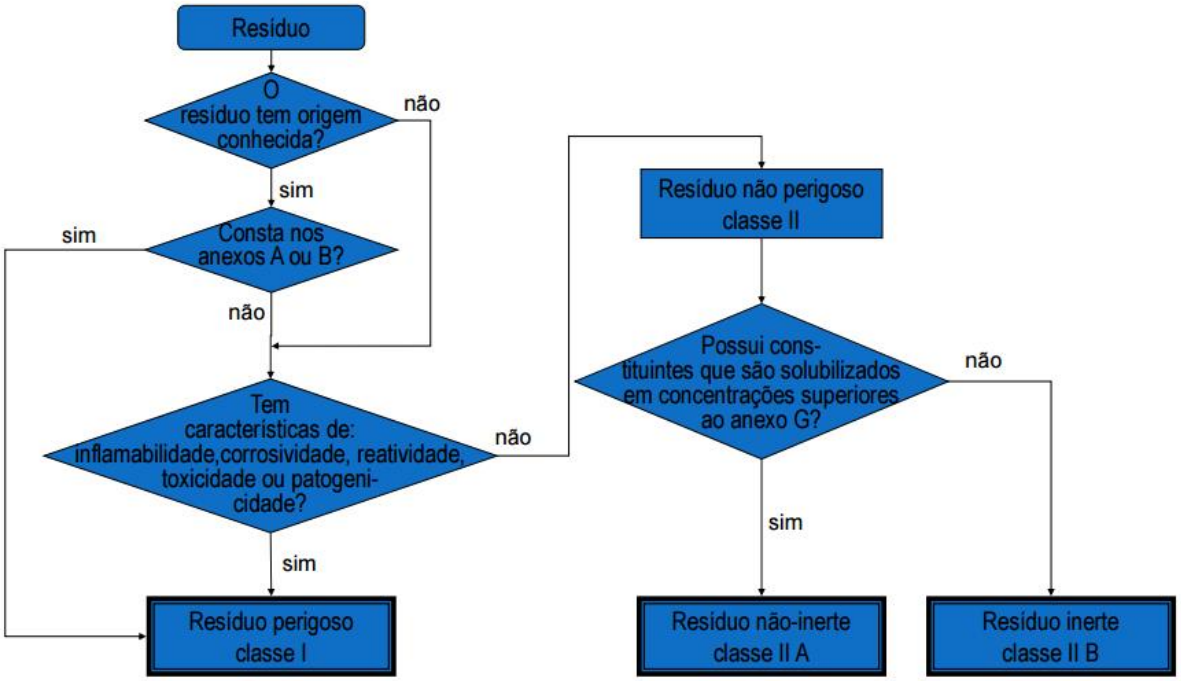


Figura 4. Classificação e caracterização de resíduos sólidos.
Fonte: NBR ABNT 10004 (2004) - adaptado.

2.5 Classificação do Resíduo Lodo de ETE

Conforme a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), o lodo de ETE na forma bruta, é classificado como sendo da classe I, perigoso, esta classificação se dá devido este resíduo apresentar as características de periculosidade conforme abordadas no item de classificação de resíduos sólidos da referida norma.

Segundo dados fornecidos pela CAP, após a inertização, o resíduo aqui que foi investigado foi classificado como resíduo não perigoso classe II A - não inerte. As Tabelas 2 e 3 apresentam respectivamente os resultados dos testes de lixiviação e de solubilização realizado pela ETE.

Tabela 2. Teste de lixiviação realizado pela Concessionária Águas do Paraíba.

DADOS DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Parâmetros	Resultados
Período do ensaio	01/04/15 a 02/04/2015
pH final	5,96
pH inicial	4,87
Tempo	18 Horas
Volume gasto de ácido acético	11,4 ml

RESULTADOS ANALÍTICOS DA AMOSTRA

Legislação ou Norma: NBR 10005:2004 - Lixiviado

ORGÂNICOS - VOLÁTEIS

Início dos Ensaios: 02/04/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	LQ	ABNT NBR 10004: 2004 - Anexo F
1,1-Dicloroeteno	mg/L	< 0,001	0,001	3,0
1,2-Dicloroetano	mg/L	< 0,001	0,001	1,0
1,4-Diclorobenzeno	mg/L	< 0,001	0,001	7,5
Benzeno	mg/L	< 0,001	0,001	0,5
Cloreto de Vinila	mg/L	< 0,001	0,001	0,5
Clorofórmio	mg/L	< 0,001	0,001	6,0
Hexaclorobutadieno	mg/L	< 0,001	0,001	0,5
Metiletilcetona	mg/L	< 0,001	0,001	200
Monoclorobenzeno	mg/L	< 0,001	0,001	100
Tetracloreto de Carbono	mg/L	< 0,001	0,001	0,2
Tetracloroetileno	mg/L	< 0,001	0,001	4,0
Tricloroetileno	mg/L	< 0,001	0,001	7,0

METAIS

Início dos Ensaios: 02/04/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	LQ	ABNT NBR 10004: 2004 - Anexo F
Arsênio Total	mg/L	0,00190	0,0003	1,0
Bário Total	mg/L	< 0,41	0,41	70,0
Cádmio Total	mg/L	< 0,002	0,002	0,5
Chumbo Total	mg/L	< 0,006	0,006	1,0
Cromo Total	mg/L	< 0,01	0,01	5,0
Mercúrio Total	mg/L	< 0,0001	0,0001	0,1
Prata Total	mg/L	< 0,013	0,013	5,0
Selênio Total	mg/L	< 0,003	0,003	1,0

ORGÂNICOS - SEMI-VOLATÉIS

Início dos Ensaios: 02/04/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	LQ	ABNT NBR 10004: 2004 - Anexo F
2,4,5-T	mg/L	< 0,001	0,001	0,2
2,4,5-TP	mg/L	< 0,001	0,001	1,0
2,4,5-Triclorofenol	mg/L	< 0,00004	0,00004	400,0
2,4,6-Triclorofenol	mg/L	< 0,00004	0,00004	20,0
2,4-D	mg/L	< 0,001	0,001	3,0
2,4-Dinitrotolueno	mg/L	< 0,00005	0,00005	0,13
Aldrin + Dieldrin	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,003
Benzo(a)pireno	mg/L	< 0,00002	0,00002	0,07
Clordano (cis + trans)	mg/L	< 0,00003	0,00003	0,02
DDT (DDT + DDE + DDD)	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,2
Endrin	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,06
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,003
Hexaclorobenzeno	mg/L	< 0,00004	0,00004	0,1
Hexacloroetano	mg/L	< 0,00005	0,00005	3,0
Lindano (g-BHC)	mg/L	< 0,00003	0,00003	0,2
m-Cresol	mg/L	< 0,00004	0,00004	200
Metoxicloro	mg/L	< 0,000025	0,000025	2,0
Nitrobenzeno	mg/L	< 0,00005	0,00005	2,0
o-Cresol	mg/L	< 0,00004	0,00004	200
p-Cresol	mg/L	< 0,00004	0,00004	200
Pentaclorofenol	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,9
Piridina	mg/L	< 0,00005	0,00005	5,0
Toxafeno	mg/L	< 0,00005	0,00005	0,5

Fonte: CAP (2015).

Tabela 3. Teste de solubilização realizado pela Concessionária Águas do Paraíba.

DADOS DO ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO

Parâmetros	Resultados
Massa de amostra pesada	1908
Período do ensaio	26/03/2015 a 02/04/2015
pH inicial	7,18
Tempo	7 Dias
Volume de amostra	4000,0 ml

RESULTADOS ANALÍTICOS DA AMOSTRA

Legislação ou Norma: NBR 10006:2004 - Solubilizado

INORGÂNICOS

Início dos Ensaios: 02/04/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	LQ	ABNT NBR 10004:2004 - Anexo G
Cianetos	mg/L	< 0,001	0,001	0,07
Índice de Fenóis	mg/L	0,028	0,002	0,01
Cloreto	mg/L	20,19	1,00	250
Fluoreto	mg/L	0,33	0,10	1,5
Nitrato (como N)	mg/L	0,05	0,01	10
Sulfato	mg/L	83,08	1,00	250
Substâncias Tensoativas que Reagem com o Azul de Metileno	mg/L	< 0,1	0,10	0,5

METAIS

Início dos Ensaios: 02/04/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	LQ	ABNT NBR 10004:2004 - Anexo G
Alumínio Total	mg/L	< 0,094	0,094	0,2
Arsênio Total	mg/L	< 0,0003	0,0003	0,01
Bário Total	mg/L	< 0,41	0,41	0,7
Cádmio Total	mg/L	< 0,002	0,002	0,005
Chumbo Total	mg/L	< 0,006	0,006	0,01
Cobre Total	mg/L	< 0,03	0,03	2,0
Cromo Total	mg/L	< 0,01	0,01	0,05
Ferro Total	mg/L	0,41050	0,047	0,3
Manganês Total	mg/L	0,17730	0,013	0,1
Mercúrio Total	mg/L	< 0,0001	0,0001	0,001
Prata Total	mg/L	< 0,013	0,013	0,05
Selênio Total	mg/L	< 0,003	0,003	0,01
Sódio Total	mg/L	33,07160	0,009	200,0
Zinco Total	mg/L	< 0,014	0,014	5,0

ORGÂNICOS - SEMI-VOLATÉIS

Início dos Ensaios: 02/04/2015

Parâmetros	Unidade	Resultados	LQ	ABNT NBR 10004:2004 - Anexo G
2,4,5-T	mg/L	< 0,001	0,001	0,002
2,4,5-TP	mg/L	< 0,001	0,001	0,03
2,4-D	mg/L	< 0,001	0,001	0,03
Aldrin + Dieldrin	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,00003
Clordano (cis + trans)	mg/L	< 0,00003	0,00003	0,0002
DDT (DDT + DDE + DDD)	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,002
Endrin	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,0006
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,00003
Hexaclorobenzeno	mg/L	< 0,00004	0,00004	0,001
Lindano (g-BHC)	mg/L	< 0,00003	0,00003	0,002
Metoxicloro	mg/L	< 0,000025	0,000025	0,02
Toxafeno	mg/L	< 0,00005	0,00005	0,005

Fonte: CAP (2015).

Em função dos resultados obtidos, a amostra de resíduo analisada foi considerada como Classe II A - Resíduo Não Inerte.

Alguns autores afirmam que é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos devido à composição variada das massas argilosas e de sua plasticidade.

De acordo com a classificação de resíduos sólidos quanto sua incorporação na cerâmica vermelha, Dondi *et al*. (1997) classificam o resíduo de ETE como resíduo combustível. Já Vieira e Monteiro (2009) classificam o lodo de ETE como resíduo combustível assim como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas.

2.6 Cerâmica Estrutural ou Vermelha

Cerâmica vermelha compreende os produtos cerâmicos que após a queima apresentam cor avermelhada. São empregados na construção civil (tijolos, blocos de vedação, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas), além de utensílios domésticos e de adornos (ABC, 2016).

O termo “cerâmico” é originado do termo keramikos, que no grego significa “matéria-prima queimada” ou “feito de terra”.

Os materiais que formam os cerâmicos tradicionais são as argilas devido suas características apresentarem plasticidade, resistência mecânica após queima ideal para uma série de aplicações, viabilizar a aplicação de técnicas de processamento simples, e também pela sua disponibilidade em grandes quantidades (VIEIRA *et al*., 2000).

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (2016), o setor cerâmico é amplo e heterogêneo o que induz a dividi-lo em sub-setores ou segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização.

No Brasil se definiu o setor cerâmico em segmentos que se diferenciam pelos produtos fabricados e mais precisamente pelos mercados que estão inseridos. O segmento de cerâmica estrutural ou vermelha produz tijolos furados, tijolos maciços, tavelas ou lajes, blocos de vedação e estruturais, telhas, manilhas e pisos rústicos. A indústria cerâmica brasileira tem grande relevância para o país, tendo participação no PIB, Produto Interno Bruto, da ordem de 1% (BUSTAMANTE & BRESSIANI, 2000).

2.7 Polo Cerâmico na Região de Campos dos Goytacazes

O município de Campos dos Goytacazes localiza-se na região norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil, com uma população estimada de 503.424 habitantes e uma área de 4.031,989km². Dentre os mais populosos do estado, está a aproximadamente 280km da capital, Rio de Janeiro (IBGE, 2018).

A economia local no século XVIII era acerca de atividades rurais como a cana-de-açúcar, atividade que durou por muito tempo. Com a queda da atividade açucareira, a indústria cerâmica se tornou uma atividade de destaque, concentrando mão de obra vinda do campo (SOUZA, 2007).

O argilomineral predominante nas argilas de Campos é a caulinita, tendo presença também de quartzo, mica, anfibólios, zircão, gibbsita, goetita e cordierita, conforme descrito em estudos sobre a caracterização destas matérias-primas (ALEXANDRE, 1997 e 2000; VIEIRA, 2001). Ao estudar estas características estes autores constataram que a maioria das argilas estudadas são classificadas como inorgânicas, de elevada plasticidade, com teor de matéria orgânica inferior a 1%.

Campos apresenta um papel importante na produção de cerâmica. Possuindo 120 indústrias, gerando cerca de 60 milhões de peças/mês, entre tijolos, lajotas, ladrilhos rústicos e uma pequena parte de telhas entre outros, respondendo por aproximadamente cinco mil empregos diretos (VIEIRA *et al*., 2016).

Uma parcela da população tem a possibilidade de geração de renda na região de São Sebastião distrito localizado em Campos dos Goytacazes, utilizando matéria-prima local, uma vez que as famílias ali instaladas vivem através de empregos das cerâmicas da região. Uma das possibilidades passíveis a vir acrescentar rendimento aos grupos familiares locais é o artesanato (RAMOS *et al.*, 2008).

2.8 Uso de Resíduos em Cerâmica Vermelha

O uso de rejeitos industriais para utilização como materiais alternativos não é novidade e vem ocorrendo em vários países. Os principais motivos que levam um país a reciclar seus resíduos são: o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis, o aumento do volume dos resíduos e a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pela alta do petróleo (MENEZES *et al*., 2002).

Entre as indústrias que mais utilizam resíduos industriais e urbanos, está a indústria de cerâmica vermelha, isto é devido a sua grande produção que facilita o uso de vários tipos de resíduos, além de suas propriedades físicas e mecânicas.

Dondi *et al*. (1997) destacam que devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade, é aceitável a incorporação de diversos tipos de resíduos com o objetivo de diminuir os rejeitos vindos de diversificadas atividades. Alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica.

Ainda segundo os autores, podemos classificar os resíduos provenientes de diversas áreas conforme suas características, em relação à incorporação em massas cerâmicas, são estes:

- Resíduos combustíveis: os resíduos combustíveis, em geral, possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações exotérmicas, com a liberação de calor para o processo. Esta categoria inclui resíduos de rejeitos urbanos, de estações de tratamento de água, da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e indústria de madeira e de papel. Uma desvantagem gerada pela incorporação de resíduos combustíveis é a liberação de gases, alguns podendo ser tóxicos, ocasionando um aumento da porosidade do material após o processo de queima.

- Resíduos cinzas volantes: são resíduos provenientes da queima de produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis. Pode-se citar como exemplo, a incineração de lixo urbano com objetivo de gerar energia, bem como reduzir o volume e a massa desses resíduos economizando espaço e promovendo a desinfecção do aterro com a queima da matéria orgânica.

- Resíduos fundentes: são aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico, podendo também diminuir a porosidade do material. Esses resíduos são geralmente provenientes do resíduo de vidros, da lama de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica.

- Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes: estes resíduos caracterizam-se por serem materiais que, quando adicionados às massas cerâmicas,

provocam a redução de sua plasticidade geral. Eles são provenientes de resíduos de vidros, das indústrias de mineração, beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos redutores de plasticidade incorporados às massas cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração linear e absorção de água.

Vieira & Monteiro (2009) sugeriram uma nova classificação sobre a incorporação de distintos tipos de resíduos sólidos em cerâmica vermelha:

- Resíduos combustíveis: são aqueles que apresentam alto poder calorífico devido à elevada concentração de matéria orgânica. Essa categoria inclui resíduos da indústria de papel, lama de alto forno e resíduos derivados da extração e refino de petróleo.

- Resíduos fundentes: aqueles que apresentam uma quantidade relativamente alta de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K_2O e Na_2O) que em reação com a sílica e a alumina promovem a formação de fase líquida aumentando a densificação. Nessa categoria os autores incluem serragem de rochas ornamentais, cinzas e resíduo de vidro.

- Resíduos que afetam as propriedades cerâmicas: são os resíduos que afetam as propriedades cerâmicas como aqueles que interferem na resistência mecânica, absorção de água e retração linear. Os autores classificam como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas o chamote, resíduos de mineração, lodo de estação de tratamento de água e cinzas.

As pesquisas sobre utilização de resíduos em cerâmicas vermelhas têm se tornado cada vez mais frequentes, aumentando o interesse científico devido apresentar algumas vantagens. Além do mais, o uso de resíduos em cerâmica vermelha pode minimizar os possíveis impactos causados ao ambiente, se forem dispostos inadequadamente.

O resíduo de ETE é classificado como resíduo combustível assim como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas (VIEIRA & MONTEIRO, 2009). Ao ser incorporado em cerâmica vermelha este resíduo pode diminuir a quantidade de água adicionada à massa cerâmica e com isto reduzir a retração de secagem melhorando a qualidade do produto final.

A seguir são discorridos alguns exemplos de uso do resíduo de ETE. É apresentada uma abordagem da reciclagem do lodo de ETE apontando sua incorporação em cerâmica vermelha.

2.8.1 A Utilização de Resíduos Combustíveis

Geralmente, os resíduos combustíveis são provenientes de processos industriais que contêm alto teor de substâncias orgânicas e lhes conferem elevado poder calorífico. Este grupo inclui os resíduos: da exploração de carvão, das estações de tratamento de rejeitos urbanos, da indústria têxtil e de curtume, da indústria do papel e madeira e derivados da extração e refino do petróleo (DONDI *et al.*, 1997a).

A reciclagem de resíduos com poder calorífico na indústria cerâmica, é considerada promissora uma vez que são resíduos que estão sendo dispostos no ambiente e a utilização destes pode significar economia de biomassa, pois a maior parte da energia investida no processo de produção de tijolos e telhas cerâmicas provém de biomassa como lenha, serragem, cavaco, retalho de móveis estes sendo recursos renováveis.

O resíduo lodo de ETE, dentro da classificação proposta por Dondi *et al*. (1997) é classificado como resíduo combustível, já Vieira e Monteiro (2009) classificam como resíduo combustível, bem como resíduos que afetam as propriedades cerâmicas.

Segundo Menezes *et al*. (2002), a utilização desses resíduos por parte das indústrias cerâmicas pode ser efetuada de duas maneiras: por incorporação dos resíduos à massa cerâmica ou mistura com os combustíveis responsáveis pela queima do corpo cerâmico, sendo que, em ambos os casos, é utilizado o poder calorífico dos resíduos para auxiliar na queima.

Ainda de acordo com Menezes *et al*. (2002), a utilização de materiais combustíveis como auxiliares de queima pode chegar a conferir uma economia energética na ordem dos 45%; contudo, devem ser tomados alguns cuidados ao se utilizar resíduos na queima, já que estes podem liberar vários gases altamente nocivos à saúde humana, sendo indispensável e recomendado o uso de filtros para gases.

Através da Tabela 4 é possível reconhecer o conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas no processamento cerâmico. Nota-se que o conteúdo energético dos resíduos é bastante variável; porém, podem ser utilizados de forma

bastante rentável se forem queimados em condições oxidantes, a fim de se ter um máximo rendimento dos combustíveis.

Tabela 4. Conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas pelo processo de queima.

Tipo de Resíduo	*Energia Específica (kcal/kg)*
Lama de lavagem de lã	Variável
Lama da indústria de papel	416
Exaustão de óleos minerais	1700
Resíduos da indústria têxtil	4500 – 7000
Resíduos da azeitona	4447
Resíduos da indústria de curtumes	2000
Serragem de madeira	1670 – 4540
Coque de petróleo	7500 – 7700
Resíduos da extração e tratamento de carvão	300 – 1380
Cinzas	350 – 2771
Resíduos da noz de coco	3060

Fonte: DONDI *et al.,* (1997 a).

Em termos de quantidade de resíduos que podem ser usados em massas cerâmicas, às adições quase nunca ultrapassam a 10% em massa, e, além da economia de energia durante a queima, os principais efeitos do uso destes tipos de resíduos incluem aumento da porosidade e diminuição da resistência mecânica na peça cerâmica (DONDI *et al*., 1997a).

São observadas na Tabela 5 as propriedades e características de tijolos obtidos a partir de formulações com incorporações de resíduos combustíveis, a quantidade de resíduos incorporados às formulações é dependente do tipo de resíduo, variando de valores inferiores de 10% à 50%.

Tabela 5. Características e propriedades cerâmicas de tijolos obtidos a partir de formulações com incorporações de resíduos combustíveis.

	Tipo de Resíduo					
Características Cerâmicas	Indústria de Papel	Lama de Esgoto	Lodo Orgânico	Casca de arroz	Cinza de Carvão	Turfa
Teor de resíduo (%)	0 – 15	20 - 40	13 - 26	6 – 10	5 - 10	0 – 9
Técnica de moldagem	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão	Extrusão
Temperatura de queima (°C)	850 - 1050	950 - 1050	1150	800 - 900	850- 1050	950
Absorção de água (%)	2 – 17	38 - 40	11 - 16	17 – 23	14 - 26	21 – 27
Retração de Queima (%)	-0,25 – 4,40	5 - 6	11	0,1	0,3	29-33
Resistência à Flexão (MPa)	5 – 24	2 - 4	3 - 5	5 – 8	5 - 11	8-10

Fonte: MENEZES *et al.*, (2002).

Foi verificada a elevada porosidade, expressa pela absorção de água que acarreta a baixos valores de resistência, sendo este um fator determinante no êxito dos produtos para qualquer aplicação cerâmica. Observa-se, ainda, que a grande maioria das massas com resíduos apresentou corpos cerâmicos com valores de resistência > 5MPa, apropriados para a produção de tijolos.

2.9 O Resíduo Lodo de ETE e sua Reciclagem em Cerâmica Vermelha

Têm sido investigadas formas de aproveitar o resíduo de ETE. Dentre os trabalhos realizados, grande parcela menciona a sua utilização como matéria-prima alternativa incorporada em cerâmica vermelha. A seguir serão apresentados sucintamente alguns destes trabalhos.

Montero *et al*. (2009) utilizaram resíduos lodos de ETE's e de mármore para confecção de materiais cerâmicos. Foram preparadas as seguintes composições, teores de lodos: 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% em massa, foram utilizados três diferentes tipos de lodos vindos de ETE's distintas, nomeados de lodo A, B e C. Já a composição do resíduo de mármore: 0, 15, 20, 25, 30 e 35% em massa. Os corpos de prova foram prensados, com pressão unixial a 40MPa, moldados em discos de 5mm de espessura e pesos aproximados de 3,5g com 20mm de diâmetro. Queimados a 500, 650, 975, 1000, 1025 e 1050ºC.

A composição química dos lodos foi investigada através de fluorescência de raios X (FRX). Nos corpos cerâmicos queimados, foi realizada análise mineralógica através de difração de raios X (DRX). Foram averiguadas as propriedades tecnológicas absorção de água, retração linear e resistência à flexão.

As Tabelas 6 e 7 mostram a composição química e os teores de metais pesados, respectivamente, presentes nos lodos.

Tabela 6. Análise química dos lodos de ETE's.

	Unidade	Lodo A	Lodo B	Lodo C
M. O. (Mat. Org.)	%	58,13	54,13	56,20
$CaCO_3$	%	7,86	20,25	16,52
SO_4^{-2} (solúveis)	ppm	8048,82	657,18	672,24
Cl^- (solúveis)	ppm	849,10	2664,43	1786,23
SiO_2	%	9,53	12,15	17,09
Al_2O_3	%	5,37	6,19	8,80
Fe_2O_3	%	16,70	15,24	4,26
CaO	%	26,24	32,18	42,46
MgO	%	2,55	1,66	1,73
Na_2O	%	1,23	0,58	0,34
K_2O	%	1,65	0,99	1,46
TiO_2	%	0,88	1,15	1,25
MnO	%	-	-	0,02
P_2O_5	%	28,36	13,39	17,39
Total SO_3	%	4,95	13,34	3,31
Total	%	97,46	96,88	98,13

Fonte: MONTERO *et al.*, (2009).

Tabela 7. Metais pesados encontrados nos lodos A, B e C (% de óxido em massa).

Metais pesados	Lodo A	Lodo B	Lodo C
V_2O_5	0,0087	0,0176	0,0241
Cr_2O_3	0,0195	0,0309	0,0397
Co_3O_4	0,0138	0,0114	<L.D.
NiO	0,0050	0,0221	0,0141
CuO	0,068	0,269	0,167
ZnO	0,311	0,438	0,338

<L.D.: Menor que o limite de detecção.

Fonte: MONTERO *et al.*, (2009).

Os resultados mostraram que a incorporação dos resíduos estudados afeta as propriedades da cerâmica, tais como aumento da absorção de água e diminuição da resistência à flexão quanto maior for a adição do resíduo utilizado.

Silva *et al.* (2015) estudaram a viabilidade da incorporação do lodo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. Composições foram preparadas com adições de 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 50% em peso de resíduo de ETE, queimados a 900, 1000 e 1100ºC. Após a queima as amostras foram caracterizadas fisicamente a partir da determinação das medidas de absorção de água, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão em três pontos.

A Tabela 8 indica que a mistura das argilas apresentou composição química semelhante à da maioria das argilas para o uso em cerâmica vermelha, ou seja, rica em sílica e alumina e de natureza não carbonática devido à ausência de CaO. O teor de ferro apresentou-se dentro dos valores considerados normais para argila. O lodo de ETE foi constituído basicamente por CaO, Al_2O_3, SiO_2, MgO. Nota- se ainda alta concentração de CaO, proveniente da cal utilizada para o processo de estabilização do lodo.

Tabela 8. Composição química (% em massa) das matérias-primas.

Composição	Mistura das Argilas (%)	Lodo (%)
CaO	___	38,75
SiO_2	63,70	15,54
Al_2O_3	25,51	15,01
MgO	___	12,66
Fe_2O_3	6,09	10,98
SO_3	___	4,14
K_2O	3,25	0,96
TiO_2	0,98	1,73
MnO	0,41	___
ZrO_2	0,19	___
ZnO	___	0,22

Fonte: SILVA *et al.*, (2015).

Na Figura 5 pode-se perceber que foram identificadas as fases de quartzo, carbonato de cálcio e caulinita.

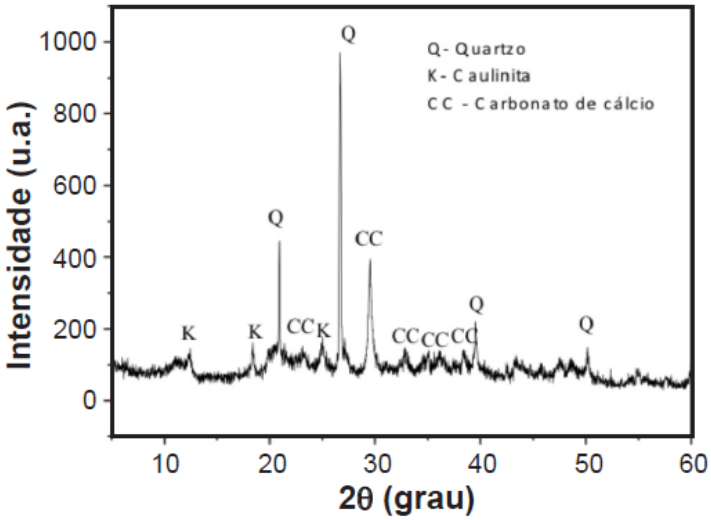


Figura 5. Difratograma de raios X do lodo de ETE.
Fonte: SILVA *et al.*, (2015).

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do lodo está apresentada na Figura 6. Foram observados dois picos endotérmicos, acompanhados de perda de massa. O primeiro pico na temperatura de 100°C referente à perda de água adsorvida fisicamente. O segundo pico endotérmico a 810°C atribuído à decomposição do carbonato de cálcio presente no lodo. Observou-se também uma perda de massa em quase toda faixa de temperatura que vai de 100°C até aproximadamente 810°C referente à perda de materiais orgânicos presentes no lodo, ponto de vista dos autores, mas se deve também da perda provocada pela decomposição do carbonato de cálcio.

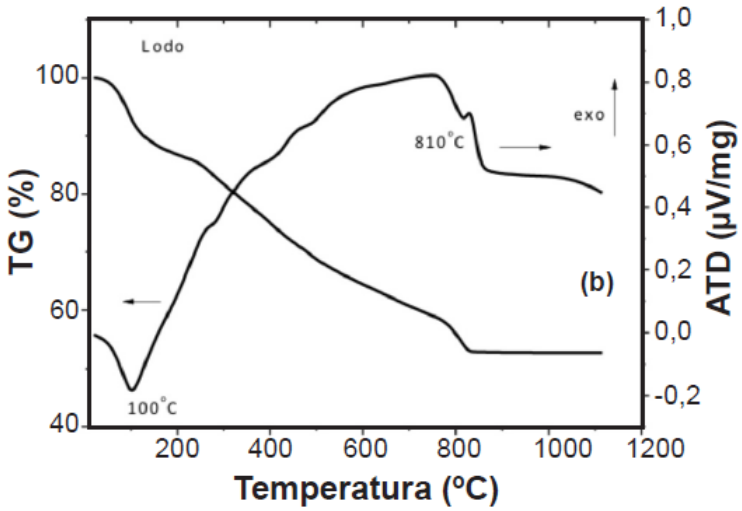


Figura 6. Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo de ETE.
Fonte: SILVA *et al.*, (2015).

Os resultados reportados por Silva *et al.* (2015) indicam que as fases identificadas após queima foram: quartzo, anortita, cristobalita, mullita e wollastonita. Observou-se que com o aumento da temperatura houve uma diminuição da absorção de água (Figura 7) e da porosidade aparente para as todas as composições, com exceção da composição 50%.

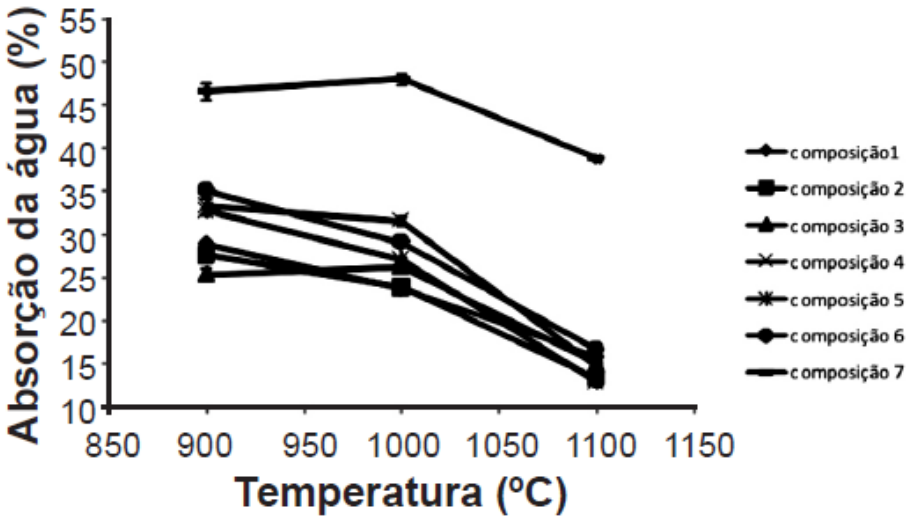


Figura 7. Absorção de água dos corpos de prova após sinterização.
Fonte: SILVA *et al.*, (2015).

Com relação à quantidade de lodo adicionado, observou-se que os valores de absorção de água e porosidade aparente tiveram uma maior variação entre as composições para as temperaturas de 900 e 1000°C com a adição de até 25% de lodo. Para essas composições, na temperatura de sinterização de 1100°C, a absorção de água ficou em torno de 16,6%, indicando que é possível a incorporação de lodo em até 25% em massa sem grande variação nessa propriedade.

Os resultados do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova em função da temperatura de sinterização para todas as composições estudadas estão apresentados na Figura 8. Pode-se observar que a resistência à flexão aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, pois com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição da porosidade aberta no material, e um maior grau de densificação. Outro fator observado foi que ocorreu um aumento do módulo de ruptura com a adição de até 20% de lodo em relação à composição 0% de lodo.

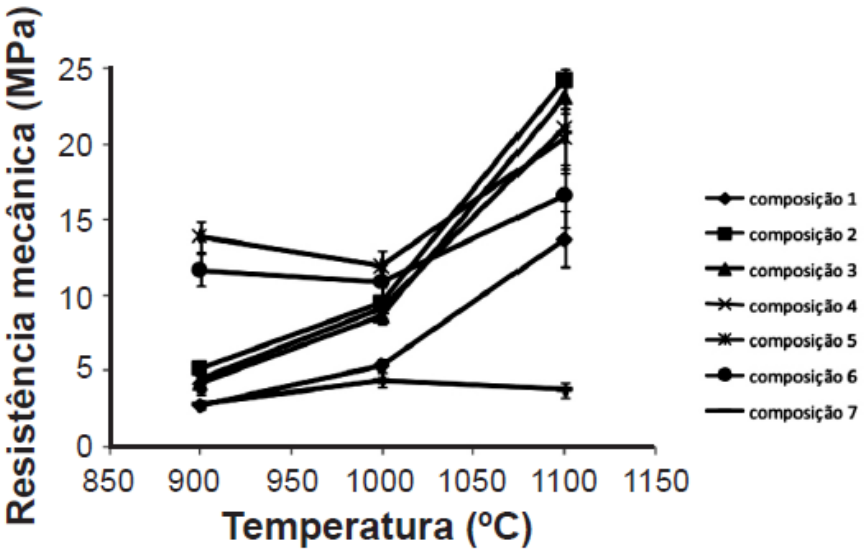


Figura 8. Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após sinterização.
Fonte: SILVA *et al.*, (2015).

Os resultados apresentados mostraram que é viável a utilização do lodo de ETE até a adição de 25% em massa para a temperatura de sinterização de 1100°C, pois até essa quantidade de lodo, o valor de resistência mecânica alcançado foi praticamente igual ao da massa cerâmica sem adição de lodo e a absorção de água ficou dentro dos parâmetros exigidos pelas normas técnicas.

Areias (2015) utilizou lodo de ETE em sua pesquisa, para a produção de cerâmica vermelha. Foram encontradas no resíduo de ETE, através de análise de DRX, carbonato de cálcio, $CaCO_3$, gipsita, $Ca(SO_4)\cdot 2H_2O$, quartzo, SiO_2 e heterosita, $FePO_4$. Outros minerais presentes foram: caulinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, muscovita, $KAl_2(Si_3Al)010(OH, F)_2$, e rutilo, TiO_2. Conforme notado na Figura 9 as fases identificadas após queima à 850ºC e uso de 15% do lodo em massa foram: albita, hematita, muscovita, ortoclásio e quartzo.

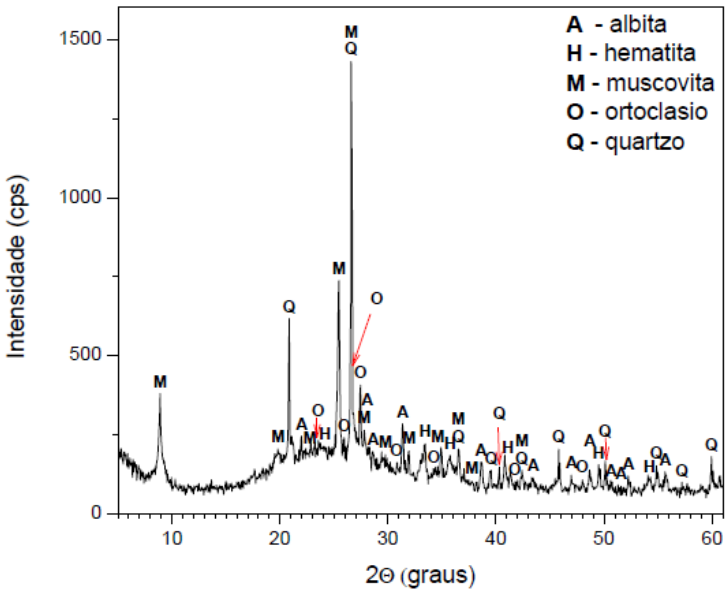


Figura 9. DRX do corpo cerâmico queimado à 850ºC com incorporação de 15% do lodo de ETE.
Fonte: AREIAS (2015).

Cusidó & Cremades (2012) pesquisaram os efeitos ambientais da utilização de tijolos cerâmicos produzidos com lodo de esgoto: estudos de lixiviação e de toxicidade.

Os resultados obtidos neste estudo concluíram que é possível a confecção de tijolos cerâmicos extrudados ou prensados, incorporados com lodo de ETE com adições de 5 a 25% em massa do lodo, foram queimados até 1050ºC. Foi constatado que os tijolos feitos com lodo de ETE são mais leves e com mais propriedades de isolante térmico e acústico em comparação aos tijolos cerâmicos tradicionais feitos somente com argila.

Xu *et al*. (2008) investigaram a estabilização de metais pesados em cerâmicas feitas com lodo de esgoto. O lodo foi seco a 105ºC até massa constante, foi adicionado à massa para a confecção de cerâmica onde posteriormente foi determinada a estabilização de Cd, Cr, Cu e Pb através de análise de lixiviação, também foi averiguada a influência da temperatura de sinterização nas peças.

Foram constatados que o pH, a concentração de H_2O_2 e a temperatura de sinterização têm influência significativa sobre o comportamento de lixiviação de metais pesados em cerâmica. A capacidade da imobilização está relacionada com a temperatura de sinterização. O processo de estabilização de metais pesados é importante para deixar a cerâmica valiosa, satisfazendo assim os requisitos de

segurança. Os autores concluíram que é seguro o uso do lodo na matriz cerâmica uma vez que os metais pesados foram adequadamente estabilizados não tendo risco de provocar uma poluição secundária.

Mymrin *et al.* (2014) usaram lodo de ETE para a produção de cerâmica vermelha. As matérias-primas utilizadas neste estudo foram lodo de ETE, resíduos de vidro de limpeza de metais antes processo galvânico, e uma mistura de massa cerâmica com areia. As composições estudadas estão apresentadas na Tabela 9. As peças cerâmicas foram queimadas a 700, 750, 800 e 850ºC.

Tabela 9. Composições estudadas.

Composição	Composições (% em massa)		
	Lodo de ETE	Res. de vidro	Mistura de argila com areia
1	4	6	90
2	4	8	88
3	6	10	84
4	8	10	82
5	8	6	86
6	0	10	90
7	0	0	100

Fonte: Adaptado de Mymrin *et al.*, *(*2014).

As matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterizações como: FRX, DRX e MEV. O lodo de ETE é composto por: Fe_2O_3 - 26,28%, CaO - 18,49%, MgO - 14,29%, P_2O_5 - 13,26%, Al_2O_3 - 9,17%, e TiO_2 - 3,18%, elevada perda ao fogo (35,28%). O lodo apresentou elevados teores de metais pesados (Ni - 3,24%, Zn - 5,28%, Pb - 1,32%, Sn - 0,67%, Cr - 4,28% e Cu - 3,78%). As amostras de cerâmica feita como lodo de ETE apresentam uma estrutura amorfa com pequenas inclusões de cristais como: SiO_2, Fe_2O_3.

A microestrutura das três matérias-primas (Figura 10) estudadas pelos autores mostra que todas as partículas dos componentes iniciais não estão ligadas quimicamente, mas apresenta apenas contatos mecânicos uns com os outros. Eles apresentam diferentes formas e tamanhos de partículas, com amplamente diferentes formas de poros e dimensões.

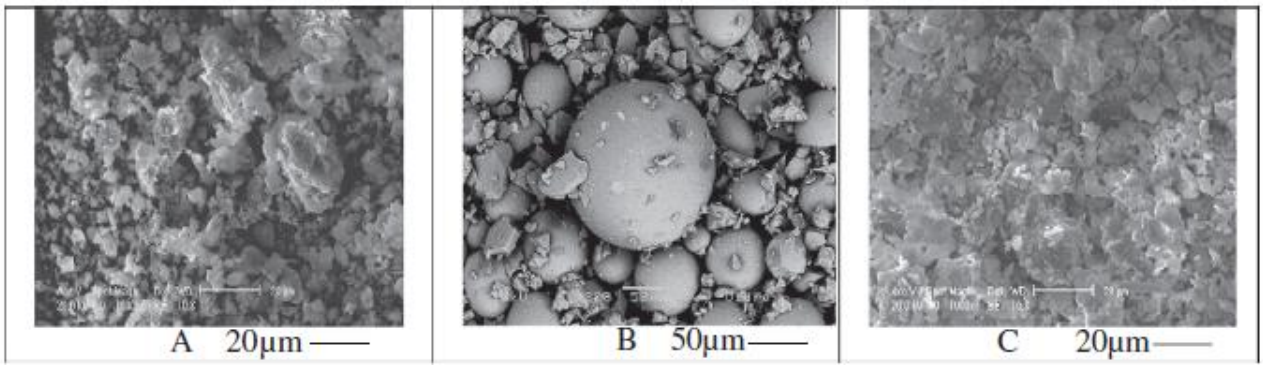


Figura 10. MEV das matérias-primas: (A) Lodo de ETE, (B) Resíduos de vidro, (C) Misturas de argilas com areia.
Fonte: MYMRIN *et al.*, (2014).

Foram investigadas propriedades nas amostras cerâmicas tais como: resistência à flexão e absorção de água. A Figura 11 mostra a resistência à flexão das peças. Nota-se que a maioria das composições estudadas apresenta elevada resistência à flexão (4,3-11,9 MPa). Foi percebido o aumento da resistência nas cerâmicas com o aumento do conteúdo dos resíduos em comparação à cerâmica controle, ou seja, feita sem resíduos.

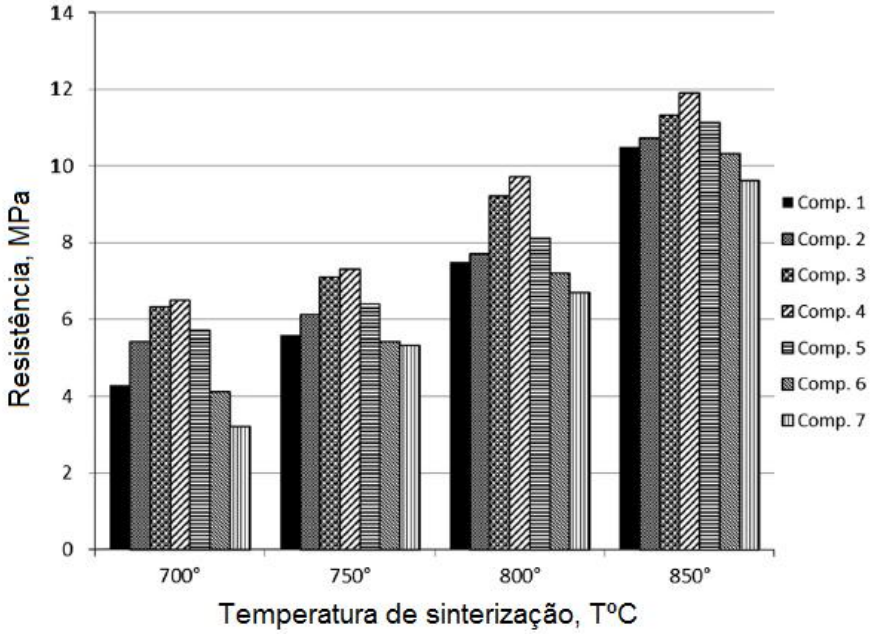


Figura 11. Resistência à flexão em três pontos.
Fonte: Adaptado de MYMRIN *et al.*, (2014).

Os valores de absorção de água, AA, da maioria das amostras aumentam com o incremento do teor do lodo utilizado, num intervalo de 11,95-13,20%. De acordo com normas brasileira (ABNT NBR15270-1, 2005) e (ABNT NBR 15310, 2009)

respectivamente, para tijolos e telhas, os valores máximos admissíveis de AA para tijolos são 8-22%, e para telhas são de 20%, a NBR ABNT 15270-1 (2017) retificou seu texto em 29/11/17 e passou para 25% o valor máximo permitido para tijolos.

Os autores concluíram que o lodo de esgoto industrial pode ser usado para a produção de cerâmica vermelha em combinação com resíduos de vidro e mistura de argila e areia. Os materiais e tecnologias desenvolvidas podem ser rentáveis pois são usados resíduos industriais como principal matéria-prima e, assim, reduzir o custo do produto final em comparação com o uso de materiais naturais tradicionais. O uso do método terá um impacto positivo no meio ambiente, reduzindo grandes quantidades de resíduos industriais que contaminam o meio ambiente.

Devant *et al.* (2011) produziram cerâmica vermelha utilizando argila, lodo de ETE e resíduos florestais. Os autores utilizaram três lodos de diferentes ETE's localizadas próximo à Barcelona, Espanha. Os resíduos florestais foram serragem para usos domésticos e serragem da fragmentação de móveis antigos. A argila foi fornecida por duas pedreiras na Catalunha.

A seleção dos lodos para os testes foi baseada na sua capacidade de retenção de metais pesados durante a incineração. A concentração de metais pesados presentes, arsênio e selênio foi analisada após calcinação a 450°C (Tabela 10).

A análise experimental foi realizada por extração total das amostras com ácido, tal como descrito na norma EN 12457-1 (EN, 12457-1, 2002). Os três tipos de lodos utilizados no trabalho chegaram ao laboratório com elevado teor de água.

O método analítico padrão foi utilizado para medir a concentração de metais pesados e outros elementos; eles tiveram que ser calcinados a 450°C para eliminar água e matéria orgânica presentes nas amostras.

Este fato explica baixas concentrações de metais voláteis (Hg, As, Cd) encontradas nas amostras calcinadas, em comparação com a concentração do restante dos elementos, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Concentração de metais pesados (mais As e Se) no lodo. (m.s.) material seco, (m.c.) material calcinado.

Elemento	Lodos		
	LG	LM	LT
Hg (ppm)	2,3±0,1	3±2	3,0±0,3
As (ppm)	11±2	6,9±0,2	7±1
Se (ppm)	<3,2	<4,2	<3,2
Zn (ppm)	1200±10	975±5	1100±100
Pb (ppm)	290±25	62,5±0,6	103±6
Ni (ppm)	260±20	30,0±0,2	30±1
Cu (ppm)	8005±40	1084±4	285±25
Cr (ppm)	420±10	46,9±0,1	87±6
Mn (ppm)	130±10	145±2	199±3
Cd (ppm)	2,5±0,2	4,7±0,1	2,8±0,1
Total (% m.s.)	0,31	0,24	0,18
Total (% m.c.)	0,74	0,56	0,55

Fonte: DEVANT *et al.*, (2011).

Através da análise de difração de raios X realizada nos lodos após calcinação a 450ºC foi possível detectar quartzo, calcita, dolomita, albita, microclina, muscovita, clorita, montmorilonita, sepiolita, barita e anidrita.

O lodo escolhido para preparar as amostras foi o LT, por não conter clorito, a sua capacidade para adsorção de íons de metais pesados foi baixa, especialmente para os íons Pb e Cr.

A argila selecionada foi a que continha menor concentração de clorito, porque o clorito aumenta a quantidade da fase vítrea a baixas temperaturas. Em relação aos resíduos florestais, a escolha foi a serragem produzida a partir de trituração de móveis antigos devido à sua maior poluição em comparação com serragem de madeira.

Foram preparados corpos de provas extrudados e queimados a 980ºC. As propriedades investigadas foram: resistência à compressão, retração linear, absorção de água, densidade e porosidade.

O uso de lodo de ETE e resíduos florestais leva à emissão de gases durante a queima (CUSIDÓ *et al*., 2003). Estas emissões gasosas causam uma elevada

porosidade na cerâmica. O aumento da temperatura de sinterização aumenta o diâmetro do poro do material (CHIANG *et al*., 2009).

A Figura 12 apresenta a imagem de microscopia ótica da cerâmica feita com 83% de argila, 7% do lodo de ETE e 10% de resíduos florestais, queimada a 980ºC. Foi observado que a porosidade aberta pode atingir diâmetros da ordem de 1mm. A presença dos poros na peça conferiu leveza e melhorou as propriedades de isolamento térmico e acústico do material.

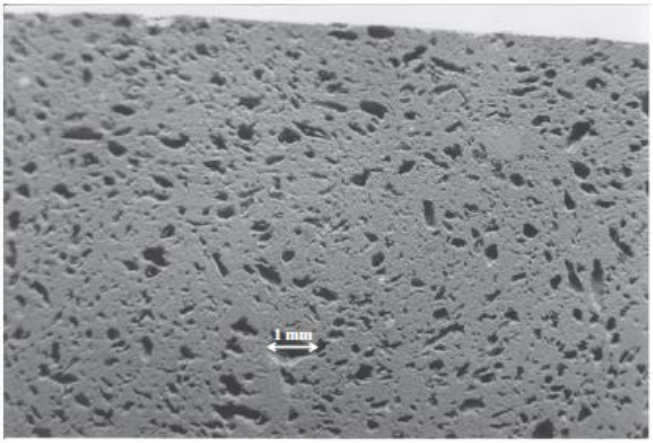


Figura 12. Imagem de microscopia ótica, aumento 10X, microestrutura da cerâmica feita com 83% de argila, 7% do lodo de ETE e 10% de resíduos florestais, queimada a 980ºC.
Fonte: DEVANT *et al.*, (2011).

A Tabela 11 (a) e (b) apresentam o resultado do teste de lixiviação realizado no trabalho de Devant *et al.* (2011). Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NEN 7345 do tanque de lixiviação Teste Netherlands (NEN 7345, 1993), um regulamento especificamente dedicado aos materiais de construção e amplamente utilizado na União Européia.

Tabela 11. (a). Teste de lixiviação NEN 7345 da cerâmica feita com 80% de argila, 15% de lodo de ETE e 5% de resíduo florestal. As concentrações e desvio padrão de 3 amostras paralelas, expresso em mg/m^2, exceto para (1) (em µg/m^2) ou (2) (em g/m^2) (n.d.) abaixo do limite de detecção do instrumento.

Elemento	Extração lixiviação (Concentração de lixiviação expressa em mg/m^2 exceto em (1) e (2))				lixiviação cumulativo	Limite (NEN-7345)
	1º	2º	3º	4º		
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5 ± 0,6	600
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1
Co	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
Cr	1,6 ± 0,3	2,5± 0,4	4,2± 0,4	n.d.	10 ± 1	150
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100
Sb(1)	30± 1(1)	23± 0,1(1)	10± 10(1)	21± 2(1)	3500(1)	3500(1)
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,5
Sn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
V	15±3	11± 1	5± 1	12± 1	79 ± 3	250
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	200
Br^-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20,000
F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	95 ± 92	1500
SO_4^{2-}(2)	38 ± 0,1(2)	2,9± 0,1(2)	3,4± 0,2(2)	3,4± 0,4(2)	20 ± 1(2)	25(2)

Fonte: adaptado de DEVANT *et al.*, (2011).

Tabela 11. (b). Teste de lixiviação NEN 7345 da cerâmica feita com 80% de argila, 15% de lodo de ETE e 5% de resíduo florestal. As concentrações e desvio padrão de 3 amostras paralelas, expresso em mg/m^2, exceto para (1) (em µg/m^2) ou (2) (em g/m^2) (n.d.) abaixo do limite de detecção do instrumento.

Elemento					lixiviação cumulativo	Limite (NEN-7345)
	5º	6º	7º	8º		
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	40
Ba	0,74± 0,1	0,54± 0,5	n.d.	1,2±0,1	2,5 ± 0,6	600
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1
Co	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	1,8± 0,6	10 ± 1	150
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	50
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100
Sb(1)	50± 10(1)	46± 5	100± 30(1)	320+90(1)	3500(1)	3500(1)
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,5
Sn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
V	9± 5	8± 5	7± 1	11± 3	79 ± 3	250
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	200
Br-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20,000
F	n.d.	n.d.	30± 30	65	95 ± 92	1500
SO_4^{2-}(2)	3,1± 0,7(2)	1,3± 0,8(2)	1,7± 0,1(2)		20 ± 1(2)	25(2)

Fonte: adaptado de DEVANT *et al.*, (2011).

Os testes revelaram concentração no lixiviado muito abaixo do limite definido na NEN 7345 para um material de construção utilizado a ser classificado. Na maioria dos casos, as concentrações estavam abaixo do nível de detecção da técnica utilizada, níveis de concentração detectável só foram encontrados para V, Cr, Sb, Ba e F. A presença desses elementos no lixiviado foi diretamente relacionada com as propriedades da argila selecionada para este estudo, o principal componente da mistura ternária. Adição de lodo na mistura não variou a concentração desses elementos no lixiviado.

Os autores concluíram que o uso do lodo de ETE e resíduos florestais, para a produção de cerâmica vermelha apresentou as seguintes vantagens: valorização de resíduos perigosos que são gerados em grandes quantidades, imobilização de metais pesados, redução de custos de matérias-primas, incluindo argila e água. A incorporação destes resíduos na massa cerâmica reduziu o uso de recurso natural, a argila. Do ponto de vista ambiental, demonstraram a ausência de riscos ambientais para sua utilização final.

2.10 Caracterização Química do Lodo de ETE

As características do resíduo de ETE dependem dos tipos de processos a que foram submetidos, da origem dos sólidos e das quantidades geradas. O resíduo de ETE pode conter em sua composição elementos como: arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, zinco entre outros (AREIAS, 2015), estes elementos se forem encontrados acima dos limites permitidos por norma brasileira, deve-se fazer extração através de ensaios de lixiviação e de solubilização, de acordo com a ABNT (NBR 10005 e 10006, 2004).

É mostrada na Tabela 12 a composição química do lodo de ETE conforme reportadas por algumas literaturas que abordaram o uso deste resíduo em cerâmica vermelha.

O lodo de esgoto apresenta elementos químicos e fases cristalinas que podem ser utilizados na confecção de materiais cerâmicos, principalmente no setor de cerâmica vermelha, que tem a capacidade de aceitar em suas formulações quantidades, mesmo significativas, diversos resíduos; já que as matérias-primas usadas normalmente para este fim, como as argilas, são de natureza bastante

heterogênea, sendo compostas normalmente por misturas de diferentes minerais, com diversificadas fases cristalinas (DÍAZ *et. al*., 2013).

Tabela 12. Composição química do lodo de ETE (% em massa) estudada por alguns autores.

Autor	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	ZnO	CaO	P_2O_5	PF
Silva *et al.* (2015)	15,54	15,01	0,96	12,66	10,98	-	0,22	38,75	-	-
Montero *et al.* (2009) Lodo A	9,53	5,37	1,65	2,55	16,70	1,23	-	26,24	28,36	-
Montero *et al.* (2009) Lodo B	12,15	6,16	0,99	1,66	15,24	0,58	-	32,18	13,39	-
Montero et al. (2009) Lodo C	17,09	8,80	1,46	1,73	4,26	0,34	-	42,46	17,39	-
Díaz *et. al*., (2013)	16,18	11,40	0,27	0,37	20,90	0,09	-	-	3,87	40,30
Areias, (2015)	14,26	8,83	0,71	0,76	7,78	0,19	0,11	12,78	2,04	43,57
Park *et al*., 2003	39,52	17,17	2,72	2,13	11,91	1,23	0,52	7,16	7,55	7,31
Mymrin *et al.,* 2014	-	9,17	-	14,29	26,28	-	-	18,49	13,26	35,28

PF= Perda ao fogo.

Fonte: Elaboração própria.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 13 apresenta o fluxograma experimental seguido no desenvolvimento deste trabalho.

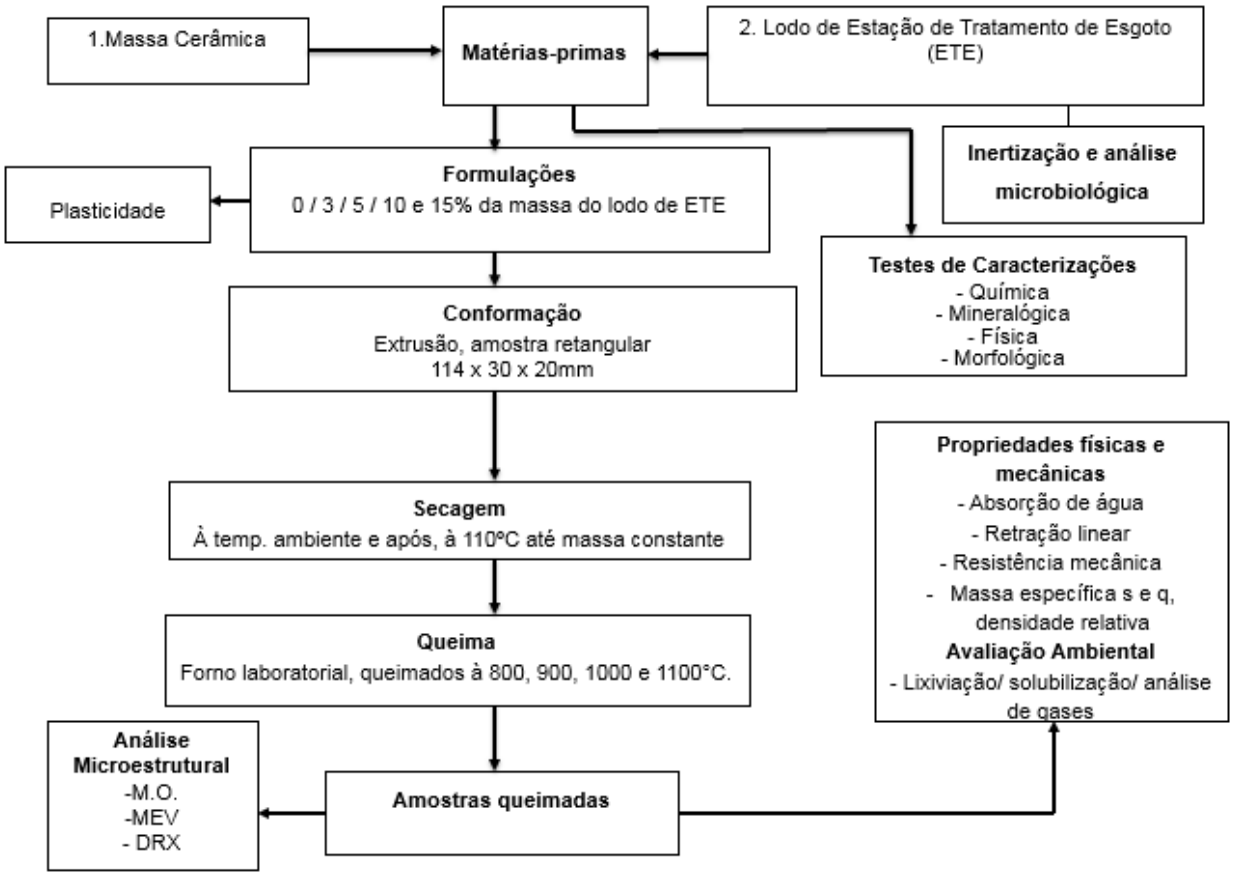


Figura 13. Fluxograma esquemático do procedimento experimental.
Fonte: Acervo da autora.

A seguir, estão descritos os materiais utilizados e os métodos que foram empregados na pesquisa para a realização desta tese de doutorado, que envolvem diversas etapas relacionadas tanto com as matérias-primas quanto com o processamento e ensaios que foram utilizados, como caracterização das matérias-primas, confecção de corpos de prova, determinação de propriedades das cerâmicas desenvolvidas e seus aspectos microestruturais.

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas como matérias-primas uma massa cerâmica argilosa e lodo de ETE ou resíduo de ETE (R.ETE) (Figura 14). A massa cerâmica utilizada foi uma mistura de 3:1:1, composta de barro branco, carolinho e areia pó proveniente da Arte cerâmica Sardinha, localizada no Polo de Cerâmica Vermelha de Campos dos Goytacazes, RJ. O lodo de ETE foi disponibilizado pela CAP - Concessionária Águas do Paraíba, Estação de Tratamento de Esgoto de Chatuba (Figura 15), localizada na cidade de Campos dos Goytacazes, RJ. Este tipo de tratamento envolve reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), anóxico, biodrum, decantadores secundário e terciário.

Figura 14. Matérias-primas utilizadas neste estudo: lodo de ETE e massa cerâmica respectivamente.
Fonte: Acervo da autora.

Figura 15. Vista parcial da Estação de Tratamento de Esgoto de Campos dos Goytacazes, RJ, ETE Chatuba.
Fonte: CAP (2016).

3.1.1 Preparação do Lodo Para Utilização

Após coleta, o lodo de ETE foi inertizado, em seguida, as matérias-primas passaram pelo processo de beneficiamento e foram submetidas aos ensaios de caracterização descritos a seguir.

3.1.1.1 Inertização do Lodo de ETE

A inertização (caleação) do lodo de ETE, foi feita com cal hidratada calcítica (hidróxido de cálcio) da marca Super cal, este produto já é utilizado nas ETE's de Campos dos Goytacazes, RJ.

Inertização é um processo complementar de estabilização, denominado higienização. Este visa eliminar ou reduzir significativamente a densidade de microrganismos, tornando o produto final biologicamente seguro para diferentes aplicações desejadas (PASSAMANI *et al*., 2002).

Além de reduzir a densidade de patógenos, a higienização do lodo visa eliminar os maus odores e inibir, reduzir ou eliminar o potencial de putrefação (MIKI *et al*., 2006).

A cal é um produto alcalino forte e normalmente de preço reduzido mundialmente utilizado no tratamento de esgoto e do lodo de esgoto. Os efeitos bactericidas da cal sobre as formas vegetativas de bactérias são conhecidos. Na estabilização do lodo a cal é usada na forma de CaO ou Ca $(OH)_2$. Com a alcalinidade que transmite ao meio em que é adicionado, a maioria dos microrganismos não encontram um meio adequado para o seu crescimento e sobrevivência e, assim, o ambiente fica desinfectado e livre de maus odores.

Quando a cal é adicionada, os microrganismos envolvidos na decomposição do lodo e os patógenos são severamente inibidos, inativados ou destruídos, pelos altos níveis de pH. No lodo adequadamente estabilizado, pouco ou nenhuma decomposição ocorre e, consequentemente, os odores não são produzidos. O ajuste do pH pode causar liberação de gás; à pH alto (> 10,5) o gás amônia é emitido, e a pH baixo (< 6,0) é provável que haja a liberação de sulfeto de hidrogênio.

Posteriormente a coleta do material, em torno de 80kg, foi levado uma amostra para o laboratório de solos da UENF/CCTA para realizar o teste de umidade, foi

pesado a amostra bruta (ainda não inertizado) retirando uma pequena quantidade para medir o pH (Figura 16) e depois colocado em estufa a 65ºC por 48h. Cessando as 48h se obteve o valor de umidade que o lodo possui, a partir daí é que se soube a quantidade de hidróxido de cálcio (cal) que seria usada, pois foi em relação a massa seca do lodo.

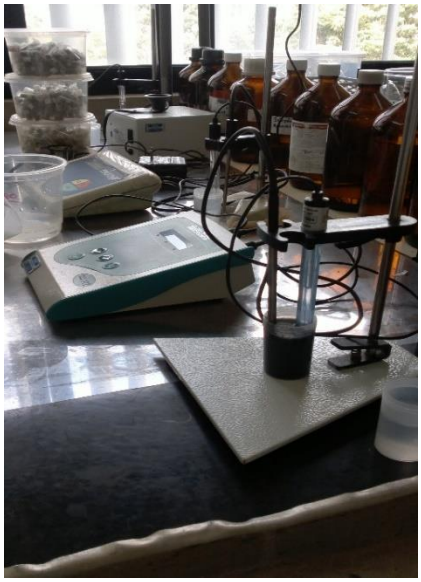


Figura 16. Peagâmetro que foi utilizado para medição do pH do resíduo.
Fonte: Acervo da autora.

Após a inertização (Figura 17) foi coletada uma amostra para medição do pH, pois, conforme estabelece o CONAMA 375 e 380 (2006) este deve apresentar pH = 12 por 2h ou 11,5 por 48h. Depois da caleação o lodo foi distribuído em 7 caixas de amianto (Figura 18) forradas com plástico onde ficou armazenado até a realização completa dos experimentos.

Figura 17. Caleação - processo de inertização do lodo de ETE.
Fonte: Acervo da autora.

Figura 18. Caixas onde o lodo de ETE ficou armazenado após inertização.
Fonte: Acervo da autora.

Após a etapa de inertização, este foi classificado com relação à norma técnica NBR ABNT10004 (2004) para a identificação dos possíveis elementos ou substâncias que ainda estejam presentes em quantidades não permitidas nos testes de lixiviação e solubilização, norma técnica NBR ABNT 10005 e 10006 (2004).

3.1.1.2 Análise Microbiológica

Após a etapa de inertização, foram realizados ensaios microbiológicos para investigar se havia presença de microrganismos patogênicos, mais especificamente, a *salmonela sp*.,

destas análises também foram feitos testes bioquímicos como uréia e lisina por exemplo, para obtenção dos resultados. A não ocorrência deste microrganismo se confirmaria o sucesso da inertização.

Foram utilizados meios e reagentes para tais ensaios como: Água Peptonada (A. P.), Rappaport (Ra), Selenito (Se) (meios líquidos), Verde Brilhante (V.B.) e Hecktoen (He) (meios sólidos), inicialmente foi colocado 1g do lodo tratado e 1g do lodo cru (para controle) em tubos de ensaio contendo 10ml cada com (A. P.) misturado com água destilada, estes foram colocados em estufa a 35º C por 24h.

Após as 24h, foi retirado o caldo bacteriano que cresceu na incubação, se colocou nos tubos contendo *rappaport* (100μl) e selenito (1ml) após a incubação com lodo, os tubos com Rappaport foram colocados no aparelho de banho - maria a 42ºC e os com selenito foram colocados em estufa a 35ºC ambos por 24h.

Foram preparados os meios sólidos verde brilhante e *hecktoen* e foram depositados em placas de petri, foram preparados dentro de um fluxo laminar para que fosse evitado possível contaminação e depois de prontos permaneceram no fluxo até endurecerem os meios, depois desta etapa e encerrando as 24h foram retirados os meios Rappaport do aparelho banho-maria e selenito da estufa para ser realizado o plaqueamento.

O plaqueamento (Figura 19) foi feito num fluxo utilizando alça de platina e lamparina, com a alça foi retirado o caldo bacteriano que cresceu nos meios (Ra) e (Se) e se riscou as placas, na Figura 20 se encontra o esquema de como a alça deveria ser descarregada nas placas, após o plaqueamento, as placas foram colocadas em estufa a 35ºC por 48h para verificar possíveis colônias. Após incubação, as placas foram retiradas da estufa para serem analisadas.

Figura 19. Plaqueamento deve ser feito no fluxo laminar utilizando alça de platina e lamparina.
Fonte: Acervo da autora.

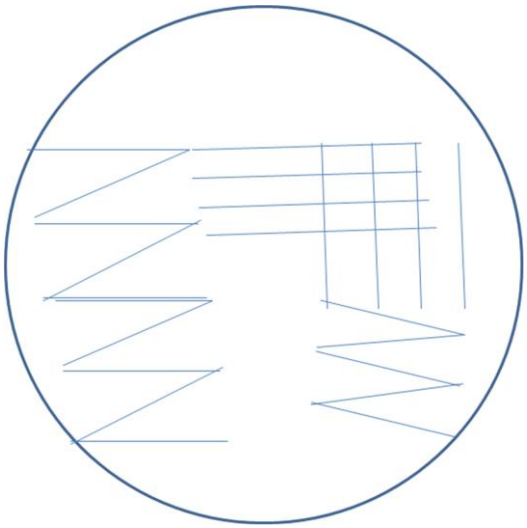


Figura 20. Esquema demonstrando como deve ser descarregada a alça na placa.
Fonte: Acervo da autora.

Todas que apresentaram colônias totalmente negras, foram separadas como suspeitas de serem *salmonela sp.* (Figura 21), esta coloração é característica de bactérias que produzem ácido sulfídrico (H_2S), as que estavam isoladas foram pescadas com alça e se realizou os testes bioquímicos para confirmação (Figura 22), primeiramente se colocou nos tubos contendo uréia e foram colocados em estufa a 35ºC por 24h posteriormente foram colocados em lisina e outros, como por exemplo, o TSI.

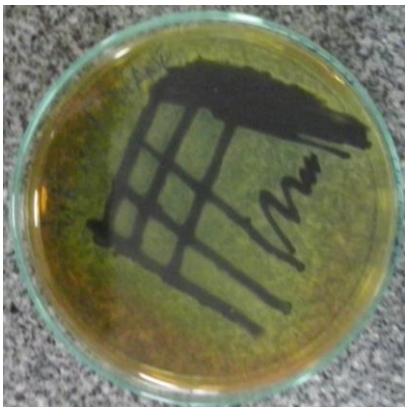


Figura 21. Placa com suspeitas de serem *salmonela sp.*
Fonte: Acervo da autora.

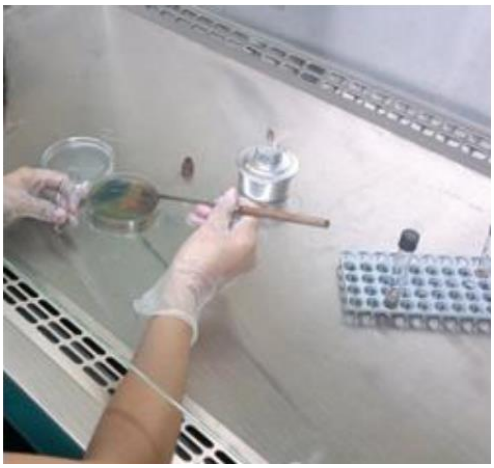


Figura 22. Forma de como realizar teste bioquímico.
Fonte: Acervo da autora.

3.1.2 Beneficiamento

A massa cerâmica e o lodo de ETE após serem coletados foram secos em estufa a 110ºC por 24 horas, No entanto, antes de ser seco o lodo foi submetido ao processo de inertização. As matérias-primas após serem secas, individualmente foram destorroadas e submetidas à moagem em moinho de bolas com esferas de porcelana de diferentes diâmetros durante duas horas a fim de reduzir sua granulometria. Após o processo de cominuição, estes foram peneirados em peneira de 20mesh (840µm) para homogeneização. Ao final foram colocados separadamente os materiais, em um vasilhame fechado para sua posterior utilização, de modo a não absorver umidade do ar.

3.2 Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas foram inicialmente submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, química e física por meio do emprego de técnicas descritas a seguir.

3.2.1 Análise Mineralógica por Meio de Difração de Raios X (DRX)

As análises das fases cristalinas foram obtidas através de DRX pelo método do pó, em um equipamento Rigaku, modelo Ultima IV, operado com radiação Cu-Kα (40kV/30mA) em uma varredura de 3 a 80º (2θ), com passo de 0,02º por 5s; sendo as interpretações qualitativas do difratograma efetuadas por comparação com padrões

contidos no banco de dados PDF-02 (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*The Internacional Center for Diffraction Data*, 2013), da UENF/CCT/LCFIS. Foi realizada a análise quantitativa das matérias-primas e das amostras tratadas termicamente a 1100ºC com incorporações de 0 e 15% do R.de ETE pelo método de Rietveld utilizando o software HighScore Plus da PANalytical B. V., versão 3.0.5.

O método de Rietveld, aplicado a análise quantitativa de fases foi criado pelo físico holandês Hugo M. Rietveld. Trata-se de um método que vem sendo usado na quantificação das fases de materiais policristalinos, através do refinamento de estruturas cristalinas dos materiais, a partir de informações de difração de raios X ou de nêutrons, por pó (RIETVELD, 1967; 1969; PAIVA-SANTOS, 2006). No entanto, Paiva-Santos (2006) destaca que esse é um método que permite, simultaneamente, realizar refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial; tudo isso com precisão maior do que com qualquer outro método separadamente. Esse é o método de Rietveld.

Segundo Rietveld (2014), a análise quantitativa de fases foi uma aplicação inesperada para o método que ele havia desenvolvido para refinar estrutura cristalina. Ele ressalta ainda que a análise quantitativa popularizou o uso do método na indústria e aumentou o comércio de softwares por empresas como a PANalytical, Bruker e Rigaku, para as simulações matemáticas utilizando o método.

Paiva-Santos (2006) observa que a estrutura cristalina é refinada, de forma a levar a aproximação entre o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, “o melhor possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo a passo, com igual incremento $\Delta 2\theta$.

A principal vantagem deste método para a análise quantitativa de fases é que a equação considera a superposição de picos pela soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto, útil para as superposições de fases, muito comum principalmente em amostras de materiais argilosos, tendo a intensidade de um ponto, a possibilidade da contribuição de picos superpostos pertencentes às várias fases. Sendo assim, a modelagem matemática atualmente usada no método de Rietveld, envolve a somatória de todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto (PAIVA-SANTOS, 2006).

O refinamento consiste em determinar os parâmetros cristalográficos do material em análise, como por exemplo, as dimensões da cela unitária, partindo-se de valores os mais próximos possíveis. A maneira encontrada por Rietveld para refinamento de estruturas e quantificações de fases é por comparação do difratograma real de uma amostra (observado) com um difratograma teórico simulado a partir de misturas hipotéticas das fases (calculado). A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças entre as intensidades encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1993; PAIVA-SANTOS, 2006).

Um bom ajuste depende de adequação do modelo, considerando os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, as condições de difração e a existência de um mínimo global. Para avaliar a convergência do método e a qualidade do ajuste são usados indicadores estatísticos do refinamento. Existem diferentes índices para se julgar a qualidade do ajuste, dentre eles destacam-se: R_{Wp} (R ponderado) índice que permite avaliar a convergência do refinamento, baseado na minimização da função, atingindo o valor mínimo quando não sofre mais alteração e o parâmetro S (χ^2), que é definido como a razão entre o R_{Wp} e o R_{exp} (valor estatisticamente esperado para o R_p). O valor de S deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento. Esses índices fornecem subsídios ao usuário para julgar a qualidade do refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina, e sim, apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, utiliza-se R_{Bragg}, que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, relacionadas com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice que também se deve observar ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (YOUNG, 1993; PAIVA-SANTOS, 2006). Realizam-se os refinamentos por etapas, analisando-se cada resultado, através dos índices estatísticos (R_{Wp}, χ^2 e avaliação gráfica da diferença). Essa diferença é minimizada à medida que o modelo teórico aproxima-se das características da estrutura (YOUNG, 1995).

Na presente pesquisa esta ferramenta foi utilizada na quantificação de fases cristalinas minerais presentes nas matérias-primas empregadas, bem como presentes nas amostras tratadas termicamente a 1100°C, sem adição e com adição de 15% do resíduo de ETE.

3.2.2 Composição Química

3.2.2.1 Análise Química Elementar por Espectroscopia de Fluorescência De Raios X (FRX)

A análise química elementar das matérias-primas utilizadas foi obtida por FRX. A análise do Lodo de ETE inertizado foi realizada no SENAI de Criciúma, a do lodo bruto em diferentes lotes (1, 2 e 3) assim como a massa cerâmica foram feitas no CETEM, Cachoeiro de Itapemirim, ES.

3.2.2.2 Análise Química Elementar por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma (ICP)

A análise química elementar por ICP foi feita para determinar compostos no R.ETE como carbono total, matéria orgânica e pH; esta foi realizada na UENF/CBB/LCA, obtidas por espectrometria de emissão atômica com plasma. O equipamento utilizado foi o ICP720 e a metodologia foi baseada nas normas descritas na resolução Conama n°375/2006.

3.2.3 Poder Calorífico

Para determinar o calor de combustão ou poder calorífico (P.C.) do R.ETE utilizou-se um calorímetro adiabático com uma bomba calorimétrica *Plain Jacket Oxygen* modelo 1341 (Figura 23 A) do UENF/LZNA/CCTA. A obtenção do PC foi baseada na metodologia constante no Manual de Instruções do equipamento.

O R.ETE foi seco em estufa à 100ºC por 24 horas e após peneirado em peneira de 100 mesh. Foi aferido a massa, cerca de 1g de resíduo, utilizando um cadinho de ferro; que após foi inserido em uma cápsula de combustão e fixado em uma haste e colocado na bomba, o material (resíduo) é ligado por um fusível de ignição à bomba, que após fechada recebe 35atm. de oxigênio.

A câmara de combustão foi colocada num balde isolado do ambiente, contendo 2L de água destilada. Após fechou-se todo o sistema, e foi necessário aguardar cerca de 5 minutos para estabilização da temperatura dentro da bomba e iniciou-se a reação aquecendo a amostra através de uma corrente elétrica que passou por um fio até o fusível e este até a amostra.

A reação de combustão é exotérmica e consequentemente aqueceu a água que circundou a câmara. A variação da temperatura em função do tempo foi determinada pelo termômetro de precisão, acoplado no calorímetro (Figura 23 B), onde se obteve os dados que relacionam essas duas grandezas.

Figura 23. A: Bomba calorimétrica, B: Calorímetro.
Fonte: Acervo da autora.

3.2.4 Espectrometria de Massa por Impacto Eletrônico das Matérias-Primas

Análises complementares foram feitos em condições isotérmicas (450ºC) utilizando um sistema acoplado(TG/MS) com uma unidade termogravimétrica TG Q5000ir (TA Instruments) no qual foram realizadas as análises numa atmosfera dinâmica de Helium (100mL/min) acoplado a uma unidade de espectrometria de massa quadrupolar, Balzers Thermostar, com ionização por impacto eletrônico (70eV).

3.2.5 Análise de Dilatometria

A análise dilatométrica foi realizada utilizando 2g das amostras, prensadas com 5% de umidade, os corpos de provas no formato cilíndrico apresentaram diâmetro de aproximadamente 10mm. Os ensaios foram realizados em um dilatômetro modelo DIL 402, marca *Netzsch* da UENF/CCT/LAMAV. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10K/min até a temperatura de 1050ºC. Foi ensaiado 01 corpo de prova para cada amostra.

3.2.6 Análise Térmica (DSC/TG)

O comportamento térmico das matérias-primas foi avaliado por meio de análise termogravimétrica (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e suas derivadas, utilizando um analisador simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, na faixa de temperatura de 0 a 1200ºC, com uma taxa de aquecimento de 10ºC/minuto, com atmosfera de N_2, na Universidade de São Paulo/Escola de Engenharia de Lorena/Departamento de Engenharia de Materiais (USP/EEL/DEMAR).

3.2.7 Análise Granulométrica

A granulometria das matérias-primas foi determinada por combinação de peneiramento e sedimentação, de acordo com procedimentos estabelecidos por norma (NBR ABNT 7181, 1984) na UENF/CCT/LECIV.

3.2.8 Análise de Superfície Específica (SE)

A capacidade de troca catiônica, CTC e a superfície específica, SE total do lodo de ETE e da massa cerâmica foram obtidas pela técnica azul de metileno, AM na UENF/CCT/LCQUIM; esta foi utilizada, por sua rapidez, simplicidade e reprodutibilidade. Esta metodologia baseia-se no fato de que o azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S(3H_2O)$), quando em solução aquosa ou etanólica e, em contato com materiais carregados negativamente, tem suas moléculas absorvidas rapidamente, devido a um mecanismo de troca iônica irreversível.

À medida que as posições de troca vão sendo preenchidas, a velocidade de absorção decresce, devido ao tamanho do cátion. O ensaio consiste na titulação de uma suspensão do material a ser ensaiado, cujo pH se mantém neutro, com uma solução de azul de metileno. A capacidade de troca catiônica é obtida pela seguinte expressão:

$$\mathrm{CTC} = \frac{C_{MBT} x V_{MBT} x}{Wa} 100 \qquad (1)$$

A superfície específica em m²/g é calculada a partir do volume gasto para saturar a superfície da amostra, ou seja, o volume absorvido pela amostra. O fator que converte a CTC em superfície específica é igual a 7,8043 e está relacionado com as dimensões da molécula de azul de metileno.

$$\mathrm{SE} = \text{fator de conversão x CTC} \quad (2)$$

Como já mencionado, a superfície específica total das matérias-primas foi determinada pelo método azul de metileno. A superfície específica externa da massa cerâmica foi determinada pela técnica Brunauer, Emmett e Teller, BET, com adsorção de N_2 a -195,85 ºC, sendo a amostra desgaseificada automaticamente a 22ºC durante 5 horas. O equipamento utilizado foi da marca Micrometrics, modelo ASAP 2020C da Universidade de São Paulo/Escola de Engenharia de Lorena/Departamento de Engenharia de Materiais (USP/EEL/DEMAR).

3.2.9 Análise Morfológica

3.2.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas das matérias-primas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, MEV. Foi utilizado um microscópio JEOL JSM 7100 da UdeA (Universidade de Antioquia, Medellin, Colômbia).

3.3 Preparação das Composições

Foram preparadas composições utilizando massa cerâmica com adições de 0, 3, 5, 10 e 15% em massa do lodo de ETE. As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas.

3.4 Plasticidade

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

$$\mathrm{IP} = \mathrm{LL} - \mathrm{LP} \quad (3)$$

Onde: O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % da massa da pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa, ensaiada no aparelho de Casagrande, ao receber 25 golpes, consegue juntar os dois lados do sulco formado na massa.

O limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % da massa de pasta seca a 110°C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada em cilindros, em torno de 3 a 4mm de diâmetro e 15cm de comprimento.

3.5 Processamento dos Corpos de Prova

As composições formuladas foram umedecidas com 30% de água e conformadas por extrusão, com vácuo de 600mm de Hg. O processo de conformação das peças ocorreu com o auxílio de uma extrusora laboratorial, marca Verdés, modelo BR 051. A Figura 24 apresenta a extrusora que foi utilizada para a produção dos corpos de prova. Foram confeccionados 15 corpos de prova de cada formulação com dimensões de 114 x 30 x 20mm. Foram secos até massa constante, posteriormente, queimados em temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C em forno laboratorial tipo mufla com taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar, mantida por 120 minutos. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 2°C/min até a temperatura ambiente.

A Figura 25 (A, B, C e D) mostra os corpos de prova confeccionados queimados nas composições e temperaturas investigadas neste estudo.

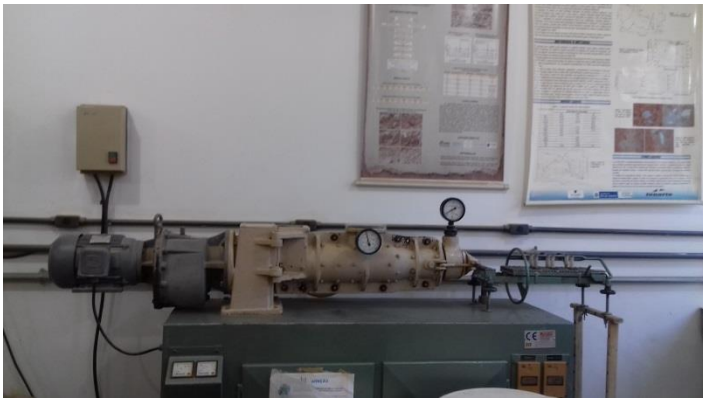


Figura 24. Extrusora laboratorial que foi utilizada para conformação das cerâmicas.
Fonte: Acervo da autora.

Figura 25. (A, B, C e D) corpos de prova queimados nas temperaturas investigadas neste estudo: 800, 900, 1000 e 1100ºC com incorporação de 0, 3, 5, 10 e 15% em massa do R.ETE.
Fonte: Acervo da autora.

3.6 Ensaios Físicos e Mecânicos dos Corpos de Prova

3.6.1 Massa Específica Aparente

Para a determinação da massa específica das peças secas e queimadas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). A massa específica foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M}{V} \tag{4}$$

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

3.6.1.1 Densidade Relativa

A densidade relativa foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_r = \frac{\rho_{aps}}{\rho_{real}} \tag{5}$$

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

3.6.2 Retração Linear de Queima

A retração linear de queima das peças cerâmicas (R_{Lq}) foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm$ 0,01mm), através da seguinte expressão:

$$R_{Lq}(\%) = \frac{(L_S - L_q)}{L_S} 100 \tag{6}$$

Onde: L_S e L_q representam o comprimento do corpo de prova após secagem e queima, respectivamente.

3.6.3 Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72 (1997a). Os corpos de prova foram pesados e em seguida colocados em recipiente com água e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida, retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se a massa (ASTM, 1977a).

A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\mathrm{AA}(\%) = \frac{(\mathrm{P_U} - \mathrm{P_S})}{\mathrm{P_S}} 100 \qquad (7)$$

Onde: $\mathrm{P_U}$ e $\mathrm{P_S}$ são as massas (g) das peças saturadas em água e secas, respectivamente.

3.6.4 Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (1977b). Foi investigada em uma máquina universal de ensaios (Instron, 5582) Calculada pela seguinte expressão:

$$(\sigma) = \frac{3\mathrm{PL}}{2\mathrm{bd}^2} \qquad (8)$$

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

3.7 Estatística de Weibull

A distribuição e o módulo de Weibull foram obtidos para cada tipo de amostra, a fim de determinar a variabilidade real da amostra conforme esses tipos de cerâmica.

Não é suficiente apresentar somente o valor médio para obter a resistência mecânica experimentalmente, mas é pertinente levar em consideração a dispersão dos dados dos resultados. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida através da distribuição de Weibull.

O módulo de Weibull (β) fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica (DODSON, 2006). A estatística de Weibull foi aplicada utilizando-se um número mínimo de 15 amostras, foi obtido por meio da seguinte equação:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right] \tag{9}$$

Onde: F é a função *rank* mediano, uma entre diversificadas alternativas para determinação deste estimador de probabilidade (DUARTE, 2000). O *rank* mediano é escolhido por diversos autores para estimar a probabilidade de falha e, portanto, os parâmetros de Weibull (PERES *et al*., 2004). O Módulo de Weibull é definido como a inclinação da reta que melhor represente os pontos definidos.

3.8 Avaliação Microestrutural

3.8.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para determinação das fases presentes nas peças queimadas. O equipamento utilizado foi o mesmo citado no Item 3.2.1. Vale destacar que também foi feita a análise quantitativa de fases cristalinas pelo método de Rietveld para as amostras tratadas termicamente à 1100ºC.

3.8.2 Microscopia Óptica (MO)

Para avaliar a superfície das amostras queimadas selecionadas foi usada, a microscopia ótica (MO) em microscópio MOTIC Agar-Scientific da UENF/CCT/LAMAV.

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas das peças queimadas foram analisadas por meio de MEV, em amostras lixadas a 1200 mesh, bem como a região de fratura. Foi utilizado um microscópio JEOL JSM 7100 da UdeA.

3.9 Avaliação Ambiental

O lodo de ETE foi submetido à caracterização ambiental visando determinar a periculosidade do resíduo. Para a classificação ambiental, o resíduo foi submetido a teste de lixiviação de acordo com a norma técnica NBR ABNT 10005 (2004) e teste de solubilização de acordo com a norma NBR ABNT 10006 (2004), Os extratos de lixiviação e de solubilização foram comparados com os valores padrões dos elementos poluentes descritos nos anexos da norma NBR ABNT 10004 (2004). Também foi realizada análise de gases; através desta análise, foram investigados os componentes gasosos emitidos durante a etapa de queima do R.ETE.

3.9.1 Ensaio de Lixiviação

A lixiviação tem o objetivo de diferenciar os resíduos perigosos dos não perigosos, conforme a classificação da ABNT. Os procedimentos experimentais e métodos de análises foram determinados conforme descrito pela NBR ABNT 10005 (2004) no CETEM, Cachoeiro de Itapemirim, ES.

3.9.2 Ensaio de Solubilização

O resíduo de ETE foi submetido a ensaio de solubilização, e determinado em seu extrato, qualitativa e quantitativamente constituintes perigosos. Foram realizados procedimentos experimentais de acordo com a norma NBR ABNT 10006 (2004) no CETEM, Cachoeiro de Itapemirim, ES.

3.9.3 Análise de Gases

Para determinar os valores de enxofre liberado na queima de um material pode ser através de cálculo (norma ISO 6326-5). Neste trabalho, o valor de enxofre foi determinado através dos equipamentos descritos a seguir, e, também foi encontrado por realização de cálculo estequiométrico conforme indicado por norma citada anteriormente.

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).

Foi utilizado um Antek Agilent modelo HP 6890 GC (Figura 26), para determinar os compostos de enxofre presentes na queima do resíduo de ETE.

Figura 26. Antek Agilent modelo HP 6890 GC.
Fonte: Acervo da autora.

O procedimento prático da coleta dos gases de queima do resíduo de ETE (Figura 27) foi feito utilizando uma bomba de vácuo, em um forno de 1,8L fechado. A coleta da combustão dos compostos gasosos foi feita em sacola de amostragem, nas temperaturas de queima com patamares em 100, 300, 600 e 850ºC, com o tempo de coleta de 5 segundos em cada patamar, vazão de 50mL/s na UENF/CCT/LAMAV. Para a análise, foi utilizado 62g do resíduo de ETE. Após coleta dos compostos gasosos, estes foram analisados através de um cromatógrafo a gás.

Figura 27. Procedimento prático da coleta dos gases de queima do R.ETE.
Fonte: Acervo da autora.

3.9.4 Investigação Econômica e Energética da Incorporação do Resíduo de ETE Na Queima

Foi realizado um estudo econômico simulando as condições de queima da cerâmica no forno tipo abóboda, este forno foi apontado por ser o principal utilizado na queima das cerâmicas de Campos dos Goytacazes, RJ e considera a lenha como combustível. Para a realização deste estudo utilizaram-se dados atuais fornecidos pela indústria cerâmica além de dados já usados na literatura. Este estudo foi feito com o intuito de mostrar os benefícios gerados pela incorporação do lodo em relação à economia de energia proporcionada pelo mesmo durante a etapa de queima.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Inertização do Lodo de ETE

Foi detectada uma umidade em torno de 77% do lodo de ETE através do teste de umidade. A concentração mais adequada ao proposto foi o uso de 15% da cal hidratada (hidróxido de cálcio) em relação ao lodo seco. Este resultado foi possível a partir do resultado encontrado do valor de umidade do lodo de ETE, devido à quantidade de cal utilizada ser em relação ao lodo seco.

Para se ter uma inertização eficaz, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 375 e 380 (2006), preconiza que o pH tem que se manter 12 por 2 horas ou 11,5 por 48 horas após a aplicação. Com esta concentração de 15% da cal que foi utilizada, foi verificado que o lodo foi inertizado com eficácia.

Após a inertização, foi coletada uma amostra do lodo para medição do pH, para investigar se estava de acordo com o CONAMA 375 e 380 (2006), sendo confirmado, conforme apresentado na Tabela 13, onde o pH foi aferido numa média de 12,15; 7 horas após a caleação, demonstrando que foi inertizado com sucesso.

Tabela 13. pH do lodo de ETE após caleação realizada na UENF.

ID	pH (7h após caleação)	pH (24h após caleação)
1	12,14	10,68
2	12,20	11,61
3	12,25	11,61
4	12,07	11,50
5	12,12	11,31
6	12,30	10,90
7	12,01	11,13
Média	12,15	11,24

Fonte: Elaboração própria.

A caleação realizada no resíduo de ETE na Concessionária Águas do Paraíba, CAP, ETE de Chatuba de Campos dos Goytacazes, RJ (onde foi coletado o resíduo) se mostrou ineficaz uma vez que o pH aferia-se numa média de 7,66 (Tabela 14) e este deveria estar aferindo 12 por 2h ou 11,5 por 48h, conforme mencionado anteriormente. Como era esperado, o lodo coletado não estava inertizado, uma vez que na ETE se realiza a descontaminação de maneira aleatória sem definir a quantidade necessária da cal a ser utilizada. A Tabela 14 mostra a medição no

momento da coleta, ou seja, assim que chegou no Laboratório de Solos do CCTA - UENF.

Tabela 14. pH do lodo de ETE no momento da coleta.

ID	pH no instante da coleta
1	7,40
2	7,81
3	7,78
Média	7,66

Fonte: Elaboração própria.

4.2 Análise Microbiológica

Por meio dos ensaios microbiológicos e teste bioquímico, análises estas explícitas na metodologia, foi possível concluir a não ocorrência do microrganismo *salmonela sp.*, com isto se confirmou o sucesso da inertização.

As placas que exibiram colônias enegrecidas, foram separadas como suspeita de serem *salmonela sp.* (Figura 28), esta coloração é característica de bactérias que produzem ácido sulfídrico (H_2S) como *salmonela sp.* e *proteus sp.*, as que estavam isoladas foram pescadas com alça de platina para realizar os testes bioquímicos: uréia, lisina e outros, como o TSI por exemplo para confirmar, e foi concluído negativo para estes microrganismos, demonstrando a eficácia da inertização do resíduo de ETE.

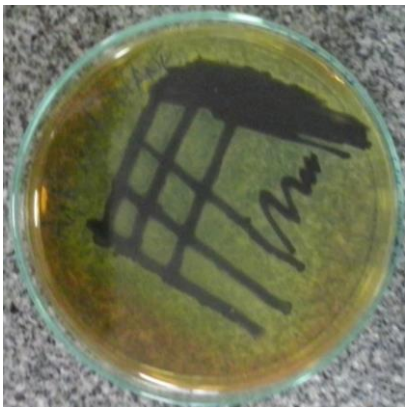


Figura 28. Placa com suspeita de ser *salmonela sp.*
Fonte: Acervo da autora.

4.3 Caracterização das Matérias-Primas

4.3.1 Análise Mineralógica por Meio de Difração de Raios X (DRX)

A Tabela 15 apresenta os dados: mineral, fórmula química, ICDD-PDF e CSD (*Cambridge Structural Database*) / COD (*Crystallography Open Database*) da identificação de DRX das matérias-primas, para uma melhor compreensão das identificações feitas.

Tabela 15. Dados utilizados na identificação das fases cristalinas por DRX das matérias-primas.

Mineral	Fórmula química	PDF	CSD
Anatásio	TiO_2	01-076-3177	172914
Anortita	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	01-070-0287	654
Calcita	$CaCo_3$	01-071-3699	52151
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	01-078-1996	63192
Gibbsita	$Al(OH)_3$	01-076-3811	245301
Gipsita	$Ca(SO_4)\ (H_2O)_2$	01-071-2701	409581
Microclínio	$KAlSi_3O_8$	01-084-0709	201601
Muscovita	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	01-076-0929	34921
Quartzo	SiO_2	01-070-8054	093974
Sepiolita	$H_{14}Mg_4O_{23}Si_6$	-	9011946*
Vermiculita	$Mg_3((AlSi_3O_{10})(OH))(H_2O)$	01-076-6603	159384

Fonte: Elaboração própria. *COD

Na Figura 29 é mostrado o difratograma de raios X e na Figura 30 a análise quantitativa através do método de Rietveld da massa cerâmica. Pode-se observar que a massa cerâmica foi constituída predominantemente de caulinita, 78,50%. Tendo presença de quartzo, 7,50%, gibbsita, 6,20%, muscovita, 5,20% e microclínio, 2,20%. Foram também identificados traços de anatásio, 0,10%, anortita, 0,10%, sepiolita, 0,10% e vermiculita, 0,10% (R_{Wp}= 5,62, χ^2 = 3,26 e R_{Bragg}= 0,98-5,28). A ocorrência da caulinita atua diretamente na plasticidade das massas argilosas, enquanto que o quartzo reduz, promovendo equilíbrio no processo de conformação. A gibbsita contribui para o aumento da perda de massa durante a queima e da refratariedade das argilas. A muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. A muscovita, desde que apresente tamanho de partícula reduzido, pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos. Estes resultados estão de acordo com a identificação da composição

química elementar por FRX (Tabela 16), além de corroborarem com os investigados em literatura que abordam caracterização mineralógica de argilas e massas argilosas de Campos dos Goytacazes, RJ (ALEXANDRE, 1997 e 2000; VIEIRA *et al.,* 2000; TOLEDO, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.,* 2011; BABISK *et al.,* 2014; COUTINHO *et al*., 2016).

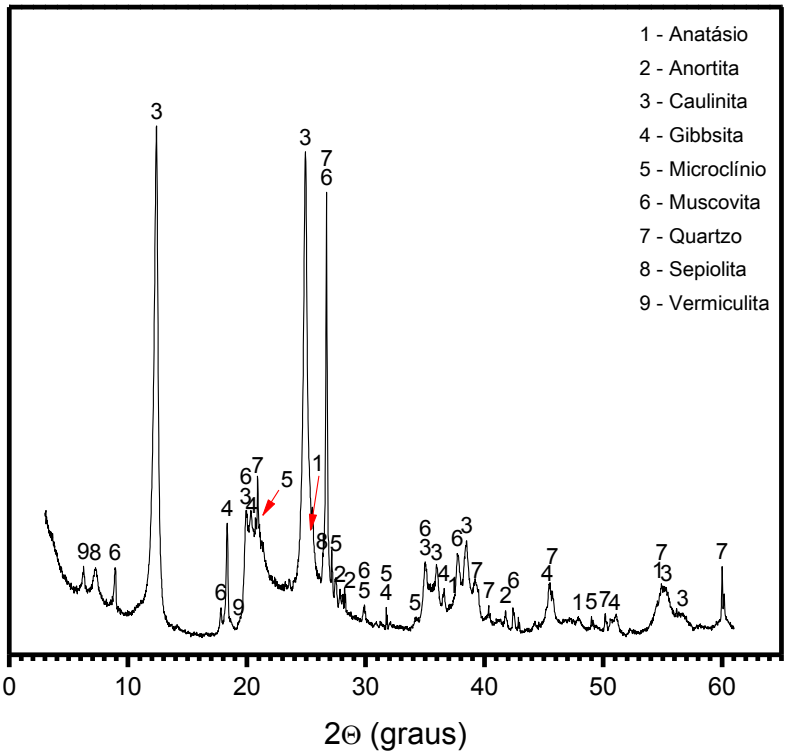


Figura 29. Difratograma de raios X da massa cerâmica.
Fonte: Elaboração própria.

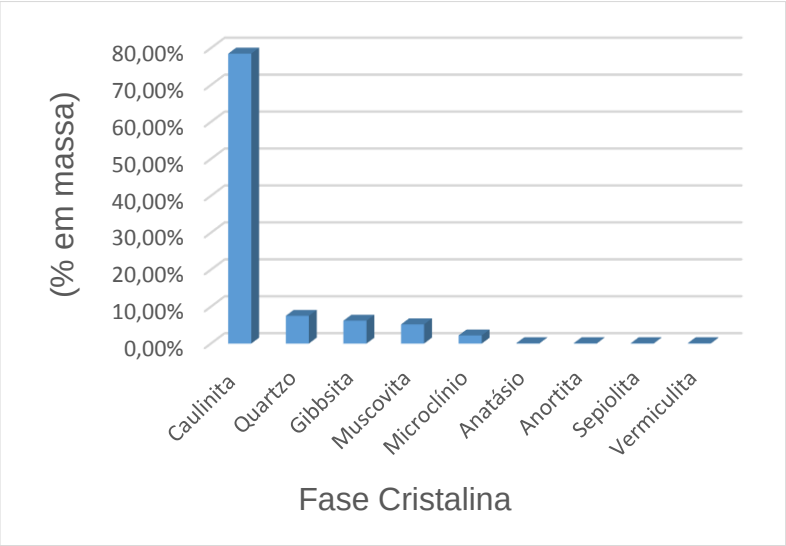


Figura 30. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para a massa cerâmica.
Fonte: Elaboração própria.

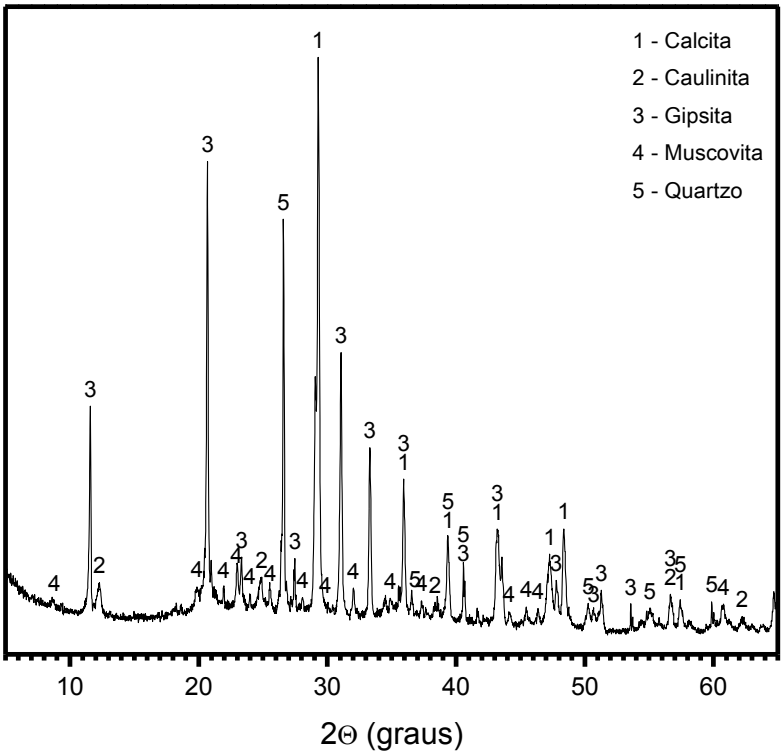


Figura 31. Difratograma de raios X do lodo de ETE.
Fonte: Elaboração própria.

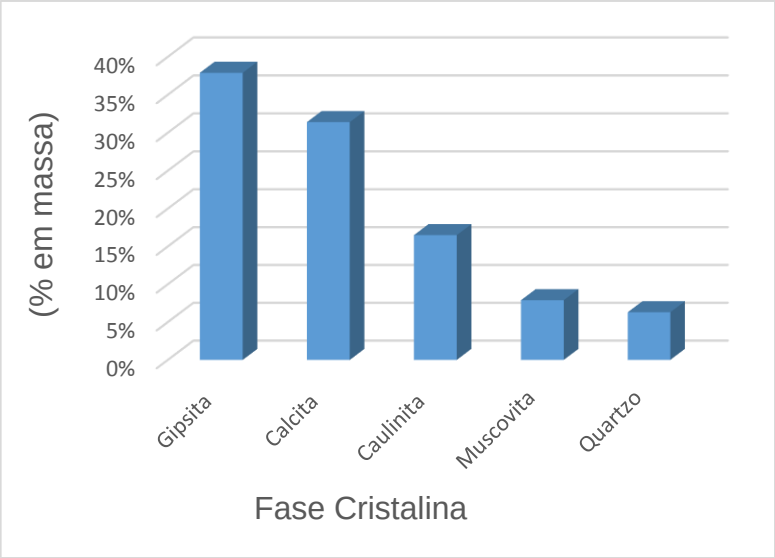


Figura 32. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para o R.ETE.
Fonte: Elaboração própria.

A Figura 31 apresenta o difratograma de raios X e a Figura 32 a análise quantitativa através do método de Rietveld do resíduo de ETE. Destaca-se que o resíduo de ETE foi constituído predominantemente de gipsita, 37,90% e calcita, 31,40%; apresentando teor de caulinita, 16,50%, muscovita, 7,90%, e quartzo, 6,30% (R_{Wp} = 5,55, χ^2 = 3,34 e R_{Bragg}= 1,77-9,71).

A ocorrência de gipsita e calcita, provavelmente se deram devido ao tratamento que este resíduo recebeu com hidróxido de cálcio (cal hidratada) no processo de desinfecção do lodo na ETE e no processo de inertização no laboratório. Acredita-se que a presença de caulinita, muscovita e quartzo, é proveniente de partículas de solo carreadas pela água, pois são minerais comuns na constituição de solos da região, conforme apresentado na Figura 29.

Os resultados encontrados na DRX das matérias-primas corroboram com a composição química investigada por FRX mostrada na Tabela 20 e com os resultados da análise mineralógica feita em R.ETE estudado por Lin *et al.* (2006), Quesada *et al.* (2011) e Silva *et al.* (2015).

4.3.2 Composição Química

4.3.2.1 Análise Química Elementar por Fluorescência de Raios X (FRX)

Na Tabela 16 foi notado que a massa cerâmica apresenta uma constituição predominante de SiO_2 (44,10%) e Al_2O_3 (35,50%). A sílica apresenta-se normalmente na forma de sílica livre (quartzo) ou presente nos aluminossilicatos. A alumina, que foi o segundo mais abundante, formou parte da estrutura dos aluminossilicatos identificados, além do oxihidróxido de alumínio gibbsita.

Observaram se ainda na massa cerâmica, as presenças de Fe_2O_3, K_2O, TiO_2 e MgO que podem ocorrer em forma de impurezas e constituição dos minerais micáceos (muscovita) e feldspatos (microclínio) identificados por DRX (Figura 29), destacando que o óxido de potássio (K_2O) participou diretamente na formação da muscovita e do microclínio.

Tabela 16. Composição química da massa cerâmica (% em massa).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	CaO
35,50	44,10	3,30	0,82	0,85	0,22	0,21
P_2O_5	**TiO_2**	**SO_3**	**ZnO**	**ZrO_2**	**PF**	
0,11	1,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	13,50	

Fonte: Elaboração própria. *PF: perda ao fogo.

Nas Tabelas 17-19 aparecem os resultados do FRX do resíduo de ETE bruto coletado em períodos distintos, sendo estes: lote 1: 13/12/2016; lote 2: 16/02/2017; lote3: 27/04/2017. Foram realizados assim, em diversificados períodos, para averiguar se haveria modificações nas características do resíduo.

Nota-se que praticamente não houve alteração dos óxidos nos 3 lotes e em comparação com o resíduo inertizado que será mostrado a seguir, com exceção do CaO que se apresentou 12,78%, além da PF 43,57% em massa do resíduo de ETE inertizado. Já no resíduo bruto o CaO se apresentou numa média de 2,70% e a PF 55,93% em massa do lodo de ETE. Isso se deu, possivelmente pela caleação (inertização) que foi realizada no R.ETE com hidróxido de cálcio no laboratório.

Tabela 17. Composição química do lodo de ETE (bruto) lote 1 (% em massa).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	CaO
8,80	13,30	5,50	0,40	0,86	0,22	2,90
P_2O_5	**TiO_2**	**SO_3**	**ZnO**	**ZrO_2**	**PF**	
1,70	0,44	9,80	< 0,10	< 0,10	55,90	

Fonte: Elaboração própria. *PF: perda ao fogo.

Tabela 18. Composição química do lodo de ETE (bruto) lote 2 (% em massa).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	CaO
9,30	16,10	5,60	0,68	0,97	0,37	2,30
P_2O_5	**TiO_2**	**SO_3**	**ZnO**	**ZrO_2**	**PF**	
2,60	0,47	6,80	< 0,10	< 0,10	54,50	

Fonte: Elaboração própria. *PF: perda ao fogo.

Tabela 19. Composição química do lodo de ETE (bruto) lote 3 (% em massa).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	CaO
8,30	13,90	4,80	0,47	0,84	0,24	2,90
P_2O_5	**TiO_2**	**SO_3**	**ZnO**	**ZrO_2**	**PF**	
1,70	0,47	8,70	< 0,10	< 0,10	57,40	

Fonte: Elaboração própria. *PF: perda ao fogo.

Foi observado na Tabela 20 que o resíduo de ETE inertizado apresentou elevada perda ao fogo, na ordem de 43,57% em massa; isto se deu principalmente à oxidação da matéria orgânica, bem como à perda de água de constituição dos argilominerais, desidratação de hidróxidos (OLIVEIRA *et al.,* 2004) e liberações decorrentes das alterações estruturais do carbonato (SILVA *et al.,* 2015) e gipsita.

A elevada perda ao fogo sugere ser uma desvantagem durante o processo de queima da cerâmica, devido à possibilidade de aumentar a porosidade da cerâmica assim como a retração elevada das peças; em contrapartida, o uso do R.ETE em cerâmica vermelha proporciona economia energética, ocasionado pela liberação de calor na queima do mesmo, conforme mostrado adiante na análise térmica e na investigação energética e econômica do R.ETE.

O lodo de ETE é constituído essencialmente por SiO_2, CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3, que corresponderam a cerca de 43,65%, com predominância de sílica e óxido de cálcio. Ainda foi identificada a presença de P_2O_5, MgO, K_2O e TiO_2. Todos os compostos detectados estavam presentes no resíduo de ETE associados aos minerais identificados por DRX (Figura 31), como por exemplo, a alumina e a sílica podendo estar associados formando a caulinita e a muscovita.

Tabela 20. Composição química do lodo de ETE inertizado (% em massa).

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	CaO	P_2O_5
8,83	14,26	7,78	0,71	0,76	< 0,05	0,19	12,78	2,04
TiO_2	**BaO**	**CO_2O_3**	**Cr_2O_3**	**PbO**	**SrO**	**ZnO**	**ZrO_2+H fO_2**	**PF**
0,63	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,11	< 0,10	43,57

Fonte: Elaboração própria. *PF: perda ao fogo.

Pode-se observar que o resíduo de ETE apresenta baixo teor de óxido fundente (K_2O) exceto óxido de cálcio e ferro. A presença destes elementos é justificada pelo uso do floculante à base de cloreto, no tratamento do efluente e pela própria composição deste, o qual contém materiais em suspensão, como areia e materiais argilosos.

Foram observadas pequenas, mas importantes diferenças na composição química da massa cerâmica e do R.ETE, essas citadas anteriormente em suas respectivas discussões.

Os solos da região de Campos dos Goytacazes-RJ são provenientes de sedimentos quaternários, originados de processos de decantação de material sílico-argiloso da carga de suspensão, após eventos de enchentes do Rio Paraíba do Sul (HOLANDA & VIEIRA, 2002). Vale atentar, que a retirada de água para o abastecimento do município é através do Rio Paraíba. Isto justifica o fato da constituição do resíduo de ETE ser semelhante às argilas usadas no polo de cerâmica da região de Campos dos Goytacazes, RJ.

4.3.2.2 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma (ICP)

A Tabela 21 apresenta os resultados da análise química elementar por ICP do R.ETE. Nota-se que N, P_2O_5, Ca, S, C e Fe são os compostos predominantes e a presença destes elementos justifica a ocorrência e identificação dos picos de raios X.

Tabela 21. Composição química (análise elementar do lodo de ETE).

Parâmetros	Unidades	Lodo
pH	-	8,00
U	%	38,20
N	g/kg	15,75
P_2O_5	g/kg	13,40
K_2O	g/kg	1,47
Ca	g/kg	111,70
Mg	g/kg	3,07
S	g/kg	12,53
C	g/kg	129,60
Fe	g/kg	40,300
Cd	g/kg	0,000214
Cr	g/kg	0,000268
Pb	g/kg	0,00022

Fonte: Elaboração própria.

Foi observada a presença de metais pesados, embora estes elementos não se apresentem em valores significativos, são estes: chumbo (Pb), cromo (Cr) e cádmio (Cd). Os teores de metais pesados aqui citados estão de acordo com a norma NBR ABNT, 10005; conforme apresentado na análise de lixiviação (Tabela 27), ficando abaixo do máximo permitido por norma.

A Tabela 21 também apresenta algumas características relevantes do resíduo de ETE, o pH do lodo de ETE se apresenta na ordem de 8,00; o que pode ser considerado como média acidez de acordo com a EMBRAPA (1999). Os resultados também mostram que o resíduo de ETE apresenta elevados valores de matéria orgânica e de carbono, os valores da matéria orgânica estão relacionados com os valores de carbono e ambos se apresentam na ordem de 129,60g/kg, em torno de 39,39%.

A matéria orgânica encontrada no resíduo contribui para aumentar a plasticidade da massa. Em geral, a matéria orgânica ocorre em massas argilosas na forma de linhito, ceras e derivados de ácidos húmicos (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

4.3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico de um material é expresso pelo conteúdo de energia que é liberada quando o material é queimado no ar. Divide-se em poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI). O poder calorífico superior, refere-se à quantidade de calorias liberadas por um material em sua combustão completa, expresso em calorias por grama (cal/g) ou quilocaloria/quilograma (kcal/kg). Quanto maior for este parâmetro, maior será a energia contida no combustível (CARVALHO JÚNIOR, 2010).

No PCS a água formada durante o processo de combustão é condensada, recuperando o calor derivado da condensação (QUIRINO *et al*., 2005). A quantidade de calor liberado durante a condensação do vapor de água e arrefecimento dos produtos da combustão é considerada até 25ºC (SOUZA, 2010).

A Tabela 22 mostra os valores do PCS e PCI do lodo de ETE inertizado e bruto. O PCS encontrado no resíduo de ETE inertizado foi de 1.158kcal/kg e o PCI foi 1.030kcal/kg. Já os valores encontrados para o lodo de ETE bruto, o PCS foi 2.691kcal/kg e PCI foi 2.474kcal/kg. Nota-se que o PCS e o PCI do R.ETE bruto apresentaram em maior valor em relação ao inertizado, isto está relacionado com o teor de carbono total e da matéria orgânica presente no resíduo.

Os valores de poder calorífico estão diretamente relacionados com o teor de carbono e da matéria orgânica presente no resíduo, o resultado encontrado do carbono total e da matéria orgânica para o lodo de ETE na análise elementar (Tabela 19), se apresentou em torno de 39,39% em massa.

Tabela 22. Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) do Lodo de ETE inertizado e bruto.

	PCS	PCI
Lodo de ETE inertizado	1.158kcal/kg	1.030kcal/kg
Lodo de ETE bruto	2.691kcal/kg	2.474kcal/kg

Fonte: Elaboração própria.

O elevado teor de carbono indica que a combustão do material ocorre rapidamente e a liberação de energia durante o processo de queima torna o lodo de ETE um resíduo atrativo para o processo de queima da cerâmica pois, durante esse processo há economia de energia devido à queima da cerâmica ocorrer em menor tempo em função da reação exotérmica que ocorre no processo.

4.3.4 Espectrometria de Massa por Impacto Eletrônico das Matérias-Primas

Os resultados da análise térmica (TG/DTG) e de espectrometria de massa (MS) por impacto eletrônico da massa cerâmica e do resíduo de ETE, respectivamente são mostrados nas Figuras 33 (A e B) e 34 (A e B).

Os principais fragmentos até 200 u.m.a, detectados por espectrometria de massas para a massa cerâmica correspondem as relações m/z 18 proveniente da água associada ao processo de desidroxilação da gibbsita e caulinita, anteriormente identificados na análise de DRX. O fragmento com a relação m/z 44 é relativo ao CO_2 responsável pelo aumento da porosidade da cerâmica durante a queima. O lodo ETE, resíduo gerado nos processos de tratamento de esgoto, é constituído por substâncias húmicas, complexa mistura contendo grupamentos carboxilas e fenólicos, assim como outros resíduos inorgânicos, os quais no presente estudo foram identificados com a técnica de FRX (Tabela 20).

Os resíduos húmicos geram diversos subprodutos num faixa de temperatura relativamente estreita devido a um processo exotérmico de degradação térmica no qual se formam subprodutos tais como metil benzeno, monômeros de lignina e

aldeídos entre outros. Este comportamento deve gerar um termograma com sinais largas pouco resolvidas como observado na Figura 34 A e B na faixa de temperatura 250-450ºC. A natureza exotérmica deste processo foi constatada na análise por calorimetria exploratória diferencial (Figura 41).

A posterior ionização destes subprodutos no sistema acoplado (TG/MS) por impacto eletrônico na unidade MS, geraram os fragmentos m/z 44 provenientes de aldeídos com C_4 ou maior número de átomos de carbono, devido a quebras com rearranjos do tipo *McLafferty* a partir de ligações C-C com substituinte em α, β à carbonila as quais geram fragmentos do tipo C_3H_8, C_2H_4O (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000). A esta relação m/z 44 também está associado a presença de CO_2 gerado a maior temperatura no processo de degradação térmica pelos carbonatos presentes no lodo de ETE como identificado pela FRX. Os aldeídos lineares geraram os sinais m/z M-28 (eliminação de etileno) e M-44 (perda de CH_2=CH-OH). Os fragmentos m/z 18 registrados estão associados a formação da H_2O provenientes de diferentes mecanismos de fragmentação.

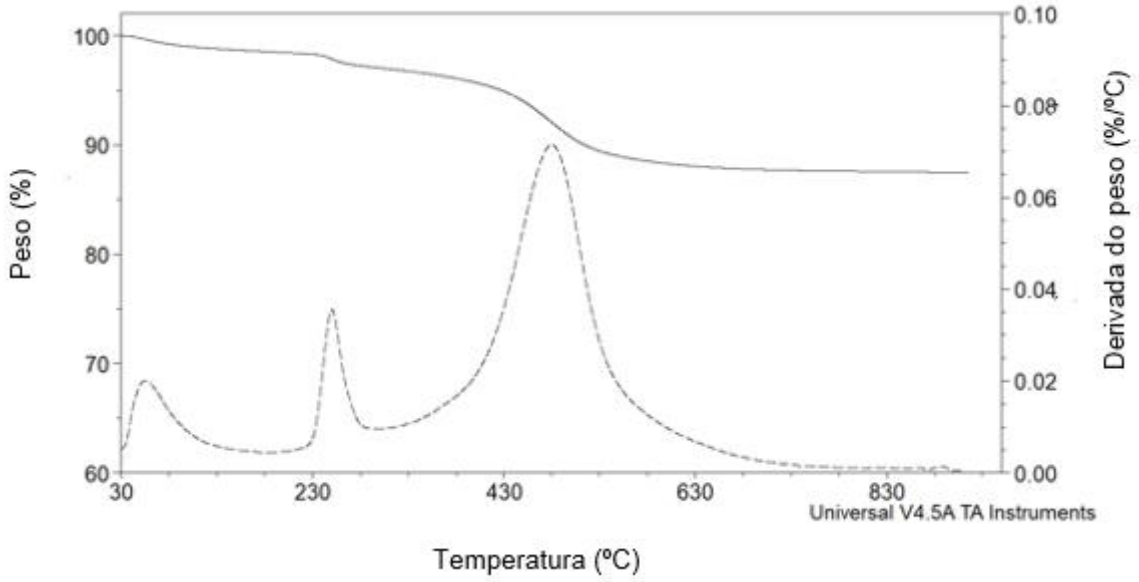


Figura 33 (A)

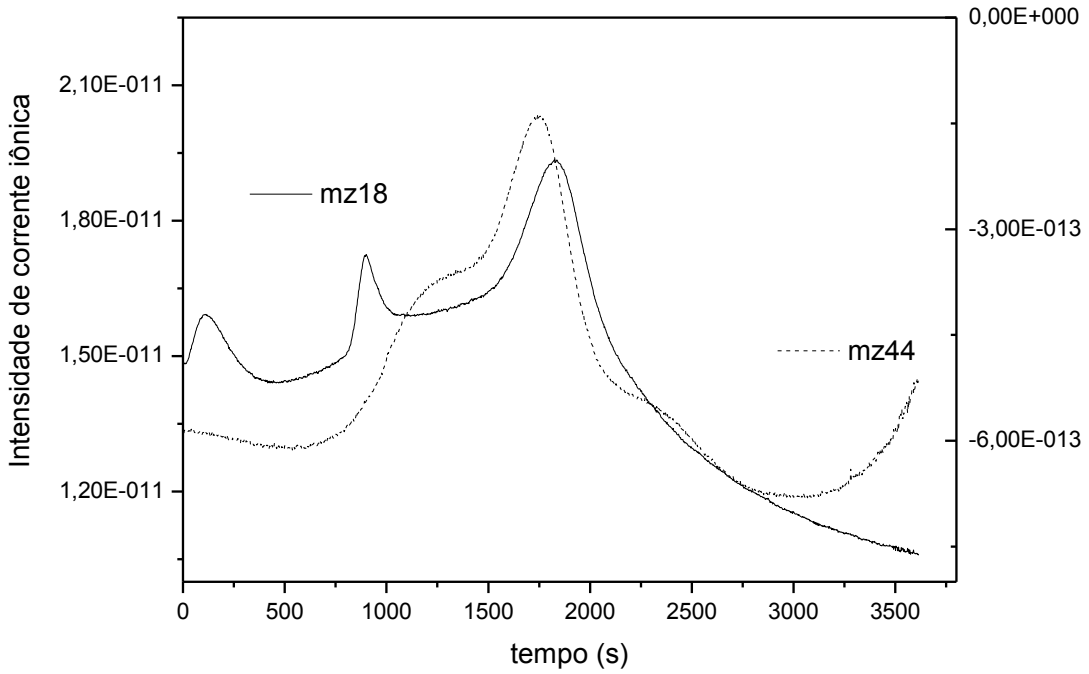


Figura 33 (B)

Figura 33. (A e B). Curvas TG/DTG e espectrometria de massa por impacto eletrônico respectivamente da massa cerâmica.
Fonte: Elaboração própria.

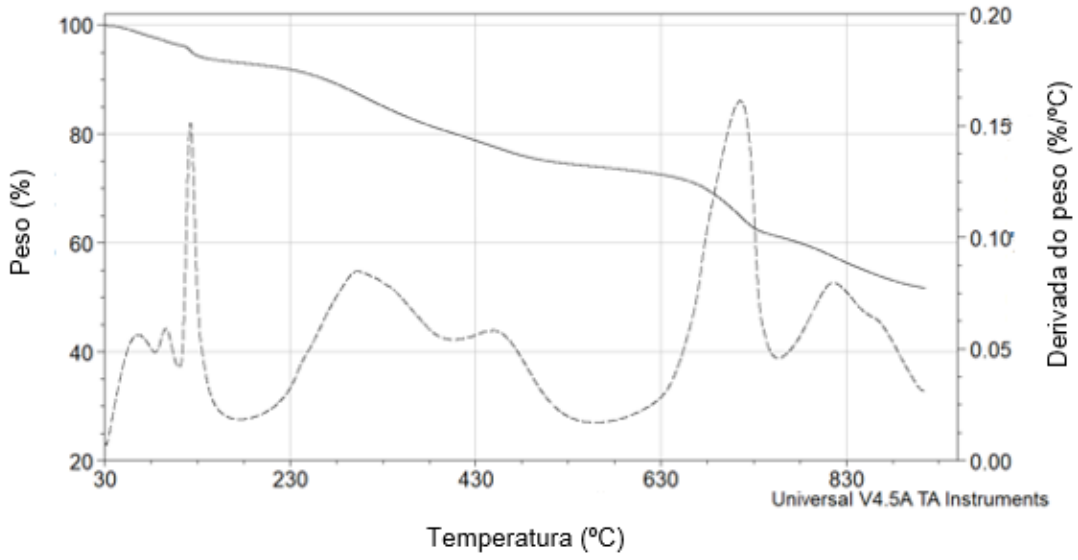


Figura 34 (A)

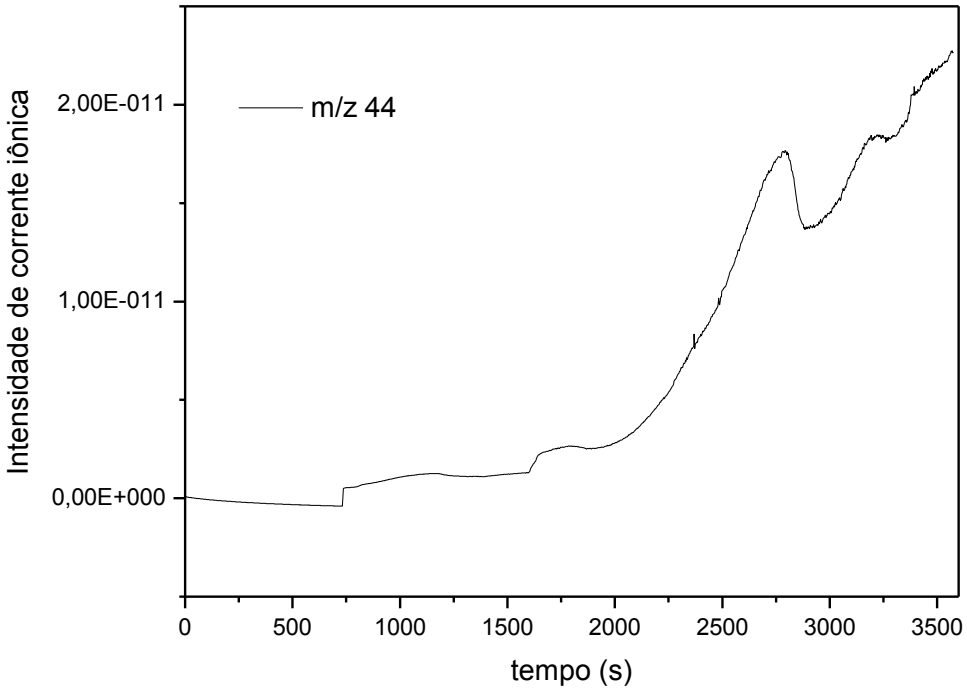


Figura 34 (B)

Figura 34. (A e B). Curvas TG/DTG e espectrometria de massa por impacto eletrônico respectivamente do R.ETE.
Fonte: Elaboração própria.

4.3.5 Análise de Dilatometria

A Figura 35 apresenta a curva dilatométrica da massa cerâmica. Observa-se um início de elevada retração entre 100-200°C associada à evaporação de água presente na peça conformada, bem como água adsorvida (VIEIRA *et al.*, 2008). Depois desta retração inicial, a amostra cerâmica sofre uma leve dilatação térmica, que vai até em torno de 500ºC seguida de retração até por volta de 570ºC; nestas faixas de temperatura ocorrem, além da oxidação da matéria orgânica, as desidroxilações da gibbsita seguida da caulinita, perdendo água estrutural dos grupos hidroxilas formando a metacaulinita (MEYERS; SPEYER, 2003). Por volta de 570-620ºC relacionada à transformação alotrópica do quartzo (ESCALERA *et al.*, 2012), com consequente aumento de volume, ocorre uma expansão térmica. Após, se inicia os mecanismos de sinterização e a partir de aproximadamente 950ºC se inicia a formação de fase líquida (MEYERS; SPEYER, 2003; VIEIRA *et al.*, 2008).

.

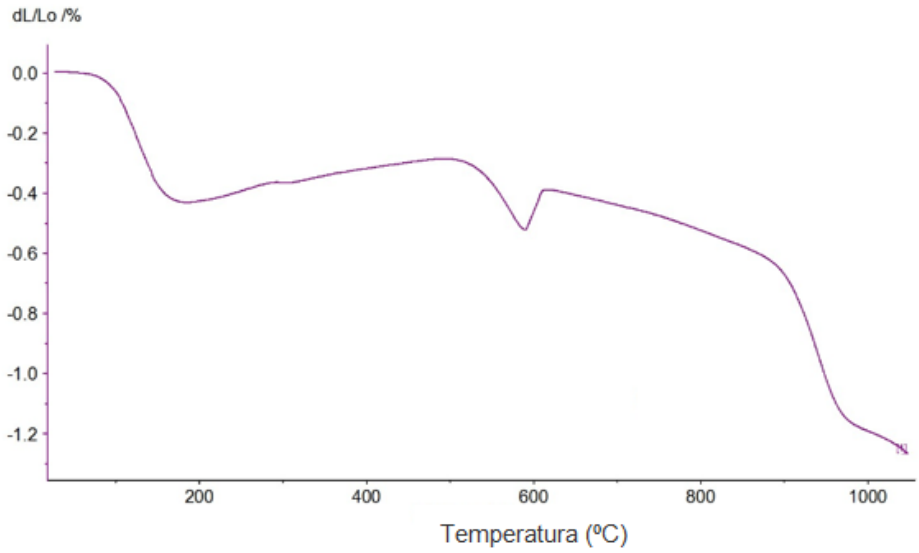


Figura 35. Curva dilatométrica da massa cerâmica.
Fonte: Elaboração própria.

A curva dilatométrica do R.ETE (Figura 36), mostrou um início de retração por volta de 250ºC associada ao início da perda de água de transformação da gipsita em anidrita, identificadas na DRX do resíduo. Manteve-se uma discreta retração até por volta de 700ºC ainda associada à oxidação da matéria orgânica, seguida de acentuada retração até 1100ºC, relacionada à decomposição de carbonato e sulfato (SILVA *et al.*, 2015) presentes na amostra, identificados por DRX.

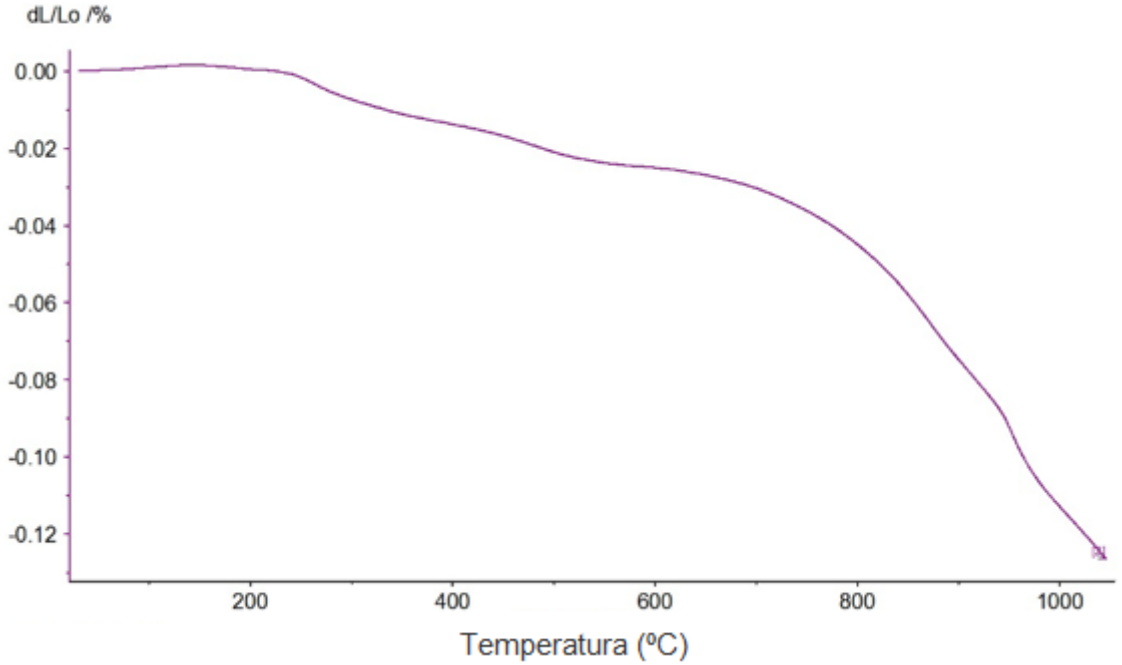


Figura 36. Curva dilatométrica do R.ETE.
Fonte: Elaboração própria.

4.3.6 Análise Térmica (DSC/TG)

Foram apontadas na Figura 37 as curvas DSC/TG/DTG da massa cerâmica. Nota-se que ocorrem três eventos endotérmicos e um exotérmico seguidos de uma perda de massa total de aproximadamente 14%, corroborando com o percentual encontrado de perda ao fogo, 13,50%, apresentado no Item 4.3.2. O primeiro evento ocorre por volta da temperatura de 70ºC, com uma perda de massa de 2% relacionado à perda de água fisicamente adsorvida. O segundo evento ocorre em torno de 250ºC, com uma perda de massa de 2% associada à perda de água de hidróxidos de alumínio (gibbsita). O terceiro evento ocorre em torno de 500ºC, com maior perda de massa, 10%, relacionado à eliminação das hidroxilas da caulinita (VIEIRA *et al*., 2011). O pequeno evento exotérmico aproximadamente à 950ºC característico da formação de novas fases, como a nucleação da mullita, oriunda da metacaulinita.

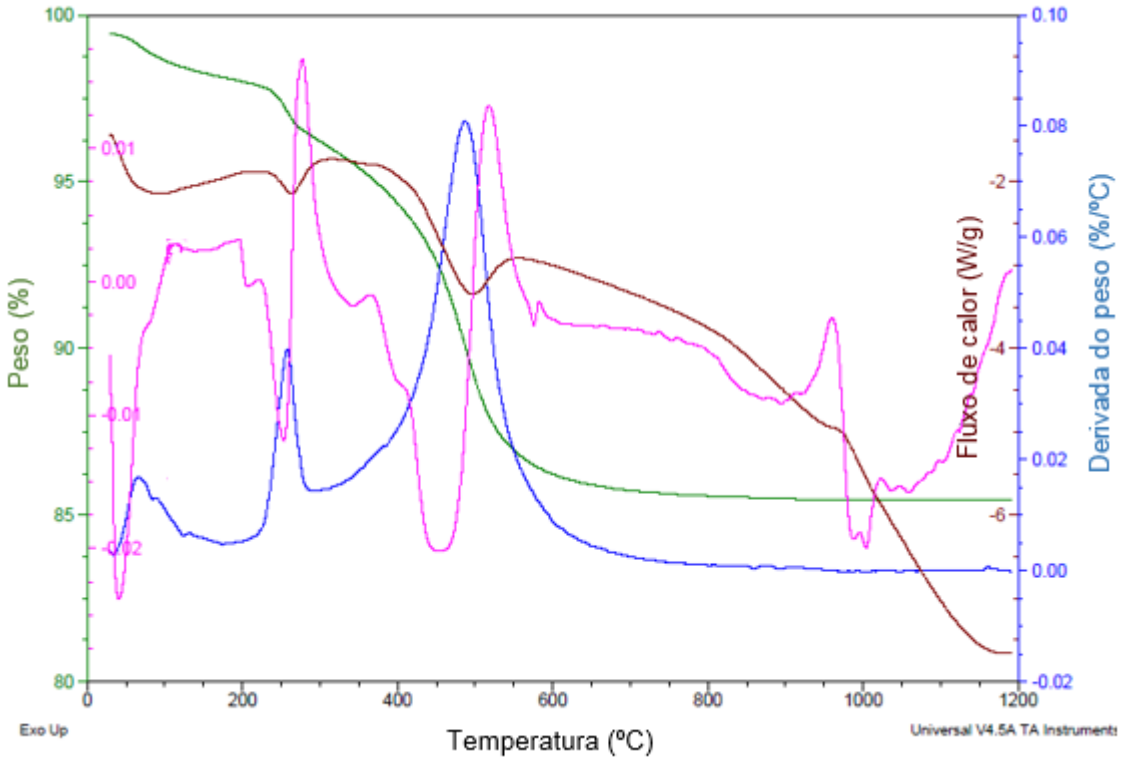


Figura 37. Curvas de DSC/TG da massa cerâmica.
Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 38-40 mostram as curvas DSC/TG/DTG do resíduo de ETE bruto tendo sido coletados em períodos distintos, lote 1: 13/12/2016; lote 2: 16/02/2017 e lote 3: 27/04/2017, estes sem passar pelo o processo de inertização após a coleta, no laboratório.

Foi notado que as características do lodo bruto nos três lotes se apresentaram semelhantes entre si e ao do lodo inertizado, ou seja, exibiram elevada perda de massa, conforme corroborado na análise química elementar por FRX onde mostrou uma elevada perda ao fogo, associada à presença de matéria orgânica no resíduo, assim como à perda de água de constituição dos argilominerais, desidratação de hidróxidos (OLIVEIRA *et al*., 2004) e liberações decorrentes das alterações estruturais do carbonato (SILVA *et al*., 2015) e da gipsita. Além de ser verificado que liberou calor na queima, proveniente da matéria orgânica, fato que proporciona economia energética.

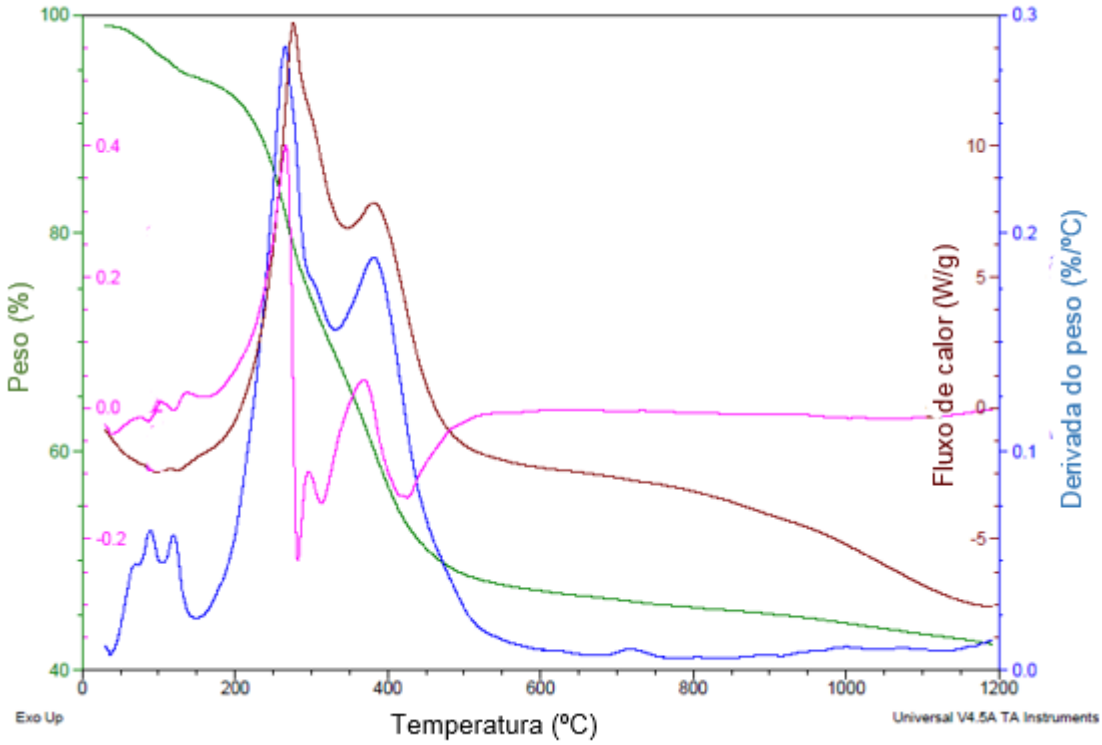


Figura 38. Curvas de DSC/TG do R.ETE Lote 1.
Fonte: Elaboração própria.

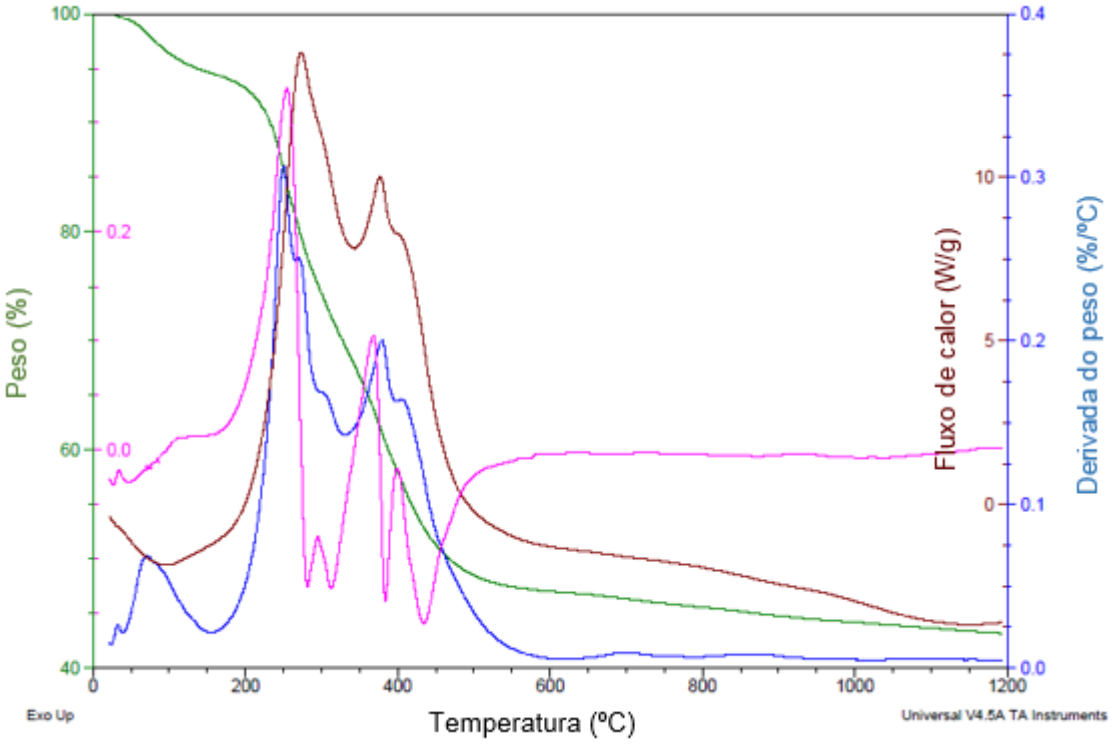


Figura 39. Curvas de DSC/TG do R.ETE Lote 2.
Fonte: Elaboração própria.

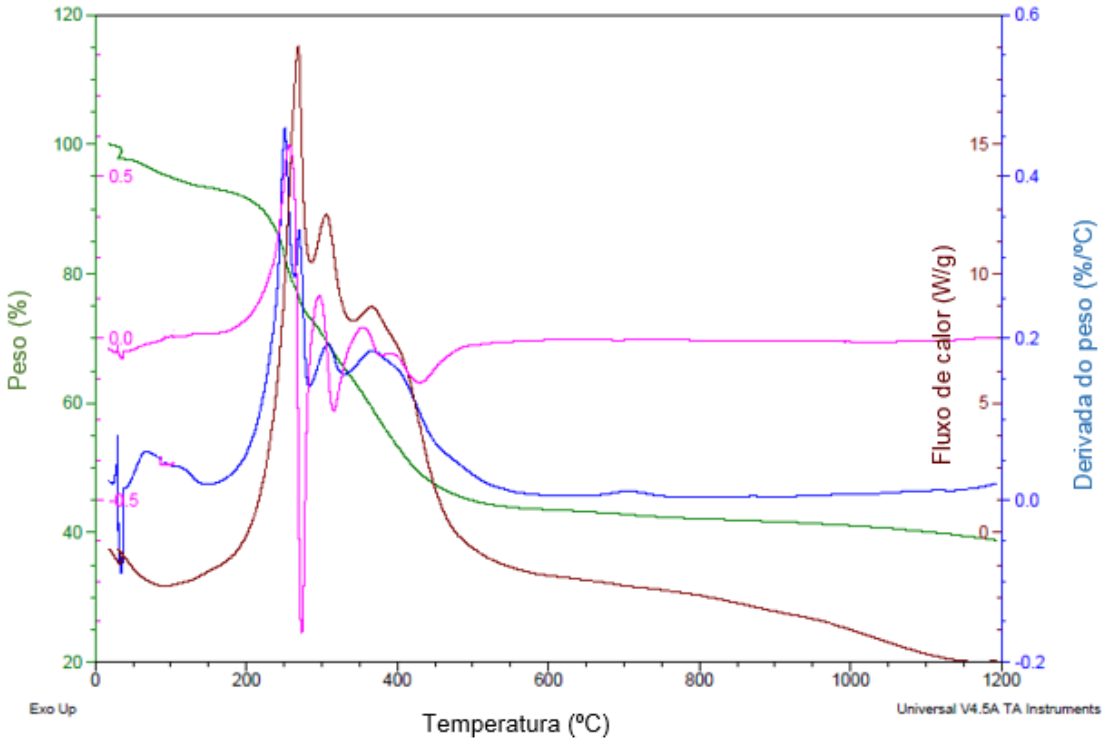


Figura 40. Curvas de DSC/TG do R.ETE Lote 3.
Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 41 foram observadas as curvas DSC/TG/DTG do resíduo de ETE inertizado em laboratório logo após a coleta. Pode-se perceber que há dois picos bem definidos, sendo estes, eventos endotérmicos ocorrendo entre 50 e 150ºC correspondendo a uma perda de massa de 6%; o primeiro, ocorre em torno de 65ºC característico da perda de água fisicamente adsorvida. O segundo evento ocorre em torno de 138ºC associado à perda de água de cristalização do constituinte principal gipsita (TODOR, 1976), conforme identificado na DRX. Em seguida, à 300ºC ocorre um evento exotérmico com perda de massa de 24%, relacionado com a oxidação da matéria orgânica. Em torno de 740ºC ocorre um evento endotérmico, com perda de massa de 11%, decorrente da decomposição de carbonato de cálcio, $CaCO_3$ (TODOR, 1976; VIEIRA et al., 2016; AREIAS et al., 2017).

Estes resultados mostram que o resíduo de ETE libera calor numa faixa de temperatura compreendida entre aproximadamente 50 a 750°C, com picos já descritos. Este calor liberado contribui para a economia de energia no processo de queima da cerâmica, cujos resultados comprobatórios são apresentados no Item 7.9, apesar da matéria orgânica deste material promover a porosidade da cerâmica.

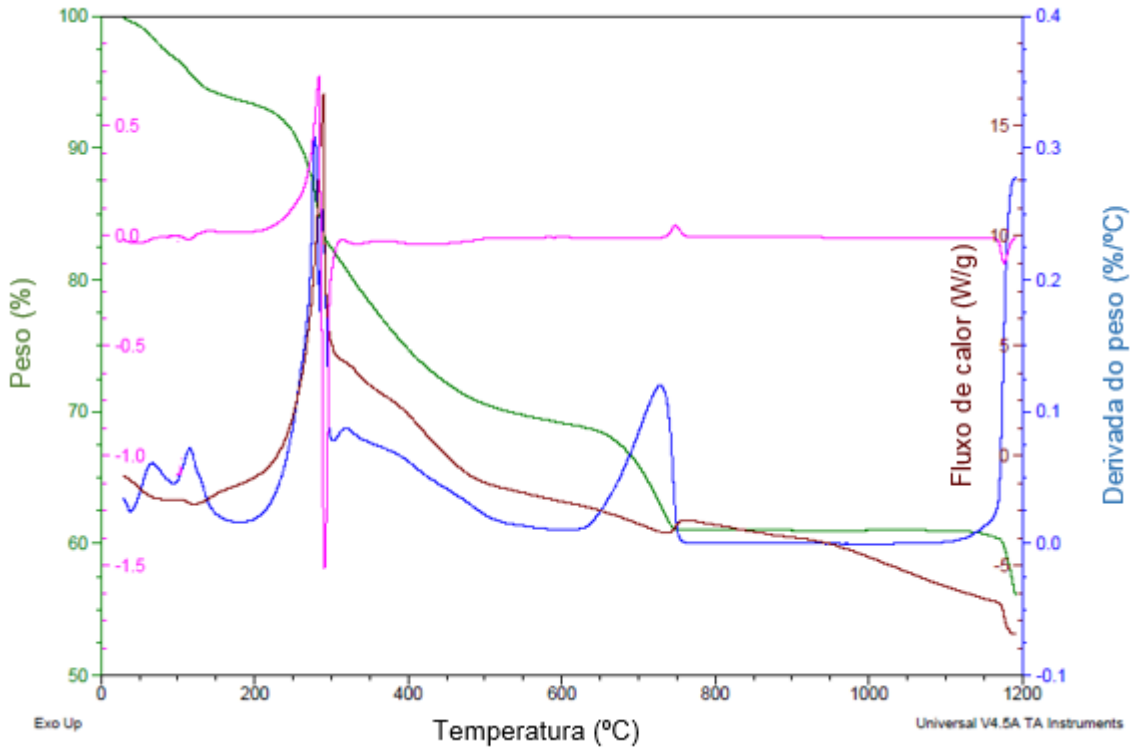


Figura 41. Curvas de DSC/TG do R.ETE inertizado.
Fonte: Elaboração própria.

4.3.7 Análise Granulométrica

As curvas granulométricas da massa cerâmica e do resíduo de ETE são mostradas na Figura 42. Por meio desta, foi observado que a massa cerâmica exibe tamanho de partículas compreendendo 0,0013 - 0,84mm, já o resíduo de ETE apresenta partículas com tamanho de 0,0015 - 0,84mm cuja faixa granulométrica é compatível com as matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica (VIEIRA *et al.*, 2005; VIEIRA *et al.*, 2011). Isto significa que o resíduo de ETE é semelhante em tamanho de partículas em comparação com a matéria-prima tradicional para produzir cerâmica vermelha.

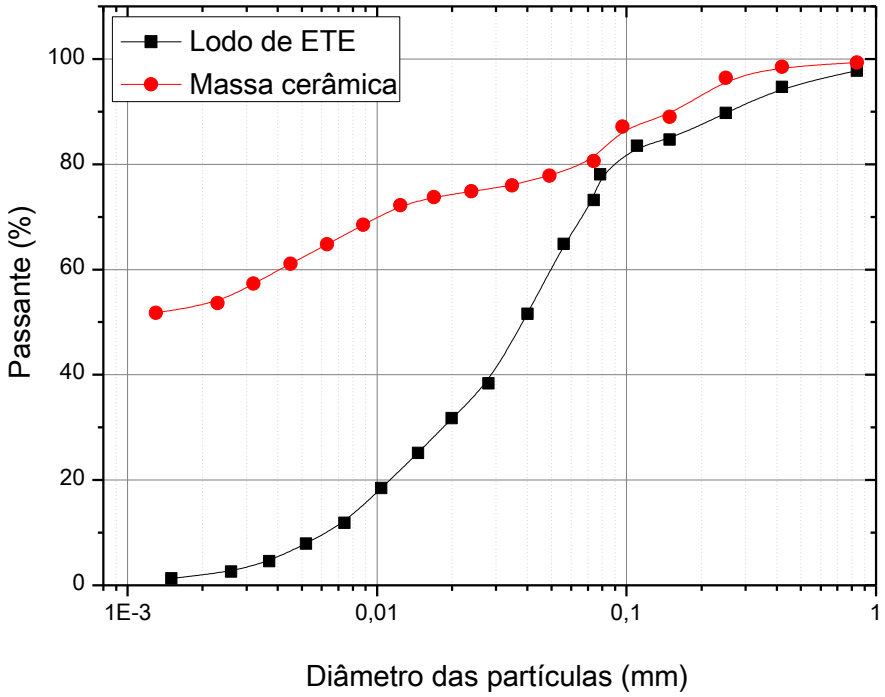


Figura 42. Distribuição de tamanho de partículas da massa cerâmica e do lodo de ETE.
Fonte: Elaboração própria.

Através da análise granulométrica (Tabela 23) foi possível perceber que a massa cerâmica apresentou 21,1% de teor de fração areia (que são as partículas que compreendem tamanho > 20µm), 25,7% de fração silte (que são as partículas que compreendem tamanho 2-20µm) e 53,1% de fração argila (que são as partículas que compreendem tamanho < 2µm), apresentando 2,63g/cm^3 de densidade real dos grãos. O lodo de ETE exibiu 33,4% de teor de fração areia, 64,8% de fração silte e 1,8% de fração argila, apresentando 2,50g/cm^3 de densidade real dos grãos.

Tabela 23. Composição granulométrica das matérias-primas.

Composição granulométrica (%)			
Matéria-prima	**<2µm**	**2-20µm**	**>20µm**
Massa cerâmica	53,1	25,7	21,1
R.ETE	1,8	64,8	33,4

Fonte: Elaboração própria.

O diagrama de Winkler (WINKLER, 1954), como mostrado na Figura 43 é utilizado nos estudos de granulometria para cerâmicas, pois define a distribuição dos materiais plásticos e desplastificantes, definindo zonas de granulometria mais

adequadas para produtos de cerâmica vermelha, tais como produtos de difícil produção, **região A**, telhas, **região B**, blocos vazados, **região C** e tijolo maciço, **região D**.

De acordo com o Diagrama de Winkler, a massa cerâmica utilizada neste estudo está localizada fora das regiões apropriadas para fabricação de cerâmica vermelha, devido ao excesso de partículas com diâmetro <2µm, associadas, sobretudo, aos argilominerais. Já o resíduo, apresenta uma granulometria mais grosseira que a massa cerâmica, localizando-se na parte inferior do diagrama, próximo ao vértice 2-20µm. Entretanto, essa característica do resíduo de ETE não é prejudicial à massa cerâmica, pois com esta característica a incorporação do resíduo corrige a plasticidade da massa cerâmica, além dos resultados encontrados das propriedades tecnológicas deste estudo, terem sido satisfatórios, sendo possível a incorporação deste resíduo à massa cerâmica.

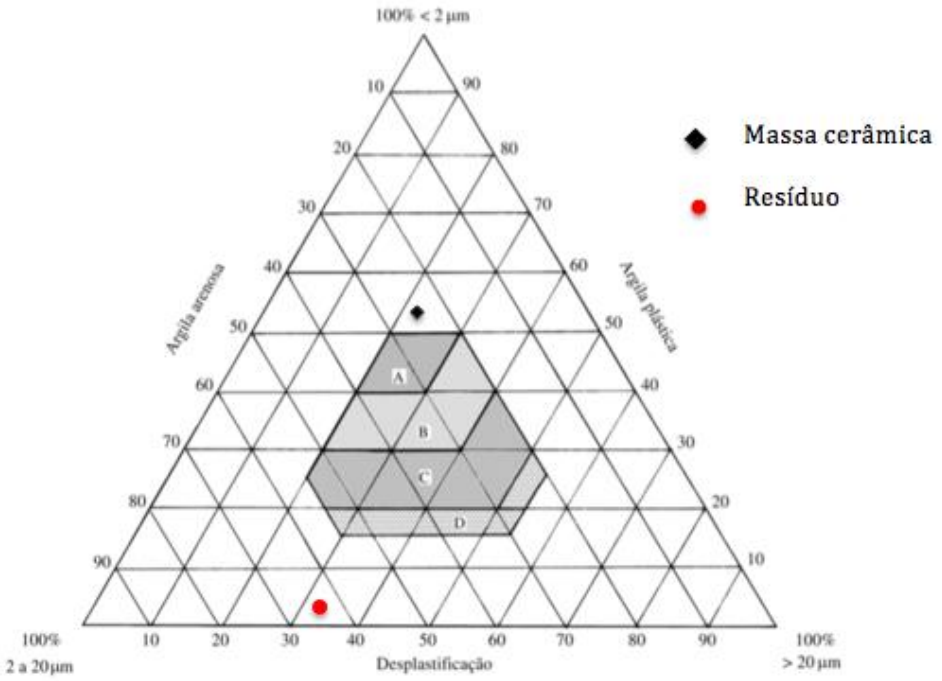


Figura 43. Localização da massa cerâmica e do R.ETE no diagrama de Winkler.
Fonte: Elaboração própria.

4.3.8 Análise de Superfície Específica (SE)

As Figuras 44 e 45 mostram os resultados do ensaio da CTC da massa cerâmica e do R.ETE. A partir dos resultados obtidos da CTC (Equação 1), foi determinada a superfície específica (SE) total das matérias-primas, pelo método de azul de metileno (A.M.), através da Equação 2.

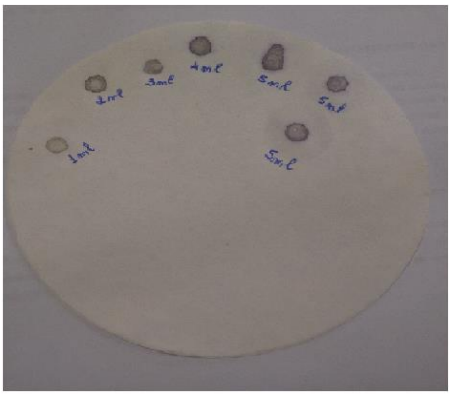


Figura 44. Resultado do ensaio da capacidade de troca catiônica da massa cerâmica.
Fonte: Elaboração própria.

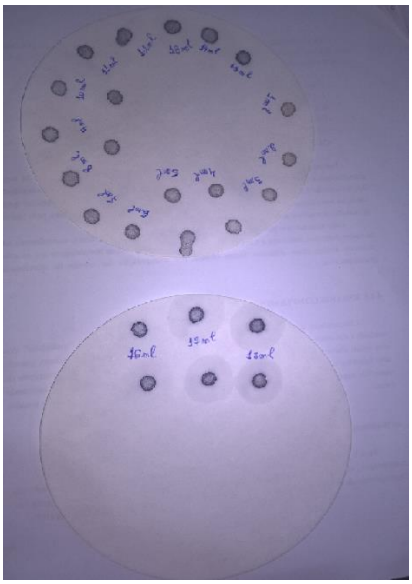


Figura 45. Resultado do ensaio da capacidade de troca catiônica do R.ETE.
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 24 apresenta os valores da CTC e da SE total das matérias-primas pelo método de A. M., bem como a SE externa da massa cerâmica. Verificou-se que o lodo de ETE apresentou CTC 48,60meq/100g e a massa cerâmica 13,50meq/100g. Nota-se que os valores de SE total pelo método azul de metileno para o lodo de ETE foi de 379,28m^2/g e para a massa cerâmica 105,36m^2/g. Foi identificado ainda o valor

de 20,00m^2/g da SE externa, pelo método de BET para a massa cerâmica. O valor determinado é esperado para esse tipo de material (GROHMANN, 1972; CORDEIRO, 2010). Observa-se que o valor da SE total pela técnica AM do resíduo apresentou maior valor em comparação com a massa cerâmica, este fato ocorre quando o material apresenta maior concentração de matéria orgânica assim como maiores teores de óxidos de ferro (GROHMANN, 1972), como foi o caso do lodo de ETE.

Tabela 24. Valores de capacidade de troca catiônica (CTC) e da superfície específica pelos métodos azul de metileno e BET.

Amostras	CTC (meq/100g)	Superfície Específica Total - A M (m²/g)	Superfície Específica Externa - BET (m²/g)
Lodo de ETE	48,60	379,28	-
Massa cerâmica	13,50	105,36	20,00

Fonte: Elaboração própria.

4.3.9 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 46 (A e B) são apresentados os aspectos morfológicos obtidos por MEV das matérias-primas investigadas, massa cerâmica e resíduo de ETE, respectivamente. Nota-se que as matérias-primas apresentam partículas finas aglomeradas, constituindo placas de lamelas com perfil irregular, possivelmente do argilomineral caulinita, como pode ser comprovada sua presença através do DRX (Figuras 29 e 31).

Observa-se que as partículas menores encontram-se aderidas às partículas maiores ou formando aglomerados. Além disso, é notado também a larga distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas, corroborando os dados granulométricos destas (Figura 42).

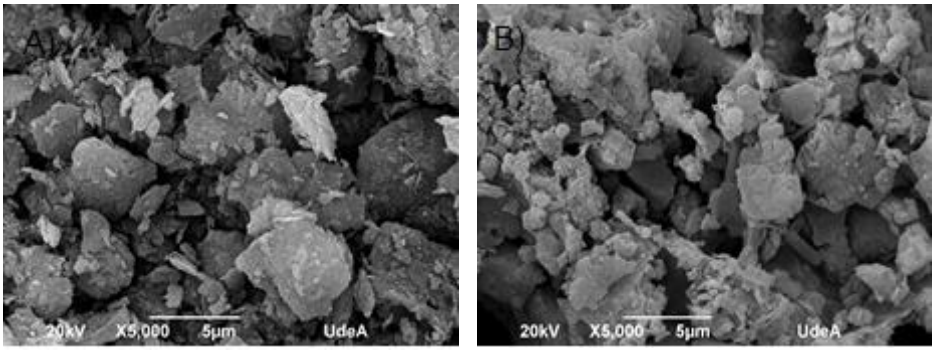


Figura 46. (A e B) Micrografias de MEV da massa cerâmica e do R.ETE respectivamente.
Fonte: Elaboração própria.

4.4 Plasticidade das Composições

A Figura 47 indica a localização das composições estudadas através do limite de plasticidade de Atterberg (MARSIGLI & DONDI, 1997). É possível obter por meio desta técnica um prognóstico da etapa de conformação, estudando a trabalhabilidade de extrusão das formulações, ou seja, indicação das regiões de extrusão aceitável e ótima.

Nota-se que as composições com 0 e 3% de incorporação do resíduo localizam-se na região de extrusão ótima, já as composições com 5, 10 e 15% de incorporação localizam-se na região de extrusão aceitável mostrando que o aproveitamento deste resíduo em cerâmica vermelha pode ser realizado nas composições aqui investigadas de maneira que não compromete a trabalhabilidade da formulação.

Foi percebido que a incorporação do resíduo modificou o comportamento da plasticidade da massa cerâmica. Possivelmente, isto é devido o resíduo de ETE possuir elevado teor de matéria orgânica, além de ser rico em partículas finas pertencentes ao argilomineral identificado no lodo. Este resultado é corroborado pelas análises química e mineralógica.

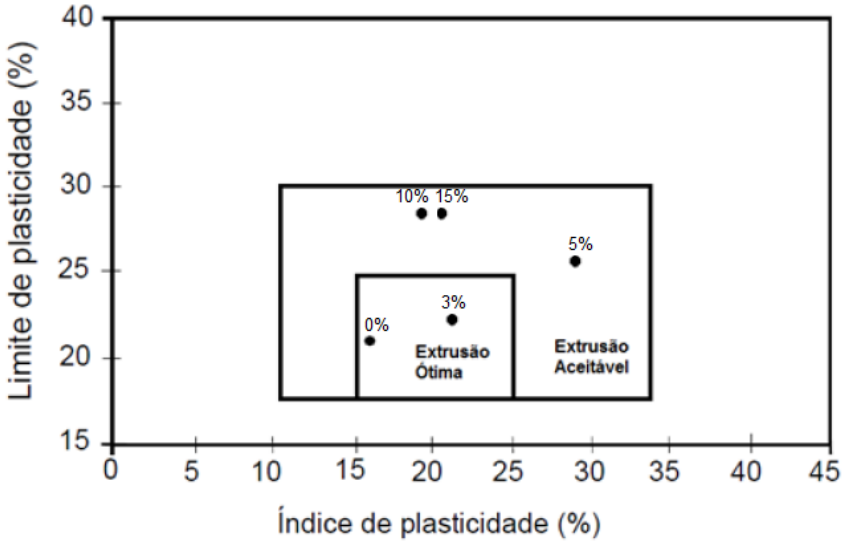


Figura 47. Prognóstico de extrusão por meio dos Limites de Atterberg.
Fonte: Elaboração própria.

4.5 Ensaios Físicos e Mecânicos dos Corpos de Prova

4.5.1 Massa Específica Aparente a Seco e Densidade Relativa

A Figura 48 apresenta a massa específica a seco em função das composições averiguadas.

Como o lodo apresenta uma densidade real diferente da massa argilosa, o grau de empacotamento a seco das cerâmicas deve ser avaliado através da densidade relativa.

A densidade real encontrada para o resíduo de ETE foi 2,50g/cm^3. Isso se aproxima do valor encontrado de 2,63g/cm^3 para a massa cerâmica e indica uma expectativa de boa compatibilidade durante os processos de mistura e conformação das massas, além de esperar uma redução na densidade a seco do material. Com a adição de lodo há uma redução de 6,04% na massa específica a seco entre as cerâmicas de composição de 0% e 15%, indo de (1,82 ± 0,01) g/cm^3 para 0% a (1,71 ± 0,01) g/cm^3 para 15%.

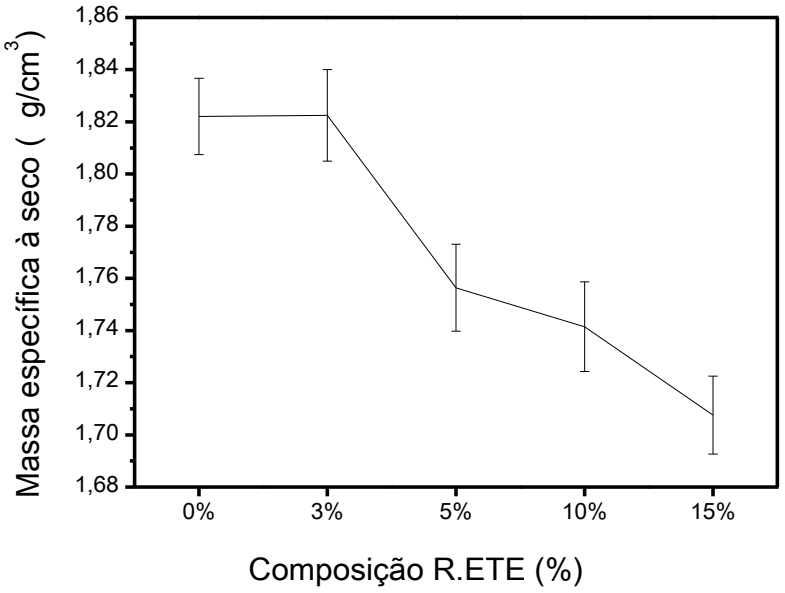


Figura 48. Massa específica aparente à seco em função da adição do R.ETE.
Fonte: Elaboração própria.

A densidade relativa (Figura 49) para as amostras com 0% de incorporação de resíduo apresentou uma média de 0,69; para as de 3%, uma média de 0,79; para as de 5%, uma média de 0,83; para as de 10%, uma média de 0,98; para as de 15%, uma média de 1,13. Tais elevações dos valores são justificadas pelo método adotado para o cálculo, utilizando como denominador da Equação (5) uma composição da densidade real da massa cerâmica e do lodo de ETE e suas respectivas proporções.

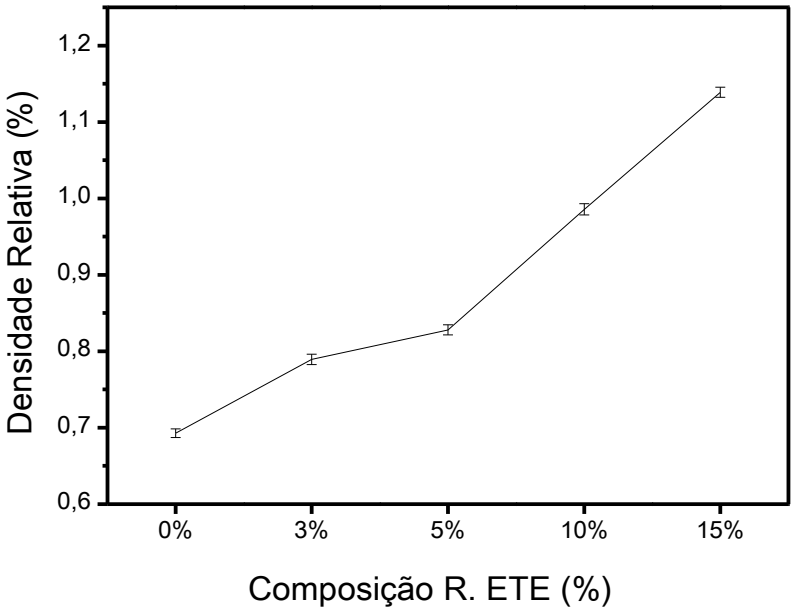


Figura 49. Densidade relativa em função adição do R.ETE.
Fonte: Elaboração própria.

4.5.2 Massa Específica de Queima

Na Figura 50 é indicada a massa específica de queima em função da adição do R.ETE e da temperatura de queima das cerâmicas. Foi possível observar que a incorporação de lodo tendeu a reduzir o valor da massa específica da cerâmica para as temperaturas investigadas. Este resultado é atribuído à maior porosidade a seco das cerâmicas com lodo e à significativa perda de massa que ocorre durante a queima. Vale destacar que em função da temperatura de queima para todas as composições, a massa específica aumenta. Isto ocorre provavelmente devido aos mecanismos de sinterização.

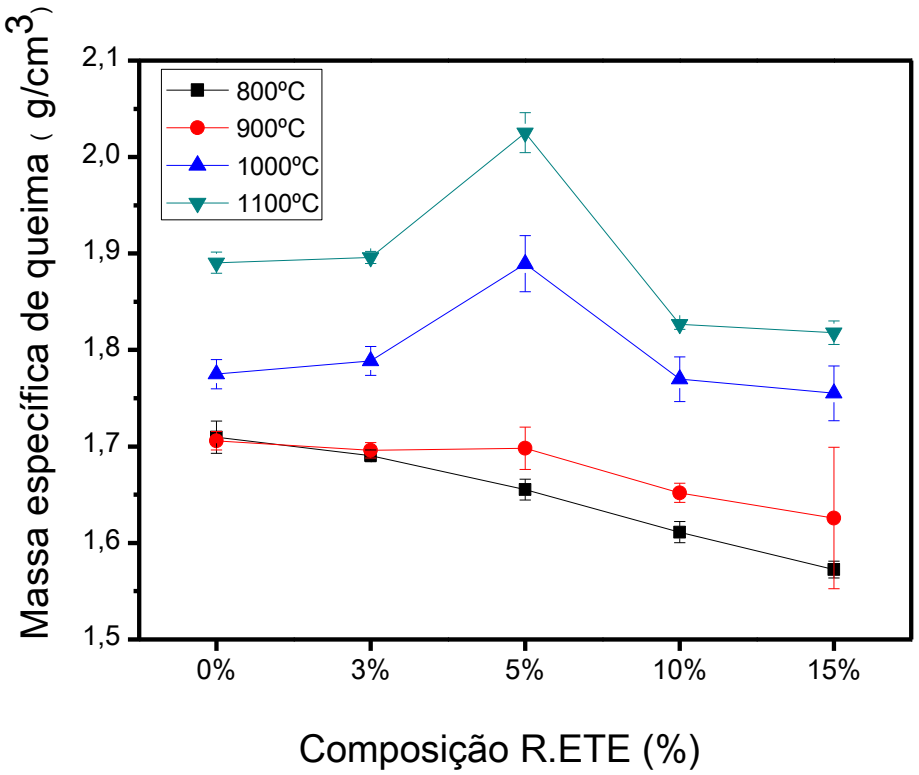


Figura 50. Massa específica de queima em função da adição do R.ETE e da temperatura de queima.
Fonte: Elaboração própria.

4.5.3 Retração Linear de Queima

As retrações lineares de queima (R_{Lq}) das amostras cerâmicas estão mostradas na Figura 51. São provenientes além da sinterização, da ocorrência de decomposição e transformações de fases durante o aquecimento. A sinterização tende a fechar os poros do corpo conformado, o que é acompanhado por retração linear. Entretanto, a extensão desta retração depende dos efeitos das demais reações sobre as dimensões da estrutura.

O mecanismo de RL se dá, principalmente, pela aproximação e aderência das partículas durante o processo de sinterização, além da perda ao fogo (MONTEIRO & VIEIRA, 2002).

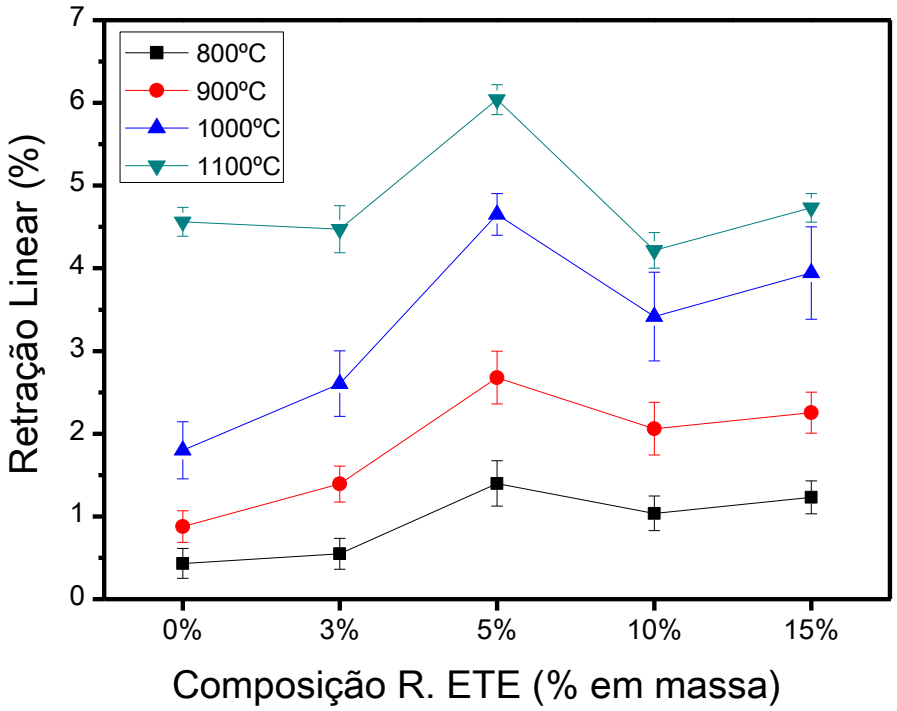


Figura 51. Retração Linear em função do teor de R.ETE incorporado e da temperatura de queima.
Fonte: Elaboração própria.

Nota-se que nas temperaturas de 800 e 900°C, há variação insignificante da R_{Lq} da peça cerâmica com a incorporação do R.ETE. Observa-se ainda, que nessas temperaturas as amostras sem incorporação de R.ETE (0%) não retraíram, como também a incorporação de 3% queimados à 800ºC, porque as principais transformações nestas incorporações com perda de massa substancial ocorreram até aproximadamente 700ºC, com oxidação de matéria orgânica, desidroxilação de hidróxidos e argilominerais. No entanto, para as demais incorporações até 15%, houve um relativo aumento da retração linear, em função da decomposição da calcita e da transformação da gipsita em anidrita neste intervalo de temperatura.

A partir de 1000°C pode-se notar o brusco incremento da retração linear para todas as amostras. Ressalta-se que o R.ETE pode atuar como fase viscosa causadora de sinterização, inclusive reduzindo a temperatura de ocorrência. Quanto menor sua viscosidade, melhor esta fase poderá infiltrar na porosidade e promover a densificação da estrutura.

A sinterização, seja por qual mecanismo que ocorra, tende a diminuir a área superficial do corpo. Isto inclui a diminuição de volume dos poros. Como consequência, a estrutura contrai. Quanto mais avançada é a sinterização, maior será a retração linear e a redução da absorção de água, uma vez que a absorção de água é uma medição do volume dos poros interligados com a superfície da amostra, denominada porosidade aberta. As medidas de retração linear e de absorção de água estão, portanto, diretamente correlacionadas. Para as composições utilizadas com a adição do R.ETE, a absorção de água diminuiu, como será visto a seguir; enquanto a retração linear aumentou com o aumento da temperatura de sinterização.

4.5.3 Absorção de Água

A absorção de água (AA) das amostras cerâmicas é apontada na Figura 52. Foi percebido que a absorção de água reduziu com incremento da temperatura de queima. Nota-se também que a incorporação de lodo aumenta a absorção de água da cerâmica. Estes resultados foram ratificados por (MONTERO, *et al*., 2009; WENG *et al.*, 2003).

Este aumento é de aproximadamente 16,81; 8,97 e de 6,88%, para 15% de uso do lodo nas temperaturas de 800, 900 e 1100ºC, respectivamente. Na temperatura de queima de 1000ºC houve uma redução na absorção de água de aproximadamente 1,10%, para incorporação máxima do R.ETE (15%).

Os resultados indicam que na temperatura mais elevada (1100°C), os óxidos fundentes presentes na massa formaram fase líquida, em temperaturas anteriores (±1050ºC) preenchendo os poros e densificando a peça, o que resulta, de forma geral, em uma diminuição na absorção de água para as composições incorporadas.

O índice de absorção de água, segundo a norma NBR ABNT 15270-1 (2005), não deveria ser inferior a 8% nem superior a 22% para tijolos. O seu texto foi atualizado em 29/11/2017 e passou a ser 25% o limite máximo permitido, NBR ABNT 15270-1 (2017) e o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20% conforme NBR ABNT 15310 (2009). É possível observar que os valores de AA de todas as peças, nas temperaturas de 800 e 900ºC não se enquadraram na norma para fabricação de telhas, mas atendem a especificação do limite permitido para tijolos.

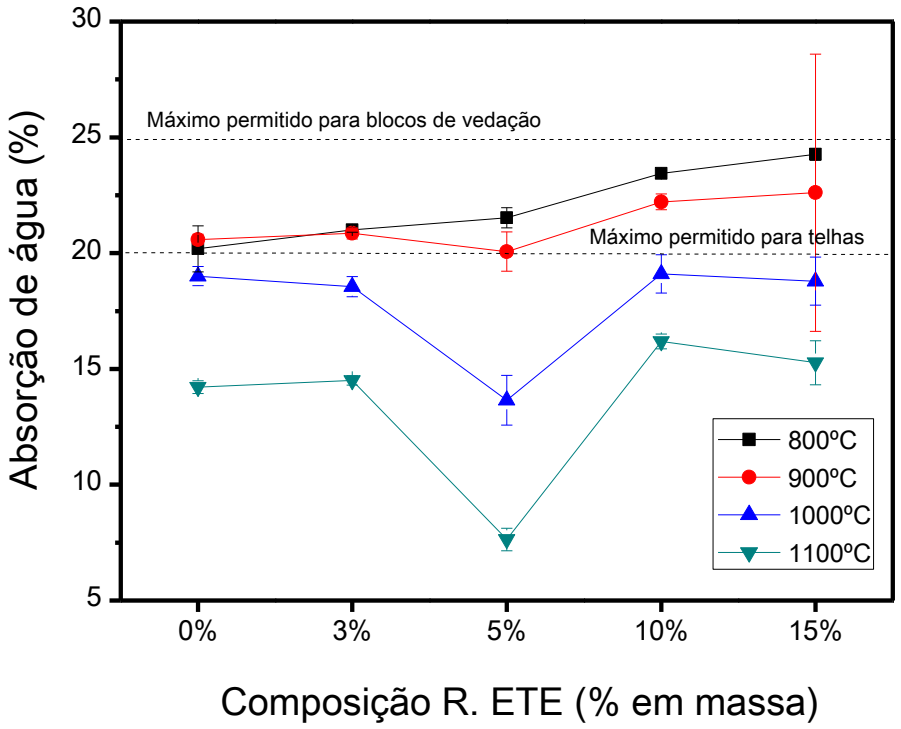


Figura 52. Absorção de água em função do teor do R.ETE incorporado e da temperatura de queima.
Fonte: Elaboração própria.

Foi notado na temperatura de queima de 1000ºC que praticamente não houve alteração da absorção de água com o aumento do teor do R.ETE adicionado à massa, com exceção da composição de 5%, aliás vale destacar que a composição de 5% apresentou queda da AA com o aumento da temperatura. Na queima de 1100ºC a absorção de água aumentou com o aumento do resíduo incorporado, com exceção da composição de 5%.

Mas isso não foi um impedimento no uso do lodo de ETE em cerâmica vermelha, pois todas as peças ficaram dentro de valores permitidos de confecção de produtos cerâmicos, segundo norma brasileira, para queima nessas temperaturas. Sendo assim, todas as peças cerâmicas queimadas nas temperaturas investigadas atenderam especificação para blocos de vedação, já para telhas, somente as peças cerâmicas queimadas a 1000 e 1100ºC.

4.5.4. Tensão de Ruptura à Flexão

A Figura 53 mostra a resistência à flexão (RF) das amostras cerâmicas. A resistência à flexão para as amostras queimadas à 800ºC apresentaram uma média de 4,37-7,81MPa, as queimadas à 900ºC apresentaram 4,96-9,10MPa, queimadas à 1000ºC apresentaram 6,57-12,94MPa e as queimadas à 1100ºC apresentaram média 7,70-12,96MPa.

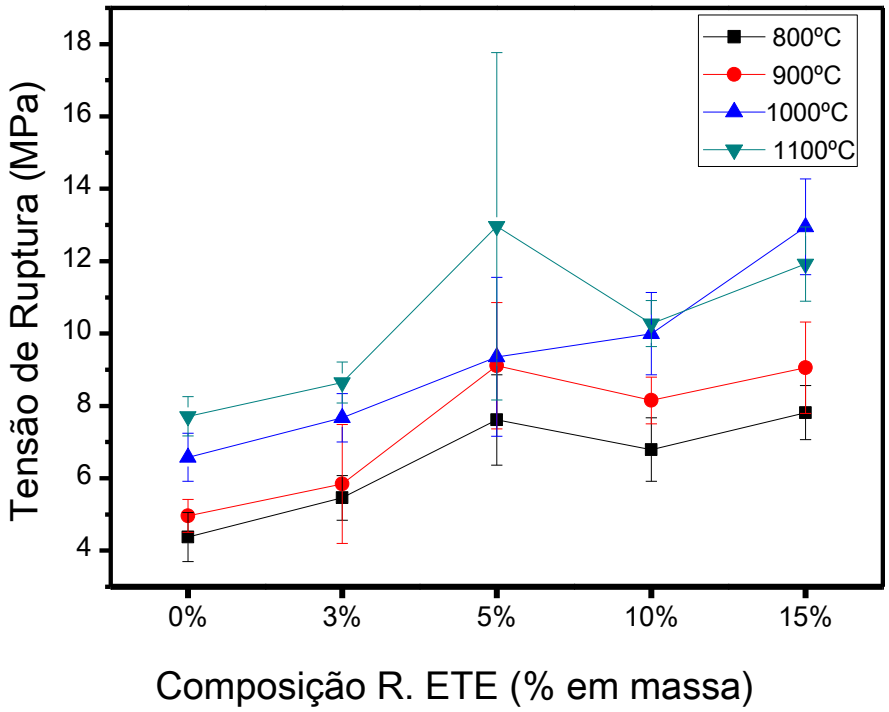


Figura 53. Tensão de Ruptura à Flexão em função do teor do R.ETE incorporado e da temperatura de queima.
Fonte: Elaboração própria.

Santos (1989) recomenda como especificações técnicas os seguintes valores mínimos de resistência à flexão para a fabricação de peças cerâmicas: tijolos de alvenaria (2MPa), tijolos furados (5,5MPa) e telhas (6,5MPa).

Considerando tais especificações (SANTOS, 1989), as peças cerâmicas incorporadas com lodo de ETE em todas as temperaturas investigadas superaram a resistência mínima desejada para fabricação de tijolos de alvenaria, bem como para tijolos furados, com exceção da composição de 3% para queima à 800ºC que não ultrapassou o valor para tijolos furados (5,5MPa). Verificou-se ainda que as peças de 5, 10 e 15% de incorporação do R.ETE queimadas nas temperaturas de 800 e 900ºC,

bem como todas as peças, queimadas nas temperaturas de 1000 e 1100ºC atenderam a especificação recomendada para a fabricação de telhas; 6,5MPa. Pode se observar que a incorporação do resíduo atuou na melhoria da resistência mecânica da massa cerâmica em função da temperatura. Estes resultados são devidos, provavelmente, pela contribuição dos constituintes fundente do resíduo que favoreceu uma redução na absorção de água.

Assim, a incorporação do R.ETE e o aumento de temperatura de queima aumentaram a resistência mecânica. Tais resultados foram os mesmos preconizados por Mymrim *et al.* (2014) e Silva *et al.* (2015).

4.6 Diagrama de Weibull

O parâmetro de Weibull é considerado uma espécie de risco de ruptura do material, além de ser aditivo e um critério importante na confiabilidade de materiais cerâmicos. Este parâmetro caracteriza o espalhamento dos dados de resistência mecânica das peças de cerâmica vermelha. A tensão característica é um parâmetro de localização, na qual a probabilidade de falha é de 63,20% (DODSON, 2006).

São apresentados nas Figuras 54-66 os dados de distribuição de Weibull. A probabilidade de falha das composições e temperaturas investigadas é apresentada nas Figuras 55, 58, 61 e 64, onde a resistência à flexão variou de cerca de 4,37 a 12,96MPa para as amostras investigadas.

Conforme relatado anteriormente, pode-se observar que com o aumento do teor do lodo levou ao aumento da resistência à flexão. Mais processamento estatístico destes dados são mostrados nas Figuras 56, 59, 62 e 65, onde fornece a equação com a inclinação, que é um parâmetro importante.

O módulo de Weibull (MW ou β) está resumido na Figura 54 (para as composições de todas temperaturas investigadas) e individualizado nas Figuras 57, 60, 63 e 66 respectivamente, das composições e de cada temperatura estudada. Os módulos são apresentados na Tabela 25.

Portanto, os valores do MW obtidos nesta pesquisa estão compreendidos na faixa 2,31-16,18. Estes valores se situam dentro da faixa para materiais cerâmicos, que de acordo com Thurler (1999), deve se apresentar $3 < \beta < 15$, com exceção para

as amostras de 15% à 900 e 1000ºC como também para as de 5% à 1100ºC, provavelmente devido à baixa confiabilidade das medições por causa das complexas interações entre as misturas e fases e por poros no interior das peças, provocados pelas liberações gasosas na decomposição de alguns constituintes do resíduo, deixando-a com uma estrutura mais heterogênea (DÁVILA *et al.*, 2018).

Ademais, observa-se uma dispersão dos valores; para o parâmetro de Weibull, os valores para cerâmicas produzidas com as argilas de Campos dos Goytacazes, RJ são relativamente altos, situando-se na faixa de 8,80 a 13,80 (THURLER, 1999). As amostras cerâmicas queimadas nas temperaturas investigadas nesta pesquisa, se enquadraram dentro deste intervalo, com exceção de algumas composições, como relacionadas anteriormente.

Tabela 25. Módulo de Weibull das composições e temperaturas estudadas.

Módulo de Weibull das composições e temperaturas investigadas				
	Temperatura de queima das amostras (ºC)			
Composição (% em massa do R. ETE)	**800**	**900**	**1000**	**1100**
0	6,73	11,17	10,21	14,45
3	8,68	9,66	11,38	15,65
5	5,56	5,37	4,29	2,46
10	7,33	12,98	8,81	16,18
15	9,99	2,31	2,57	11,98

Fonte: Elaboração própria.

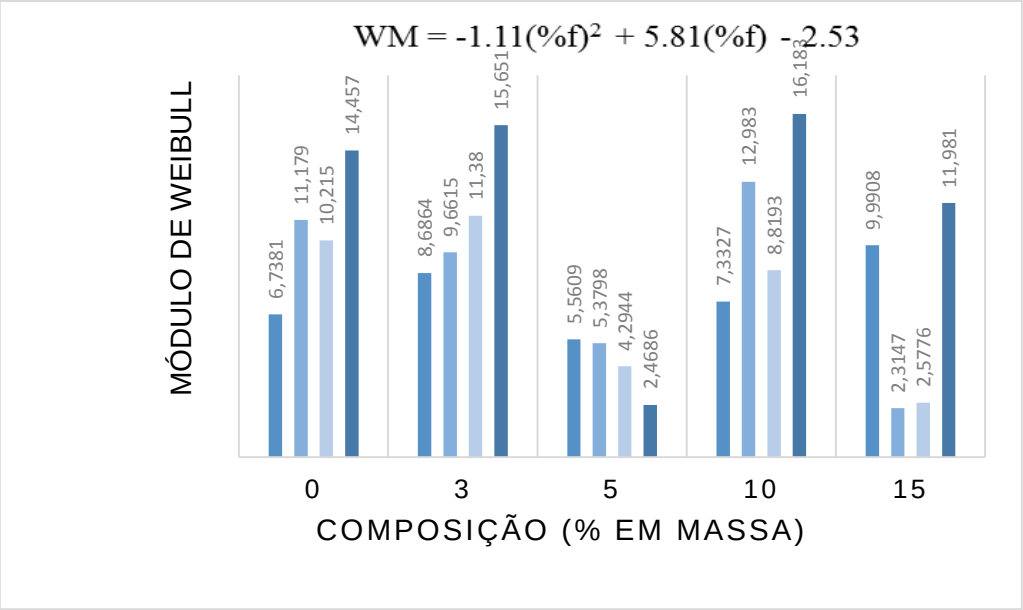


Figura 54. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima nas temperaturas investigadas: 800, 900, 1000 e 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

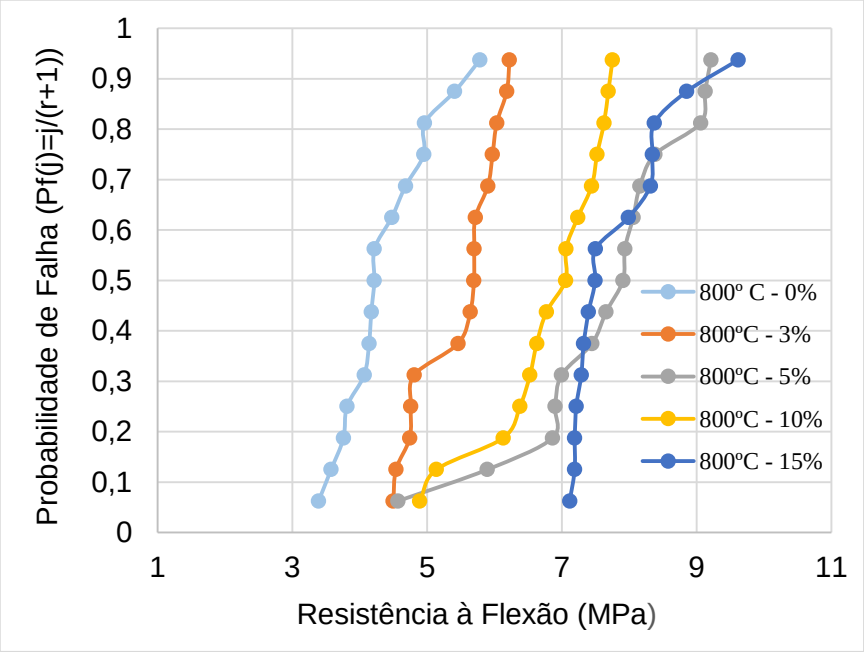


Figura 55. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 800ºC.
Fonte: Elaboração própria.

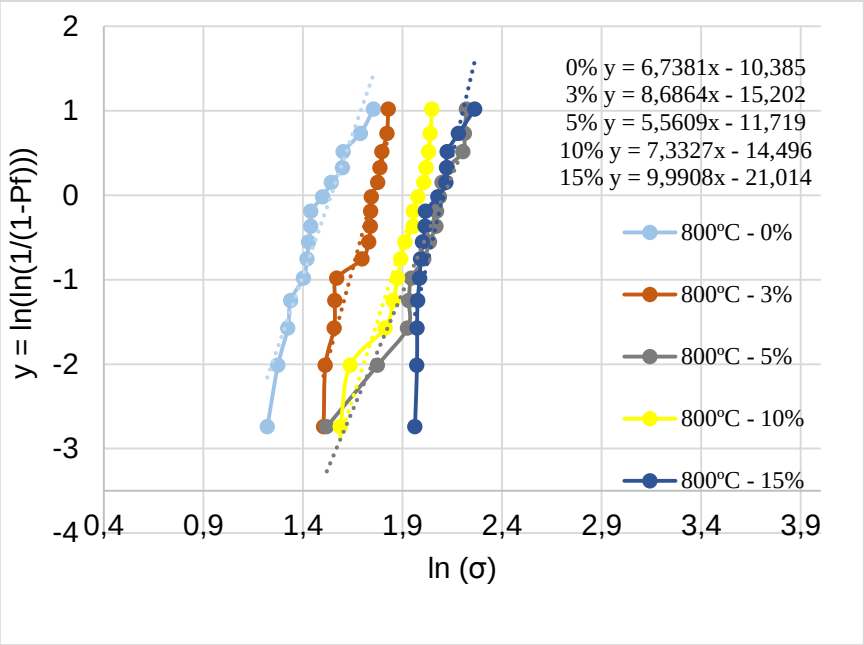


Figura 56. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 800ºC.
Fonte: Elaboração própria.

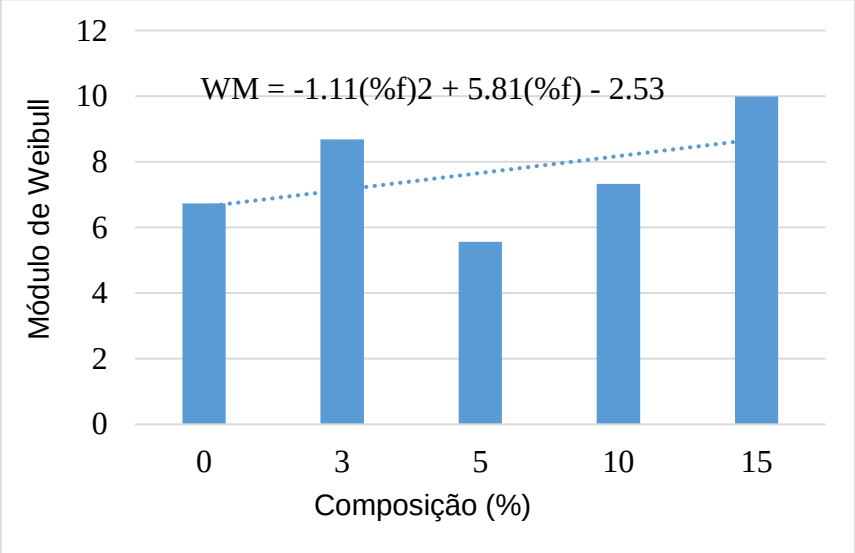


Figura 57. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 800ºC.
Fonte: Elaboração própria.

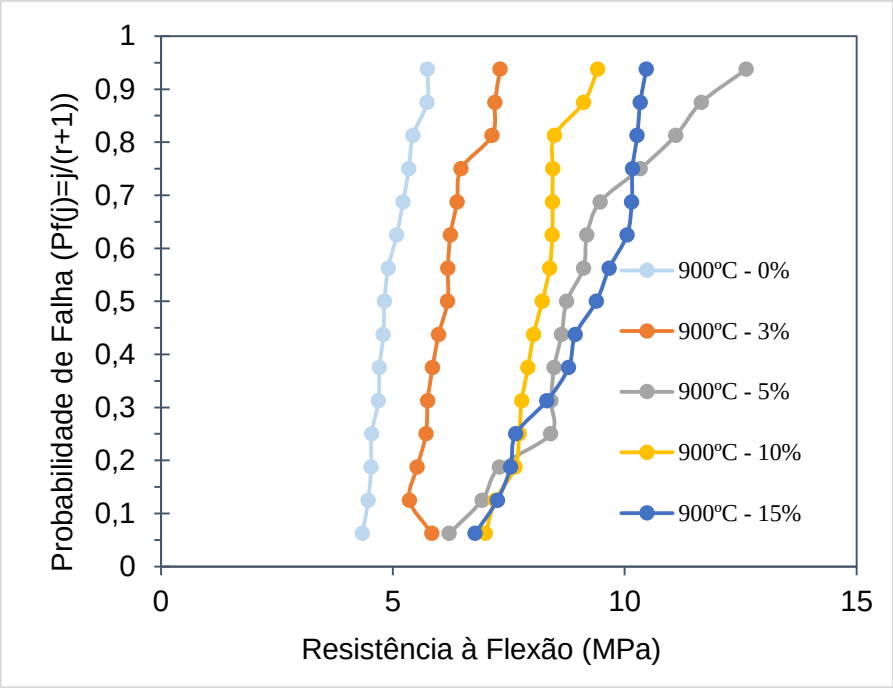


Figura 58. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 900ºC.
Fonte: Elaboração própria.

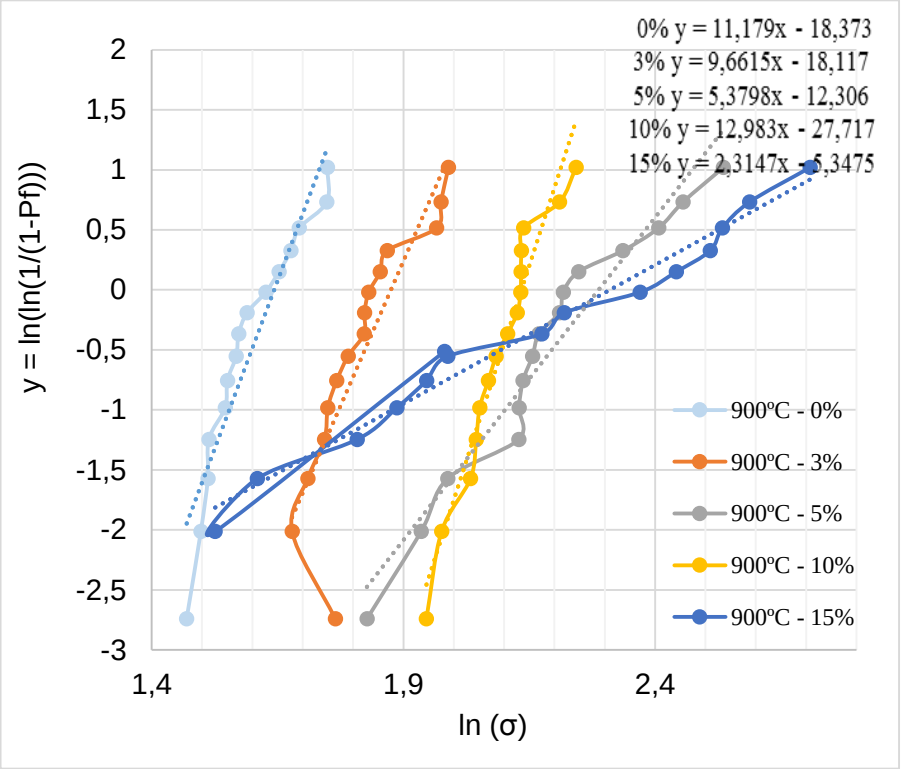


Figura 59. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 900ºC.
Fonte: Elaboração própria.

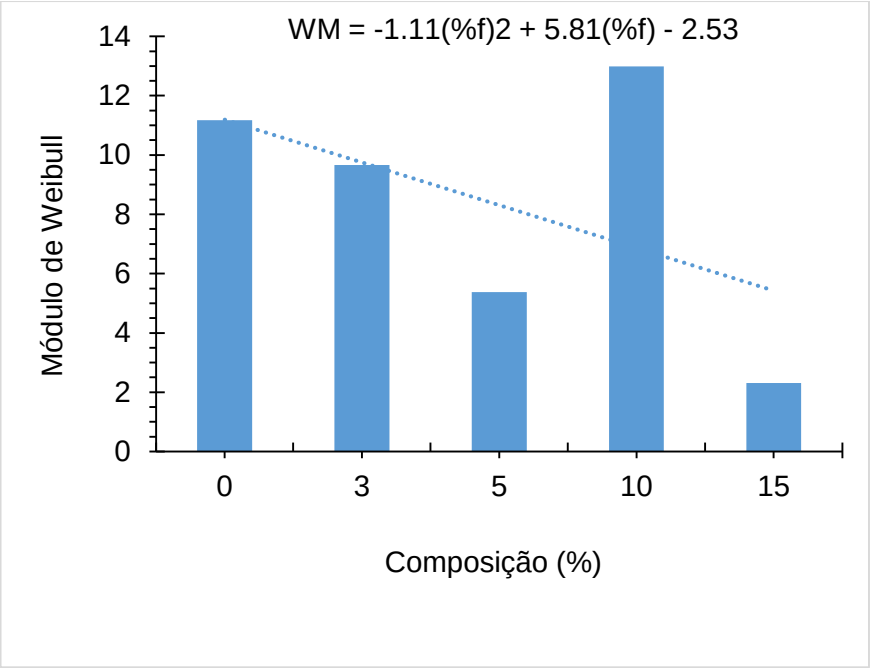


Figura 60. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 900ºC.
Fonte: Elaboração própria.

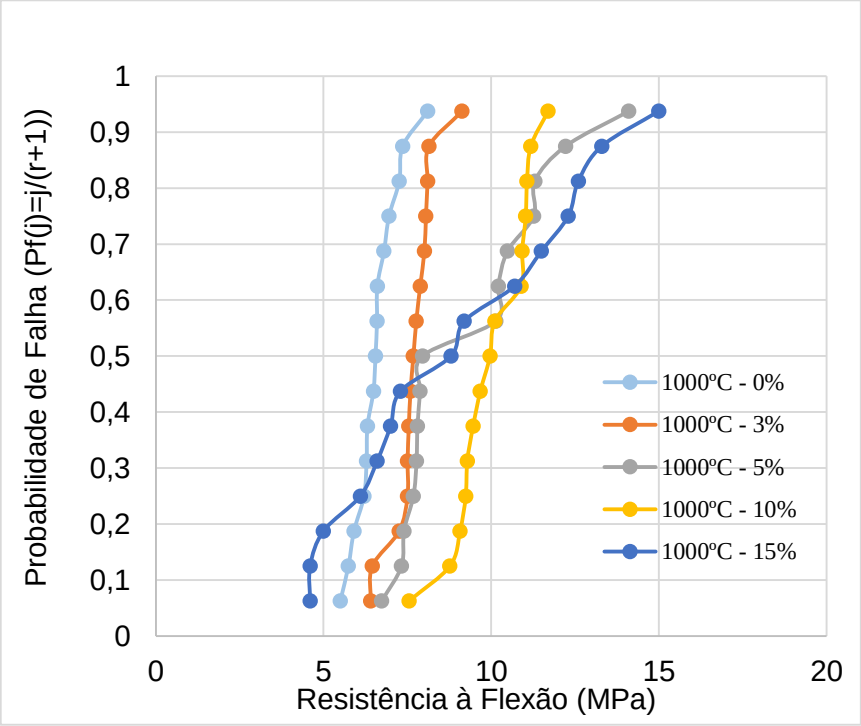


Figura 61. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 1000ºC.
Fonte: Elaboração própria.

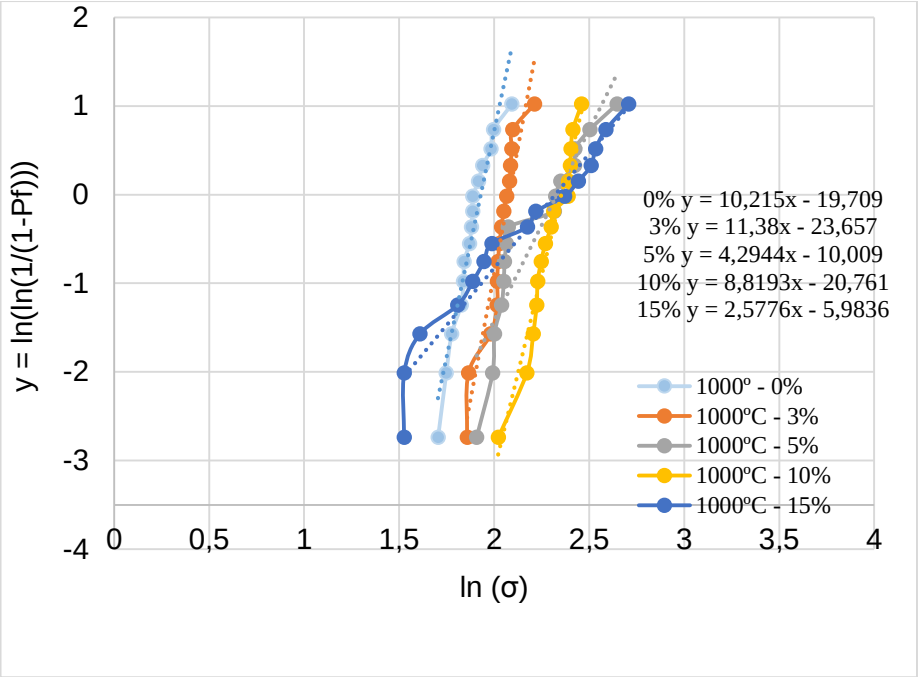


Figura 62. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 1000ºC.
Fonte: Elaboração própria.

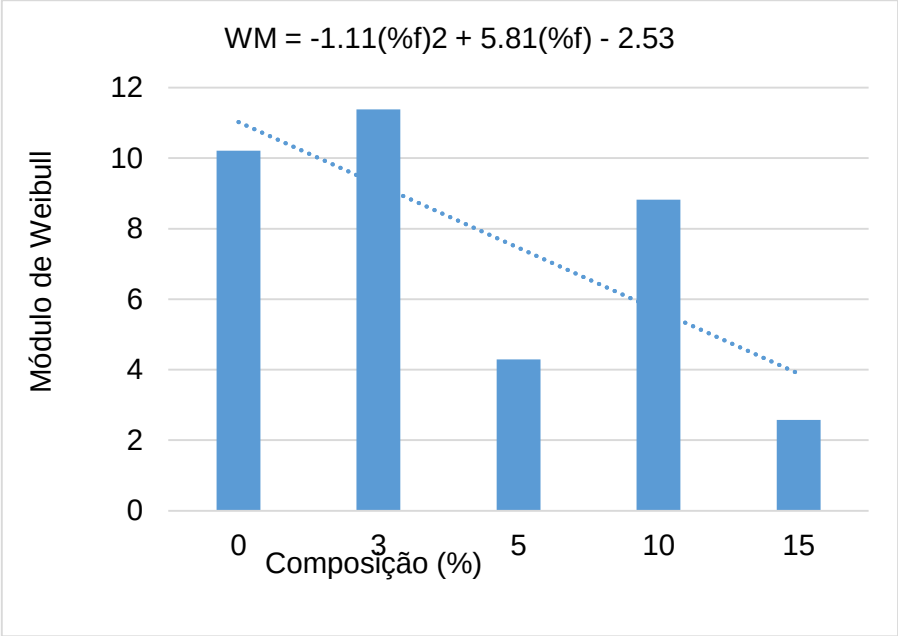


Figura 63. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 1000ºC.
Fonte: Elaboração própria.

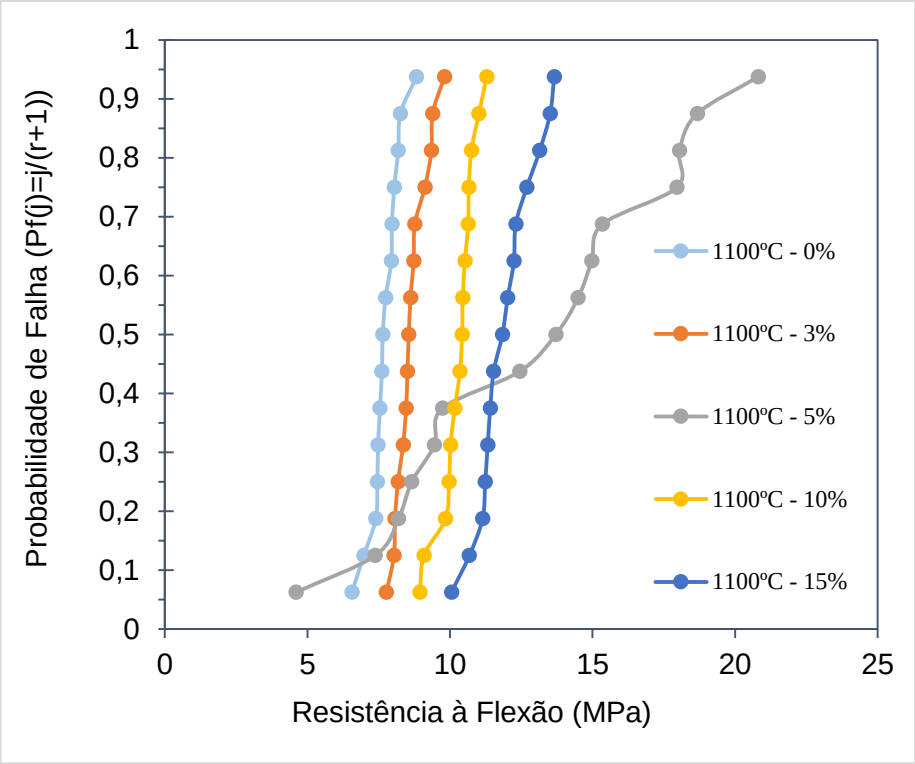


Figura 64. Probabilidade de falha das composições estudadas para queima à 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

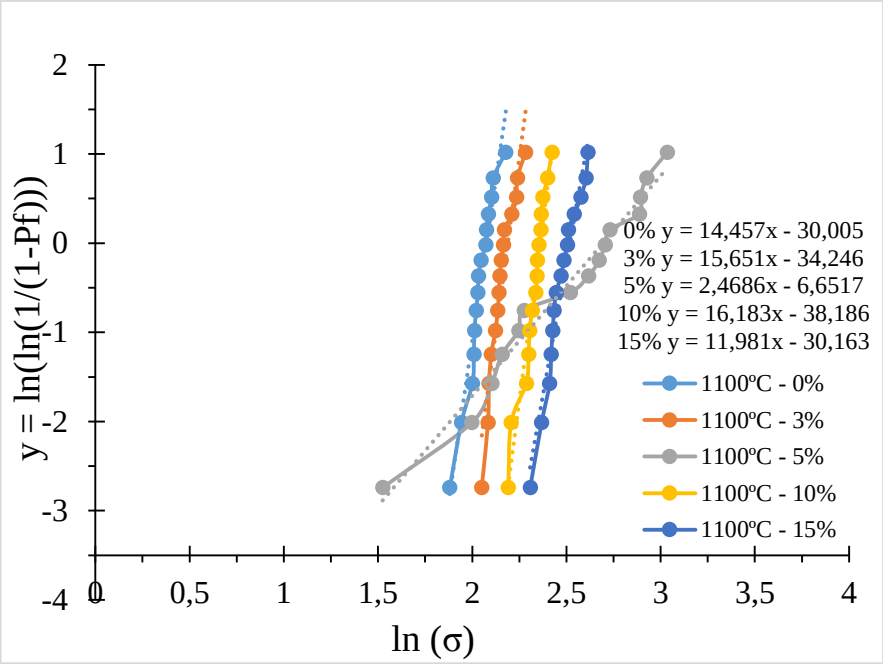


Figura 65. Curvas para determinar Módulo de Weibull das composições estudadas para queima à 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

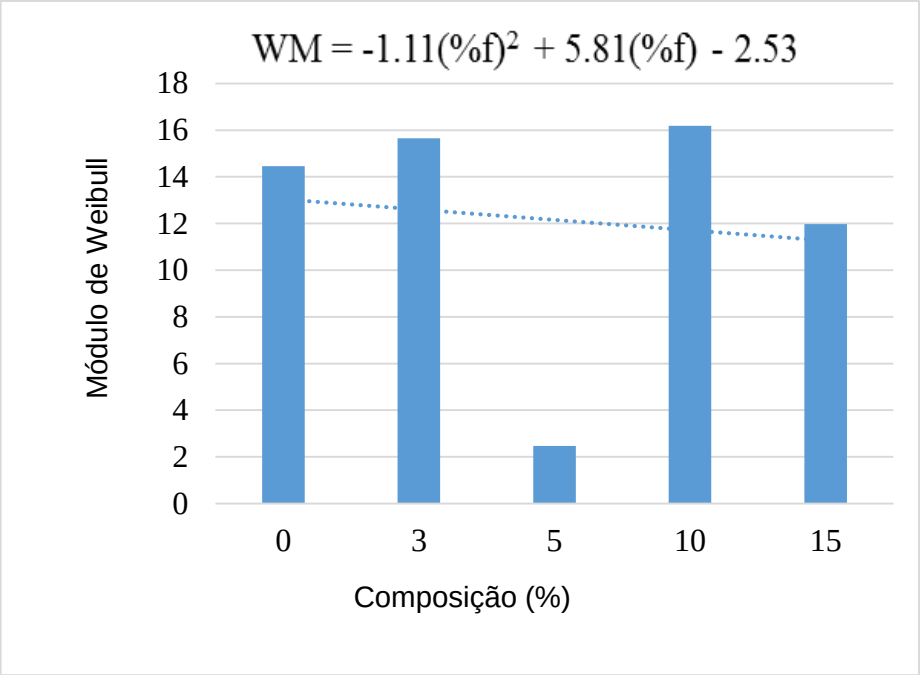


Figura 66. Módulo de Weibull em função do resíduo incorporado para queima à 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

4.7 Avaliação Microestrutural

4.7.1 Difração de Raios X (DRX)

A Tabela 26 apresenta os dados: mineral, fórmula química, ICDD-PDF e CSD da identificação de DRX das fases cristalinas encontradas nas temperaturas investigadas: 800, 900, 1000 e 1100ºC, para uma melhor compreensão das identificações feitas.

Tabela 26. Fórmula química, PDF e CSD de cada identificação da DRX das temperaturas estudadas 800, 900, 1000 e 1100ºC.

Mineral	Fórmula química	PDF	CSD
Anatásio	TiO_2	01-076-3177	172914
Anidrita	$Ca(SO_4)$	01-0700909	1956
Anortita	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	01-070-0287	654
Cristobalita	SiO_2	01-0749378	153886
Hematita	Fe_2O_3	01-071-5088	56372
Microclínio	$KAlSi_3O_8$	01-084-0709	201601
Microclínio	$KAlSi_3O_8$	01-070-6187	91558
Mullita	$Al_{4,52}Si_{1,48}O_{9,74}$	01-074-4144	99328
Muscovita	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	01-076-0929	34921
Quartzo	SiO_2	01-070-8054	093974
Rutilo	TiO_2	01-070-7347	093097

Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 67-70 apresentam os difratogramas de raios X das amostras sem resíduo (0%) e com 15% de R.ETE, respectivamente, queimadas nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C.

Na Figura 67 observa-se que à 800°C a caulinita não é mais detectada devido à eliminação da água de constituição, transformando-se em metacaulinita (fase amorfa), desde aproximadamente 500°C. Pode-se observar que as amostras com 0% de incorporação do R.ETE, as fases identificadas foram anatásio, anortita, microclínio, muscovita e quartzo, provenientes da matéria-prima. As fases identificadas nas amostras de 15% de incorporação do R.ETE foram as mesmas citadas para a amostra de 0%, além de anidrita, oriunda da gipsita e hematita, esta formada a partir do ferro presente nas matérias-primas e identificado por FRX.

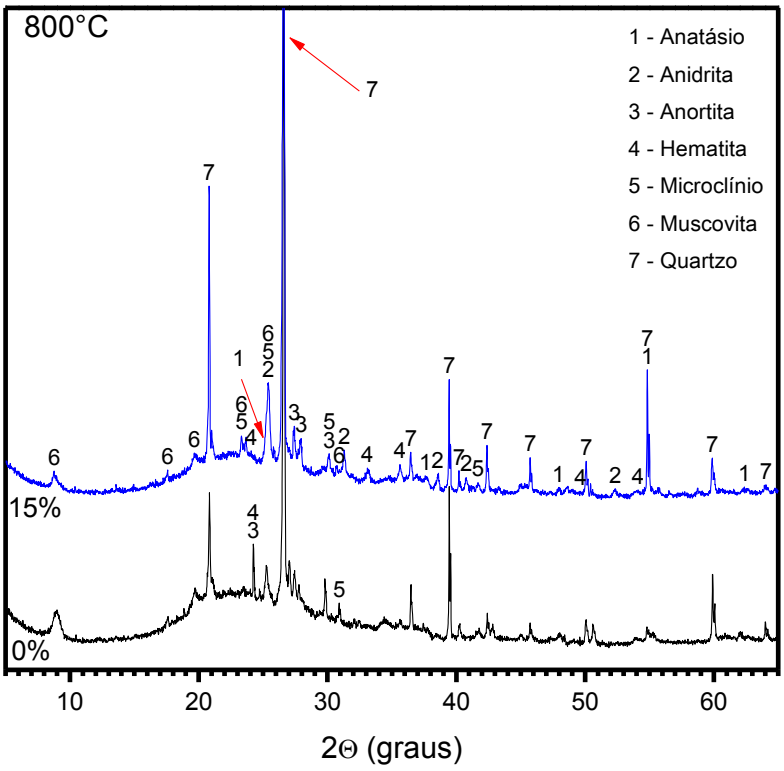


Figura 67. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 800ºC.
Fonte: Elaboração própria.

É apresentado na Figura 68 o difratograma de raios X das amostras queimadas à 900ºC. As fases identificadas para a amostra com 0% de incorporação do R.ETE foram anortita, microclínio, muscovita, quartzo e rutilo, este proveniente da transformação polimorfa do anatásio. As fases identificadas na amostra com 15% de incorporação do R.ETE foram as mesmas da amostra de 0%, sem a presença da muscovita que deve ter se decomposto em temperatura inferior a esperada, 950ºC (TODOR, 1972); foram ainda identificadas anidrita, hematita e mullita. É importante observar que diferente da literatura tradicional (SANTOS, 1989), onde aborda a provável nucleação da mullita a partir de 980ºC, nestes resultados, ela foi identificada já em 900ºC, muito provavelmente pela formação de fase líquida contribuída pelo resíduo.

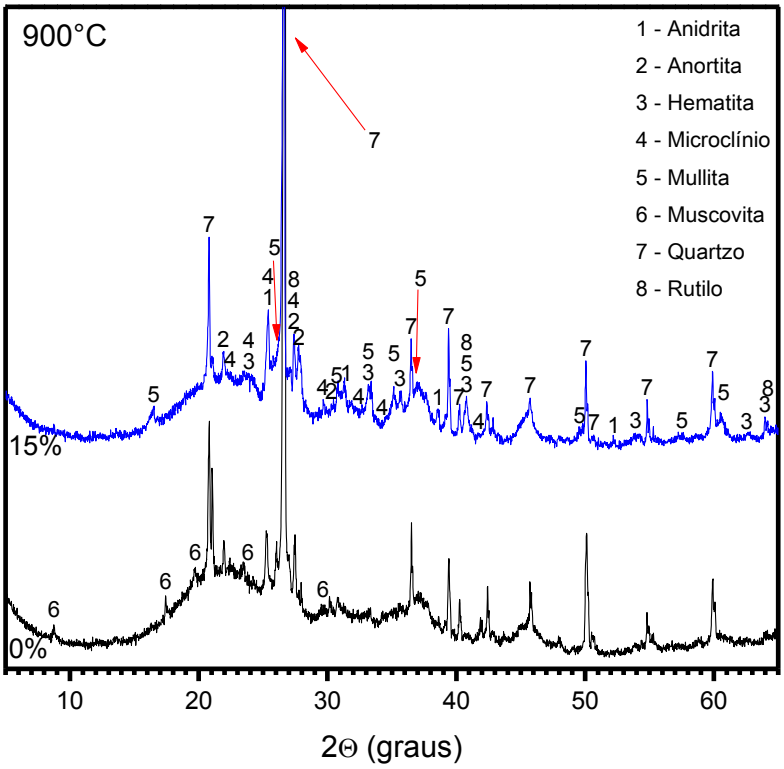


Figura 68. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 900ºC.
Fonte: Elaboração própria.

A Figura 69 mostra o difratograma de raios X das amostras queimadas à 1000ºC. As fases identificadas na amostra com 0% de incorporação do R.ETE foram anortita, hematita, microclínio, mullita, quartzo e rutilo. As fases identificadas na

amostra com 15% de incorporação do R.ETE foram as mesmas das de 0% sem a presença do microclínio que deve ter se decomposto em temperatura inferior a esperada, 1050ºC (TODOR, 1972); foram ainda identificadas anidrita e cristobalita. A cristobalita é uma das formas polimórficas da sílica em geral formada em temperaturas superiores à 1100ºC (TODOR, 1972).

Foi notado a 1000°C com 0% de incorporação do R. ETE, uma diminuição da intensidade dos picos de difração do microclínio, os picos não estão tão cristalinos, isso indica que possivelmente que já venha ocorrendo a decomposição deste mineral.

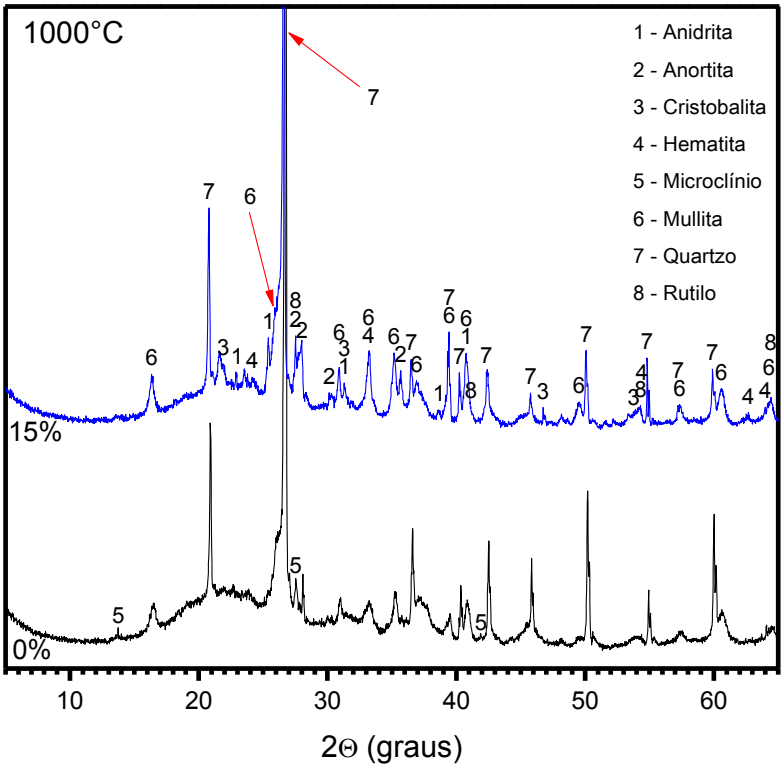


Figura 69. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 1000ºC.
Fonte: Elaboração própria.

Os difratogramas de raios X das amostras queimadas à 1100ºC (Figura 70) e a análise quantitativa (Figuras 71 e 72) permitem identificar e quantificar as fases cristalinas, respectivamente. Para a amostra com 0% de incorporação do R.ETE foram identificadas mullita 65,80%; quartzo 25,70%; cristobalita 5,00%; anortita 1,50%; hematita 1,50% e rutilo 0,50% (R_{Wp} = 4,76 e χ^2 = 2,62). As fases identificadas na

amostra com 15% de incorporação do R.ETE foram as mesmas das de 0%, porém no refinamento pelo método de Rietveld ocorreram alterações nos valores obtidos, sendo: mullita 58,10%; quartzo 19,50%; anortita 13,30%; cristobalita 7,20%; hematita 1,80% e rutilo 0,10% (R_{Wp} = 4,81 e χ^2 = 2,70). Observa-se o aumento de 1,50% para 13,30% no teor de anortita, sem e com incorporação de resíduo (15%), muito provavelmente formada com a temperatura, pela reação entre CaO, proveniente da calcita e principalmente da anidrita, e sílica e alumina da metacaulinita (ZAIOU *et al*., 2016; LI *et al*., 2017). Certamente não formou mais porque esta reação compete com a formação da mullita que já se apresentava à 900ºC.

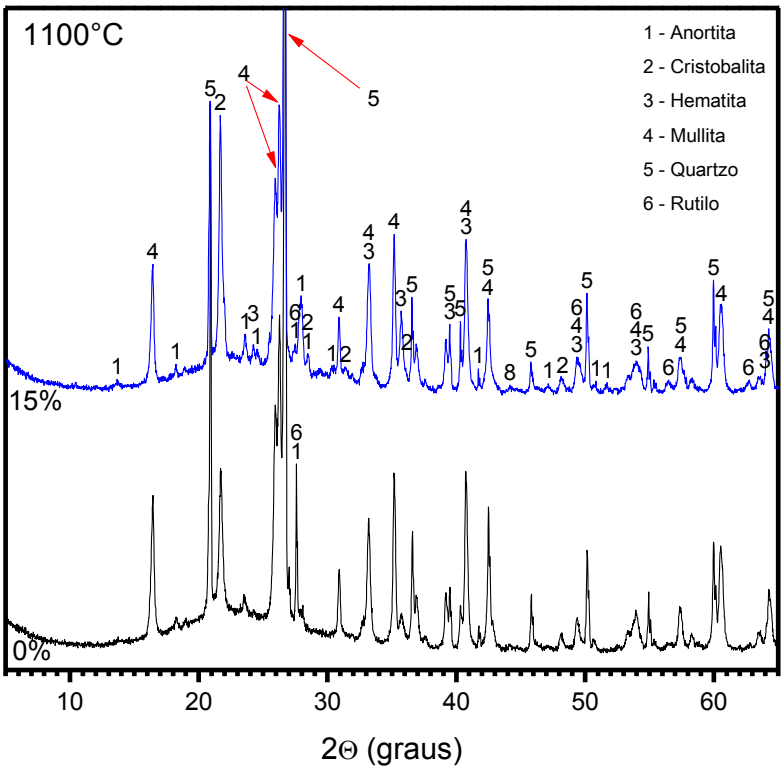


Figura 70. Difratograma de raios X das amostras queimadas à 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

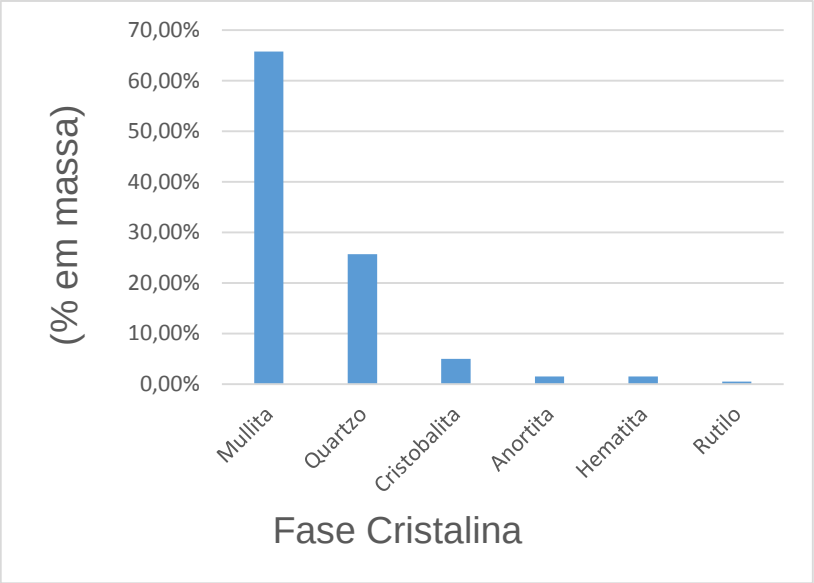


Figura 71. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para as amostras incorporadas com 0% de R.ETE e queimadas à 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

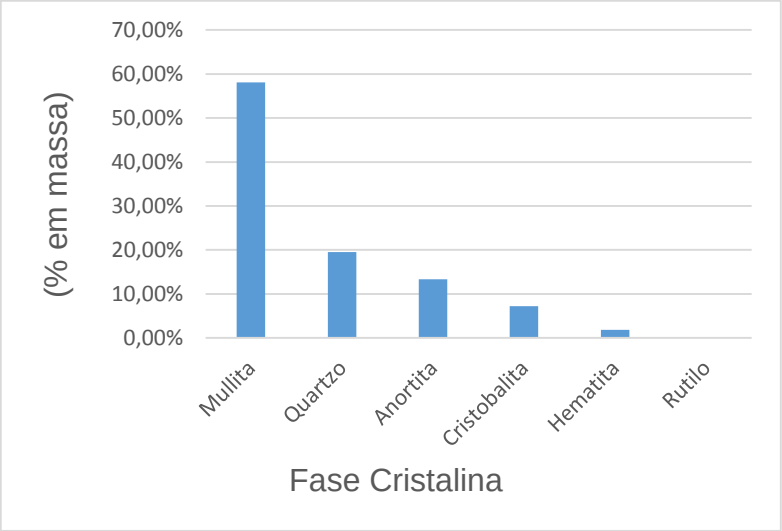


Figura 72. Análise quantitativa utilizando refinamento Rietveld para as amostras incorporadas com 15% de R.ETE queimadas à 1100ºC.
Fonte: Elaboração própria.

No refinamento de Rietveld, os valores para R_{Wp} considerados bons resultados situam-se entre 2 e 10% como ocorreram nas simulações das matérias-primas e das amostras tratadas termicamente, embora muitos resultados aceitáveis por difração de raios X obtêm valores típicos entre 10 e 20% (FANCIO, 1999).

Materiais que apresentam alta cristalinidade como o quartzo, apresentam perfis de difração com picos estreitos e intensidades altas, como identificado nos difratogramas obtidos. O valor de R_{exp} é menor do que o R_{Wp} devido às altas intensidades. A convergência do valor do resíduo R_{Wp} para R_{exp} é dificultada pelas características do perfil de difração, levando a um valor do χ^2 maior do que 2 para todos os refinamentos utilizados (FANCIO, 1999; PAIVA-SANTOS, 2006). Portanto, os refinamentos de forma geral foram adequados apesar dos valores obtidos para o χ^2 maiores do que os recomendados (1,5).

4.7.2 Microscopia Óptica

As Figuras 73 a 76 apresentam a análise microestrutural por microscopia óptica das cerâmicas queimadas nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C, com 0 e 15% de R.ETE (A e B, respectivamente).

Em 800ºC, na amostra com 0% de lodo de ETE foi identificado predomínio de grãos de quartzo. Com 15%, além da maior presença de quartzo, já evidencia a presença de hematita de cor avermelhada. Com o aumento da temperatura, até 1100ºC, ainda é possível identificar o quartzo, mas principalmente, o que chama a atenção é o aumento da cor avermelhada em todas as amostras, sendo mais acentuada para as amostras com incorporação de 15% de R.ETE. Fato justificado pelo o maior teor de ferro no resíduo natural e pelas conhecidas decomposições de fases cristalinas sofridas com a temperatura liberando-o para formar a hematita. Foram observados ainda alguns pontos escuros que podem estar associados à presença de ferro reduzido pelo alto teor de matéria orgânica, cujo excesso pode provocar coração negro nas peças (DAMIANI *et al*., 2001).

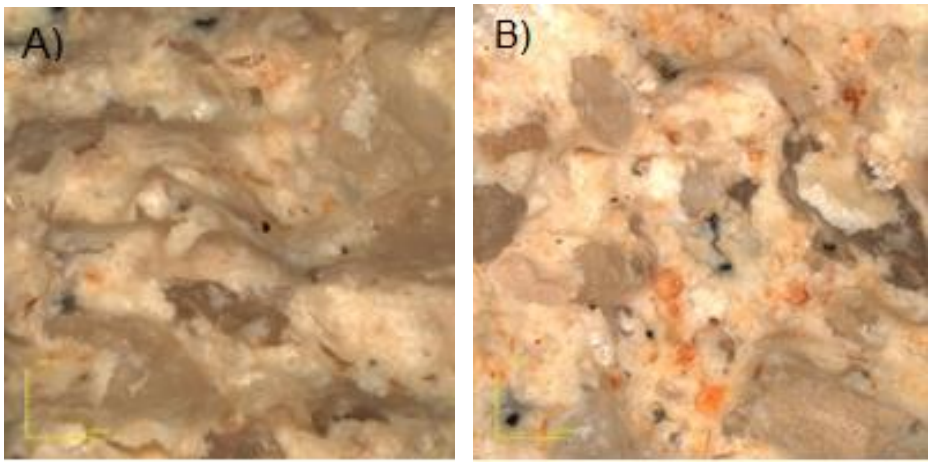


Figura 73. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 800°C.
Fonte: Elaboração própria.

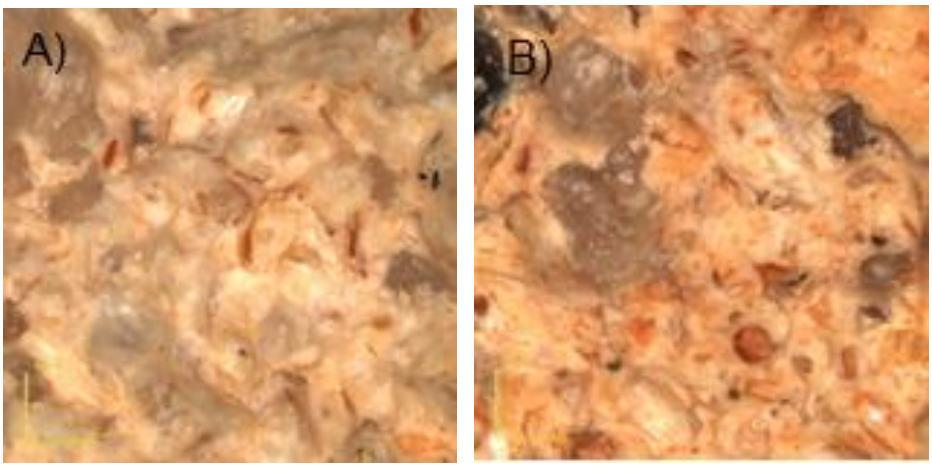


Figura 74. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 900°C.
Fonte: Elaboração própria.

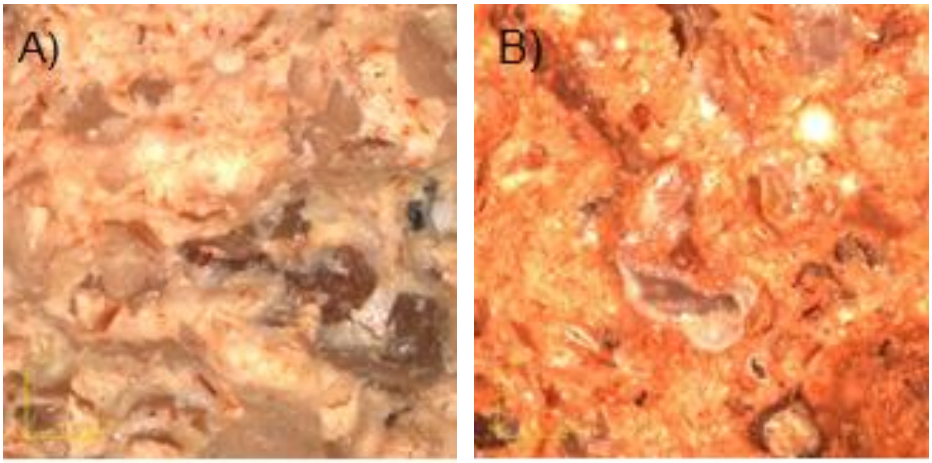


Figura 75. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1000°C.
Fonte: Elaboração própria.

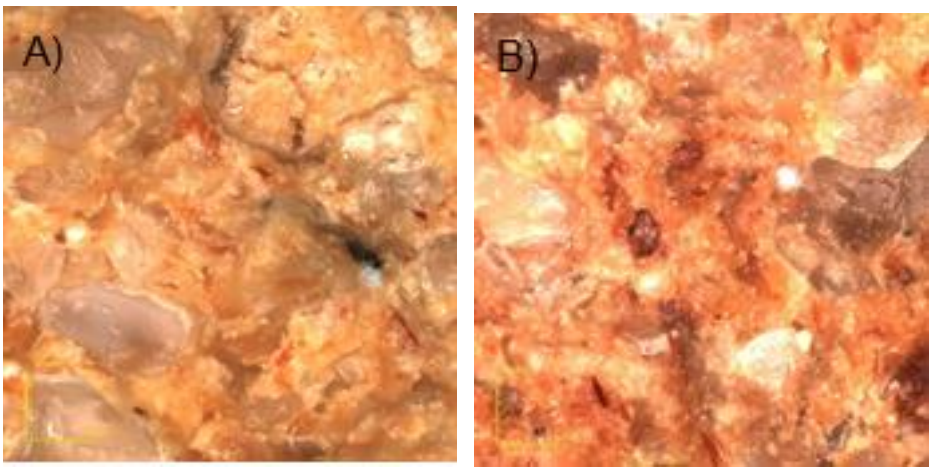


Figura 76. (A e B) Microscopia óptica com aumento de 430X (escala 100μm) das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1100°C.
Fonte: Elaboração própria.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras cerâmicas queimadas nas temperaturas investigadas de 800, 900, 1000 e 1100ºC, com incorporações de 0 e 15% de R.ETE (A e B, respectivamente), são apresentadas nas Figuras 77-80.

Foi percebido que as peças com uso do resíduo (15%) apresentaram uma textura mais rugosa e com maior porosidade, em comparação com as cerâmicas com 0% de incorporação, provavelmente, foi devido à presença do lodo adicionado na cerâmica, que dificultou o empacotamento das partículas e liberou CO_2 e compostos

de enxofre durante a etapa de queima, dando um aspecto mais rugoso à superfície da cerâmica e aumentando os poros (AREIAS, *et al*., 2017). Estas características encontradas nas cerâmicas investigadas, aumentam a porosidade aberta e consequentemente a absorção de água, conforme observado na análise de absorção de água. Nota-se ainda nas micrografias a presença de partículas de quartzo.

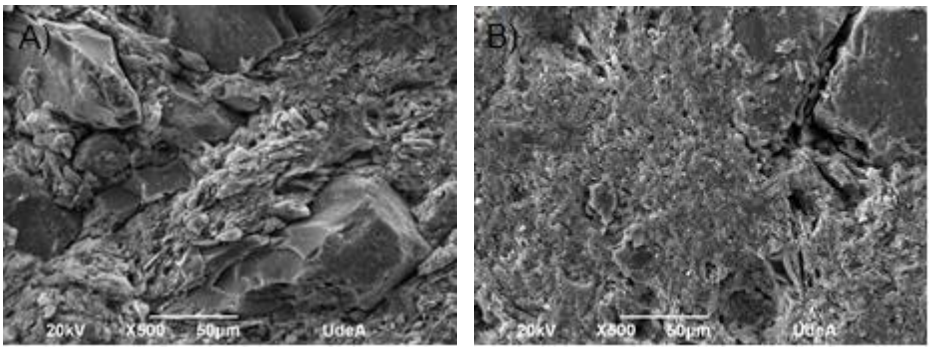


Figura 77. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 800°C.
Fonte: Elaboração própria.

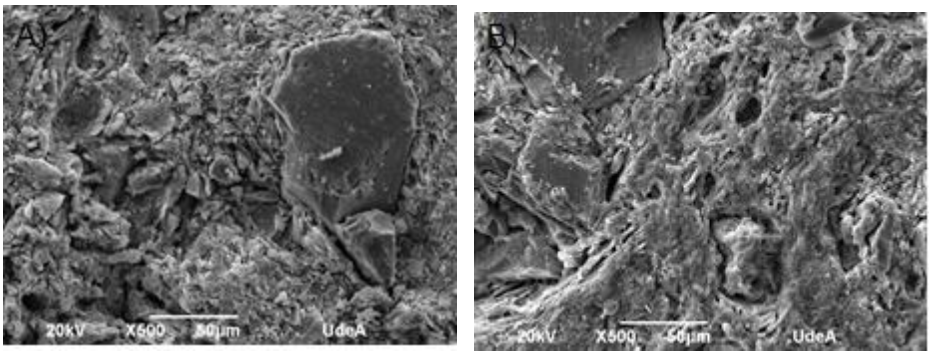


Figura 78. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 900°C.
Fonte: Elaboração própria.

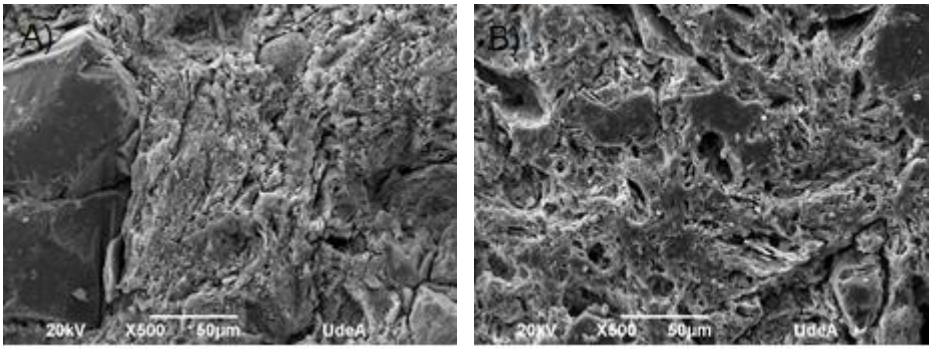


Figura 79. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1000°C.
Fonte: Elaboração própria.

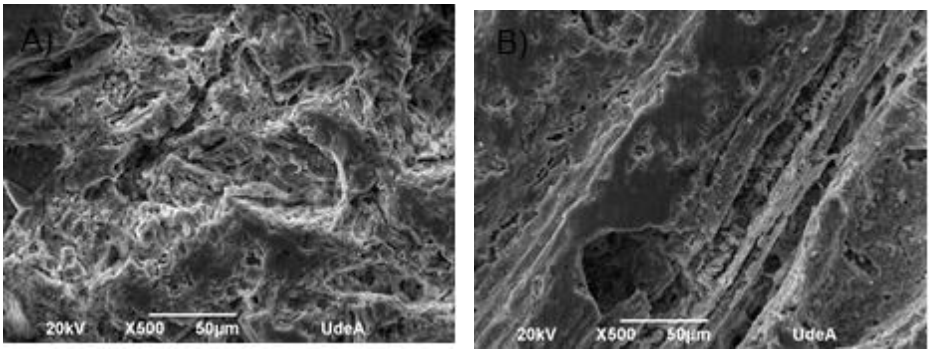


Figura 80. (A e B) MEV com aumento de 500X das peças com 0 e 15% respectivamente de R.ETE queimadas a 1100°C.
Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 81 e 82 mostram a superfície da cerâmica com 15% de R.ETE incorporado, queimada a 800 e 900°C, destacando partículas submetidas à análise de EDS. As partículas, de acordo com o seu espectro EDS, são ricas em cálcio, oxigênio, ferro, alumínio, silício, enxofre e potássio. Elementos estes presentes na composição química das matérias-primas (Tabelas 16 e 20).

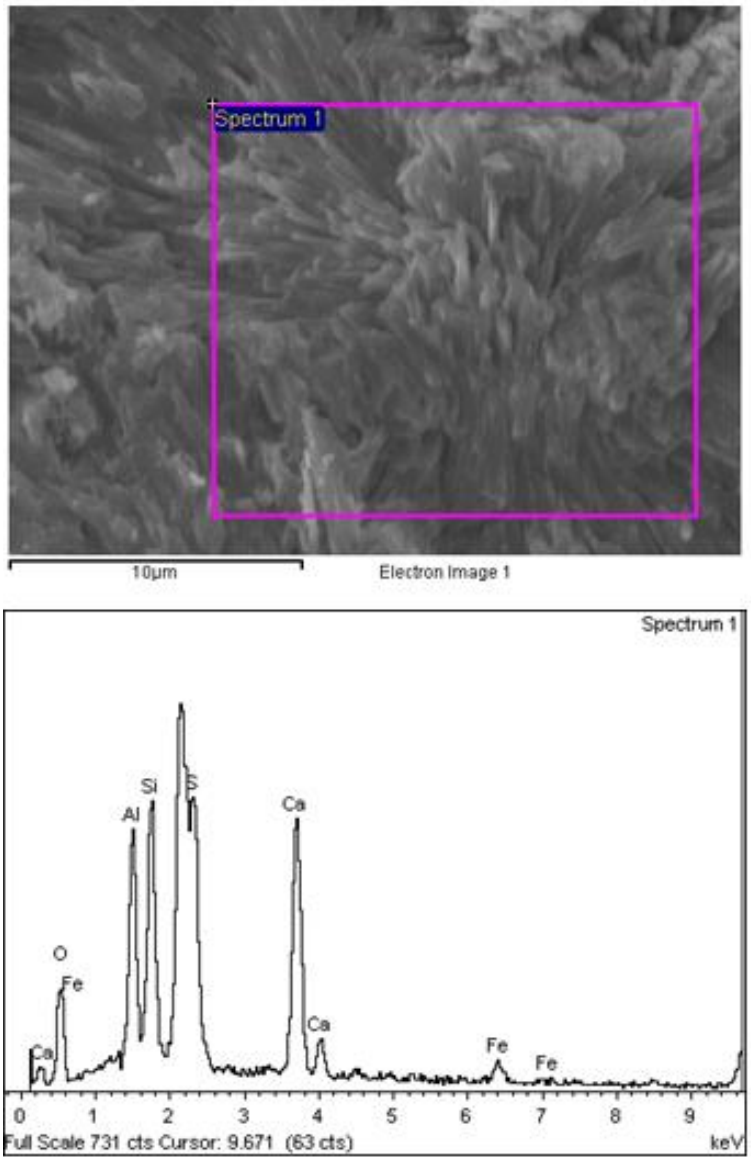


Figura 81. Micrografia de MEV da superfície da cerâmica com 15% de incorporação do R.ETE, queimada a 800°C, com o espectro de EDS.
Fonte: Elaboração própria.

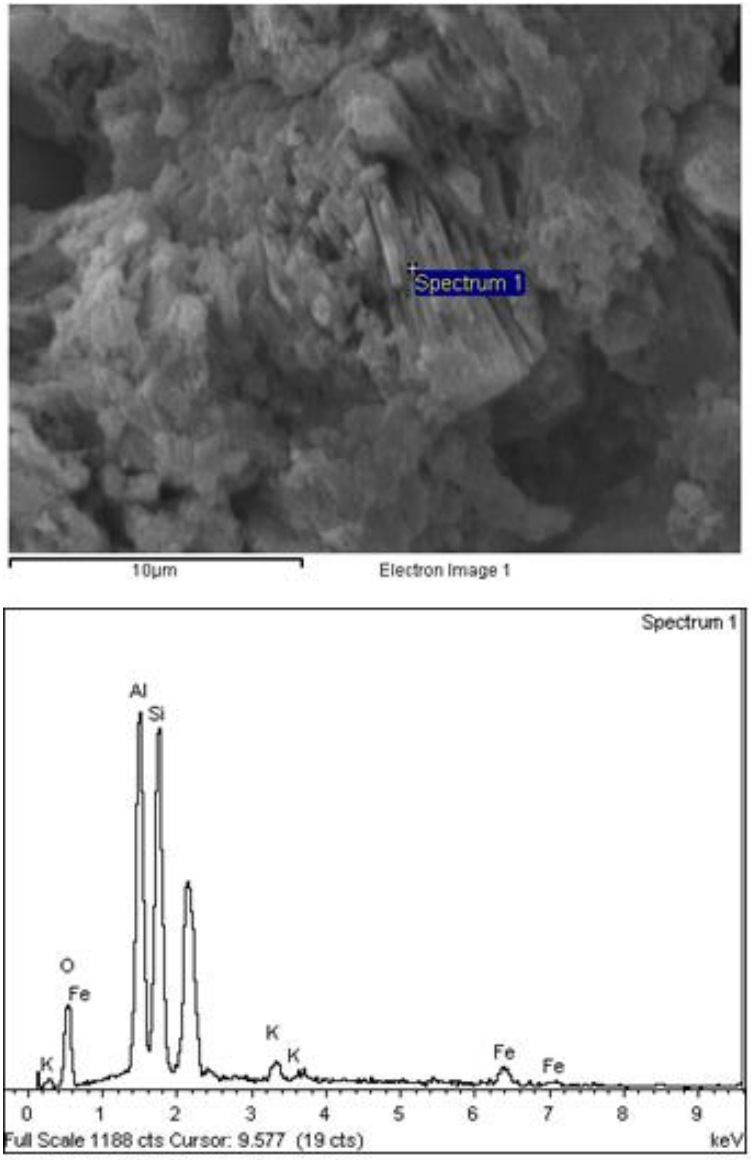


Figura 82. Micrografia de MEV da superfície da cerâmica com 15% de incorporação do R.ETE, queimada a 900°C, com o espectro de EDS.
Fonte: Elaboração própria.

4.8 Avaliação Ambiental

4.8.1 Ensaio de Lixiviação

A Tabela 27 apresenta o resultado do teste de lixiviação para a amostra de resíduo de ETE. Foi observado que todos os valores encontrados são menores que os máximos permitidos por norma brasileira (NBR ABNT 10004). Os valores máximos permitidos são: As= 1,0; Ag= 5,0; Ba= 70,0; Cd= 0,5; Cr= 5,0; Hg= 0,1; Pb= 1,0 e Se= 1,0mg/L.

Tabela 27. Resultado do ensaio de lixiviação do Lodo de ETE.

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
	<0,008	<0,005	0,34	0,008	0,015	<0,009	<0,008	<0,008

Fonte: Elaboração própria.

4.8.2 Ensaio de Solubilização

Na Tabela 28 está expresso o resultado de solubilização da amostra do lodo de ETE. Para todas as identificações, foram apresentados valores menores que os máximos permitidos por norma brasileira, com exceção do Fe, Hg e Mn que ficaram acima dos limites permitidos (NBR ABNT, 10004), que são: Al= 0,2; Ag= 0,05; As= 0,01; Ba= 0,7; Cd= 0,005; Cr= 0,05; Cu= 2,0; Fe= 0,3; Hg= 0,001; Mn= 0,1; Na= 200,0; Pb= 0,01; Se= 0,01 e Zn= 5,0mg/L.

Tabela 28. Resultados do ensaio de solubilização do Lodo de ETE.

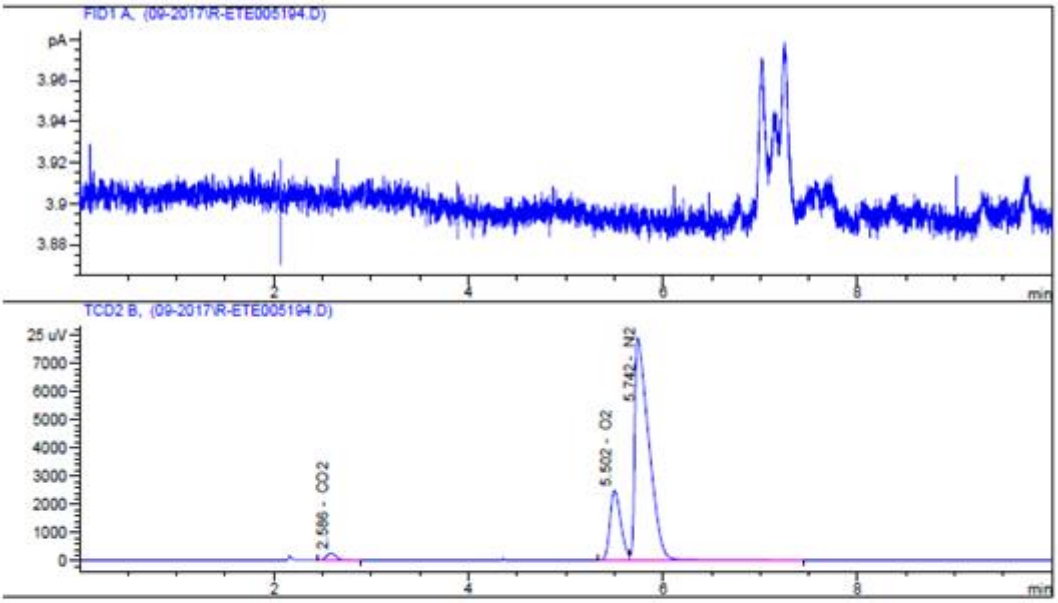
Analitos	Al	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg
Amostras/ Concentração	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	< 0,007	<0,005	<0,008	0,18	0,002	<0,001	0,006	62,58	<0,009
Analitos	**Mn**	**Na**	**Pb**	**Se**	**Zn**				
Amostras/ Concentração	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L				
	1,687	69,050	<0,008	<0,008	0,471				

Fonte: Elaboração própria.

4.8.3 Análise de Gases Feita na Queima do Lodo de ETE

A Figura 83 mostra a cromatografia gasosa do resíduo de ETE. 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: 77,64% de nitrogênio, 20,86% de oxigênio e 1,50% de gás carbônico. O teor de CO_2 encontrado acima da referência indica que ocorreu queima de matéria orgânica e consequentemente liberação de calor.

Por meio de cálculos estequiométricos da Figura 83 foi obtido um valor de 69,452kJ/kg do resíduo ou 694,52 kJ/ton de resíduo.



N°	RT	Response F	Area	%Mol	Componentes:
1	2.586	8.36915e-4	1683.751	1.50	CO2
2	0.000	0.00000	0.000	0.00	C2
3	5.502	1.02140e-3	19166.182	20.86	O2
4	5.742	9.23114e-4	78918.539	77.64	N2
5	0.000	0.00000	0.000	0.00	C1
6	0.000	0.00000	0.000	0.00	C3
7	0.000	0.00000	0.000	0.00	iC4
8	0.000	0.00000	0.000	0.00	nC4
9	0.000	0.00000	0.000	0.00	iC5
10	0.000	0.00000	0.000	0.00	nC5
11	0.000	0.00000	0.000	0.00	C6+
'otal				100.00	

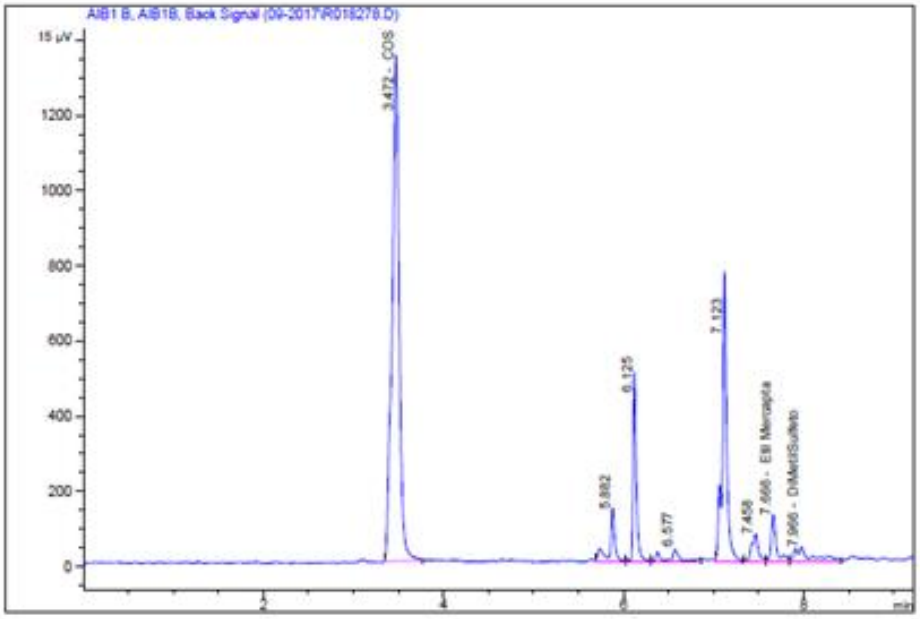
Figura 83. Cromatografia gasosa de uma amostra queimada do resíduo de ETE.
Fonte: Elaboração própria.

A Figura 84 mostra os resultados obtidos na composição dos gases por quimiluminescência.

Os resultados obtidos nesta Figura e convertidos pelo fator de 2,54 para os compostos de enxofre na amostra gasosa foram de 0,00mg/m^3 de H_2S e 17,40mg/m^3 de S_{total}, após a queima do lodo de ETE, sendo na norma internacional (ISO 6326-3) o limite superior de 10mg/m^3 de H_2S e na norma internacional (ISO 6326-5) o limite superior de 70mg/m^3 de S_{total} para uma amostra gasosa.

Os teores encontrados na Figura 84 são considerados abaixo das normas e da legislação que é no máximo de 2,00ppmv para o H_2S.

O valor do S_{total} encontrado na queima do lodo de ETE foi 17,40mg/m^3. Este valor é inferior ao máximo permitido por norma internacional (ISO 6326-5), sendo: 70mg/m^3.



N°	RT	Fator Resp	Área	ppmV	Componentes
1	0.000	0.00000	0.00	0.00	H2S
2	3.472	1.00000e-3	7365.99	7.37	COS
3	0.000	0.00000	0.00	0.00	Metil Mercapta
4	5.882	0.00000	550.25	0.00	
5	6.125	0.00000	1262.38	0.00	
6	6.577	0.00000	247.81	0.00	
7	7.123	0.00000	2703.00	0.00	
8	7.458	0.00000	364.45	0.00	
9	7.666	1.00000e-3	478.18	0.48	Etil Mercapta
10	7.966	1.00000e-3	441.25	0.44	DiMetilSulfeto
11	0.000	0.00000	0.00	0.00	isoPropil Mercap
12	0.000	0.00000	0.00	0.00	MetilEtilSulfeto
13	0.000	0.00000	0.00	0.00	2M-1Propanotiol
14	0.000	0.00000	0.00	0.00	DiEtilSulfeto
15	0.000	0.00000	0.00	0.00	DiMetilDiSulfeto
16	0.000	0.00000	0.00	0.00	MetilEtilDiSulfe
17	0.000	0.00000	0.00	0.00	DiEtilDiSulfeto
18	0.000	0.00000	0.00	0.00	S-ButilSulfeto??
Total				8.29	

Figura 84. Quimiluminescência gasosa de uma amostra queimada do resíduo de ETE.
Fonte: Elaboração própria.

4.9 Investigação Econômica e Energética da Incorporação do Resíduo de ETE na Queima

A seguir serão apresentadas informações referentes à economia energética causada pela incorporação do resíduo de ETE a uma massa cerâmica na quantidade de 5% em massa. O levantamento da economia energética foi realizado para o forno tipo abóboda de queima à lenha considerando uma temperatura de patamar de 900ºC. Este forno foi apontado por ser o principal utilizado na queima das cerâmicas de Campos dos Goytacazes-RJ e considera a lenha como combustível.

Dados:

Poder Calorífico da Lenha: 2600kcal/kg;

Custo da Lenha: R$ 66,00/m^3, R$ 0,16/kg (densidade de 400kg/m^3);

Poder Calorífico resíduo de ETE: 1158kcal/kg;

Custo do resíduo de ETE: R$ 117,00 / tonelada + frete para cerâmica de Campos de R$ 80,00 / tonelada = R$ 197,00 / tonelada;

Rendimento energético do forno abóboda: 780 000kcal/T;

Para produzir 1 tonelada de produto cerâmico são necessários 346,2kg de lenha ao custo de R$ 55,39 (346,2 x R$ 0,16).

Uma incorporação de 5% em massa de lodo de ETE na massa cerâmica dá 50kg do resíduo (foi considerado uma quantidade de massa seca, antes da queima, de 2,625kg, já que ocorre uma perda de massa durante a queima de 26,25%);

Custo: 50kg x R$197,00 / 1000 = R$ 9,85;

Calorias fornecidas pelo resíduo de ETE= 50kg x 1158kcal/kg = 57.900kcal;

Consumo específico do forno tipo abóboda: 780.000kcal/T;

Rendimento e economia energética:

Rendimento do resíduo: 57.900kcal/780000kcal = 0,0742 ~ 7,42%.

Rendimento em relação à lenha: 57.900kcal / 2600kcal/kg = 22,26kg x R$0,16kg = R$3,56.

Para queimar 1kg de argila o calor teórico requerido é de 265kcal o que comprova a eficiência de 30% do forno utilizado.

Considerando que todo o calor gerado pelo resíduo de ETE dentro da peça cerâmica é aproveitado, a economia seria de 74,23kg (57.900kcal/ 0,3= 193.000kcal; 193.000kcal/2600kcal.kg-1= 74,23kg) de lenha ao custo de R$11,87 (74,23 x R$ 0,16) por tonelada de produto.

Subtraindo o valor economizado de lenha do custo de resíduo de ETE: R$ 11,87 – R$4,34= R$ 7,53.

Este resultado mostra que para cada tonelada de produto cerâmico com 5% de lodo de ETE, a redução do custo energético pode alcançar R$7,53 que equivale a 13,6% (R$7,53/ R$55,39).

Em uma cerâmica são produzidos 3000 toneladas de produto por mês (1,5 milhão de peças / mês com massa 2kg / peça). A economia seria de R$22.590,00 (3000 x R$7,53) e a economia energética seria de 24,74% (193.000/780000).

O resíduo de ETE, na classificação cerâmica é considerado resíduo combustível (aqueles que apresentam elevado poder calorífico) assim como aqueles que afetam as propriedades cerâmica (DONDI, 1997; VIEIRA e MONTEIRO 2002) causa uma economia energética na queima da cerâmica. Por mês proporciona em reais, uma economia de R$22.590,00, e uma economia energética de 24,74% (193.000kcal / 780000kcal).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste estudo de doutorado, pode-se afirmar que a caracterização e a incorporação do lodo de ETE em material cerâmico, nas condições adotadas, permitiram as seguintes conclusões:

- O lodo de ETE não é inertizado de forma adequada na ETE, tendo sido necessário inertizá-lo pois seu ph aferido após coleta na ETE foi em torno de 7,66 e este deveria estar medindo 11,5 por pelo menos 48h ou 12 por 2h. Após a inertização o pH passou para 12,15.

- A análise microbiológica se mostrou satisfatória de modo que não houve presença de microrganismos patogênicos; o teste bioquímico se mostrou negativo para a bactéria *salmonela sp*.

- A massa cerâmica foi constituída predominantemente de caulinita, 78,50%. Tendo presença de quartzo, 7,50%, gibbsita, 6,20%, muscovita, 5,20% e microclínio, 2,20%. Foram também identificados traços de anatásio, 0,10%, anortita, 0,10%, sepiolita, 0,10% e vermiculita, 0,10% (RWp= 5,62, $\chi 2$ = 3,26 e RBragg= 0,98-5,28).

- O resíduo de ETE foi constituído predominantemente de gipsita, 37,90% e calcita, 31,40%; apresentando teor de caulinita, 16,50%, muscovita, 7,90%, e quartzo, 6,30% (RWp = 5,55, $\chi 2$ = 3,34 e RBragg= 1,77-9,71).

- A massa cerâmica apresentou uma constituição predominante de SiO_2 e Al_2O_3 tendo as presenças de Fe_2O_3, K_2O, TiO_2 e MgO, compatíveis com as fases cristalinas identificadas.

- O lodo de ETE foi constituído essencialmente por SiO_2, CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3 com predominância de sílica e óxido de cálcio. Ainda foi identificada a presença de P_2O_5, MgO, K_2O e TiO_2, todos compatíveis com a estrutura cristalina

identificada. O resíduo de ETE continha elevados teores de matéria orgânica e de carbono na ordem de 129,60g/kg, em torno de 39,39%.

- O PCS encontrado no resíduo de ETE inertizado foi de 1.158kcal/kg e o PCI foi 1.030kcal/kg.

- O resíduo de ETE quando inertizado foi classificado como um resíduo de Classe II A, ou seja, resíduo não perigoso (Classe II) não inerte (A).

- A incorporação de resíduo de ETE provocou alterações nas propriedades tecnológicas das amostras cerâmicas. Foi notado que o resíduo de ETE tende a diminuir a massa específica a seco e aumentar a densidade relativa favorecendo o melhor empacotamento das partículas da conformação das peças, apesar de aumentar a absorção de água pela maior porosidade aparente. A incorporação do R.ETE ainda favoreceu a retração linear e uma maior resistência à flexão.

- As fases encontradas das amostras cerâmicas nas temperaturas investigadas neste estudo foram: anatásio, anidrita, anortita, cristobalita, hematita, microclínio, mullita, muscovita, quartzo e rutilo; destacando, para a incorporação de 15%, a identificação da mullita em 900ºC e a formação de anortita em 1100ºC.

- Foi percebido que o uso do resíduo de ETE influencia a microestrutura das amostras cerâmicas. Em geral, as amostras cerâmicas contendo resíduo de ETE são mais rugosas e porosas.

- Por fim, de acordo com os resultados obtidos nesta tese, tecnicamente é possível a destinação final do resíduo de ETE em cerâmica vermelha. No entanto, é sugerido que o lodo de ETE usado seja acrescentado à massa cerâmica até 15% em massa.

- O principal efeito deste tipo de resíduo em cerâmica vermelha é o aumento da porosidade mas também acarreta a redução do gasto energético durante a etapa de queima conforme observado pelos cálculos realizados, com uma economia mensal de R$ 22.590,00 e energética de 24,74%.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar a incorporação do mesmo lodo em outros tipos de argilas;
- Reformular a massa introduzindo fundentes;
- Realizar teste industrial variando a quantidade de lodo na massa argilosa, e a temperatura de queima;
- Investigar outros gases que possam ser liberados durante a etapa de queima do material, tais como: cloretos, fluoretos, COV's como dioxinas e furanos;
- Investigar propriedades de isolamento acústico e térmico nas cerâmicas feitas com esse lodo.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, J., (1997) Caracterização das argilas do município de Campos dos Goytacazes para utilização em cerâmicas vermelhas, dissertação, mestrado em ciência de engenharia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

ALEXANDRE, J., (2000) Análise de matérias primas e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas, tese, doutorado em ciência de engenharia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

ALMEIDA, L. L. P. de; PETRUCCI, L. J. T. *et al.*, (2010) Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de blocos cerâmicos na região de Campos dos Goytacazes, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, p. 407-413.

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

AREIAS, I. O. R., (2015) Incorporação de lodo da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do município de Campos dos Goytacazes - RJ em cerâmica vermelha, dissertação de mestrado em engenharia e ciência dos materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 119 p.

AREIAS, I. O. R.; VIEIRA, C. M. F. *et al*., (2017) Incorporation of sludge of the sewage treatment station (STS) into red ceramic, Cerâmica 63, 367, p. 343-349.

American Society for Testing and Materials, (1977a) ASTM C373-72, Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.

American Society for Testing and Materials, (1977b) ASTM C674-77, Flexural properties of ceramic whiteware Materials.

Associação Brasileira de Cerâmica, (2016) Informações técnicas - definição e classificação, disponível em: www.abceram.org.br, acesso em: 12 de maio 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2004) NBR ABNT 10007, Amostragem de resíduos, Rio de Janeiro.

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2005) NBR ABNT 15270-1:2005, Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2017) NBR ABNT 15270-1:2017, Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2009) NBR ABNT 15310:2005/Em.1:2009, Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaios, Rio de Janeiro, 98 p.

Associação Brasileira De Normas Técnicas, (1984a) NBR ABNT 7180, Determinação de limites de plasticidade: método de ensaio, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira De Normas Técnicas, (1984b) NBR ABNT 6454, Determinação do limite de liquidez: método de ensaio, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, (1984) NBR ABNT 6508 Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro.

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas, (2004) NBR ABNT 10004 Resíduos sólidos, classificação, Rio de Janeiro.

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

BABISK, M. P.; ALTOÉ, T. P., *et al*., (2014) Characterization of a Red Mud and a Clay Body for Ceramic Fabrication, Materials Science Forum, Vol. 798-799, p. 514-519.

BARNES, D.; BLISS, P. J.; GOULD, B. W.; VALLENTINE, H. R., (1981) Water and wastewater engineering systems. Pitman Publishing Inc, Massachussets, 513 p.

BRANCO, P. M., (2014) Guia de redação para a área de geociências, 2ª Ed., São Paulo, Oficina de Textos, 224 p.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C., (2000) A indústria cerâmica brasileira, Cerâmica Industrial, 5 (3) p. 31-36.

CAP-Concessionária Águas do Paraíba, (2015) disponível em: http://www.grupoaguasdobrasil.com.br/aguas-paraiba/agua-e-esgoto/ete/, acesso em: 05 de dezembro de 2015.

CARVALHO JÚNIOR, R.M., (2010) Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise in situ. Dissertação (Mestrado) UFPR, Curitiba - PR.

CHEN, L.; LIN, D. F., (2009) Applications of sewage sludge ash and nano-SiO_2 to manufacture tile as construction material, Construction and Building Materials 23 p. 3312-3320.

CHIANG, K. Y.; CHOU, P. H.; HUA, C. R.; CHIEN, K. L.; CHEESEMAN, C., (2009) Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks, J. Hazard Mater 171, p. 76-82.

COUTINHO, N. C.; VIEIRA, C. M. F., (2016) Caracterização e incorporação de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha, Cerâmica 62, p. 249-255.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (2006) Resolução n° 375/06. Define os critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências 32 p.

CORDEIRO, G. C.; DÉSIR, J. M., (2010) Potencial de argila caulinítica de Campos dos Goytacazes, RJ, na produção de pozolana para concreto de alta resistência, Cerâmica 56, p. 71-76.

CUNHA, B. P. da; AUGUSTIN, S., (2014) Sustentabilidade ambiental: estudos jurídicos e sociais, Dados Eletrônicos, Caxias do Sul, RS : Educs, disponível em:

http://www.ucs.br/site/midia/arquivos/Sustentabilidade_ambiental_ebook.pdf. Acesso em: 13 de março de 2016.

CUSIDÓ, J. A.; CREMADES, L. V., (2012) Environmental effects of using clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies, Waste Management 32, p. 1202-1208.

CUSIDÓ, J. A.; CREMADES, L. V.; GONZÁLEZ, M., (2003) Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes. Waste Manag. 23, p. 273-280.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O., (2001) Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções, Cerâmica Industrial, 6, 2, p. 12-16.

DÁVILA, M. Q.; MONTEIRO, S. N.; COLORADO, H. A., (2018) Composites of Portland cement and fibers of Guadua angustifolia Kunth from Colombia, Journal of Composite Materials, p. 1-10

DÍAZ, C. C. H.; JUSTO, V. F.; VIEIRA, A. C., (2013) Caracterização de lama vermelha e lodo de esgoto como matérias-primas cerâmicas, 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, Natal, RN, Brasil, p. 507-518.

DIGITAL FIRE, (2016) disponível em: http://digitalfire.com, acesso em 10 de abril de 2019.

DODSON, B., (2006) The Weibull Analysis Handbook. 2ª edição. ASQ Quality Press.

DONATELLO, S.; CHEESEMAN, C.R., (2013) Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review, Waste Manage 33, p. 2328-2340.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B., (1997a) Recycling of industrial and urban wastes in brick production - A review. Tile & Brick Internacional, v. 13, n. 3, p. 218-225.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B., (1997b) Recycling of industrial and urban wastes in brick production - A review (Part 2). Tile & Bricks International, v. 13, n.4, p.302-308.

EMBRAPA (1999) Sistema brasileiro de classificação de solos - Brasília. Embrapa Produção de Informação, Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 412p.

EN 12457-1 (2002) Characterization of waste. Leaching: Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. UE. Publication date 15.10.2002.

ESCALERA, E.; ANTTI, M. L.; ODÉN, M., (2012) Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia, Materials Science and Engineering 31, p. 1-8.

FANCIO, E., (1999) Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X, Mestrado (Dissertação), São Paulo.

FARIA JR., R. T.; CASTRO, M. P. P.; ALEXANDRE, J.; TOLEDO, R.; CARNEIRO, L. O.; RIBEIRO, W. S.; STHEL, M. S.; SCHRAMM, D. U.; VARGAS, H., (2005) Photoacoustic analysis of trace gas emitted by ceramic industries in the northern region of Rio de Janeiro state, J. Phys. IV 125 , p. 837-840.

FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. da, PROSAB, Programa de pesquisa em saneamento básico, (1999) Manual prático para a compostagem de biossólidos, Rio de Janeiro, ABES, 84p.

FREIRE, M. N.; SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F., (2008) Using eggshell in red wall tiles. Waste and Resource Management, 161:23-27. Disponível em: http://www.icevirtuallibrary.com/doi/abs/10.1680/warm.2008.161.1.23?journalCode=jwarm, acesso em: 15 de novembro de 2015.

FERREIRA, M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; CARRERA, A. M. M.; SÁNCHEZ, M. G. P.; COSTA,G. M. da, (2012) Transformações mineralógicas e cristaloquímicas decorrentes dos ensaios termais em argilas cauliníticas ferruginosas, Cerâmica 58, p. 105-110.

GROHMANN F., (1972) Boletim Científico do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, 3113, p. 145-165.

GUECHI, A.; ACHOUR, S.; HARABI, A., (2012) Key Eng. Mater 57, 268 p.

HOLANDA, J. N. F.; VIEIRA, C. M. F., (2002) Mundo Cerâmico 82. p. 29-31.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2018) IBGE disponível em: www.ibge.gov.br, acesso em: 30 de março de 2019.

KELESSIDIS, A.; STASINAKIS, A. S., (2012) Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries, Waste Manage 32, p. 1186-1195.

LEME, E. J. de A., (2010) Manual prático de tratamento de águas residuárias, São Carlos: EDUFSCar, 595 p.

LI, C.; HAN, Y.; WU, L.; WANG, C., (2017) Synthesis and growth of anorthite crystal during in situ preparation of porous anorthite ceramics by foam-gelcasting, Applied Ceramic Technology, Int J;14, p. 957-962.

LIN, K. L.; CHIANG, K. Y.; LIN, D. F., (2006) Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash, Journal of Hazardous Materials B128, p. 175-181.

MARSIGLI, M.; DONDI, M., (1997) Plasticitá delle argille italiane per laterizi e previsione del loro comportamento in foggiatura, L'Industria dei Laterizi, v. 46, p. 214-222.

MEYERS, Katherine S.; SPEYER, Robert F., (2003) Thermal analysis of clays, In: Handbook of thermal analysis and calorimetry, Elsevier Science BV, p. 261-306.

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

METCALF e EDDY (1991) Desind of Facilities for the Treatment and Disposal of Sludge In: Wastewater Engineering, New York, Mc Graw - Hill.

MIKI, M. K.; ALÉM S. P.; VAN H. A. C., (2006) Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos - condicionamento, desaguamento mecanizado e secagem térmica do lodo. In: Andreoli, C. V (ed). Alternativas de Uso de resíduos do Saneamento - Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, ABES.

MONTERO, M. A.; JORDÁN, M. M.; HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S.; SANFELIU, T., (2009) The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies, Applied Clay Science 46, p. 404-408.

MORAIS, A. S. C., (2013) Incorporação de resíduo de vidro de lâmpada fluorescente em cerâmica vermelha, tese de doutorado em ciência dos materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 158 p.

MYMRIN, V. A.; ALEKSEEV, K. P.; ZELINSKAYA, E. V.; TOLMACHEVA, N. A.; CATAI, R. E., (2014) Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production, Construction and Building Materials 66, p. 368-374.

NAAMANE, S.; RAIS, Z.; TALEB, M., (2016) The effectiveness of the incineration of sewage sludge on the evolution of physicochemical and mechanical properties of Portland cement, Construction and Building Materials 112, p. 783-789.

OLIVEIRA, E. M. S.; *et al.,* (2004) Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. Cerâmica 50, p. 324-330.

PARK, Y. J.; MOON, S. O.; HEO, J., (2003) Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, Ceramics International 29, 223-227.

PASSAMANI, F. R. F.; KELLER, R.; GONÇALVES, R.F., (2002) Higienização de lodo utilizando caleagem e pasteurização em uma pequena estação de tratamento de esgoto combinando reator UASB e biofiltro aerado submerso, In: Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária y Ambiental, Cancun: México.

QUESADA, D. E.; GARCÍA, C. M.; CARTAS, M.L. M.; PALOMINO, M.T. C.; VILLAREJO, L. P.; PÉREZ, N. C.; IGLESIAS, F. A. C., (2011) The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks, Applied Clay Science 52, p. 270–276.

RAMOS, I. S.; ALEXANDRE, J.; ALVES, M. G.; VOGEL, V.; GANTOS, M., (2008) A indústria cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes e a inclusão social das artesãs da baixada campista através do projeto Caminhos de Barro, Revista Cerâmica 54, p. 280-286.

RIETVELD, H. M., (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal of Applied Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65-71.

RIETVELD, H. M., (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Crystallographica, v. 22, n. 1, p. 151-152.

RIETVELD, H. M., (2014) The rietveld method, Physica Scripta, v. 89, n. 9, p. 098002.

SANEPAR (1997) Companhia de Saneamento do Paraná: Manual Técnico para Utilização Agrícola do lodo de esgoto no Paraná, 96 p. ~

SANTOS, P.S., (1989) Ciência e Tecnologia das Argilas, 2ª edição revista e ampliada, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, v. 1, p.408.

SCOTON, E. J.; BATTISTELLE, R. A. G.; BEZERRA, B. S.; AKUTSU,J., (2016) A sewage sludge co-composting process using respirometric monitoring method in hermetic rotary reactor, Journal of Cleaner Production 121, p. 169-175.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. O que são resíduos? Disponível em: http://www.sebrae.com.br/setor/agroenergia/o-setor/residuos-e-dejetos/o-que-e/. Acesso em: 10 de janeiro de 2016.

SILVA, C. R. L. da; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A., (2015) Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. Cerâmica 61, p. 31-40.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., (2000) Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6ª edição, Editora LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A. Rio de Janeiro, 456 p.

SINGH, R. P.; AGRAWAL, M., (2008) Potential benefits and risks of land application of sewage sludge, Waste Manage 28, p. 347-358.

SOUZA, V. P.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F.; VARGAS, H.; FARIA JR., R. T., (2008) Análise dos gases poluentes liberados durante a queima de cerâmica vermelha incorporada com lodo de estação de tratamento de água. Cerâmica 54, p. 351-355.

SOUZA, T. I.; CARDOSO, A. V., (2008) Utilização de resíduos sólidos da indústria de Celulose Kraft na Fabricação de Cimento: Caracterização Físico-Química, 18º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

SOUZA, M. M., (2010) Caracterização e viabilidade econômica do uso energético de resíduos da colheita florestal e do processamento de Pinus taeda L. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal da Universidade federal do Paraná), Curitiba - PR, 77p.

SOUZA, V. P., (2007) Análise dos gases emitidos na produção de cerâmicas com adição de resíduos industriais. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 74 p.

SPERLING, M. V., (1995) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 1. Ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais.

SPERLING, M. V., (1996) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 2. Ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais.

SPERLING, M. V., (2005) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 3. Ed., V. 1, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 452 p.

THURLER, L.M.; SOUZA, G.P.; HOLANDA, J.N.F., (1999) Avaliação do Módulo de Weibull para argilas de Campos, RJ, Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43, Anais, Florianópolis, SC, p.11401 - 11408.

TODOR, D.N. (1976) Thermal Analysis of Minerals, Inglaterra: Abacus Press. 256p.

TOLEDO, R. (2003) Técnicas fototérmicas de raios-X para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos, tese de doutorado em engenharia e ciência dos materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 303 p.

VERÍSSIMO, J. L. B., (2012) Programa de gerenciamento de resíduos biológicos, químicos e radioativos da UEM. Universidade Estadual de Maringá, PR. Disponível em: ttp://www.ceasa.pr.gov.br/arquivos/File/PGRS/PGRSCEASAMARINGA2012.pdf; Acesso em: 15 de março de 2016.

VIEIRA, C.M.F.; AREIAS, I.O.R.; MONTEIRO, S.N., (2016) “Rewas 2016: towards materials resource sustainability” p. 165-170.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G., (2000) Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes, RJ, Cerâmica, v. 46, n° 297, p.14-17.

VIEIRA, C. M. F. *et al*., (2001) Formulação de massa de revestimento cerâmico com argilas plásticas de Campos dos Goytacazes, RJ e Taguá, SP, Revista Cerâmica Industrial, n 6. Rio de Janeiro.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N., *et al*., (2005) Considerações sobre o Uso da Granulometria como Parâmetro de Controle de uma Argila Sedimentar, Cerâmica Industrial 10, p. 23-26.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N., (2003) Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ, Cerâmica 49, p.6-10.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N., (2004) Solid state sintering of red ceramics at lower temperatures, Ceramics International, v.30, p.381-387.

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M., (2011) Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication, Cerâmica 57, p. 319-323.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO, S. N., (2008) Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulinítica e nefelina sienito, Cerâmica 54, p. 184-192.

VITERBO JR., E., (1998) Sistema integrado de gestão ambiental: como implementar um sistema de gestão que atenda à norma ISO 14001 a partir de um sistema baseado na norma ISO 9000, São Paulo, Editora Aquariana, 231 p.

VOLP, (2019) disponível em: www.academia.org.br, acesso em: 20 de março de 2019.

YOUNG, R. A., (1995) The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc. New York.

YOUNG, R. A., (1993) The Rietveld Method, International Union of Crystallography.

YUAN, H.; LU, T.; Yazhuo; WANG, Y.; CHEN, Y.; LEI, T., (2016) Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients, Geoderma 267, p. 17-23.

WCED Our COMMON FUTURE (1987) Oxford: Oxford University Press.

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

WENG, C. H.; LIN, D. F.; CHIANG, P. C., (2003) Utilization of sludge as brick materials, Advances in Environmental Research 7, p. 679-685.

WINKLER, H.G.F., (1954) Bedeutung der Korngrössenverteilung und des Mineralbestandes von Toner für Grobkeramische Erzeugnisse. Berichte der. Deutschen. Keramischen Gesellschaft, v. 31, p. 337-43.

XU, C.; CHEN, W.; HONG, J., (2014) Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China, J. Clean. Prod. 67, p. 79-87.

XU, G. R.; ZOU, J. L.; LI, G. B., (2008) Stabilization of heavy metals in ceramsite made with sewage sludge, Journal of Hazardous Materials 152, p. 56-61.

ZAIOU, S.; HARABI, A.; HARABI, E.; GUECHI, A.; KARBOUA, N.; BENHASSINE, .T.; ZOUAI, S.; GUERFA, F., (2016) Sintering of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD2 and calcite, Cerâmica 62, p. 317-322.