UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COAGULANTE CONTIDO NO LODO GERADO NA ETA EM CORPOS CERÂMICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BRUNO EMANUEL DEL BOCA SOGDU MARTINS

RIO DE JANEIRO

2014

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COAGULANTE CONTIDO NO LODO GERADO NA ETA EM CORPOS CERÂMICOS

BRUNO EMANUEL DEL BOCA SOGDU MARTINS

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores: Lidia Yokoyama, D.Sc.
Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

Rio de Janeiro
Setembro/2014

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COAGULANTE CONTIDO NO LODO GERADO NA ETA EM CORPOS CERÂMICOS

Bruno Emanuel Del Boca Sogdu Martins

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Rio de Janeiro, 26 de setembro de 2014.

Profª. Lidia Yokoyama, D.Sc. – Escola de Química/UFRJ (Orientadora)

Profª. Valéria Castro de Almeira, D.Sc. – Escola de Química/UFRJ (Orientadora)

Profª. Denize Dias de Carvalho, D.Sc. – Escola de Química/UFRJ

Profª. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D.Sc. – Instituto de Macromoléculas/UFRJ

Profª. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc. – Escola de Química/UFRJ

Rio de Janeiro

Setembro/ 2014

D898a Del Boca Sogdu Martins, Bruno Emanuel
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COAGULANTE CONTIDO NO LODO GERADO NA ETA EM CORPOS CERÂMICOS / Bruno Emanuel Del Boca Sogdu Martins. -- Rio de Janeiro, 2014.
103 f.

Orientadora: Lidia Yokoyama.
Coorientadora: Valéria Castro de Almeida.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

1. Estação de Tratamento de Água. 2. Resíduo de ETA. 3 . Material Cerâmico. 4. Coagulantes empregados na ETA. I. Yokoyama, Lidia, orient. II. Castro de Almeida, Valéria, coorient. III. Título.

Este trabalho é dedicado àqueles que são exemplo e apoio, Paulo e Sandra, meus amados pais e Tatiana, meu amor.

AGRADECIMENTOS

Às Professoras Lidia e Valéria, por me brindarem com seus inestimáveis conhecimentos técnicos, extremada paciência, valorosa compreensão e ajuda nas inesperadas complicações da vida e da dissertação;

Aos meus pais, Paulo e Sandra, por serem minha raiz e fortaleza, pela presença, apoio e carinho sem os quais não seria possível a jornada da vida

À minha noiva Tatiana, meu fôlego e inspiração de todas as horas;

À minha família, que sempre demonstra cuidado e carinho;

Aos professores de graduação e pós-graduação com quem sempre aprenderei a arte da ciência, o objetivo da tecnologia e as capacidades indutiva e dedutiva

À professora Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, por disponibilizar o aparelho de Raios X;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado; e

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

RESUMO

Martins, Bruno Emanuel Del Boca Sogdu. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COAGULANTE CONTIDO NO LODO GERADO NA ETA EM CORPOS CERÂMICOS. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A incorporação do lodo gerado nas Estações de Tratamento de Água (ETA) em matrizes cerâmicas é uma destinação adequada dos pontos de vista econômico e ambiental. Dessa forma, esse trabalho avaliou a capacidade de a Indústria de Cerâmica Vermelha receber o lodo para a fabricação de seus produtos, avaliando a influência dos principais coagulantes utilizados no processo da ETA, sulfato de alumínio e poli(cloreto de alumínio), na peça final. De acordo com o processo desenvolvido, os lodos foram desaguados, secos e misturados à matrizes cerâmicas (argila e terracota) em granulometria entre 88 e 74 m em proporções de 10, 20 e 30% de lodo na massa total do corpo de prova com 20g. Sendo inviável a conformação por prensagem das peças oriundas da mistura de 30% de lodo, as demais foram então queimadas a 900, 1000 e 1200ºC. Os corpos fabricados foram submetidos a ensaios de Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Densidade (D) e Tensão de Ruptura a Flexão (TRF). De forma a compreender as mudanças ocasionadas, as matérias-primas foram caracterizadas pelas técnicas de Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) enquanto que os corpos de prova após a queima foram caracterizados por DRX e MEV. Os resultados indicam que, apesar de o aumento da quantidade de lodo gerado com do sulfato de alumínio incorporado ser deletério às propriedades mecânicas do material, o mesmo comportamento não é tão evidenciado quando o coagulante utilizado é o poli(cloreto de alumínio). Ainda nota-se que, segundo a norma ABNT NBR 15270-3-2005, a 1000ºC todos os corpos formados apresentam especificações de blocos cerâmicos para construção e que, segundo a norma ABNT NBR 13818-1997, nas temperaturas de 1000 e 1200ºC, os corpos formados também apresentam características suficientes para serem usados como placas de revestimento cerâmico. Conclui-se que a incorporação do lodo de

ETA aos produtos de cerâmica vermelha é possível pelo menos até 20% de substituição na temperatura de pelo menos 1000ºC.

ABSTRACT

Martins, Bruno Emanuel Del Boca Sogdu. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COAGULANTE CONTIDO NO LODO GERADO NA ETA EM CORPOS CERÂMICOS. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The incorporation of the sludge generated in Water Treatment Plants (WTP) in ceramic matrices is a proper allocation both from economic and environmental points of view. Accordingly, this study evaluated the feasibility of the Red Clay Industry to receive said sludge to manufacture their products, evaluating the influence of the main coagulants used in the WTP processes, aluminum sulfate and poly (aluminum chloride), on the final piece. According to the method carried out, the sludge was dewatered, dried and mixed with the ceramic matrixes (two different clays) in particle size between 88 and 74 m in proportions of 10, 20 and 30% of sludge over the total weight of the bodies with 20g produced. Due to the inability to press shaping of pieces with 30% of sludge with the clay, the process was continued with the 10 and 20% of incorporated sludge. Each body was fired at 900, 1000 and 1200°C to be assayed for Linear Shrinkage (RL), Water Absorption (AA), Apparent Porosity (PA), Density (D) and Tensile Strength (TRF). In order to understand the changes brought about, the raw materials were characterized by X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques while the specimens after firing were characterized by XRD and SEM. The results indicate that although the increased amount of sludge generated from the aluminum sulfate incorporated is deleterious to the mechanical properties of the material, the same behavior is not as evident when the coagulant used is poly (aluminum chloride). Yet we note that, according to ABNT NBR 15270-3-2005 the 1000ºC all formed bodies show specifications of ceramic building blocks and, according to ABNT NBR 13818-1997, at temperatures of 1000 and 1200°C, the formed bodies also exhibit sufficient specifications to be used as ceramic coating plates. It is concluded that the incorporation of water treatment sludge to red ceramic products is

possible at least up to 20% replacement in temperatures equal to or more than 1000ºC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema das reações de coagulação com sulfato de alumínio.....6
Figura 2.2 – Pontos de geração de Resíduos de uma ETA tradicional. 7
Figura 2.3 Cadeia produtiva da cerâmica vermelha 14
Figura 3.1 – O lodo com PAC ao longo do processo: (a) após a coleta na etapa de decantação, (b) após a separação da fase líquida, (c) depois de seco e (d) depois de cominuído. 20
Figura 3.2 O lodo (SA) (A)úmido, (B) seco e (C) cominuído 20
Figura 3.3 A argila (A) e a terracota (B) cominuídas 21
Figura 3.4 – Diagrama das etapas de preparação dos corpos de prova cerâmicos..25
Figura 3.5 – Matriz retangular de aço inox utilizada na compactação dos corpos de prova. Elaboração própria. 26
Figura 3.6 - Prensa utilizada na conformação dos corpos de prova.....26
Figura 3.7 – Pontos estabelecidos para a determinação das medidas. 27
Figura 3.8 – Máquina de ensaio universal DL-2000 da EMIC 32
Figura 4.1 – Difratograma das Argilas: (a) argila (B) terracota.....37
Figura 4.2 – Difratograma do lodo de ETA (A) com (SA) (B) com (PAC).....38
Figura 4.3 Fotomicrografia da argila - 5000X 39
Figura 4.4 Fotomicrografia da terracota 5 000 X.....40
Figura 4.5 – Fotomicrografia do lodo SA – 3000x. 41
Figura 4.6 – Fotomicrografia do lodo (PAC) – 1000x. 41
Figura 4.7 - Análise termogravimétrica terracota.....42
Figura 4.8 - Análise termogravimétrica do lodo de ETA (SA). 43
Figura 4.9 - Análise termogravimétrica do lodo de ETA (PAC). 44
Figura 4.10 Corpos de provas produzidos depois da queima a 900, 1000 e 1200ºC, respectivamente. 46
Figura 4.11 – Gráfico de Retração Linear (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota 50
Figura 4.12 – Gráfico de Absorção de água (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota 52
Figura 4.13 – Gráfico de Porosidade Aparente (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota 54

Figura 4.14 – Gráfico de Densidade (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota.....56
Figura 4.15 Gráfico de Tensão de ruptura á flexão (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota.....57
Figura 4.16 Difração da argila após calcinação (A) 900°ºC, (B) 1000ºC e (C) 1200ºC 62
Figura 4.17 Difração de Raios X da composição 90% argila +10% lodo SA (AL1) (A) e fotomicrografia da composição a 900°C (B).....64
Figura 4.18 Difração de Raios X da composição 90% argila +10% lodo SA (AL1) (A) e fotomicrografia da composição a 1200°C (B) 65
Figura 4.19 Difração de Raios X da composição 80% argila + 20% lodo SA (AL2) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C.....66
Figura 4.20 Difração de Raios X da composição 90% argila + 10% lodo (AP1) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C.....67
Figura 4 .21 Difração de Raios X da composição 80% argila + 10% lodo (AP1) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C.....68
Figura 4.22 Difração da terracota após calcinação a (A) 900°, (B) fotomicrografia da terracota calcinada a 900°C, (C) difração da terracota calcinada a 1200°C, (D) fotomicrografia terracota calcinada a 1200°C.....69
Figura 4.23 Difração de Raios X da composição 90% terracota + 10% lodo (TL1) a 900°C (A) e fotomicrografia da composição a 900°C (B), Difração de Raios X da composição 90% terracota + 10% lodo (TL1) a 1200°C (C) e fotomicrografia da composição a 1200°C (D) 70
Figura 4.24 Difração de Raios X da composição 80% terracota +20% lodo (TL2) (A) calcinada 900°C, (B) calcinada 1000°C e (C) calcinada 1200°C.....71
Figura 4.25 Difração de Raios X da composição 90% terracota + 20% lodo PAC (TP1) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C.....73
Figura 4.26 Difração de Raios X da composição 80% terracota + 20% lodo (PAC) (TP2) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C.....74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 : Distribuição granulométrica da argila, do lodo da ETA.....33
Tabela 4.2 - Teor de Umidade das matérias-primas 34
Tabela 4.3 - Composição química elementar das matérias-primas (FRX).....35
Tabela 4.4 - Valores médios dos testes físicos-mecânicos.....47
Tabela 4.5 - Valores de Desvio-Padrão dos testes físicos-mecânicos.....48
Tabela 4.6 Normas com dados de absorção de água e da resistência mecânica dos materiais cerâmicos propostos para a incorporação do lodo. 57
Tabela 4.7 – Especificação dos Revestimentos Cerâmicos | fonte: NBR 13818.....59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de Água
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER	Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
A	Argila
AWWA	*American Water Work Association*
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DRX	Difração de Raios X
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
DTA	*Differential Thermal Analysis*
ETA	Estação de Tratamento de Água
FRX	Fluorescência de Raios X
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Porosidade Aparente
RL	Retração Linear
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SEMAE	Serviço de Água e Esgoto de São Leopoldo
TRF	Tensão de Ruptura à Flexão
WCR	*Water Research Center*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1 ORIGEM DOS LODOS DE ETA: COAGULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA 4

2.2 CARACTERÍSTICA E PONTOS DE GERAÇÃO DE LODO EM ETA 6

2.4 POSSIBILIDADE DE REAPROVEITAMENTO DO LODO 9

2.5 A INDÚSTRIA CERÂMICA 10

2.6 A CERÂMICA VERMELHA 11

2.7 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS UTILIZANDO CERÂMICA VERMELHA COMO MATRIZ 15
3 MATERIAIS E MÉTODOS 19

3.1 MATÉRIAS–PRIMAS UTILIZADAS 19

3.2 TRATAMENTO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS 19
3.2.1 Análise granulométrica das matérias-primas 21

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS 21
3.3.1 Determinação do teor de umidade 21
3.3.2 Caracterização mineralógica 22
3.3.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) 22
3.3.2.2 Análise Térmica Diferencial 22
3.3.2.3 Difração de Raios X (DRX) 23
3.3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 24

3.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA COM ARGILA E ENSAIO DE QUEIMA 24

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS 27
3.5.1 - Avaliação da Retração Linear (RL) 28
3.5.2 Ensaio de Absorção de Água (AA) 29
3.5.3 Ensaio de Porosidade Aparente (PA) 30
3.5.4 Densidade (D) 30
3.5.5 Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) 31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS 33
4.1.1 Análise granulométrica 33
4.1.2 Caracterização elementar 34
4.1.2.1 Determinação do teor de umidade 34
4.1.2.2 Caracterização mineralógica 34
4.1.2.2.1 Análise por Fluorescência de Raios X 35

4.1.2.2.2 Análise por Difração de Raios X 36
4.1.2.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....39
4.1.2.2.4 Análise Térmica 41

4.2 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS APÓS A QUEIMA 45
4.2.1 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova cerâmicos 45
4.2.1.1 Retração Linear (RL).....50
4.2.1.2 Absorção de Água (AA).....51
4.2.1.3 Porosidade Aparente (PA).....53
4.2.1.4 Densidade (D) 55
4.2.1.5 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).....56
4.2.2 Caracterização mineralógica das massas cerâmicas após a queima....59
4.2.2.1 Análise por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 60
4.2.2.1.1 Resultados de Análise das Misturas.....61
5 CONCLUSÕES 75

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A crescente preocupação com o descarte de resíduos sólidos tem sido evidenciada pelas ações governamentais que visam modular o gerenciamento de tais resíduos. A expressão mais clara desse comprometimento é a Lei 12.305 de 2010, que vem em substituição à Lei 9.605 de 1998 e representa grande avanço em parametrizar, definir e apontar formas de se lidar com os resíduos sólidos.

Os resíduos sólidos, sejam eles domiciliares, urbanos ou industriais, representam um problema complexo tanto da perspectiva de saúde pública quanto do ponto de vista ambiental em razão da crescente quantidade de materiais perigosos neles contidos ou pela necessidade de disposição de forma segura e econômica e, preferencialmente, sempre que possível reciclada.

Figurando como importantes geradoras de resíduos sólidos estão as Estações de Tratamento de Água (ETAs), que geram um resíduo chamado de lodo que é constituído, basicamente, de produtos inorgânicos e matéria orgânica. Este material é resultante da aplicação de produtos químicos para desestabilizar, oxidar, coagular e decantar os materiais coloidais presentes nas águas superficiais.

Segundo ACHON (2013), a maioria das ETAs ainda lança seus resíduos em cursos d'água contrariando a legislação vigente provocando impactos ambientais. Esse descarte provoca impactos ambientais importante no corpo hídrico receptor como mudança de cor, aumento das concentrações de alumínio e ferro, proveniente dos sais utilizados no processo de coagulação, aumento na quantidade de sólidos em suspensão além de assoreamentos dos compartimentos hídricos. As operadoras responsáveis pelos sistemas de tratamento de água precisam estar cientes da sua responsabilidade ambiental.

Especificamente, as empresas que geram ou tratam de resíduos sólidos devem se pautar pela norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) que dispõe que os lodos gerados nas ETAs são classificados como resíduos sólidos que devem ser tratados antes da disposição final e, com o estabelecimento da Lei 12.305 de 2010, a postura ambientalmente correta ficou muito mais clara e definida.

Em vista disso, a busca por alternativas ambientalmente menos agressivas e mais eficazes de se tratar e dispor os resíduos sólidos têm sido o caminho trilhado para reverter ou amenizar o cenário negativo estabelecido pela disposição incorreta destes materiais.

A composição deste material depende da área de drenagem da bacia onde o recurso hídrico está inserido. Para Hoppen et al. (2005), grande parte do lodo de ETA se origina nos decantadores representando, de 0,3 a 1,0% do volume de água tratada. O lodo também contém materiais inertes, matéria orgânica e precipitados químicos, incluindo compostos de alumínio ou ferro em grandes quantidades, dependendo do tipo de tratamento utilizado e da própria ETA.

Oliveira (2008) esclarece que o resíduo de ETAs quando seco apresenta sua composição semelhante às argilas comuns, podendo ser classificado como um resíduo sólido rico em argilominerais, silte e areia. Tendo em vista os aspectos ambientais para reaproveitamento deste lodo e sua característica química, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando a aplicação do lodo de ETA como uma matéria-prima alternativa para fabricação de produtos de cerâmica vermelha (tijolos, blocos cerâmicos e telhas).

Esta alternativa, ainda segundo Oliveira (2008), configura um destino final seguro para a reciclagem deste abundante resíduo, porém a incorporação do lodo em cerâmica vermelha é mais complexa do que possa parecer. Isto decorre porque as características do lodo a ser utilizado variam em função do tipo de tratamento nas ETAs, dos agentes químicos utilizados, das características da água bruta e de outros fatores.

Muitas propostas de reciclagem do lodo de ETA têm sido pesquisadas e muitas indicaram que a fração máxima de adição de lodo para uso em cerâmica variou entre 10 e 20% dependendo da temperatura de queima e da forma de prensagem. Diversos trabalhos mostram que a resistência mecânica de cerâmica argilosa diminui com o aumento da fração de lodo. Entretanto nenhum destes trabalhos apresenta explicação para esse enfraquecimento da resistência a flexão.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo geral investigar a incorporação do lodo gerado na estação de tratamento de água a partir de diferentes coagulantes em matrizes cerâmicas.

Assim sendo, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar as propriedades físico-químicas dos lodos coletados da ETA para obter suas características primárias;
- Avaliar, através de ensaios físico-mecânicos, as propriedades dos corpos cerâmicos obtidos com a adição dos lodos de ETA para investigar a viabilidade de comercialização com o enquadramento nas normas vigentes; e
- Caracterizar a formação de novas estruturas minerais obtidas após a sinterização para melhor compreender os resultados obtidos.

Para melhor compreensão do presente trabalho, os capítulos são brevemente descritos para que o leitor entenda a estrutura da dissertação.

A Revisão da Literatura fornece uma descrição sobre a origem e composição química do Lodo das ETA, assim como alternativas de disposição final encontradas na bibliografia como forma de minimizar o impacto ambiental ocasionado pela destinação incorreta destes resíduos.

No capítulo de Materiais e Métodos está descrita toda a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como as técnicas, os materiais e os equipamentos utilizados durante a execução do trabalho.

No capítulo Resultados e Discussão são apresentados e comentados todos os resultados obtidos por meio das técnicas descritas no capítulo anterior.

Finalizando com as conclusões obtidas no decorrer da pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ORIGEM DOS LODOS DE ETA: COAGULAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

As etapas principais em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) para o tratamento da água bruta são: aeração, eliminação de impurezas grosseiras, pré-cloração, controle de vazão, coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção, correção de pH e fluoretação (TEIXEIRA, 2006).

Para o tratamento da água empregam-se diferentes operações e processos unitários para adequá-la aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras (PÁDUA, 2009).

Na água bruta, além de partículas suspensas sedimentáveis, existem impurezas que se apresentam como partículas sólidas que se mantêm em suspensão devido a sua carga eletrostática, seu pequeno tamanho e seu peso reduzido. Estas partículas, ditas colóides, apresentam diâmetro entre 10^{-3} e 1 micra. O procedimento mais comum para eliminar estes sólidos consiste em desestabilizá-los e uni-los, formando flocos mais pesados e maiores, que sedimentam com facilidade (FERRANTI, 2005).

Inicialmente, a adição de coagulante visa a neutralização das cargas superficiais das partículas coloidais. Em seguida e imediatamente, ocorre reações de hidrólise ocorrendo a precipitação do coagulante. De acordo com Ferreira Filho e Waelkens (2009), os sistemas de tratamento convencionais de água de abastecimento utilizam sais inorgânicos e metálicos de alumínio e ferro como coagulantes.

A aplicação de coagulantes poliméricos orgânicos e inorgânicos vem sendo pesquisadas em substituição aos coagulantes inorgânicos mais comumente empregados (Barbosa et al.,2003). Um exemplo deste polímero é o poli (cloreto de alumínio). Estes coagulantes apresentam várias vantagens em relação aos coagulantes químicos por gerarem menor quantidade de lodo (Kawamura, 1991).

A coagulação é um processo que consiste na adição de produtos químicos a uma dispersão coloidal a fim de neutralizar as cargas elétricas das partículas, desestabilizando-as através da redução das forças que as mantém

separadas e da absorção de cargas superficiais presentes. Trata-se de um processo largamente utilizado para promover a clarificação da água que contém partículas coloidais e sólidos em suspensão (ECKENFELDER, 1989).

Para Cordeiro (1999) e Andreoli (2001), os principais coagulantes utilizados são os sais metálicos, a cal e os polímeros orgânicos (polieletrólitos). Na maioria das ETAs, os coagulantes mais comuns são sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$ $14H_2O$ ou o sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$ e o cloreto férrico $FeCl_3.6H_2O$. A aplicação do processo convencional resulta na produção de lodo dos decantadores e águas de lavagem dos filtros de areia. Cordeiro (1999) e Andreoli (2001) afirmam que o lodo possui características quantitativas e qualitativas que variam em função da qualidade da água bruta, dos produtos químicos utilizados no tratamento, das condições de operação de cada unidade e do tempo de residência do lodo nos decantadores.

Os produtos de hidrólise combinam-se formando uma série de espécies polinucleares de alumínio e as partículas coloidais são formadores do lodo.

A Figura 1 resume através de esquemas os mecanismos predominantes na coagulação com sulfato de alumínio:

- ✓ A adsorção das espécies hidrolíticas solúveis pelo colóide e sua desestabilização

- ✓ A coagulação por arraste, na qual o colóide é entrelaçado pelo precipitado de hidróxido

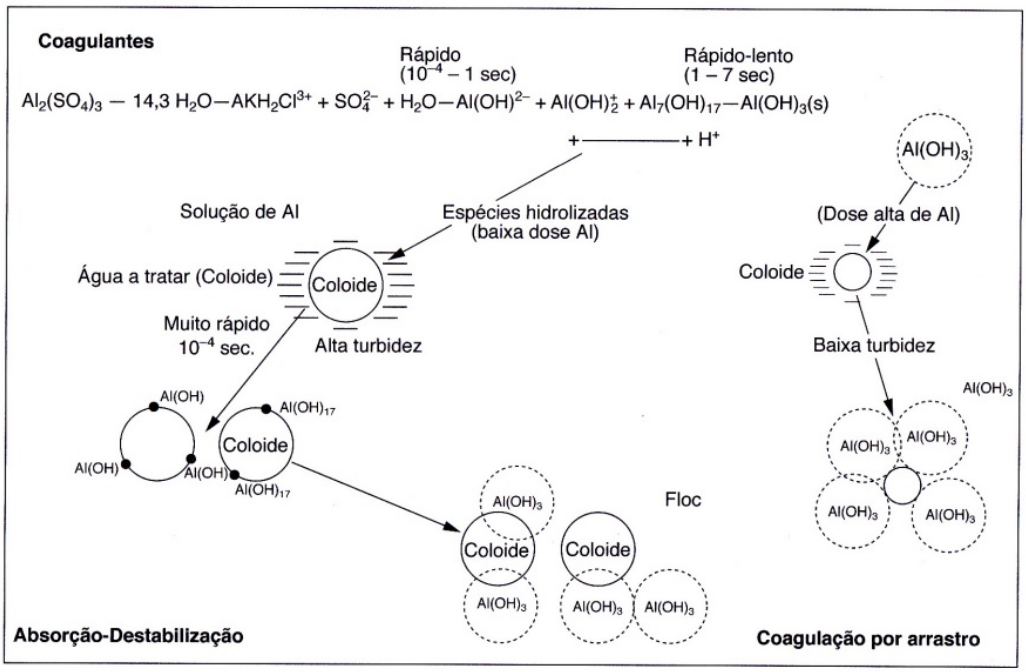


Figura 2.1 Esquema das reações de coagulação com sulfato de alumínio (Adaptado de Armitharajah 1985)

Fonte :água métodos e tecnologia de tratamento Richter, 2009

Segundo Amirtharajah (1989), as reações de adsorção-desestabilização são extremamente rápidas e ocorrem em frações de segundo, com tempo suficiente para que as espécies hidrolisadas e polinucleares de alumínio possam interagir com os colóides causando desestabilização por neutralização de carga. Partículas minerais que produzem turbidez são desestabilizadas dessa maneira, enquanto colóides de origem orgânica parecem formar precipitados insolúveis com as espécies poliméricas de alumínio.

A coagulação com polímero é realizada principalmente por adsorção-desestabilização completada por um efeito de ligação entre partículas. Em substituição ou complementação a um coagulante inorgânico, pode ser utilizado um polímero catiônico que se adere aos colóides, podendo ligar diversas partículas (BIGGS et al., 2000).

2.2 CARACTERÍSTICA E PONTOS DE GERAÇÃO DE LODO EM ETA

Os principais resíduos gerados na ETA são a água de lavagem dos filtros, lodos dos decantadores e rejeito de limpeza dos tanques de produtos químicos.

A Figura 2.2 ilustra os pontos de geração de resíduos de uma ETA tradicional.

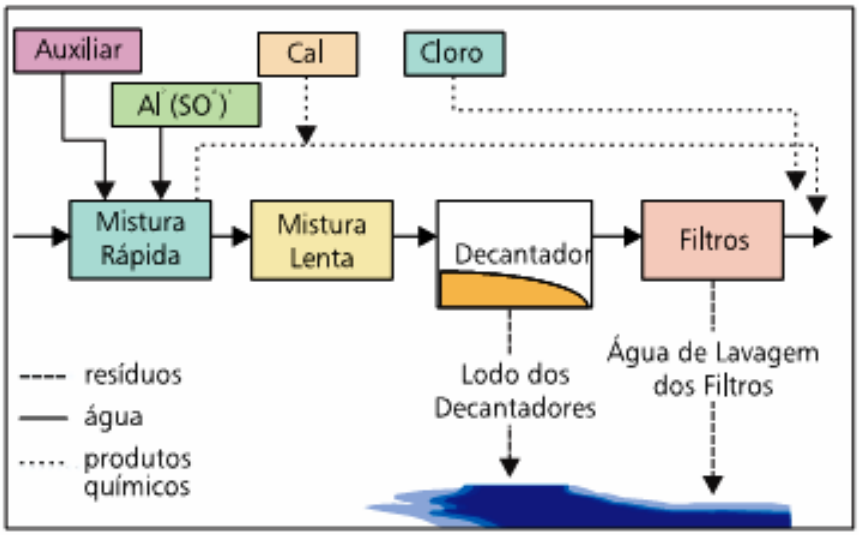


Figura 2.2 – Pontos de geração de Resíduos de uma ETA tradicional.
Fonte: Cordeiro, 1999.

O lodo é resíduo resultante do processo de coagulação da água encontrado em maiores quantidades nos decantadores, o qual é somado ao resíduo resultante da lavagem dos filtros.

Para Cordeiro (1999), nos decantadores é realizada a remoção da maior parte dos flocos e a água com partes destes flocos que não sedimentaram são encaminhas para os filtros, onde ocorre a clarificação final.

O lodo de estação de tratamento de água geralmente é composto por hidróxidos de alumínio, argilas, siltes, areia fina, material húmico e microrganismos. É uma substância não-newtoniana, extremamente gelatinosa e resistente ao adensamento, principalmente quando a água bruta possui baixa turbidez (FERRANTI, 2005).

De acordo com a NBR-10.004 (2004), os lodos provenientes das estações de tratamento de água são classificados como “resíduos sólidos”, devendo ser tratado e dispostos dentro dos critérios estabelecidos por esta norma e pelas demais

que compõem o seu conjunto: NBR 10.005/2004, NBR 10.006/2004 e NBR 10.007/2004.

De acordo com esta norma, concluiu-se que o lodo de ETA é um resíduo sólido – Classe II A – não inerte e, portanto, deve ser tratado e disposto dentro dos critérios próprios (ABOY, 1999 apud FERRANTI, 2005).

Para Reali (1999), como os resíduos gerados nas estações de tratamento de água caracterizam-se por possuírem 95% de água, estando sob forma fluida, faz-se necessária a remoção da parcela de água presente neste lodo por meio da aplicação de operações que visam a sua concentração.

Por se tratar de um resíduo Classe II – Não inerte, a destinação final inadequada dos resíduos sólidos gerados nas estações de tratamento de água pode causar danos ao meio ambiente. Os despejos dos lodos de ETA nos corpos hídricos alteram as características físico-químicas da água, aparentemente alterando sua cor e consequentemente aumentando a turbidez além da toxicidade provável das substâncias que compões o lodo.

Alguns fatores podem estar associados aos impactos causados pelo lodo de ETA como as condições físico-químicas do ambiente aquático, às condições físico-climáticas locais, à formação geológica onde o manancial está inserido e ao uso e ocupação do solo da área da bacia hidrográfica (TARTARI, 2008).

Segundo Soares et al. (2009), os resíduos provenientes das estações de tratamento de água podem causar prejuízos como a salinização do solo, acúmulo de metais, lixiviação de nitratos na água, elevação da turbidez, comprometimento dos processos fotossintéticos, elevação da matéria orgânica, mortandade de organismos aquáticos e comprometimento da fauna e da flora aquáticas como um todo. Segundo o autor, vale salientar que o potencial tóxico atribuído ao lodo de ETA está relacionado aos metais presentes em sua composição, tal como o alumínio.

Para se determinar o potencial de toxicidade dos lodos das estações de tratamento de água deve-se avaliar fatores como: características de água bruta; produtos químicos utilizados no tratamento e seus possíveis contaminantes; reações químicas ocorridas durante o processo; forma de remoção e tempo de retenção dos resíduos nos decantadores. Além desses aspectos deve-se considerar as

características hidráulicas, físicas, químicas e biológicas do corpo receptor (CORDEIRO, 1999).

Devido à presença de sais de ferro ou alumínio, os lodos de ETA quando lançados nos cursos d'água afetam a qualidade ambiental, aumentam a toxicidade prejudicial à camada bentônica e peixes, causando impactos na econômica e na vida das populações que se beneficiam do recurso hídrico (ACHON et al., 2005)

2.4 POSSIBILIDADE DE REAPROVEITAMENTO DO LODO

Alternativas têm sido estudas a fim de aproveitar o resíduo gerado em ETA em outros segmentos industriais, tais como a fabricação de tijolos bem como a incorporação em matrizes cerâmicas e cimentícias.

Megda et al. (2005) afirmam que o lodo de ETA possui características físicas e químicas semelhantes às características dos materiais utilizados na fabricação de tijolos. As grandes quantidades de lodos gerados em ETA podem diminuir significativamente a quantidade de argila utilizada na fabricação de tijolos, aumentando a vida útil das jazidas naturais.

De acordo com Jacomassi (2009) é possível aproveitar o lodo na fabricação de cerâmicas, levando em consideração o fato de quanto maior a fração de partículas menores que 2,0 m, mais rico é o lodo referente ao aproveitamento cerâmico, o lodo de ETA cujo coagulante é o poli (cloreto de alumínio) é o que apresenta maior potencial totalizando uma massa acumulada de aproximadamente 20% de partículas que possuem dimensões abaixo de 2,0 m. A pesquisa ainda aponta que a incorporação de lodo de ETA em produtos industrializados é necessário a avaliação dos impactos ambientais causados na confecção e utilização desses produtos bem como da avaliação da relação custo/benefício

As pesquisas realizadas visando o aproveitamento do lodo gerado nas estações de tratamento de água têm crescido ao longo dos anos. O desenvolvimento em torno deste problema vem contribuindo com soluções para melhor disposição deste resíduo, minimizando impactos ambientais e possivelmente agregando algum valor comercial ao lodo.

2.5 A INDÚSTRIA CERÂMICA

A indústria cerâmica brasileira de materiais de construção é constituída atualmente por aproximadamente 12 mil olarias, de pequeno e médio porte, que são responsáveis por 650 mil empregos diretos, 2 milhões de empregos indiretos e um faturamento anual em torno de R$ 6 bilhões (RAMOS et al., 2010).

O Anuário Estatístico do Ministério de Desenvolvimento da Indústria e Comércio Exterior (2010) indica que a produção cerâmica em 2009 permaneceu no mesmo nível de 2008, com a produção de 76 bilhões de peças, correspondendo a 75% de blocos/tijolos e 25% de telhas, estimando-se um faturamento aproximado de R$ 7 bilhões.

O setor cerâmico no Brasil possui um parque fabril importante onde os produtos possuem preços competitivos e alta qualidade sendo comparados a níveis mundiais. Uma vantagem para este setor é a abundância de todas as matérias primas, recursos técnicos e gerenciais, altamente qualificados e boa infra-estrutura de pesquisa (BUSTAMANTE E BRESSIANI, 2000).

Os cinco países mais influentes da indústria cerâmica no mundo são a China, a Espanha, o Brasil aparece como o terceiro maior produtor, seguido por Itália e Índia (ANFACER, 2007 apud AZEVEDO FILHO e RIBEIRO, 2011).

O parque cerâmico brasileiro é constituído por aproximadamente 5.500 unidades fabris de capital estritamente nacional, no qual coexistem pequenos empreendimentos familiares artesanais, cerâmicas de pequeno e médio porte, com deficiências de mecanização e gestão, e empreendimentos de médio a grande porte. O volume de produção anual é em torno de 76 bilhões de peças (COELHO, 2009).

O segmento cerâmico tem papel fundamental de insumos para a indústria da construção civil. Este setor vem apresentando nos últimos anos um ritmo intenso de crescimento, impulsionado principalmente pelos programas governamentais de habitação popular. O crescimento observado em 2009 é fator que favorece grandes demandas de produtos cerâmicos e isso faz com que as empresas invistam na melhoria de seus produtos, por meio da introdução de novas tecnologias de processo e maior aproveitamento dos seus insumos (matéria-prima e energia) (COELHO, 2009).

2.6 A CERÂMICA VERMELHA

Os produtos da cerâmica vermelha caracterizam-se pela cor vermelha de seus produtos, representados por tijolos, blocos, telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais, agregados leve de argila expandida e outros.

No que se refere à matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila comum, em que a massa é tipo monocomponente - só argila -, e pode ser denominada de simples ou natural (MOTTA,2001).

A argila é um material proveniente da decomposição, durante milhões de anos, das rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestre (Figura 3.3). O mineral básico das argilas é a caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Entre os diversos tipos de argilas, destaca-se a argila vermelha que, com alto teor de ferro, resistem a temperaturas de até 1200°C. Com efeito, fundem em uma temperatura maior e podem ser utilizadas como vidrados para grês (obtido a partir de argila plástica, sedimentária e refratária em granulometria muito fina em altas temperaturas, 1150-1300°C)

Além das argilas, há massas ou pastas cerâmicas que são produzidas a partir da junção de duas ou mais argilas que, quando misturadas, adquirem característica própria. Entre essas massas cerâmicas, destaca-se a terracota ou argila vermelha - popularmente conhecida como barro. Elas apresentam grande plasticidade e em sua composição podem ser encontradas uma pluralidade de argilas, sendo produzidas sem tanta preocupação com seu estado de pureza. Quando queimadas à temperatura de, no máximo, 1200°C, adquirem colorações que vão do creme aos tons avermelhados, de acordo com o maior ou menor grau de óxidos de ferro presentes.

O estudo realizado por Chaves e Santos (2006) demonstrou que o gerenciamento dos diferentes tipos de argilas utilizados e a preparação da mistura melhoram substancialmente as características das peças após as etapas de queima e secagem.

Segundo o Relatório Final do Diagnóstico Setorial da Indústria de Cerâmica Vermelha e Olaria do Espírito Santo (Maio/2009), as argilas de queima vermelha ou argilas comuns são as que mais se destacam entre as substâncias

minerais, em função do volume de produção e do maior consumo, sendo especialmente utilizadas na produção de cerâmica vermelha e de revestimento. Por se tratar de matérias-primas de baixo valor unitário, os produtores consideram inviável o transporte a grandes distâncias, condicionando a instalação de unidades industriais cerâmicas o mais próximo possível das jazidas.

O mesmo relatório ainda nos ensina que as reservas de argila para cerâmica vermelha são de grande porte e distribuem-se por praticamente todas as regiões do país, sendo que essa matéria-prima representa entre 40 a 50% das substâncias minerais produzidas no país. De forma geral, a localização das cerâmicas é determinada por dois fatores principais, quais sejam, a proximidade das jazidas (em função do volume de matéria-prima processada e da necessidade de transporte desse grande volume e peso) e a proximidade dos mercados consumidores.

Ao lado da China, Itália, Portugal e Espanha, o Brasil é um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do mundo. A produção brasileira de blocos cerâmicos e telhas é de aproximadamente 2.500.000 peças por mês e a região sudeste detém 43,6% da produção nacional (PAVAN, 2009).

O consumo de argilas pelo setor de cerâmica vermelha é considerado grande. Em 2008, pela produção estimada das peças cerâmicas, avalia-se que 180 milhões de toneladas de argilas comuns, foram consumidas, englobando argilas quaternárias e argilas de bacias sedimentares (COELHO, 2009).

Existem vários minerais classificados como argilas, as mais importantes são a caulinita, a montmorilonita e a ilita. Do ponto de vista cerâmico, as argilas plásticas e moldáveis quando são suficientemente cominuídas e úmidas, são rígidas quando secas e vitrosas quando queimadas numa temperatura suficientemente elevada.

A indústria cerâmica é caracterizada por duas etapas distintas, quais sejam, a primária (que envolve exploração e explotação da matéria-prima - neste caso, a argila) e de transformação (para elaboração do produto final).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2011), o processo de fabricação de peças cerâmicas é caracterizado por etapas distintas:

1. Preparação da Matéria-Prima - utiliza matéria prima de origem natural, encontrados na crosta terrestre que devem ser beneficiados e classificados de acordo com sua granulometria.
2. Preparação da Massa - É preparada a partir da composição de duas ou mais matérias-primas, além de aditivos e água ou outro meio. Para a cerâmica vermelha utiliza-se apenas argila como matéria-prima, dois ou mais tipos de argilas com características diferentes podem entrar na sua composição.
3. Formação das peças -Existem diversos processos para dar forma às peças cerâmicas, e a seleção de um deles depende fundamentalmente de fatores econômicos, da geometria e das características do produto. Os métodos mais utilizados compreendem: colagem, prensagem, extrusão e torneamento.
4. Tratamento Térmico - O desenvolvimento das propriedades finais dos produtos cerâmicos depende do tratamento térmico. Esse tratamento compreende as etapas de secagem e queima. Na secagem, as peças em geral continuam a conter água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, consequentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual, as temperaturas de secagem podem variar de 50ºC a 150ºC. Na etapa denominada queima ou sinterização os produtos adquirem suas propriedades finais neste processo as temperaturas situam-se entre 800ºC a 1700ºC.

O ciclo de queima compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Portanto, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

5. Acabamento - Após o processo de queima, o material cerâmico ao ser retirado do forno é inspecionado e remetido ao consumo. O acabamento é considerado o tratamento final da peça cerâmica para torná-la utilizável em

uma finalidade específica podendo ser submetidos a polimento, corte, furação, esmaltação, decoração, entre outros.

A Figura mostra o diagrama da cadeia produtiva da indústria de cerâmica vermelha:

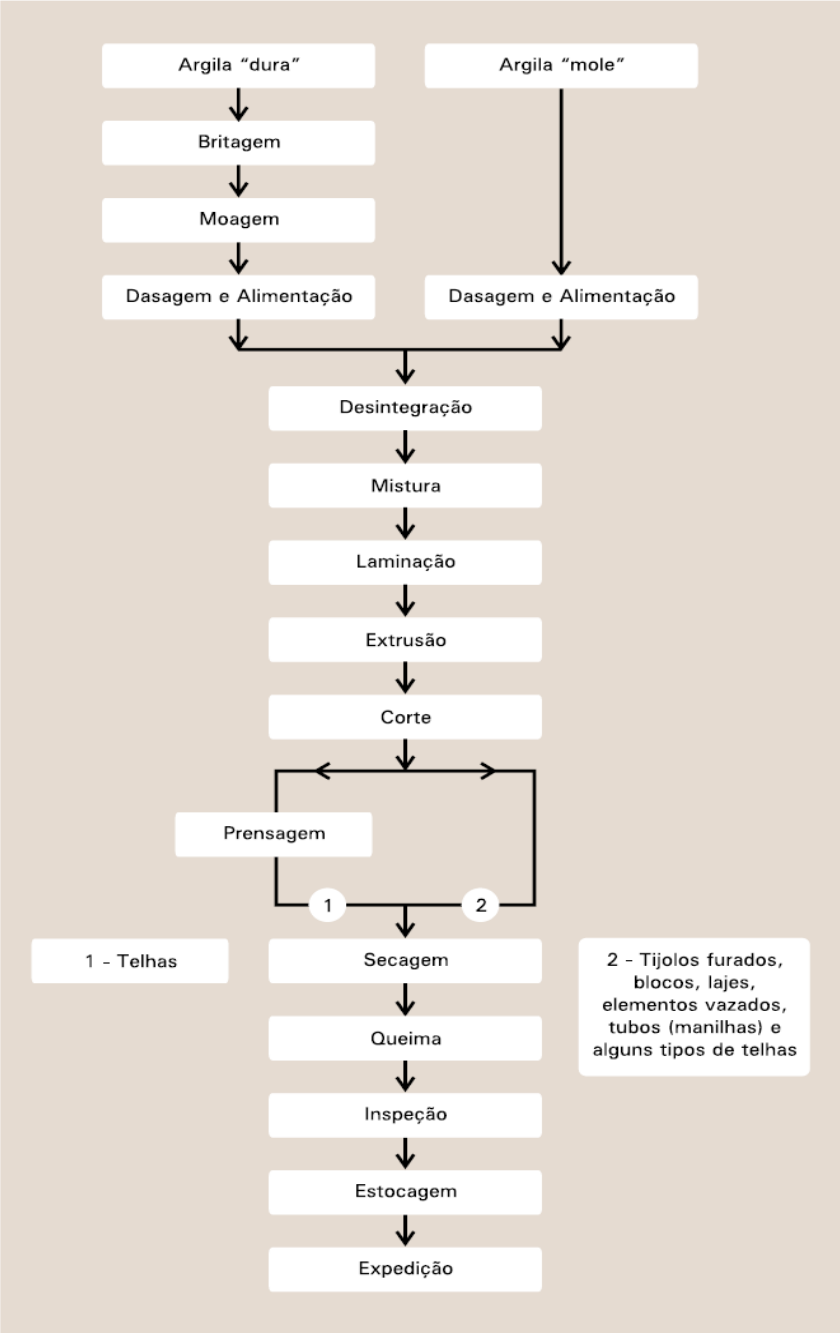


Figura 2.3 Cadeia produtiva da cerâmica vermelha
Fonte: Reproduzido de ABC. Informações técnicas: processo de fabricação – fluxogramas – fluxograma 1 – processo de fabricação decerâmica vermelha. São Paulo, 2002.16

2.7 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS UTILIZANDO CERÂMICA VERMELHA COMO MATRIZ

Os processos de incorporação de resíduos industriais de origens variadas em matriz cerâmica vermelha tem sido avaliada, assim como novas fontes de matérias primas que ao serem adicionadas as massas cerâmicas possam agregar qualidade ao produto final.

Estes resíduos vêm sendo aproveitados em misturas para fabricação de blocos cerâmicos que poderão ser utilizados na construção civil por ser um setor que demanda grande quantidade de produtos.

Caracterizar o resíduo a ser incorporado e conhecer suas propriedades tecnológicas é importante para que seja avaliada a possibilidade da adição do resíduo à massa cerâmica nas proporções ideais sem o comprometimento de suas características específicas.

Diversos são os estudos que visam a utilização de cerâmica vermelha como matriz. Os resíduos analisados para este fim são: resíduos do setor siderúrgico, resíduo de boro, resíduo de curtume, resíduos da indústria de galvanização e lodos de estação de tratamento de água entre outros. Estes trabalhos geralmente relacionam a adição destes resíduos às mudanças estruturais e físicas que possam ocorrer no produto cerâmico (Souza, 2008).

A possibilidade da incorporação de 10% em peso de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha e a influência dessa incorporação nas propriedades e na microestrutura de uma massa cerâmica argilosa utilizada para a fabricação de blocos de vedação foi pesquisada (Pinheiro 2008). Este estudo mostra que a adição de 3% do resíduo não altera as propriedades físicas e mecânicas do material, porém concentrações maiores que 5% podem causar efeito deletério na tensão de ruptura à flexão e na absorção de água.

Oliveira e Holanda (2004) verificaram que as massas cerâmicas contendo resíduo de siderurgia têm potencial para serem empregadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha para a construção civil tais como tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas.

Outro resíduo que tem despertado o interesse na incorporação a massas cerâmicas é o lodo gerado em ETA.

Oliveira et al. (2004) pesquisaram o lodo proveniente da Estação de tratamento de água de Campos de Goytacazes/RJ. Constataram pela análise por fluorescência de Raios X que o lodo é constituído basicamente por SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. A análise granulométrica resultou em uma larga distribuição de tamanho entre 1 a 425 µm. A análise de imagens por MEV mostrou partículas com uma morfologia irregular.

Megda (2005) afirma que o lodo de ETA possui características físicas e químicas semelhantes às características dos materiais utilizados na fabricação de tijolos. As grandes quantidades de lodos gerados em ETAs podem diminuir significativamente a quantidade de argila utilizada na fabricação de tijolos, aumentando a vida útil das jazidas naturais. Segundo a autora, a presença de cal no lodo pode inviabilizar sua aplicação na fabricação de tijolos, comprometendo sua qualidade pois a cal absorve água, trinca o material e dificulta a moldagem.

Na caracterização do lodo da ETA de Cenibra/MG, Wolff et al. (2005) verificaram a partir da análise conjunta dos dados que o lodo em estudo possui características semelhante à das argilas podendo vir a substituí-las nos processos de fabricação de artefatos cerâmicos.

Teixeira (2006) avaliou as características físico-químicas e mineralógicas do lodo de ETA, bem como as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova fabricados com o lodo e material cerâmico. Os resultados desta pesquisa mostram que o referido lodo pode ser incorporado à massa cerâmica usada para produzir tijolos e telhas.

A influência da adição do lodo de ETA em cerâmica vermelha também foi analisada por Margem (2006). As composições analisadas foram de 0, 5, 10, 20 e 30% em massa de lodo seco e incorporados em massa de cerâmica vermelha argilosa. Verificou-se por meio de ensaios físicos e mecânicos que os corpos de prova obtidos após temperatura de queima de 900ºC tinham sua qualidade diminuída com o aumento do teor de lodo na composição da massa cerâmica aumentando a absorção de água e reduzindo a resistência mecânica, evidenciada pela queda na Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).

Paixão et al. (2008) investigaram os efeitos da adição de um lodo de ETA nas características físicas e mecânicas de uma cerâmica preparada com massa argilosa (cerâmica vermelha). Observou-se que na temperatura de queima menores que 1000°C as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos foram afetados aumentando a absorção de água e diminuindo a resistência à flexão. Segundo os autores este fato pode ser explicado pela diferença entre o tamanho das partículas de lodo e da argila, o que ocasionou a formação de microtrincas ao redor das partículas do lodo, que pouco interagiu com a matriz argilosa.

Pinheiro et al. (2008) avaliaram em seu trabalho a possibilidade da incorporação de 10% em massa de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha e a influência dessa incorporação nas propriedades e na microestrutura de uma massa cerâmica argilosa utilizada para a fabricação de blocos de vedação. Este estudo mostra que a adição de 3% do resíduo não altera as propriedades físicas e mecânicas do material, porém concentrações maiores que 5% podem causar efeito deletério na tensão de ruptura à flexão e na absorção de água.

O teor de lodo de ETA em cerâmica vermelha foi avaliada por Couto (2011). As composições avaliadas foram 0, 10, 20 e 30% em massa de lodo seco. Verificou que o lodo de ETA pode ser reaproveitado como matéria-prima na indústria cerâmica, na fabricação de cerâmica vermelha na proporção máxima de 10% em massa de lodo.

Tartari et al. (2011) pesquisaram o lodo gerado na Estação de Tratamento de Água da unidade Tamanduá de Foz do Iguaçu, PR, que utiliza como coagulante o poli(cloreto de alumínio) (PAC) e verificaram que o lodo não pode ser usado como componente majoritário em massas cerâmicas, devido às suas características de desplastificante, o que dificulta a moldagem das peças em matriz cerâmica.

Almeida et al (2013) pesquisaram à incorporação de lodo proveniente da ETA, obtido através da utilização de dois diferentes coagulantes (PAC e sulfato de alumínio) a resíduos de tijolos de demolição. A avaliação das propriedades mecânicas das composições estudadas apontou que a incorporação do lodo que teve o PAC como coagulante ao resíduo de tijolos ocasionou um aumento da TRF, enquanto que o compósito produzido a partir de lodo que teve o sulfato de alumínio

como coagulante não altera, significativamente, a resistência do produto cerâmico. O valor da TRF do compósito com teor de 30% de lodo confere à mistura sua possível utilização para a fabricação de blocos cerâmicos.

Pesquisas desenvolvidas por Almeida et al. (2013) na avaliação das propriedades mecânicas para os diferentes teores de lodo (10, 20, 30%), quando incorporados aos resíduos de tijolos (fração de 125 μm), onde o PAC foi utilizado como coagulante, verificou-se que a TRF pode aumentar mais de quinze vezes com a inserção de 30% de lodo.

As pesquisas realizadas visando o aproveitamento do lodo gerado na estações de tratamento de água tem crescido ao longo dos anos, contudo os resultados obtidos até o presente aceitam uma substituição de aproximadamente 10%. O desenvolvimento em torno deste problema vem contribuindo com soluções para melhor disposição deste resíduo, minimizando impactos ambientais e possivelmente agregando algum valor comercial ao lodo, além da sua estabilização em um produto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O escopo deste trabalho é fundamentado na verificação do emprego do lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) gerado a partir de coagulantes distintos em matrizes cerâmicas, visando o reaproveitamento do lodo na fabricação de cerâmica vermelha.

3.1 MATÉRIAS–PRIMAS UTILIZADAS

Para a realização desta pesquisa foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Argila vermelha, material de estoque do laboratório sem origem conhecida;
- Terracota, adquirida no comércio específico;
- Lodo proveniente da ETA do Distrito de Secretário (RJ) que utiliza como coagulante o Sulfato de Alumínio (SA); e
- Lodo proveniente da ETA de Itaipava (RJ) que utilizou como coagulante o Poli(cloreto de alumínio) (PAC) em razão das fortes chuvas ocorridas em janeiro de 2011.

3.2 TRATAMENTO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os lodos com SA e com PAC foram secos ao ar livre e em seguida submetidos ao processo de cominuição, objetivando desagregar os torrões de lodo formados após a etapa de secagem.

(a) (b) (c) (d)

Figura 3.1 – O lodo com PAC ao longo do processo: (a) após a coleta na etapa de decantação, (b) após a separação da fase líquida, (c) depois de seco e (d) depois de cominuído.

Após a etapa de decantação (foto a), o lodo foi desaguado (foto b). A medida que o lodo começa a perder umidade, observou-se que a superfície encolhe, apresentando fissuras superficiais (foto c). Com a evolução da secagem, formam-se torrões que se quebram facilmente. Na última etapa, os torrões formados sofreram cominuição (foto d).

O lodo com sulfato de alumínio (SA) foi obtido após a etapa de filtração em geoforma ("*bag*") que foi projetado para oito metros cúbicos, podendo ser utilizada até a capacidade máxima, gerando uma quantidade de 9,07 kg/dia de lodo na unidade.

A Figura 3.2 abaixo mostra o lodo SA , ao longo do processo de secagem e cominuição.

(A) (B) (C)

Figura 3.2 O lodo (SA) (A)úmido, (B) seco e (C) cominuído

O lodo também apresentou fissuras superficiais após perder umidade, passando posteriormente pela etapa de cominuição.

A Figura 3.3 apresenta fotos da Argila e Terracota já cominuídas.

Figura 3.3 A argila (A) e a terracota (B) cominuídas

3.2.1 Análise granulométrica das matérias-primas

A análise granulométrica fornece a distribuição percentual, em massa, dos tamanhos dos grãos que constituem o material, ou seja, permite identificar o tamanho e a distribuição dos grãos.

Em virtude do processo de pulverização, as matérias-primas foram classificadas e quantificadas granulometricamente utilizando um *rot-up* (MARCONI), dotado de um jogo de peneiras ABNT com abertura de 150,125,90,75,53 e 45 m para as argilas e os lodos.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.3.1 Determinação do teor de umidade

O ensaio do teor de umidade foi realizado em uma estufa à 80ºC. A amostra, com massa inicial conhecida, foi levada para a estufa para perda de umidade por 24 horas e, após secagem, a massa final foi determinada até peso constante. Mediante esses valores, obteve-se através da equação 3.1, o teor de umidade presente nas matérias-primas.

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = \left(\frac{M_U - M_S}{M_U} \right) x100 \qquad (3.1)$$

Onde:

M_U - Massa de resíduo úmido (em g);

M_S - Massa de resíduo seco (em g).

3.3.2 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica das matérias-primas foi realizada empregando-se métodos físicos de Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

Um sistema de fluorescência de Raios X é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os Raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector. É um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico maior que oito, sendo também empregada em análise elementar semi-quantitativa ou quantitativa (SKOOG, 2002).

A análise química por Fluorescência de Raios X foi realizada em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X ARL QUANT'X EDXRF (Fisher Scientific) do Centro de Pesquisa Mineral - CETEM.

3.3.2.2 Análise Térmica Diferencial

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais propriedades químicas e físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no DTA ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações. Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor, que foi o utilizado. (WENDHAUSEN, 2004).

No DSC por compensação de energia, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores. Esta técnica mantém constante o calor fornecido porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. Um gráfico da energia fornecida pelos aquecedores é formado, possibilitando quantificar as transformações uma vez que a compensação de calor é proporcional à energia envolvida na reação (WENDHAUSEN, 2004).

3.3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A utilização da técnica de difração de Raios X tem como finalidade a identificação da estrutura cristalina. O equipamento de DRX é, basicamente, um tubo emissor de Raios X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de Raios X de comprimento de onda conhecido (λ) sobre uma camada fina e homogênea de pó, que gira no centro do goniômetro variando o ângulo de incidência (θ). Como consequência, o feixe se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o difratograma correspondente

As análises foram realizadas utilizando o método do pó, com radiação Kα do cobre e varredura entre os ângulos de 10 a 90° (2θ).

O equipamento utilizado foi um Difratômetro de Raios X (RIGAKU, modelo MiniFlex II), do Laboratório de Caracterização de Materiais – LACMAT – da Escola de Química/UFRJ.

3.3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A utilização desta técnica permite realizar um estudo das características superficiais e da morfologia das partículas. Quando uma radiação é empregada para iluminar um objeto, o valor limite do poder de resolução é definido pelo comprimento de onda da radiação. No microscópio eletrônico, ao invés da luz visível, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons altamente energético, permitindo, portanto, um poder de resolução bem mais elevado que na microscopia ótica.

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JSM6460LV JEOL. O microscópio possui um sistema de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) utilizado para quantificar e qualificar os elementos químicos, além de permitir o mapeamento dos mesmos em toda a área selecionada. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura/COPPE.

3.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA COM ARGILA E ENSAIO DE QUEIMA

Os corpos de prova foram preparados com as misturas das frações de argilas e lodo obtidas no processo de cominuição. O método utilizado para a determinação correta da proporção entre argila + lodo, e água foi de tentativa e erro.

Estabeleceu-se em função dos dados existente na literatura que as quantidades a serem utilizadas de lodo seriam de 10%, 20% e 30% em relação à massa total dos corpos conformados com argila e lodo. Entretanto não foi possível conformar os corpos de prova com teor de lodo de 30%. Cada corpo de prova foi preparado com massa total de 20g.

Ilustrativamente, é possível seguir o diagrama de blocos da preparação dos corpos de prova cerâmicos na Figura 3.2 abaixo:

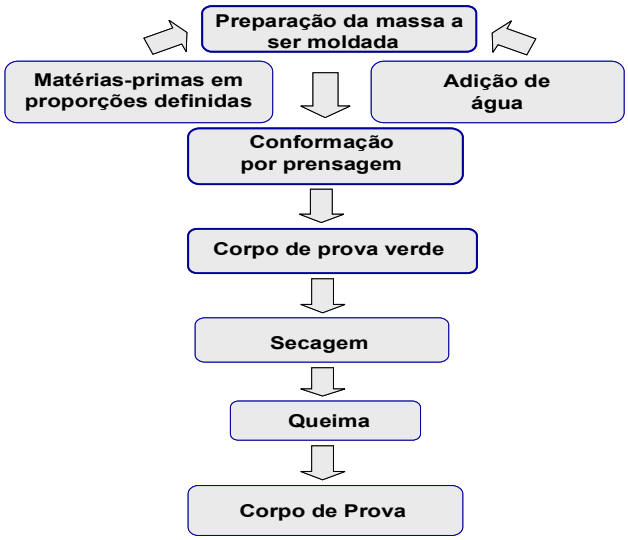


Figura 3.4 – Diagrama das etapas de preparação dos corpos de prova cerâmicos.

Deste modo, foram preparadas as seguintes misturas:

- Argila 100% (A)
- Argila 90% e lodo (SA) 10% (AL1)
- Argila 80% e lodo (SA) 20% (AL2)
- Argila 90% e lodo (PAC) 10% (AP1)
- Argila 80% e lodo (PAC) 20% (AP2)
- Terracota 100% (T)
- Terracota 90% e lodo 10% (TL1)
- Terracota 80% e lodo 20% (TL2)
- Terracota 90% e lodo (PAC) 10% (TP1)
- Terracota 80% e lodo (PAC) 20% (TP2)

Para cada composição do corpo de prova, foram confeccionadas 7 peças de mesma composição para serem queimadas nas temperaturas de 900ºC, 1000ºC e 1200ºC, totalizando 210 peças. Ressalte-se que não foram computadasas peças produzidas com 30% de lodo.

As misturas preparadas formaram massas cerâmicas que foram conformadas através de compactação (prensagem) em uma matriz retangular de

aço inox, com medidas de 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e 5 mm de espessura (Figura 3.3), sob uma pressão de 200 kgf/cm^2 conforme aplicado no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (SANTOS, 1989), conferindo uma maior estabilidade dimensional da peça cerâmica.

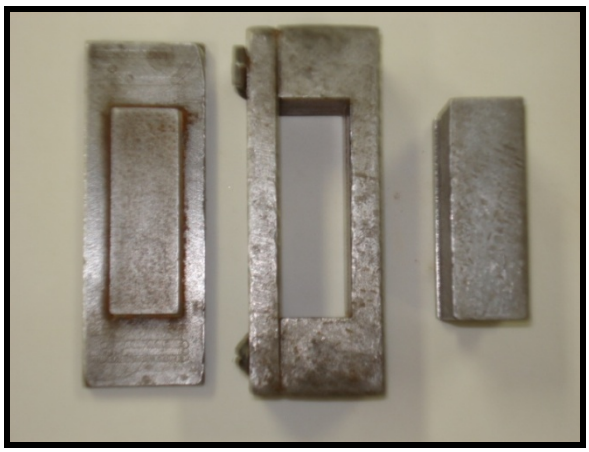


Figura 3.5 – Matriz retangular de aço inox utilizada na compactação dos corpos de prova. Elaboração própria.

Para a aplicação da pressão de 200 kgf/cm^2 necessária para a conformação das peças, foi utilizada uma prensa pertencente ao Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química aplicada sobre a matriz de aço inox. A Figura 3.4 representa ilustrações dessa prensa.

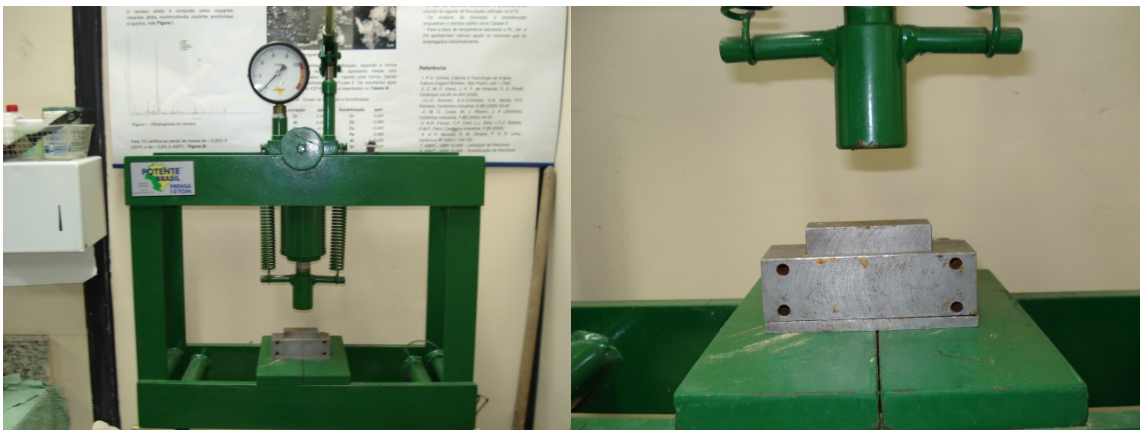


Figura 3.6 - Prensa utilizada na conformação dos corpos de prova

Os corpos de prova recém-preparados foram colocados para secar em estufa à temperatura de 40±5ºC por 24 horas, para perda de umidade. Para cada condição foram preparados 21 corpos de prova, 7 para cada temperatura estudada, perfazendo um total de 210 corpos de prova.

As dimensões (L_I, C_I e E_I – Largura, Comprimento e Espessura Iniciais) dos corpos de prova secos a 40ºC (corpo verde) e após a queima foram determinadas através de um paquímetro digital em pontos específicos, conforme apresentado na Figura 3.4.

Em seguida, os corpos de prova foram colocados dentro do forno elétrico (Formaço Equipamentos Térmicos) para serem calcinados nas temperaturas previamente determinadas de 900, 1000 e 1200ºC durante o período de 2 horas. Após o resfriamento dos corpos de prova, decorrente de convecção natural, foi feita pesagem (M_F – Massa Final após a queima) e medição dos mesmos (L_F, C_F e E_F – Largura, Comprimento e Espessura Finais após a queima) seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente.

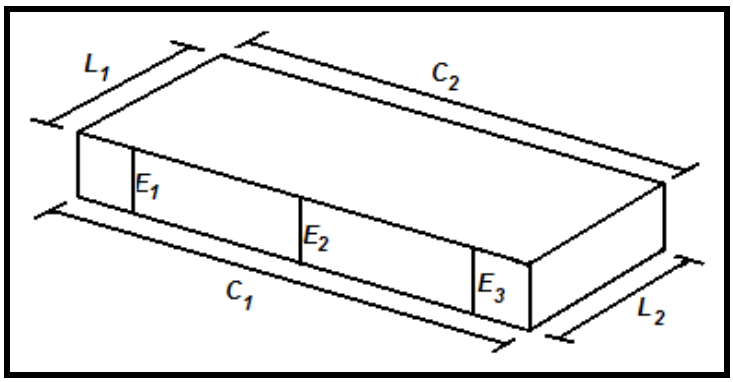


Figura 3.7 – Pontos estabelecidos para a determinação das medidas.

Com base nos valores obtidos foi possível determinar a Retração Linear (RL), a Absorção de Água (AA), a Porosidade Aparente (PA), a Densidade (D) e a Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) dos corpos de prova.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS

Durante o processo de fabricação de cerâmica, especificamente em sua queima, reações termicamente ativas se processam no interior da massa cerâmica, promovendo a formação das fases determinantes para as características físicas e mecânicas na fase final do processo (DUTRA e PONTES, 2002).

Segundo Souza Santos (1989), com base nos valores numéricos determinados para as características cerâmicas de Retração Linear, Porosidade Aparente, Absorção de Água e Tensão de Ruptura à Flexão, pode-se avaliar as propriedades do novo material cerâmico obtido.

3.5.1 - Avaliação da Retração Linear (RL)

De acordo com Souza Santos (1989), a RL pós-queima de uma peça cerâmica é determinada a partir da equação 3.2.

$$\textbf{RL (\%)} = \left(\frac{C_I - C_F}{C_I}\right) x100 \qquad (3.2)$$

Onde:

C_I - Comprimento inicial do corpo de prova (em cm);

C_F - Comprimento final do corpo de prova, depois de calcinado (em cm).

A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima. O volume da peça prensada seca é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa.

O aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o “escorrimento” do vitrificado para dentro dos espaços

vazios entre as partículas que ainda não se fundiram, resultando em uma diminuição do volume de poros e na retração linear.

Apesar de o ensaio de RL para classificação cerâmica não ser um parâmetro normatizado pela ABNT, é um importante parâmetro industrial. Quando a cerâmica apresenta-se porosa ela é caracterizada por baixa RL, na ordem de 3%, o semi-poroso é caracterizado por uma RL de 4-6% e o gresificado por uma RL de 8% (BORLINI, 2002).

3.5.2 Ensaio de Absorção de Água (AA)

A Absorção de Água (AA) é definida como o ganho percentual de massa que tem o corpo de prova quando absorve o máximo de água. Sua determinação é feita medindo-se o peso do corpo de prova seco e em seguida mergulhando-o em água por 24 horas, período no qual a água inunda os poros abertos. Após este período, a amostra é suspensa e a água que escorre em sua superfície é ligeiramente seca. O percentual de água absorvida é determinado através da equação 3.3, obtida conforme Souza Santos (1989):

$$\textbf{AA (\%)} = \left(\frac{P_U - P_A}{P_A}\right) x100 \qquad (3.3)$$

Onde:

P_U - Massa do corpo de prova úmido (em g);

P_A - Massa do corpo de prova seco (em g).

A absorção de água do material cerâmico é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material.

A absorção de água é um fator chave no efeito da durabilidade do tijolo. A menor infiltração de água nos mesmos determina maior durabilidade e resistência ao

ambiente natural ao qual o material é exposto. Assim, a estrutura interna do tijolo precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água.

3.5.3 Ensaio de Porosidade Aparente (PA)

A Porosidade Aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente no corpo de prova. Sua medição é feita pelo método gravimétrico, segundo a equação 3.4, obtida de Souza Santos (1989):

$$\textbf{PA (\%)} = \left(\frac{P_U - P_A}{P_U - P_I}\right) x100 \qquad (3.4)$$

Onde:

P_U - Massa do corpo de prova úmido (em g);

P_A - Massa do corpo de prova seco (em g);

P_I - Massa do corpo de prova imerso em água (em g).

A porosidade final do produto é influenciada pela porosidade inicial do material recém-formado, chamado de corpo verde, seco, da formação da fase líquida na queima e do rearranjo das fases cristalinas. O aumento da porosidade aumenta a fragilidade dos materiais, diminuindo a sua resistência mecânica, por potencializar o surgimento de falhas no material. Uma propriedade bastante relacionada com a porosidade é a absorção de água.

3.5.4 Densidade (D)

A Densidade (D) do corpo de prova foi determinada utilizando a equação 3.5 ensinada por Souza Santos (1989):

$$\textbf{D (g/cm}^3\textbf{)} = \frac{PA}{AA} \qquad (3.5)$$

Onde:

PA- Porosidade aparente do corpo de prova (em %);

AA- Absorção de água do corpo de prova (em %).

O aumento da densidade durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que, ao se deformarem, passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles.

3.5.5 Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A Tensão de Ruptura à Flexão do corpo de prova indica a sua capacidade de suportar esforços exercidos por cargas que possam levar a rupturas, esmagamento ou quebras, sendo obtida por meio de ensaio experimental e calculada através da equação 3.6, obtida de Souza Santos (1989):

$$\textbf{TRF (kgf/cm}^2\textbf{)} = \frac{3.P.b}{2.L.E^2} \qquad (3.6)$$

Onde:

P- Carga atingida no momento da ruptura (em kgf);

b - Distância entre os apoios do corpo de prova (em cm);

L - Largura do corpo de prova (em cm);

E - Espessura do corpo de prova (em cm).

Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura máxima (ideal), ocorre modificação das fases cristalinas da argila. Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e, com isso, a formação de nova fase cristalina e fusões parciais (fase líquida) e a consolidação do material através da formação de uma estrutura que, em processo de resfriamento, se torna rígido e com mais resistência que o material seco.

Para a obtenção dos valores de TRF dos corpos de prova preparados, utilizou-se uma máquina de ensaio universal, modelo DL-2000, da EMIC, localizada no Laboratório de Resíduos Sólidos do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química, que está ilustrada na Figura 3.6

Figura 3.8 – Máquina de ensaio universal DL-2000 da EMIC

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

4.1.1 Análise granulométrica

A caracterização preliminar das matérias-primas teve início com a análise granulométrica dos materiais utilizados nessa pesquisa. Para as argilas e os lodos após as etapas de secagem e cominuição, a distribuição granulométrica encontrada é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 : Distribuição granulométrica da argila, do lodo da ETA

Peneira (abertura) (m)	***Diâmetro(mm)***	***% acumulado argila***	***% acumulado terracota***	***% acumulado lodo (SA)***
149	0,149	21	60	80
125	0,125	24	72	82
88	0,088	31	86	87
74	0,074	66	96	94
53	0,053	89	98	97
45	0,045	96	99	98
fundo	<0,045	100,00	100,00	100,00

Pelos dados da Tabela 4.1 é possível verificar que a maior parte das partículas da amostra de argila se encontra na faixa granulométrica compreendida entre 88-74 m. Também se verifica que o lodo SA depois de seco e cominuído apresenta a distribuição semelhante à terracota, tendo a maior parte de suas partículas com diâmetro maior que 149 m.

Considerando que os corpos de prova poderiam sofrer com a diferença de granulometria utilizada e que inseriríamos mais um parâmetro desconhecido no

trabalho, a análise cumpriu o objetivo de separar as frações granulométricas mais que de analisar o estado das matérias-primas utilizadas.

Dessa forma, optou-se pelo uso de uma única faixa granulométrica (entre 88 e 74 m) para a confecção dos corpos de prova. Com efeito, os grãos do mesmo tamanho favorecem o empacotamento das partículas das misturas na etapa de prensagem.

4.1.2 Caracterização elementar

4.1.2.1 Determinação do teor de umidade

A Tabela 4.2 mostra o teor de umidade das argilas e, dos lodos de ETA.

Tabela 4.2 - Teor de Umidade das matérias-primas

Matérias-primas	***% Umidade***
Argila	0,8
Terracota	25,4
Lodo SA	51,2
Lodo PAC	88,0

Os resultados indicam que a argila apresenta um baixo teor de umidade, pelo fato de já se encontrar seca e pulverizada. A Terracota exibe um teor de umidade intermediário, em função da presença do plastificante. Em contrapartida, tanto os lodos com SA e PAC quanto a terracota foram obtidos “in natura”, apresentando alto grau de umidade. Considerando os dados obtidos, a terracota e os lodos foram submetidos à secagem em temperatura ambiente por 5 dias e 24 horas em estufa a 60ºC.

4.1.2.2 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica das matérias-primas foi realizada empregando as técnicas de Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.1.2.2.1 Análise por Fluorescência de Raios X

A composição química das matérias-primas utilizadas está apresentada na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 - Composição química elementar das matérias-primas (FRX)

Determinações	***Argila (% em massa)***	***Terracota (% em massa)***	***Lodo SA (%massa)***	***Lodo PAC (%massa)***
SiO_2	62,8	63,9	33,6	50,8
Al_2O_3	24,8	25,1	43,3	32,6
CaO		0,0	0,2	0,3
Fe_2O_3	6,8	6,2	18,8	11,5
K_2O	3,5	2,7	0,9	1,6
MgO	1,1	1,1	-	1,2
TiO_2	0,7	1,0	0,7	1,5
SO_3	-	-	2,0	-
P_2O_5	-	-	-	0,0

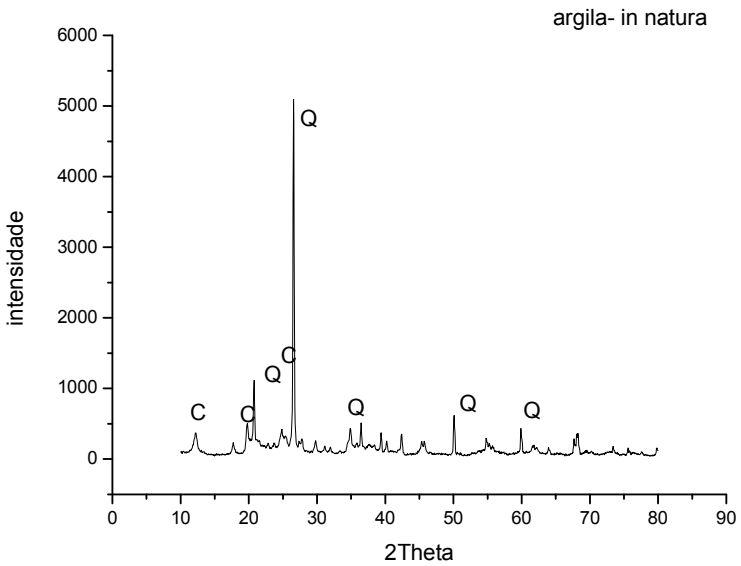
Os dados da Tabela 4.3 mostram que tanto a argila quanto a terracota utilizadas apresentam composição química semelhante, com o elevado teor de sílica e alumina característico de argilominerais. O lodo de ETA apresenta em sua composição valores significativos de alumínio e ferro, proveniente do coagulante utilizado no tratamento da água bruta (sulfato de alumínio ferroso e poli (cloreto de

alumínio)) e sílica, que apresenta relações diretas com as características naturais dos particulados oriundas da água que chega à ETA.

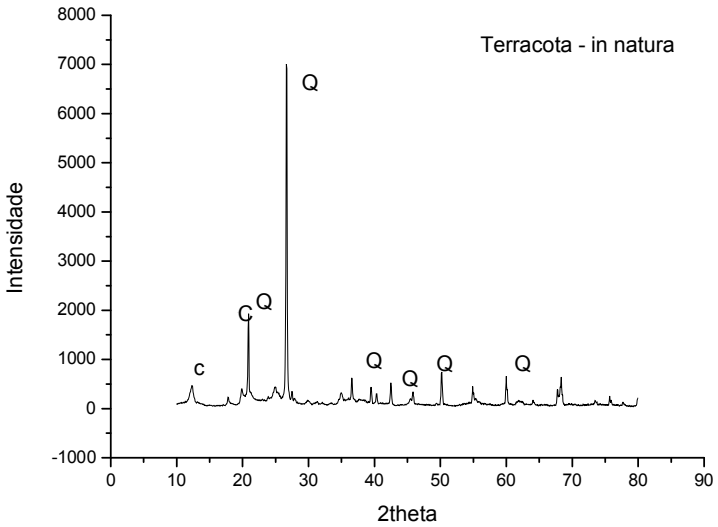
4.1.2.2.2 Análise por Difração de Raios X

Para os difratogramas a seguir, faz-se a utilização das seguintes indicações: Q – quartzo, C – caulinita ou cristobalita, dependendo do contexto, G – gibsita, H – hematita e M – mulita.

As argilas apresentaram os difratogramas descritos nas Figuras 4.1 (A) e (B).



(A)

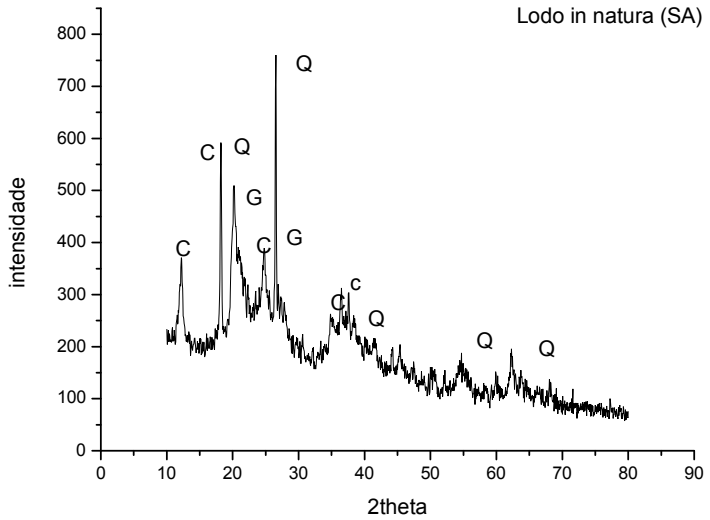


(B)

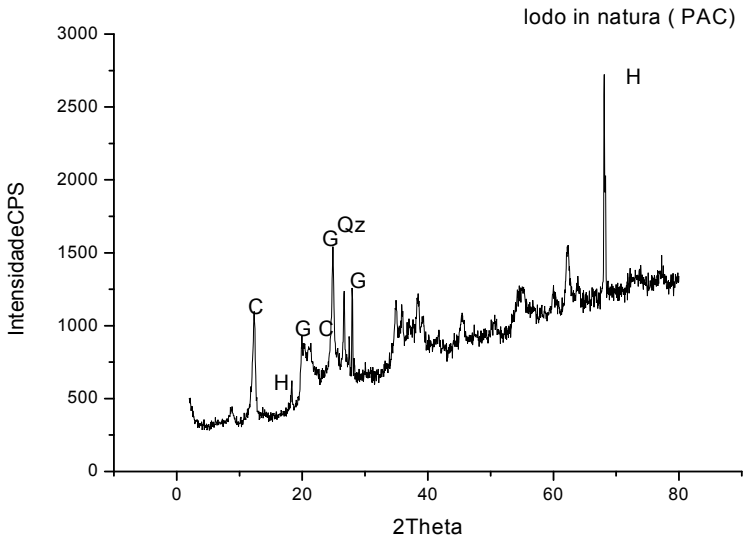
Figura 4.1 – Difratograma das Argilas: (a) argila (B) terracota

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.1 (A e B) foi possível identificar em ambas as argilas Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) – JCPDS 29-1488 e Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045; minerais característicos das argilas empregadas na indústria de cerâmica vermelha.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas do lodos utilizados nesse trabalho, como se segue:



(A)



(B)

Figura 4.2 – Difratograma do lodo de ETA (A) com (SA) (B) com (PAC)

Para o lodo (SA), as fases minerais identificadas foram: Quartzo (SiO_2) JCPDS 46-1045, Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) JCPDS 29-1488 e Gibsita $AL(OH)_3$

JCPDS 33-0018 (A). Para o lodo (PAC), além dessas fases identificou-se também a hematita (Fe_2O_3) JCPDS 33-0018 (B).

A presença destes elementos é justificada pela própria composição da água, a qual contém materiais em suspensão, tais como areia e materiais argilosos. O quartzo e a caulinita podem favorecer o processo de conformação pelo aumento da plasticidade, mas o excesso de gibsita pode acarretar na quebra da peça durante a secagem, pois tem grande capacidade de retenção de água, causando com isso o aparecimento de micro trincas no corpo verde.

4.1.2.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural da argila está ilustrada na Figura 4.3.

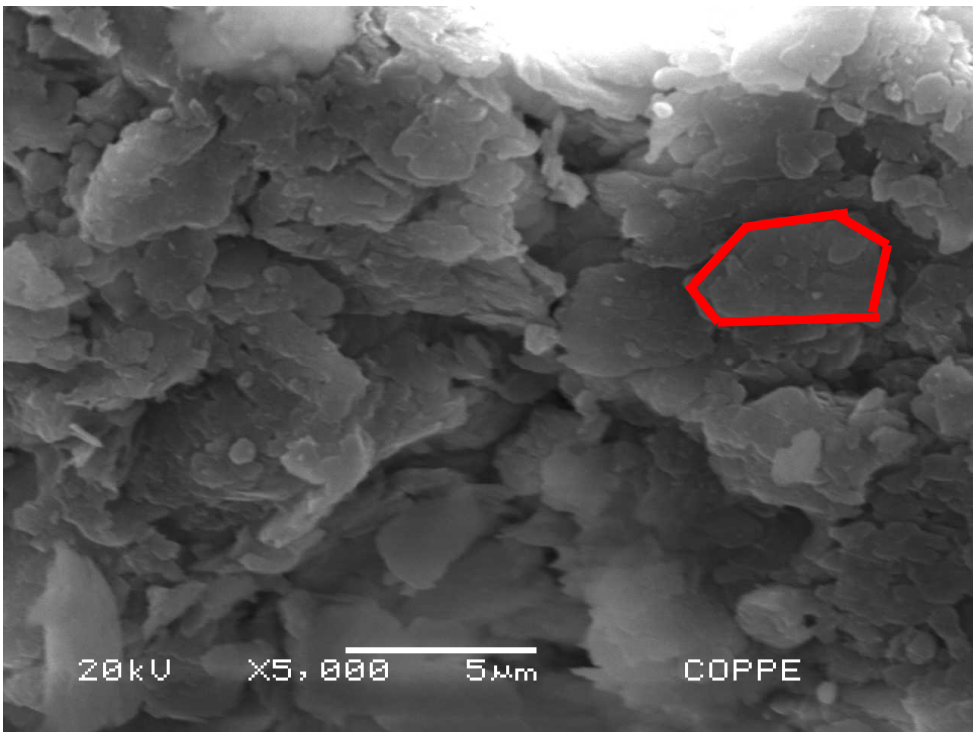


Figura 4.3 Fotomicrografia da argila - 5000X

De acordo com a Figura 4.3, pode-se observar que a argila possui características de um material denso, heterogêneo e de formato irregular. Observa-se os cristais pseudo hexagonais da caulinita (Souza Santos, 1989).

A análise microestrutural da terracota está ilustrada na Figura 4.4.

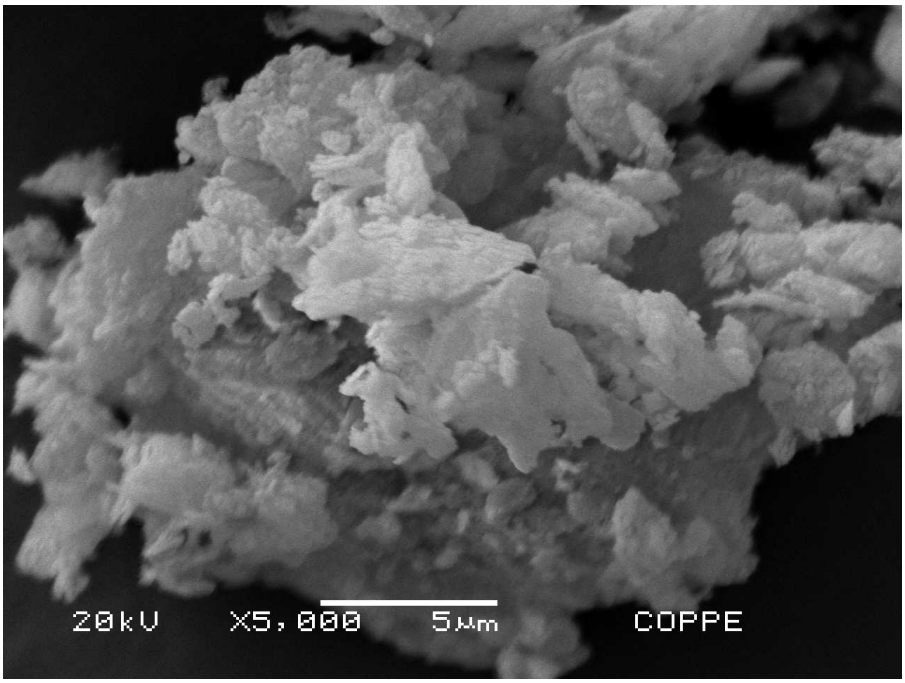


Figura 4.4 Fotomicrografia da terracota 5 000 X

De acordo com a Figura 4.4, pode-se observar que a terracota possui características de um material denso, heterogêneo e de formato irregular.

A fotomicrografia do lodo SA pode ser vista na Figura 4.5.

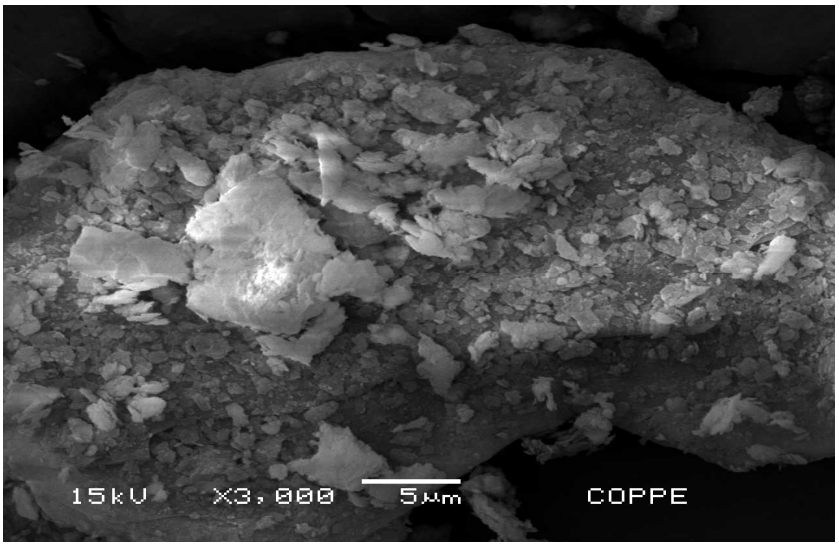


Figura 4.5 – Fotomicrografia do lodo SA – 3000x.

Na fotomicrografia é possível observar uma superfície bastante homogênea de aspecto denso.

A fotomicrografia do lodo PAC pode ser visto na Figura 4.6

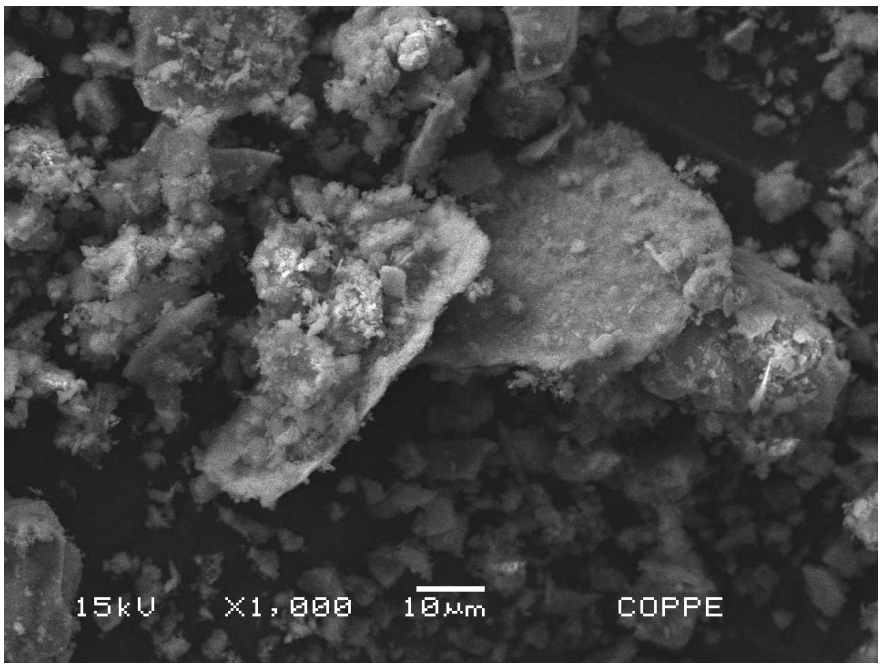


Figura 4.6 – Fotomicrografia do lodo (PAC) – 1000x.

Pode-se observar na Figura 4.6 que o lodo apresenta-se heterogêneo e de formato irregular, o que estruturalmente poderia causar diminuição da coesão nos corpos de prova.

4.1.2.2.4 Análise Térmica

As condições para realização da análise térmica das matérias-primas envolvem atmosfera de ar e temperatura máxima de aquecimento de 1000ºC. Na Figura 4.7 verifica-se a análise termogravimétrica para a amostra de terracota.

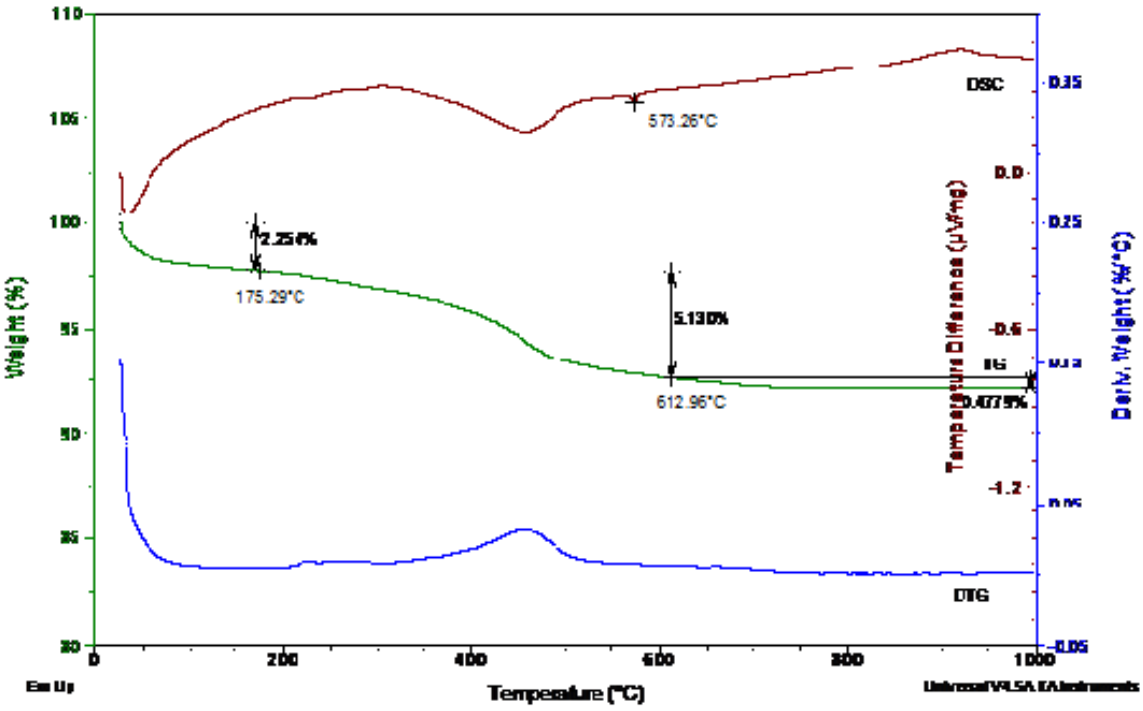


Figura 4.7 - Análise termogravimétrica terracota

A Figura 4.7 apresenta as curvas DSC, TG e DTG da amostra de terracota. É possível observar uma perda de massa inicial até aproximadamente 175,3°C na curva TG, devido a água livre e água adsorvida na argila. Entre 175,3 e 613,0°C observa-se uma perda de massa devido a matéria orgânica presente e a desidroxilação da caulinita (**$Si_2Al_2O_5(OH)_4$**) formando metacaulinita (2[$Si_2Al_2O_7$]). Após 613,0°C a perda de massa na curva TG, de aproximadamente 0,5%, possivelmente ocorre devido a um percentual de calcário e outros elementos presentes.

Na curva DSC em 573,3°C é possível observar um pico endotérmico devido a transformação cristalina de quartzo α em quartzo β presente na amostra.

A Figura 4.8 ilustra a termogravimétrica do lodo de ETA (SA).

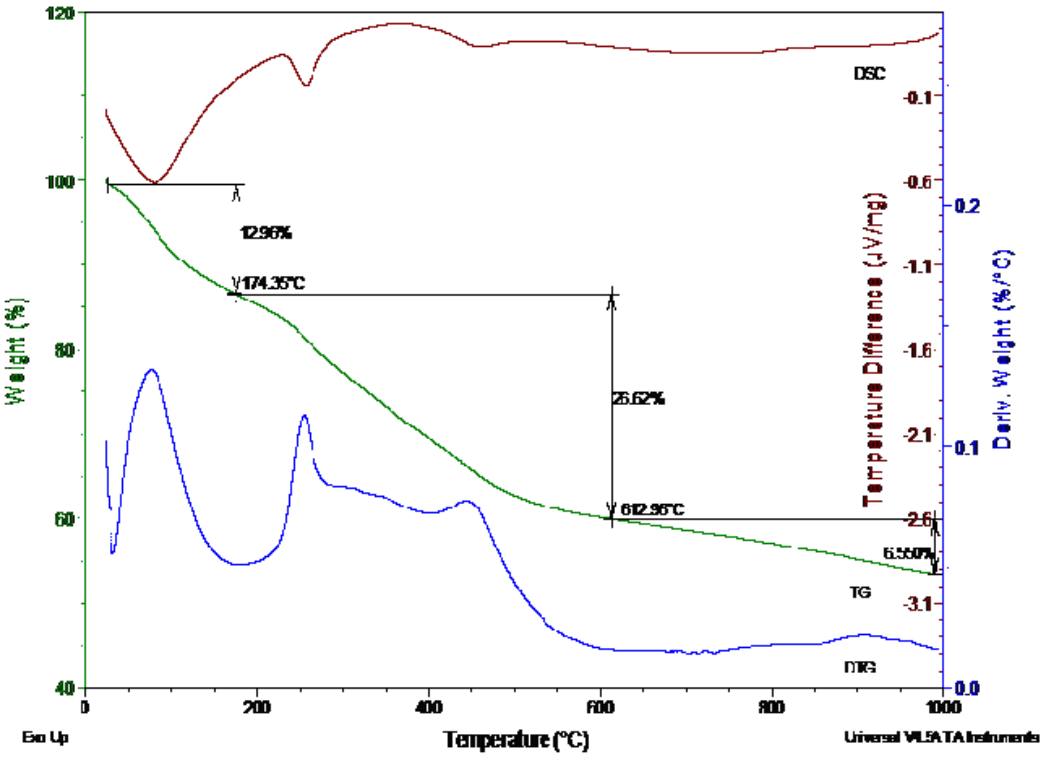


Figura 4.8 - Análise termogravimétrica do lodo de ETA (SA).

A Figura 4.8 mostra as análises TG/DTG e DSC para o lodo SA utilizado no estudo. Até a temperatura de 174,4°C na curva TG, observa-se que ocorre uma perda de massa de aproximadamente 13,0% devido a água livre e adsorvida no lodo. Entre as temperaturas de 174,4 e 613,0°C é possível observar na curva DTG uma sobreposição de picos que correspondem a fenômenos distintos: inicialmente ocorre perda de massa devido à queima de material orgânico presente e, em seguida, ocorre desidroxilação de caulinita, formando-se metacaulinita. Também há neste momento a decomposição de gibsita (forma mineral do $Al(OH)_3$), que se forma na etapa de tratamento de águas devido a adição de agente coagulante contendo alumínio. A gibsita se decompõe entre aproximadamente 200 e 400°C ocasionando o pico endotérmico visto na curva DSC. Outros possíveis hidróxidos presentes também sofrem desidroxilação nesta faixa, como o hidróxido de magnésio.

Após a temperatura de 613,0°C é possível observar uma perda de massa na curva TG de 6,6% que se deve a presença de carbonato de cálcio na amostra e outros materiais que também se decompõem nessa faixa de temperatura e t, possivelmente, a presença de sulfato de alumínio na amostra. O sulfafto de alumínio

usado como agente coagulante no tratamento de água se decompõe a aproximadamente 770°C.

A Figura 4.9 ilustra a termogravimétrica do lodo de ETA (PAC).

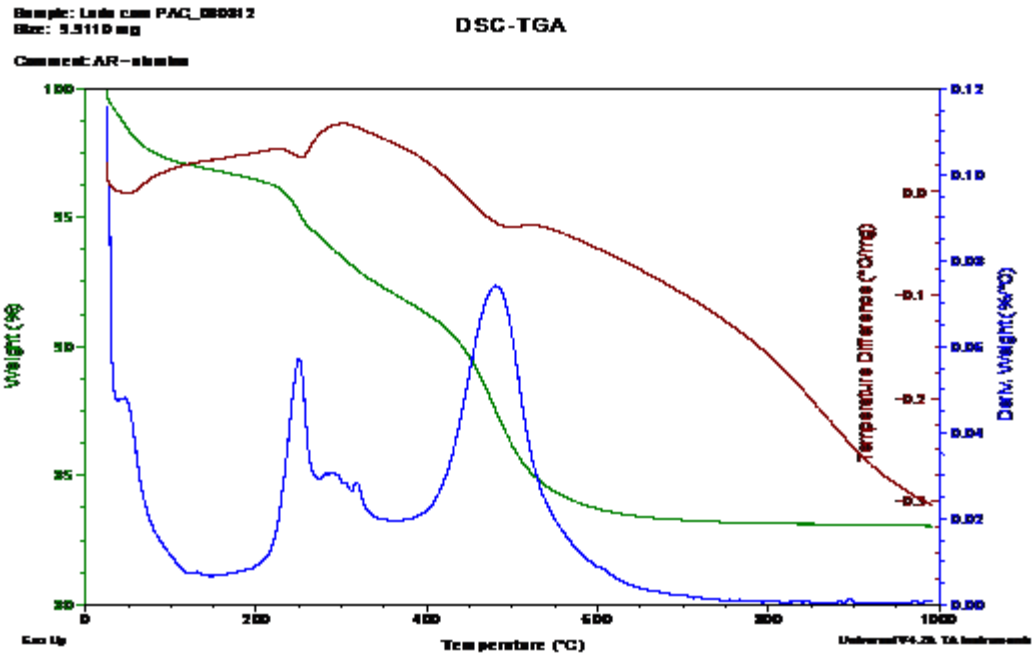


Figura 4.9 - Análise termogravimétrica do lodo de ETA (PAC).

Através da análise do gráfico da Figura 4.9, verifica-se que a perda de massa total do lodo é da ordem de aproximadamente 17,5%. No período inicial observa-se uma perda de massa, que pode ser atribuída à combustão do polímero (Di Bernardo, 2003), utilizado no processo de tratamento da água nas fases de adensamento e desaguamento. Pode ser visto, até a temperatura de 250°C, um evento endotérmico que está relacionado à perda de água intermelar e a desidratação da gibbsita. Em torno de 400°C a 550°C, verifica-se uma perda de massa que pode estar relacionada à água de constituição e à desidroxilação da caulinita.

4.2 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS APÓS A QUEIMA

Os corpos de prova cerâmicos foram submetidos à avaliação das propriedades físicas e mecânicas após o ensaio de queima. Esta avaliação constitui-se de ensaios de retração linear, absorção de água, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão.

A avaliação desses parâmetros é importante para estudar os efeitos da adição do lodo na matriz cerâmica e o quanto isso afeta estruturalmente a resistência do material formado.

A caracterização mineralógica após a queima foi feita por análises de Difração de Raios X (DRX) para identificação do composto formado e a morfologia da amostra por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Foram definidas dez composições para a confecção dos corpos de prova e identificados com as letras **A** (100% argila**), AL1** (90% argila + 10% de lodo (SA)), **AL2** (80% argila + 20% de lodo (SA)), **AP1** (90% argila + 10% de lodo (PAC)), **AP2** (80% argila + 20% de lodo(PAC)), **T** (100% terracota**), TL1** (90% terracota + 10% de lodo (SA)), T**L2** (80% terracota + 20% de lodo (SA)), **TP1** (90% terracota + 10% de lodo (PAC)), **TP2** (80% terracota + 20% de lodo (PAC)). Para cada composição do corpo de prova, foram confeccionadas 7 peças de mesma composição para serem queimadas nas temperaturas de 900ºC, 1000ºC e 1200ºC, totalizando 210 peças.

4.2.1 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova cerâmicos

As variações de comportamento das diferentes composições no que tange às propriedades físico-mecânicas como retração linear (RL), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade (D) e tensão de ruptura à flexão (TRF) são apresentadas, a seguir, gráficos em função da temperatura de queima das diferentes argilas utilizadas bem como para os lodos gerados a partir de diferentes coagulantes, sulfato de alumínio e poli (cloreto de alumínio). A discussão destes resultados são apresentados nos itens seguintes.

Os corpos de prova produzidos estão registrados abaixo, cabendo ressaltar a mais evidente característica, que é a diferença de cor ocasionada pela

temperatura, em que os corpos queimados a 1200ºC são os mais escuros e os queimados a 900ºC são mais claros.

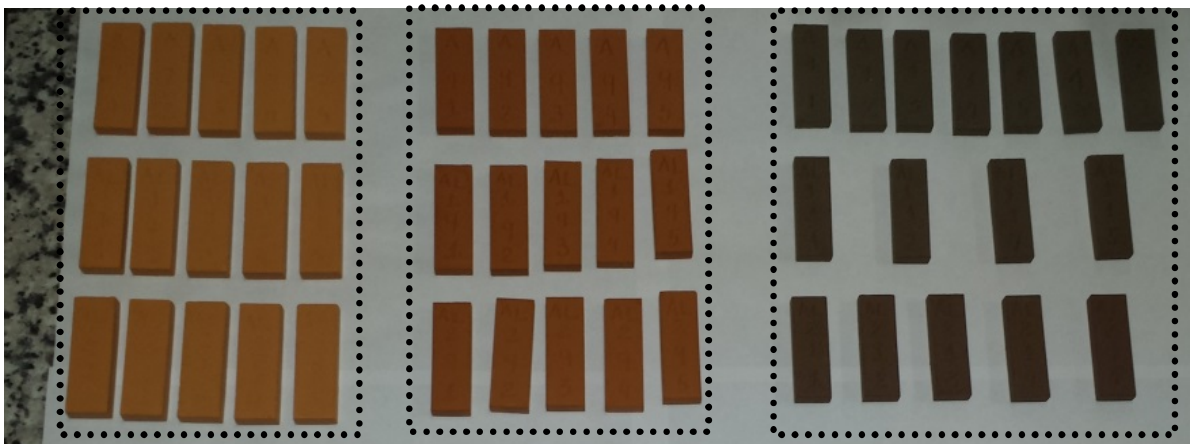


Figura 4.10 Corpos de provas produzidos depois da queima a 900, 1000 e 1200ºC, respectivamente.

É apresentado abaixo compilação de todos os parâmetros físico-mecânicos ensaiados (Tabela 4.4) e os seus respectivos desvios-padrão (Tabela 4.5):

Tabela 4.4 - Valores médios dos testes físicos-mecânicos

Temperatura de queima	Parâmetros	A	AL1	AL2	AP1	AP2	T	TL1	TL2	TP1	TP2
900°C	RT(%)	1,80	1,54	1,06	1,77	1,80	0,41	0,58	0,64	0,52	0,70
	AA(%)	17,22	19,82	25,51	19,69	21,18	16,74	20,38	25,32	18,94	20,30
	PA(%)	31,77	33,85	39,45	34,92	36,63	31,18	35,50	39,74	34,11	35.73
	D(g/cm^3)	1,84	1,71	1,55	1,77	1,73	1,86,	1,74	1,57	1,80	1.76
	TRF(MPa)	11,97	8,34	5,32	7,53	7,55	7,93	5,93	4,47	5,50	5,80
1000°C	RT(%)	5,64	5,43	5,04	6,86	6,63	3,79	3,55	3,50	5,25	5,20
	AA(%)	9,14	11,13	16,57	10,68	12,46	10,53	13,05	17,59	11,56	12,46
	PA(%)	19,37	21,70	29,47	22,27	25,08	21,73	24,59	30,60	23,56	25,12
	D(g/cm^3)	2,12	1,95	1,78	2,09	2.02	2,06	1,88	1,74	2,04	2,02
	TRF(MPa)	22,99	15,53	8,43	20,21	15,80	13,99	9,38	6,20	15,42	14,89
	RT(%)	8,84	9,35	10,33	9,80	10,46	9,74	7,10	9,14	9,40	10,04
	AA(%)	0,25	0,89	3,79	0,50	0,41	1,02	2,75	6,40	1,66	2,36

1200°C	**PA(%)**	0,59	2,00	8,20	1,16	0,98	2,48	6,21	13,54	4,05	5.67
	D(g/cm^3)	2,36	2,26	2,16	2,33	2,39	2,43	2,26	2,12	2,44	2,41
	TRF(MPa)	46,10	38,16	28,51	38,10	45,40	35,12	27,69	20,39	35,67	36,50

Tabela 4.5 - Valores de Desvio-Padrão dos testes físicos-mecânicos

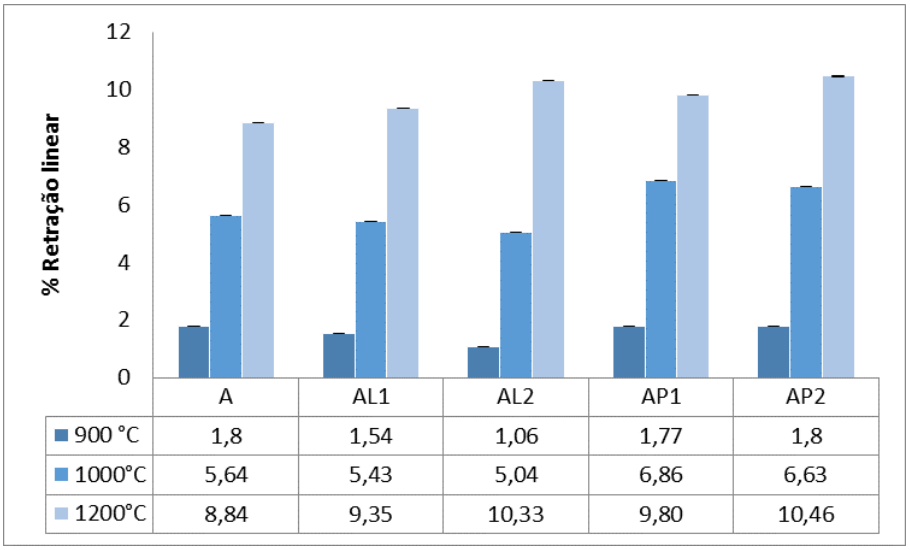
		Desvio-Padrão									
Temperatura de queima	**Parâmetros**	**A**	**AL1**	**AL2**	**AP1**	**AP2**	**T**	**TL1**	**TL2**	**TP1**	**TP2**
900°C	**RL**	0,16%	0,24%	0,14%	0,15%	0,25%	0,06%	0,12%	0,13%	0,06%	0,06%
	AA	0,46%	0,63%	0,50%	0,39%	0,24%	0,38%	0,21%	0,29%	0,38%	0,23%
	PA	0,61%	1,02%	0,50%	0,45%	0,32%	0,53%	0,31%	0,32%	0,56%	0,32%
	D(g/cm^3)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
	TRF(MPa)	0,95	0,28	0,38	0,63	0,50	0,44	0,40	0,24	0,41	0,73
	RL	0,10%	0,14%	0,29%	0,08%	0,15%	0,05%	0,09%	0,13%	0,08%	0,09%
	AA	0,46%	0,63%	0,50%	0,39%	0,24%	0,30%	0,50%	0,63%	0,34%	0,15%

1000°C	**PA**	0,61%	1,02%	0,50%	0,45%	0,32%	0,50%	0,75%	0,81%	0,55%	0,27%
	D(g/cm^3)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
	TRF(MPa)	0,95	0,28	0,38	0,63	0,50	1,15	0,37	0,27	2,09	4,08
	RL	0,42%	0,06%	0,27%	0,13%	0,22%	0,05%	0,06%	0,26%	0,06%	0,17%
	AA	0,23%	0,23%	0,26%	0,08%	0,27%	0,22%	0,15%	0,28%	0,07%	0,60%
1200°C	**PA**	0,54%	0,53%	0,53%	0,19%	0,63%	0,53%	0,34%	0,51%	0,18%	1,38%
	D(g/cm^3)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03
	TRF(MPa)	4,38	5,58	4,34	10,47	6,60	3,29	1,75	1,06	2,83	4,05

Agora, de forma detalhada e particionada seguem os detalhes de cada um dos testes acima, com os resultados da tabela 4.4 expresso em barras e os desvios-padrão da tabela 4.5 como linha de erro.

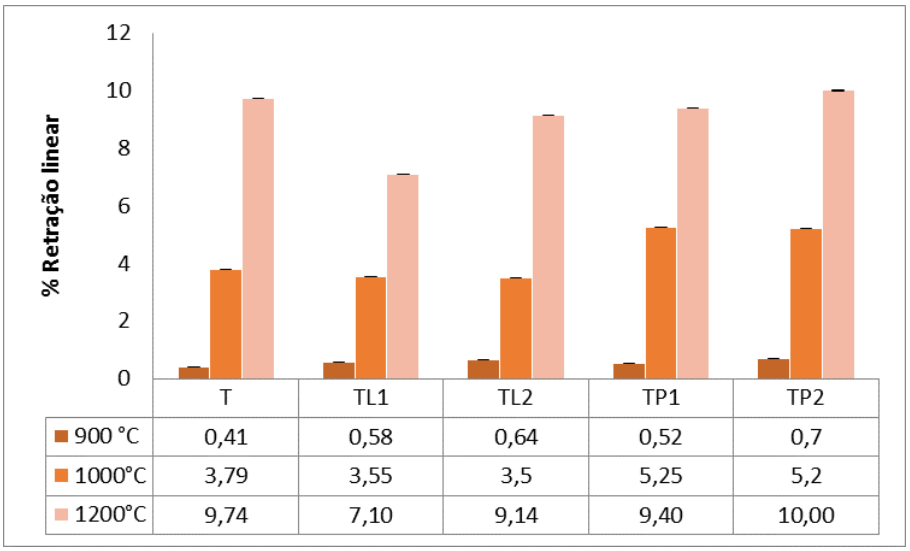
4.2.1.1 Retração Linear (RL)

A Figura 4.11 (A) e (B) apresenta e retração línea dos corpos de prova.



	A	AL1	AL2	AP1	AP2
900 °C	1,8	1,54	1,06	1,77	1,8
1000°C	5,64	5,43	5,04	6,86	6,63
1200°C	8,84	9,35	10,33	9,80	10,46

(A)



	T	TL1	TL2	TP1	TP2
900 °C	0,41	0,58	0,64	0,52	0,7
1000°C	3,79	3,55	3,5	5,25	5,2
1200°C	9,74	7,10	9,14	9,40	10,00

(B)

Figura 4.11 – Gráfico de Retração Linear (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota

Avaliando os dados do gráfico da Figura 4.11, observa-se que na temperatura de 900°C praticamente a retração foi muito pouco notada para todos os corpos analisados, sendo superior, entretanto, para a Argila e suas misturas.

Para a temperatura de 1000°C verifica-se um aumento significativo das retrações lineares em todos os corpos, quando comparadas às observadas a 900ºC. Ainda, podemos notar que, embora não haja explícita variação entre os corpos puros (A e T) e os com lodo AS (AL1, AL2, TL1 e TL2), a adição do lodo PAC acarreta em aumento da retração.

Na temperatura de 1200°C, verifica-se o mesmo comportamento já observado nas temperaturas anteriores, mas também um aumento da retração associado ao aumento da quantidade de lodo na argila, enquanto que a terracota não parece ganhar benefício com a adição do lodo.

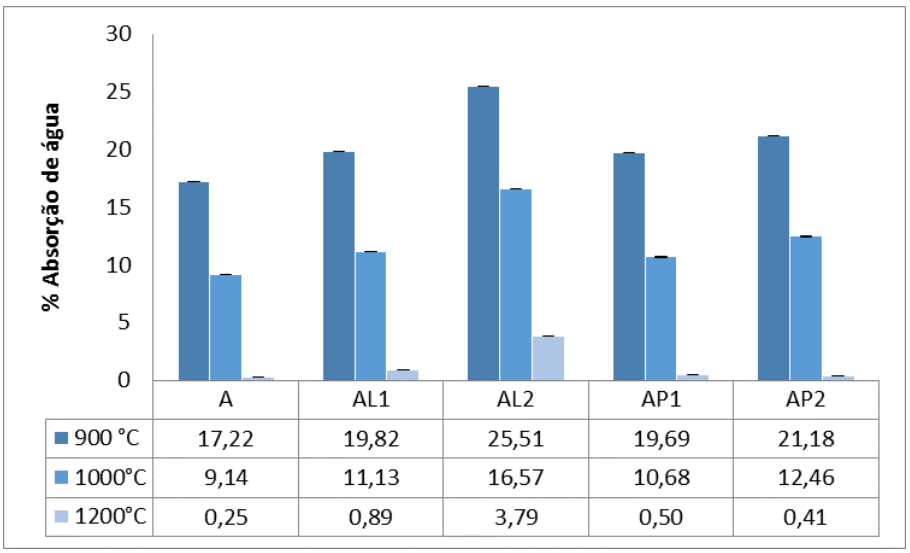
Quando materiais à base de argilas são queimados a essa temperatura, podem ocorrer algumas reações complexas e intrincadas. Uma dessas reações é a vitrificação, que consiste na formação gradual de um vidro líquido que preenche parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de queima, assim como da composição da massa cerâmica. Essa fase tende a escoar ao redor das partículas que permanecem sem fundir e preenche os poros como resultado de forças de tensão superficial (ou por ação capilar), simultaneamente ocorrendo uma contração (CALLISTER, 2007).

Na faixa de temperatura pesquisada não se observou diferenças muito grandes de comportamento das misturas preparadas com os diferentes coagulantes utilizados na geração dos lodos.

4.2.1.2 Absorção de Água (AA)

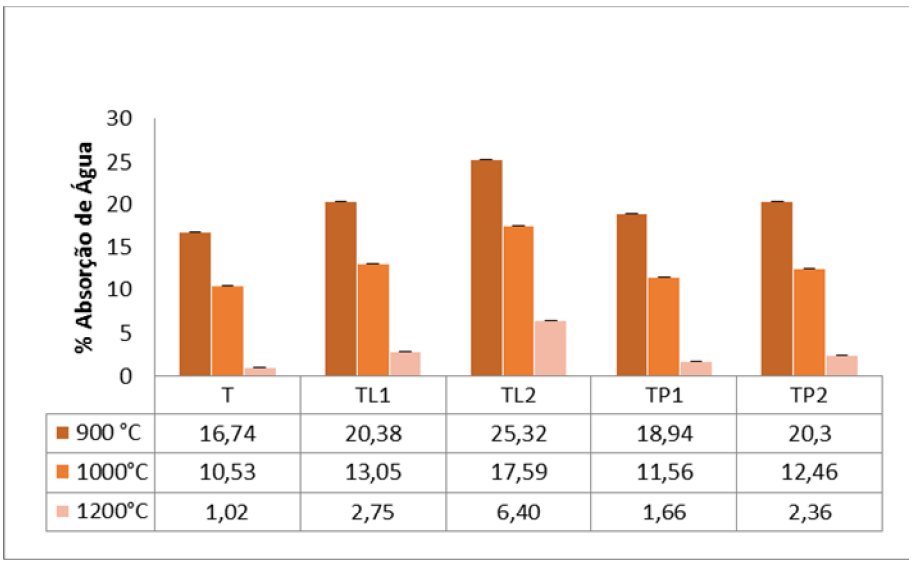
Avaliando os dados do gráfico da Figura 4.12(A), observa-se que com o aumento da temperatura houve uma redução no percentual de absorção de água em todas as composições analisadas. Observa-se também uma relação diretamente proporcional entre o aumento do teor de lodo e o aumento do percentual de absorção em todas as mistura pesquisadas. A composição de argila com 20% de lodo SA (AL2) apresenta uma maior absorção de água em todas as temperaturas de queima estudadas, tendo uma maior absorção na temperatura de 900ºC, na ordem

de 25,51%, devido à maior porosidade deste material. Para os copos de prova preparados com lodo com PAC verifica-se comportamento similar. Comparando o AL2 e o AP2 verifica-se que o último exibe um percentual de absorção menor.



	A	AL1	AL2	AP1	AP2
900 °C	17,22	19,82	25,51	19,69	21,18
1000°C	9,14	11,13	16,57	10,68	12,46
1200°C	0,25	0,89	3,79	0,50	0,41

(A)



	T	TL1	TL2	TP1	TP2
900 °C	16,74	20,38	25,32	18,94	20,3
1000°C	10,53	13,05	17,59	11,56	12,46
1200°C	1,02	2,75	6,40	1,66	2,36

(B)

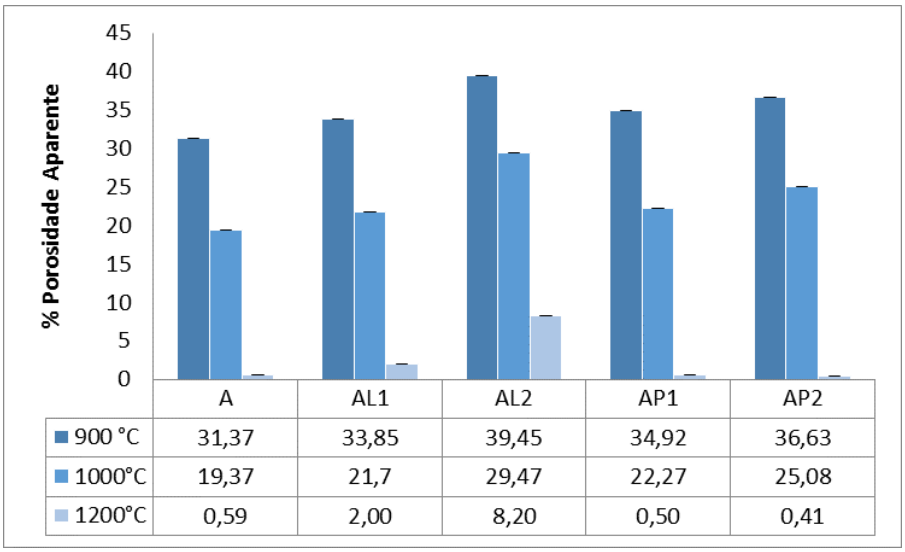
Figura 4.12 – Gráfico de Absorção de água (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota

Os corpos de prova preparados com terracota, Figura 4.12 (B), apresentam comportamento similar aos corpos de prova preparados com argila, ou seja, observa-se um aumento do percentual de absorção à medida que ocorre a elevação da temperatura. Para os corpos de prova preparados com lodo com PAC (TP1 e TP2) apesar de apresentar comportamento semelhante, estes exibem um teor de absorção menor quando comparados a TL1 e TL2.

A absorção de água é um fator chave no efeito da durabilidade do tijolo. A menor infiltração de água nos mesmos determina maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto. Assim, a estrutura interna do tijolo precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água.

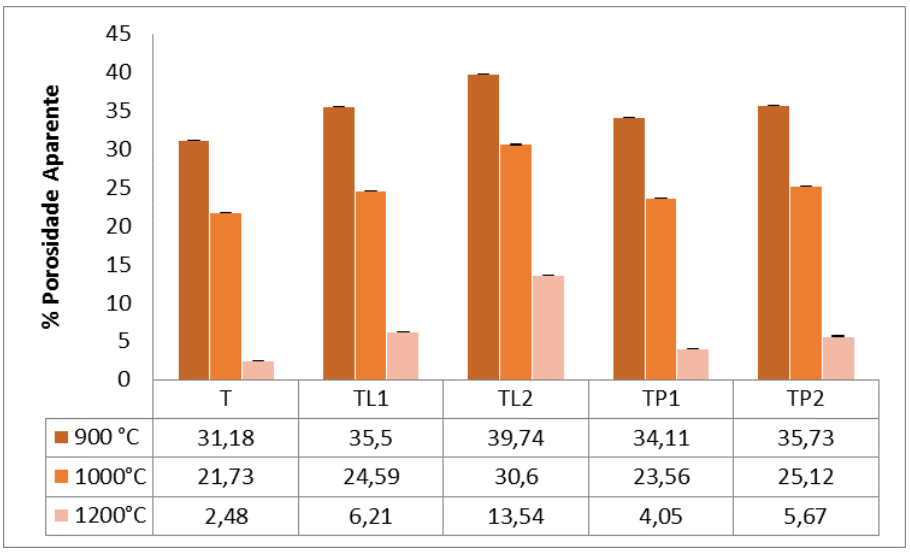
4.2.1.3 Porosidade Aparente (PA)

A Figura 4.13 apresenta a porosidade aparente das misturas testadas.



	A	AL1	AL2	AP1	AP2
900 °C	31,37	33,85	39,45	34,92	36,63
1000°C	19,37	21,7	29,47	22,27	25,08
1200°C	0,59	2,00	8,20	0,50	0,41

(A)



	T	TL1	TL2	TP1	TP2
900 °C	31,18	35,5	39,74	34,11	35,73
1000°C	21,73	24,59	30,6	23,56	25,12
1200°C	2,48	6,21	13,54	4,05	5,67

(B)

Figura 4.13 – Gráfico de Porosidade Aparente (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota

Os valores de porosidade aparente é um método de avaliação de materiais cerâmicos que sofre influências diretas com a temperatura de queima e pode ser confrontado diretamente com os resultados de absorção de água e densidade. Nos gráficos da Figura 4.13 (A) e (B) observa-se que houve uma diminuição na porosidade aparente à medida que a temperatura de queima foi aumentando e que a adição de maiores teores de lodo à massa cerâmica acarretou um aumento na porosidade em todas as temperaturas estudadas. Para os corpos de prova preparados com argila e lodo com PAC (AP1, AP2), apesar de apresentarem comportamento semelhantes, estes exibem um teor de absorção aproximadamente igual aos corpos puros (A) para a temperatura de 1200°C.

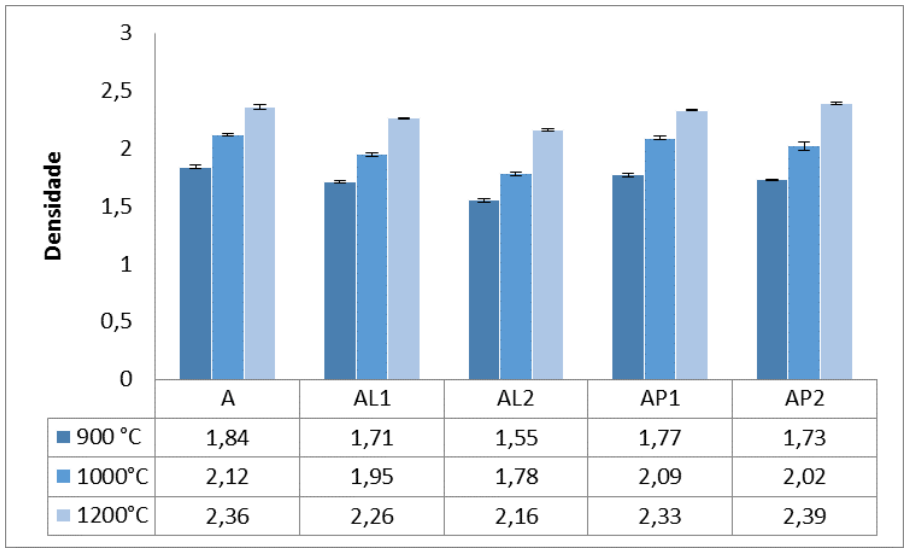
Segundo Souza Santos (1975), a retração de queima da caulinita atinge o valor máximo a 950°C, a vitrificação se inicia entre 950°C e 1225°C devido a liberação de cristobalita (SiO_2) que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidro.

Deste modo, são observadas: i) a transformação da caulinita em metacaulinita responsável pelos altos valores encontrados na temperatura de 900°C e ii) a vitrificação que se inicia por volta de 1000°C que leva à diminuição da porosidade

4.2.1.4 Densidade (D)

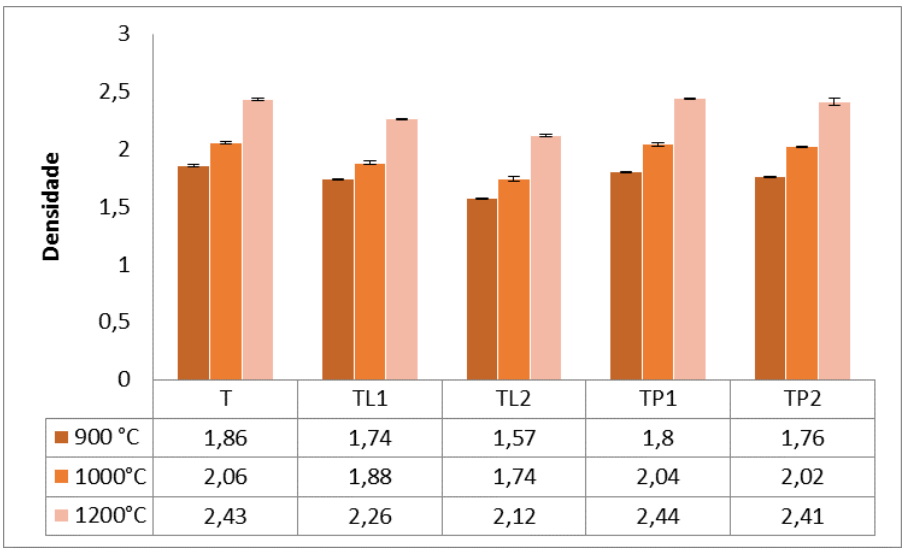
Avaliando os dados do gráfico da Figura 4.14 observa-se que com o aumento da temperatura houve um aumento da densidade em todas composições analisadas. Constata-se através dos resultados obtidos que, quanto maior a temperatura de queima, menor é a porosidade, menor a absorção de água e maior é a densificação do material. Verifica-se uma diminuição da densidade à medida que o teor de lodo aumenta na mistura. Para os copos de prova preparados com lodo com PAC (AP1, AP2, TP1 e TP2), apesar de apresentar comportamento semelhante, este não foi tão significativo quanto ao das misturas preparadas com lodo com contendo SA (AL1, AL2, TL1 e TL2).

A Figura 4.14 apresenta os gráficos da densidade dos corpos de prova cerâmicos



	A	AL1	AL2	AP1	AP2
900 °C	1,84	1,71	1,55	1,77	1,73
1000°C	2,12	1,95	1,78	2,09	2,02
1200°C	2,36	2,26	2,16	2,33	2,39

(A)

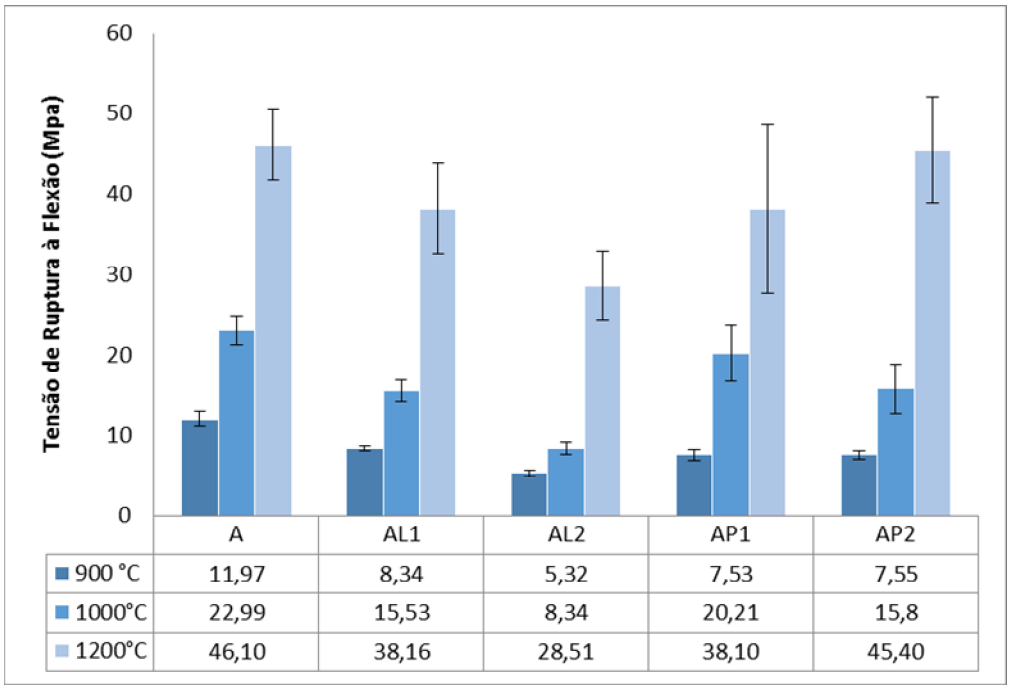


(B)

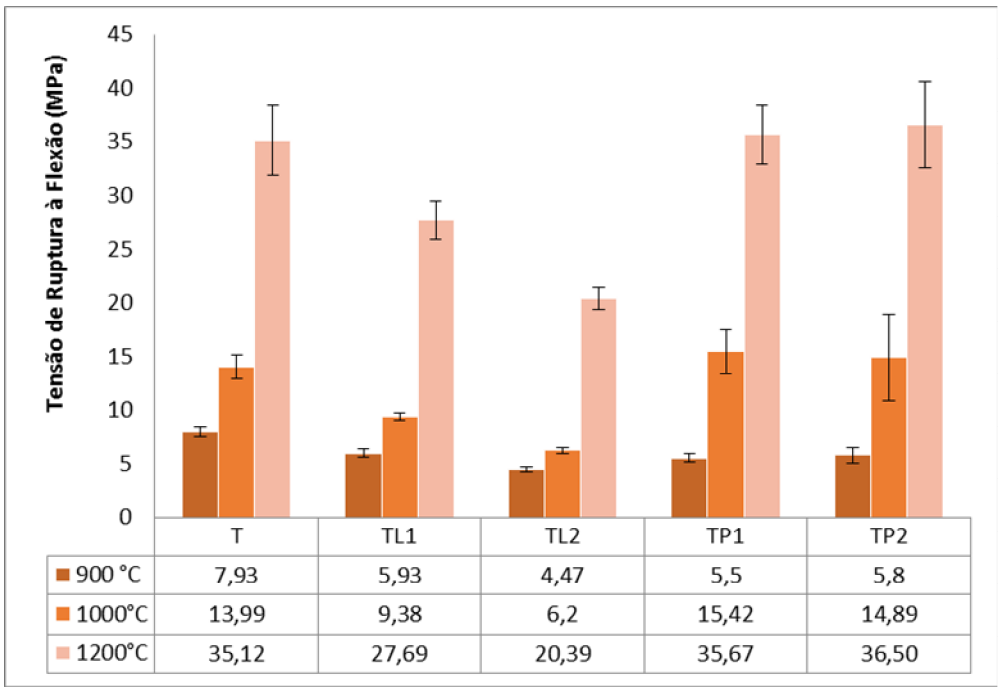
Figura 4.14 – Gráfico de Densidade (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota

4.2.1.5 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A Figura 4.15 apresenta o comportamento dos corpos de prova em função da tensão da ruptura à flexão.



(A)



(B)

Figura 4.15 Gráfico de Tensão de ruptura á flexão (A) corpos de prova preparados com argila (B) corpos de prova preparados com terracota

Os dados do gráfico da Figura 4.15 mostram um aumento na TRF para todas as composições à medida que a temperatura aumenta. Este fato pode ser explicado em função do processo de transformação das fases presentes da argila pela elevação da temperatura, diminuindo a porosidade das peças conferindo maior resistência. Também fica evidenciado na Figura 4.15 que os valores da TRF da composição AP2 queimada a 1200ºC apresenta valores que mais se aproximam do encontrado para a argila pura.

Em referência à terracota e suas composições, notamos um comportamento semelhante.

Os resultados de resistência mecânica e absorção de água servem de parâmetros para a classificação dos corpos cerâmicos quanto a possíveis usos como telhas, blocos cerâmicos e placas de revestimentos. A Tabela 4.5 mostra esses parâmetros.

Tabela 4.6 Normas com dados de absorção de água e da resistência mecânica dos materiais cerâmicos propostos para a incorporação do lodo.

Matérias cerâmicos	Absorção de água	Resistência mecânica

Blocos cerâmicos	ABNT NBR 15270-3-2005 Encontra-se nos intervalos entre 8 e18%	Está dividido em classes, onde o valor mínimo e de (1MPa)
Placas cerâmicas de revestimento	ABNT NBR 13818-1997 Pode variar dependendo do tipo de material (grés, porcelanato,semi-grés, semi-porosos e porosos) podendo atingir valores entre 0,5 a 10% ou superior a este	ABNT NBR 13818-1997 Pode atingir valores entre 15 a 35 MPa ou superior a este dependendo do tipo de material

A partir dos dados obtidos pela caracterização físico-quimica das composições analisadas, pode-se concluir que seria possível sua utilização na fabricação de tijolos e placas de revestimentos

Após estudar o potencial de uso de lodo da ETA de uma indústria petroquímica como constituinte de massa de cerâmica vermelha, Cosin et al. (2002) verificaram que os seguintes valores são considerados para uso potencial da composição em cerâmica vermelha: resistência de ruptura à flexão após a queima superior a 5,0 MPA (em torno de 50kgf/cm^2); absorção de água entre 2% e 25%; porosidade aparente entre 5% e 42% e massa específica aparente entre 1,6g/cm^3 e 2,5g/cm^3.

A temperatura usual de queima para cerâmica vermelha gira em torno de 900°C, assim apenas as matrizes cerâmicas puras estariam em conformidade com as diretrizes para a fabricação de tijolos, conforme demonstrado.

Na temperatura de 1000ºC, entretanto, todas as misturas apresentam especificações para a fabricação de blocos cerâmicos e as composições AL1, AP1, AP2 e TP1 apresentam características para serem enquadradas como placas de revestimento.

Na temperatura de queima de 1200°C, as misturas AL1, TP1, TP2, AL2, TL1 e TL2 podem ser enquadradas como placas cerâmicas de revestimento.

Pelos dados obtidos, a outra aplicação é no setor de placas de revestimentos. A NBR 13818 de 1997, que regulamenta as especificações e métodos de ensaio para placas cerâmicas para revestimento, relaciona a Absorção

de Água com a Tensão de Ruptura à Flexão e determina valores mínimos de TRF para cada faixa de AA encontrada. Adaptando-se a Tabela 4.5, é possível demonstrar essa relação:

Tabela 4.7 – Especificação dos Revestimentos Cerâmicos | fonte: NBR 13818

Grupo	*Absorção de água (%)*	*Definição do Grupo*	*TRF (MPa)*
BIa	0 < AA < 0,5	Porcelanato	> 35
BIb	0,5 < AA < 3	Grês	> 30
BIIa	3 < AA < 6	Semi-grês	> 22
BIIb	6 < AA < 10	Semi-poroso	> 18
BIII	AA > 10	Poroso	> 15

Onde B está relacionado ao método de fabricação, presagem. Grupo I,II e III refere-se à % de AA (baixa, média e alta). As letras a e b representam a subdivisão da % AA.

O material produzido a partir das misturas argila, terracota e lodo se enquadra na referida norma como se segue:

Composição AL1, AP1, AP2 e TP1 na temperatura de 1000°C: poroso BIII

Composição TL1 e TL2 na temperatura de 1200°C: poroso BIII

Composição TL2 na temperatura de 1200ºC: BIIa

Composição AL1, TP1 e TP2 na temperatura de 1200°C: grés BIb

Composição AP1 e AP2 na temperatura de 1200ºC: porcelanato

Para as misturas preparadas visando utilização como placas de revestimento, a temperatura de queima necessita ser superior a 1000°C. A partir da classificação das misturas observa-se que os melhores resultados de TRF encontrados estão relacionados a misturas preparados com lodo com PAC.

4.2.2 Caracterização mineralógica das massas cerâmicas após a queima

Durante a queima, corpos cerâmicos são submetidos a uma série de reações químicas complexas envolvendo, dentre outras, desidratação, desoxidrilação de minerais argilosos, combustão de matéria orgânica, transformações de fases, fusão parcial envolvendo a formação de fase líquida em

altas temperaturas. Estas reações provocam várias mudanças físicas nas peças cerâmicas, como visto anteriormente, relacionadas com a contração, tamanho, forma de poros, densidade, propriedades mecânicas e térmicas.

Entretanto, parâmetros simples de materiais argilosos, medidos em testes rotineiros não são capazes de revelar o comportamento de sinterização das cerâmicas porosas e densas fazendo-se necessário a utilização de técnicas como Difração de Raios X, com a finalidade de identificar as transformações de fase tanto em altas temperaturas como a temperatura ambiente e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de investigar a microestrutura dos corpos cerâmicos

4.2.2.1 Análise por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio das técnicas de caracterização por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível identificar uma série de transformações físico-químicas que ocorreram durante o processo de queima para cada composição analisada. Como dito anteriormente, essas reações são complexas.

As mudanças das fases cristalinas ocorridas durante a queima dos corpos de prova na faixa de temperatura pesquisada estão centradas em:

- ✓ Quartzo

Encontrado na natureza sob formas polimórficas: quartzo, tridinita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fases, recebendo cada uma sua denominação específica, o quartzo alfa, o mais comuns dos polimorfos, é estável à temperatura ambiente, transformando-se em quartzo beta a 573ºC, ocasionando aumento do volume em torno de 3% e a tridinita a 870ºC (DEER, 1975).

Em uma massa cerâmica, o quartzo geralmente já está incorporado a outras substâncias, como as argilas. O quartzo desempenha uma função fundamental cerâmica de revestimento, pois é um regulador da plasticidade da massa, o que facilita a etapa de secagem e a saída dos gases no processo de queima, garantindo a estabilidade das peças e ajuste da viscosidade da fase líquida

formada durante a queima e o coeficiente de expansão térmica. A reatividade do quartzo com os demais óxidos presentes na massa é modesta, devido ao seu alto ponto de fusão e sua granulometria geralmente grosseira e nos ciclos de queima rápidos aplicados nas indústrias atualmente, em alta temperatura ocorre a dissolução de seus grãos formando uma fase vítrea (FERRARI et al., 2000).

- ✓ Caulinita

Segundo Souza Santos (1975), a retração de queima da caulinita atinge o valor máximo a 950°C. A partir desta temperatura, a vitrificação se inicia entre 950°C e 1225°C devido à liberação de cristobalita (SiO_2) que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando uma fase vítrea.

A sequência de reações de transformação da caulinita nesta faixa de temperatura são:

$$\underset{\text{caulinita}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O} \xrightarrow{500^{\circ}C} \underset{\text{metacaulinita}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + H_2O}$$

$$\underset{\text{metacaulinita}}{2\,[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]} \xrightarrow{925^{\circ}C} \underset{\text{espinélio Al:Si}}{2\,Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + SiO_2}$$

$$\underset{\text{espinélio Al:Si}}{2\,Al_2O_3 \cdot 3SiO_2} \xrightarrow{1100^{\circ}C} \underset{\text{mulita 1:1 +cristobalita}}{2\,[Al_2O_3 \cdot SiO_2] + SiO_2}$$

$$\underset{\text{mulita 1:1}}{2\,[Al_2O_3 \cdot SiO_2]} \xrightarrow{> 1400^{\circ}C} \underset{\text{mulita 3:2 +cristobalita}}{3\,Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2}$$

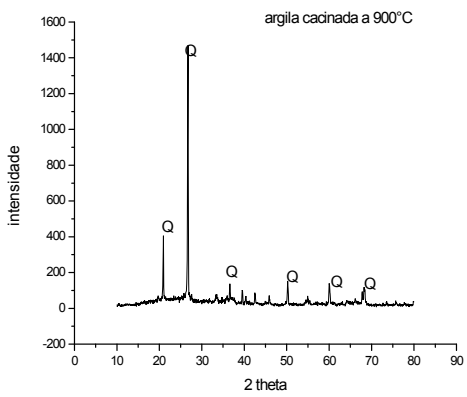
Deste modo, é esperada a observação das novas fases cristalinas mulita e cristobalita mencionadas acima nos corpos de prova calcinados.

4.2.2.1.1 Resultados de Análise das Misturas

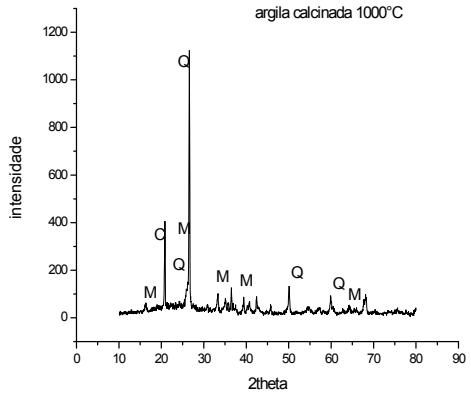
Argila

Neste tópico são apresentados os difratogramas obtidos após a queima de todos os corpos de prova estudados preparados com argilas.

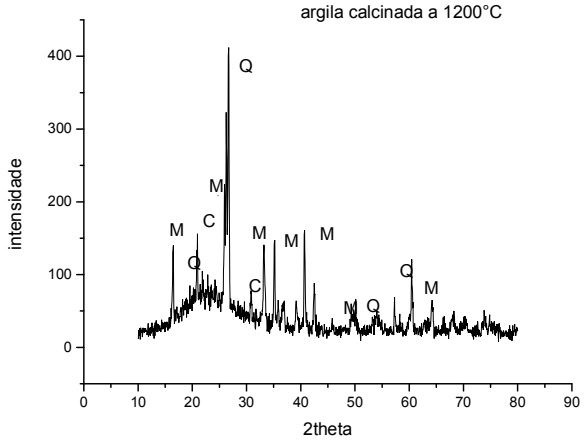
Na figura 4.16 abaixo, estão os difratogramas da argila calcinada nas 3 temperaturas estudadas.



(A)



(B)



(C)

Figura 4.16 Difração da argila após calcinação (A) 900°ºC, (B) 1000ºC e (C) 1200ºC

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.15 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045, mulita (JCPDS - 15-0776) e cristobalita (JCPDS - 39 -1425).

Analisando os difratogramas da argila calcinada nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1200°C pode-se observar a ausência do pico da caulinita, presente na argila in natura, Figura 4.16 (A), pois nesta faixa de temperatura já se teve o início da transformação da caulinita em metacaulinita (amorfa). A 1000°C, Figura 4.16 (B), observa-se a presença da mulita, derivada da reorganização estrutural da metacaulinita e a partir de 1200°C, além da mulita ocorre a presença da fase cristobalita.

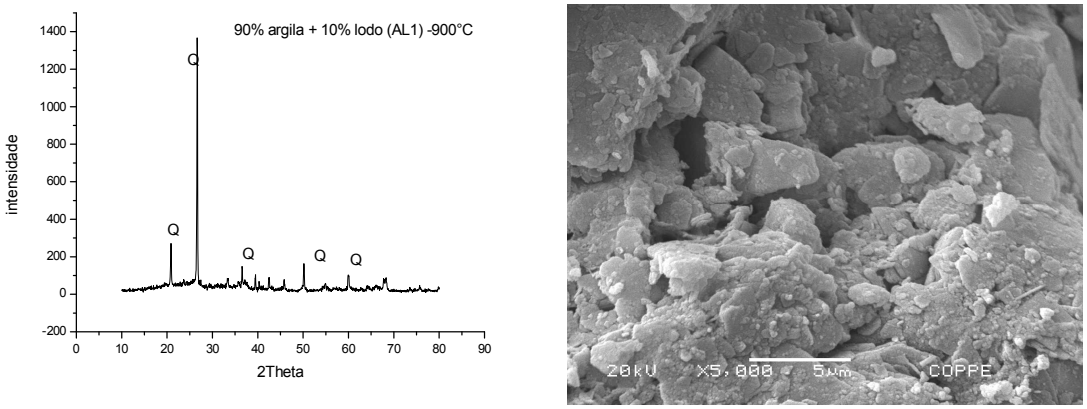
A caulinita observada no difratograma a 900ºC sofre desidroxilação com o aumento da temperatura, formando metacaulinita (não cristalina). Segundo Souza Santos (1989), próximo de 950ºC inicia-se a formação de fases cristalinas que pode ocorrer de forma brusca, formando um tipo especial de alumina-gama (com estrutura cristalina semelhante a do espinélio $MgO \cdot Al_2O_3$). Por volta de 1100ºC, esta fase se transforma em mulita e cristobalita. Essa transformação começa a ocorrer acima de 1000ºC de forma lenta, podendo não ser completa quando submetida a intervalos de tempo curtos nessa temperatura.

Nesse caso, pode ter havido formação de cristobalita numa forma metaestável. Acima de 1100ºC, além da formação de fases cristalinas (cristobalita bem-ordenada), também ocorre a formação de fase líquida, colaborando para o aumento da resistência do material (TEIXEIRA, 2006).

Tais transformações explicam os parâmetros físicos determinados anteriormente para a argila tais como o aumento da retração e a diminuição do percentual de absorção de água e da porosidade aparente o aumento da densidade bem como o aumento da TRF à medida que a temperatura de queima aumenta,

<u>90% Argila + 10% lodo SA (AL1)</u>

Na figura 4.17 pode-se visualizar o difratograma e a fotomicrografia da composição em referência calcinada a 900ºC.



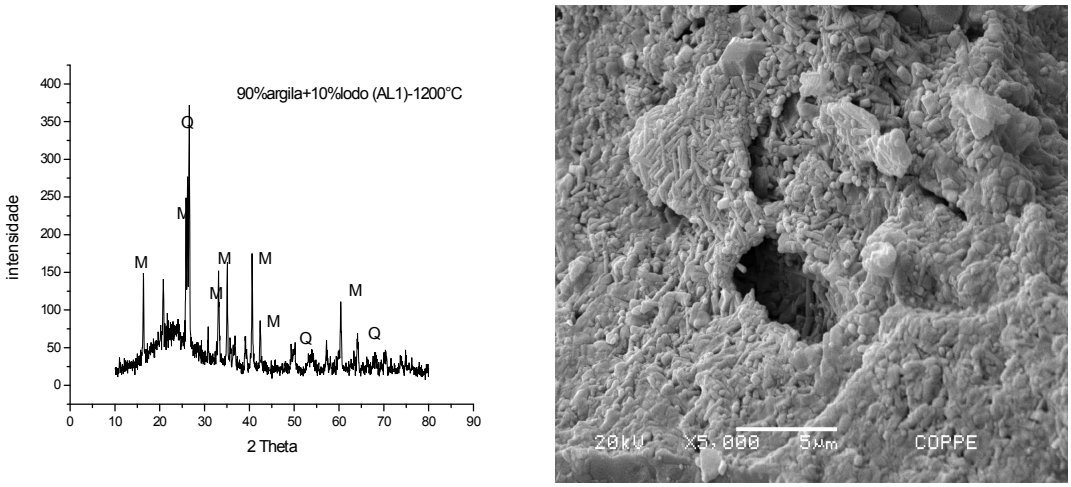
(A) (B)

Figura 4.17 Difração de Raios X da composição 90% argila +10% lodo SA (AL1) (A) e fotomicrografia da composição a 900°C (B)

A partir da análise do difratograma da Figura 4.16 (A) foi possível identificar a fase Quartzo (SiO_2) – JCPDS .

Como discutido no item anterior, na temperatura de 900°C observa-se apenas o quartzo presente pois a caulinita presente na amostra in natura se transformou em metacaulinata (não cristalina). Pela fotomicrografia (B) observa-se a presença dos pseudo cristais hexagonais de caulinita além de um material denso bastante heterogêneo.

Para a composição 90% argila +10% lodo SA (AL1) calcinada a 1200°C, o resultado encontrado pode ser visualizado abaixo.



(A) (B)

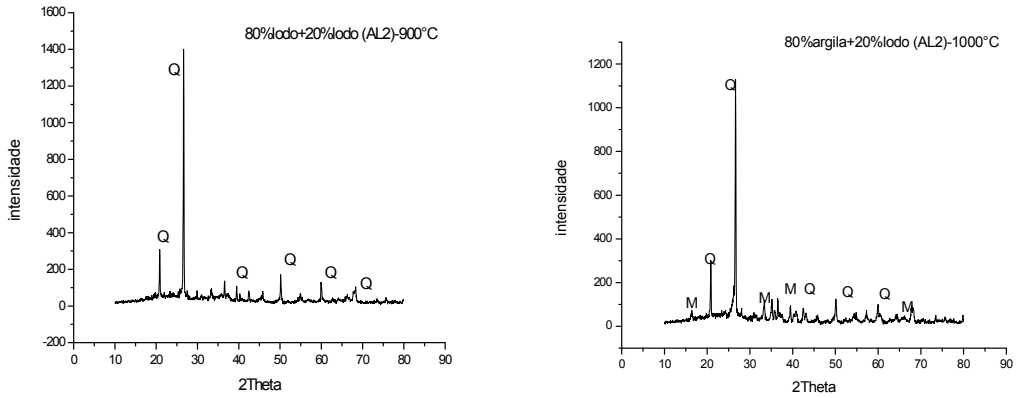
Figura 4.18 Difração de Raios X da composição 90% argila +10% lodo SA (AL1) (A) e fotomicrografia da composição a 1200°C (B)

A partir da análise do difratograma da Figura 4.18 (A), foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e Mulita (JCPDS - 15-0776). Na fotomicrografia (B) é possível identificar os cristais de mulita secundária que justifica o valor de TRF observado.

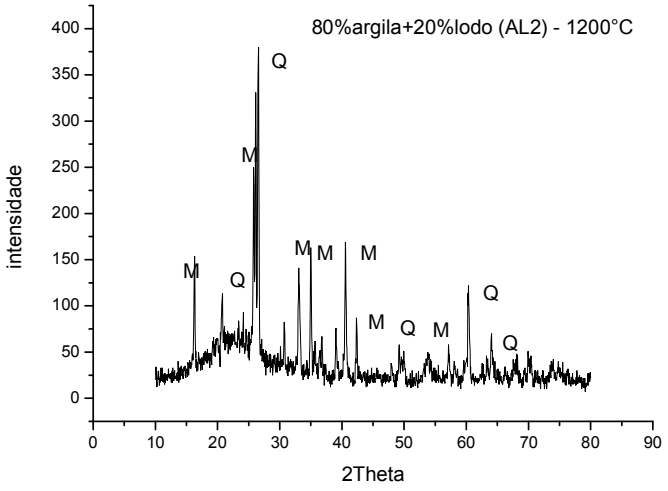
As análises revelam quanto ao comportamento de sinterização desta mistura que, nesta temperatura de queima, a introdução de 10% do lodo não altera significativamente os parâmetros físicos do material.

<u>80% Argila + 20% lodo SA (AL2)</u>

Para essa composição, as análises mostraram que:



(A) (B)



(C)

Figura 4.19 Difração de Raios X da composição 80% argila + 20% lodo SA (AL2) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C

A partir da análise dos difratogramas Figura 4.19 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e Mulita (JCPDS - 15-0776).

No difratograma (B) pode-se observar o aparecimento de um pico da mulita (2 [$Al_2O_3 \cdot SiO_2$]) derivada da reorganização estrutural da metacaulinita (2 [$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$]). Essa transformação começa a ocorrer acima de 1000ºC de forma lenta, podendo não ser completa em pequenos tempos de patamar nesta temperatura. Embora possamos notar o aumento de picos de Mulita no difratograma de 1200ºC (C), eles já principiam no de 1000ºC, denotando que as 2 horas de queima não são suficientes para a completa transformação.

Como foi possível apenas realizar a difração de Raios X para essa composição pode-se atribuir à presença da mulita o valor da TRF encontrado. Como há um aumento dos parâmetros absorção de água porosidade aparente e diminuição da TRF, a presença do lodo não contribui significativamente para a sinterização do material cerâmico.

<u>90% Argila + 10% lodo PAC (AP1)</u>

A análise dos copos de prova preparados com o lodo gerado com PAC mostraram que:

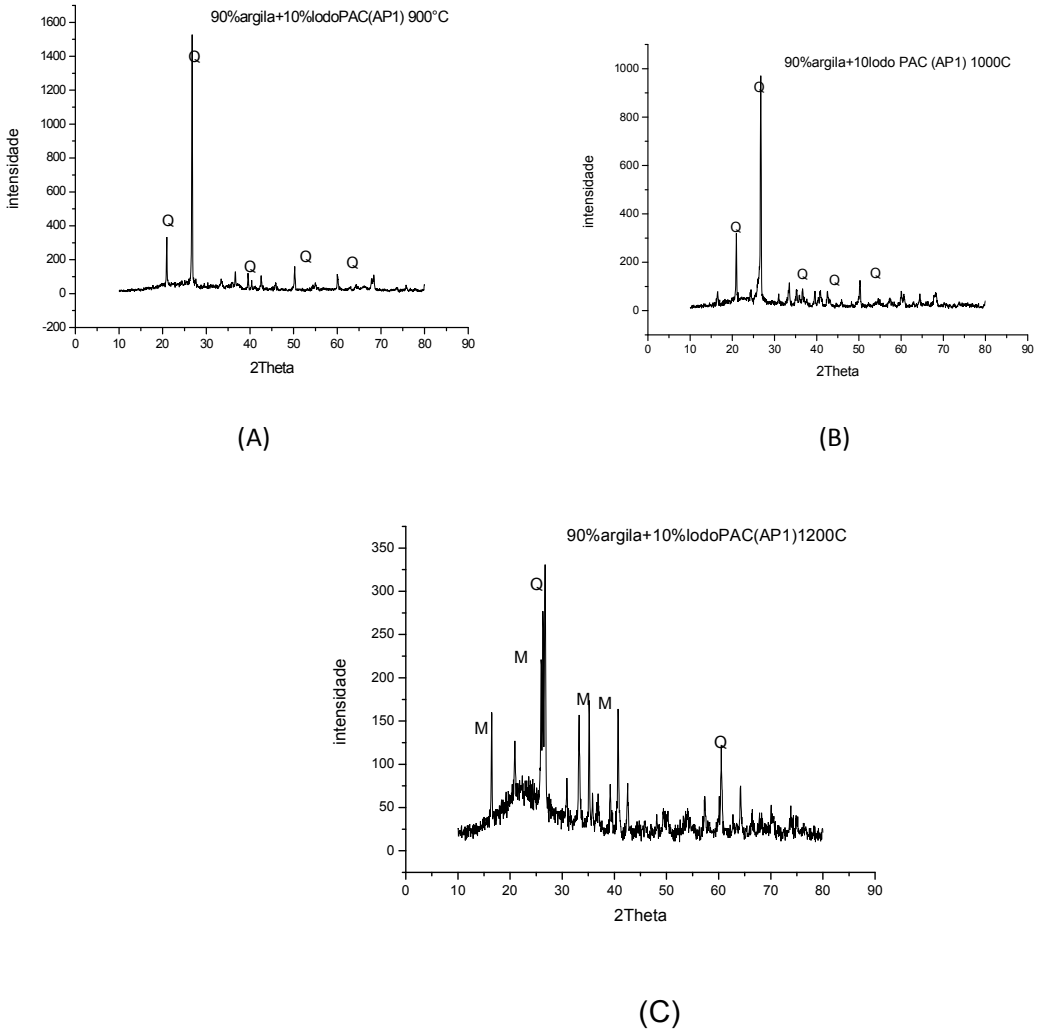


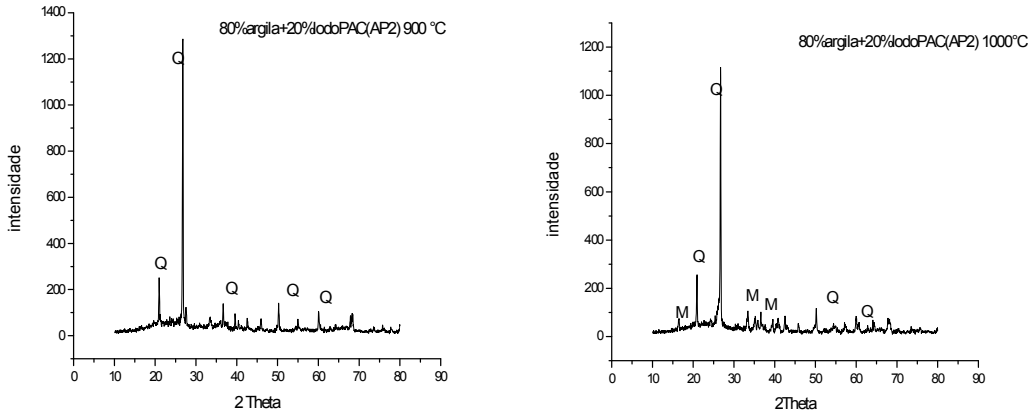
Figura 4.20 Difração de Raios X da composição 90% argila + 10% lodo (AP1) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.20 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e Mulita (JCPDS - 15-0776).

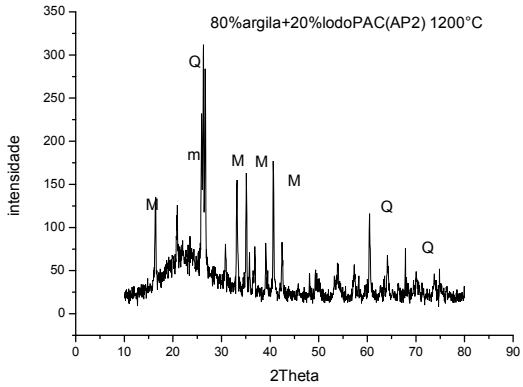
Os difratogramas para essas misturas apresentam resultados semelhantes aos anteriores descritos. Não se observou mudanças cristalinas na mistura em lodo com PAC.

<u>80% Argila + 20% lodo PAC (AP2)</u>

Na figura 4.21 mostra os difratogramas da composição em referência calcinada nas três temperaturas estudadas.



(A) (B)



(C)

Figura 4 .21 Difração de Raios X da composição 80% argila + 10% lodo (AP1) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C

A partir da análise dos difratogramas Figura 4.21 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e Mulita (JCPDS - 15-0776).

Os difratogramas para essas misturas apresentam resultados semelhantes aos anteriores descritos.

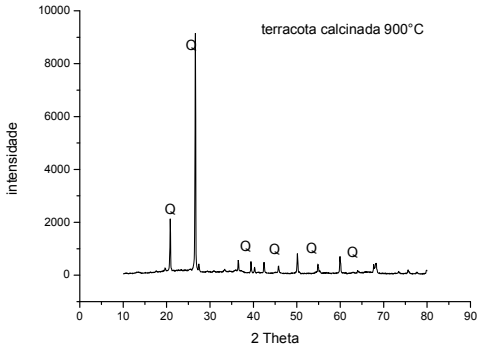
A partir destas análises pode-se verificar que quando se adiciona lodo a essa argila, parece não haver nenhuma interação entre eles e tampouco a existência de interferência do coagulante adicionado na geração do lodo.

.

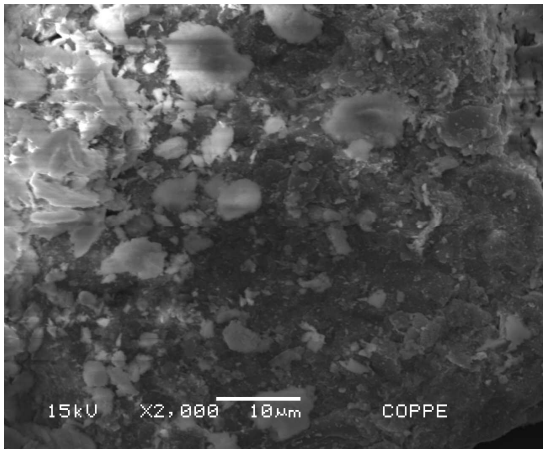
Terracota calcinada

Neste tópico são apresentados os difratogramas obtidos após a queima de todos os corpos de prova estudados preparados com argilas.

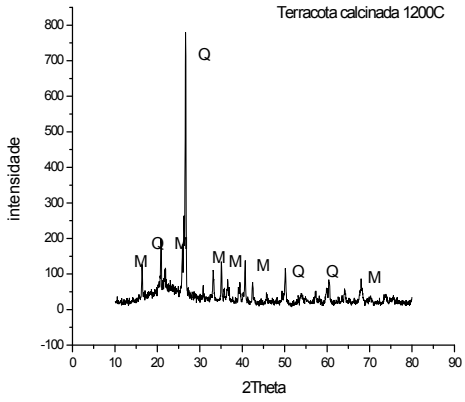
.



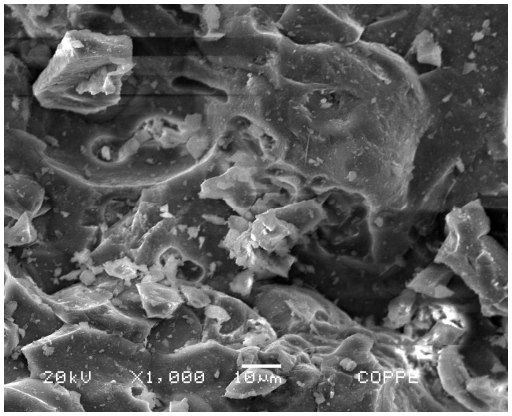
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.22 Difração da terracota após calcinação a (A) 900°, (B) fotomicrografia da terracota calcinada a 900°C, (C) difração da terracota calcinada a 1200°C, (D) fotomicrografia terracota calcinada a 1200°C

A partir da análise dos difratogramas Figura 4.22 (A e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045e Mulita (JCPDS - 15-0776).

Como discutido anteriormente, na temperatura de 900°C observa-se apenas o quartzo presente pois a caulinita da amostra in natura se transformou em metacaulinata (não cristalina). Pela fotomicrografia (B) observa-se um material denso bastante heterogêneo.

Na fotomicrografia (D) observa-se uma superfície vítrea pouco porosa bastante irregular, indicando que, embora faltando homogeneidade na mistura, os grãos do material estão bem coesos, propiciando características de boas propriedades mecânicas.

Terracota + 10% lodo SA (TL1)

Na figura 4.23 pode-se visualizar o difratograma e a fotomicrografia das composições em referência calcinada a 900ºC e 1200°C.

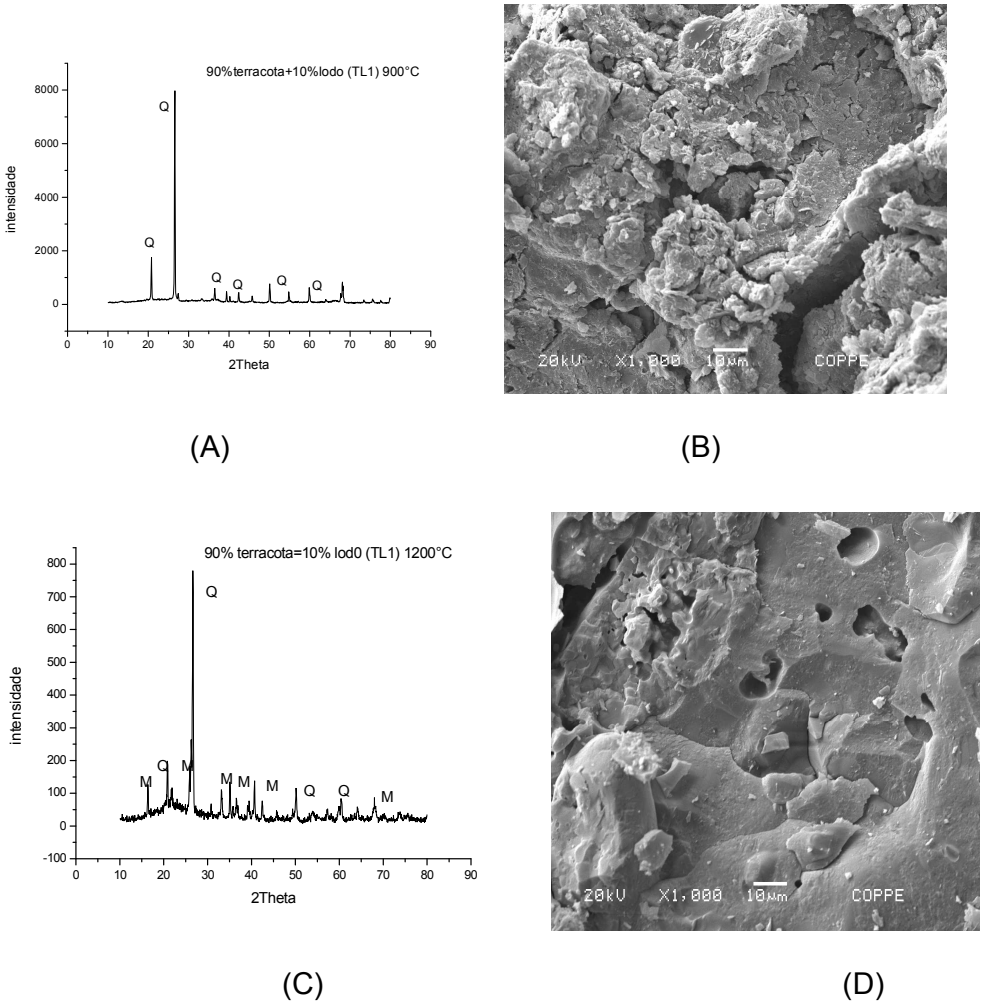


Figura 4.23 Difração de Raios X da composição 90% terracota + 10% lodo (TL1) a 900°C (A) e fotomicrografia da composição a 900°C (B), Difração de Raios X da composição 90% terracota + 10% lodo (TL1) a 1200°C (C) e fotomicrografia da composição a 1200°C (D)

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.22 (A e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e Mulita (JCPDS - 15-0776).

Na fotomicrografia (B) é possível observar uma superfície irregular muito heterogênea. Já na fotomicrogafia (D), uma superfície homogênea vítrea não porosa que contribui para um valor elevado de TRF, devido à presença da formação da fase consolidada de Mulita.

<u>80% Terracota + 20% lodo SA (TL2)</u>

Na figura 4.24 visualiza-se os difratogramas da composição em referência calcinada nas três temperaturas estudadas.

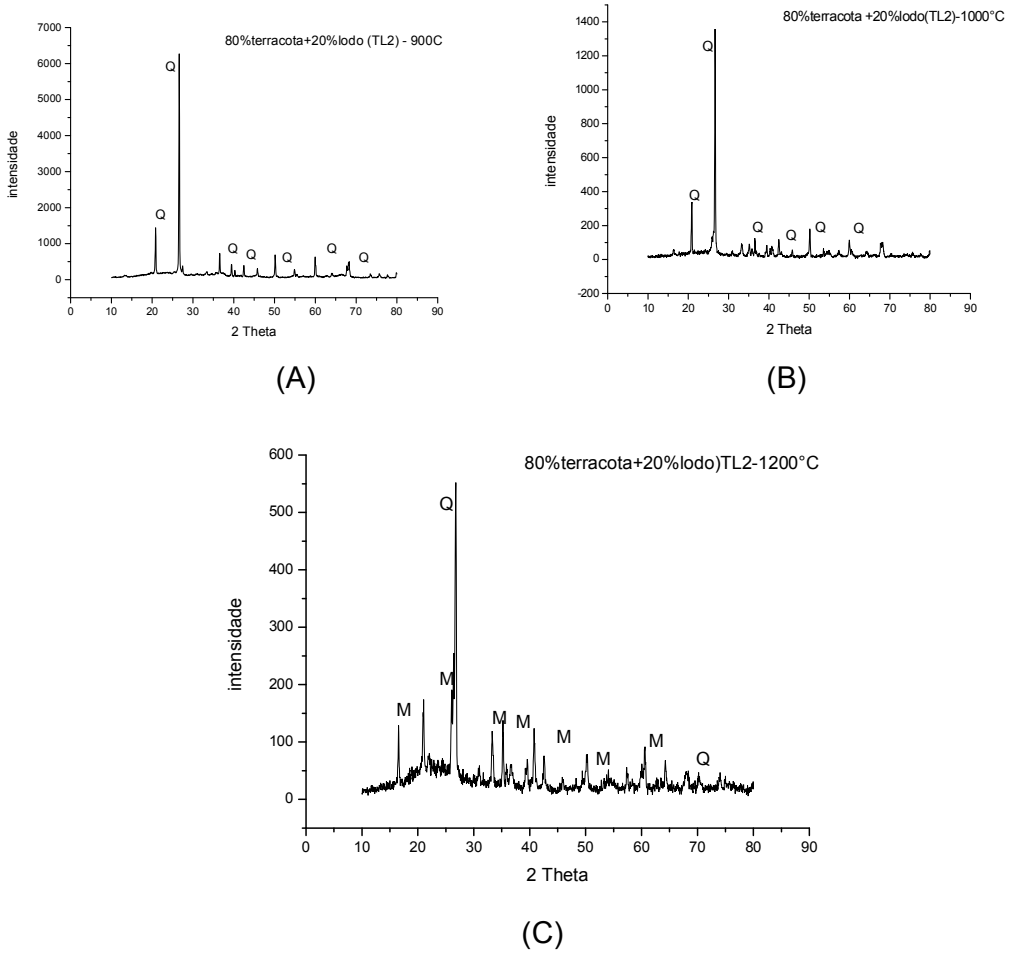


Figura 4.24 Difração de Raios X da composição 80% terracota +20% lodo (TL2) (A) calcinada 900°C, (B) calcinada 1000°C e (C) calcinada 1200°C

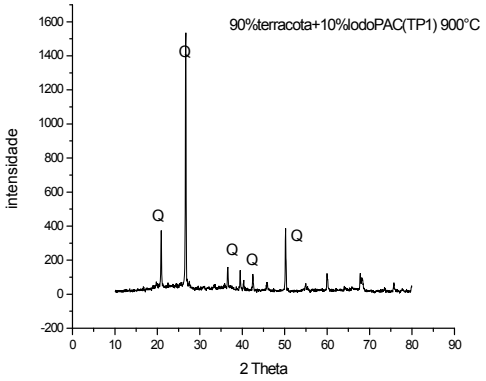
A partir da análise dos difratograma Figura 4.23 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045, mulita (JCPDS - 15-0776).

Os difratogramas para essas misturas apresentam resultados semelhantes aos anteriores descritos.

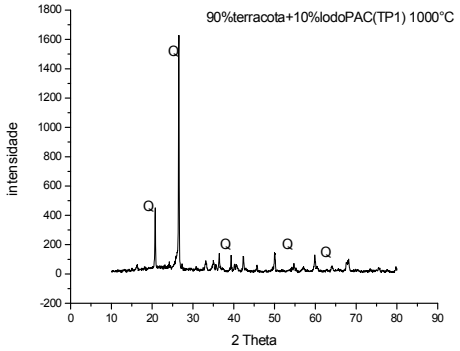
Semelhantemente como foi constatado para a composição argila com lodo as, nesta composição também há um aumento dos parâmetros de absorção de água, porosidade aparente e diminuição da densidade, em que o lodo não contribui significativamente para a sinterização do material cerâmico.

<u>90% Terracota + 10% lodo PAC (TP1)</u>

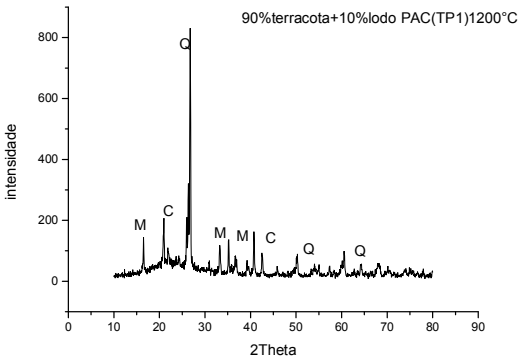
Na figura 4.25 amostra s os difratogramas da composição em referência calcinada nas três temperaturas estudadas.



(A)



(B)



(C)

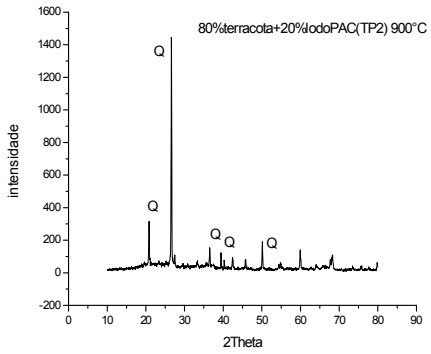
Figura 4.25 Difração de Raios X da composição 90% terracota + 20% lodo PAC (TP1) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.24 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e Mulita (JCPDS - 15-0776.

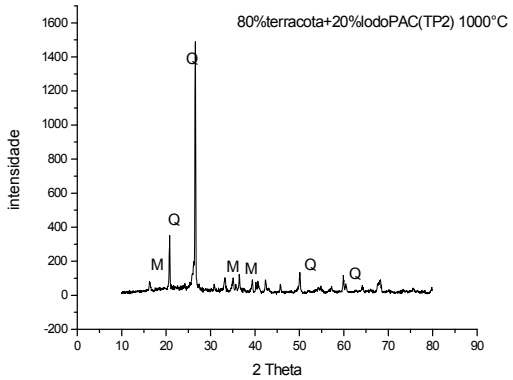
Os difratogramas para essas misturas apresentam resultados semelhantes aos previamente descritos.

<u>80% Terracota + 20%lodo PAC (TP2)</u>

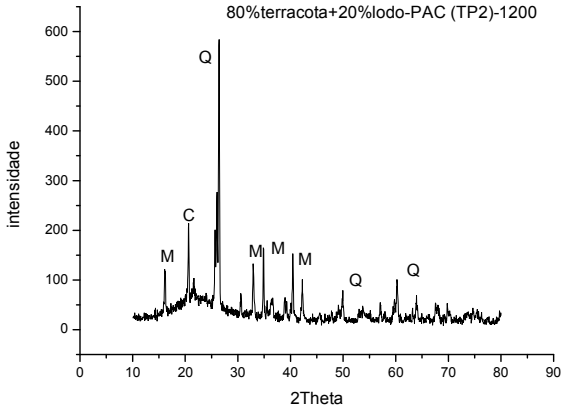
A figura 4.26 exibe os difratogramas da composição em referência calcinada nas três temperaturas estudadas.



(A)



(B)



(C)

Figura 4.26 Difração de Raios X da composição 80% terracota + 20% lodo (PAC) (TP2) (A) calcinada a 900°C, (B) calcinada a 1000°C e (C) calcinada a 1200°C

A partir da análise dos difratogramas da Figura 4.24 (A, B e C) foi possível identificar as fases Quartzo (SiO_2) – JCPDS – 46-1045 e mulita (JCPDS - 15-0776). Os difratogramas para essas misturas apresentam resultados semelhantes aos anteriores descritos.

A partir destas análises, pode-se verificar que quando se adiciona lodo à terracota, parece não haver nenhuma interação entre eles, nem mesmo a existência de interferência do coagulante adicionado ao lodo quando da confecção dos corpos de prova, exceto a 1200°C.

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são muito afetadas pelas propriedades das fases presentes e como essas se encontram orientadas. Muitos autores relacionam o aumento na resistência mecânica do material cerâmico a presença da fase mulita secundaria, devido as suas excelentes propriedades físicas e mecânicas, como por exemplo: boa resistência a fratura e baixa densidade (CARTY & SENAPATI,1998; PARK, 2007).

Uma das transformações de fase de maior interesse nos materiais cerâmicos é transformação da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) em metacaulinita, e a posterior formação da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Como foi observado para as composições calcinadas a 1200°C

A caulinita sofre desidroxilação com o aumento da temperatura, formando metacaulinita (não cristalina). Segundo Souza Santos, próximo de 950°C, inicia-se a formação de fases cristalinas, o que pode ocorrer de forma brusca, formando um tipo especial de alumina-gama (com estrutura cristalina semelhante a do espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$). Por volta de 1100°C, esta fase se transforma em mulita e cristobalita. Essa transformação começa a ocorrer acima de 1000°C de forma lenta, podendo não ser completa em pequenos tempos de patamar nesta temperatura. Acima de 1100°C, além da formação de fases cristalinas (cristobalita bem-ordenada), também ocorre a formação de fase líquida, colaborando para o aumento da resistência do material. (TEIXEIRA et al., 2006)

Por meio das análises por DRX e MEV, foi possível identificar algumas transformações físico-químicas que ocorreram durante o processo de queima das composições analisadas.

5 CONCLUSÕES

As observações feitas ao longo do trabalho evidenciam que:

1. As análises de caracterização dos lodos utilizados mostraram teores diferenciados na composição química, evidenciando maiores teores de sílica e alumina de acordo com o material sedimentado proveniente das águas e ao coagulante utilizado no tratamento. Suas fotomicrografias mostram um aspecto denso, homogêneo e pouco poroso.
2. As análises de caracterização das argilas utilizadas mostraram que ambas as argilas apresentam composição química semelhantes, evidenciando maiores teores de sílica e alumina.
3. Os resultados da difração de Raios X da argila e da terracota apresentaram majoritariamente as fases cristalinas do quartzo e caulinita. Segundo a análise de microscopia eletrônica, observa-se um aspecto heterogêneo, pouco poroso e de natureza densa e formato irregular.

4. Através de ensaios físicos, mecânicos e químicos verificou-se que, no geral, a incorporação dos lodos em matrizes cerâmicas altera as propriedades físicas e tecnológicas do material, levando a uma redução na qualidade dos parâmetros analisados, quando comparado com a argila pura.

5. As temperaturas de queima estudadas foram de 900°C, 1000°C e 1200°C. O aumento da temperatura de queima gerou uma diminuição no percentual de absorção de água, sobretudo na faixa de 1200°C influenciando na melhoria dos resultados físicos-mecânicos das composições cerâmicas estudadas.

6. A análise da TRF para a argila pura, terracota pura e para as demais composições preparadas com lodo com sulfato de alumínio (AL1, AL2, TL1 e TL2) mostra uma diminuição da TRF à medida que o percentual de lodo aumenta na mistura.

7. A análise da TRF para a argila pura, terracota pura e para as demais composições preparadas com lodo com poli (cloreto de alumínio) (composição AP1,

AP2, TP1 e TP2) mostra uma diminuição menor da TRF à medida que o percentual de lodo aumenta na mistura .

8. Na temperatura de queima de 1200ºC, as misturas preparadas com lodo com poli (cloreto de alumínio), independente da argila, mostram os maiores valores de TRF em relação à matéria prima pura.

9. A análise dos ensaios físico-mecânicos (retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade e tensão de ruptura à flexão), para os corpos de prova queimados, evidenciam que a adição de até 20% em peso de lodo de ETA independente do coagulante e na temperatura de queima de 900°C resultam em propriedades físico-mecânica estabelecida como parâmetros de fabricação de tijolo

10. A análise dos ensaios físico-mecânicos (retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade e tensão de ruptura à flexão), para os corpos de provas preparados com lodo com poli (cloreto de alumínio) e queimados a 1200°C apresentam especificações do setor de placas de revestimento cerâmicos.
As composições AP1 e AP2 queimadas a 1000°C podem ser classificadas como poroso BIII e a 1200°C, as composições AP1, TP1 e TP2 são classificadas como grés BIb.

A partir das observações apresentadas, conclui-se que, apesar de a composição química do lodo de ETA ser, segundo a Fluorescência de Raios X, similar a de um argilomineral, este não se comporta como tal. O coagulante presente no lodo exerce influência nas propriedades mecânicas quando adicionado à argila capaz de diferenciar os corpos de prova produzidos.
Embora não se possa precisar que seja efetiva e unicamente o coagulante a influenciar tais mudanças, podemos considerar que entre os lodos utilizados, o que que gera corpos de prova mais adequados e mais próximos às características originais das argilas é o lodo com PAC.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas as principais sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar que outros aditivos, além do coagulante, podem interferir de maneira efetiva na qualidade do corpo cerâmico produzido;
- Promover uma análise mais restrita para tentar isolar com mais rigor o parâmetro do coagulante;
- Realizar um planejamento de experimentos para melhor modelar quantidade de incorporação e temperatura de queima de modo a obter uma otimização do processo;
- Avaliar a adição do lodo em outros tipos de matérias-primas utilizadas no setor cerâmico;
- Verificar a qualidade do lodo com diferentes coagulantes utilizados; e
- Analisar os componentes presentes na massa cerâmica verificando o impacto causado pela lixiviação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRTHARAJAH, A. (1989). **The mechanisms of coagulation.** In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE COAGULAÇÃO E FILTRAÇÃO DIRETA. São Carlos, Brasil, 1989. Anais. São Carlos, EESC-USP. V.1, p1-19.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – **ABNT NBR 15310:2009** - Componentes cerâmicos –Telhas-Terminologia, requisitos e métodos de ensaios.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – **ABNT NBR 10004:2004** - Classificação de Resíduos Sólidos.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – **ABNT NBR 153270-3:2005** - Componentes cerâmicos. Parte 2 Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – terminologia e requisitos.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – **ABNT NBR 13817:1997**. placas cerâmicas para revestimentos – classificação.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – **ABNT NBR 13818:1997**. placas cerâmicas para revestimentos Especificação e método de ensaios.

ACHON, C. L.; SOARES, L.V.; MEGDA, C. R. **Impactos ambientais provocados pelo lançamento in natura de lodos provenientes de estações de tratamento de água**. In.: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

ACHON, C. L., BARROSO, M. M., CORDEIRO, J.S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISSO 24512: desafio do saneamento brasileiro. Engenharia Sanit Ambient, v.18 n. 2, abr/jun 2013, pg. 115-122.

ALMEIDA, V.C**.** Campos; J.C.. Gripa E.M; Gonçalves I.L.M; **Estudo da influência do cloreto de polialuminio no reaproveitamento do lodo de ETA através de sua**

aplicacação aos resíduos do tijolo vermelho 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 2013–Natal, RN- Brasil

ALMEIDA, V.C. Campos; J.C.. Gripa E.M; Gonçalves I.L.M;**The influence of different coagulants in water treatment plant's sludge reuse through its incorporation to the leftovers of ceramic blocks** 14th International waste management and landfill Symposium – Sardinia 2013 Italy

ANDREOLI, C. V., **Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final**. RiMa/ABES/PROSAB 2, Rio de Janeiro, 2001.

Associação Brasileira de Cerâmicos (ABCERAM). Disponível em: *www.abceram.org.br - Acesso em 01/06/2014.*

AZEVEDO FILHO, E. T.; RIBEIRO, A. C. A governança em aglomerações produtivas: uma análise sobre o setor cerâmico de Campos dos Goytacazes. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v.7, n.1, p.96-129, São Paulo, 2011.

BARBOSA, A. B. D., MENDES, M. J., BAYLÃO, T. W. S. (2003). **Emprego do Policloreto de alumínio em uma estação de filtração direta com água proveniente de manancial em processo de eutrofização**. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., Anais. Joinvile-SC.

BIGGS, S.; HABGOOD, M.; JAMESON, G. L.; YAN, Y. (2000). **Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism.** Chemical Engineering Journal 80, p. 13-22.

BORLINI, M.C. **Cerâmicas preparadas a partir de argila sedimentar com adição de cinzas da matéria orgânica do lixo e celulignina do processo de pré hidrólise de biomassas: propriedades mecânicas e inertização de metais pesados**. 2002. Dissertação de Mestrado - Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo.

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

CALLISTER Jr, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materias: Uma introdução**, 7ª.ed., Rio de Janeiro, LTC, 2007.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U., **Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior**. Journal American Ceramic Society, v. 81, p.3-20, 1998.

CHAVES, P. V., SANTOS, R. S. Artigo **Estudo de Composições com Argila, objetivando um processo de fabricação eficiente**. Revista da Anicer, Seção Artigo, edição 42, 2006.

COELHO, J. M. **Perfil de argilas para Cerâmica Vermelha**. Relatório técnico 32. Projeto de assistência técnica ao setor de energia, 2009.

CORDEIRO, J. S. **Processamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água** (ETAs). In: Aproveitamento do Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água e Esgotos Sanitários, Inclusive com a Utilização de Técnicas Consorciadas com Resíduos Sólidos Urbanos. RiMa/ABES/PROSAB, Rio de Janeiro, 2001.

CORDEIRO, J. S. **Importância do tratamento e Disposição Adequada dos Lodos de Estações de Tratamento de Água**. In: Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodo de Estações de Tratamento de Água. Cap.1, p.1-19. RiMa/ABES/PROSAB. Rio de Janeiro,1999.

COSIN,S. V. F.; KOZIEVITCH,J.; MORENO,M. T.; SOUZA SANTOS,P.; VALENZUELA DÍAZ, F. R**. Estudo visando a incorporação de lodos de ETA em massa de cerâmica vermelha.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal, Anais, 2002.

Couto, V. M. P. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos derivados do processamento dos resíduos de estação de tratamento de água.** Dissertação Mestrado. - Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2011.

DEER W. A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. Minerais constituintes das rochas – Uma introdução, 1ª ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian,1975

DI BERNARDO, L.; **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta.** In: Filtração direta aplicada a pequenas comunidades. Cap.1, p.1-15, RiMa/ABES/PROSAB. Rio de Janeiro, 2003.

DUTRA, R.P.S.; PONTES, L.R.A. **Obtenção e análise de cerâmicas porosa com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico**. Cerâmica, São Paulo. V.48 ,nº 308,p.223-230,2002

ECKENFELDER, J. W. W. **Industrial Water Pollution Control**, 2° ed., 1989. Mc GrawHill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New York, USA.

FERRANTI, E. M.; **Desidratação de lodos de estação de tratamento de águas**. 2005. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ferreira Filho, S.S.; Waelkens, B.E. **Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante poli (cloreto de alumínio) e sua disposição em estações de tratamento de esgotos.** Evista Engenharia sanitária e Ambiental, v.14,n3, p 317-326, jul/set 2009

HOPPEN, C.; PORTELLA, K. F.; JOUKOSKI, A.; BARON, O.; SALES, A.; ANDREOLI, C. V.; PAULON, V. A.; **Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratam de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental**. Cerâmica 51, p. 85-95, 2005.

Jacomassi, F.E. **Estudo das micropropriedades de resíduos sólidos gerados nos decantadores de Estação de tratamento de água**. Dissertação (mestrado) Universidade Feredal de São Carlos-UFSCAr. São Carlos-SP 2009

KAWAMURA, S., **Integrated design of water treatment facilities**, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1991.

MARGEM, J. I.; ALEXANDRE, J.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; **Cerâmica vermelha incorporada com lodo de ETA**. In.: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

MEGDA, C. R.; SOARES, L. V.; ACHIN, C. L.; **Propostas de aproveitamento de lodos gerados em ETAs**. In.: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. **As Matérias-Primas Cerâmicas.** Cerâmica Industrial, n°6 , p.28-39, 2001.

MOTTA, J.M. ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M. **As matérias-primas cerâmicas: parte I – o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos.** Cerâmica Industrial, São Carlos, v.6, n.2, mar./abr., 2001.

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

OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J.N.F. **Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha***.* Cerâmica, v. 54, pp. 167-173. Rio de Janeiro, 2008.

PÁDUA, V. L.; **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. In: RiMa/ABES/PROSAB 5, Rio de Janeiro, 2009.

PAIXÃO L. C. C.; YOSHIMURA, H. N.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. **Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa. Cerâmica**, v. 54, p.63-76, 2008.

PAVAN, F. L. F. R.; **Análise da aglomeração produtiva do setor cerâmico no estado do Espírito Santo**. 2009. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR., 2009.

PINHEIRO, R.M. I; VIEIRA, C.M.F. I; RODRIGUEZ, R.S. I; MONTEIRO, S.N. **Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha**. Revista Matéria, v. 13, n. 1, p. 220–227, 2008.

RAMOS, S. O.; MACEDO, R. S.; CARTAXO, M. J.; MENEZES,R.R.; NAVARRO, L. N. L. NEVES, G. A. **Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.53, p.65-70, 2010.

REALI, M.A.P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. RiMa/ABES/PROSAB, Rio de Janeiro, 1999.

RICHTER, C. A. **Tratamento de lodos de Estações de Tratamento de Água**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

RICHTER, C. A. & NETTO, J. M. A., **Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada**. São Paulo: Editora Blücher, 2007.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de argilas**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.

SEBRAE- SC. **Estudos de mercado SEBRAE/ESPM**. Cerâmica Vermelha para Construção: Telhas, Tijolos e Tubos. Sumário Executivo, 2008.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental,** 5ª ed., Bookman Editora, 2002.

SOARES, A. F. S.; MACHADO A. O. V.; CUNHA A. B. L.; LAGES, F. A. E. **Orientações básicas acerca do impacto do lodo gerado nas ETAs, alternativas de tratamento/disposição e legislação correlata**. Ministério Público do Estado de Minas Gerais. CEAT/MA, 2009.

SOUZA C. A. **Adensamento mecânico e desidratação por filtro prensa de esteira de lodos gerados em estações de tratamento de água**. In.: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

TARTARI, R. **Incoporação do lodo gerado na estação de tratamento de água tamnaduá, como aditivo em massas de cerâmica vermelha.** 2008**.** Dissertação de mestrado - Universidade estadual do Oeste do Paraná, PR.

TEIXEIRA, S. R.; Souza, S. A.; Souza, N. R.; Aléssio, P.; Santos, G. T. A. **Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural.** Cerâmica. v.52, p. 215-220, 2006.

WENDHAUSEN P. A. P. **Apostila de caracterização de Materiais III**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2004.

WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; LANDIM, A. B.; VITORINO, M. D.; **Caracterização do lodo gerado na estação de tratamento de água da Cenibra**. In.: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.