CRISTIAN CAMILO HERNÁNDEZ DÍAZ

ESTUDO DA POSSIBILIDADE DE USO DE LODO DE ESGOTO E LAMA VERMELHA COMO MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO
2013

CRISTIAN CAMILO HERNÁNDEZ DÍAZ

ESTUDO DA POSSIBILIDADE DE USO DE LODO DE ESGOTO E LAMA VERMELHA COMO MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho

SÃO PAULO
2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de maio de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Hernández Díaz, Cristian Camilo
Estudo da possibilidade de uso de lodo de esgoto e lama vermelha como matérias-primas cerâmicas / C.C. Hernández Díaz. – versão corr. -- São Paulo, 2013.
197 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Lodo de esgoto (Reciclagem) 2. Lama vermelha (Reciclagem) 3. Materiais cerâmicos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Antonio Carlos Vieira Coelho pelos conselhos, amizade, e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Doutores Francisco Rolando Valenzuela Díaz, Samuel Toffoli e Ticiane Sanches Valera do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, pelos ensinamentos e contribuições na formação profissional.

Ao apoio técnico, acompanhamento e ajuda de Valquíria de Fátima Justo Kozievitch do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP

À Professora Doutora Maria Lúcia Pereira Antunes da UNESP/Sorocaba, pelas contribuições e disponibilização de parte das matérias-primas para a realização deste trabalho.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior, CAPES, pelo apoio econômico.

Aos colegas do laboratório de propriedades mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, especialmente a Anderson Ariza e Luis Espitia, sem a ajuda deles esta experiência teria sido mais difícil.

À minha amiga Adriana González, por acreditar no meu sonho de estudar no Brasil, e juntar-se a mim para alcançar essa meta juntos.

À minha família, minha mãe Martha, meu pai Rodrigo e a meus irmãos Daniela, Alejandro e Juan Diego.

À minha namorada Carolina, pelo apoio, amor e incentivo que sempre me deu.

Aos amigos no Brasil e na Colômbia, cada um de eles tem sido importante na minha formação como pessoa.

RESUMO

A questão ambiental é um tema muito importante em nossos dias, é por isso que muitas empresas têm interesse em valorizar seus resíduos, seja para minimizar custos ou para vender um produto que pode ser usado como matéria-prima em outras indústrias. O estabelecimento de uma legislação mais rigorosa sobre o destino final dos resíduos sólidos tem sido acompanhado, de uma progressiva rejeição das disposições tradicionalmente aceitas. Por isso é necessário estudar novas alternativas para a disposição de resíduos industriais e pesquisar algumas aplicações para transformá-los em materiais com um valor agregado. Este trabalho tem como objetivo estudar a incorporação de dois resíduos em massas cerâmicas: lodo gerado no processo de tratamento de esgoto doméstico e lama vermelha (resíduo do processo Bayer de produção de alumina). Além desses resíduos foram empregadas umas argilas que são usadas na fabricação de materiais de cerâmica vermelha. Tanto os resíduos como as argilas tiveram sua composição mineralógica caracterizada por difração de raios X (DRX) e composição química por fluorescência de raios X (FRX). Esses resíduos foram misturados com argila e foram produzidas massas cerâmicas para avaliar seu desempenho nas propriedades fundamentais (resistência mecânica à flexão, densidade aparente, porosidade e absorção de água). Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial (25 MPa, 60×20×~4 mm^3), e foram estudadas várias composições e duas temperaturas de queima (950°C e 1050°C), temperaturas usuais de queima em produtos de Cerâmica Vermelha. Alguns dos resultados obtidos cumprem com os parâmetros exigidos para a fabricação de diferentes tipos de produtos cerâmicos como tijolos, telhas e revestimentos cerâmicos.

ABSTRACT

Nowadays the environmental protection is an important matter. For that reason many companies are concerned about giving value to their residues, either to minimize operation costs or to sell raw material to other industries. With more restrictive legislation about wastes management, the traditional disposals are being rejected. Therefore, it is necessary to study new alternatives of final disposal and research new applications to transform industrial wastes into added-value products. This work aims to study the incorporation of two industrial wastes in ceramic materials; sewage sludge from a municipal wastewater treatment plant and red mud (a by-product of the Bayer process to produce alumina). In addition to those residues, it was used two local clays that are usually incorporated in ceramic bricks. Both residues as well as the clay were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). The residues and the clay were mixed, and prismatic probes were conformed to evaluate their technological properties (bending resistance, bulk density, porosity and water absorption). The ceramic probes were pressed uniaxially (25 MPa, 60×20×~4 mm^3) and two temperatures (950^oC and 1050^oC), normally used in traditional ceramic industry, were studied. Some of the results fulfill the required parameters for the fabrication of different kinds of ceramic products as bricks, roof tiles and floor tiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema para classificação de resíduos 8
Figura 2. Sistema de esgotamento separador e combinado 18
Figura 3. Esquema geral de uma estação de tratamento de esgotos 19
Figura 4. Composição provável de esgotos sanitários com faixa de tamanhos. 26
Figura 5. Floco de lodo ativado 53
Figura 6. Fluxograma do funcionamento da ETE de Franca – SP 55
Figura 7. Fotografia da ETE de Franca – SP, mostrando os diferentes setores de funcionamento. ... 55
Figura 8. Esquema do processo Bayer. 63
Figura 9. Fluxograma do processo Bayer 64
Figura 10. Método de disposição a úmido da lama vermelha. 68
Figura 11. Método de disposição a seco da lama vermelha 70
Figura 12. Calorímetro utilizado para as medidas de poder calorífico, com detalhe da bomba calorimétrica. 88
Figura 13. Forno usado no queima das amostras 91
Figura 14. Forma de empilhamento das amostras na queima 91
Figura 16. Esquema de carregamento em três pontos, utilizado nos ensaios realizados neste trabalho. 97
Figura 17. Máquina universal de testes mecânicos Panambra VERSAT 500, utilizada nos ensaios realizados neste trabalho. 98
Figura 17. Curvas de DRX da Argila Marrom utilizada na presente Dissertação 102
Figura 18. Curvas de DRX da Lama vermelha CBA I utilizada na presente Dissertação. 103
Figura 19. Curvas de DRX do Lodo utilizado na presente Dissertação. 104
Figura 20. Curvas de DRX da Lama vermelha CBA II, usada na presente Dissertação. 105
Figura 21. Curvas de DRX da Argila Composto, usada na presente Dissertação. 106
Figura 22 Curva de DRX da Lama vermelha Alunorte, usada na presente Dissertação. 107
Figura 23. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha CBA I após queima a 950ºC 110
Figura 24. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha CBA I após queima a 1050ºC 110
Figura 25. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha CBA II após queima a 1050ºC 111
Figura 26. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha Alunorte após queima a 1050ºC 112
Figura 27. Imagens de microscopia óptica do lodo de esgoto após queima a 950ºC 113
Figura 28. Imagens de microscopia óptica do lodo de esgoto após queima a 1050ºC 114
Figura 29. Imagens de microscopia óptica da Argila Composto, após queima a 1050ºC 115
Figura 30. Imagens de microscopia óptica da mistura A após queima a 1050ºC 116
Figura 31. Imagens de microscopia óptica da mistura D após queima a 1050ºC 116
Figura 32. Imagens de microscopia óptica da mistura B após queima a 1050ºC 117
Figura 33. Imagens de microscopia óptica da mistura E após queima a 1050ºC 118
Figura 34. MEV da Lama vermelha CBA I. 120
Figura 35. MEV da Lama vermelha CBA II.. 121
Figura 36. MEV da Lama vermelha Alunorte. 122
Figura 37. MEV do Lodo de esgoto 123
Figura 38. MEV mistura A, ... 124
Figura 39. MEV mistura D, ... 125
Figura 40 MEV mistura B, ... 126
Figura 41. MEV mistura E 126
Figura 42. Aspecto físico das matérias-primas da Fase I 131
Figura 43. Aspecto físico das diferentes misturas da Fase I 131
Figura 44. Aspecto físico das diferentes misturas da Fase I, usando o segundo lote da Lama vermelha CBA II. 132
Figura 45. Aspecto físico das matérias-primas da Fase II. 132
Figura 46. Aspecto físico das diferentes misturas da Fase II. 132
Figura 47. Reprodução da Figura 38. MEV da mistura A 139
Figura 48. Comparação das imagens ópticas de Defeito pontual e lama CBA II 50X 141
Figura 49. Comparação das imagens de MEV de Defeito de “coração negro” e da Mistura B do presente trabalho 142
Figura 50. Comparação de elementos em área próxima a um buraco e área distante de um buraco 143
Figura 51. Análise EDS de uma superfície lisa, próxima a um buraco 144

Figura 52. Resultados da resistência mecânica à flexão na Fase I. 146
Figura 53. Resultados da absorção de água na Fase I. 149
Figura 54. Resultados da porosidade aparente na Fase I. 150
Figura 55. Resultados da massa específica aparentes, MEA, na Fase I.. 151
Figura 56. Resultados da retração na Fase I. 152
Figura 57. Resultados da perda ao fogo na Fase I 153
Figura 58. Resultados da resistência mecânica à flexão na Fase II. 154
Figura 59. Resultados da absorção de água na Fase II. 156
Figura 60. Resultados da porosidade aparente na Fase II. 157
Figura 61. Resultados da massa específica aparentes, MEA, na Fase II. 158
Figura 62. Resultados da retração na Fase II.. 159
Figura 63. Resultados da perda ao fogo Fase II 160
Figura 64. Gráfico da estatística de Weibull da Mistura X 168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Anexos da norma NBR 10004. 9
Tabela 2 - Frequência de remoção do lodo gerado no tratamento secundário. 23
Tabela 3 - Principais processos para a remoção de organismos patogênicos no tratamento de esgotos 24
Tabela 4 - Principais agentes patogênicos no esgoto doméstico e doenças causadas..... 28
Tabela 5 - Principais doenças veiculadas pela água contaminada e seus agentes causadores 28
Tabela 6 - Remoção de bactérias pelos sistemas de tratamento de esgoto 29
Tabela 7 - Parâmetros para avaliar as Características físicas no lodo de esgoto. 33
Tabela 8 - Parâmetros para avaliar as Características químicas inorgânicas no lodo de esgoto. 34
Tabela 9 - Parâmetros para avaliar as Características químicas orgânicas no lodo de esgoto. 35
Tabela 10 - Parâmetros para avaliar as Características biológicas no lodo de esgoto. 35
Tabela 11 - Composição típica do esgoto doméstico bruto, obtida no EUA e na Espanha. 36
Tabela 12 - Poder calorífico de diferentes tipos de lodos de esgotos 42
Tabela 13 - Composição típica da cinza de lodos de esgotos. 42
Tabela 14 - Métodos de disposição em diferentes países 51
Tabela 15 - Composição típica de uma bauxita 58
Tabela 16 - Características físicas dos hidróxidos de Alumínio presentes na Bauxita. 58
Tabela 17 - Condições de processamento de bauxita com NaOH 59
Tabela 18 - Estimativa da geração de lama vermelha a partir da produção de alumina no Brasil.. 65
Tabela 19 - Faixa de composição e composição de algumas lamas vermelhas de diferentes países 66
Tabela 20 - Poder calorífico de alguns resíduos combustíveis. 80
Tabela 21 - Composições e temperatura de queima dos corpos de prova 92
Tabela 22 - Análise química por fluorescência de Raios X (FRX) 100
Tabela 23 - Poderes caloríficos superiores (PCS) do lodo de ETE 108
Tabela 24 - Resultados de propriedades cerâmicas a 110ºC e 1050ºC, da Fase I. 128
Tabela 25 - Resultados de propriedades cerâmicas a 110ºC e a 1050ºC da Fase I, usando o segundo lote da lama vermelha CBA. 129
Tabela 26 - Resultados de propriedades cerâmicas a 110ºC e 1050ºC, da Fase II. 130
Tabela 27 - Valores limites recomendados, determinados em laboratório, para que uma massa cerâmica possa ser usada para a fabricação de tijolos, telhas e ladrilhos de piso). 145
Tabela 28 - Cálculo da probabilidade de falha para os corpos da mistura x 166
Tabela 29 - Resistência dos corpos de prova da Mistura X. 167
Tabela 30 - Módulo de Weibull e tensão característica dos tratamentos estudados na Fase I 168
Tabela 31 - Módulo de Weibull e tensão característica das misturas estudadas na Fase II. 170
Tabela 32 - Resultados de propriedades cerâmicas a 950ºC da Fase I 186

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL E JUSTIFICATIVA DO PRESENTE TRABALHO 1

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA 4

2. REVISÃO DE LITERATURA 6

2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS E LEGISLAÇÃO ATUAL 6

2.2 RESÍDUO DO TRATAMENTO DE ESGOTO: LODO DE ESGOTO 12

2.2.1 DEFINIÇÕES 13
2.2.2 PROCESSO DE COLETA DE ESGOTO SANITÁRIO 17
2.2.3 TRATAMENTO DO ESGOTO 18
2.2.3.1 TRATAMENTO PRELIMINAR 19
2.2.3.2 TRATAMENTO PRIMÁRIO 20
2.2.3.3 TRATAMENTO SECUNDÁRIO 20
2.2.3.4 TRATAMENTO TERCIÁRIO OU AVANÇADO 24
2.2.3.5 TRATAMENTO DA FASE SÓLIDA (LODO) 24
2.2.4 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ESGOTO 25
2.2.4.1 FÍSICAS 25
2.2.4.2 QUÍMICAS 27
2.2.4.3 BIOLÓGICAS 27
2.2.4.4 PRINCIPAIS CONTAMINANTES DO LODO 30
2.2.4.5 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍTICAS 32
2.2.5 DISPOSICÃO FINAL DOS LODOS 37
2.2.5.1 AGRICULTURA 38
2.2.5.2 "LANDFARMING" 40
2.2.5.3 INCINERAÇÃO 41
2.2.5.4 DISPOSIÇÃO EM ATERRO SANITÁRIO 42
2.2.5.5 DISPOSIÇÃO OCEÂNICA 43
2.2.5.6 FABRICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS 44
2.2.5.6.1 AGREGADOS LEVES PARA CONCRETO 45
2.2.5.6.2 PRODUÇÃO DE CIMENTO (CO-PROCESSAMENTO) 46
2.2.5.6.3 ÓLEOS COMBUSTÍVEIS E ADSORVENTES PRODUZIDOS POR PIRÓLISE 48
2.2.6 PROCESSO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS NA ESTAÇÃO DE FRANCA-SP 52

2.3 RESÍDUO DO PROCESSO BAYER: LAMA VERMELHA 57

2.3.1 O ALUMÍNIO 57
2.3.2 PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO 60
2.3.3 CARACTERÍSTICAS DA LAMA VERMELHA 65
2.3.3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS 66
2.3.4 MÉTODOS DE DISPOSIÇÃO 67

2.4 USO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA 72

2.5 LODO DE ESGOTO E LAMA VERMELHA COMO MATÉRIAS-PRIMAS DE CERÂMICA VERMELHA 81

3. MATERIAIS E MÉTODOS 85

3.1 MATERIAIS 85

3.1.1 ARGILA MARROM 85
3.1.2 ARGILA COMPOSTO 85
3.1.3 LODO DE ESGOTO 86
3.1.4 LAMA VERMELHA 86

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS 87

3.2.1 ANÁLISE QUÍMICA 87

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 87
3.2.3 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO 88
3.2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA 89
3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 89

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS 89
3.3.1 COMPOSIÇÕES ESTUDADAS NO TRABALHO 89
3.3.2 CORPOS DE PROVA 90
3.3.3 CONDIÇÕES DE QUEIMA 91
3.3.4 UMIDADE DE PRENSAGEM 93
3.3.5 RETRAÇÕES LINEARES 93
3.3.6 PERDA DE MASSA APÓS QUEIMA 94
3.3.7 ABSORÇÃO DE ÁGUA E POROSIDADE APARENTE 95
3.3.8 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA) 96
3.3.9 MASSA ESPECÍFICA APARENTE DA PARTE SÓLIDA (MEAS) 96
3.3.10 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (MRF) 96
3.3.11 ESTATÍSTICA DE WEIBULL 98

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS 100

4.1 ANÁLISE QUÍMICA (FRX) DAS MATÉRIAS-PRIMAS 100

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS MATÉRIAS-PRIMAS 101

4.3 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO 108

4.4 MICROSCOPIA ÓPTICA 109

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 119

4.6 PROPRIEDADES CERÂMICAS 127

5. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS 133

5.1 DADOS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FRX) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS MATÉRIAS-PRIMAS 133

5.2 PERDA AO FOGO 136

5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MEV 138

5.4 PROPRIEDADES CERÂMICAS 145
5.4.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO DOS CORPOS SECOS A 100°C E PROPRIEDADES CERÂMICAS DOS CORPOS CALCINADOS. 146
5.4.2 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM VALORES DE REFERÊNCIA 160
5.4.3 ASPECTO FÍSICO E COR 162

5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DE WEIBULL 163

6. CONCLUSÕES 171

REFERÊNCIAS 174

APÊNDICE A – RESULTADOS DA QUEIMA A 950°C NA FASE I ***..... 185***

1. INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL E JUSTIFICATIVA DO PRESENTE TRABALHO

Dependo do processo há maior ou menor quantidade de resíduos, esses processos podem ser industriais ou domésticos, a periculosidade também pode variar segundo o tipo de indústria e o processo empregado. Durante muitas décadas, a disposição de resíduos de todos os tipos, sejam eles industriais, domésticos ou de construção, foi feita de forma descontrolada e indiscriminada, uma vez que se acreditava que a ação da humanidade se dava através do controle e da submissão da natureza, e também se tomava como fato a capacidade ilimitada da natureza de receber e processar resíduos. Atualmente, é amplamente conhecido que a natureza não é capaz de processar todos os rejeitos nela depositados na velocidade que seria necessária para a manutenção dos padrões de consumo experimentados atualmente pela humanidade (SILVA, 2004).

É preciso mudar a forma de pensar, para poder obter resultados concretos em relação à conservação dos recursos naturais. O primeiro a fazer é redesenhar os processos atuais de modo que sejam mais eficientes, diminuindo a quantidade de resíduos gerados e que tem que ser dispostos. O segundo passo é reduzir o consumo, evitando o desperdício de tudo o que se encontra ao nosso redor. Finalmente é necessário reciclar tudo o que tenha um possível valor para ser usado de novo. Através da recuperação de resíduos ou de alguns de seus componentes que apresentem certo valor econômico é possível solucionar ou ao menos minimizar os problemas de gerenciamento dos mesmos, tanto pelo ponto de vista empresarial, como pelo ponto de vista dos órgãos públicos de proteção ao meio ambiente.

As principais vantagens de reciclar um resíduo são: preservar os recursos naturais (menor consumo de matéria-prima), proteger o meio ambiente (menor quantidade de resíduos a ser dispostos) e poupar energia (no processo, no transporte, entre outras).

Os materiais que possuem uma quantidade de resíduos na sua composição são comumente chamados de materiais ecológicos ou materiais verdes. O mercado para este tipo de produtos vem aumentando rapidamente, estimulado pelos esforços de reciclar dos consumidores e das indústrias e suportado por alguns programas de "comprar coisas recicladas", promovidos por estados, entidades ou organizações, que buscam diminuir a quantidade de resíduos sólidos.

Em muitos casos o uso de resíduo como matéria-prima para novos produtos pode reduzir o consumo de energia e emissões que poderiam resultar do processamento convencional das matérias-primas do novo produto. Não obstante, produtos reciclados também produzem impactos ambientais devido a sua coleta e manufatura, porque também implica o uso de combustível e a consequente produção de emissões. É por isso necessário conhecer as possibilidades de reciclagem dos rejeitos e a sua dependência dos seguintes fatores:

- Volume de informações disponíveis a respeito do resíduo (em outras palavras, sua caracterização físico-química);
- Distância entre a fonte geradora e os usuários ou entre a fonte geradora e a instalação de reprocessamento;
- Custos de transporte de resíduos;
- Volume de resíduos disponíveis para o reprocessamento;
- Custos de estocagem do resíduo, no ponto de geração ou fora do local de origem.

São duas as principais características que um resíduo deve ter para se converter numa matéria-prima para outro processo: deve estar disponível em uma quantidade que seja constante e suas características também idealmente devem ser constantes (até podendo ser não muito boas), para o processo industrial que o utilize poder ser adaptado para incorporar esse resíduo. Além disso, deve se fomentar nos cidadãos a ideia que os produtos reciclados cumprem igualmente com parâmetros de qualidade, para assim tirar a ideia geral que produtos reciclados são de má qualidade. Embora o uso de resíduos possa ir a detrimento das propriedades dos novos produtos, a porcentagem de resíduo é sempre tal que os produtos cumprem as especificações.

O presente trabalho envolve dois resíduos industriais, que devido a suas composições poderiam ser usados na fabricação de produtos cerâmicos. É assim, mais um trabalho visando à conservação dos recursos naturais, evitando o consumo de matérias-primas da natureza, e aportando uma opção de destinação para esses resíduos, evitando a contaminação e gerando possíveis fontes econômicas ou pelo menos diminuições dos gastos de disposição final.

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho tem como objetivo estudar a incorporação de dois resíduos industriais em massas cerâmicas, dando assim um valor agregado a esses rejeitos.

Os resíduos estudados foram: lodo gerado no processo de tratamento de esgoto e lama vermelha (que é o resíduo do processo Bayer para produzir alumínio).

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Caracterizar as matérias-primas quanto sua composição química, fases mineralógicas presentes, comportamento térmico e tamanho de partícula.
- Comparar os resíduos e suas misturas com os produtos sem adição de resíduos, quanto a vários aspectos físicos como: cor, textura e odor.
- Avaliar as propriedades tecnológicas de corpos de prova prismáticos prensados, fabricados com os resíduos e com misturas dos resíduos e argila em diferentes proporções. Essas propriedades tecnológicas são: resistência à flexão, densidade, absorção de água, porosidade e retração na secagem e na queima.
- Definir, segundo os resultados obtidos, as possibilidades de aplicações mais adequadas para os resíduos e para as misturas estudadas.

O aproveitamento de um resíduo de uma indústria como matéria-prima para outro processo é uma forma de reciclagem que vem ganhando muita força, criando aglomerados de empresas que podem trabalhar juntas (“*clusters”*). Este tipo de alianças tem várias vantagens:

- Redução da quantidade de resíduos a necessitarem disposição final adequada, diminuindo o impacto ambiental devido à saturação dos aterros sanitários e diminuindo também os possíveis custos associados ao transporte e disposição do resíduo.

- Diminuição do consumo de recursos naturais na produção, porque as matérias-primas naturais seriam parcial ou totalmente substituídas pelos resíduos no processo de fabricação.

- Eventualmente também há economia de energia, já que esses resíduos possuem energia associada ao processo de fabricação, em alguns casos é possível acontecer uma diminuição no consumo de água, caso o rejeito tenha uma umidade associada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS E LEGISLAÇÃO ATUAL

A presente Dissertação tem como objetivo o uso de dois resíduos industriais na fabricação de novos produtos. É por isso importante conhecer as normas técnicas e leis que existem no Brasil, referentes à classificação dos resíduos sólidos, facilitando o uso de um linguajar comum.

A ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas editou um conjunto de normas para padronizar nacionalmente alguns aspectos fundamentais relativos ao tema resíduos sólidos. Essas normas são as seguintes:

- NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação (ABNT, 2004a).
- NBR 10005 - Lixiviação de Resíduos - Procedimento (ABNT, 2004b).
- NBR 10006 - Solubilização de Resíduos - Procedimento (ABNT, 2004c).
- NBR 10007 - Amostragem de Resíduos- Procedimento (ABNT, 2004d).

A norma NBR 10004 (ABTN, 2004a) tem como objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. A classificação dos resíduos sólidos segundo esta norma é:

Resíduos Classe I – Perigosos:

- Aqueles que apresentam periculosidade (isto é **risco à saúde pública**, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices ou **riscos ao meio ambiente**, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada).
- Aqueles que devido a suas características com relação à inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar periculosidade.
- Aqueles que constem nos anexos A e B da norma, referentes a resíduos perigosos de fontes não específicas e resíduos perigosos de fontes específicas.

Resíduos Classe II – Não Perigosos: Estão por sua vez subdivididos em:

- Resíduos Classe II-A – não inertes: Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I - Perigosos ou de resíduos Classe II B - Inertes, nos termos da Norma. Os resíduos classe II-A – não inertes podem ter propriedades tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- Resíduos Classe II-B – inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme a NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G (Padrões para o ensaio de solubilização). Como exemplos destes materiais podemos destacar: rochas, materiais cerâmicos e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos (SILVA, 2004).

A NBR 10004 também apresenta um esquema e vários anexos para facilitar a classificação dos resíduos sólidos, esses elementos são mostrados na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente.

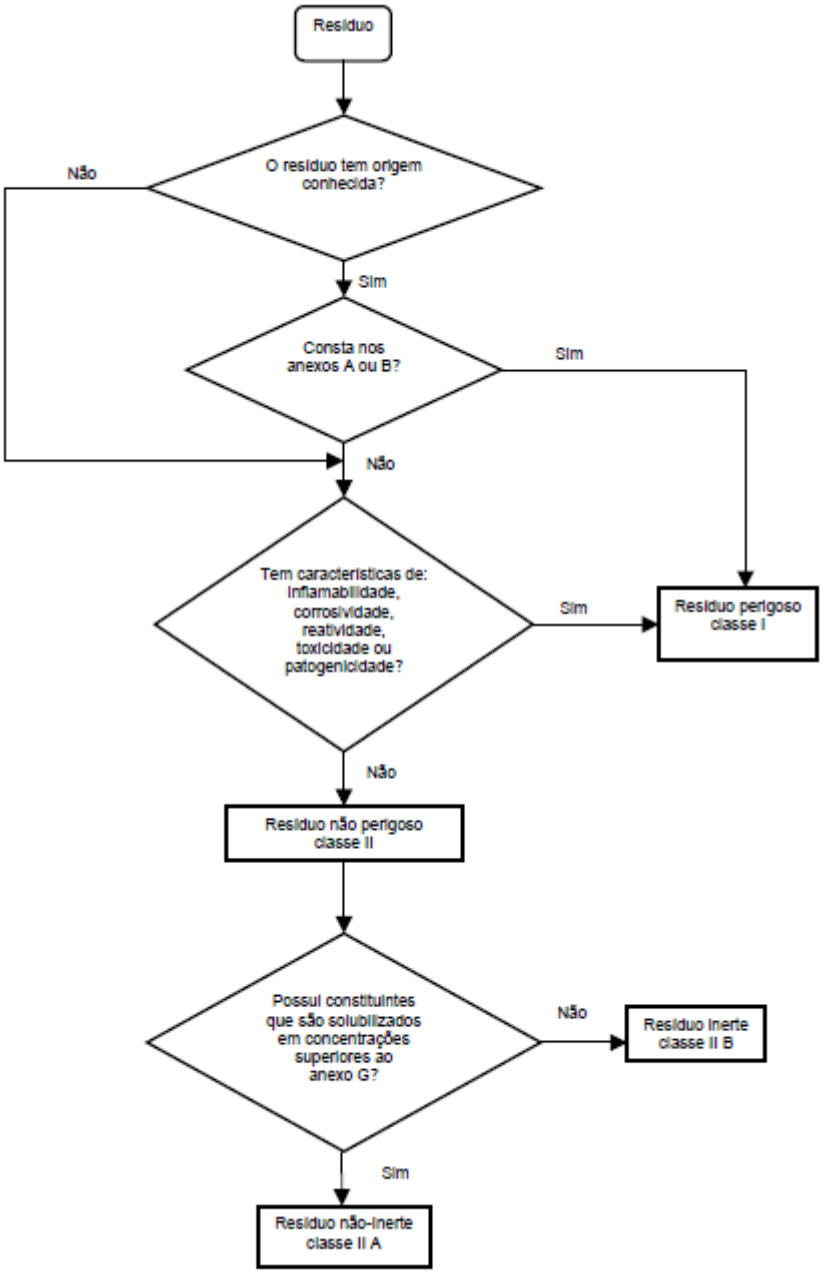

Figura 1. Esquema para classificação de resíduos (ABTN, 1004a).

Tabela 1 - Anexos da norma NBR 10004 (ABTN, 1004a).

Anexo	Nome
A (Normativo)	Resíduos perigosos de fontes não específicas.
B (Normativo)	Resíduos perigosos de fontes específicas.
C (Normativo)	Substancias que conferem periculosidade aos resíduos
D (Normativo)	Substancias agudamente toxicas
E (Normativo)	Substancias toxicas
F (Normativo)	Concentração - limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação
G (Normativo)	Padrões para o ensaio de solubilização
H (Informativo)	Classificação de alguns resíduos classificados como não perigosos

Por meio do esquema e dos anexos é possível classificar os resíduos em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas com base na identificação de componentes contaminantes presentes em sua massa. Esta identificação, porém, pode ser bastante complexa, por vezes inclusive devido às limitações existentes nos laboratórios responsáveis pela caracterização dos resíduos. Quando um resíduo tem origem desconhecida, a classificação torna-se ainda mais difícil; nesse caso, a experiência e bom senso das pessoas envolvidas são fatores importantes, definindo a partir daí quais características e substâncias deverão ser analisadas.

Os lodos de estações de tratamento de esgotos urbanos, de acordo com a norma brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004a) podem ser enquadrados como classe II-A, Resíduos não perigosos, não inertes. De fato, análises de lixiviação segundo a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b), de solubilização segundo a norma NBR 10.006 (ABNT, 2004c) e de massa bruta segundo a norma NBR 10.007 (ABNT, 2004d), conduzidas sobre vários lodos, indicaram que os lodos de esgotos urbanos, de forma genérica, não são resíduos perigosos. No entanto, caso o esgoto de origem ou mesmo o lodo após tratamento tiver sido misturado a efluentes industriais, o lodo pode ter características de um resíduo Classe I (perigoso), necessitando, portanto, de procedimentos de disposição especiais (SANTOS, 2003).

No tratamento de água e esgoto sanitário têm-se alguns parâmetros importantes; esses parâmetros são grandezas que indicam as características da água, esgotos ou corpos de água, que bem podem ser físicas, químicas ou biológicas. (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

Os seguintes são alguns dos principais textos legais no Brasil, de natureza federal, indicativos de padrões e, portanto, de parâmetros de qualidade relacionados com o tratamento de lodo de esgoto doméstico e seu possível destino final:

- Resolução CONAMA 357/2005: define padrões a se manter em corpos de água e padrões de lançamento de efluentes.

- Resolução CONAMA 274/2000: define padrões de balneabilidade em corpos de água.

- Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde: Define o padrão de potabilidade para águas de consumo. Esta portaria, embora diga respeito à qualidade de água para consumo, é de interesse para uma visão global da qualidade dos corpos de água, e dos cuidados relativos aos lançamentos de efluentes tratados em corpos receptores que poderão ser usados para abastecimento publico.

- Resolução CONAMA 375/2006 (CONAMA, 2006): Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados.

- Norma técnica CETESB P4.230 (CETESBE, 1999): Aplicação de lodos sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas - critérios para projeto e operação: manual técnico.

- Norma técnica NBR 13894 (ABTN 1997): Tratamento no solo ("*landfarming"*).

Em relação à lama vermelha, a literatura apresenta controvérsia quanto a sua toxicidade. Alguns autores a classificam como substância particularmente não tóxica, inclusive a Environmental Protection Agency (EPA) não classifica a lama vermelha como um rejeito perigoso. Entretanto, outros autores, consideram-na tóxica, na medida em que pode constituir um perigo para as populações vizinhas, devido à presença de elevados valores de cálcio e hidróxido de sódio. Outros relatos

encontrados na literatura apontam para os riscos ao meio ambiente associados à lama vermelha, em função de sua elevada alcalinidade e capacidade de troca iônica. Diante do exposto, pode-se considerar que a lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição, os quais representam uma parte considerável dos custos de produção da alumina. Como constatação, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, cita entre as atividades industriais mais poluentes a indústria de metais não-ferrosos e dentre estas, a do alumínio (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

A composição química da lama varia bastante dependendo da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada indústria. É composta principalmente de óxido de ferro, quartzo, aluminosilicatos de sódio, carbonato de cálcio/aluminato, dióxido de titânio e hidróxido de sódio, sendo considerada como um resíduo de Classe II, não inerte. Estudos sobre lixiviação e solubilização da mistura lama vermelha e argila, mostraram não haver residual cáustico para o material queimado a partir de 750 ºC. Assim essa mistura poderia ser classificada como resíduo classe II, inerte. (MACÊDO et al., 2011).

2.2 RESÍDUO DO TRATAMENTO DE ESGOTO: LODO DE ESGOTO

A primeira estação de tratamento de água (ETA) foi construída em Londres em 1829 e tinha a função de coar a água do rio Tâmisa em filtros de areia. A ideia de tratar o esgoto antes de lançá-lo ao meio ambiente, porém, só foi testada pela primeira vez em 1874, na cidade de Windsor, Inglaterra. Com a descoberta de que doenças letais da época (como a cólera e a febre tifoide) eram transmitidas pela água, técnicas de filtração e cloração foram mais amplamente estudadas e empregadas (ALMEIDA, 2011).

Os primeiros serviços de esgotos na América do Sul foram instalados em Montevidéu, em 1854, e três anos depois (1857) no Rio de Janeiro (então capital do Império brasileiro), cidades que foram pioneiras a terem um sistema de coleta de esgotos, sem, no entanto, terem sistemas de tratamento (NETTO; BOTELHO, 1991).

Em São Paulo, a primeira estação de tratamento de esgotos (ETE Jesus Neto) entrou em operação em 1936, mas somente a partir dos anos 1970 começou a acontecer um avanço significativo nessa área em algumas das maiores cidades do país (SABESP, 2012).

Os dados atuais mostram que a situação do Brasil é ainda precária no tratamento de esgotos: 49 % da população urbana não tem rede de esgoto. O que significa que todos esses detritos são jogados, *in natura*, nos córregos e rios. Dessa parcela coletada somente o 30% é tratado, todo o restante é despejado na natureza (ALMEIDA, 2011). Isso pode aumentar a contaminação das águas, levanto a um desequilíbrio do ecossistema. Assim o Brasil encontra-se numa incômoda situação de tratar somente o 15,7 % da vazão do esgoto bruto gerado pela população (LEME, 2010).

2.2.1 DEFINIÇÕES

A norma brasileira NBR-9648 define **esgoto sanitário** com sendo “o despejo líquido constituído de esgoto doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”. (ABNT, 1986a)

A mesma norma define **esgoto doméstico** com sendo “o despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas”. O **esgoto industrial** é definido como sendo “o despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos”.

Água de infiltração é definida como sendo “toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações” e a **contribuição pluvial parasitária** é definida como sendo “a parcela de deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário”.

A palavra esgoto é usada tanto para definir a tubulação condutora das águas servidas de uma comunidade, como também o próprio líquido que flui por estas canalizações. Hoje este termo é usado quase que apenas para caracterizar os despejos provenientes das diversas modalidades do uso e da origem das águas, tais como as de uso doméstico, comercial, industrial, as de utilidades públicas, de áreas agrícolas, de superfície, de infiltração, pluviais e outros efluentes sanitários. Os esgotos podem ser classificados em dois grupos principais: esgoto sanitário doméstico e esgoto industrial. (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

Os **esgotos domésticos** ou domiciliares provêm principalmente de residências, edifícios comerciais ou edificações com dispositivos de utilização de água para fins domésticos. Estão compostos essencialmente por água de banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e água de lavagem. Além destes despejos domésticos, também contém uma parcela de água pluvial, água de infiltração, e eventualmente uma parcela pequena de despejos industriais, o que faz com que esse lodo comumente tenha características bem definidas.

Os **esgotos industriais**, extremamente diversos, provêm de qualquer utilização de água para fins industriais e adquirem características próprias em função do processo industrial empregado. Assim sendo, cada indústria deverá ser

considerada separadamente, uma vez que seus efluentes diferem até mesmo em processo industriais similares.

A vazão doméstica de esgotos ou descarga de esgotos, normalmente é calculada com base no consumo de água da respectiva localidade, mas é importante observar que para uma estação de tratamento de esgoto não basta considerar apenas a vazão média (SPERLING, 2005). É importante a quantificação dos valores mínimos e máximos da vazão, por razões hidráulicas e de processo. A vazão doméstica deve ter em conta, além do esgoto doméstico produzido, a quantidade de água infiltrada em toda a extensão da rede coletora de esgotos através das juntas, defeitos nos tubos e paredes dos poços de visita; este parâmetro é estabelecido em função da extensão da rede de esgotos, portanto, não tem relação com a população atendida, vazões e suas variações (LEME, 2010). A norma técnica NBR-9649 (ABTN, 1986b) recomenda adotar valores para a taxa de infiltração, de acordo com as condições locais, como o nível da água do lençol freático, a natureza do subsolo, a qualidade da execução da rede, o material da tubulação e o tipo de junta utilizado. A vazão de esgotos domésticos não é uniforme ao longo do dia, apresentado uma variação horária com dois picos. A vazão dos efluentes industriais depende do tipo de indústria, porte, tipo de processo usado, existência de sistema de recirculação, pré-tratamento e outros aspectos. De forma geral a vazão de efluente industrial é regular e uniforme (LEME, 2010). No entanto, dependendo do tipo de indústria e de processo, poderão também ocorrer variações ao longo do dia ou entre os dias de trabalho na semana. A vazão é normalmente representada pela letra “Q” e sua grandeza é expressa em litros ou metros cúbicos por unidade de tempo.

Não é objetivo da presente Dissertação fazer uma descrição exaustiva dos processos de tratamento de lodos de esgoto existentes, nem dos subprodutos gerados em cada um deles. Além disso, devido a que as características físicas, químicas e microbiológicas dos esgotos podem variar muito dependendo de suas fontes geradoras, os processos de tratamento podem apresentar grandes variações para se adaptar aos tipos de esgoto tratado. Serão, portanto, apresentadas somente descrições de caráter genérico do processo de tratamento de esgoto.

Os subprodutos sólidos que podem ser gerados numa estação de tratamento de esgotos são os seguintes: (SABESP 2012; SPERLING; GONÇALVES, 2001):

- **Sólidos grosseiros:** são gerados nas grades; incluem todos os sólidos, inorgânicos e orgânicos, com dimensões superiores ao espaço livre entre as grades, a remoção pode ser manual ou mecânica. Esse resíduo pode estar composto por papel, plástico, pedras, gravetos, garrafas e tampinhas plásticas, restos de tecidos, etc.

- **Areia:** usualmente compreende os sólidos inorgânicos mais pesados, com tamanhos de 0,063 mm a 2 mm segundo a escala de Wentworth (ELOSEGI; SABATER, 2009), que sedimentam com velocidades relativamente elevadas. A areia é removida em unidades denominadas desarenadores, que são decantadores com baixo tempo de detenção hidráulica, suficiente apenas para a sedimentação da areia. No entanto, dependendo condições da operação, podem ser removidos também matéria orgânica, óleos e graxas.

- **Escuma:** pode ser removida nos decantadores primários e consiste de materiais flutuantes raspados da superfície, contendo graxa, óleos vegetais e minerais, gordura animal, sabões, resíduos de comida, cascas de vegetais e frutas, cabelo, papel, algodão, pontas de cigarros e materiais similares. A densidade da escuma é inferior a 1,0 g/cm^3 e geralmente em torno 0,95 g/cm^3. Os desarenadores normalmente não possuem equipamentos para a remoção da escuma. No tratamento secundário, os reatores biológicos também produzem escuma, contando em sua composição com presença de bactérias que se desenvolvem em condições ambientais específicas. Esta escuma é usualmente removida nos decantadores secundários por raspagem da superfície. Lagoas de estabilização e reatores anaeróbios podem também apresentar escuma.

- **Lodo primário:** constituído pela sedimentação das partículas mais pesadas do esgoto bruto nos decantadores primários. O lodo primário pode exalar um forte odor, devido à decomposição da matéria orgânica presente no lodo, principalmente se ficar retido um tempo elevado nos decantadores primários, em condições de elevada temperatura.

- **Lodo biológico aeróbico (não estabilizado):** este lodo é gerado no processo de lodos ativados convencional, no decantador secundário ou

reatores aeróbios com alta carga. É o lodo biológico excedente (lodo secundário) e compreende a biomassa de microrganismos aeróbios gerada às custas da remoção da matéria orgânica presente nos esgotos. Esta biomassa está em constante crescimento, em virtude da entrada contínua de matéria orgânica nos reatores biológicos. Para manter o sistema em equilíbrio, aproximadamente a mesma massa de sólidos biológicos gerada deve ser removida do sistema. Caso o tempo de permanência dos sólidos no sistema seja baixo e haja satisfatória disponibilidade de nutrientes para os microrganismos, os sólidos biológicos conterão maiores teores de matéria orgânica em sua composição celular. Estes sólidos não se encontram estabilizados (digeridos), necessitando de uma etapa separada, posterior, de digestão. Caso contrário, haveria emanação de maus odores pelo lodo durante seu tratamento e disposição final, através da decomposição anaeróbia em condições não controladas da matéria orgânica.

- **Lodo biológico aeróbico (estabilizado):** produzido em processos de lodos ativados com aeração prolongada e em reatores aeróbios com baixa carga, nestas condições o lodo biológico é também formado pelos microrganismos aeróbios que crescem e se multiplicam. Mas nestes sistemas a disponibilidade de alimento é menor, a biomassa fica retida mais tempo no sistema, predominando condições de respiração endógena. Em decorrência, a biomassa utiliza as próprias reservas de matéria orgânica de composição celular, resultando em um lodo com menor teor de matéria orgânica (lodo digerido) e maior teor de sólidos inorgânicos. Este lodo não requer uma etapa de digestão posterior.

- **Lodo biológico anaeróbico (estabilizado):** produzido nos reatores anaeróbios e no fundo de lagoas de estabilização, onde predominam condições anaeróbicas, a biomassa anaeróbica também cresce e se multiplica às custas da matéria orgânica. Nestes processos de tratamento, usualmente a biomassa fica retido um longo tempo, no qual ocorre a digestão anaeróbia do próprio material celular. Este lodo não requer uma etapa de digestão posterior.

- **Lodo químico:** resultante da precipitação química com sais metálicos ou com cal, pode vir de decantadores primários ou lodos ativados com precipitação química.

2.2.2 PROCESSO DE COLETA DE ESGOTO SANITÁRIO

O sistema de esgotamento sanitário é definido pelo conjunto de obras e instalações destinadas a realizar coleta, afastamento, tratamento e disposição final dos esgotos domésticos, permitindo o condicionamento sanitário adequado das águas servidas geradas pela comunidade. A rede coletora é constituída por um conjunto de canalizações, como coletores secundários, coletores troncos, interceptores, emissários, estações elevatórias, poços de visita, sifões invertidos e outras unidades (LEME, 2010).

Há basicamente duas variantes dos sistemas de esgotamento sanitário (SPERLING, 2005):

- Sistema individual ou estático: solução local, individual ou para poucas residências.
- Sistema coletivo ou sistema dinâmico: solução com afastamento dos esgotos da área servida. Para locais com elevada densidade populacional, como no meio urbano. Esta solução consiste em canalizações que recebem o lançamento de esgotos, transportando-os ao seu destino final, de forma sanitariamente adequada. Há duas variantes; sistema unitário ou combinado onde os esgotos sanitários e as águas chuvas são conduzidos ao seu destino final dentro da mesma canalização e o sistema separador onde os esgotos sanitários e as águas chuvas são conduzidos ao seu destino final, em canalizações separadas (Figura 2), que por sua vez se divide em convencional (utilizado na maior parte das cidades) e simplificado (ex: condominial, utilizado como uma solução econômica de coleta de esgotos em vários projetos na última década).

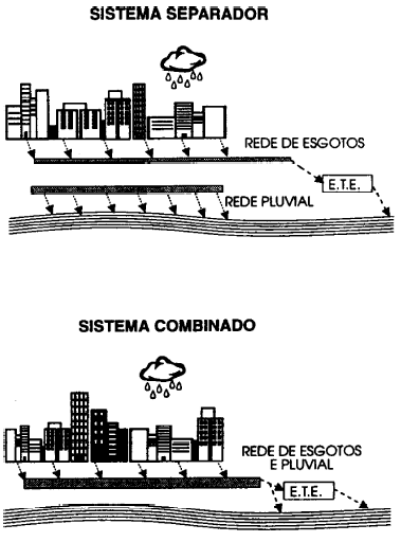

Figura 2. Sistema de esgotamento separador e combinado (Fonte: Sperling 2005)

Uma cidade ou bacia pode apresentar uma combinação de todos os sistemas de esgotamento descritos. Além disso é importante mencionar que em sistemas separadores é difícil ter uma separação total das águas pluviais e dos esgotos sanitários. Conexões clandestinas ocorrem com frequência e devem ser consideradas para a adequada operação dos sistemas.

2.2.3 TRATAMENTO DO ESGOTO

Um esquema geral de uma estação de tratamento de esgotos e apresentado na Figura 3. Esse esquema geral pode ser dividido em duas fases (SABESP, 2012), o tratamento da fase líquida e o tratamento da fase sólida. O tratamento da fase líquida é o tratamento da água contida nos esgotos e finaliza com a disposição no rio, depois do processo no decantador secundário. O tratamento da fase sólida está relacionado com o tratamento dos lodos, mesmo que estes estejam em suspenção ou com uma porcentagem alta de água. O processo da fase sólida começa nos flotadores e nos adensadores e termina com as tortas de lodo.

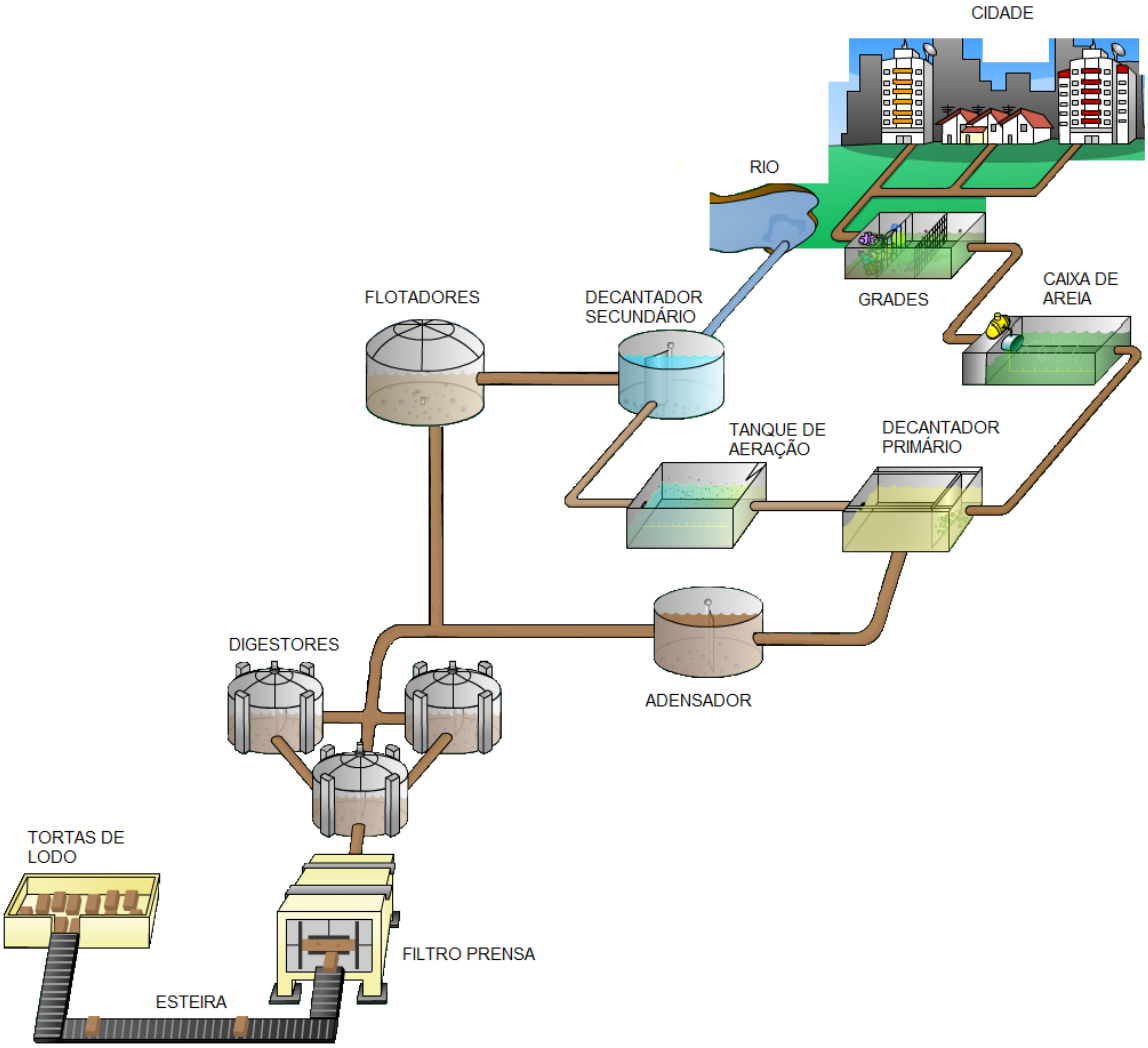

Figura 3. Esquema geral de uma estação de tratamento de esgotos (adaptado de SABESP, 2012)

2.2.3.1 TRATAMENTO PRELIMINAR

As etapas realizadas no Tratamento Preliminar têm a função de eliminar os sólidos grosseiros que chegam à unidade de tratamento, assim como areia. As estruturas geralmente usadas no tratamento preliminar são grades, peneiras e desarenadores. São processos predominantemente físicos como: gradeamento e sedimentação de grãos de areia, devido a sua densidade e dimensões maiores, vão para o fundo do tanque enquanto, a matéria orgânica, sendo de sedimentação mais lenta, permanece em suspensão seguindo para as unidades de jusante. A remoção dos sólidos grosseiros tem como principais finalidades a proteção das unidades sequenciais de tratamento, a proteção dos dispositivos de transporte de esgotos

(bombas e tubulações), a preservação estética dos corpos receptores e remoção parcial da carga poluidora, permitindo o fluxo do líquido e evitando obstruções e abrasão nos equipamentos (JORDÃO; PESSÔA, 2005; LEME, 2010; SPERLING, 2005).

2.2.3.2 TRATAMENTO PRIMÁRIO

O tratamento primário destina-se a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes. As estruturas usadas no tratamento primário são os decantadores (circular ou retangular) e os flotadores. São processos físicos como: sedimentação e flotação. Após de passarem pelas unidades de tratamento preliminar os esgotos contêm ainda sólidos em suspensão não grosseiros, uma parte significativa desses sólidos é matéria orgânica. Os sólidos com massa especifica maior do que a do lodo sedimentam (lodo primário) e os materiais como óleos, graxas e gorduras flutuam, permitindo sua remoção. A eficiência de remoção de sólidos em suspensão situa-se em torno de 60 a 70% e a eficiência de remoção da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) pela decomposição de compostos orgânicos em torno de 25 a 35% (SPERLING, 2005). A parte líquida sobrenadante do processo de Tratamento Primário é enviada para o processo de Tratamento Secundário.

2.2.3.3 TRATAMENTO SECUNDÁRIO

O principal objetivo do tratamento secundário é a remoção da matéria orgânica por meio de processos biológicos, nos quais os microrganismos realizam reações bioquímicas para cumprir o objetivo. A matéria orgânica se apresenta em duas formas (SPERLING, 2005).

- Matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel ou filtrada), a qual não é removida em processos meramente físicos, como o de sedimentação que ocorre no tratamento primário.

- Matéria orgânica em suspensão (DBO suspensa ou particulada), a qual é em grande parte removida no eventual tratamento primário, mas cujos sólidos de sedimentabilidade mais lenta persistem na massa líquida.

Os processos biológicos reproduzem os mecanismos naturais de oxidação e estabilização da matéria orgânica que normalmente ocorrem nos corpos de água, porém em menor período de tempo, com a utilização de menor espaço e mediante as condições controladas dos reatores, permitindo obter um efluente que se enquadra dentro das normas existentes. As estruturas mais utilizadas são filtros biológicos aeróbios, reatores de lodo ativado e de floculação-decantação. (LEME, 2010).

Uma grande variedade de microrganismos toma parte no processo: bactérias, protozoários, fungos e outros. A base de todo o processo biológico é o contato efetivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos esgotos, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Estes convertem a matéria orgânica em gás carbônico (CO_2), água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). Em condições anaeróbicas tem-se também a produção de metano e gás sulfídrico. A decomposição biológica do material orgânico requer a manutenção de condições ambientais favoráveis, como temperatura, pH, tempo de contato e outros, em condições aeróbicas oxigênio. (SPERLING, 2005).

O tratamento secundário inclui necessariamente as unidades de tratamento preliminar, podendo ou não incluir as unidades do tratamento primário.

Como foi mencionado anteriormente, não é o objetivo desta dissertação fazer uma explanação de todos os processos existentes, por isso na continuação serão mencionados brevemente os principais tipos de tratamento secundário; o processo de lodos ativados convencional será abordado com maior ênfase no item 2.2.6 Processo de tratamento de esgotos na estação de Franca - SP.

- Lagoas de estabilização e variantes: são de construção simples, baseada principalmente em movimento de terra (corte e aterro) e preparação dos taludes. O esgoto afluente entra continuamente em uma extremidade da lagoa e sai continuamente pela extremidade oposta. A matéria orgânica em

suspensão tende a sedimentar e constitui o lodo do fundo, que sofre decomposição pelos microrganismos anaeróbios. A matéria orgânica dissolvida e matéria orgânica em suspensão de pequenas dimensões não sedimentam e sua decomposição se dá por bactérias facultativas, que formam um equilíbrio entre consumo e produção de gás carbônico e oxigênio com algas. Porque parte da matéria orgânica é a fonte de energia para a respiração e outra parte é convertida em matéria celular das bactérias sendo necessário oxigênio e liberado gás carbônico, e no processo de fotossíntese das algas (a luz do sol é a fonte de energia) é consumido o gás carbônico e produzido oxigênio (JORDÃO; PESSÔA, 2005). Requerem áreas consideravelmente extensas.

- Processo de disposição sobre o solo: pode ser considerada uma forma de disposição final, de tratamento (primário, secundário ou terciário) ou ambos. O esgoto supre as necessidades das plantas, tanto em termos de água quanto de nutrientes. Um poluente no solo tem, basicamente, quatro possíveis destinos: retenção na matriz do solo, retenção pelas plantas, aparecimento na água subterrânea, coleta por drenos subsuperficiais (SPERLING, 2005). O solo é considerado um reator aberto, sendo a remoção dos poluentes promovida por mecanismos físicos (sedimentação filtração, radiação volatilização, desidratação), químicos (oxidação e reações químicas, precipitação, adsorção, troca iônica, complexação, nitrificação e desnitrificação) e biológicos (biodegradação e predação, onde os principais agentes são os microrganismos presentes no perfil do solo) (LEME, 2010). São processos que requerem uma área extensa.

- Tratamento anaeróbio: os sistemas mais utilizados para o tratamento anaeróbio são: filtro anaeróbio (reator com biofilme, biomassa cresce aderida a um meio suporte, usualmente pedras), reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB). Estes sistemas requerem pouca área e pequena mão de obra operacional.

- Lodos ativados e variantes: a matéria orgânica é removida pelas bactérias que se desenvolvem de maneira dispersa nos tanques de aeração. A massa

biológica do tanque de areação é sedimentada em decantador secundário final, que permite a clarificação do efluente, assim como a recirculação do lodo sedimentado no fundo, aumentando a eficiência do sistema. O ar é fornecido por aeradores superficiais ou por sistema de ar comprimido. Podem requerer ou não decantação primária e geralmente precisa de pouca área.

- Reatores aeróbios com biofilmes (filtros biológicos): um filtro biológico compreende basicamente, um leito de material grosseiro, tal como pedras, brita, escória de alto-forno, ripas ou material plástico, sobre o qual os esgotos são aplicados sob a forma de gotas ou jatos. Após a aplicação, os esgotos percolam em direção aos drenos de fundo. Esta percolação permite o crescimento bacteriano na superfície do material de suporte na forma de uma película fina, com a passagem dos esgotos, há um contato entre os microrganismos e o material orgânico (SPERLING, 2005) e requerem área inferior que as lagoas mecanizadas (LEME, 2010).

Os sistemas secundários também podem ser classificados segundo a necessidade ou não de oxigênio: sistema simplificado (processos anaeróbios como; lagoas anaeróbias, reatores anaeróbios e sistemas de tratamento via solo) e sistema mecanizado (processo aeróbios como; lagoa aerada, filtros biológicos aeróbios e lodos ativos) (LEME, 2010). Essa classificação e a frequência de remoção do lodo em cada processo são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Frequência de remoção do lodo gerado no tratamento secundário (Fonte: SPERLING, 2005; LEME, 2010).

Sistema de tratamento secundário	**Tipo de Tratamento**	**Frequência de remoção do lodo**
Simplificado	Lagoa Facultativa	Período maior que 20 anos
	Disposição no Solo	Não requer remoção
	Reator Anaeróbio	Mensal e por vários meses
Mecanizado	Lagoa de Decantação Aerada	Inferior a 5 anos
	Lagoa Facultativa Aerada	Superior a 10 anos
	Filtro Biológico	Contínua
	Lodo Ativado	Contínua

2.2.3.4 TRATAMENTO TERCIÁRIO OU AVANÇADO

São processos químicos, que envolvem reações, sendo de forma geral empregados para remover fósforo, nitrogênio, agentes patogênicos (bactérias e vírus), cloro, adição ou remoção de gás, organismos não removidos em outros níveis de tratamento e outras substâncias químicas. As unidades são usadas em conjunto com as unidades do tratamento primário (processos físicos) e secundário (processos biológicos). Os principais processos terciários são: aeração (sistema de transferência de gás), adsorção (carvão ativado), filtração, troca iônica, separação por membranas e desinfeção (cloro, ozônio e radiação) (LEME, 2010).

Esses processos de remoção de organismos patogênicos podem ser classificados em tipo natural e artificial (SPERLING, 2005) e são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais processos para a remoção de organismos patogênicos no tratamento de esgotos (Fonte: Sperling, 2005).

Tipo	Processo
Natural	Lagoa de Maturação e Polimento
	Infiltração no solo
Artificial	Cloração
	Ozonização
	Radiação Ultravioleta
	Membranas

2.2.3.5 TRATAMENTO DA FASE SÓLIDA (LODO)

De todos os subprodutos gerados no tratamento de esgoto, o lodo é o que apresenta maior parcela e importância, devendo receber particular atenção no seu tratamento. O lodo gerado no tratamento primário ou secundário tem uma concentração de sólidos bastante baixa, de 1 a 5 % em peso (JORDÃO; PESSÔA, 2005), e vai requerer um conjunto de operações especificas, que podem incluir uma ou várias das seguintes:

- Preparação: gradeamento, trituração, desarenação, mistura, reservação.

- Adensamento: redução do volume por meio de redução da umidade, que pode ser feito por gravidade, flotação, centrifugação e filtros de esteira.

- Estabilização: redução do teor da matéria orgânica (redução de sólidos voláteis); visa diminuir os maus odores, pode ser feito por digestão aeróbia ou anaeróbia, tratamento térmico, estabilização química ou compostagem (processo aeróbico de decomposição da matéria orgânica, através de condições controladas de temperatura, umidade, oxigênio, e nutrientes, dando como resultado um condicionador de solo com grande valor agronômico).

- Condicionamento: preparação para a desidratação por meio de produtos químicos (cloreto férrico, cal, sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico e polímeros) ou por meio de condicionamento térmico.

- Desaguamento ou desidratação: remoção da umidade, por meio de um ou mais dos processos seguintes: leitos de secagem, lagoas de lodo, filtro prensa, centrífuga, filtro prensa de esteiras, filtro a vácuo, secagem térmica.

- Higienização: remoção de organismos patogênicos; pode ser feita por compostagem, caleação ou estabilização alcalina, pasteurização, secagem térmica, incineração, oxidação úmida (combustão parcial sob condições de pressão e temperatura elevadas) ou outros processos (radiação, adição de ozônio ou cloro).

2.2.4 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ESGOTO

2.2.4.1 FÍSICAS

- Matéria sólida: das caraterísticas físicas este parâmetro tem a maior importância. Os sólidos totais (ST) são a matéria que permanece como resíduo após 103ºC (JORDÃO; PESSÔA, 2005). Esses sólidos totais estão presentes em suspensão (SS ou SST) e dissolvidos (SD ou SDT). Cada um por sua vez, divide-se em

sólidos fixos (matéria inorgânica) ou voláteis (matéria orgânica). Para uma melhor visualização na Figura 4 é apresentada uma composição provável de esgotos sanitários. Também é mostrado na mesma figura que 60% das partículas no lodo têm um tamanho inferior a 1,2 µm o restante 40% têm um tamanho superior a 1,2 µm.

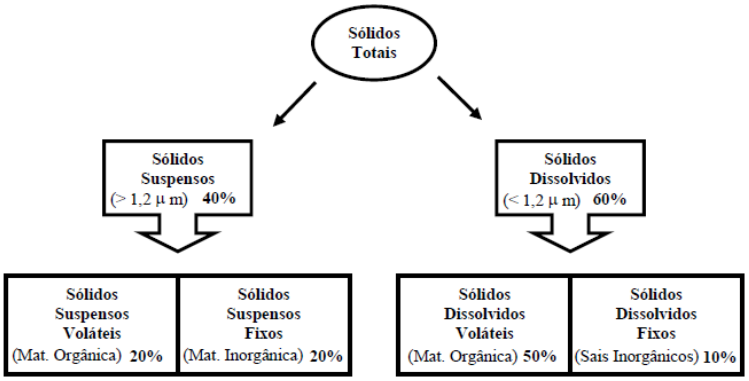

Figura 4. Composição provável de esgotos sanitários com faixa de tamanhos (Fonte: adaptado de Jordão e Pessôa, 2005).

- Temperatura: geralmente é um pouco maior que as águas de abastecimento, tem influência na atividade microbiana, solubilidade dos gases, velocidade de reações químicas, viscosidade.

- Cor e turbidez: indicam a sua “condição” ou estado de decomposição; esgoto fresco tem cor ligeiramente cinza, enquanto o esgoto velho com decomposição parcial tem uma cor preta. Essas cores podem variar quando se tem afluentes de indústrias tais como a indústria têxtil e de tintas. A turbidez é causada por uma grande variedade de sólidos em suspensão; esgotos frescos ou mais concentrados, geralmente possuem maior turbidez.

- Odores: causados pelos gases formados no processo de decomposição. Alguns odores característicos são: (JORDÃO; PESSÔA, 2005) odor de mofo (razoavelmente suportável, devido ao esgoto fresco), odor de ovo podre (insuportável, típico de esgoto velho ou séptico, devido ao gás sulfídrico (H_2S) formado na decomposição anaeróbica do lodo) e outros odores (característicos de produtos sulfurosos, nitrogenados, ácidos orgânicos, etc.).

2.2.4.2 QUÍMICAS

- Matéria orgânica: são representados pela combinação de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio (nas formas amoniacal e orgânica) com mais alguns elementos, como enxofre e fósforo (LEME, 2010). As principais substâncias orgânicas são (JORDÃO; PESSÔA, 2005): proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, surfactantes, fenóis e pesticidas. Todas elas representam cerca do 70% dos sólidos no esgoto médio.

- Matéria inorgânica: são representados pelo oxigênio dissolvido, nitrogênio (nas formas de nitrito e nitrato), metais, fósforo, enxofre na forma de gás sulfídrico (H_2S), gás carbônico (CO_2), e diferentes formas de sais (carbonatos, bicarbonato, fosfatos, etc.) (LEME, 2010). Além de minerais carregados junto com as águas de chuva (por exemplo, argilas e quartzo provenientes das redes de coleta de águas pluviais que freqüentemente se misturam com as redes de coleta de esgotos); e compostos utilizados nos processos de tratamento (por exemplo, cal, sulfato de alumínio e cloreto férrico).

2.2.4.3 BIOLÓGICAS

O esgoto está constituído por organismos, microrganismos e pelos agentes patogênicos, como helmintos, protozoários, fungos, vírus, esporos, vermes e bactérias. Alguns dos organismos e microrganismos que podem transmitir e causar doenças no esgoto doméstico e por veiculação hídrica são mostrados na Tabela 4 e Tabela 5, respectivamente (LEME, 2010).

Tabela 4 - Principais agentes patogênicos no esgoto doméstico e doenças causadas

Agente patogênico	**Doença**
Ascaris spp	Verminoses
Enterobius ssp	
Ancylostoma ssp	Amarelão
Bacillus anthracis	Antraz
Brucella ssp	Brucelose
Entamoeba histolytica	Disenteria e diarréia
Giardia ssp	Diarréia
Leptospira ssp	Leptospirose
Mycobacterium tuberculosis	Tuberculose
Salmonellas ssp	Febres tifóide e paratifóide
Schistosoma ssp	Esquistossomose
Taenia ssp	Cisticercose
Vibrio cholerae	Cólera
Vírus	Poliomielite, hepatite infecciosa e outros

Tabela 5 - Principais doenças veiculadas pela água contaminada e seus agentes causadores

Doença	**Agente causador**	**Formas de transmissão**
Disenteria bacilar	Bactéria *(Shigella dysenteriae)*	Ingestão de água contaminada
Cólera	Bactéria *(Vibrio cholerae)*	
Leptospirose	Bactéria *(Leptospira)*	
Salmonelose	Bactéria *(Salmonella)*	
Febre tifóide	Bactéria *(Salmonella typhi)*	
Disenteria amebiana	Protozoário *(Entamoeba histolystica)*	
Giardíase	Protozoário *(Giardia lamblia)*	
Hepatite infecciosa	Vírus da hepatite A	
Gastroenterite	Vírus *(Enterovirus, parvovirus, rotavirus)*	
Paralisia infantil	Vírus *(Poliomielites vírus)*	
Ascaridíase	Helminto *(Ascaris lumbricoides)*	Ingestão de água e alimentos contaminados
Tricuríase	Helminto *(Trichuris trichiura)*	
Ancilostomíase	Helminto *(Ancilostoma duodenale)*	
Escabiose	Sama *(Sarcoptes scabiei)*	Contato com água contaminada
Tracoma	Clamídia *(Chlamydia tracomatis)*	
Esquistossomose	Helminto *(Schistosoma)*	

Os coliformes fecais (CF, presente nas fezes humanas) e coliformes totais (CT, presente nas fezes humanas e de animais) são microrganismos usados como indicadores, possuem uma composição taxonômica variável e pertencem à família

"Enterobacteriaceae". A maior parte das bactérias presentes no esgoto sanitário tem origem nas fezes humanas e os porcentuais de remoção dependem do tipo de tratamento, da natureza e condições dos microrganismos, algumas vezes precisando de processos de desinfecção posteriores. A Tabela 6 mostra a eficiência na remoção de bactérias pelos sistemas de tratamento de esgoto (LEME, 2010).

Tabela 6 - Remoção de bactérias pelos sistemas de tratamento de esgoto

Bactérias	**Remoção (%) no tratamento primário**	**Remoção (%) no tratamento secundário**
Coliformes totais	10	90 a 99
Coliformes fecais	35	90 a 99
Escherichia coli	15	90 a 99
Mycobacterium tuberculosis	50	-
Salmonella ssp	15	96 a 99
Shigella ssp	15	91 a 99
Entamoeba histolystica	10 a 50	10
Vírus	< 10	76 a 99
Ovos de helmintos	50 a 90	70 a 99

Assim, se a água residual contem 10^8 bactérias patogênicas/litro, uma expressiva redução de 99% resultará em um efluente com 10^6 bactérias patogênicas/litro, concentração remanescente que ainda poderá ser grande do ponto de vista de saúde publica (KOWAL et al., 1981 apud LEME, 2010)[1].

[1] *Kowal, N. E.; Pahren, H. R., Akin, E. W. Microbiological health effects associated with the use of municipal wastewater for irrigation. In: D` Itri, F. M.* ***Municipal wastewater in agriculture****. New York: Academic Press, 1981. pp. 271-342.*

2.2.4.4 PRINCIPAIS CONTAMINANTES DO LODO

Estão relacionados aos diferentes tipos de efluentes industriais. Quanto aos metais pesados e poluentes orgânicos, os métodos existentes para retirá-los do lodo, em grande parte dos casos, não são métodos economicamente viáveis. A melhor estratégia é a prevenção, pois quando o lodo já está contaminado, mesmo se processado em incineradores, pode provocar riscos ambientais sensíveis.

- Metais pesados: Do ponto de vista ambiental, os elementos químicos mais comuns que podem causar problemas aos organismos vivos em concentrações relativamente baixas são os seguintes: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Zn. Alguns desses elementos são necessários à vida em concentrações muito pequenas (os micronutrientes), tornando-se tóxicos acima de determinados limites. Já alguns elementos (como é o caso do Pb, Hg e do Cd) não estão presentes em nenhum sistema vivo conhecido, e são prejudiciais em quaisquer concentrações. O mesmo acontece com elementos radioativos, como o Ra, Cs e Pu. (SILVA, 2004).

- Poluentes orgânicos variados: Se o lodo de esgoto for originado numa região industrializada (aí incluída a agroindústria em um sentido amplo, englobando plantações que tem uso intenso de fertilizantes, pesticidas e agrotóxicos), ele poderá conter um grande número de substâncias que podem causar problemas ambientais. Dentre os grupos de compostos orgânicos que merecem atenção em vista do seu potencial de impacto ambiental, alguns são mencionados a seguir, apenas como exemplos (SILVA et al., 2001; SILVA, 2004).

  - Agrotóxicos clorados: por exemplo o grupo dos *"drins" (aldrin, dieldrin)*; hexaclorobenzeno; 2,4D; hexaclorobutadieno; os compostos dessa família são usados como inseticidas e herbicidas, e alguns têm seu uso proibido em muitos países, dentre os quais o Brasil.

  - Derivados do benzeno, como o benzopireno, benzoantraceno e o fenantreno: ocorrem como subproduto de queima de óleo combustível e de madeira.

- Solventes orgânicos de vários tipos; hidrocarbonetos (combustíveis, naftas, óleos lubrificantes).

- PCBs (compostos bifenil-clorados), atualmente proibidos ou em vias de proibição no mundo todo, mas de amplo uso no passado (eram utilizados em produtos elétricos e químicos) e muito resistentes à decomposição.

- BTX (benzeno, tolueno, xilenos).

- Fenóis, utilizados como desinfetantes e presentes em subprodutos industriais variados.

- Microrganismos patogênicos: Os contaminantes de origem biológica – os microrganismos patogênicos – que podem estar presentes nos lodos de esgotos se dividem em cinco grupos: helmintos, protozoários, fungos, vírus e bactérias. O manuseio e a utilização de lodos de esgoto sem tratamento de estabilização e higienização pode causar a infecção tanto de homens quanto de animais. O contato direto com o lodo e a possível inalação decorrente desse contato, expõem a maior risco os trabalhadores que o manipulam (operários de ETEs, distribuidores de lodo na agricultura) (SILVA et al., 2001).

A estabilização e desinfecção dos lodos são operações necessárias, pois todos os lodos apresentam contaminação microbiológica, em maior ou menor grau. Felizmente, essas operações são muito mais viáveis economicamente do que aquelas necessárias para eliminação ou diminuição de teores de contaminantes químicos (SILVA et al., 2001).

2.2.4.5 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍTICAS

Os parâmetros comumente empregados para medir as características físicas são: sólidos totais (ST); sólidos dissolvidos totais (SD) e sólidos em suspensão totais (SS) fixos ou voláteis e sólidos sedimentáveis totais (SST).

Os parâmetros para medir a concentração da poluição orgânica no esgoto são (LEME, 2010; SPERLING, 2005): demanda bioquímica de oxigênio (DBO); demanda química de oxigênio (DQO); demanda de oxigênio total (DOT); demanda teórica de oxigênio (DTO); carbono orgânico total (COT); oxigênio dissolvido (OD); nitrogênio total: orgânico, amoniacal, nitrito, nitrato; fósforo; cloretos; gorduras; metais; compostos orgânicos tóxicos e pH.

Os parâmetros para medir as características biológicas são: (JORDÃO; PESSÔA, 2005) coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF), *Escherichia coli* (EC), estreptococos fecais (EsF), enterococos fecais (EnF).

Para uma melhor ilustração são apresentadas tabelas com os parâmetros a medir e sua relação com o processo ou seu significado (Tabelas 7 a 10) (GIODARNO, 2011) e depois são apresentados alguns dados (Tabela 11) de ETE´s de EUA e Espanha (LEME, 2010).

Tabela 7 - Parâmetros para avaliar as Características físicas no lodo de esgoto (GIODARNO, 2011)

Nomes dos parâmetros	*unidades*	*uso ou significado sanitário*
Sólidos totais (ST)	mg/L	A composição de cada forma dos sólidos expressa direta ou indiretamente os outros poluentes.
Sólidos totais voláteis (STV)	mg/L	matéria orgânica.
Sólidos totais fixos (STF)	mg/L	matéria inorgânica.
Sólidos suspensos (SS)	mg/L	matéria orgânica e inorgânica com Ø>0,45 µm.
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	mg/L	matéria orgânica ou biomassa
Sólidos suspensos fixos (SSF)	mg/L	matéria inorgânica coloidal e com Ø superiores.
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	matéria orgânica e inorgânica com Ø<0,45 µm.
Sólidos dissolvidos voláteis	mg/L	matéria orgânica dissolvida
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	mg/L	sais e óxidos solúveis
Curva de distribuição granulométrica	Ø %	contribui para a definição do processo de tratamento
Turbidez	uT	permite o conhecimento da transparência dos efluentes e a presença de colóides.
Cor	uH	Está relacionada aos corantes orgânicos sintéticos e ou residuais, aos inorgânicos (metais pesados), aos compostos húmicos e outros subprodutos de biodegradação.
Transmitância	%T	aplicabilidade de UV.
Temperatura	ºC	processos biológicos e para a solubilidade dos gases na água, além de interferir na velocidade de sedimentação das partículas.
Densidade	g/cm^3	Aplica-se a efluentes com altas concentrações de sólidos
Condutividade	mS/cm	está relacionada à concentração de sais solúveis nos efluentes.

Tabela 8 - Parâmetros para avaliar as Características químicas inorgânicas no lodo de esgoto (GIODARNO, 2011)

Nomes dos parâmetros	*unidades*	*uso ou significado sanitário*
Nutrientes (formas de nitrogênio)	mg/L	Avaliações das concentrações e das formas de nitrogênios disponíveis no meio aquático e ou residuais dos processos de tratamento
Nitrogênio amoniacal, NH_4^+	mg/L	Indica contaminação recente
Nitrogênio orgânico, N_{org}		Indica composto de nitrogênio/ carbono (proteínas, amidas, etc)
Nitrogênio Kjeldahl, $\Sigma [NH_4^+] + [N_{org}]$	mg/L	
Nitritos, NO_2^-	mg/L	Indica a fase da desnitrificação
Nitratos, NO_3^-	mg/L	Indica o estágio máximo da nitrificação
Nitrogênio total, $\Sigma [NH_4^+] + [N_{org}] + [NO_2^-] + [NO_3^-]$	mg/L	indica o somatório de todas as formas nitrogenadas
Nutrientes (formas de fósforo) Fósforo total, $\Sigma P_{org} + P_{inor}$ (dis. + part.)	mg/L	Avaliações das concentrações e das formas de fósforos disponíveis no meio aquático e ou residuais dos processos de tratamento, distinguindo-se as formas oxidadas e reduzidas, assim como, as dissolvidas e particuladas.
Fósforo inorgânico, P_{inor}	mg/L	Fosfatos, PO_4^{-3} na forma (dissolvida)
Fósforo orgânico, P_{org}	mg/L	Associado a biomassa (particulado)
potencial Hidrogeniônico, pH	log $1/[H^+]$	Mede a intensidade de acidez ou alcalinidade das águas ou efluentes
Alcalinidade total, $\Sigma [HCO_3^-] + [CO_3^{=}] + [OH^-]$	mg/L	Mede a capacidade de tamponamento de uma água ou efluente
Cloreto, Cl^-	mg/L	Indica a contaminação por esgotos e a salinidade
Fluoreto, F^-	mg/L	Controla a fluoretação das águas
Metais tóxicos, Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn	mg/L	Alguns têm funções como micronutrientes, mas todos têm caráter tóxico e são bioacumulativos.
Metais (não tóxicos), Ca, Mg, Na, K e Fe	mg/L	Controlam os processos de incrustação, salinização e cor das águas.
Oxigênio dissolvido, OD	mg/L	Indica as condições de qualidade da vida aquática e é utilizado no controle de processos aeróbios.
Sulfetos, $S^=$	mg/L	São formados pela redução dos $SO_4^=$ e proteínas em meio anaeróbio ou se originam de efluentes de curtumes.
Sulfato, $SO_4^=$	mg/L	É precursor do S^{-2} em meio anaeróbio

Tabela 9 - Parâmetros para avaliar as Características químicas orgânicas no lodo de esgoto (GIODARNO, 2011)

Nomes dos parâmetros	unidades	uso ou significado sanitário
Demanda bioquímica de oxigênio, DBO	mg/L	Quantidade de oxigênio necessária para estabilização da matéria orgânica biodegradável, nas formas dissolvida e coloidal. É uma medida indireta de matéria orgânica.
Demanda química de oxigênio, DQO	mg/L	Quantidade de oxigênio necessária para oxidar por via química enérgica a matéria orgânica, dissolvida ou em suspensão. É uma medida indireta de matéria orgânica.
Carbono orgânico total, COT	mg/L	Mede diretamente o carbono contido na matéria orgânica
Índice de Fenóis	mg/L	É utilizado como microbicida.
Surfactantes (detergentes), MBAS	mg/L	Utilizado para remoção de gorduras
Hidrocarbonetos (BTEX, PAH, e outros)	µg/L	Contaminação de solos ou de águas subterrâneas por combustíveis.
Pesticidas (carbamatos, organofosforados e organoclorados)	µg/L	Resíduos em indústrias de alimentos ou da produção.

Tabela 10 - Parâmetros para avaliar as Características biológicas no lodo de esgoto (GIODARNO, 2011)

Nomes dos parâmetros	unidades	uso ou significado sanitário
Microbiologia (Colimetria, Escherichia coli, Enterococcus fecais, etc.)	NMP/100ml	Pesquisa microbiológica e verificação da efetividade dos processos de desinfecção.
Outros organismos (bactérias, protozoários, helmintos e vírus)		Normalmente são pesquisados nos casos de reuso de efluentes
Toxicidade aguda e crônica (Peixes, microcrustáceos e microalgas)	uT, CENO	São utilizados para se verificar a toxicidade de uma substância específica ou do efeito sinérgico de diversos poluentes identificados ou não na amostra, relacionando-se ao impacto da biota do corpo receptor

Obs. NMP – Número mais provável; UT – unidade de toxicidade; CENO – Concentração máxima de efeito não observado.

Tabela 11 - Composição típica do esgoto doméstico bruto, obtida no EUA e na Espanha (LEME, 2010)

Constituintes (mg/l)	EUA	EUA	EUA	Espanha	Espanha	Espanha
	Fraca	Média	Forte	Fraca	Média	Forte
1. Sólidos Totais	350	720	1200	200	500	1000
1.1 Sólidos dissolvidos totais	250	500	850	100	200	500
- Fixos	145	300	525	50	100	200
- Voláteis	105	200	325	50	100	300
1.2 Sólidos suspensos totais	100	220	350	100	300	500
- Fixos	20	55	75	30	50	100
- Voláteis	80	165	275	70	250	400
2. Sólidos sedimentáveis totais (ml/l)	5	10	20	40	180	250
3. Demanda Bioquímica de Oxigênio DBO, 5 dias, 20 °C	110	220	400	100	200	300
4. Demanda Química de Oxigênio DQO	250	500	1000	160	450	800
5. Carbono Orgânico total (COT)	80	160	290	-	-	-
6. Nitrogênio total (N)	20	40	85	25	50	86
- Orgânico	8	15	35	10	20	35
- Amoniacal (N - NH_4)	12	25	30	15	30	50
- Nitrito (N - NO_2)	0	0	0	0	0,05	0,1
- Nitrato (N - NO_3)	0	0	0	0,1	0,2	0,4
7. Fosforo total (P)	4	8	12	2	7	17
8. Cloretos	30	50	100	15	100	175
9. Gorduras	50	100	150	0	20	40

Fraca: *menor capacidade de tratamento de esgoto.* ***Média:*** *capacidade intermediária de tratamento de esgoto.* ***Forte:*** *maior capacidade de tratamento de esgoto.*

2.2.5 DISPOSICÃO FINAL DOS LODOS

O problema dos esgotos domiciliares urbanos ainda é um problema de infraestrutura importante. Em nenhuma das grandes cidades do Brasil a totalidade dos esgotos é coletada e tratada adequadamente, e, portanto, a disposição de esgotos em cursos de água ainda é prática corrente, causando sérios problemas de natureza ambiental, problemas estes que tem direta repercussão na saúde pública. Nas cidades onde existe o tratamento de esgotos, a disposição dos lodos provenientes dos processos de tratamento normalmente é feita em aterros sanitários, geralmente não havendo aproveitamento desses lodos em outros processos produtivos. Nos últimos anos no Brasil tem havido um crescente interesse na utilização desses lodos em algum tipo de aplicação, como na agricultura, o que diminuiria o seu impacto sobre aterros sanitários.

Por ser uma operação que representa uma porcentagem do custo de operação da ETE entre 20 – 60% (FERNANDES et al., 2001), a decisão da disposição final do lodo deve ser parte integrante do seu projeto, considerando-se de forma vinculada, a qualidade de esgoto a ser tratado, o tipo de tratamento, o processo do lodo e seu destino final.

Na atualidade há basicamente duas formas de gerenciamento do lodo, que podem se definidas de forma simples sendo “descarte” e “uso benéfico” que estão correlacionadas ao condicionamento e estabilização do lodo gerado, grau de desidratação, formas de transporte, eventual reuso do lodo, impactos e riscos ambientais, e aspectos econômicos dessa disposição final. É por isso importante ter uma visão completa do processo e das consequências da disposição do lodo.

Alguns aspectos importantes são: produção e caracterização do lodo, presença de esgotos industriais que dão características especiais, quantidade do lodo gerado e características especiais como as geomecânicas, no caso de disposição em aterro sanitário.

Descarte, quando as práticas de gerenciamento utilizam o solo como substrato para local de estocagem e disposição, eventualmente tirando algum proveito da decomposição do lodo, mas não procurando tirar proveito mais intensivo de suas propriedades benéficas (ou seja, sem considerar o lodo como uma matéria-

prima para um processo industrial qualquer, e sim como um resíduo indesejável a ser disposto de forma segura) (SILVA, 2004).

Uso benéfico, quando a aplicação objetiva beneficiar-se das propriedades do lodo como um produto (por exemplo, como um condicionador de solo ou como um fertilizante) ou como uma matéria-prima para a fabricação de outros produtos de interesse econômico.

2.2.5.1 AGRICULTURA

A aplicação que tradicionalmente tira proveito da composição dos lodos, ricos em matéria orgânica, é a utilização como condicionador de solo, onde a aplicação de lodo estabilizado melhora a estruturação do solo, deixando-o mais poroso e permitindo, dessa forma, uma maior circulação de gases e água, o que é benéfico. Há milênios a matéria orgânica, originada de resíduos de plantas e de dejetos de animais e mesmo humanos, é considerada como uma importante fonte de fertilidade para os solos agrícolas e, por essa razão, resíduos orgânicos de dejetos são usados na agricultura tradicional em todos os continentes (ANDREOLI; PEGORINI; FERNANDES, 2001).

O tipo ou intensidade do tratamento de esgoto reflete-se, sobre o tipo, a quantidade e a qualidade dos lodos gerados, que usualmente são chamados de biossólidos. Geralmente tratamentos mais avançados resultam em maiores quantidades de lodo e grande parte dos metais pesados eventualmente existentes no esgoto se concentram no lodo.

Do ponto de vista agronômico, os biossólidos apresentam em sua composição quantidades significativas de nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas. Os nutrientes encontrados em maior quantidade são o nitrogênio e o fósforo. Ca e Mg são encontrados em pequenas quantidades salvo naqueles biossólidos higienizados através de caleação. O potássio está presente em quantidades moderadas e geralmente é suplementado por fertilizantes químicos nos solos adubados com lodo. As quantidades de micronutrientes são variáveis, contendo geralmente Cu, Zn, Mn e menores quantidades de B, Mo e Cl. Quando o biossólido é aplicado como única fonte de nitrogênio, geralmente as quantidades de

micronutrientes são suficientes. Mas a aplicação do biossólido em níveis elevados pode levar a efeitos tóxicos (ANDREOLI; PEGORINI; FERNANDES, 2001).

Os parâmetros para avaliar a qualidade do biossólido são: agronômicos (N, P, K, Ca, Mg, S, C/N, pH, C.), metais pesados (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, Hg), salubridade (ovos viáveis de helmintos e coliformes fecais) e estabilidade (teor de cinzas).

Os biossólidos podem ser classificados segundo sua salubridade em duas categorias (JORDÃO; PESSÔA, 2005; CETESB, 1999). Os biossólidos classe A, são de uso irrestrito com redução avançada dos patogênicos, e os biossólidos classe B, tem uma redução dos patogênicos para níveis não comprometedores à saúde publica e ao meio ambiente.

A matéria orgânica presente nos biossólidos é interessante para aplicações na agricultura, uma vez que a sua adição pode ajudar a estruturação de alguns tipos de solos: em solos argilosos, possibilita a sua estruturação, tornando-os mais friáveis e permitindo melhor circulação de ar e água; em solos arenosos, permite a agregação das partículas do solo, com a formação de torrões que permitem uma melhor retenção de água. A adição de matéria orgânica também apresenta uma série de outras vantagens: auxilia a manter a coesão do solo, e com isso aumenta a resistência à erosão; pode reter até 20 vezes seu peso em água e tem capacidade de retenção de cátions, além de fixação de metais pesados, aumentando a retenção e disponibilidade de nutrientes para as plantas; estimula a atividade microbiana do solo.

Os usos benéficos para o lodo em agricultura são: reciclagem agrícola e reflorestamentos (disposição no solo em associação ao plantio de culturas), recuperação de áreas degradadas (alta taxa de aplicação em áreas que não favorecem a vegetação, como áreas de mineração) (Ouyang; Chen; He, 2010) e produção de fertilizantes, essas soluções de disposição são consideradas de longo prazo. Algumas desvantagens que devem ser consideradas são: contaminação direta ou indiretamente, odores e problemas estéticos. Um exemplo é o uso de lodo de esgoto em diferentes quantidades em barragens de rodovias em china, quantidades de até 60 toneladas por hectare podiam ser usadas sem risco de

liberação de metais pesados, melhorando o crescimento da grama, diminuindo o escoamento superficial, e a erosão do solo (PENGCHENG et al. 2008).

Quando a higienização do lodo é feita com cal, o material poderá ser usado como corretivo de solo, aumentando o pH, reduz níveis de Al e Mn tóxicos e fornece Ca e Mg. Porém devem ser tomadas precauções para não provocar um desequilíbrio devido ao pH acima de 6,5. (ANDREOLI; PEGORINI; FERNANDES, 2001).

2.2.5.2 "LANDFARMING"

O processo de landfarming é a disposição do lodo no solo sem fins benéficos, os nutrientes e matéria orgânica do lodo não são usados para aprimorar a produtividade. O objetivo é apenas a biodegradação do lodo pelos microrganismos presentes na camada mais superficial do solo e a retenção dos metais eventualmente presentes no lodo nessa mesma camada. Desta forma os fatores ambientais são de grande importância, como temperatura, índice pluviométrico, pH do solo, aeração, estado físico do solo e as características do lodo.

Como não há objetivo de utilizar a área na qual o lodo é disposto para fins agrícolas, as taxas de aplicação de lodo admissíveis são superiores às taxas comumente aplicadas na agricultura. Mas devem ser tomados alguns cuidados ambientais, para impedir que doses consideráveis de lodo por anos, levem a uma contaminação de águas subterrâneas por infiltração, contaminação de águas superficiais por escoamento superficial e outros impactos negativos, como odores.

Especificamente para lodos de esgotos, ainda não há no Brasil uma experiência consolidada desse tipo de disposição, e existem informações a respeito do emprego dessa técnica no país para resíduos industriais, como é o caso de uma área no Paraná, na qual estão dispostos resíduos da refinaria Presidente Vargas (resíduos de ETE industrial e borras oleosas). Existem normas brasileiras que tratam do assunto: *NBR 13894: Tratamento no solo (landfarming)* e *NBR 14283: Resíduos em solos – determinação da biodegradação pelo método respirométrico* (ANDREOLI; PEGORINI; FERNANDES, 2001).

Tem como vantagens o baixo custo e disposição de grandes volumes. Como desvantagens tem: acúmulo de metais pesados e elementos de difícil decomposição no solo, possibilidade de contaminação no lençol freático, liberação de odores, atração de vetores e dificuldade de reintegração da área após desativação. (SPERLING, 2005).

2.2.5.3 INCINERAÇÃO

Dependendo das características do lodo de 10 a 30% do total de sólidos secos permanecem como cinzas. Representando geralmente menos do 4% do volume do lodo desaguado alimentado ao incinerador, essas cinzas são consideradas como outro tipo de resíduo que geralmente é disposto em aterros sanitários (LARA; ANDREOLI; PEGORINI, 2001). A incineração apresenta como principais vantagens uma redução drástica do volume e uma esterilização do resíduo devido à destruição de organismos patogênicos e compostos tóxicos. Como desvantagens tem custos elevados, possibilidade de poluição atmosférica (devido à possível emissão de poluentes orgânicos, metais, particulados e odor) e disposição das cinzas (onde há concentração dos compostos não eliminados na incineração como os metais).

Para poder ocorrer de forma autógena (ou seja, para que o lodo entre em combustão e mantenha a combustão sem precisar da injeção de combustível externo), o lodo tem que ter no mínimo teor de sólidos da ordem de 30-35%. Para concentrações menores é necessário o uso de combustível auxiliar, geralmente óleo combustível com baixo teor de enxofre. O poder calorífico do lodo é fundamental na redução de consumo de combustível, esse poder calorífico está relacionado com o carbono, enxofre e hidrogênio, sob a forma de gordura, carboidratos e proteínas. Exemplos de valores de poder calorífico do lodo de esgoto e composição típica da cinza são apresentados nas Tabelas 12 e 13 (LUDUVICE; FERNANDES, 2001), logicamente esses valores variam segundo as características do esgoto, processos usados no tratamento e produtos químicos empregados nas diferentes etapas.

Tabela 12 - Poder calorífico de diferentes tipos de lodos de esgotos (LUDUVICE; FERNANDES, 2001).

Tipo de lodo	Poder Calorífico (KJ/kgPS)	Poder calorífico (Kcal/kgPS)
Lodo bruto primário	23.300 - 29.000	5569 - 6931
Lodo digerido anaeróbio	12.793	3058
lodo ativado	19.770 - 23.300	4725 - 5569

Tabela 13 - Composição típica da cinza de lodos de esgotos (LUDUVICE; FERNANDES, 2001).

Componente	Composição (em peso seco)
SiO_2	55%
Al_2O_3	18,4%
P_2O_5	6,9%
Fe_2O_3	5,8%
CaO	5,4%
Cu	650 mg/kg
Zn	450 mg/kg
Ni	100 mg/kg
Cd	11 mg/kg

Os processos de redução térmica mais comuns são (JORDÃO; PESSÔA, 2005): incinerador (combustão do lodo desidratado), co-incinerador (combustão juntamente com lixo urbano), oxidação úmida (combustão parcial sob elevadas condições de pressão e temperatura) e oxidação úmida em poços profundos (combinação de oxidação úmida com lodos ativados, elimina a necessidade de bombas, trocadores de calor e reatores de alta pressão, deixando o processo mais econômico, recomendado para locais com sérias limitações de área).

2.2.5.4 DISPOSIÇÃO EM ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos sem fins benéficos no solo, por meio de valas ou trincheiras, compactadas e recobertas com solo até seu total preenchimento, quando então são seladas. Tendo como objetivo o isolamento dos resíduos do contato humano, de forma a evitar danos à saúde pública. Um aterro sanitário é feito através do confinamento dos

resíduos sólidos na menor área possível, em células intercaladas com camadas de terra como cobertura. Os resíduos confinados nas células passam por um processo de biodegradação anaeróbica, que gera subprodutos gasosos (metano) e líquidos (chorume) que precisam ser escoados e tratados. O metano produzido pode inclusive ser utilizado para geração de energia, se o aterro for suficientemente grande. (SILVA, 2004).

Existem dois tipos de disposição em aterro sanitário, aterro sanitário exclusivo e aterro de co-disposição de lixo urbano, sendo esta última, a prática mais usual no Brasil (JORDÃO; PESSÔA, 2005). Para dispor o lodo é preciso que tenha pelo menos 30% de sólidos, de outra forma dificulta-se a compactação e o trabalho das máquinas sobre o aterro.

Como foi mencionado anteriormente, os lodos de estações de tratamento de esgotos urbanos, de acordo com a norma brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004a) podem ser enquadrados como classe II A, Resíduos não perigosos, não inertes. No entanto, caso o esgoto seja de origem industrial ou misturado com efluentes industriais, o lodo pode ter características de um resíduo Classe I (perigoso), necessitando, portanto, de procedimentos de disposição em aterro especial (SANTOS, 2003).

A vantagem desta forma de disposição é o baixo custo. Algumas das desvantagens são: necessidade de grandes áreas, localização próxima aos centros urbanos, características especiais do solo, isolamento ambiental, produção de gases e percolado (os quais podem carrear substancias tóxicas como nitratos, metais pesados, compostos orgânicos e agentes patogênicos), dificuldade de reintegração da área após desativação devido à possibilidade de haver emissões de gases e recalques diferenciais no solo.

2.2.5.5 DISPOSIÇÃO OCEÂNICA

Trata-se da destinação do lodo no mar após pré-condicionamento, através de emissários oceânicos ou de navios lameiros. É uma prática proibida na maior parte dos países que dispõem de uma legislação específica, por ser potencialmente

impactante, uma vez que os movimentos marinhos podem resultar na volta do material lançado ou na formação de uma camada superficial de resíduos afetando a comunidade. A vantagem é o baixo custo, como desvantagem tem a poluição das águas, flora e fauna oceânica, que pode afetar as pessoas por meio da cadeia alimentar. Não se dispõe de informação suficiente sobre a dinâmica de dispersão dos resíduos no mar, da velocidade de decomposição da porção orgânica, da potencialidade de agressão à fauna bentônica e da queda da diversidade e da produtividade da vida aquática na zona costeira em áreas que recebem o lodo e em áreas de controle, bem como a respeito da presença de elementos tóxicos e de organismos patogênicos. Estes elementos demostram que a disposição oceânica é uma alternativa na qual os efeitos sobre o meio ambiente não podem ser facilmente controlados (LARA; ANDREOLI; PEGORINI, 2001).

2.2.5.6 FABRICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

É difícil ter aproveitamento de resíduos nas indústrias de cerâmica branca e técnica, porque neste tipo de produtos têm-se controles muito rígidos em relação à composição, estabilidade físico-química, controle dimensional e desempenho das peças. É por isso que as indústrias de cerâmica vermelha e a indústria cimenteira apresentam um maior potencial de empregar resíduos na sua composição, devido a que suas composições podem apresentar valores de propriedades tecnológicas em faixas menos estritas. (JUNIOR et al., 2010a).

Tanto os lodos de estações de tratamento, quanto as cinzas produzidas em processos de incineração de lodos, podem ser utilizados para a fabricação de produtos cerâmicos (cimentos hidráulicos; vitrocerâmicas; agregados; tijolos; elementos de pavimentação, adsorventes). A incorporação de lodos de esgoto em Cerâmica Vermelha será discutida mais detalhadamente no item 2.5, que trata do emprego de lodos de esgoto e lama vermelha na produção esse tipo de produtos cerâmicos.

2.2.5.6.1 AGREGADOS LEVES PARA CONCRETO

Segundo Souza Santos (1989) um agregado é um material inerte, tal como areia, cascalho, escória, pedra britada ou suas misturas, que é misturado com um aglomerante (cimento, resinas ou borrachas) para formar argamassa ou concreto. Esses agregados, por serem densos, conferem ao concreto uma elevada massa específica, cerca de 2,4 g/cm^3. Os agregados leves são um tipo de agregado cuja principal característica é a leveza, resistência à compressão e isolamento térmico. Quando usados em concreto, a massa específica resultante é 1,8 g/cm^3 ou inferior. Os agregados leves podem ser classificados em 4 grupos: naturais (produtos de origem vulcânica, como “pedra-pomes” e “lavas”); subprodutos industriais (cinzas industriais e clínquer; escórias de alto forno e escórias expandidas); manufaturados (argilas e folhelhos argilosos expandidos ou inchados; e materiais sintetizados em forma porosa) e agregados muito leves (vermiculita e perlita expandidas).

O processo de expansão da argila depende da formação de uma fase vítrea na superfície do agregado que atrapalhe a difusão dos gases liberados no interior do corpo cerâmico durante a queima de dentro para fora do corpo. Se quando esses gases forem liberados não existir suficiente fase vítrea formada, eles escaparão e não acontecerá inchamento ou expansão (CORROCHANO et al., 2009).

A fabricação de argila expandida caracteriza-se pelo fato do produto não apresentar especificações muito exigentes em relação ao seu aspecto. De fato, o aspecto e a cor podem ser muito diversos, não sendo o produto sensível à presença de eflorescências de sais (geralmente fosfatos) ou de defeitos superficiais como fissuras (no caso dos produtos de cerâmica vermelha o aspecto é importante e os defeitos superficiais têm que ser evitados). São usados resíduos que entrem em combustão liberando gases durante a queima, o que promove a expansão da argila. Os critérios de aceitabilidade são os mesmos que na cerâmica vermelha: cumprimento das propriedades tecnológicas, níveis de lixiviação e liberação de poluentes durante a queima (CASTRO et al., 2004).

No Brasil existiu uma experiência semindustrial na cidade de São Paulo, realizada pela SABESP no início dos anos 1980 (SANTOS, 2003). Essa instalação, implantada junto a ERQ (Estação Recuperadora da Qualidade das Águas)

Leopoldina teve seu projeto industrial desenvolvido por empresas brasileiras, mas infelizmente teve sua operação descontinuada por motivos econômicos, principalmente relacionados à falta de desenvolvimento de mercado consumidor para o agregado produzido, que tinha características de agregado leve de porosidade aberta (sem casca), de aplicação limitada como agregado para concreto (devido à absorção de água), mas bastante adequado, por exemplo, para leito de pavimentação (para evitar estagnações) (SILVA, 2004).

Corrochano et al. (2009), misturou lodo de uma pedreira, lodo de esgoto e uma argila rica em sedimentos, produzindo vários tipos de agregados leves, segundo a quantidade de resíduos empregados. Algumas misturas apresentam características semelhantes aos agregados leves comercialmente usados na Espanha.

2.2.5.6.2 PRODUÇÃO DE CIMENTO (CO-PROCESSAMENTO)

A fabricação do cimento implica principalmente três fases: moenda das matérias-primas (calcário, argila, areia e minério de ferro). Depois é formado o clínquer devido à transformação das matérias-primas em um forno rotativo a 1450ºC. Com adição de lodo a essas temperaturas, boa parte dos constituintes inorgânicos dos resíduos funde, ou reagem com a matriz calcária e a componente orgânica entra em combustão. Finalmente é misturado gesso numa moenda final, dando como resultado o cimento Portland (JIANG; NI, 2011). Na formulação dos cimentos, é comum proceder-se à incorporação de cinzas de centrais termoelétricas.

Os lodos de esgoto podem ser co-processados em fornos de cimento ou em termoelétricas que utilizam carvão mineral como combustível. No primeiro caso, não existem cinzas a serem dispostas, uma vez que as cinzas do lodo são incorporadas diretamente ao clínquer do cimento. No segundo caso, existem cinzas, originadas tanto pelo lodo, quanto pelo carvão (que podem ser adicionadas depois ao cimento). Nos dois casos, o poder calorífico da matéria orgânica presente no lodo é aproveitado e tem-se redução significativa dos custos de implantação, operação e manutenção da incineração, uma vez que os lodos passam a ser incorporados nos processos industriais como matérias-primas. Adota-se o termo co-processamento

quando se considera o aproveitamento do lodo como matéria-prima e/ou como combustível auxiliar (SANTOS 2003).

Vários estudos têm sido feitos nessa área, e alguns deles são apresentados a seguir:

Yen; Tseng; Lin, (2011) substituíram o calcário, a areia, a argila e minério de ferro por lodo de mármore, lodo de esgoto e lodo de estação de tratamento de água (ETA) e escória de alto forno, respectivamente, para formar uma pasta denominada por eles como “eco–cimento”. Depois de avaliações técnicas determinaram que é possível usar até 50% de lodo de mármore em substituição do calcário e as outras matérias-primas podem servir para complementar a composição da pasta, com propriedades acordes com os parâmetros estabelecidos.

Diaz et al. (2011), empregaram dois tipos de lodos de esgoto visando a substituição da água na fabricação de concreto com matriz cimentícia, areia, mármore e um dos lodos estudados. O primeiro lodo tinha sido retirado de um processo que empregava coagulantes como sulfato de alumínio, sulfato ferroso e um polímero. O segundo lodo era obtido por meio de tratamentos eletroquímicos com diferentes pHs. Este segundo método produz até 50% menos lodo que os sistemas convencionais, facilitando e diminuindo o custo da disposição. Os cimentos com adições de lodo cumprem as parâmetros estabelecidos para a resistência à compressão e módulo de elasticidade, e vão aumentando ao longo prazo, embora esses valores sejam menores que os concretos sem adição dos lodos. Analises de MEV das amostras mostram mudanças na morfologia dos concretos com adições de lodo, que parece deixar a superfície menos grosseira, em alguns casos “empacotando” melhor as partículas.

Lam; Barford; McKay, (2010) estudaram a possibilidade de empregar cinzas de centrais de incineração de resíduos urbanos e cinzas de lodo de esgoto, como substituintes parciais das matérias-primas no clínquer, para tirar proveito do alto conteúdo de SiO_2, Al_2O_3 e CaO desses rejeitos. Adições de até 6% das cinzas dos resíduos urbanos *(“bottom ash”)*, permitiram a formação das principais fases no cimento, mas as “*fly ashes*” e as cinzas do lodo de esgoto precisariam de um tratamento prévio para ser usadas como substituintes de matérias-primas, no

primeiro caso pelo baixo conteúdo de CaO, que não permite a formação de alita, e no segundo caso a presença fósforo (P) e óxido sulfúrico (SO_3) na cinza do lodo de esgoto, o que atrapalha a formação das principais fases do cimento.

Embora o uso do lodo de esgoto como combustível na indústria cimenteira seja feito há vários anos, a interação entre os gases de combustão e as matérias-primas para cimento não têm sido estudadas amplamente, a presença das matérias-primas poderiam diminuir as emissões de poluentes orgânicos do lodo de esgoto (dioxinas e furanos policlorados), por mecanismos de adsorção ou oxidação catalítica (GÁLVEZ et al., 2007).

2.2.5.6.3 ÓLEOS COMBUSTÍVEIS E ADSORVENTES PRODUZIDOS POR PIRÓLISE

A pirólise é um processo termoquímico que envolve a degradação térmica na ausência de oxigênio, e pode ser utilizada para transformar a biomassa em produtos de grande interesse. A técnica tem sido estudada como uma alternativa promissora para o lodo, já que os óleos e gorduras, provenientes da alimentação, podem ser transformados em óleos combustíveis e em adsorventes carbonosos (MOCELIN, 2007).

A pirólise consiste no tratamento térmico do precursor (materiais que possuem elevados teores de carbono como: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssegos, de damascos, de amêndoas, de ameixas, de azeitonas e grãos de café, entre outros materiais carbonosos) em atmosfera inerte e a temperaturas superiores a 300º C. Essa é uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (monóxido de carbono, hidrogênio, gás carbônico e metano), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto pirolisado são a taxa de aquecimento, a temperatura final e a natureza da matéria-prima (ORTIZ, 2000).

A ativação é o processo posterior à pirólise para criar o carvão ativo, consiste em submeter o material a uma reação secundária, aumentando assim sua porosidade. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão, podendo ser química (impregnação com substâncias como ácido fosfórico (H_3PO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e acido sulfúrico (H_2SO_4) ou física (reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, geralmente água (H_2O), gás carbônico (CO_2) ou mistura de ambos).

A pirólise para produção de óleos combustíveis se dá igualmente em atmosfera livre de oxigênio, mas em baixa temperatura se comparado com a pirólise para a produção de adsorventes carbonosos. Como a decomposição térmica ocorre em baixas temperaturas, há a recuperação de um combustível líquido com pequena emissão de poluentes tais como o óxido nitroso e o óxido de enxofre, como também baixo custo de operação, quando comparado com o processo de incineração. As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo (MOCELIN, 2007).

O uso de lodos de esgoto para produção de adsorventes e óleos combustíveis é uma opção de disposição atual que vem sendo estudada visando a produção de um material com alto valor agregado a partir de um resíduo, embora os custos dos processos de produção possam ser economicamente altos.

Rovira et al. (2010) estudou a possibilidade de trocar o combustível tradicional (combustíveis fósseis) numa planta cimenteira da Espanha, por óleo combustível proveniente de uma planta de resíduos sólidos industriais, visando a diminuição das emissões de CO_2 e a disposição final do resíduo. Adições até de 15% do óleo combustível, com poder calorífico de 3750 kcal/kg proveniente dos resíduos (plásticos 35%, papel e papelão 30%, madeira 20%, têxteis 15%) não afetavam as propriedades do produto e não apresentavam riscos ambientais em relação à liberação de metais pesados ou compostos orgânicos perigosos como benzenos e furanos.

Alguns outros estudos demostram a possibilidade de aplicar o lodo de esgoto na produção de óleos combustíveis e adsorventes não convencionais (MOCELIN, 2007; MORAIS et al., 2010; VILLORA; CALLEJAS; BARBA, 2004; SANS, 2006; ISCHIA et al., 2011; GONZÁLEZ et al., 2011; SMITH et al., 2009).

Finalmente, os lodos não podem ser considerados com um resíduo com características definidas; elas variam dependendo de vários fatores como tipo de águas residuais tratadas, processo empregado na ETE, condições atmosféricas (a umidade do lodo pode ser maior em épocas de chuva), entre outras. A decisão do método de disposição do lodo deve envolver um planejamento levando em conta esses fatores. Alguns exemplos dessas avaliações são citados a seguir:

Santos (2003), comparou três possíveis aplicações do lodo de esgoto (agregados leves, cerâmica vermelha e co-processamento em cimento), por meio de esse estudo e analisando fatores ambientais, de saúde ocupacional, aspectos de mercado e econômicos, chegou a concluir que a ordem hierárquica dos possíveis usos do lodo ETE de Barueri em são Paulo, deveria ser exatamente: agregados leves, cerâmica vermelha e co-processamento em cimento.

Lederer; Rechberger (2010) compararam cinco métodos de disposição tradicionais (aplicação direta no solo, incineração e disposição em solo ou aterro, co-processamento no cimento, co-incineração em planta térmica) e um processo termoquímico alternativo para remoção do fósforo das cinzas do lodo, visando a diminuição do impacto ambiental e o aproveitamento desse elemento. Cada processo tem suas vantagens e desvantagens devendo se considerar as condições locais (como legislação e custos) para a decisão da melhor opção de disposição.

A Tabela 14 apresenta as porcentagens de disposição do lodo em diferentes países.

Tabela 14 - Métodos de disposição em diferentes países (adaptado de Duarte, 2008)

País	Método de disposição (como % do total produzido)			
	Aterros	Agricultura	Incineração	Outros
França	50	50	0	0
Alemanha	25	63	12	0
Itália	34	55	11	0
Portugal	80	13	0	7
Espanha	10	50	10	30
Japão	6	14	80	0
EUA	30	20	30	20
Brasil	80	5	0	15

A tendência atual no gerenciamento do lodo nos Estados Unidos é a incineração e o emprego como material condicionador de solo ou fertilizante, tanto que existem várias marcas registradas de produtos que são feitos com o lodo de esgoto de várias estações de tratamento de esgoto (JORDÃO; PESSÔA, 2005). Já na Europa a tendência que vem ganhando força é a incineração devido a restrições ambientais maiores, à limitação do espaço para a disposição do lodo e à experiência com plantas incineradoras de resíduos urbanos (FERNANDES et al., 2001; SILVA, 2004).

2.2.6 PROCESSO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS NA ESTAÇÃO DE FRANCA-SP

Franca é uma cidade do interior do estado de São Paulo. O esgoto desta cidade chega pelo emissário dos Borges à estação de tratamento. Esta planta está dividida em sete setores, explicados a seguir:

Setor 1: é realizado um tratamento preliminar de remoção de materiais sólidos (pedras, gravetos, garrafas plásticas, estopa, etc.). São utilizadas três grades; uma grossa, manual; e duas finas, mecanizadas. Após o gradeamento o esgoto é enviado para as caixas de areias aeradas, onde é removida a areia e outros sólidos que causam desgaste nos equipamentos. Depois o efluente é enviado para o poço de sucção da estação elevatória de esgoto bruto (E.E.E.B.), de onde será bombeado até a torre de controle de nível, e em seguida, para os decantadores primários no setor 2.

Setor 2: Nos decantadores primários ocorre a remoção dos sólidos sedimentáveis, sendo removidos apenas 30% de toda a matéria orgânica existente (SABESP, 2004, 2006), que são encaminhados para o tratamento do lodo no setor 5. O lodo primário é descartado através de válvulas motorizadas. O efluente que verte pela canaleta vai para os tanques de aeração no setor 3, para o tratamento biológico.

Setor 3: após o tratamento primário, o efluente é encaminhado aos tanques de aeração, também chamados reator aeróbico, onde é misturado com o lodo ativado do decantadores secundários. O lado ativado permanece nos sistema por cerca de 4 dias, quando é descartado e enviado para a digestão no setor 6. No tanque de aeração, devido à entrada contínua de nutrientes na forma de DBO dos esgotos, as bactérias crescem e se reproduzem continuamente. Caso fosse permitido que a população de bactérias crescesse indefinidamente, elas tenderiam a atingir concentrações excessivas no tanque de aeração, dificultando a transferência de oxigênio a todas as células. Ademais o decantador secundário ficaria sobrecarregado, e os sólidos não teriam mais condições de sedimentar satisfatoriamente, vindo a sair com o efluente final, deteriorando a sua qualidade. Para manter o sistema em equilíbrio, é necessário que se retire aproximadamente

mesma quantidade de biomassa que é aumentada por reprodução. (SPERLING, 2005).

Setor 4: os decantadores secundários foram dimensionados para separar o lodo que é decantado. Quando o tratamento do esgoto é completado, cerca de 97% da matéria orgânica presente no lodo é removida (SABESP, 2004). Se essa matéria orgânica não fosse removida poderia “asfixiar” os rios, já que os microrganismos presentes no lodo consumiriam o oxigênio, afetando a flora e fauna do rio, como consequência desse desequilíbrio, as espécies maiores como os peixes acabam morrendo por falta de oxigênio.

O lodo biológico decantado é bombeado e retorna aos tanques de aeração, no setor 3. A biomassa consegue ser separada no decantador secundário devido a sua propriedade de flocular. Tal se deve ao fato das bactérias possuírem uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das bactérias. O floco, mostrado na Figura 5, possui maiores dimensões o que facilita sua sedimentação (SPERLING, 2005).

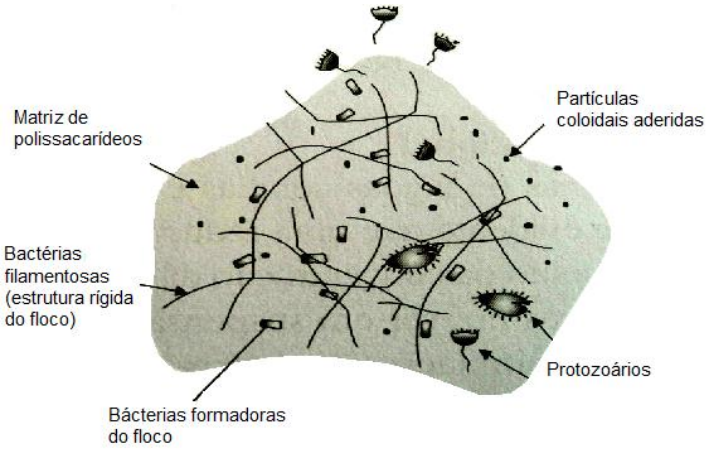

Figura 5. Floco de lodo ativado (SPERLING, 2005)

Setor 5: o lodo descartado nos tanques de aeração é encaminhado aos adensadores onde ocorre o aumento da concentração da matéria sólida, que em seguida é enviado aos biodigestores. O lodo primário, gerado no setor 2, passa por uma grade fina para a remoção de materiais plásticos e inertes e em seguida é

enviado aos biodigestores. Esses lodos são misturados e estão compostos por uma massa viva de microrganismos, é por isso que às vezes é chamado de biossólido.

Setor 6: nos biodigestores é processada a digestão anaeróbia no lodo. Ali a matéria orgânica é convertida em gases como metano e o carbônico. Este processo é necessário para estabilizar o lodo, porque se não fosse feito, os microrganismos presentes, sem alimento suficiente, morreriam gerado matéria orgânica morta. Com condições anaeróbias esses microrganismos mortos servem como alimento para os outros, reduzindo o teor de matéria orgânica, o volume do lodo, o teor de patogênicos e estabilizando substancias instáveis (SABESP, 2004; SILVA, 2004). O sistema coleta o gás produzido no topo dos biodigestores, em seguida esses gases poluentes são eliminados, em um processo de queima. O lodo digerido é enviado para os filtros-prensa para desaguamento.

Setor 7: quando o lodo chega a este setor tem uma umidade aproximada de 97% (só 3% de sólidos), é feito um condicionamento com polímero para facilitar o desaguamento por meio de filtro-prensa de esteira (“*belt-press”*), assim o lodo atinge uma concentração de sólidos de 30% aproximadamente (SABESP 2004). Esse lodo, composto de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e potássio é enviado para aterro sanitário. O lodo de este setor foi o lodo usado no presente trabalho como matéria-prima na produção de materiais cerâmicos.

As seguintes figuras são um fluxograma do funcionamento da ETE de Franca (Figura 6) e uma fotografia aérea mostrando os seus diferentes setores (Figura 7) (SABESP, 2006).

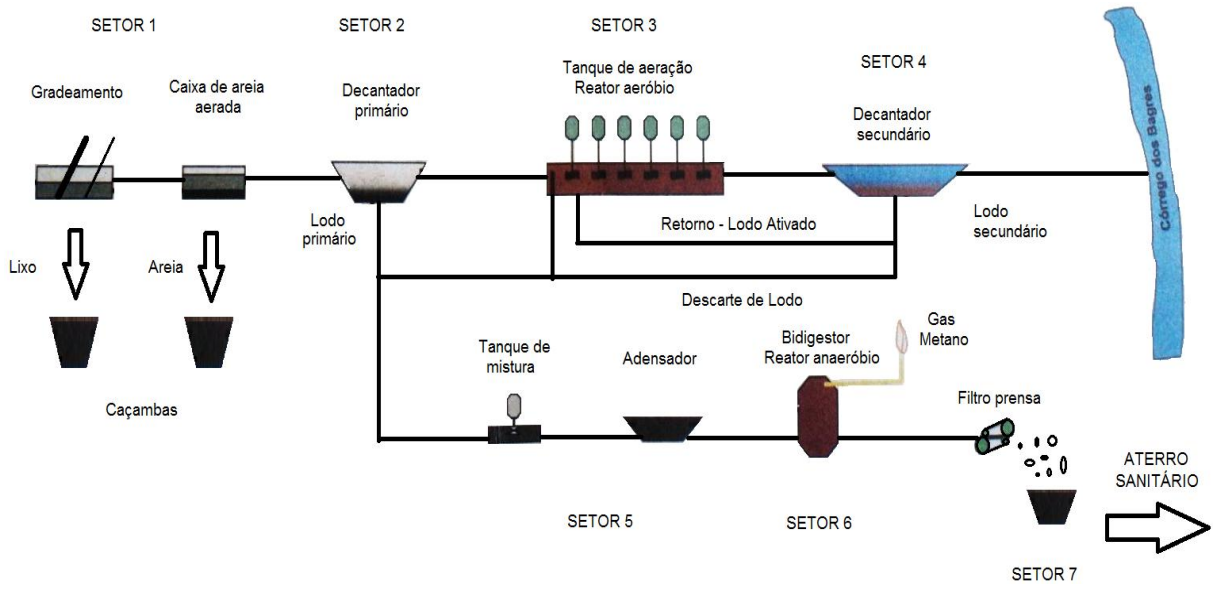

Figura 6. Fluxograma do funcionamento da ETE de Franca – SP (SABESP, 2006)

Figura 7. Fotografia da ETE de Franca – SP, mostrando os diferentes setores de funcionamento (SABESP, 2006)

A planta de ETE de Franca participou de um programa com nome Sabesfértil, no qual o lodo era vendido como condicionador de solo. O programa consistia em vários passos, por parte do agricultor e da empresa, para assegurar o cumprimento aos critérios, padrões e procedimentos estabelecidos na norma técnica CETESBE P4.230 (CETESBE, 1999). Mas com a resolução CONAMA 375/2006 (CONAMA, 2006), esse programa não teve continuidade porque os parâmetros tornaram-se

mais estritos e como o lodo desta estação não tem uma etapa final de higienização, sua aplicação no solo poderia causar alguns problemas de contaminação devido aos organismos patogênicos no lodo. Desta forma a disposição atual do lodo é em aterro sanitário em co-disposição com lixo urbano.

A legislação brasileira tem vários aspectos semelhantes com as legislações norte americana e europeia, no que tem a ver com a disposição do lodo para aplicação agrícola. Mas há várias diferenças principalmente nos limites máximos de aplicação devido às características particulares dos solos existentes nos diferentes países e continentes. De forma geral os solos do hemisfério sul são bastante intemperizados, com muito óxido de ferro presente na sua composição (o SiO_2 é dissolvido em ambientes tropicais) o que confere a cor avermelhada. No hemisfério norte há solos menos intemperizados, onde a argila é o elemento mais abundante, esses solos normalmente tem uma cor acinzentada (CEOLATO, 2011). Essas características dos solos podem limitar a quantidade de lodo que pode ser adicionada, porque no solos argilosos o lodo permite melhor circulação de ar e água; em solos arenosos, permite a agregação das partículas do solo, com a formação de torrões que permitem uma melhor retenção de água. Dependendo do tipo de solo, as adições do lodo devem visar um equilíbrio entre essas propriedades. Na Europa se têm controles mais restritos sobre o emprego do biossólido na agricultura, que nos Estados Unidos (FERNANDES et al., 2001).

2.3 RESÍDUO DO PROCESSO BAYER: LAMA VERMELHA

2.3.1 O ALUMÍNIO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, depois do oxigênio e o silício, sendo o metal mais abundante. Na natureza o alumínio não existe na forma metálica, devido a sua grande afinidade química com o oxigênio. Os compostos de alumínio geralmente são encontrados em forma de óxidos ou hidróxidos. Faz muito tempo o alumínio é utilizado na forma de óxido (Al_2O_3) em materiais cerâmicos e outras aplicações, mas o alumínio metálico começou a ser produzido comercialmente há cerca de 150 anos, sendo o metal de emprego mais recente em escala industrial. Sua produção atual supera a soma de todos os outros metais não ferrosos (ABAL, 2012; WAO, 2012).

A bauxita é o minério mais importante para a produção de alumínio, contendo de 40% a 60% em massa Al_2O_3 (na forma de hidróxidos); os outros componentes são óxidos e hidróxidos de ferro, óxidos de manganês, silício, e titânio. Na Tabela 15 é apresentada a composição típica de uma bauxita.

Hoje, os Estados Unidos e o Canadá são os maiores produtores mundiais de alumínio. Entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na Região Amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné. Além da Amazônia, a bauxita pode ser encontrada no Sudeste do Brasil, na região de Poços de Caldas (MG) e Cataguases (MG) (ABAL, 2012).

Tabela 15 - Composição típica de uma bauxita (Fonte: HABASHI, 2003).

Componente	Percentagem (%)
Al_2O_3	40 – 60
SiO_2	1 – 6
Fe_2O_3	2 – 25
TiO_2	1 -5
CaO + MgO	0,2 – 0,6
Ga_2O_3	0,01
K_2O	0,01
P_2O_5	0,02 - 0,4
V_2O_5	0,01 - 0,1
Ln_2O_3 (Ln: Lantanídeos)	0,01
F	0,01 - 0,05
Perda ao fogo	10 – 30

A bauxita não é um mineral, é uma designação para vários tipos de minérios de alumínio constituídos principalmente por hidróxidos de alumínio. Três tipos de hidróxidos de alumínio podem estar presentes na bauxita: gibsita (trihidróxido, $Al(OH)_3$), boemita e diásporo (ambos monohidróxidos de fórmula AlOOH). Na tabela 16 são apresentadas algumas das propriedades físicas desses minerais. Os depósitos de bauxita consistem principalmente de um desses minerais, mas têm acontecido casos em que se tem uma mistura deles. A cor da bauxita pode variar de creme a marrom escuro quando o conteúdo de ferro é alto.

Tabela 16 - Características físicas dos hidróxidos de Alumínio presentes na Bauxita (HABASHI, 2003; SVERDLIN, 2003; SOUZA SANTOS, 1989)

	Gibsita	**Boemita**	**Diásporo**
Fórmula Química	γ-$Al(OH)_3$	γ-AlOOH	α-AlOOH
Conteúdo máximo de alumina (%wt)	65,4	85	85
Relação Al_2O_3: H_2O	1:3	1:1	1:1
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Dureza (Mohs)	2,5 – 3,5	3,5 – 4	6,5 – 7
Densidade relativa	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura de rápida desidratação (°C)	150	350	450
Produto de desidratação	γ -Al_2O_3	γ -Al_2O_3	α -Al_2O_3
Solubilidade em 100 g/mL Na_2O Solução a 125 °C; g/L Al_2O_3	128	54	Insolúvel

Todos os parâmetros do processo (temperatura, pressão, tempo) são influenciados pelas características da bauxita que vai ser processada. Como resultado disso, uma planta de produção de alumina é desenhada para tratar uma bauxita específica, e para tratar outro tipo de bauxita seriam necessárias grandes modificações do processo. Algumas dessas condições de processamento estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Condições de processamento de bauxita com NaOH (HABASHI, 2003)

Minério	**Temperatura (°C)**	**Pressão (kPa)**	**NaOH (g/L)**	**Tempo (Horas)**
Gibsita	140	400	140	1
Boemita	180	800	350 – 600	2 – 4
Diásporo	180	800	350 – 600	2 – 4

A bauxita é um minério que pode ser encontrado em três principais grupos climáticos: mediterrâneo, tropical e subtropical. A produção mundial de bauxita em 2004 foi de 157,4 milhões de toneladas, sendo os principais países produtores Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica. Ocupando a 2ª posição no ranking mundial, em 2004 o Brasil produziu 21 milhões de toneladas de bauxita. Possui também a terceira maior reserva mundial de bauxita, cujo potencial é da ordem de 2,5 bilhões de toneladas, concentrada principalmente na região Norte do país (Estado do Pará), que tem como principal concessionária a empresa Mineração Rio do Norte S.A. - MRN. O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumina (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007). A bauxita deve apresentar no mínimo 30% de alumina aproveitável para que a produção de alumínio seja economicamente viável. (ABAL, 2012).

2.3.2 PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO

O processo de obtenção de alumínio primário divide-se em três etapas: Mineração, Refinaria e Redução (ABAL, 2012).

Mineração: O alumínio não é encontrado diretamente em estado metálico na crosta terrestre. Sua obtenção depende de etapas de processamento até chegar ao estado metálico em que o vemos normalmente em utilização. Os depósitos de bauxita são camadas perto à superfície com espessuras variantes, sendo as mais comuns de 4 a 6 metros de espessura. O processo da mineração da bauxita, que origina o alumínio, pode ser exemplificado da seguinte maneira: remoção planejada da vegetação e do solo orgânico, retirada das camadas superficiais do solo (argilas e lateritas), beneficiamento (britagem, lavagem com água para reduzir o teor de sílica, quando for necessário, e secagem).

Refinaria: A refinaria é a fase do processo que transforma a bauxita em alumina calcinada. São considerados minérios de alumínio: os bauxitos, as argilas cauliníticas, nefelina [$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$)] e alunita [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$]. O minério mais utilizado é o bauxito. Dois processos são utilizados: o processo Le Chatelier e o processo Bayer. No processo Le Chatelier, o bauxito e o carbonato de sódio (Na_2CO_3) são calcinados, há remoção dos aluminatos formados com água, precipitação do aluminato de sódio através da ação do CO_2 e, finalmente, o $Al(OH)_3$ formado é filtrado, seco e limpo. O processo Bayer substituiu o processo Le Chatelier devido à drástica redução no custo de produção da Al_2O_3. Esse processo foi desenvolvido especialmente para os bauxitos gibsíticos, como é o caso dos bauxitos encontrados no Brasil. (SOUZA SANTOS, 1989; SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

Processo Bayer: o bauxito britado e moído em moinhos de bolas, a úmido; a carga do moinho contem bauxito, solução nova de hidróxido de sódio e água-mãe recirculada da cristalização de gibsita; frequentemente cal virgem é adicionado para aumentar a alcalinidade (teor de NaOH) (SOUZA SANTOS, 1989). Esse método se aplica somente para a gibsita, porque para a boemita e o diásporo é preciso uma concentração maior de NaOH do que aquela empregada neste método (HABASHI,

2003). No entanto, deve-se ter cuidado com a concentração de NaOH, porque com maior concentração haverá uma maior lixiviação e isso poderia ser uma dificuldade em etapas posteriores, porque soluções muito concentradas precisarão de uma diluição excessiva na etapa de precipitação (HABASHI, 2003).

A mistura do bauxito moído (diâmetro entre 0,80 mm e 0,06 mm) e solução de hidróxido de sódio são digeridas. A digestão é feita em autoclaves com temperaturas e pressões específicas segundo o tipo de bauxito. Plantas modernas comumente operam em temperaturas entre 200ºC e 240°C, e pressão em torno de 30 atm. Nestas condições a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida, formando o chamado licor verde.

$$Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaAl(OH)_{4(aq)}$$

$$AlO(OH)_{(s)} + NaOH_{(aq)} + H_2O \rightarrow NaAl(OH)_{4(aq)}$$

A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo. Nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). Normalmente as técnicas empregadas envolvem espessamento seguido de filtração. O espessamento é um processo de decantação, em que o resíduo proveniente da digestão é encaminhado para unidades denominadas de espessadores/lavadores. O objetivo destas unidades é adensar o resíduo, aumentando seu teor de sólidos, para recuperar a maior quantidade de NaOH possível e fornecer um "*overflow*" para a filtração. Nesta fase é comum a adição de polímeros (como hidroxamatos e poliacrilamida) para induzir a floculação das partículas nos espessadores ou até mesmo a utilização de processos de separação com membranas poliméricas. Alguns autores, observando o processo, fazem distinção entre as partículas grosseiras (areias) e as partículas finas (lamas), devido ao fato de serem geradas em momentos diferentes durante a clarificação. Entretanto, a disposição final dos dois materiais em conjunto (codisposição) ou em separado é uma questão meramente operacional (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o esfriamento do licor verde. Após este esfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão:

$$NaAl(OH)_{4(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)}$$

O hidróxido de alumínio cristalizado é encaminhado para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e algum hidróxido de alumínio é recirculada para a etapa de digestão. A calcinação é a etapa final do processo, em que o hidróxido de alumínio é lavado para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seco. Esse processo se dá a aproximadamente 1000°C para desidroxilar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco.

$$2Al(OH)_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)}$$

A gibsita cristalizada é separada em duas frações: a grossa, que é utilizada para produzir alumínio, e a fração fina, que é usada para nuclear nova solução de aluminato de sódio.

O resíduo insolúvel formado durante a clarificação, chamado genericamente de lama vermelha pela indústria de produção da alumina, é composto por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminosilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços).

Dependendo das características do minério, as impurezas no processo podem estar presentes na solução ou na parte insolúvel, ou seja, o resíduo. Quando estiverem na solução, a recirculação das mesmas poderia contaminar o produto. O processo Bayer tira as três maiores impurezas do minério: Fe_2O_3 que não é afetado pela soda cáustica, o SiO_2 que pode estar presente como sílica livre (que não é afetado pela soda cáustica) ou combinado em argilominerais como caulinita ou haloisita (são afetadas pela soda cáustica, formando aluminosilicatos de sódio insolúveis de natureza zeolítica e tirando sódio da solução, pelo qual se evita o conteúdo de sílica em essa forma) e finalmente o TiO_2. A maioria das bauxitas contém aproximadamente 0,1 % de matéria orgânica, durante a digestão uma parte é dissolvida escurecendo a solução, enquanto a outra parte é degradada e oxidada a oxalatos, causando perdas de NaOH; sua presença pode também causar aparição de espuma ou interferir nos processos de precipitação. Esses problemas podem ser evitados adicionando um agente oxidante como MnO_2. (HABASHI, 2003).

O sódio da lama vermelha pode ser recuperado como NaOH e Na_2CO_3 pela calcinação em fornos rotativos com $CaCO_3$ e extração de água (SOUZA SANTOS, 1989).

Nas Figuras 8 e 9 são apresentados um esquema e um fluxograma do processo Bayer.

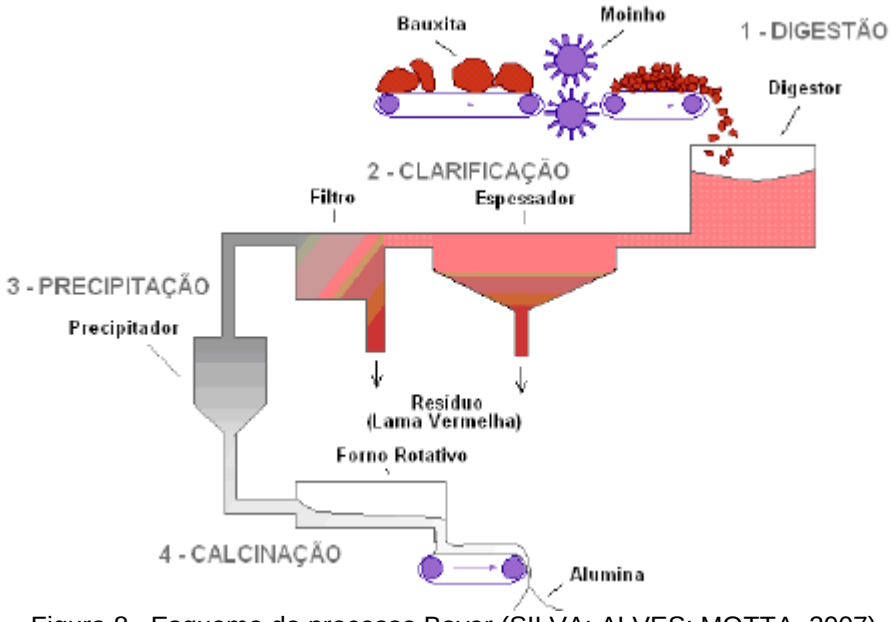

Figura 8. Esquema do processo Bayer (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

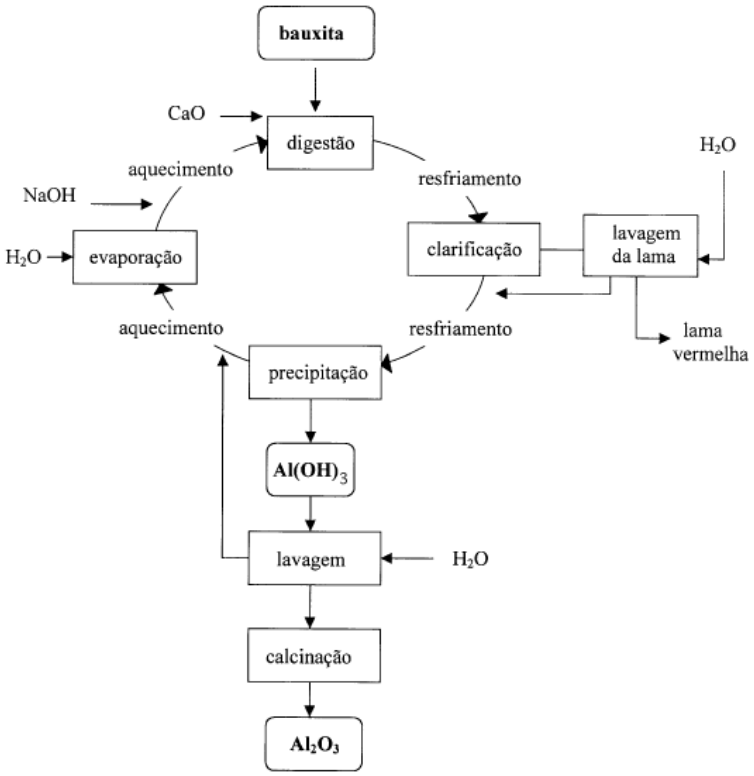

Figura 9. Fluxograma do processo Bayer (CONSTANTINO et al., 2002)

Redução: é o processo de transformação da alumina em alumínio metálico. A alumina é dissolvida em um banho de criolita fundida e fluoreto de alumínio em baixa tensão, decompondo-se em oxigênio e alumínio. O oxigênio se combina com o ânodo de carbono, desprendendo-se na forma de dióxido de carbono, o alumínio metálico, no estado líquido, vai para o fundo da cuba eletrolítica; O metal líquido (já alumínio primário) é transferido para a refusão através de cadinhos; assim são produzidos os lingotes, as placas e os tarugos. A voltagem de cada uma das cubas, ligadas em série, varia de 4 V a 5 V, dos quais apenas 1,6 V são necessários para a eletrólise propriamente dita. A diferença de voltagem é necessária para vencer resistências do circuito e gerar calor para manter o eletrólito em fusão (ABAL, 2012).

Basicamente, são necessárias cerca de 5 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina e 2 toneladas de alumina para produzir 1 tonelada de alumínio pelo processo de redução. Esses valores dependem da qualidade do bauxito, por essa ração a literatura diverge sobre os valores de lama vermelha produzida. Silva (2007) faz uma aproximação da quantidade de lama vermelha produzida no Brasil, mostrada na Tabela 18.

Tabela 18 - Estimativa da geração de lama vermelha a partir da produção de alumina no Brasil.(SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

Ano	Alumina (10^6 ton)	Lama vermelha (10^6 ton) 0,3 ton lama/ton alumina	Lama vermelha (10^6 ton) 2,5 ton lama/ton alumina
1999[1]	3,515	1,055	8,788
2000[2]	3,754	1,126	9,385
2001([2]	3,520	1,056	8,800
2002[1]	3,962	1,189	9,905
2003[1]	4,000[e1]	1,200	10,000
2006[e2]	6,665[e2]	1,999	16,662

[1] United States Geological Survey Mineral Resources Program (USGSMRP). 2006.
[2] Associação Brasileira do Alumínio (ABAL). 2003.
[e1] Estimado pela USGSMRP.(2006).
[e2] Estimado pelos autores a partir da capacidade atual instalada.

Em escala mundial, a produção total desse resíduo varia dependendo do autor; alguns citam que essa quantidade vai de 30 a 50 milhões de toneladas por ano, e considerando a capacidade das fabricas de alumínio, o volume gerado de lama vermelha dobra a cada década (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007). Outros autores citam que cerca de 90 milhões de toneladas de esse resíduo são produzidos por ano (WANG; ANG; TADÉ, 2008). O fato é que a quantidade de lama vermelha gerada anualmente é gigantesca. Um resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas representa um sério problema ambiental e, ao mesmo tempo, uma grande oportunidade, caso sejam desenvolvidas aplicações economicamente viáveis para o resíduo.

2.3.3 CARACTERÍSTICAS DA LAMA VERMELHA

A lama vermelha é o resíduo produzido no processo Bayer e está composta principalmente da fração insolúvel da bauxita, depois da extração dos componentes aluminosos. Inicialmente o resíduo e lavado para extrair a maior quantidade de soda cáustica e hidróxido de alumínio nele presentes; a soda cáustica é devolvida ao processo diminuindo os custos e diminuindo a alcalinidade do resíduo.

2.3.3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

A lama vermelha é constituída por partículas muito finas (cerca de 95 % < 44 µm, i.e. passantes por peneira # 325), apresenta uma área superficial de 13-22 m^2/g e tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH na faixa de 10-13) (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

A composição química da lama vermelha pode variar bastante dependendo da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica. Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb podem estar presentes como elementos-traço. As fases minerais mais comuns são a hematita (α-Fe_2O_3), a goetita (α-FeOOH), a magnetita (Fe_3O_4), o quartzo (SiO_2), a boemita (γ-AlOOH), a sodalita ($Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$) e a gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), com menor presença de calcita ($CaCO_3$) e gibsita ($Al(OH)_3$) (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007). A faixa de composição e algumas composições encontradas na literatura são mostradas na Tabela 19.

Tabela 19 - Faixa de composição e composição de algumas lamas vermelhas de diferentes países (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007; SOUZA, 2010; WAO, 2012)

Composto	**Faixa de composição típica (%)**	**Brasil**	**Austrália**	**Jamaica**	**Guiné**	**China**	**Turquia**	**Índia**
Fe_2O_3	10 – 50	29,8	34,2	57,0	48,4	9,5	36,9	61,3
Al_2O_3	0 – 30	36,4	25,3	11,3	26,6	7,2	20,4	15,0
SiO_2	5 – 20	6,8	17,1	1,4	5,5	17,8	15,7	6,1
TiO_2	2 – 15	5,6	4,6	10,8	2,8	2,4	5,0	3,4
Na_2O	2 – 10	7,9	2,6	1,0	-	3,2	10,1	4,4
CaO	-	1,1	3,4	5,2	1,2	38,7	2,2	0,2
MgO	-	-	-	-	0,9	1,5	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	0,5	-	-
P.F. (perda ao fogo)	-	12,2	12,6	13,3	14,6	16,4	8,2	9,1

2.3.4 MÉTODOS DE DISPOSIÇÃO

A lama vermelha faz parte de um grupo de rejeitos conhecidos como "*tailings*", resultantes do processamento de minérios pela indústria extrativista mineral. Estes resíduos são constituídos pelo que resta das rochas que continham o mineral de interesse ao final do conjunto de tratamentos físicos (por exemplo moagem) e químicos a que elas são submetidas para a extração dos elementos de interesse. Os "*tailings*" caracterizam-se por serem lamas formadas por partículas muito finas (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

Os métodos de disposição podem variar dependo da indústria e dos fatores que influenciam a disposição final. Alguns desses fatores podem ser disponibilidade de terra, disponibilidade de tecnologia, condições atmosféricas e geográficas locais, logística e legislação. Os métodos convencionais de disposição de lamas são os métodos úmidos, denominados assim devido à grande quantidade de água de processo que segue com o material sólido para disposição. Os métodos úmidos aplicáveis à lama vermelha consistem em grandes diques onde a lama vermelha é disposta com baixo teor de sólidos. A separação de fases ocorre no local de disposição, onde o material sólido sedimenta e surge um sobrenadante alcalino. A operação é simples e barata, consistindo na sedimentação natural da fase sólida e na recirculação do sobrenadante para a fábrica. Porém o potencial de impacto sobre o meio ambiente é alto. A área de disposição final necessária é grande, de 0,4 km^2 a 0,8 km^2 em média. Os custos associados são altos, devido à necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente através de membranas plásticas ou da aplicação de camada de material impermeável, devido aos riscos de contaminação do solo e do lençol freático, entre outros componentes. A vida útil da área de disposição é curta, normalmente entre 4 a 7 anos, e a reabilitação da área é um processo lento. Os riscos com relação ao rompimento dos diques também estão presentes, e representam um motivo de preocupação para a população vizinha. Na Figura 10 é mostrada este tipo de disposição.

Figura 10. Método de disposição a úmido da lama vermelha. (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

O método de disposição conhecido como "*off-shore disposal*" consiste no lançamento da lama vermelha em um corpo hídrico receptor, rio ou oceano. Este tipo de disposição final foi praticamente abandonado. Das 84 plantas de beneficiamento de alumina existentes no mundo, somente 7 ainda utilizam este tipo de disposição devido à escassez de área para disposição final, persistindo em países como Japão e Itália (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007). A partir de 1970, nenhuma das refinarias construídas adota esta disposição (WAO, 2012).

Dentre os métodos de disposição a seco, o mais comumente aplicado à lama vermelha é o "*dry-stacking*". Este método consiste na disposição progressiva da lama vermelha. A área de disposição é dividida em leitos de secagem, onde a lama vermelha é descarregada até atingir uma determinada altura, passando-se a seguir para o leito de secagem livre e assim por diante. Quando todos os leitos de secagem estiverem ocupados repete-se o ciclo, depositando uma nova camada de lama vermelha no leito de secagem inicial. O "*dry-stacking*" permite a diminuição da umidade através da evaporação e da drenagem. Uma variante do "*dry-stacking*" é a secagem solar. Essa técnica é particularmente aplicável para áreas onde a taxa de evaporação é elevada. A secagem solar utiliza leitos de secagem com baixa profundidade (100 mm) para facilitar a evaporação (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

Outro método utilizado é a disposição de "*tailing*" espessado *("thickened tailing disposal"*). Neste método a lama vermelha é disposta no ponto central da área de disposição, formando um monte cônico. A geometria cônica elimina a necessidade de barragens ou diques, há um aumento na estabilidade do depósito, facilitando a reintegração da área ao meio ambiente (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

Normalmente "*tailings*", como a lama vermelha, são transportados através de bombeamento. Em várias plantas industriais é comum o bombeamento da lama vermelha por distâncias de 3 a 6 km até os locais de disposição. Suspensões de material mineral com elevada concentração, como a lama vermelha, são geralmente fluidos não-newtonianos. Estudos reológicos revelaram que a lama vermelha é fortemente tixotróprica e pseudoplástica. Portanto, dois fatores que devem ser levados em consideração durante o deságue da lama vermelha são a viscosidade da lama vermelha e a distância a ser vencida. Para "*tailings*" altamente espessados é preferível a utilização de tratores e vagões no transporte (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007)

Modernamente os métodos conhecidos como métodos secos ou semi-secos de disposição tendem a serem aplicados com mais frequência. Estes métodos surgiram a partir dos avanços ocorridos nas técnicas de deságue dos "*tailings*". Os métodos secos de disposição, Figura 11, apresentam as seguintes vantagens sobre os métodos úmidos: melhor manuseio, maior segurança, geração de um menor volume de lama, menor área ocupada e reabilitação mais fácil da área. Nestes métodos a lama é disposta com um teor de sólidos mais elevado, resultando em uma textura pastosa (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007). No método "*dry-stacking*" o resíduo pode ser desaguado, resultando em depósitos muito estáveis (WAO, 2012).

Figura 11. Método de disposição a seco da lama vermelha (WAO, 2012).

Os parâmetros atuais para disposição de lama vermelha dão algumas diretrizes gerais e específicas segundo o local como condições do solo, risco de terremotos, estabilidade a longo tempo, previsão de tormentas e monitoramento contínuo para assegurar a integridade estrutural do depósito (WAO, 2012).

A correção e reabilitação do resíduo é uma etapa importante para diminuir a alcalinidade do mesmo: alguns métodos são usados para isso, como tratamento com H_2SO_4, com água do mar ou carbonatação com CO_2 (WAO, 2012, SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

A aplicação de leis mais restritivas enquanto a disposição de rejeitos industriais tem motivado a pesquisa de novas formas de reciclagem. A lama vermelha também tem sido objeto de estudo para várias aplicações, mas na maioria dos casos o processo é economicamente inviável impossibilitando o uso a nível industrial. Alguns dessas aplicações encontradas na literatura são; recuperação de ferro, titânio e outros metais. As aplicações na área de Construção Civil vão desde material para revestimento de aterro e pavimentação, produção de cimentos até agregados para concretos convencionais ou especiais, o parâmetro que pode comprometer a sua aplicação é a alcalinidade característica de cada resíduo. Na Indústria da Cerâmica a lama vermelha tem sido incorporada na produção de revestimentos cerâmicos (porcelanas, vítreos e eletroporcelanas) e em confecção de tijolos, telhas e isolantes, entre outros. Na Agricultura a lama vermelha pode ser usada para remediar solos ácidos e pobres em ferro, assim como estabilizador de

solos com metais pesados (FEIGL et al., 2012). Uma aplicação de grande interesse é a produção de adsorventes baseados em lama vermelha: vários estudos têm mostrado que após ativação (física ou química) a lama pode ser utilizada em adsorção (ANTUNES; CONCEIÇÃO; NAVARRO, 2011) para tratar efluentes domésticos ou industriais contento metais pesados, efluentes da indústria têxtil (em especial visando a remoção de corantes), assim como para a remoção de hidrocarbonetos, enxofre, fósforo, nitrogênio, vírus e bactérias. Alguns produtos têm sido pateteados neste campo e são produtos comerciais (SILVA; ALVES; MOTTA, 2007).

2.4 USO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

A Indústria Cerâmica é um segmento industrial capaz de empregar resíduos de outros segmentos industriais como matérias-primas para a fabricação de vários de seus produtos. Alguns exemplos são:

- As massas cerâmicas utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha são de natureza bastante heterogênea, sendo constituídas normalmente por misturas de diferentes minerais, com diferentes fases cristalinas, como é o caso das argilas. Por esse motivo, essas massas têm a capacidade de aceitar em suas formulações quantidades, mesmo significativas, de resíduos dos mais variados;

- Os fornos de cimento são unidades industriais com grande capacidade de absorver resíduos industriais dos mais variados tipos, desde pneus usados até lodos de esgotos, passando inclusive por resíduos industriais perigosos, em processos ditos de “co-processamento”. No entanto, uma necessidade para que empresas produtoras possam aceitar co-processar resíduos é a constância tanto na composição, quanto na quantidade de resíduos a serem co-processados.

As possíveis vantagens do emprego de resíduos na Indústria Cerâmica são as seguintes:

- Reciclagem de resíduos, diminuindo as necessidades de disposição;
- Inertização de resíduos perigosos em matrizes cerâmicas;
- Economia de matérias-primas para a Indústria Cerâmica;
- Economia de energia, através do aproveitamento das fases formadas previamente ou do poder calorífico das frações orgânicas dos resíduos.

Apesar das possíveis vantagens da adição de resíduos nas massas cerâmicas, é sempre importante avaliar as consequências no processo todo. No caso de produtos cerâmicos tradicionais, por exemplo, a adição dessas novas matérias-primas – os resíduos industriais – pode afetar todas as etapas do processo de fabricação (conformação, secagem e queima) e pode ter efeitos importantes nas

propriedades dos produtos finais, tais como a resistência mecânica, o aspecto final, a cor, a porosidade e a absorção de água. Também deve ser levada em conta a composição de cada resíduo, já que muitos deles podem ter elementos perigosos como compostos orgânicos ou metais pesados (Pb, Cr, Cu, Zn, Cd y Hg), sendo necessária a comprovação da inertização desses elementos na matriz cerâmica.

Serão apresentados a seguir alguns segmentos produtivos geram resíduos industriais que podem ser usados como matéria-prima na indústria de cerâmica vermelha, em materiais de construção (clínquer, argamassas, agregados para cimento e asfalto), em catalizadores, em pigmentos, em refratários e em materiais vitrocerâmicos (ROMERO; RINCÓN, 2000). O item 2.5 será enfocado na aplicação de lodos de esgoto e lama vermelha na indústria da cerâmica.

Alguns dos setores que geram os resíduos que podem ser usados na indústria cerâmica são: (CASTRO et al., 2004; RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006; SILVA, 2004; VIEIRA; MONTEIRO, 2009; MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002; BINGHAM; HAND, 2006).

- Setor de mineração, fundição e processos eletroquímicos de tratamento de superfície: os resíduos dos processos de mineração possuem, em geral, forma pulverulenta, o que diminui a necessidade de processos prévios de cominuição do material, gerando uma economia no processamento cerâmico. Além de isso, comumente tais resíduos são redutores da plasticidade e possíveis agentes formadores de fase vítrea (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002), os resíduos provenientes das operações de processamento de algumas pedras ornamentais, como o granito, podem ser considerados como fundentes devido a grande quantidade de óxidos alcalinos na sua composição (VIEIRA; MONTEIRO, 2009). Os resíduos de fundição são compostos por areias de fundição, escórias dos fornos, refratários usados, poeira de diferentes partes do processo. Geralmente esses resíduos são classificados como inertes ou não perigosos, sendo a sua forma de gestão mais usual, até ao presente, a deposição em aterros controlados. Alguns resíduos, como as areias podem apresentar, às vezes, alguma característica de periculosidade, associada ao tipo de ligantes orgânicos utilizados (fenóis, furanos, entre outros). Os processos de tratamento de

superfície podem ser bem distintos um de outros, variando segundo o tipo de indústria; ou seja, fundições, empresas metalomecânicas, empresas no setor automobilístico, produtoras de plásticos, a indústria electrónica, entre outros (CASTRO et al., 2004). O resíduo está associado à necessidade do tratamento prévio dos efluentes, para poder ser descarregados nos coletores hídricos. Esse tratamento é efetuado por processos físico-químicos, de onde resultam lamas de hidróxidos metálicos, que podem ser usadas como fundentes (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). Segundo o tipo de processo eletroquímico empregado podem-se ter várias lamas com diferentes características, como lamas residuais do processamento do zinco, lamas de cromagem, de anodização do alumínio ou de pinturas. De fato a literatura mostra a possibilidade de usar areias de fundição e lodos de ETE de anodização de alumínio e de decapagem química de aço, na fabricação de tijolos e agregados leves (CASTRO et al., 2007). Também há possibilidade de fabricar vidros e vitrocerâmicos (ROMERO; RINCÓN, 2000), telhas, blocos cerâmicos e placas cerâmicas de revestimento (TELOEKEN et al., 2011) a partir de lodos do processamento do zinco ou lodos provenientes processos galvânicos.

- Processos de combustão: podem ser efetuados em caldeiras para produzir calor, em centrais térmicas de produção de eletricidade ou em unidades de incineração de resíduos sólidos urbanos ou de resíduos industriais. Esses processos de combustão geram novos resíduos como cinzas, escória e poeira. Novamente as características do resíduo dependem do processo usado. Por exemplo, as cinzas das centrais térmicas podem ser usadas em cimento devido à sua atividade pozolânica. Mas as cinzas de incineradores de lixo urbano geralmente são depositadas em aterros sanitários devido à presença de sódio, de potássio, e de sulfatos que afetam o desempenho do cimento. A incineração de pneus para geração de calor e de energia eléctrica e um processo que deixa como resíduo uma escoria constituída por óxidos de ferro e de zinco, contendo uma fração orgânica importante (CASTRO et al., 2004). As cinzas volantes em sua grande maioria são materiais vítreos, com composição química variável, dependendo dos processos que as geraram, caso no processo gerador exista a presença de metais pesados, esses

elementos podem se concentrar nas cinzas volantes. Essas partículas possuem geralmente forma esférica, o que poderia melhorar a plasticidade, mas também se devem levar em conta outras variáveis tais como: o tamanho de partícula, a porosidade, propriedades físico-químicas da superfície e sua interação com outros compostos presentes (SILVA, 2004). Essas cinzas volantes são normalmente depositadas ou utilizadas como aterro, o que causa um impacto ambiental altamente negativo, devido à potencialidade de lixiviação de substâncias tóxicas para o solo e o lençol freático, à mudança da composição elementar da vegetação que cresce nas circunvizinhanças dos depósitos e do aumento de elementos tóxicos através da cadeia alimentar. Na literatura pode-se constatar possibilidade de fabricar materiais cerâmicos como vidros e vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de centrais térmicas, cinzas e escorias de plantas de incineração de resíduos sólidos urbanos ou até mesmo dos lodo de ETE´s (ROMERO; RINCÓN, 2000; RAWLINGS; WU; BOCCACCINI, 2006; VALLES et al., 2011). Algumas cinzas podem apresentar propriedades fundentes devido ao conteúdo de K_2O e Na_2O, sendo plausíveis de incorporar na fabricação de materiais cerâmicos, essas cinzas vem de processos de combustão de grama, palha, bagaço, sobras de madeira, carvão (VIEIRA; MONTEIRO, 2009).

- Resíduos da construção civil: A construção civil é um sector fortemente gerador de resíduos, quer nas operações de construção propriamente ditas, quer nas tarefas de demolição. Os resíduos são de diversos tipos, destacando-se, os resíduos de concreto, tijolos, ladrilhos, telhas e materiais cerâmicos. Estes resíduos têm uma matriz de tipo cerâmica, são inertes, e sua disposição é geralmente e aterros sanitários sem qualquer valorização ou utilização de seus componentes.

- Resíduos na indústria cerâmica: os resíduos nesta indústria estão compostos por restos de matérias-primas, peças cruas, produtos acabados fora de especificação, moldes de gesso, cinzas e lamas provenientes do tratamento das águas de limpeza. Os resíduos provenientes da esmaltação de peças cerâmicas podem servir como fundentes em novos produtos, em quanto às peças cruas ou queimadas são redutores de plasticidade, podendo-se

aproveitar as transformações térmicas, fazendo destes resíduos agregados resistentes e inertes (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). Os moldes de gesso podem ser incorporados no cimento como retardante, e as cinzas e os lodos podem ser reaproveitados na cadeia de produção da mesma indústria cerâmica (JUNIOR et al., 2010b). As lamas da indústria cerâmica podem ser usadas, por exemplo, como matérias-primas para a produção de engobe com incorporação de até 25% sem afetar significativamente as propriedades do engobe (VELHO; BERNANRDIN, 2011). Finalmente deve-se tomar cuidado com a possibilidade de liberação de produtos voláteis durante a queima de resíduos fundentes, que podem ser altamente danosos aos refratários dos fornos cerâmicos e, também, ao meio ambiente. Deve-se tomar muitas precauções, e fazer implementação de medidas de segurança antes da manipulação dos resíduos, para assim garantir a saúde dos operários, preservação de meio ambiente e dos equipamentos. Os resíduos de vidros podem ser usados como fundentes na fabricação de materiais cerâmicos baseados em argila, devido à boa compatibilidade entre a argila e as estruturas dos vidros sodo-cálcicos. Melhorando as propriedades mecânicas e permitindo formação de fase vítrea a menor temperatura (VIEIRA; MONTEIRO, 2009).

- Outros resíduos: Resíduos da extração e processamento do carvão (possuem valores de poder calorífico significativos, mas muito variáveis dependendo da origem e da natureza do resíduo). Este resíduo inorgânico é constituído principalmente por argilominerais, quartzo e óxidos de ferro, com teores reduzidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Como são bastante heterogêneos, em algumas vezes, é necessário fazer um tratamento de beneficiamento nesses resíduos. Existe uma grande variedade de resíduos que podem ser usados para a fabricação de tijolos como lodo de diferentes indústrias (tratamento de água e esgotos, cervejaria, óleo de oliva), bagaço, resíduo moído de café, entre outros (QUESADA et al., 2011). Resíduos do tratamento de água e esgoto e resíduo do beneficiamento de bauxita para produção de alumina e alumínio (lama vermelha) serão abordados na seguinte secção com maior profundidade.

Os resíduos combustíveis são aqueles que por terem uma parte orgânica na sua composição apresentam um poder calorífico associado que pode ser usado nos processos industriais. A utilização de resíduos combustíveis por parte das indústrias cerâmicas pode ser efetuada de duas maneiras: por incorporação dos resíduos à massa cerâmica ou mistura com os combustíveis responsáveis pela queima do corpo cerâmico, sendo que, em ambos os casos, é utilizado o poder calorífico dos resíduos para auxiliar na queima.

O uso de materiais combustíveis como auxiliares de queima pode chegar a propiciar economia energética da ordem dos 45% (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002); todavia, deve- se tomar cuidado no uso de resíduos na queima, já que podem liberar vários gases altamente nocivos à saúde humana, sendo necessário o uso de filtros para gases, o que é indispensável, mas, muitas vezes, é ignorado por vários produtores cerâmicos, seja por falta de informações (pequenos produtores) ou falta de responsabilidade ambiental. O poder calorífico destes resíduos pode ser bastante variável; todavia, podem ser utilizados de forma bastante rentável se forem queimados em condições oxidantes, a fim de se ter um máximo rendimento dos combustíveis.

O uso dos rejeitos combustíveis pode ter implicações nas características de processamento e propriedades finais do produto. Por exemplo, utilização de resíduos do refino do petróleo que atuam como plastificantes e lubrificantes; resíduos combustíveis diversos que podem dar características porosas às massas cerâmicas, pela volatização do material, conferindo potencial para utilização em diversas aplicações importantes, tais como filtros, isolantes térmicos e isolantes acústicos. Os pontos em relação aos quais se deve tomar cuidado são: diminuição da resistência mecânica devido à criação de poros, composição química do produto caso a queima não provoque a adequada oxidação dos resíduos, deixando carbono que poderia atuar como agente redutor durante a queima e provocar aparição de defeitos (como coração negro).

Serão apresentados a seguir alguns desses rejeitos combustíveis plausíveis de serem usados na indústria cerâmica.

- Lamas de indústria de papel e celulose: As lamas oriundas da depuração de águas efluentes das fábricas de papel são compostas por um conjunto de substâncias orgânicas (cerca de 20%) e de caulim (60%). Na Itália, já é uma prática em diversas fábricas de tijolos a incorporação deste resíduo. Também é uma prática que está sendo testada em algumas cerâmicas no Brasil, especialmente com a utilização de resíduos tanto do processamento do papel, quanto de tintas de recobrimento, ambos bastante ricos em caulinita, argilomineral que é matéria-prima de produtos cerâmicos (DONDI; FABRI; MARSIGLI, 1998 apud SILVA, 2004). Este resíduo é usado em percentagens de 5 a 10% dependendo da composição do lodo e do corpo cerâmico. Ajuda a reduzir o consumo energético, mas também reduz a resistência mecânica e aumenta a absorção de água. Além de isso o processo de queima não emite poluentes (material particulado, SO_2 e NO_X) acima das normas ambientais (VIEIRA; MONTEIRO, 2009).

- Serragem de madeira: A adição de pequenas quantidades de serragem nas massas para tijolo é praticável, tanto econômica como tecnologicamente, as quantidades de serragem adicionadas às argilas são limitadas, geralmente não passando de 5 a 10% em massa apesar de alguns problemas poderem existir: a probabilidade do aparecimento de eflorescências; possibilidade de emissões gasosas de elementos nocivos; dificuldade do controle da porosidade gerada pela queima da madeira (DONDI; FABRI; MARSIGLI, 1998 apud SILVA, 2004).

- Resíduos de curtumes: podem ser da lama de escoamento ou resíduos de peles curtidas, estes resíduos são muito problemáticos devido ao elevado teor de poluentes como o cromo e compostos orgânicos usados no processamento. O lodo de uma ETE de curtume consiste principalmente de óleo, gorduras e de hidróxidos de magnésio, cálcio e cromo. Esse lodo tem um potencial de utilização como combustível, devido ao seu valor calorífico, mas sempre deve ter controle ambiental contínuo. O teor de cromo condiciona a dosagem adequada nas massas para cerâmicos, mas é possível imobilizar esse metal na matriz do corpo cerâmico (VIEIRA; MONTEIRO, 2009; SILVA, 2004).

- Resíduos da indústria têxtil: a utilização de resíduo da indústria têxtil (resíduos de fibras naturais, como as de lã e de algodão, e de lamas do tratamento de água de lavagem dessas fibras), para a produção de cerâmica, pode apresentar aspectos favoráveis no tocante ao consumo de combustível, pois pode levar a economias razoáveis de até 20%, dependendo da origem do resíduo. A utilização dos resíduos da indústria têxtil é potencialmente praticável, visto pelos aspectos econômico, tecnológico, energético e ambiental. Adições de até 10 % permitem fabricar tijolos dentro das especificações tecnológicas e ambientais (VIEIRA; MONTEIRO, 2009). Os aspectos negativos no emprego destes tipos de resíduos são ocasionados pelos custos de transporte e de tratamento, pois muitas vezes os resíduos de fibras necessitam de uma trituração preliminar, devido ao tamanho dos filamentos (DONDI; FABRI; MARSIGLI, 1998 apud SILVA, 2004).

- Resíduos oleosos: resíduos derivados do setor petrolífero (operações de extração, transporte e refinamento). Adições em porcentagens pequenas (até 10%) podem dar vários benefícios no processamento cerâmico: leve aumento da resistência mecânica, aumento na velocidade de processamento, redução no desgaste dos equipamentos (maior plasticidade) e menor consumo energético (VIEIRA; MONTEIRO, 2009).

- Resíduos de lodos de alto forno: podem ser considerados resíduos combustíveis porque esse lodo ainda tem uma quantidade significativa de coque, que pode ser maior do 25%, o que poderia ajudar na minimização do consumo energético. O lodo está composto majoritariamente por óxidos de ferro (hematita, magnetita e wurtzita) assim como quartzo, calcita e coque. Essa composição e o tamanho fino de partícula do lodo poderia prejudicar a resistência mecânica, e favorecer o aumento da absorção de água é por isso que se adiciona em porcentagens pequenas (o redor de 5%) (VIEIRA; MONTEIRO, 2009).

Na Tabela 20 é apresentado o poder calorífico de alguns resíduos combustíveis que podem ser usados na indústria cerâmica:

Tabela 20 - Poder calorífico de alguns resíduos combustíveis (adaptado de Silva, 2004).

Tipo de Resíduo	PCI (kcal kg^{-1})
Resíduos de ETEs	2390 – 5495
Lamas da indústria de papel e celulose	1846 – 1860
Resíduos de processamento de madeira (serragens)	1670 – 4540
Lamas de lavagem na indústria de lã	416
Resíduos da Indústria têxtil	4500 – 7000
Resíduos da indústria de couros (curtumes)	2000
Resíduos de agroindústria (cascas de coco)	3060
Resíduos de agroindústria (indústria de óleo de oliva)	4447
Resíduos da extração e do tratamento do carvão	840 – 1380
Coque de petróleo	7500 – 7700
Cinzas volantes	400 – 2771
Resíduo oleoso da extração de petróleo	2078

Vários estudos têm sido feitos visando à caracterização das cinzas do lodo de esgoto e outros resíduos combustíveis (VAMVUKA; KAKARAS, 2010; MERINO; ARÉVALO; ROMERO, 2005) e seus possíveis usos industriais como, por exemplo, na produção de cerâmica vermelha, co-processamento com o cimento, agregados para concreto, recuperação de áreas degradadas, entre outros. Outros usos das cinzas podem incluir extração de vanádio, germânio, pequenas quantidades de metal (por métodos magnéticos), lavagem das cinzas (hidrometalurgia), (REIJNDERS, 2005) e remoção do fósforo por ser um recurso limitado e amplamente usado como fertilizante (LEDERER; RECHBERGER, 2010).

2.5 LODO DE ESGOTO E LAMA VERMELHA COMO MATÉRIAS-PRIMAS DE CERÂMICA VERMELHA

Os produtos são calcinados a alta temperatura, registando-se, frequentemente, uma boa capacidade de absorção de resíduos inorgânicos, quer por reação química com a matriz de silicatos, quer por encapsulamento mecânico. Os critérios que conduzem à aceitabilidade da técnica de inertização aplicada à fabricação de cerâmica vermelha incluem três componentes: características físicas do produto (especificações técnicas), qualidade das emissões gasosas (verificação das condicionantes legais em matéria de níveis de contaminantes nas emissões gasosas) e lixiviabilidade do produto (CASTRO et al., 2004).

Existem experiências em escala industrial de incorporação de lodo dos esgotos à fabricação de materiais cerâmicos (tijolos para construção, pisos cerâmicos), nos Estados Unidos, no Japão, na África do Sul (JORDÃO; PESSÔA, 2005). A informação mais antiga encontrada sobre produção em escala industrial de tijolo utilizando resíduos de tratamento de esgoto refere-se a ETE de Fishwater Flats, Port Elizabeth, na África do Sul. Desde 1979, uma planta distante 15 km da ETE, produziu mais de 120 milhões de tijolos a partir de uma mistura em volume de 30% de lodo com 70% de argila, para tijolos comuns, e de 5 a 8% de lodo para tijolos de acabamento (SLIM; WAKEFIELD, 1991 apud SANTOS; JOHN 2007).

A seguir serão apresentados alguns casos encontrados na literatura.

Liew et al. (2004) adicionaram diferentes quantidades de lodo de esgoto de tanques sépticos de uma ETE na Malásia a uma argila usada na fabricação de tijolos cerâmicos. Segundo as normas desse país adições até de 40% podiam ser feitas para determinados tipos de produtos, cumprindo todos os parâmetros estabelecidos em quanto à resistência, absorção, lixiviação e emissão de contaminantes à atmosfera.

Silva (2004) realizou estudos de incorporação de lodos de esgotos de duas ETE´s do estado de São Paulo; Barueri e Suzano, a massas cerâmicas misturadas com uma argila denominada taguá, geralmente usada na fabricação de produtos cerâmicos na região. Os estudos mostraram que adições de 10 a 15 % de lodo, dependendo da temperatura de queima, podem ser adicionadas às massas

cerâmicas, cumprindo como os parâmetros estabelecidos para a produção de tijolos de alvenaria, tijolos furados e telhas.

Duarte (2008) incorporou lodo de esgoto da ETE do campus da Universidade Federal de Rio Grande do Norte, a uma mistura de argilas plásticas e não plásticas na conformação de tijolos maciços. As adições de até 10% não apresentaram variações dimensionais significativas e tijolos maciços com adições de até 20% cumpriram os parâmetros técnicos em relação à absorção de água e resistência mecânica; ensaios de lixiviação e solubilização enquadram os tijolos como materiais não perigosos.

Lima (2009) avaliou a possibilidade de incorporar lodo de ETE do campus da Universidade Federal de Rio Grande do Norte a uma mistura usada na fabricação de telhas na região de Natal. A alta quantidade de matéria orgânica do lodo (71%) foi um fator limitante na incorporação do lodo nas massas cerâmicas porque diminuía a resistência mecânica, aumentava a porosidade e a absorção de água com maiores adições. Telhas com incorporação de 4% de lodo atendiam as condições técnicas dos produtos padrões.

Quesada et al. (2010) estudaram a incorporação de vários resíduos na massa cerâmica para fabricação de tijolos. O lodo de uma estação de tratamento de esgoto da cidade de Linares na Espanha, foi incorporado em até 15 % obtendo resultados satisfatórios nas propriedades tecnológicas.

Teixeira et al. (2011) avaliaram a incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) em tijolos, e determinaram que porcentagens de até 10%, numa temperatura de queima de até 1000ºC, podem ser incorporadas cumprindo as normas brasileiras. Para temperaturas maiores a incorporação do lodo pode ser até de 20%, cumprindo as normas para produção de tijolos e telhas cerâmicas. O autor menciona que o lodo pode variar suas características físicas e químicas segundo o mês do ano, sendo esse um parâmetro importante a ser considerado.

A utilização do resíduo do processo Bayer – lama vermelha com elevado teor de sódio – na produção de vidrados e tijolos tem sido estudada com sucesso (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002). A seguir serão mencionados alguns casos encontrados na literatura sobre o uso de lama vermelha em cerâmica tradicional.

Jianfenget al. (2010) avaliaram a possibilidade de fabricar tijolos com misturas de lama vermelha, cinza volante (*“fly-ash”*) e uma argila na China. Tijolos com adições de até 70 % de lama vermelha foram produzidos cumprido todos os parâmetros estabelecidos, como absorção, porosidade, resistência a flexão e compressão, resistência ao degelo, propriedades térmicas como calor especifico, difusividade e condutividade térmica. Os autores encontraram uma mistura que poderia substituir completamente a composição usada na confecção de tijolos baseados em argila.

Macêdoet al. (2011) conformaram blocos cerâmicos, com dosagem de 60% de lama vermelha e de 40% de argila usada na indústria cerâmica brasileira. Essa combinação mostrou-se viável para a produção dos blocos cerâmicos estruturais do ponto de vista de absorção de água e resistência à compressão, porém é necessário um controle mais rigoroso desses teores na mistura para evitar variações acentuadas nas propriedades físicas e mecânicas dos blocos, pois alguns compostos, como o Na e as zeólitas presentes na lama vermelha, produzem elevados índices de retração na mistura, principalmente durante a secagem, afetando a conformidade dimensional dos blocos e a resistência mecânica. Esses parâmetros podem ser melhorados com ajustes no processo de conformação como dimensionamento dos moldes e das boquilhas e controlando a velocidade de secagem para evitar o surgimento de trincas.

Villarejoet al. (2012) encontraram que a adição ótima de lama vermelha a uma argila espanhola para produção de tijolos foi de 50%. Essa mistura apresentava boas características técnicas e cumpria com todos os parâmetros. A adição de até 20% de lama cria macroporos (diminuindo a densidade, a resistência mecânica e aumentando a absorção de água) que vão sendo preenchidos a medida que a porcentagem de lama cresce (ao redor de 50%), devido a formação de fase vítrea pela presença de fundentes na lama vermelha.

Em todos os trabalhos foi mencionado o fato de encontrar nos corpos de prova menor porosidade e maior resistência mecânica com relação às amostras sem adição de lama vermelha. Esse fato é associado ao acréscimo de elementos fundentes introduzidos pela adição de lama vermelha (Na e Fe) (MACÊDOet al., 2011), que aumenta a eficiência das reações de estado sólido mediante a formação

de mais fase vítrea, reduzindo a porosidade (e provocando uma possível expansão do corpo pelo preenchimento da fase vítrea nos poros) (VILLAREJO et al., 2012) e aumentando significativamente a densidade e a resistência à compressão dos blocos cerâmicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 ARGILA MARROM

A argila marrom é uma argila da região de Jundiaí, SP. É uma argila de várzea de cor amarelada, com cor creme na queima. Essa argila é empregada na fabricação de blocos cerâmicos nessa região.

3.1.2 ARGILA COMPOSTO

A argila composto é uma mistura de argilas da região de Jundiaí, SP. É uma argila de cor cinza, com cor vermelha após queima. É usada na fabricação de materiais cerâmicos variados, é comercializada pela empresa Itabras mineração.

Ambas as argilas são do tipo comum, esse é o nome geral dado às argilas empregadas na fabricação de cerâmica vermelha. Esse tipo de argilas na natureza pode apresentar cor preta, vermelha, marrom, amarela, ou esverdeada: essas argilas apresentam cor vermelha a 950ºC e cor marrom ou preta a 1250ºC (superqueima). As argilas deste grupo são ricas em fundentes (principalmente ferro, potássio e cálcio), podem sofrer alteração dimensional ou desprendimento de gases a essa temperatura. De um modo geral, as argilas que são mais adequadas à fabricação dos produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilominerais ilita, de camadas mistas ilita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita, pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro. As impurezas podem estar presentes como matéria orgânica, quartzo, calcário, pirita, entre outros. Essas argilas estão geralmente presentes nas margens dos rios, lagos ou de várzeas (SOUZA SANTOS, 1989; ABC, 2012).

3.1.3 LODO DE ESGOTO

Os lodos estudados no presente trabalho são lodos da Estação de Tratamento de Esgotos da cidade de Franca, SP.

Essa ETE opera pelo sistema de lodo ativado convencional, constituído de decantador primário seguido de tratamento biológico (reator aeróbio ou tanque de aeração) e decantador secundário. O lodo primário, o excedente do tanque de aeração e uma parcela do lodo secundário passam por misturadores, depois por adensadores de lodo por gravidade e por digestores anaeróbios, antes da fase final de desidratação no filtro-prensa, usam-se somente polímeros para o condicionamento químico do lodo. Os lodos que saem do filtro-prensa são os lodos usados no presente trabalho.

Tanto o lodo de esgoto e a lama vermelha foram manuseados com a proteção adequada de luvas e máscaras, para evitar possível contaminação e infecções.

3.1.4 LAMA VERMELHA

As lamas vermelhas usadas neste trabalho são duas: a primeira é o resíduo de uma planta de produção de alumina da região de Alumínio, SP. As amostras da lama vermelha (CBA I) foram coletadas, após de secagem ao ar, de uma das lagoas que são empregadas para dispor o resíduo pela Professora Maria Lúcia Pereira Antunes da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Sorocaba. Esse resíduo foi caracterizado na UNESP e foram estudadas algumas aplicações como fabricação de absorventes de corantes iônicos (SOUZA, 2012). Amostras secas desse resíduo foram enviadas ao LMPSol – USP (Laboratório de Matérias-primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - EPUSP). Esse resíduo seco foi o material empregado no presente trabalho. Depois de ter feito várias misturas, a quantidade de resíduo não foi suficiente e foi usado outro lote de lama vermelha (CBA II), Esse lote tinha características diferentes ao primeiro como, por exemplo, menor quantidade de partículas grosseiras, maior resistência mecânica em verde e menor resistência mecânica após queima, o aspecto físico depois da queima também foi diferente.

A outra lama vermelha usada (Alunorte), é o resíduo de uma planta de produção de alumina da Região Amazônica do Brasil (é originário de uma planta industrial localizada no Pará). Essa lama tem uma cor vermelha mais intensa. Em ambientes tropicais a sílica é dissolvida e transportada a outros lugares, e como consequência o conteúdo de SiO_2 é menor, mas o conteúdo de óxidos de ferro aumenta, sendo esses óxidos os responsáveis pela intensidade da cor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.2.1 ANÁLISE QUÍMICA

A análise foi feita por Fluorescência de Raios X (FRX), no LCT-EPUSP (Laboratório de Caracterização Tecnológica - Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP), em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical. Os teores apresentados foram determinados por análise semiquantitativa sem padrões (*"standarless"*). A perda ao fogo (PF) foi efetuada por meio de calcinação a 1050ºC por uma hora. Os valores são expressos em % de óxidos, normalizados a 100%.

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Todas as curvas de difração de raios X utilizadas na identificação das fases minerais presentes tanto nas argilas, quanto no lodo e nas lamas, foram obtidas a partir de amostras em pó e outras prensadas, em um aparelho Philips X-PERT MPD no Laboratório de Matérias-primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos LMPSol-PMT-EPUSP, operando nas seguintes condições: 40kV-40mA; fonte de Cu (radiação Kα, λ = 1,54186Å); uso de monocromador; varredura em passo de 0,02°(2θ), com um tempo de acumulação de 1s por passo; faixa de varredura: 2° - 90°(2θ).

3.2.3 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

O poder calorífico dos lodos (poder calorífico superior, PCS) foi determinado a partir de amostras secas em estufa a 110°C durante 24h e amostras com a umidade do ambiente (secas em estufa e deixadas nas condições atmosféricas do laboratório LMPSol-USP), a umidade presente nos lodos na forma como eles foram recebidos é $\approx$ 60%; e a umidade das amostras secas e deixadas no ambiente foi $\approx$ 6%. Essas umidades foram determinadas após secagem em estufa a 110°C por 24h. O método empregado seguiu as normas ASTM n^{o} D 407-44, D 271-70 e D 240-02, e as determinações foram feitas no Laboratório de Química Tecnológica Geral do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

Foram feitas oito determinações para o lodo (mesmas amostras, estocadas no LMPSol-EPUSP em potes plásticos, sem refrigeração), divididas em duas seriés de quatro medições, com intervalo de tempo de 3 meses entre cada.

O equipamento utilizado para as determinações (calorímetro) é apresentado na Figura 12.

Figura 12. Calorímetro utilizado para as medidas de poder calorífico, com detalhe da bomba calorimétrica.

3.2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

As imagens de microscopia óptica dos resíduos e de algumas misturas foram obtidas a partir de amostras prensadas e queimadas a diferentes temperaturas, em um microscópio estereoscópico marca ZEISS, Stemi 2000 - C, no laboratório LMPSol -PMT-EPUSP. Com esse Instrumento é possível observar o relevo e a perspectiva da imagem, pela observação de duas imagens planas. Todas as amostras foram feitas tal como saídas da queima, isto é, sem tratamento posterior (térmico ou químico).

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas a partir de amostras prensadas e queimadas a diferentes temperaturas, em um microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL-30, acoplado com Microssonda EDAX para análise espectrométrica de Raios X com detector de elementos leves, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica LABMicro-PMT-EPUSP. Todas as imagens foram feitas sem recobrimento, à exceção da amostra do lodo calcinado a 1050ºC, que foi recoberta com uma camada de ouro.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS

3.3.1 COMPOSIÇÕES ESTUDADAS NO TRABALHO

No presente trabalho, foram estudadas várias composições para cada um dos rejeitos estudados. O trabalho está dividido em duas fases:

Fase I

corpos de prova feitos com argila marrom, lama vermelha (CBA I) e lodo de esgoto (ETE Franca, SP). Na parte final foi feita uma mistura denominada K, visando a maior incorporação de resíduos e conservando aceitáveis as propriedades em

verde e após da queima. Essa mistura foi feita com argila marrom, lama vermelha CBA II e lodo de esgoto. Para ter um ponto de comparação foi refeita a uma mistura de argila marrom com o segundo lote da lama vermelha

Fase II

Misturas feitas com argila composto, lama vermelha (Alunorte) e lodo de esgoto (ETE Franca, SP).

Essas condições são apresentadas na Tabela 21. Também foram feitos corpos de prova das argilas, das lamas vermelhas e do lodo sem nenhuma adição dos outras matérias-primas, para servir como referência.

3.3.2 CORPOS DE PROVA

Inicialmente, todas as matérias-primas no estado bruto (tanto as argilas, quanto as lamas e o lodo) foram desagregadas. As argilas foram moídas em moinho de facas e o lodo e a lama foram moídos em almofariz. Depois todas as matérias-primas foram peneiradas em peneira de malha ABNT # 70 (abertura 212μm).

Todos os corpos de prova para ensaios cerâmicos tinham formato prismático. Foram conformados 30 corpos de prova de cada um dos tratamentos e das misturas, para avaliar a resistência mecânica após queima. A conformação foi por prensagem uniaxial (pressão de prensagem 25 MPa), em matriz metálica com dimensões de (60$\times$20) mm^2 e com espessuras variáveis, em torno de 5 mm, com massa na faixa de 9,0 a 9,5 g cadacorpo de prova.

Foram feitos 10 corpos prova somente de lodo e 10 somente de lama vermelha (CBA I), e 5 somente com lama vermelha (CBA II) para avaliar a resistência à flexão dos rejeitos na queima. As condições de conformação e queima foram as mesmas que as utilizadas nos outros corpos de prova.

Além disso, 5 corpos de prova de todos os tratamentos e misturas foram conformados para medir a resistência à flexão a seco (secagem em estufa a 110°C

por 24h). A única exceção foi a lama CBA I, já que a resistência era tão baixa que não foi possível medi-la.

3.3.3 CONDIÇÕES DE QUEIMA

Todos os corpos de prova foram queimados em um forno elétrico, muflado, com velocidade de aquecimento aproximada de 10°C por minuto. Ao longo de todos os processos de queima, foi injetado ar no forno por meio de uma rede de ar dentro do laboratório, através de um orifício situado na parte de atrás do forno. Os gases de combustão podiam sair através de uma chaminé, conforme ao mostrado na Figura 13. As amostras foram empilhadas como é mostrado na Figura 14.

Figura 13. Forno usado no queima das amostras

Figura 14. Forma de empilhamento das amostras na queima

Os corpos de prova foram secos por duas noites a 110°C antes da queima, e foram calcinados da seguinte forma:

Fase I: a 950°C, 1000ºC e 1050°C,

Fase II: 1050ºC

Em todas as queimas o tempo de permanência no patamar de queima foi de 3h. Essas temperaturas foram escolhidas por serem temperaturas tradicionalmente utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha (SOUZA SANTOS, 1989). Essas condições também são mostradas na Tabela 21.

Tabela 21 - Composições e temperatura de queima dos corpos de prova

Fase I:

Tratamento	Temperatura (°C)	Argila Marrom (%)	Lama (CBA I) (%)	Lodo (%)	N° de corpos
1	950	100	0	0	30
2	1050	100	0	0	30
3	950	90	10	0	30
4	1050	90	10	0	30
5	950	90	0	10	30
6	1050	90	0	10	30
7	950	80	10	10	30
8	1050	80	10	10	30
9	1000	90	5	5	30
10 (Lama CBA I)	950 e 1050	0	100	0	10
11 (Lodo)	950 e 1050	0	0	100	10

Tratamento	Temperatura (°C)	Argila Marrom (%)	Lama (CBA II) (%)	Lodo (%)	N° de corpos
K	1050	25	70	5	30
II	1050	90	10	0	30
CBA II	1050	0	100	0	5

Fase II:

Mistura	Temperatura (°C)	Argila Composto (%)	Lama (Alunorte) (%)	Lodo (%)	N° de corpos
A	1050	80	20	0	30
B	1050	20	80	0	30
C	1050	50	50	0	30
D	1050	72	18	10	30
E	1050	18	72	10	30
F	1050	45	45	10	30
X (Argila Composto)	1050	100	0	0	30
Y (Lama Alunorte)	1050	0	100	0	30

3.3.4 UMIDADE DE PRENSAGEM

A porcentagem de umidade de prensagem é a quantidade de água que o material contém ao ser conformado. A umidade na prensagem ***UP*** é obtida pela equação abaixo:

$$UP(\%) = \frac{M_{umida} - M_{110}}{M_{umida}} * 100$$

onde M_{umida} é a massa do corpo de prova logo após prensagem e a M_{110} é a massa do corpo de prova depois de ser seco a 110°C por 24h (SOUZA SANTOS, 1989).

3.3.5 RETRAÇÕES LINEARES

A alteração das dimensões após secagem é consequência da eliminação da água pré-existente na argila, no lodo e na lama. A retração linear na secagem *RLS* é obtida pela equação abaixo:

$$RLS(\%) = \frac{L_{umido} - L_{110}}{L_{umido}} * 100$$

onde L_{umido} é o comprimento do corpo de prova logo após prensagem e L_{110} é o seu comprimento depois de ser seco a 110°C por 24h, medidos com paquímetro (SOUZA SANTOS, 1989).

As retrações lineares que ocorrem ao longo das queimas podem ser provocadas tanto pela eliminação de água por desidroxilação e por combustão de matéria orgânica, de CO_2, originado pela combustão da matéria orgânica e da decomposição de carbonatos, e decomposição de sulfatos eventualmente presentes, quanto pela sinterização das fases formadas em altas temperaturas (normalmente em cerâmicas tradicionais, com a presença de fases vítreas). A retração linear na queima ***RLQ*** é obtida pela equação abaixo:

$$RLQ(\%) = \frac{L_{110} - L_{queima}}{L_{110}} * 100$$

onde L_{110} é o comprimento do corpo de prova logo após secagem e L_{queima} é o seu comprimento depois de ser queimado em uma das temperaturas utilizadas neste trabalho, obtidos através de medição por paquímetro.

A retração linear total depois de cada queima ***RLT*** é obtida simplesmente pela soma da retração de secagem com a retração de queima (SOUZA SANTOS, 1989).

3.3.6 PERDA DE MASSA APÓS QUEIMA

A perda de massa pode estar diretamente associada às retrações lineares quando estas são causadas pela perda de água, de CO_2 ou de produtos de decomposição de compostos tais como sulfetos. Quando a retração se dá sem uma perda de massa correspondente, ela poderá ser interpretada como sendo devida à sinterização. A perda de massa após a queima em uma determinada temperatura ***PF*** é obtida pela equação abaixo:

$$PF(\%) = \frac{M_{110} - M_{queima}}{M_{110}} * 100$$

onde M_{110} é a massa do corpo de prova logo após secagem e a M_{queima} é a massa do corpo de prova depois de ser queimado em uma das temperaturas utilizadas neste trabalho (SOUZA SANTOS, 1989).

3.3.7 ABSORÇÃO DE ÁGUA E POROSIDADE APARENTE

A absorção de água é o quociente da massa de água absorvida pelo corpo de prova saturado de água pela massa do corpo de prova seco, e através desse número podemos determinar o quanto de porosidade aberta possui o corpo de prova. Essa propriedade é determinada somente para os corpos de prova queimados, e tem grande importância, pois dependendo da utilização cerâmica desejada, um corpo poderá absorver água ou, ao contrário, deverá ter a menor absorção possível (sendo que absorção de água nula indica a formação de uma fase vítrea na queima em uma quantidade tal que todos os poros eventualmente presentes no corpo de prova estão tampados, sem acesso ao meio externo – quando isso ocorre, diz-se que ocorreu a *vitrificação* do corpo cerâmico).

A porosidade aparente é o quociente do volume de poros abertos do corpo de prova pelo seu volume aparente.

Para a determinação da absorção de água e da porosidade aparente, os corpos de prova foram imersos em água por 48 horas. Após este tempo, os corpos de prova permaneceram imersos em água e foram pesados em balança hidrostática obtendo-se assim o peso imerso (*Pi*). Com um pano úmido foi retirado o excesso de água da superfície dos corpos de prova, sendo os mesmos pesados novamente em balança analítica obtendo-se assim o peso úmido saturada de água (*Pu*). O peso seco (*Ps*) é o determinado depois de secagem a 110°C. Com esses valores, pode ser calculada tanto a absorção de água ***AA*** quanto a porosidade aparente ***PA*** através das equações seguintes: (SOUZA SANTOS, 1989).

$$AA(\%) = \frac{Pu - Ps}{Ps} * 100 \qquad PA(\%) = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} * 100$$

3.3.8 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A massa específica aparente ***MEA*** é o resultado da relação entre a massa do corpo de prova seco à 110°C e o seu volume aparente, levando-se em conta os poros abertos existentes no sólido. A massa específica aparente é expressa em g/cm^3, e pode ser calculada através de uma das relações abaixo: (SOUZA SANTOS, 1989).

$$MEA\ (g/cm^3) = \frac{massa_{\ 110}}{volume_{\ corpo}} \qquad \text{e} \qquad MEA\ (g/cm^3) = \frac{Ps}{Pu - Pi}$$

3.3.9 MASSA ESPECÍFICA APARENTE DA PARTE SÓLIDA (MEAS)

A massa específica aparente da parte sólida ***MEAS*** é o resultado da relação entre a massa do corpo de prova seco à 110°C e o seu volume aparente, sendo descontados os poros abertos existentes no sólido. Esse volume ainda é aparente, uma vez que os poros fechados eventualmente existentes no corpo não são descontados do volume do corpo, e por isso essa massa específica ainda não é equivalente à massa específica teórica do corpo de prova, que seria aquela na qual o corpo não teria nenhum poro, aberto ou fechado.

A massa específica aparente é expressa em g/cm^3, e pode ser calculada através da seguinte relação: (SOUZA SANTOS, 1989).

$$MEAS\ \ (g/cm^3) = \frac{Ps}{Ps - Pi}$$

3.3.10 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (MRF)

Os materiais cerâmicos apresentam fratura frágil, e são significativamente mais resistentes à compressão do que à flexão e ao cisalhamento. Uma forma de caracterizar os materiais cerâmicos em relação ao seu comportamento mecânico é observar o seu desempenho em relação a um dos tipos críticos de exigência (flexão

ou cisalhamento). O ensaio de flexão é aquele que é empregado mais frequentemente. Nesse ensaio, um corpo de prova de seção transversal circular ou retangular é submetido a esforço usando três ou quatro pontos para o carregamento e apoio, de forma que o corpo seja submetido a esforços de flexão: no ponto do carregamento, a superfície superior do corpo de prova é colocada sob um esforço de compressão, enquanto que a superfície inferior está em flexão. O esquema do carregamento em três pontos é ilustrado na Figura 16.

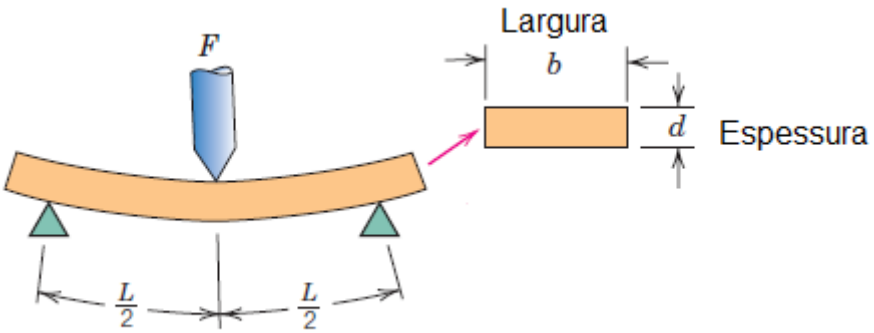

Figura 15. Esquema de carregamento em três pontos, utilizado nos ensaios realizados neste trabalho (adaptado de Callister, 2007).

Este ensaio foi realizado tanto em corpos de prova secos, quanto em corpos queimados nas diversas temperaturas empregadas neste trabalho, e teve por objetivo a classificação das diversas misturas utilizadas em relação aos seus potenciais usos cerâmicos, e também a definição das melhores temperaturas de queima para cada mistura.

Para o ensaio de determinação de resistência à flexão foi utilizada uma máquina universal de testes mecânicos Panambra VERSAT 500, mostrada na Figura 17. A velocidade de aplicação de carga nesse equipamento é controlada através do controle da deformação ao qual o corpo de prova é submetido. Nos ensaios cujos resultados são apresentados neste trabalho, a velocidade de deformação foi de 0,5 mm/s.

Figura 16. Máquina universal de testes mecânicos Panambra VERSAT 500, utilizada nos ensaios realizados neste trabalho.

A tensão de ruptura à flexão foi calculada pela equação abaixo:

$$MRF(MPa) = \frac{3PL}{2bd^2}$$

P = Carga máxima suportada pelo corpo de prova (em N);

L = Distância entre apoios (em mm);

b = largura do corpo de prova (em mm);

d = espessura do corpo de prova (em mm);

Os valores de tensão de ruptura à flexão foram expressos neste trabalho em MPa (N/mm^2 ou 10^6 N/m^2).

Os valores de tensão de ruptura à flexão foram usados para a classificação das potencialidades de uso das argilas segundo as indicações existentes no livro de Souza Santos e nos trabalhos de Teixeira (SOUZA SANTOS, 1989; TEIXEIRA, 2006, 2011).

3.3.11 ESTATÍSTICA DE WEIBULL

Para avaliar a resistência mecânica de cerâmicas e vidros com confiabilidade, é interessante empregar métodos estatísticos, já que essa resistência depende do tamanho e distribuição de defeitos (poros e microtrincas) que são gerados no

processamento principalmente na superfície das peças. Os dados de resistência mecânica dos produtos cerâmicos e de vidros podem apresentar grande dispersão, mesmo quando testados corpos de prova com uma mesma composição, porque essa resistência depende da probabilidade de encontrar deefeitos (poros, trincas, etc.) que ultrapassem um tamanho crítico, aumentando essa probabilidade em caso de peças maiores.

Nos materiais dúcteis, como metais e polímeros, o efeito dos defeitos e a distribuição do seu tamanho, não têm a mesma influencia que têm nos materiais cerâmicos, porque nos materiais dúcteis as trincas iniciadas por dedefeitos são atenuadas pela deformação plástica. Por isso a resistência mecânica desses materiais obedece a distribuições gaussianas. Por outro lado, nos materiais frágeis é usada a distribuição de Weibull, uma distribuição que modela melhor a dispersão da resistência mecânica de materiais frágeis, resultante da aleatoriedade dos tamanhos dos defeitos. Essa distribuição expressa a probabilidade de falha ou de “sobrevivência” em função da tensão à qual esse matérial é submetido (ASKELAND; PHULÉ, 2008). A análise de Weibull foi feita para os valores de resitência á flexão das diferentes misturas e os resultados são apresentados na secção 5 do presente trabalho.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 ANÁLISE QUÍMICA (FRX) DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O resultado da analise química por Fluorescência de Raios X (FRX) das diferentes matérias-primas usadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 22. As amostras para este ensaio foram amostras moídas e peneiras por malha 70 ABNT (partículas menores que 0,208mm).

Tabela 22 - Análise química por fluorescência de Raios X (FRX)

	ARGILA MARROM	ARGILA COMPOSTO	LAMA CBA I	LAMA ALUNORTE	LODO
Na_2O	0,10	1,53	0,75	11,50	0,09
MgO	0,59	2,84	0,09	ND	0,37
Al_2O_3	26,00	13,30	31,10	20,80	11,40
SiO_2	50,00	59,40	18,90	16,60	16,18
P_2O_5	0,17	0,24	0,13	0,06	3,87
SO_3	0,05	0,11	0,07	0,28	1,94
Cl	0,02	0,02	0,03	0,15	0,06
K_2O	1,89	3,31	0,12	0,03	0,27
CaO	0,05	1,58	0,33	1,31	1,80
TiO_2	1,12	0,77	5,35	4,42	1,67
V_2O_5	0,01	ND	0,07	0,08	ND
Cr_2O_3	0,02	0,03	0,08	0,05	0,03
MnO	0,08	0,12	0,59	0,03	0,15
Fe_2O_3	10,50	7,33	23,90	33,40	20,90
NiO	0,02	0,01	0,01	ND	0,01
CuO	0,01	0,01	0,01	ND	0,03
ZnO	0,01	0,01	0,03	ND	0,07
Ga_2O_3	0,01	ND	<<	ND	ND
Rb_2O	0,02	0,02	ND	ND	ND
SrO	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
Y_2O_3	0,01	0,01	0,01	0,01	<<
ZrO_2	0,07	0,03	0,93	0,52	0,04
Nb_2O_5	0,01	<<	0,03	0,02	0,01
BaO	0,13	0,11	ND	ND	0,09
PbO	0,01	<<	0,01	0,01	0,01
CeO_2	ND	ND	0,12	ND	ND
HfO_2	ND	ND	0,02	0,02	ND
ThO_2	ND	ND	0,01	0,02	ND
P.F.	9,05	9,20	17,30	10,6	40,30
Total	99,96	100,00	100,00	99,92	99,31

<< traços (menor que 0,01%), ND = elemento não detectado, P.F = perda ao fogo

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As curvas de Difração de Raios X das matérias-primas usadas na primeira fase foram obtidas a partir dos corpos de prova prensados (excetuando a lama CBA II; nesse caso a análise foi feita a partir de pó). Os resultados são apresentados nas Figuras 17 a 20. Também é mostrada a evolução dessas fases cristalinas com as diferentes temperaturas de queima. Alguns picos não são idetificados, já que não era o objetivo do presente trabalho fazer uma caracterização exaustiva das fases cristalinas dos diferentes corpos de prova.

Na Figura 17 estão as curvas de DRX da Argila Marrom. Para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes, o pico que apresentava maior intensidade relativa em todas as temperaturas (a 110ºC foi de quase 1500, a 950ºC foi de 1330 e a 1050ºC foi até 1250 aproximadamente), foi cortado a uma intensidade relativa de 400. A caracterização qualitativa dos minerais presentes na argila marrom, usando a difração de raios X indicou a presença dos seguintes minerais a 100ºC: quartzo (Q), ilita (I), caulinita (K), rutilo (R), e gibsita (G). A 950ºC foram encontrados quartzo (Q), rutilo (R) e ilita (I). A 1050ºC o minerais são quartzo (Q), rutilo (R), hematita (H).

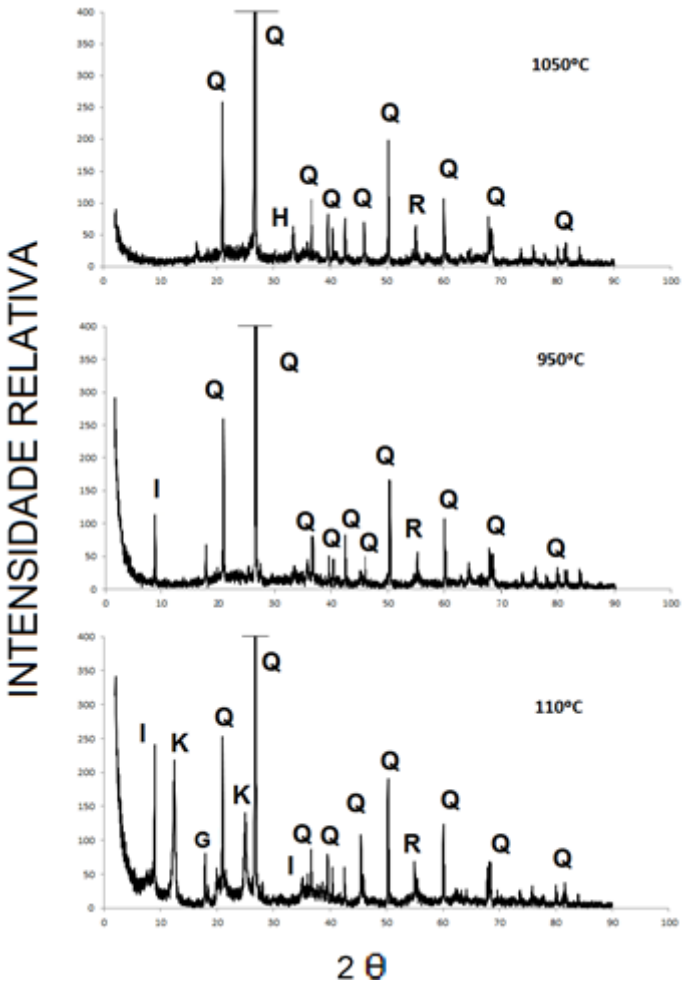

Figura 17. Curvas de DRX da Argila Marrom utilizada na presente Dissertação

Na Figura 18 estão as curvas de DRX da lama vermelha CBA I. Para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes, os dois principais picos (27º e 21º), que apresentavam uma intensidade relativa na temperatura de 110ºC de 560 e 290 respectivamente, foram cortados, e todas as figuras estão apresentadas numa escala de intensidade relativa máxima de 120. A caracterização qualitativa dos minerais presentes na lama (Figura 18), usando a difração de raios X indicou a presença dos seguintes minerais a 110ºC: cancrinita (CAN), rutilo (R), lepidocrosita (L), goetita (GO), quartzo (Q), gibsita (G), calcita (C), cal (CA), wustita (W), sodalita (S), ilita (I), hematita (H) e magnetita (M). a 950ºC são: sodalita (S), anatase (A), hematita (H) e magnetita (M), quartzo (Q), rutilo (R). A 1050 são quartzo (Q), nefelina (N), sodalita (S), ruitlio (R), augita (Au), hematita (H) e magnetita (M).

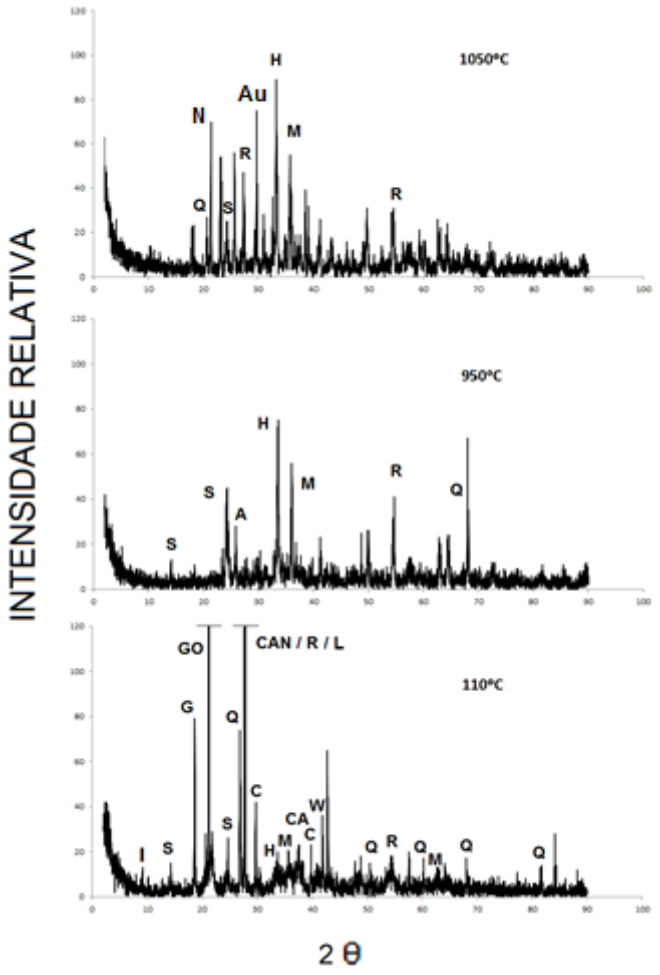

Figura 18. Curvas de DRX da Lama vermelha CBA I utilizada na presente Dissertação.

Na figura 19 estão as curvas de DRX do lodo de esgoto. Para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes, o valor máximo na escala de intensidade relativa muda dependendo da temperatura, a 110ºC a intensidade relativa máxima é de 80. A 950ºC é de 160 e a 1050ºC é de 300 (nessa última temperatura o pico de maior intensidade 2100, foi cortado).

A caracterização qualitativa dos minerais presentes no lodo (Figura 19), usando a difração de raios X indicou a presença dos seguintes minerais a 110ºC: quartzo (Q), caulinita (K); gibsita (G), , maghemita (MG), magnetita (M). A 950ºC as fases cristalinas são quartzo (Q), hematita (H) magnetita (M) e rutilo (R). A 1050ºC as fases cristalinas são: quartzo (Q), hematita (H) magnetita (M) e rutilo (R).

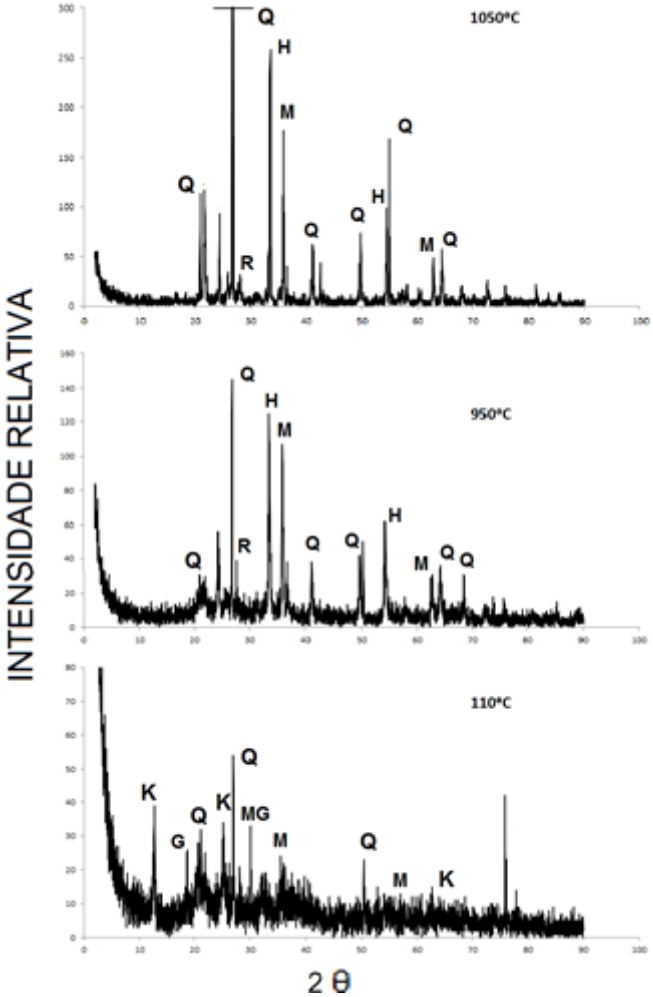

Figura 19. Curvas de DRX do Lodo utilizado na presente Dissertação.

Na Figura 20 estão as curvas de DRX da lama vermelha CBA II. Para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes, os valores máximos nas escalas de intensidade relativa são de 150, o pico de maior intensidade na queima a 1050ºC (190) foi cortado. A caracterização qualitativa dos minerais presentes no lodo (Figura 20), usando a difração de raios X indicou a presença dos seguintes minerais a 110ºC: calcita (C), gibsita (G), goetita (GO), sodalita (S), cal (CA), quartzo (Q), chantalita (Ch), wustita (W), hematita (H) e ilita (I). A 1050ºC as fases cristalinas são: aluminato tricálcico (Al), nefelina (N), rutilo (R), augita (Au), fayalita (F), hematita (H), magnetita (M), e quatzo (Q).

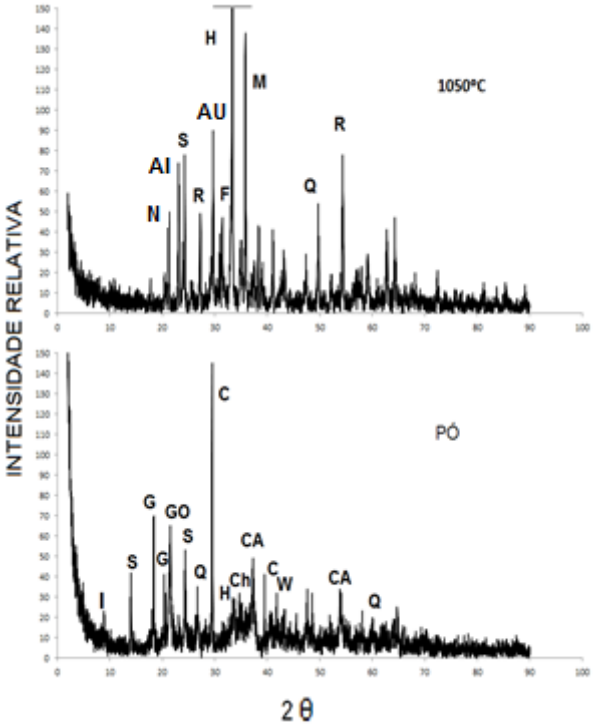

Figura 20. Curvas de DRX da Lama vermelha CBA II, usada na presente Dissertação.

As curvas de difração de raios X das matérias-primas usadas na segunda fase do trabalho foram feitas em forma de pó e prensadas (essas últimas com temperatura de queima de 1050ºC).

Na Figura 21 estão as curvas de DRX da Argila Composto. Para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes, os valores máximos na escala de intensidade relativa são de 250, o pico de maior intensidade relativa na forma de pó (900) e o pico de maior intensidade relativa na temperatura de 1050ºC (450) foram cortados. A caracterização qualitativa dos minerais presentes na argila composto, usando a difração de raios X indicou a presença dos seguintes minerais em forma de pó: quartzo (Q), caulinita (K), ilita (I), feldspato potássico (F) e lepidocrosita (L). A 1050ºC os minerais são quartzo (Q), feldspato potássico (F), hematita (H).

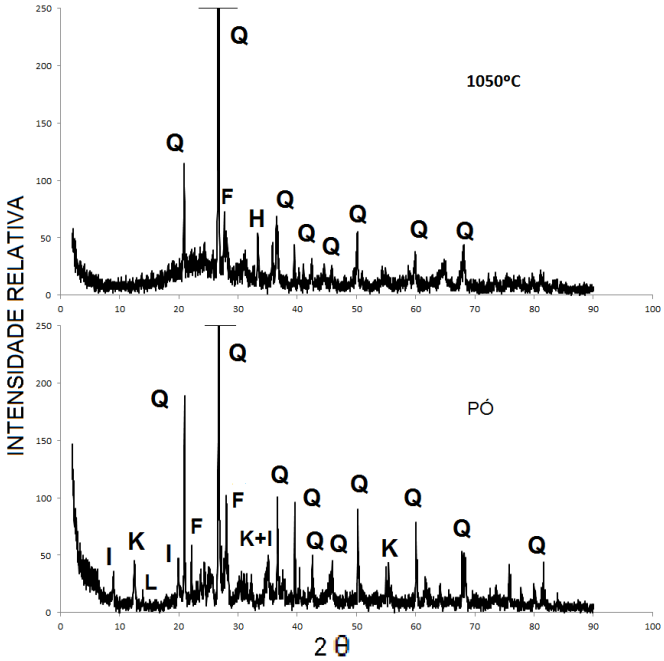

Figura 21. Curvas de DRX da Argila Composto, usada na presente Dissertação.

Na Figura 22 estão os gráficos de DRX da lama vermelha Alunorte. Para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes, os valores máximos na escala de intensidade relativa são de 180, o pico de maior intensidade na forma de pó (260) foi cortado. A caracterização qualitativa dos minerais presentes na lama Alunorte, usando a difração de raios X indicou a presença dos seguintes minerais em forma de pó: quartzo (Q), sodalita (S), hematita (H), magnetita (M), goetita (GO), gibsita (G), anatasio (A), calcita (C), wustita (W). A 1050ºC os minerais são: Aluminato tricalcico (AI), quartzo (Q), rutilo (R), hematita (H), magnetita (M), anatase (A), Nefelina (N), augita (Au)

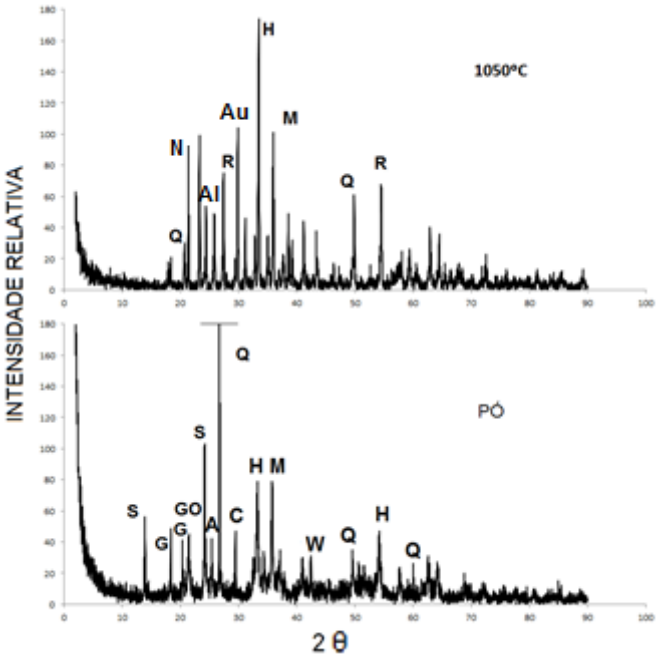

Figura 22 Curva de DRX da Lama vermelha Alunorte, usada na presente Dissertação.

4.3 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO

O valor de poder colorífico superior do lodo estudado foi 1300 ± 70 Kcal/Kg. Esse valor é menor que o valor médio encontrado na literatura (SILVA, 2004; LUDUVICE; FERNANDES, 2001). Na Tabela 23 são apresentados alguns dados de poder calorífico de lodos e de outros materiais combustíveis, para fins de comparação.

Tabela 23 - Poderes caloríficos superiores (PCS) dos lodos de ETE em comparação com alguns combustíveis industriais (SILVA, 2004; LUDUVICE; FERNANDES, 2001)

Fonte	PCS (kcal/kg)
Lodo digerido anaeróbio*	3058
Lodo ETE Barueri (amostra recente)**	2257
Lodo ETE Suzano (amostra recente)**	1744
Lodo ETE Barueri (amostra 6 meses idade)**	1235
Lodo ETE Suzano (amostra 6 meses idade)**	1030
Lodo estação de Franca –SP	1300
Carvão vapor sem especificação**	3000
Carvão metalúrgico nacional**	6800
Lenha comercial**	3300
Bagaço de cana (50% de umidade)**	2257
Petróleo**	10800
Óleo combustível**	10085
Gasolina automotiva**	11220
Álcool etílico hidratado**	6650
Coque de petróleo**	8500
Solventes**	11240

*Fonte: Luduvice; Fernandes (2001)

** Fonte: Silva (2004)

4.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

Todas as figuras da microscopia óptica têm três imagens a diferentes aumentos. As figuras que são indicadas pela leta **A** têm um aumento de 25X e a barra de calibração na parte inferior equivale a 500 µm. As figuras nomeadas com **B** têm um aumento de 13X e a barra de calibração na parte inferior equivale a 1000 µm. Finalmente as figuras nomeadas com **C** têm um aumento de 100X e a barra de calibração na parte inferior equivale a 100 µm.

A seguir são apresentadas as imagens no microscópio óptico dos diferentes résiduos usados nesta Dissertação. Nas Figuras 23 e 24 estão as imagens para a la lama vermelha CBA I na temperatura de quema a 950ºC e 1050ºC respectivamente. A 950ºC é possível ver que a lama já têm poros de diferentes tamanhos e distruibuídos no corpo todo. Esses poros têm a área no seu redor com uma coloração escura ou preta, enquanto as áreas que estão longe desses buracos têm uma cor vemelha. São observadas partículas de cor branca, algumas um pouco brilhantes, outras mais leitosas. As mais brilhantes são provavelmente quartzo; as leitosas podem ser feldspato, zeólita e/ou óxido de alumínio. Também são observadas umas partículas brilhantes cor cinza escuro, provavelmente fases contendo ferro no estado de oxidação (+2). Essa microestructura é observada na superfície do corpo e na parte central da peça. A 1050ºC são observadas as mesmas características mencionadas anteriormente com algumas variações: o tamanho dos poros parece aumentar (baseados na comparação da imagem 23B e 24B), a área escura torna-se ainda mais escura e a fase vermelha torna-se marrom. As partículas brancas e cinzas também estão distribuídas uniformemente no corpo.

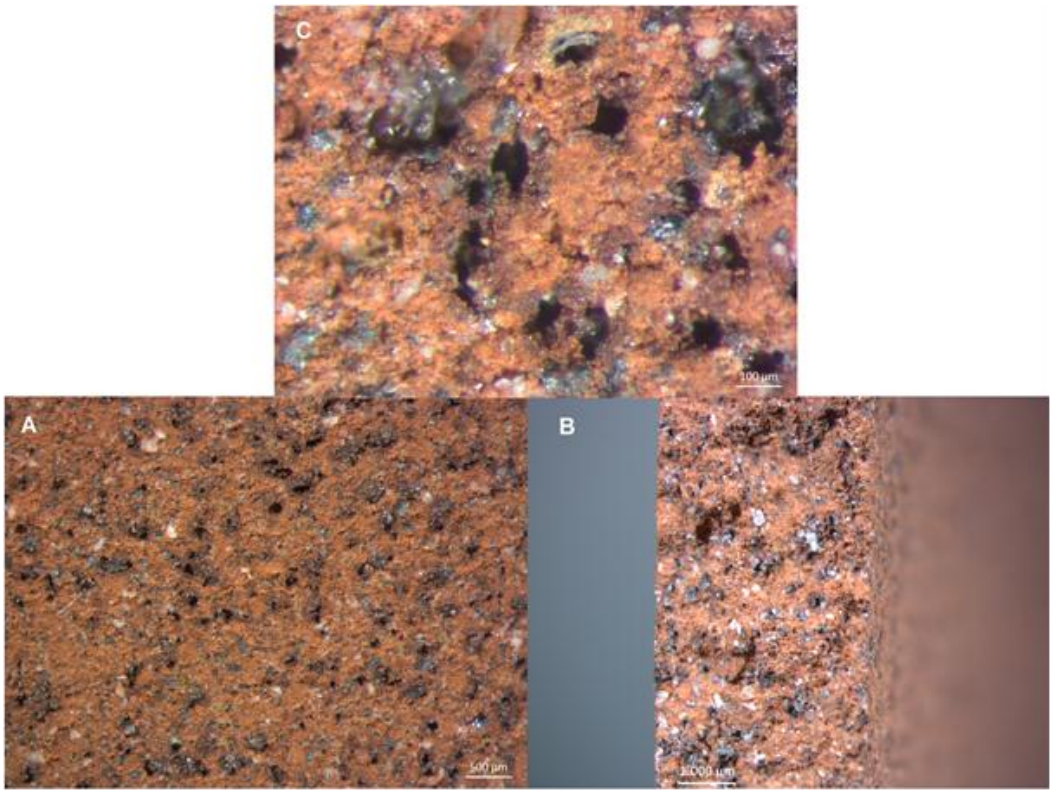

Figura 23. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha CBA I, numa temperatura de queima de 950ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

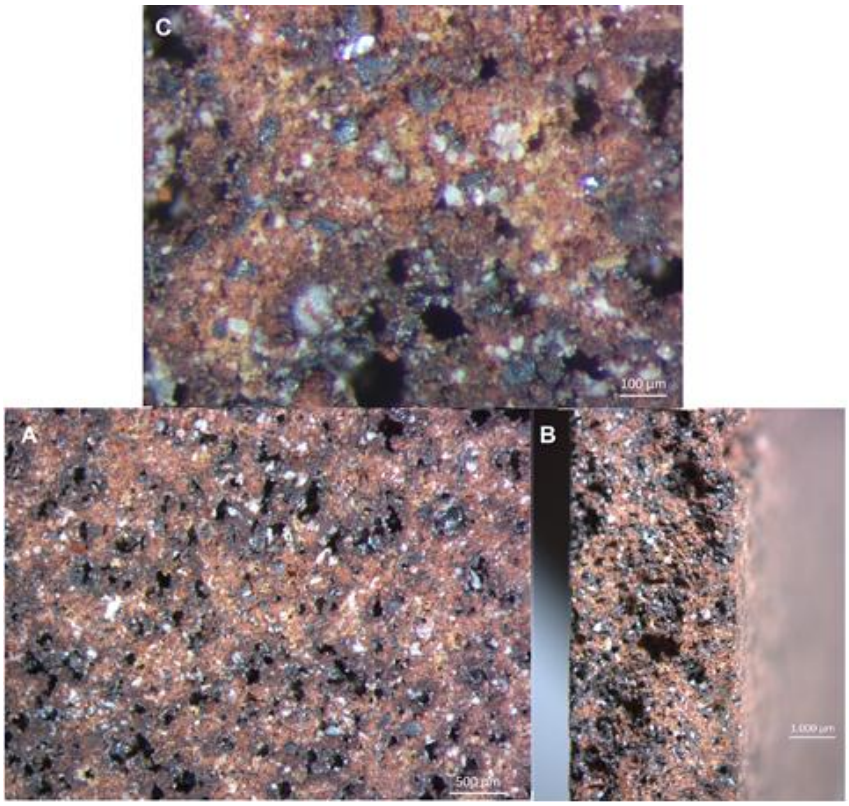

Figura 24. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha CBA I, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

Na Figura 25 são apresentadas imagens obtidas a partir da Lama vermelha CBA II, onde é possivel observar as características dessa lama vermelha. O segundo lote desse resíduo também apresenta buracos pretos na queima a 1050ºC, mas esses buracos não estão distribuídos uniformente no corpo e estão presentes numa quantidade significativamente menor: isso pode ser conferido na imagen 25B, já que a superfície de frartura não apresenta variações de cores, como foi observado no primeiro lote. Outra diferença importante é a coloração na matriz da peça, neste caso a cor é entre vermelha e amarelo, e são observadas áreas escuras sem formação de buracos no meio. Também são observadas as partículas brancas e cinzas, mas numa proporção consideravelmente menor ao primeiro lote.

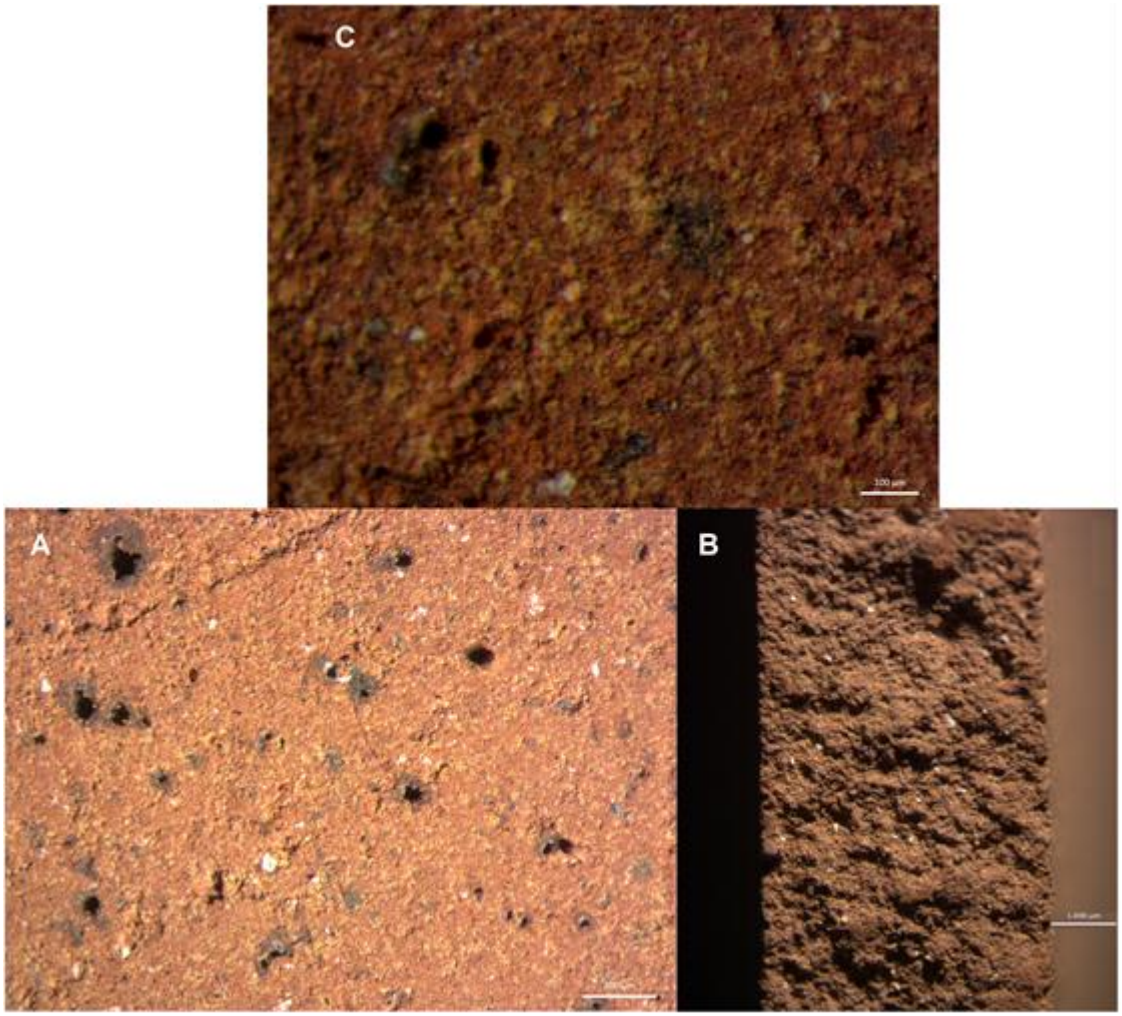

Figura 25. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha CBA II, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

A Lama Alunorte (Figura 26) é semelhante à lama CBA II; os buracos pretos estão distribuídos numa menor proporção em relação ao que é observado na lama CBA I. Diferenças importantes entre a lama CBA II e a lama Alunorte: essa última têm uma matriz de cor vermelha mais intensa e a área preta no redor dos buracos é maior (imagem 26A); o tamanho dos poros parece aumentar levemente, e o mesmo é observado em relação ao conteúdo de partículas brancas e cinzas.

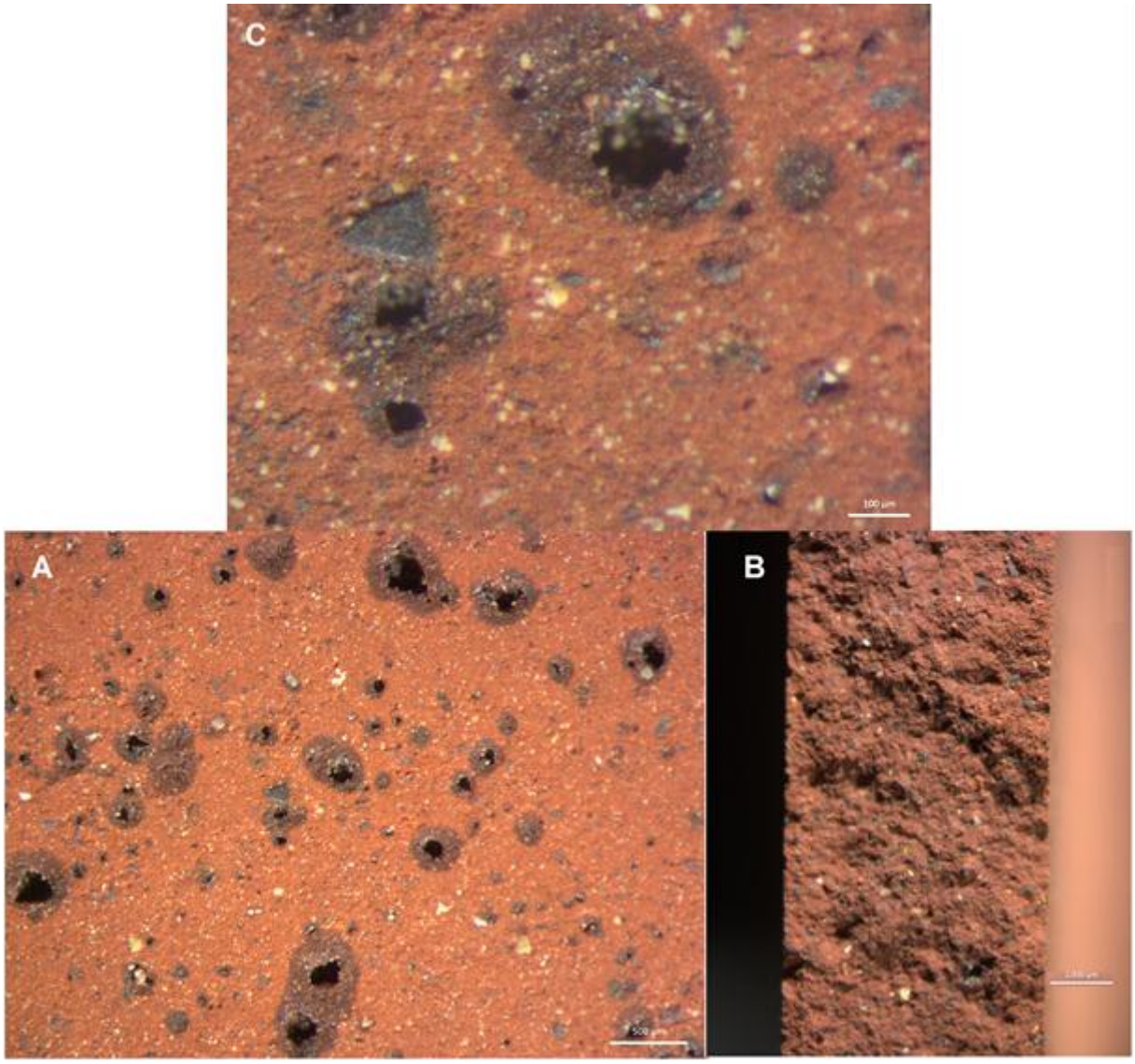

Figura 26. Imagens de microscopia óptica da Lama vermelha Alunorte, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

Nas Figuras 27 e 28 podem ser observados os aspectos do lodo de esgoto calcinado a diferentes temperaturas. A 950ºC a matriz tem uma coloração marrrom e são visíveis trincas na superfície do corpo. São observadas algumas partículas grandes brancas ou translúcidas, que provavelmente sejam quartzo, e partículas menores, algumas brancas e outras negras. As partículas brancas podem ser feldspatos; as partículas negras devem ser fases conetendo ferro ferroso (estado de oxidação +2). A 1050ºC as características são bem semelhantes, só que a matriz tem uma cor marrom mais escura, e aparecem zonas mais claras em relação ao tom marrom da matriz, alaranjadas, distribuídas uniformente. Todos esses diferentes tons, de marrom ao alaranjado, são devido a fases contendo ferro.

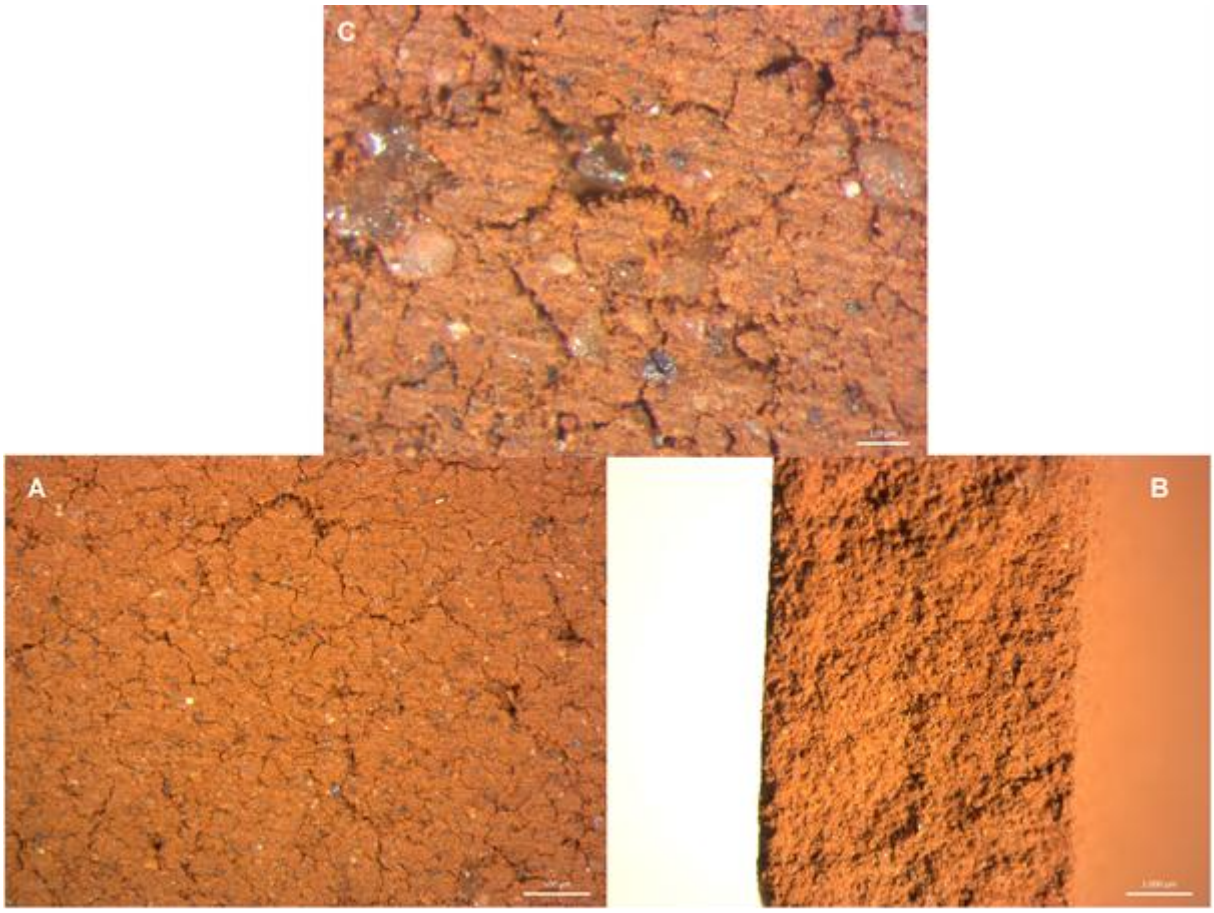

Figura 27. Imagens de microscopia óptica do lodo de esgoto, numa temperatura de queima de 950ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

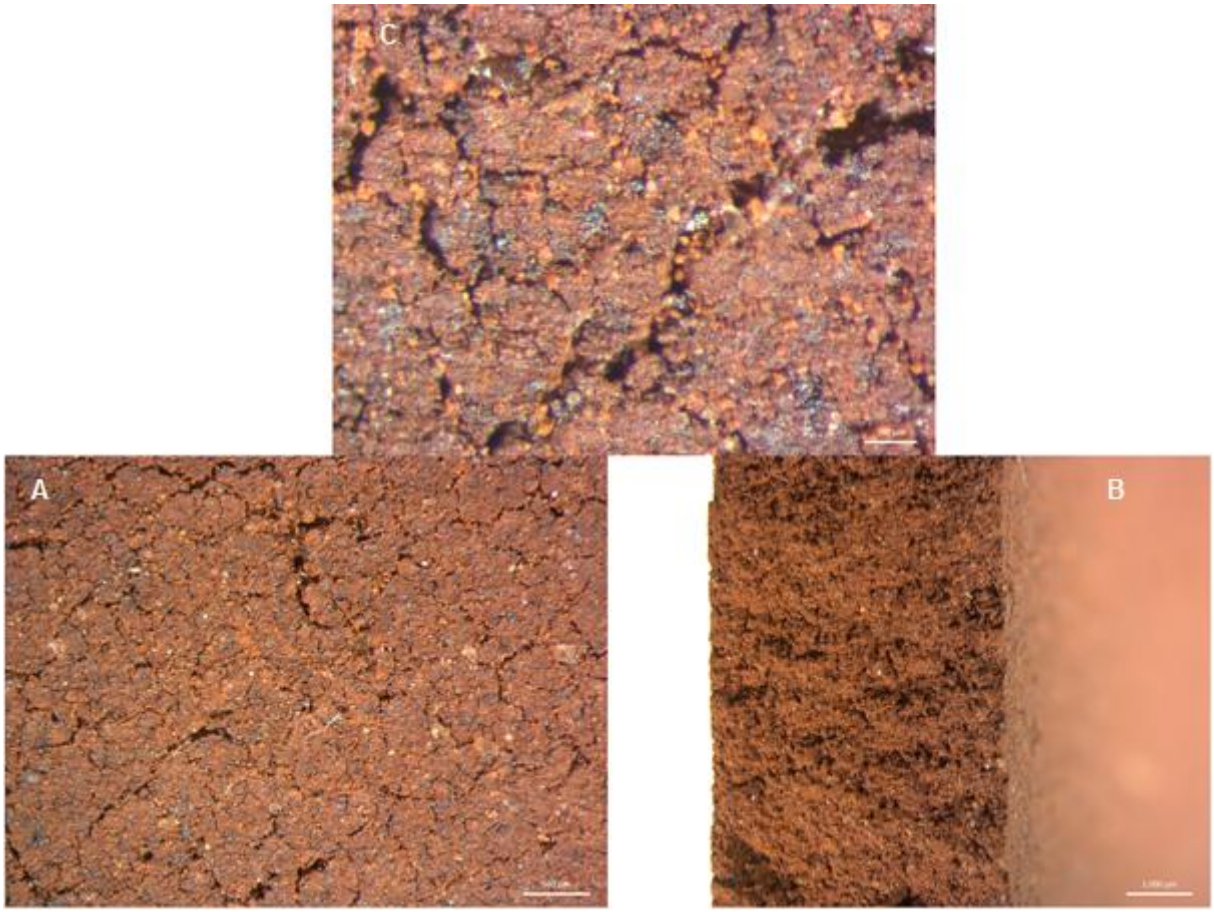

Figura 28. Imagens de microscopia óptica do lodo de esgoto, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

Na Figura 29, é possível observar as características da Argila Composto calcinada a 1050ºC. Nessa imagem é possivel ver uma camada superficial bem homogênea e brilhante com pouca quantidade de poros e todas as partículas estão como que “embebidas” nessa camada. A superfície de fratura apresenta-se bem homogênea também.

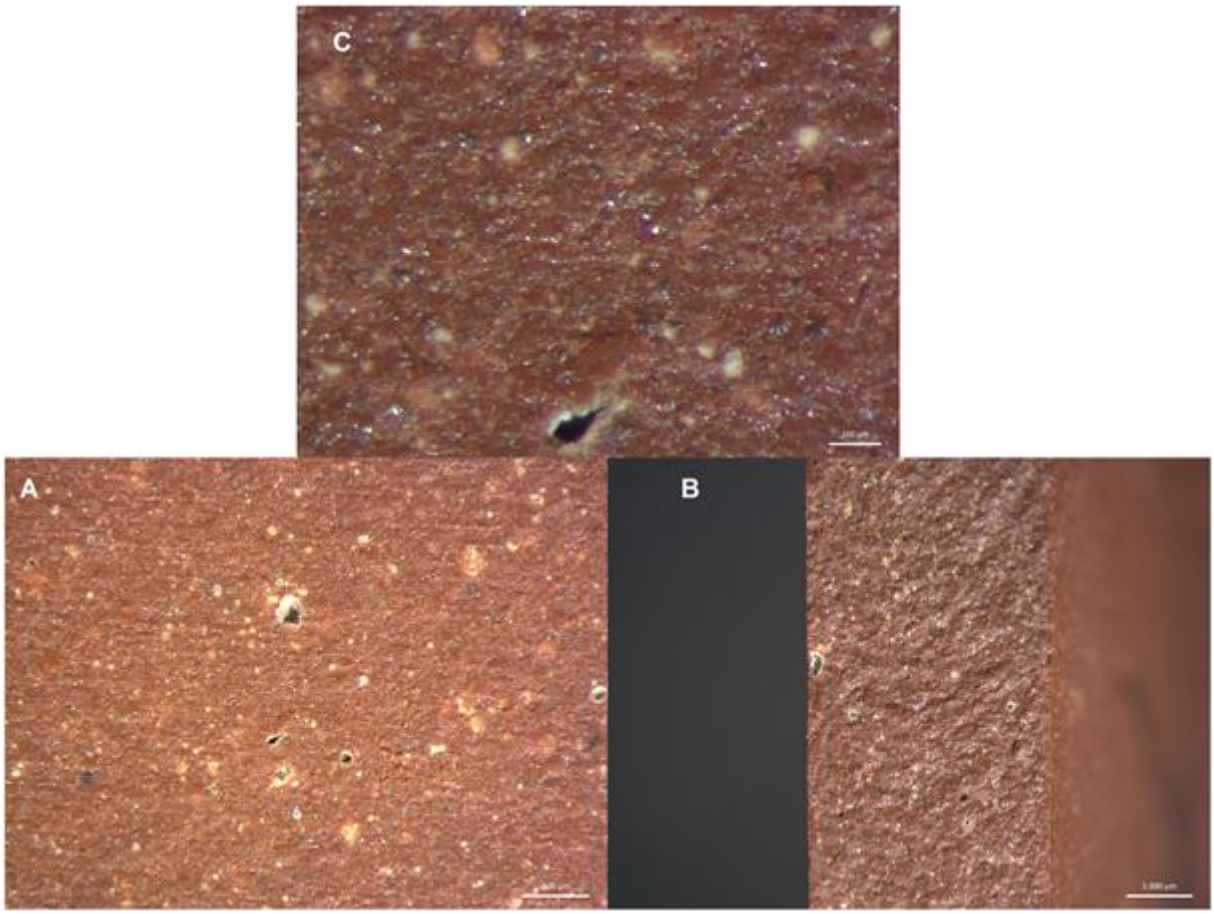

Figura 29. Imagens de microscopia óptica da Argila Composto, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

Nas Figuras 30 e 31, são mostradas as características das misturas A e D, respectivamente. Estas misturas têm quase a mesma relação argila-lama, só que na mistura D há também adição de lodo. Essas duas misturas têm aparências semelhantes àquela da Argila Composto. Assim, possuem uma camada “embebendo” as partículas, e com adição de lama a coloração não muda e a porosidade parece aumentar muito pouco, já com adições de lama e lodo a porosidade aumenta. É visível uma maior quantidade de partículas cinzas. A superfície de fratura continua sendo regular para ambas as misturas, mas na mistura D é possível ver uma fase de cor amarela (Figura 31B).

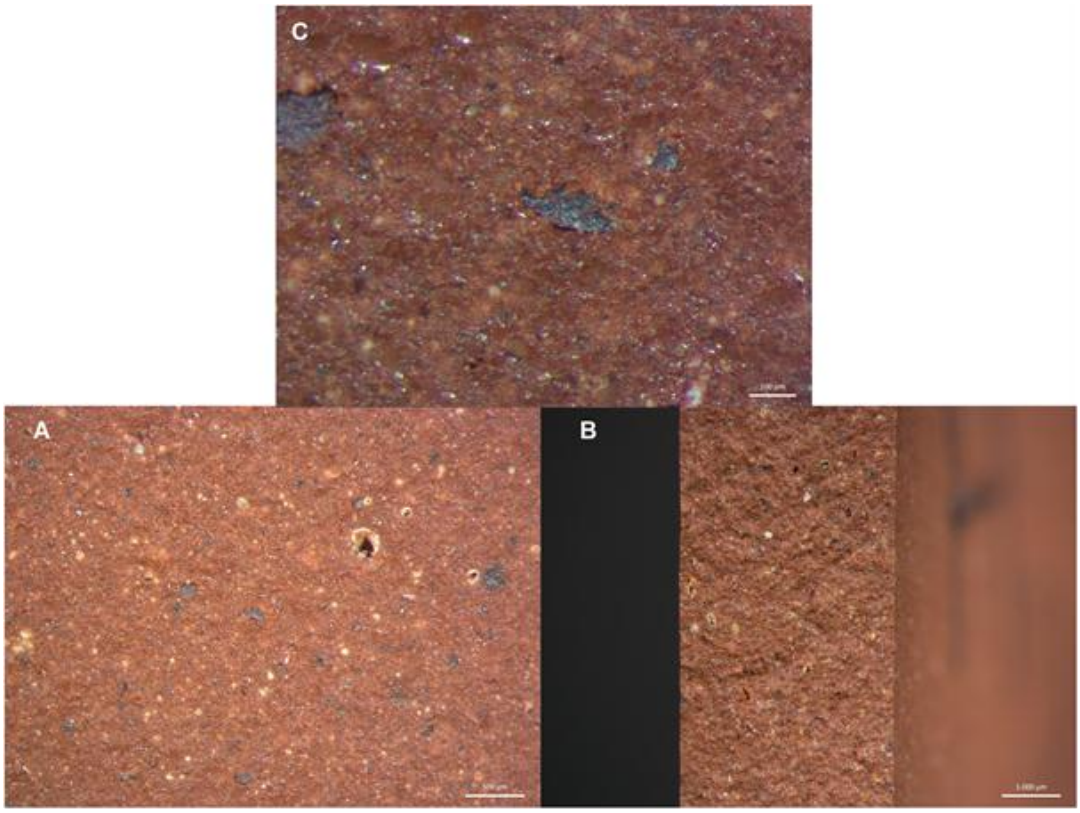

Figura 30. Imagens de microscopia óptica da mistura A, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superficíe do corpo

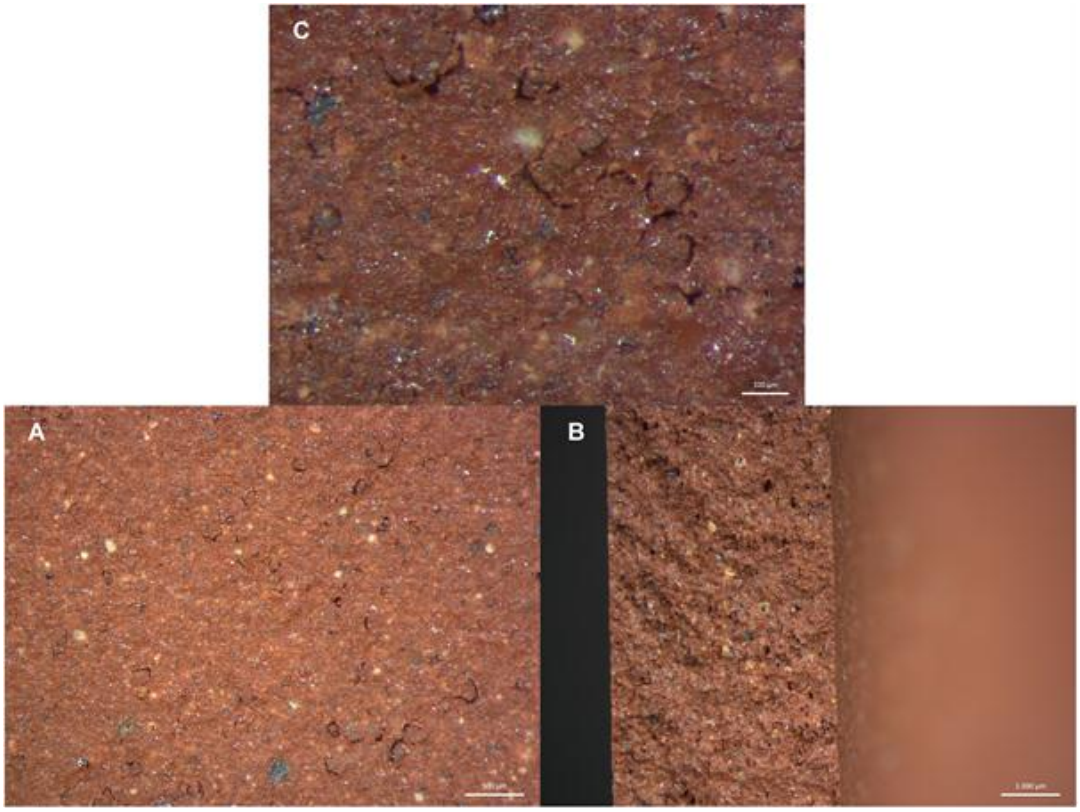

Figura 31. Imagens de microscopia óptica da mistura D, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

Nas Figuras 32 e 33, são mostradas, respectivamente, as características das misturas B e E. Estas misturas têm a mesma relação argila-lama, só que na mistura E, há também adição de lodo. Essas duas misturas têm aspectos semelhantes ao da lama vermelha Alunorte, formam poros com uma cor preta no redor, mas neste caso os poros são uniformente distribuídos no corpo todo e têm um tamanho menor. Também são visíveis partículas brancas e cinzas distribuídas uniformente na superfície e na parte central da peça. Embora a mistura E tenha adição de lodo, não existem variações distinguíveis tanto na aparêcia vista a olho nu, quanto naquela observada ao microscópio óptico.

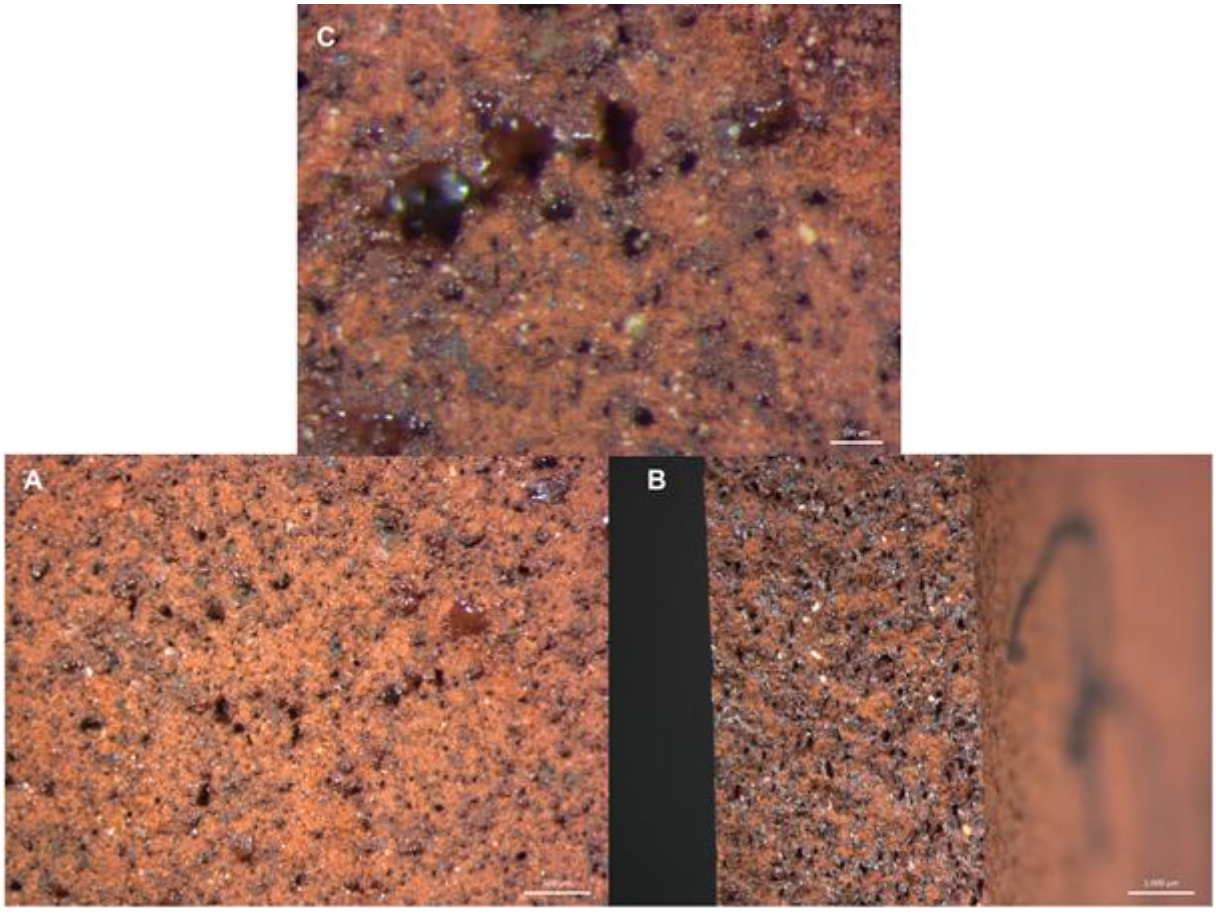

Figura 32. Imagens de microscopia óptica da mistura B, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

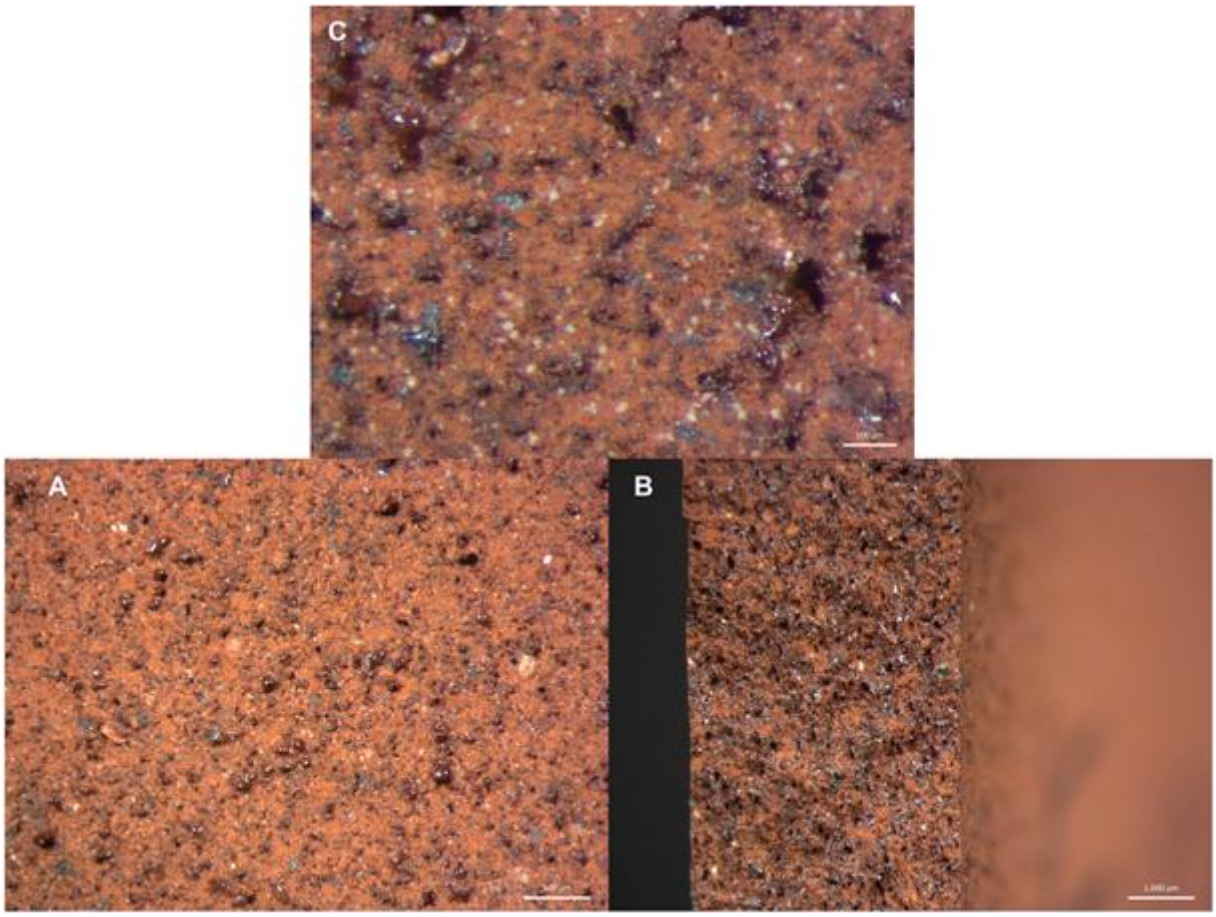

Figura 33. Imagens de microscopia óptica da mistura E, numa temperatura de queima de 1050ºC. A) Na superfície do corpo. B) Na superfície de fratura. C) Na superfície do corpo

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A seguir são apresentadas as imagens de MEV dos diferentes resíduos usados nesta Dissertação. Na Figura 34 estão as imagens de MEV para a Lama vermelha CBA I. Nessa imagem é possível ver que a 950ºC a lama já tem poros de tamanho considerável. Também é possível observar nessa temperatura que a área que está próxima aos buracos tem uma textura um pouco mais lisa do que a área longe deles (extremos da Figura 34A). Já na temperatura de queima de 1050ºC é possível ver que alguns lugares próximos aos buracos têm textura totalmente lisa, Figuras 34C e 34D: essa estrutura lisa é característica de vidros. Nas Figura 34B e 34E pode ser observado que essa fase vítrea está “colando” as partículas que estão no redor dos buracos, em regiões longe dos buracos é possivel observar algumas texturas das diferentes partículas presentes. A Figura 34F é um aumento da região que apresenta essa textura lisa: ali é possível ver diferentes partículas como que “mergulhadas” numa fase vítrea, e foram observadas umas ripas que não foram observadas em nenhuma outra lama, ou mesmo nessa mesma lama depois da queima na temperatura de 950ºC.

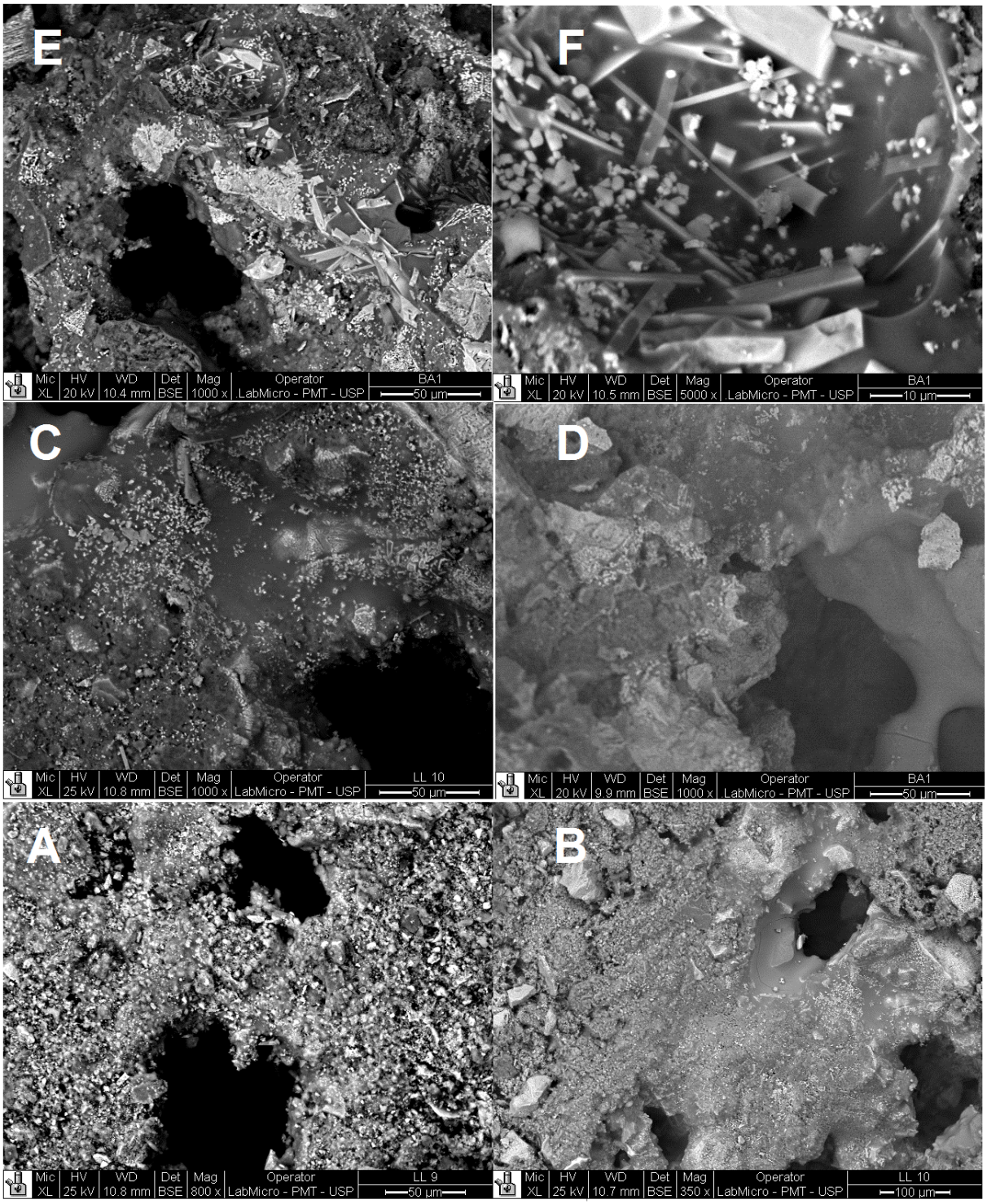

Figura 34. MEV da Lama vermelha CBA I. A) Na superfíce do corpo a 950ºC. B) Na superfície do corpo 1050ºC. C) Na superfície do corpo a 1050ºC. D) Na superfície de fratura a 1050ºC. E) Na superfície de fratura a 1050ºC. F) Na superfície de fratura a 1050ºC

Na Figura 35 estão as imagens de MEV da Lama CBA II. Como as amostras não foram recobertas, elas carregavan bastante, tornando difícil a coleta das imagens, porque a amostra fica “brilhante”; mesmo assim, dá para observar que a

textura é diferente da lama CBA I, porque esta lama parece ter uma textura mais homogênea. Estas amostras também apresentam buracos pretos, mas como foi dito na seção anterior, estão presentes em menor quantidade e têm um tamanho relativamente menor. Embora os buracos estivessem presentes, não foi possível observar essas texturas lisas mencionadas anteriormente.

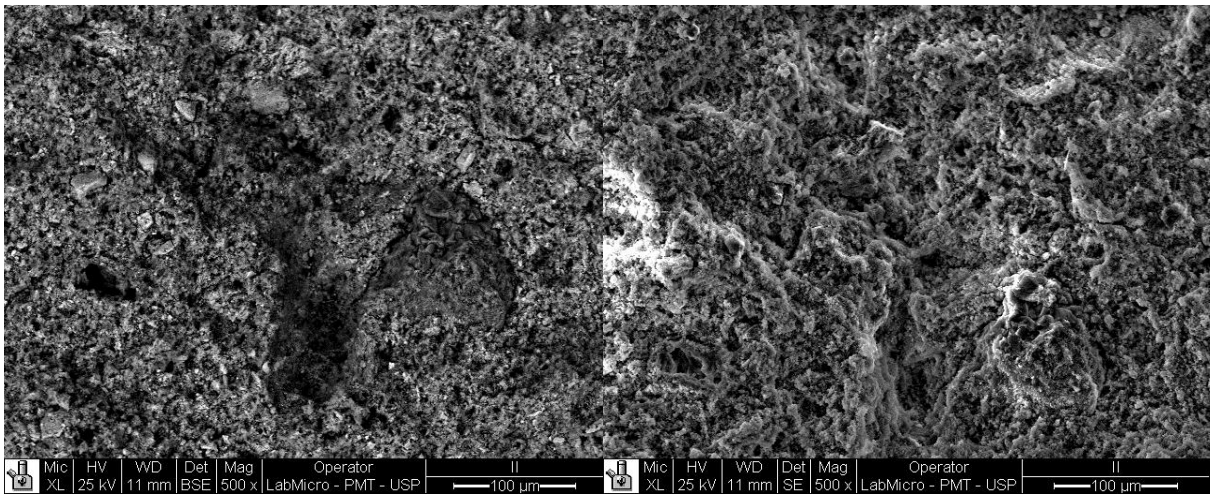

Figura 35. MEV da Lama vermelha CBA II. Na superfície de fratura a 1050ºC.

Na Figura 36 são apresentadas as imagens de MEV da Lama vermelha Alunorte. Nela é possíver observar umas partículas com um formato semelhante a quadrados, também não foram observadas partículas com tamanhos consideravelmente maiores as outras, e como no caso anterior, embora a amostra apresentou buracos negros vistos na microscopia óptica, por meio da microscopia de varredura na foi possível observar essa textura lisa na área próxima dos buracos.

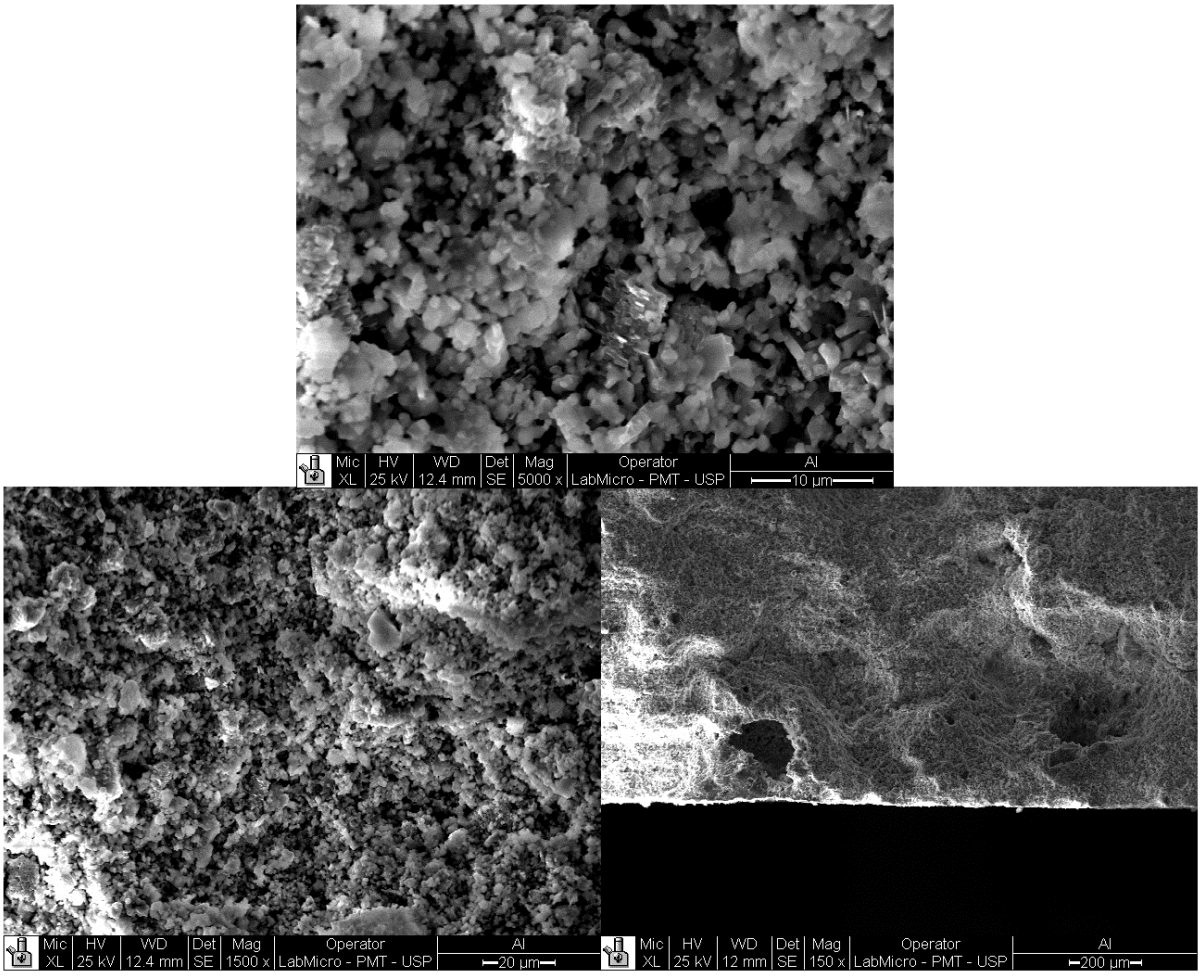

Figura 36. MEV da Lama vermelha Alunorte. Na superfície de fratura a 1050ºC

Na Figura 37, estão as imagens de MEV do lodo de esgoto. Nela é possível ver as trincas macroscópicas que foram descitas na seção anterior, também é possivel observar uma variedade de partículas, também vistas no microscópio ótico. A Figura 37B é um aumento na ampliação, que permite ver a estrutura porosa, parecida com uma esponja, de algumas das partículas presentes na amostra.

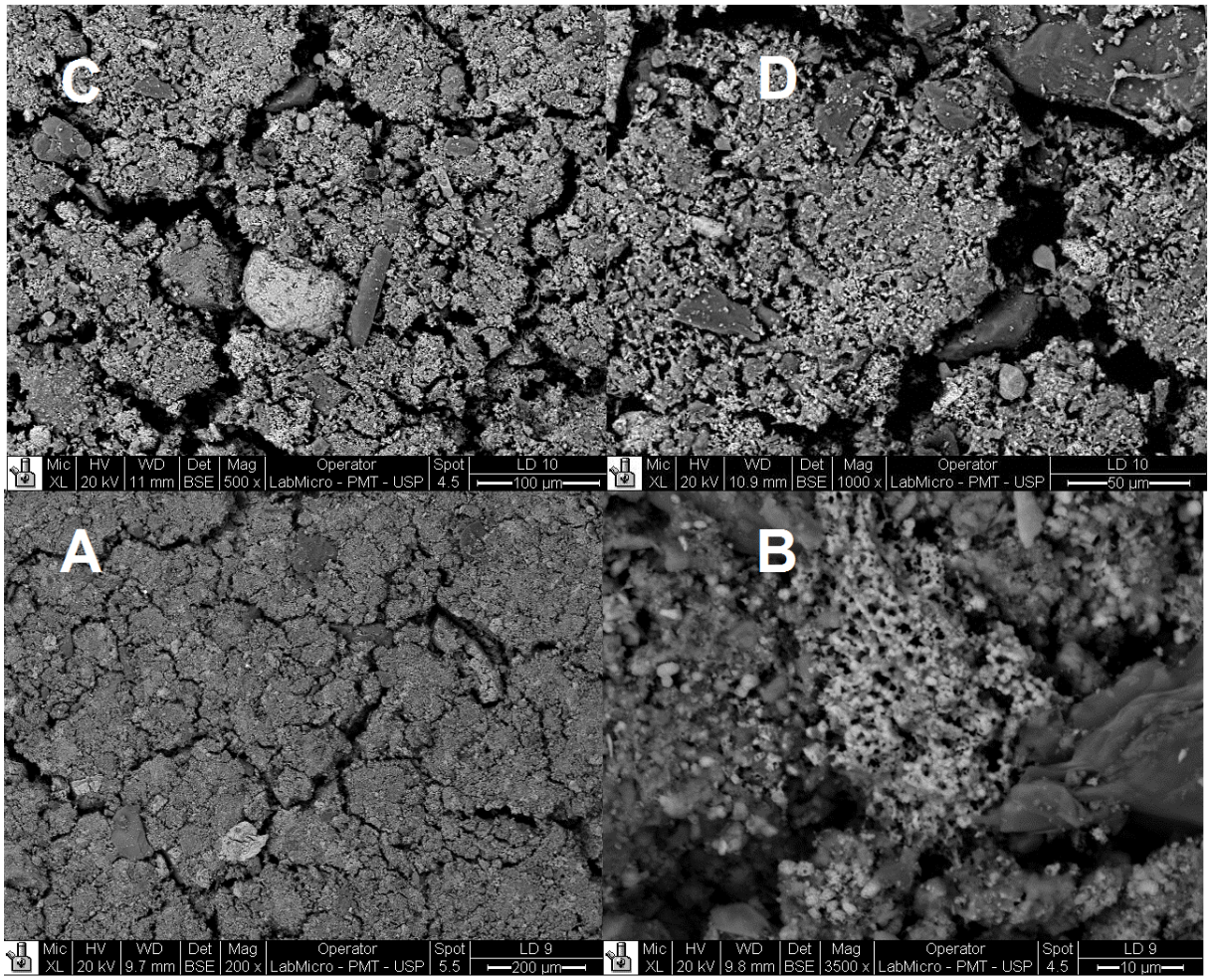

Figura 37. MEV do Lodo de esgoto na superfície do corpo. A) 950ºC. B) 950ºC. D)1050ºC. E)1050ºC

A seguir são apresentadas as imagens de MEV de algumas das misturas estudadas nesta Dissertação. A Figura 38 são imagens de MEV da mistura A, no menor aumento pode ser observada certa homegeneidade, com algumas poucas partículas maiores e com poucos poros evidentes. Aumentando um pouco o aumento é possível ver uma textura lisa que cobre a maioria da peça “colando” as partículas, essa textura poderia ser relacionada com o acabamento brilhante e uniforme mencionado no microscópio óptico. Aumentos ainda maiores permitem ver o formato das partículas grosseiras mostrando evidentemente uma formação vítrea no redor delas.

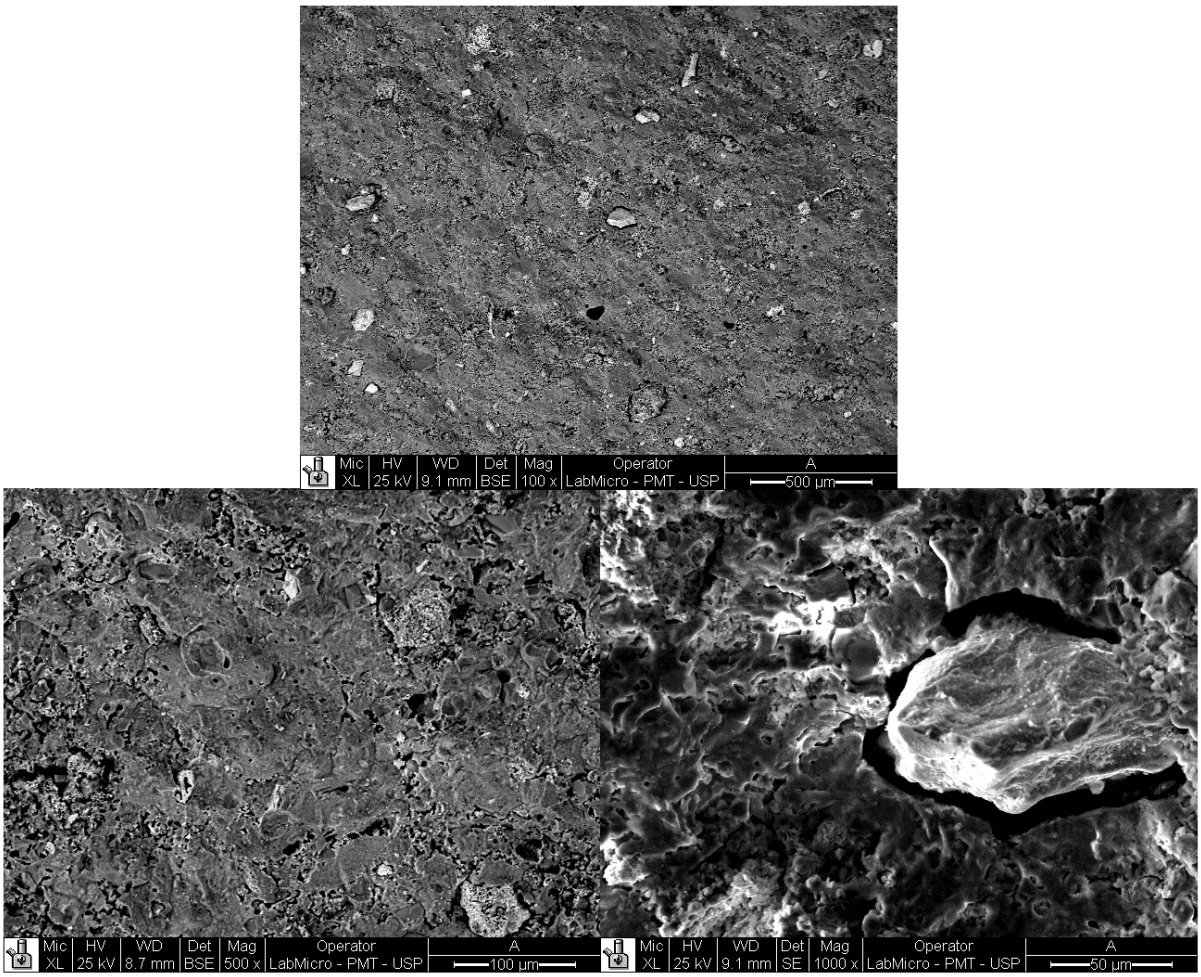

Figura 38. MEV mistura A, na superfície de fratura a 1050ºC

Na Figura 39 estão as imagens MEV da mistura D, a mistura A e a mistura D têm a mesma proporção de argila e lama, só que na mistura D é adicionado lodo. Levando isso em conta, podemos ver que a menor aumento, esta amostra tem uma uniformidade menor que a amostra A, já que tem mais partículas grosseiras e é visível uma quantidade de poros maior, fato que será comprovado com os ensaios cerâmicos descritos em seções posteriores. Semelhante com a amostra A, maior aumento permite a observação de uma matriz de textura lisa “colando” as partículas mais grosseiras; como dito anteriormente, essa textura lisa daria explicação ao acabamento brilhante e uniforme, embora seja visível uma porosidade maior que no caso anterior. Os aspectos da amosta A e da amostra D são iguais, só muda a tonalidade da cor - a mistura D apresenta uma tonalidade marrom mais intensa do que a mistura A, provavelmente por causa da adição do lodo. A maior aumento é

mostrada uma partícula que tem uma textura diferente das partículas grosseiras, podendo ser um agregado de partículas finas.

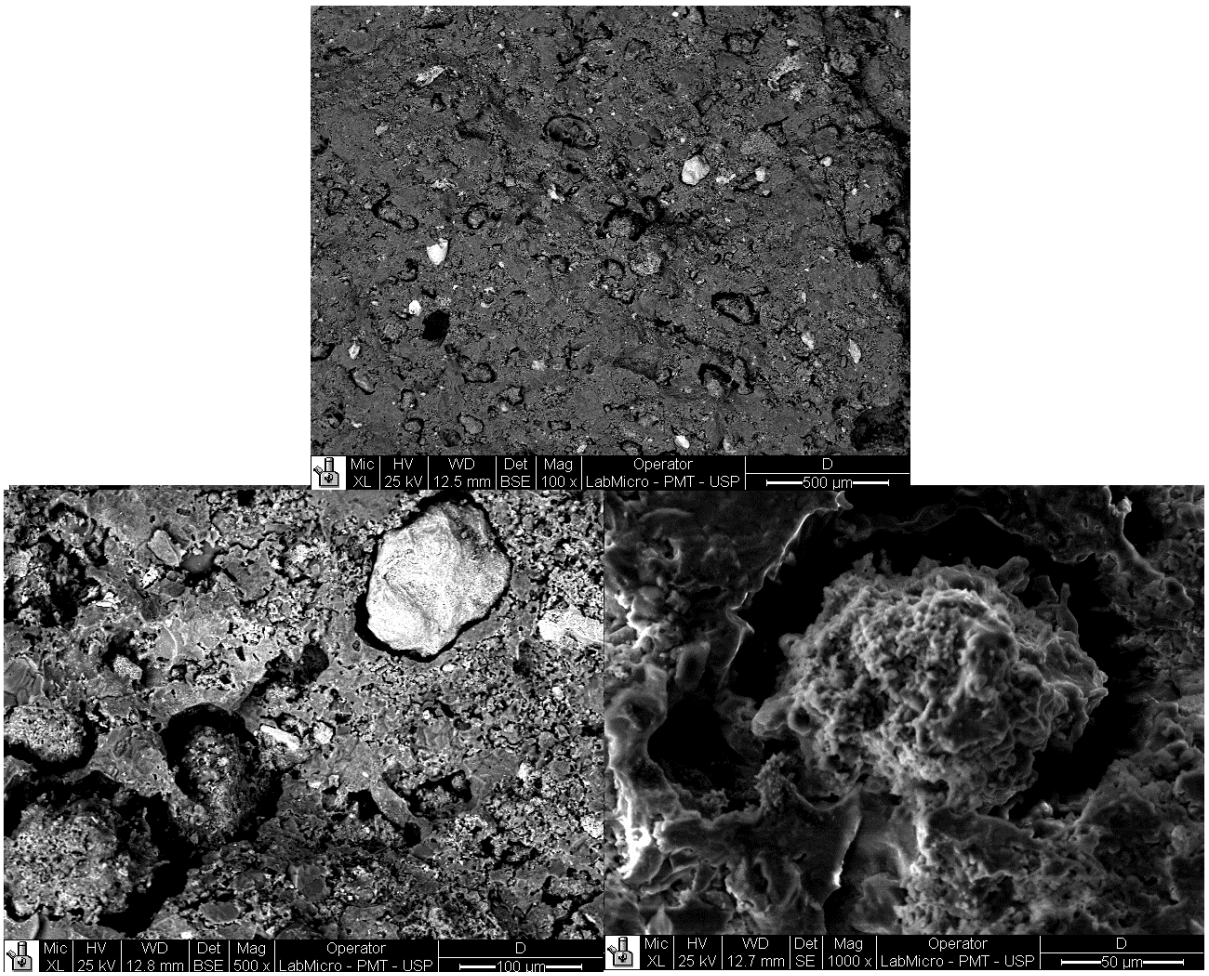

Figura 39. MEV mistura D, na superfície de fratura a 1050ºC

A seguir são apresentadas imagens de MEV de algumas das misturas estudadas nesta Dissertação. As Figuras 40 e 41 são imagens de MEV da mistura B e da mistura E, respectivamente. Essas misturas têm a mesma proporção de argila e lama, só que na mistura E é adicionado lodo. Nos menores aumentos é possível ver a quantidade de poros nessas amostras, embora os ensaios cerâmicos revelassem uma maior absoção de àgua e porosidade aparente na amostra que tem adição de lodo, no aspecto visual e no MEV elas ficam muito parecidas, ambas têm buracos pretos com um tamanho menor do que os buracos na Lama vermelha Alunorte pura,

e esses buracos estão uniformemente distribuídos. A maiores aumentos é possível observar fase vítrea com textura lisa ao redor e dentro dos buracos.

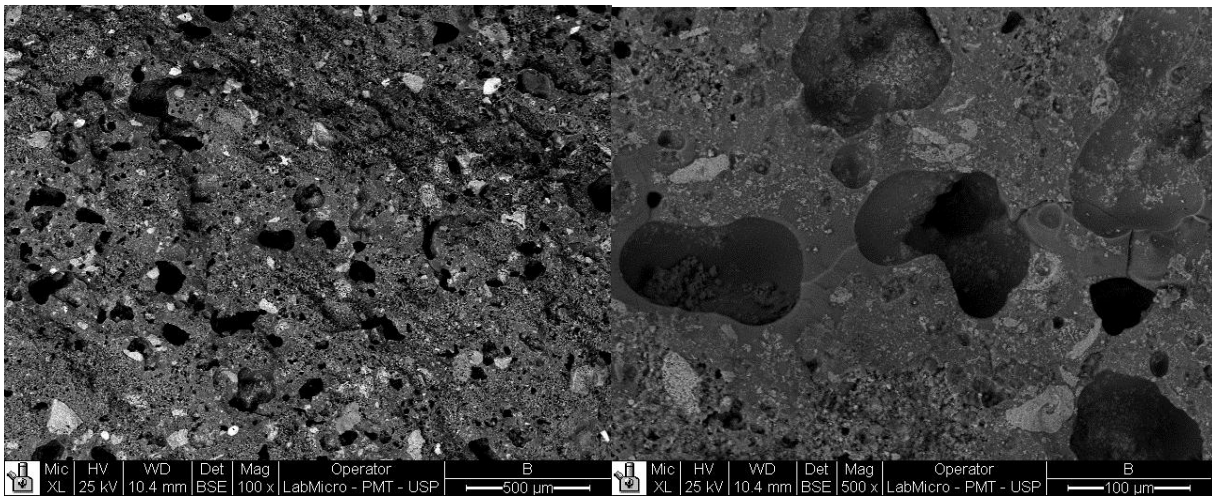

Figura 40 MEV mistura B, na superfície de fratura a 1050ºC

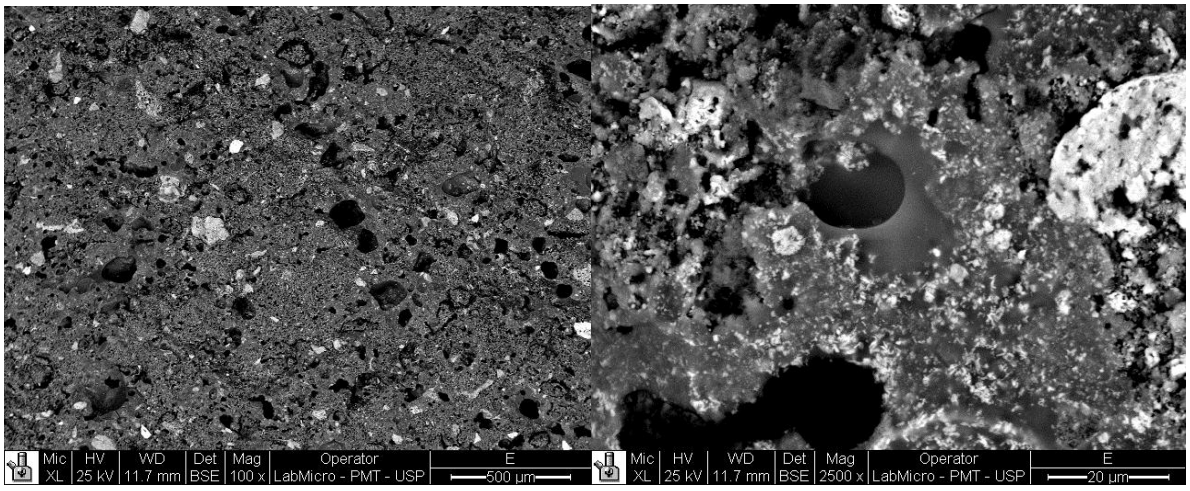

Figura 41. MEV mistura E, na superfície de fratura a 1050ºC

4.6 PROPRIEDADES CERÂMICAS

Os resultados das propriedades cerâmicas dos corpos de prova secos e queimados a 1050ºC encontram-se nas Tabelas 24 e 25 para a Fase I. Os resultados da Fase II encontram-se na Tabela 26. Os resultados da queima a 950ºC encontram-se no Anexo A, já que após da queima, foi percebido que os resultados foram diferentes aos resultados esperados. Isso aconteceu porque o forno no qual foi feita a queima a 950ºC tinha uma deficiência de 50ºC aproximadamente. Como consequência os resultados das diferentes propriedades cerâmicas foram menores às esperadas.

Tabela 24 **-** Resultados de propriedades cerâmicas a 110ºC e 1050ºC, da Fase I

TRATAMENTO		2 (Argila M. 100%)		4 (Argila M. 90% e Lama CBA I 10%)		6 (Argila M. 90% e Lodo 10%)		8 (Argila M. 80%, Lama CBA I 10% e Lodo 10%)		9 (Argila M. 90%, Lama CBA I 5% e Lodo 5%)		10 (Lama CBA I 100%)		11 (Lodo 100%)	
PROPRIEDADES		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
110ºC	UP (%)	3,28	0,2	2,92	0,21	3,06	0,23	3,36	0,09	2,69	0,11	4,40	0,08	5,39	0,15
	RLS (%)	0,26	0,08	0,22	0,09	0,28	0,08	0,26	0,06	0,19	0,04	0,14	0,04	1,14	0,02
	MRF (MPa)	1,13	0,39	1,32	0,10	1,42	0,19	1,5	0,18	1,55	0,27	Nd	nd	3,24	0,56
1050ºC	PF (%)	7,86	0,89	8,24	0,26	10,9	0,27	11,1	0,26	9,08	0,15	16,9	0,14	38,0	0,01
	RLQ (%)	2,02	0,25	2,34	0,25	2,29	0,41	3,01	0,24	1,41	0,24	2,75	0,13	14,1	0,68
	RLT (%)	2,16	0,25	2,51	0,23	2,55	0,37	3,21	0,25	1,61	0,24	2,89	0,13	15,2	0,70
	AA (%)	20,1	0,61	18,5	0,88	22,7	0,56	21,3	0,67	22,0	0,55	23,0	0,89	41,2	2,15
	PA (%)	35,6	0,65	33,9	1,07	38,5	0,57	37,3	0,82	38,0	0,58	40,2	0,87	56,3	1,13
	MEA (g/cm^3)	1,77	0,02	1,84	0,03	1,70	0,02	1,75	0,02	1,73	0,02	1,74	0,03	1,37	0,04
	MEAS (g/cm^3)	2,76	0,01	2,78	0,01	2,76	0,01	2,79	0,02	2,78	0,00	2,92	0,01	3,14	0,02
	MRF (MPa)	3,03	0,92	3,51	0,91	2,84	0,51	3,15	0,38	2,55	0,37	7,27	0,58	1,77	0,31

Propriedades: ***UP*** *– umidade de prensagem;* ***RLS*** *– retração linear na secagem;* ***RLQ*** *– retração linear na queima;* ***RLT*** *– retração linear total;* ***AA*** *– absorção de água;* ***PA*** *– porosidade aparente;* ***MEA*** *– massa específica aparente;* ***MEAS*** *– massa específica aparente da parte sólida (sem os poros abertos);* ***MRF*** *– módulo de ruptura à flexão.*

Tabela 25 - Resultados de propriedades cerâmicas a 110ºC e a 1050ºC da Fase I, usando o segundo lote da lama vermelha CBA.

TRATAMENTO		K (Argila M. 25% , Lama CBA II 70% e Lodo 5%)		II (Argila M. 90% e Lama CBA II 10%)		CBA II (Lama CBA II 100%)	
PROPRIEDADES		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
110ºC	UP (%)	2,54	0,18	2,48	0,10	2,64	0,06
	RLS (%)	0,19	0,05	0,18	0,02	0,13	0,05
	MRF (MPa)	0,77	0,13	1,25	0,09	0,22	0,02
1050ºC	PF (%)	16,6	0,17	9,27	0,10	18,8	0,04
	RLQ (%)	3,71	0,28	3,17	0,24	2,96	0,10
	RLT (%)	3,89	0,29	3,35	0,24	3,09	0,05
	AA (%)	30,3	0,79	19,2	0,60	37,4	0,24
	PA (%)	48,6	0.80	35,0	0,72	54,8	0,13
	MEA (g/cm^3)	1,61	0,02	1,82	0,02	1,46	0,01
	MEAS (g/cm^3)	3,13	0,03	2,81	0,00	3,24	0,01
	MRF (MPa)	2,95	0,70	4,31	0,54	2,20	0,27

*Propriedades: **UP** – umidade de prensagem; **RLS** – retração linear na secagem; **RLQ** – retração linear na queima; **RLT** – retração linear total; **AA** – absorção de água; **PA** – porosidade aparente; **MEA** – massa específica aparente; **MEAS** – massa específica aparente da parte sólida (sem os poros abertos); **MRF** – módulo de ruptura à flexão.*

Tabela 26 - Resultados de propriedades cerâmicas a 110ºC e 1050ºC, da Fase II

TRATAMENTO		A (Argila C. 80% e Lama Alunorte 20%)		B (Argila C. 20% e Lama Alunorte 80%)		C (Argila C. 50% e Lama Alunorte 50%)		D (Argila C. 72%, Lama Alunorte 18% e Lodo 10%)		E (Argila C. 18%, Lama Alunorte 72% e Lodo 10%)		F (Argila C. 45%, Lama Alunorte 45% e Lodo 10%)		X (100% Argila C.)		Y (100% Lama Alunorte)	
PROPRIEDADES		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
110ºC	UP (%)	2,30	0,29	2,08	0,21	2,25	0,25	2,59	0,22	2,67	0,19	2,73	0,22	2,52	0,15	1,99	0,20
	RLS (%)	0,04	0,04	0,10	0,05	0,09	0,04	0,06	0,03	0,18	0,06	0,12	0,07	0,07	0,03	0,13	0,05
	MRF (MPa)	1,10	0,14	0,45	0,05	0,65	0,13	0,84	0,05	0,44	0,04	0,50	0,04	1,69	0,15	0,38	0,04
1050ºC	PF (%)	6,45	0,10	9,92	0,09	8,10	0,21	9,65	0,14	12,3	0,13	10,9	0,18	5,40	0,14	10,6	0,17
	RLQ (%)	7,42	1,30	8,14	0,75	11,7	1,73	8,13	1,49	8,53	1,04	11,9	1,72	8,61	0,55	6,88	0,34
	RLT (%)	7,45	1,30	8,24	0,77	11,8	1,72	8,18	1,49	8,71	1,03	12,0	1,72	8,68	0,54	7,02	0,34
	AA (%)	6,59	2,62	9,82	1,70	4,83	3,36	8,25	3,19	14,2	2,67	6,27	3,57	1,13	1,07	20,4	0,59
	PA (%)	14,9	5,30	20,3	3,00	11,5	7,54	17,7	5,90	28,3	4,30	14,3	7,35	2,70	2,60	39,4	0,65
	MEA (g/cm^3)	2,30	0,11	2,08	0,05	2,47	0,14	2,18	0,12	2,01	0,07	2,37	0,14	2,45	0,04	1,93	0,02
	MEAS (g/cm^3)	2,71	0,04	2,61	0,04	2,80	0,09	2,66	0,05	2,80	0,08	2,77	0,08	2,52	0,04	3,19	0,02
	MRF (MPa)	33,2	7,24	24,3	3,74	34,8	7,85	24,9	5,50	16,3	3,23	29,5	6,90	45,2	8,29	6,46	0,86

*Propriedades: **UP** – umidade de prensagem; **RLS** – retração linear na secagem; **RLQ** – retração linear na queima; **RLT** – retração linear total; **AA** – absorção de água; **PA** – porosidade aparente; **MEA** – massa específica aparente; **MEAS** – massa específica aparente da parte sólida (sem os poros abertos); **MRF** – módulo de ruptura à flexão.*

As cores apresentadas pelos corpos de prova, em suas diversas composições e temperaturas de queima, assim como das matérias-primas podem ser observadas nas Figuras 42 a 46.

Em nenhum corpo de prova foi observada a formação de “coração negro”, indicando que a atmosfera de queima foi suficientemente oxidante no interior do forno para evitar que a matéria orgânica sofresse carbonização ou pirólise e para que óxidos de ferro fossem reduzidos; pelo menos esses processos não estão acontecendo somente na parte central da peça.

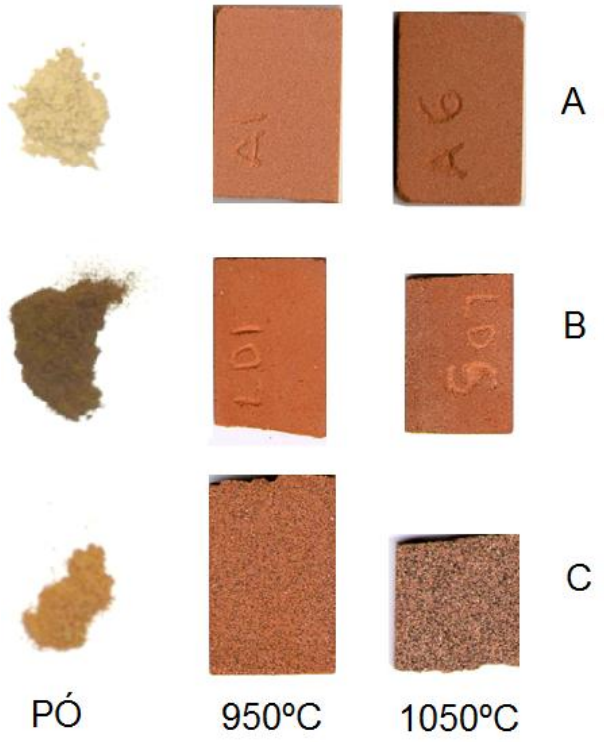

Figura 42. Aspecto físico das matérias-primas da Fase I nas diferentes temperaturas. A) Argila Marrom. B) Lodo de esgoto. C) Lama vermelha CBA I

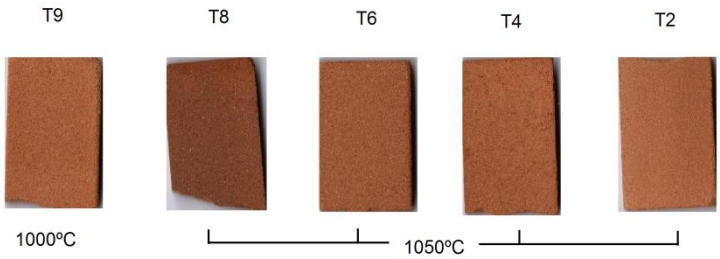

Figura 43. Aspecto físico das diferentes misturas da Fase I, na temperatura de queima 1050ºC e 1000ºC.

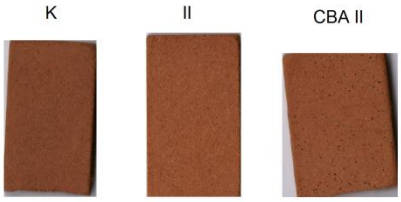

Figura 44. Aspecto físico das diferentes misturas da Fase I, na temperatura de queima 1050ºC, usando o segundo lote da Lama vermelha CBA II.

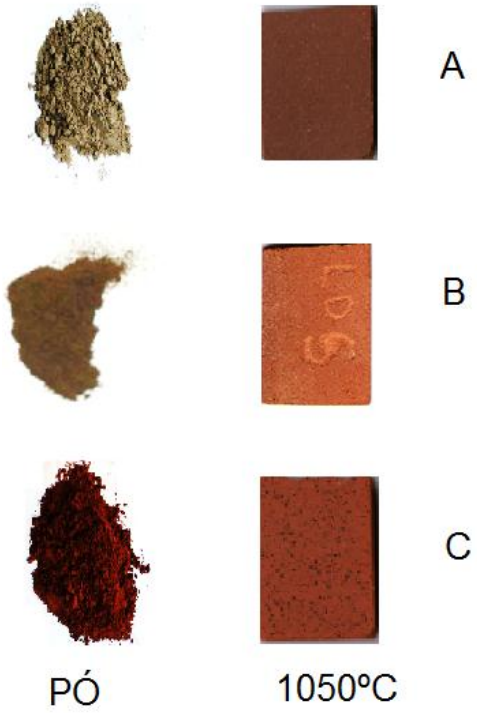

Figura 45. Aspecto físico das matérias-primas da Fase II nas diferentes temperaturas. A) Argila Composto. B) Lodo de esgoto. C) Lama vermelha Alunorte.

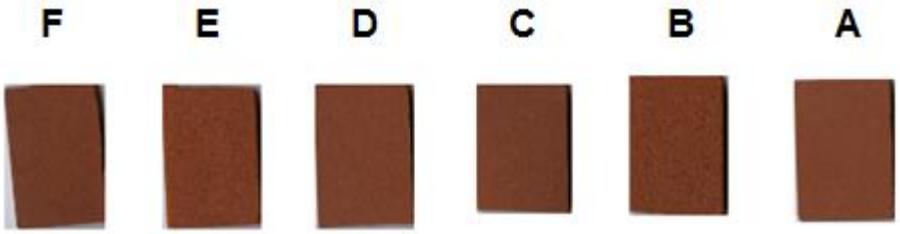

Figura 46. Aspecto físico das diferentes misturas da Fase II, na temperatura de queima 1050ºC.

5. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

5.1 DADOS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FRX) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Em linhas gerais, os resultados de composição química são coerentes com a composição mineralógica identificada por DRX.

Baseados nos resultados de FRX podemos analisar alguns óxidos importantes nas diferentes matérias-primas usadas no presente trabalho.

Em relação às argilas, podemos dizer que o conteúdo de silica é maior na Argila Composto, esse óxido é importante para favorecer a formação de fase vítrea, que aumenta as propriedades mecânicas do material. O conteúdo de Al_2O_3 é maior na Argila Marrom (confirmado pela análise de DRX com a observação de gibsita); esse óxido é considerado como refratário devido a que precisa de temperaturas altas para começar a reagir, caso não haja presença de fundentes. O teor de potássio existente em ambas pode ser explicado pela presença de ilita e a quantidade de fundentes, os óxidos Na_2O, MgO, K_2O, CaO é maior na Argila Composto (confirmado pela análise de DRX com a observação de feldspato potássico). Alguns outros óxidos como TiO_2, Fe_2O_3, estão presentes em maior quantidade na Argila Marrom; o primeiro é um composto com alta estabilidade química e igual que o Al_2O_3 é um óxido considerado com modificador de propriedades, ou seja, um intermediário entre os óxidos formadores de vidro e os fundentes. O Fe_2O_3 tambem é considerado um óxido modificador, responsável pela coloração vermelha. Outros óxidos considerados como formadores de vidro como P_2O_5, V_2O_5, estão presente em quantidades baixas. Os compostos com manganês, podem favorecer à formação de manchas pretas nas peças cerêmicas (SOUZA SANTOS, 1989); o conteúdo desse óxido é baixo em ambas as argilas.

A perda ao fogo de ambas as argilas é bem semelhante. Se as argilas fossem formadas totalmente por argilominerais o conteúdo de sílica seria menor, mas como existe uma parte de quartzo livre na argila, isso aumenta a concentração deste componente. O alto conteúdo de Al_2O_3 na Argila Marrom e baixo conteúdo de

fundentes dificultam a formação de fase vítrea ou fases de alta temperatura, fato que foi confirmado com a DRX, já que a diferentes temperaturas os picos das diferentes fases não mudam, somente aqueles devidos à desidroxilação, em quanto os picos de quartzo, diminuíram levemente com o aumento da temperatura. Já a Argila Composto no DRX nas maiores temperaturas, o pico de quartzo de maior intensidade e os picos de feldspato potássico diminuíram consideravelmente, o que favorece a formação de fase vítrea, essa fase foi observada como uma camada uniforme e brilhante na microscopia óptica. Em ambas as argilas foi possível observar fases de óxidos de ferro só na maior temperatura de queima; isso poderia ser porque antes da queima os compostos de ferro estão presentes com diferentes formas (hidróxidos, oxihidróxidos, óxidos) que poderiam apresentar dificuldades na detecção (existem inclusive oxihidróxidos de ferro que são pouco cristalinos), e na queima todos eles se transformariam para a forma mais estável de óxido de ferro nessas condições – hematita- aumentando a quantidade da fase e permitindo a sua identificação por DRX.

No lodo há presença de alguns óxidos como Al_2O_3, SiO_2, CaO, TiO_2. Outros óxidos, como o P_2O_5 e o SO_3 apresentam no lodo seus maiores valores observados em todas as matérias-primas usadas no presente trabalho. O óxido que apresenta maior conteúdo no lodo é o Fe_2O_3, sendo uma surpresa já que no processo de condicionamento do lodo não são usados nem cloreto férrico nem sulfato de alumínio, mesmo assim a concentação de óxido de ferro e óxido de alumínio são consideráveis (confirmados pela observação de gibsita, hematita e magnetita nas curvas DRX). A perda ao fogo é a maior de todas devido ao fato do lodo estar composto principalmente de materia orgânica que entra em combustão numa temperatura máxima de 700ºC (HABER; SMITH, 1991). No lodo não foram observadas fases cristalinas contendo fósforo e enxofre, essa observação pode servir para evidenciar a presença de P_2O_5 e SO_3 provenientes de microrganismos e proteínas existentes nos lodos. A não observação de fases cristalinas com esses elementos é coerente com a hipótese da origem biológica dos compostos contendo esses elementos. No entanto, parte significativa desses elementos poderia estar presente em detergentes e tensoativos, que poderiam estar presentes nos lodos e que também não seriam detectados por difração de raios X, por não serem cristalinos (SILVA, 2004). A magnetita está associada à ferrugem em meios

aquosos, que poderia ser o caso do lodo, e a maghemita pode estar associada à oxidação parcial da magnetita, seguindo a seguinte reação (OLIVEIRA, 1995; SILVA; SOUZA; COSTA, 2010):

$$2\ Fe_3O_4 + ½\ O_2 \rightarrow 3\ (\gamma\text{-}Fe_2O_3)$$

No lodo as fases cristalinas observadas a 110ºC, tinham uma intensidade muito baixa, isso provavelmente aconteceu pela quantidade de matéria orgânica presente. Com aumento da temperatura essa interferência da matéria orgânica não existe e permite a visualização das fases cristalinas com uma intensidade maior. Na maior temperatura de queima é possível ver os picos de quartzo com uma intensidade consideravelmente maior, e os picos de óxidos de ferro, como hematita e magnetita, aumentam levemente de intensidade.

As fases cristalinas nas lamas vermelhas estão dentro do esperado, tendo boa concordância com os dados da literatura. Nas lamas vermelhas o conteúdo de silica é levemente maior na CBA I que na lama Alunorte, já o conteúdo de Al_2O_3 é maior na lama CBA I. A quantidade de fundentes (os óxidos Na_2O e CaO) é maior na Lama Alunorte. Esperava-se um conteúdo maior no teor de Na_2O da Lama vermelha CBA I, devido ao processo empregado na digestão do bauxito (processo Bayer). A quantidade do óxido TiO_2 é levemente maior na lama CBA I, mesmo assim, o conteúdo desse composto nas duas lamas é maior que em ambas as argilas e no lodo. Finalmente o conteúdo de Fe_2O_3 é maior na lama Alunorte, isso explicaria a coloração vermelha mais intensa dessa lama. Na perda ao fogo há uma diferença considerável, sendo o valor maior para a lama CBA I. De forma gral podemos dizer que na queima das lamas vermelhas o pico de quartzo diminui a sua intensidade relativa e os picos de hematita e magnetita aumentam. Em todas as lamas há formação da fase augita, nefelina e aluminato tricálcico na queima. Como foi dito anteriormente, não era o objetivo do presente trabalho caracterizar as todas as fases cristalinas nem o mecanismo de reação. Algumas transformações importantes na temperaturas estudadas são: além da desidroxilação, decomposição de carbonatos, decomposição da chantalita e da cancrinita para formar fases como a nefelina e o aluminato tricálcico (SGLAVO et. al., 2000).

5.2 PERDA AO FOGO

Durante a queima de um corpo cerâmico podem acontecer algumas reações que levam à densificação do corpo, se algumas reações acontecem ou não, depende das matérias-primas usadas (HABER; SMITH, 1991):

1. Enquanto o corpo é aquecido a água livre desaparece, seguido da remoção da água absorvida nas partículas de argila, que possuem maior área superficial. Esta etapa se completa a 200ºC.

2. A estrutura cristalina da caulinita é alterada pela remoção dos grupos OH, essa desidroxilação da caulinita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) a metacaulim ($Al_2O_3.2SiO_2$) é acompanhada de um aumento na porosidade. Esta etapa é na faixa de 200ºC - 450ºC, A pirofilita tem uma expansão nessa mesma faixa.

3. A matéria orgânica presente nas argilas (geralmente lignito, associado à “ball clay”) começa a oxidar-se. Segundo o peso molecular dessas moléculas esta etapa pode estar numa temperatura de até 700ºC. Também há uma expansão ainda maior da pirofilita.

4. A 573ºC o quartzo sofre uma transformação polimórfica.

5. Na faixa de 700ºC - 950ºC o metacaulim atravessa uma série de câmbios e se arranja em espinel, logo passa a pequenos cristais de mulita. A pirofilita atinge a máxima expansão.

6. De 950ºC - 1200ºC o feldspato começa a ser fundido, o vidro formado se distribui na estrutura e começa a densificação dele. Mulita é formada do espinel e a pirofilita converte-se em mulita e vidro.

7. A temperaturas maiores de 1200ºC a mica se descompõe em alumina e vidro, o conteúdo do vidro aumenta enquanto o quartzo diminui, as agulhas de mulita crescem e só fica porosidade fechada no corpo. Aumentos ainda maiores na temperatura levam a uma diminuição na viscosidade do vidro e a deformação da peça devido a seu próprio peso.

A perda ao fogo da Argila Marrom foi de 7,9% e a perda da Argila Composto foi de 5,4% essa perda ao fogo está dentro dos valores esperados para uma argila comum e tem relação aos processos mencionados anteriormente.

As lamas apresentaram perdas ao fogo maiores, essa perda de massa pode estar relacionada aos fenômenos mencionados anteriormente e o acréscimo desse valor poderia ser devido à decomposição dos compostos de ferro, como Goetita (α-FeOOH) em hematita (α -Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4), e de hidróxidos de alumínio, elementos majoritários nas lamas vermelhas. Além da decomposição de carbonatos (identificados na DRX de todas as lamas). Algumas das reações e a faixa de temperatura na qual acontecem é apresentada a seguir (ANTUNES et al., 2012):

- 243ºC: $2FeO(OH) \rightarrow Fe_2O_{3(S)} + H_2O_{(g)}$ (goetita → hematita)
- 243ºC – 272ºC : $Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH)_{(S)} + H_2O_{(g)}$ (gibsita → boemita)

  $2AlO(OH)_{(S)} \rightarrow Al_2O_{3(S)} + H_2O_{(g)}$ (boemita → alumina)
- 625ºC: $CaCO_3 \rightarrow CaO_{(S)} + CO_{2(g)}$ (calcita → cal)
- 827ºC: $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_{4(S)} + ½ O_2$ (hematita → magnetita)

O lodo apresenta a maior perda ao fogo: 38%. Esse fato deve-se ao alto conteúdo de matéria orgânica presente nele. O processo de condicionamento do lodo é com o uso de polímeros, mas a quantidade usada no processo é pequena para afetar o valor de perda ao fogo. Esse valor é menor que o encontrado por Silva (2004) (59%). Outro dado interessante é o valor de poder calorífico, neste trabalho foi de 1300 kcal/kg, no trabalho de Silva (2004) foi de 1744 kcal/kg, para uma amostra recente e de 1030 kcal/kg para uma amostra com 6 meses de idade. Assim podemos inferir que um poder colorífico maior resulta numa perda ao fogo maior. Uma possível explicação é que devido a uma maior quantidade de biomassa no lodo, este terá maior poder calorífico e maior perda ao fogo. Essa característica depende de cada processo, por exemplo da eficiência de estabilização da matéria

orgânica no reator anaeróbio e do tempo que o lodo fica no final do processo, já que depois de sair da filtro–prensa, ele fica no local por um tempo, caso o lodo seja armazenado por um longo período, as propriedades como o poder calorífico podem variar devido degradação da matéria orgânica, variando também a quantidade de energia que pode ser usada, sendo isso um fator importante para viabilizar aplicação desses materiais na Indústria Cerâmica.

Para as diferentes composições os resultados de perda ao fogo são coerentes com o esperado, já que nos corpos com incorporação de lama vermelha esse valor aumenta, e aumenta ainda mais quando os corpos tem incorporação do lodo de esgoto.

Como não foi observada a formação de “coração negro” nos corpos de prova, podemos admitir que a matéria orgânica foi queimada na fabricação dos corpos de prova.

Análises termogravimétricas, poderão oferecer informações mais precisas para a explicação de perda ao fogo de cada uma das matérias-primas, permitindo diferenciar as perdas por desidroxilação, pela queima de matéria orgânica e pela eventual decomposição de carbonatos, já que essas reações acontecem a temperaturas diferentes.

5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MEV

Estas duas técnicas de caractrização foram aplicadas a todos os resíduos usados no presente trabalho e às misturas com as quais se obteve os melhores resulltados de resistência mecânica.

Quanto ao lodo de esgoto, foi possível observar que este resíduo é composto por uma variedade de compostos de natureza orgânica e inorgânica. Com a combustão da matéria orgânica que ocorre durante o processo de queima, os corpos de prova apresentam trincas macroscópicas. Com aumentos na temperatura de queima os corpos tornam-se escuros, revelando uma possível superqueima das peças.

A Argila Composto somente foi obsevada no microscópio óptico, onde apresentava uma camada homogênea como que “embebendo” as partículas. Essa camada é uma fase vítrea superficial que dá as características de cabamento liso, formada pela adequada combinação de óxidos formadores de vidro, fundentes e modificadores. Uma microscopia eletrônica de essa amostra provavelmente daria como resultados imagens como as observadas na mistura A (Figura 38): superfícies lisas embebendo algumas partículas mais grosseiras e uma porosidad muito baixa.

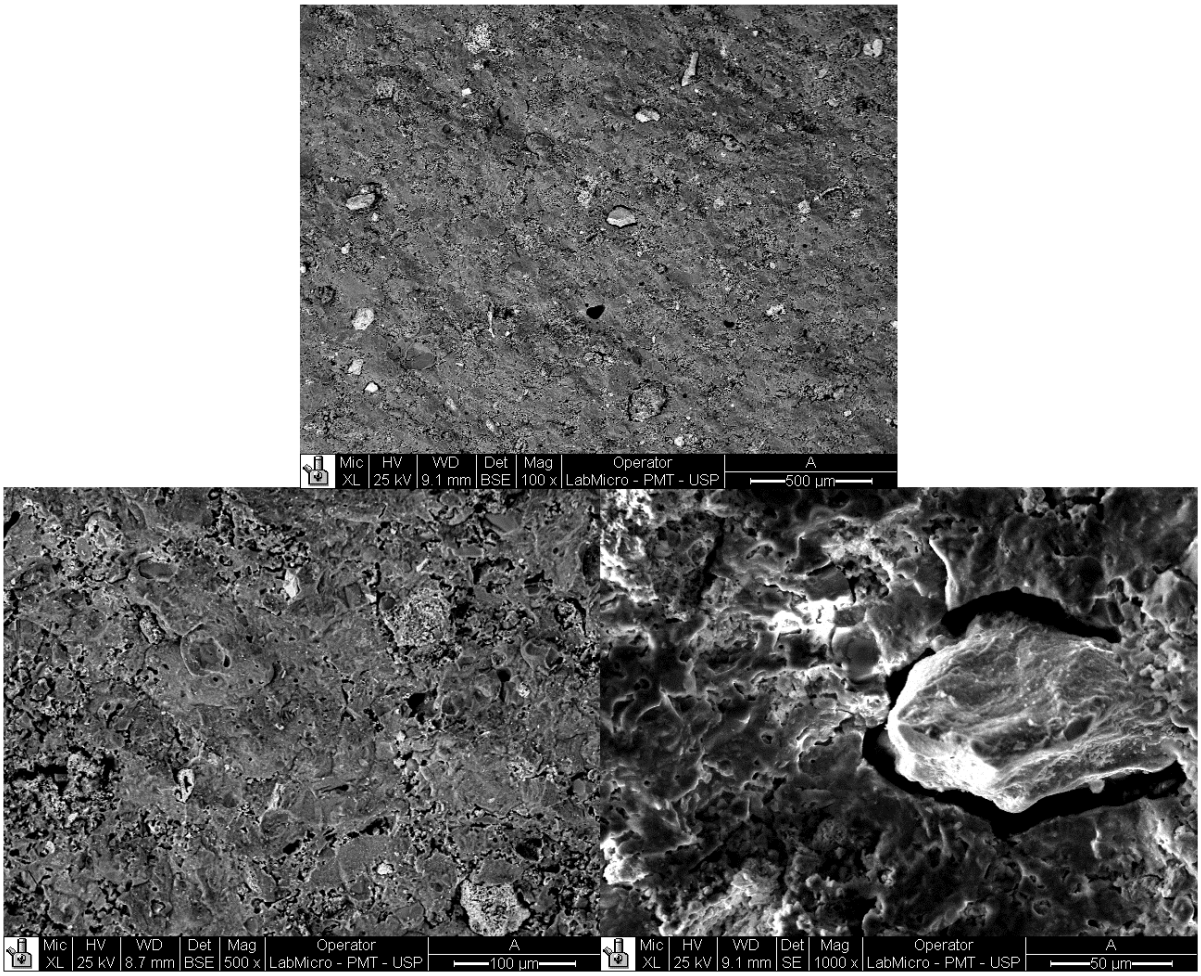

Figura 47. Reprodução da Figura 38. MEV da mistura A, na superfície de fratura a 1050ºC

Todas as lamas apresentaram, em maior ou menor proporção, formação de buracos rodeados de uma área preta, numa matriz vermelha com maior ou menor intensidade. Para explicar esse fenômeno, primeiro vamos descrever um defeito que aparce em materiais cerâmicos, conhecido como “coração negro”.

A origem do “coração negro” está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro nas argilas. A matéria orgânica sofre uma carbonização ou pirólise, catalisada pelo silicato de alumínio também presente nos argilominerais, e se transforma em coque (DAMIANI. et al, 2001).

$$\text{Matéria orgânica} \rightarrow C_{(coque)} + CO_{(gás)\uparrow} + CO_{2\ (gás)\uparrow}$$

As elevadas capacidades redutoras do C e CO, produzidos pela reação acima, provocam a redução do ferro também presente nas argilas, levando às seguintes reações (DAMIANI, J. C. et al, 2001):

$$3\ Fe_2O_{3(s)} + C_{(s)} \rightarrow 2\ Fe_3O_{4(s)} + CO_{(gás)\uparrow}$$

$$Fe_3O_{4(s)} + C_{(s)} \rightarrow 3\ FeO_{(s)} + CO_{(gás)\uparrow}$$

$$3\ Fe_2O_{3(s)} + CO_{(gás)} \rightarrow 2\ Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(gás)\uparrow}$$

$$2\ Fe_2O_{3(s)} + CO_{(gás)} \rightarrow FeO_{(s)} + Fe_3O_{4(s)} + CO_{2(gás)\uparrow}$$

O monóxido de carbono reduz os compostos de ferro presentes nas matérias-primas, o ferro reduzido (Fe^{2+} presente no Fe_3O_4 e FeO) apresenta coloração mais escura e é mais fundente do que no seu estado oxidado (Fe^{3+}), resultando em produtos que a elevadas temperaturas formam com a sílica e a alumina vidros de cor escura. É por isso que o defeito manifesta-se como um buraco preto (ALBERO et al, 1991). Assim sendo, a fusibilidade da massa na região em que o ferro está reduzido (“coração negro”) é maior do que no restante da peça e isso dificulta a saída dos gases liberados pelas reações apresentadas acima (DAMIANI et al, 2001).

As principais características do defeito de “coração negro” são: inchamentos na peça, deformações priroplásticas, deterioração das características técnicas e estéticas. Todas essas características são influenciadas principalmente pela espessura e peameabilidade da peça aos gases, quantidade de oxigênio disponível para a oxidação dos compostos e do ciclo de queima.

O processo de formação do “coração negro” pode ser descrito da seguinte forma: após de iniciada a queima, reações dão origem aos gases CO e CO_2, e com

o aumento da temperatura também aumenta o volume dos gases. Esses gases aprisionados temdem a se expandir aumentando a pressão exercida sobre as paredes que os contém, no interior da peça. Uma fração cada vez maior da massa, no local, se funde e se transforma em líquido, e com aumentos de temperatura a viscosidade da fase líquida dimunui. Assim, o inchamento deve-se ao aumento na pressão interna e está associada a maior tendência à deformação piroplástica.

Na Figura 48 são comparadas duas imagens ópticas, a primeira é um defeito pontual encontrado na literatura devido a presença de ferro e manganês (ALBERO. et al, 1991). A segunda é uma imagem óptica da lama CBA II do presente trabalho com aumento 50X.

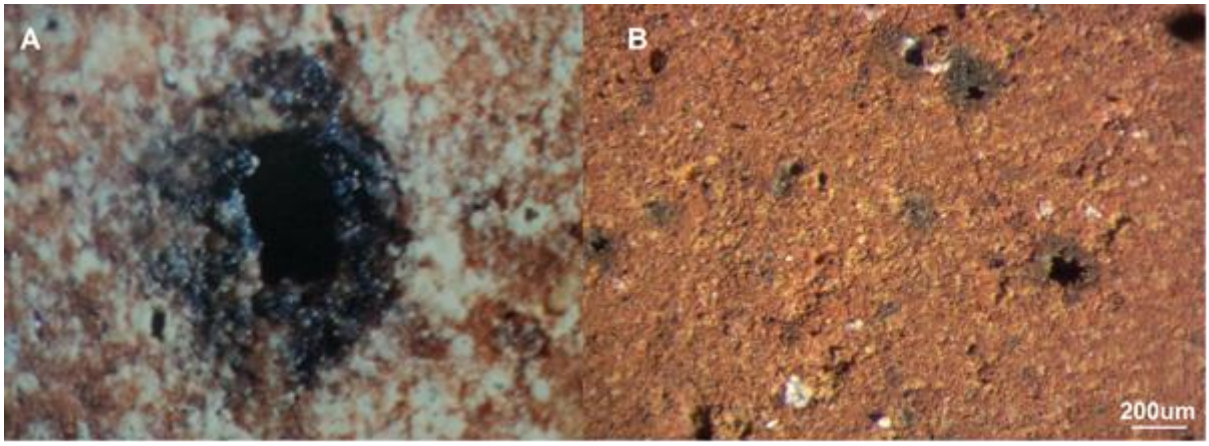

Figura 48. Comparação das imagens ópticas de A) Defeito pontual (imagem reproduzida da literatura; ALBERO et al, 1991) B) lama CBA II 50X

Na Figura 49 são comparadas duas imagens MEV, a primeira é do defeito de “coração negro” encontrada na literatura (DAMIANI et al, 2001), a segunda é uma imagen MEV da mistura B do presente trabalho.

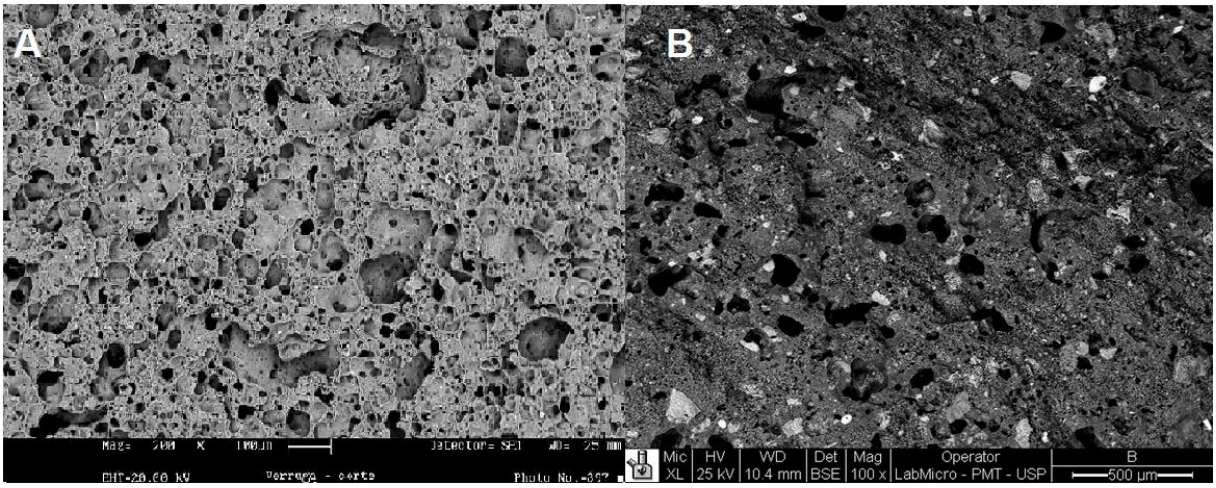

Figura 49. Comparação das imagens de MEV de A) Defeito de “coração negro” (imagem reproduzida da literatura; DAMIANI et al, 2001). B) Mistura B do presente trabalho

Tanto na Figura 48 como na Figura 49 é possível observar a semelhança entre dois defeitos que aparecem na cerâmica, devido a que as condições explicadas anteriormente são favorecidas. O primeiro é um defeito pontual e o segundo um defeito na parte central da peça.

No presente trabalho os corpos feitos só com lama e algumas misturas, apresentaram buracos pretos, embora o processo de formação seja igual ao descrito anteriormente, no nosso caso o defeito não é nem pontual nem na parte central da peça, ele está distribuído na peça toda.

A observação do fato de que algumas áreas pretas não tem formação de buracos, mas no redor de todo buraco há uma área preta, confirma a hipótese de que primeiro são reduzidos os óxidos de ferro devido aos gases gerados. No caso que não há formação do buraco, podemos dizer que a viscosidade da fase vítrea formada, caso haja, é alta e que os gases poderiam estar saindo por outros lugares de maior permeabilidade. No caso da formação dos buracos podemos dizer: se a viscosidade nessa área é baixa, isso permitiria a saída dos gases gerando os buracos, mas se a viscocidade da fase vítrea formada é alta, a única forma dos gases sairem é “explodindo” ou “arebentando”.

Outro comentário importante é que o conteúdo de ferro parece ser menor na parte próxima aos buracos que nas áreas longe deles. Na Figura 50 são comparadas essas duas áreas com a respectiva análise EDS, para uma amostra de

Lama vermelha CBA I calcinada a 950ºC. A explicação para esse fenômeno é que o ferro nas áreas longe dos buracos (áreas vermelhas, vistas no microscopio óptico) ainda não está reduzido, quando ele é reduzido, o conteúdo de ferro deveria aumentar (porque há liberação de O_2), mas esse ferro reduzido é misturado com óxidos de Si e Al para formar fase vítrea, sendo assim o conteúdo de ferro nessa mistura menor do que o encontrado nas áreas onde o ferro não está reduzido nem misturado formando fase vítrea.

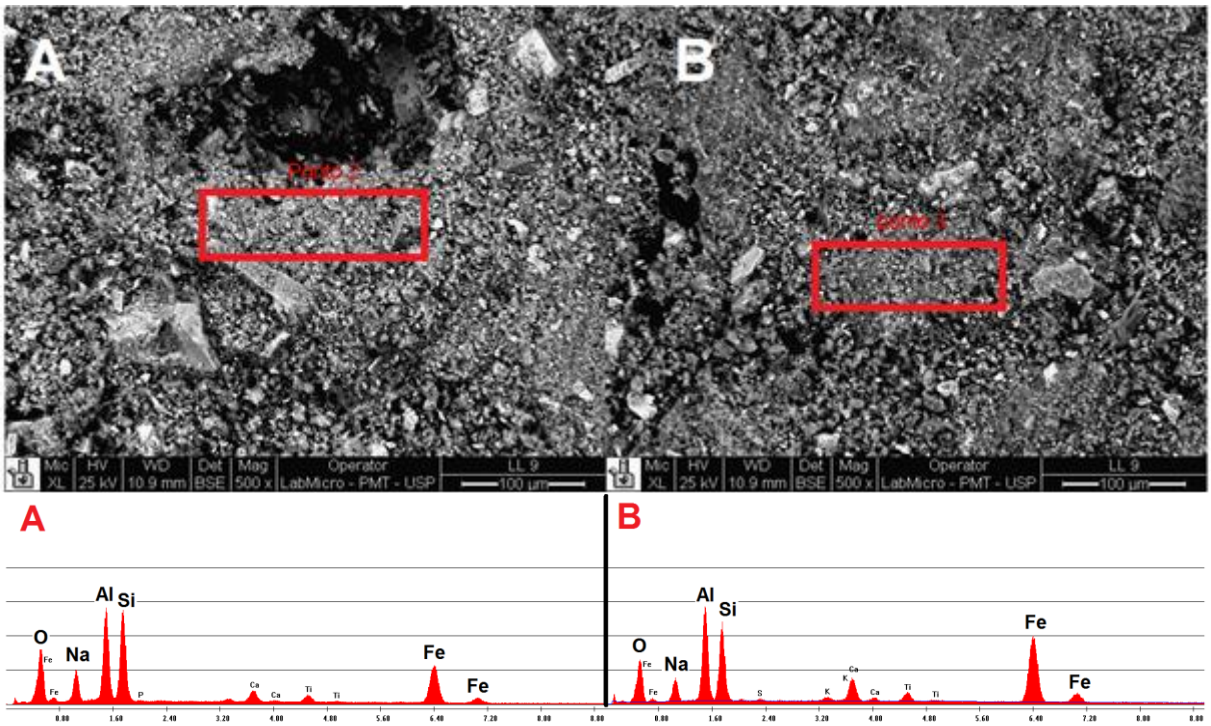

Figura 50. Comparação de elementos. A) área próxima a um buraco. B) área distante de um buraco.

Esse comportamento descrito no parágrafo anterior é ainda mais marcado para essa mesma amostra numa temperatura de queima de 1050ºC. Como é mostrado na Figura 51, nas áreas lisas (textura de vidro) próximas aos buracos, diminui o conteúdo de ferro e aumenta consideravelmente o conteúdo de Si.

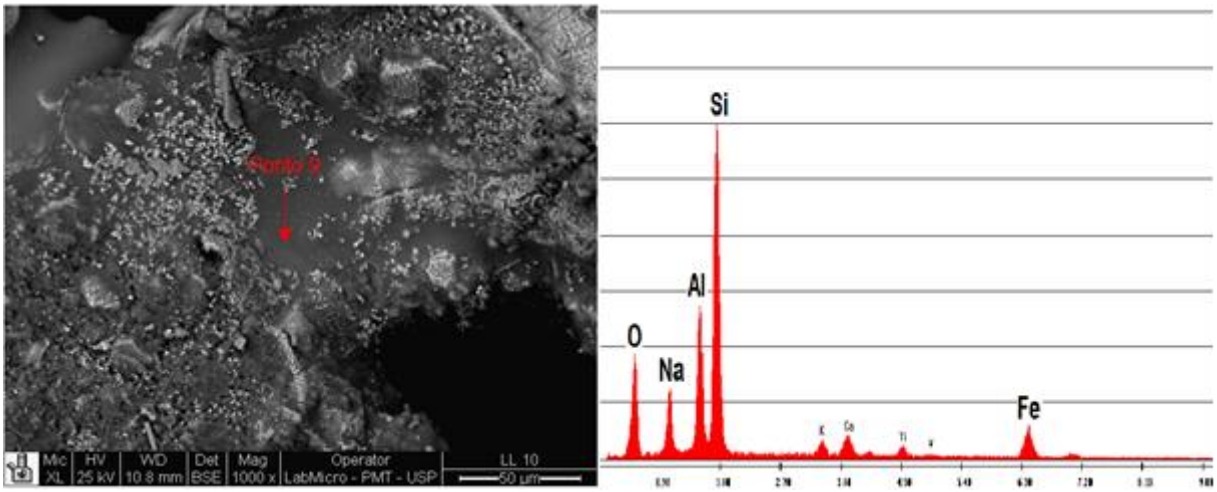

Figura 51. Análise EDS de uma superfície lisa, próxima a um buraco

5.4 PROPRIEDADES CERÂMICAS

Os resultados das propriedades cerâmicas serão apresentados de forma gráfica, para uma melhor visualização. Depois, serão feitos os comentários de cada caso.

Os valores obtidos para as propriedades cerâmicas serão comparados com os valores recomendados por Souza Santos (SOUZA SANTOS, 1989) e Teixeira (Teixeira et al., 2006, 2011) referentes a aplicações em produtos de cerâmica vermelha, apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Valores limites recomendados, determinados em laboratório, para que uma massa cerâmica possa ser usada para a fabricação de tijolos, telhas e ladrilhos de piso (SOUZA SANTOS, 1989; TEIXEIRA et al.2006, 2011).

Massa cerâmica (manual, extrudada, prensada)*	Para tijolos de alvenaria	Para tijolos furados	Para telhas	Para ladrilhos de corpo vermelho
Tensão de ruptura da massa seca a 100°C (mínima)*	1,47 MPa (15 kgf/cm^2)	2,45 MPa (25 kgf/cm^2)	2,94 MPa (30 kgf/cm^2)	-----
Tensão de ruptura da massa seca após queima (mínima)*	1,96 MPa (20 kgf/cm^2)	5,39 MPa (55 kgf/cm^2)	6,37 MPa (65 kgf/cm^2)	-----
Absorção de água da massa seca após queima (máxima)*	-----	25,0 %	20,0 %	Abaixo de 1,0 %
Retração na queima (máxima)**	6%	-----	-----	-----
MEA (Mínima)**	1,6 g/cm^3	-----	-----	-----
Porosidade Aparente (máxima)**	40%	-----	-----	-----
Cor após queima*	Vermelha	Vermelha	Vermelha	Vermelha sem manchas pretas

*Fonte: Souza Santos (SOUZA SANTOS, 1989)

**Fonte: Teixeira et al. (TEIXEIRA et al., 2006, 2011)

5.4.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO DOS CORPOS SECOS A 100°C E PROPRIEDADES CERÂMICAS DOS CORPOS CALCINADOS.

Na Figura 52 são apresentados os resultados para resistência à flexão a verde e após queima dos diferentes materiais estudados na Fase I do presente trabalho.

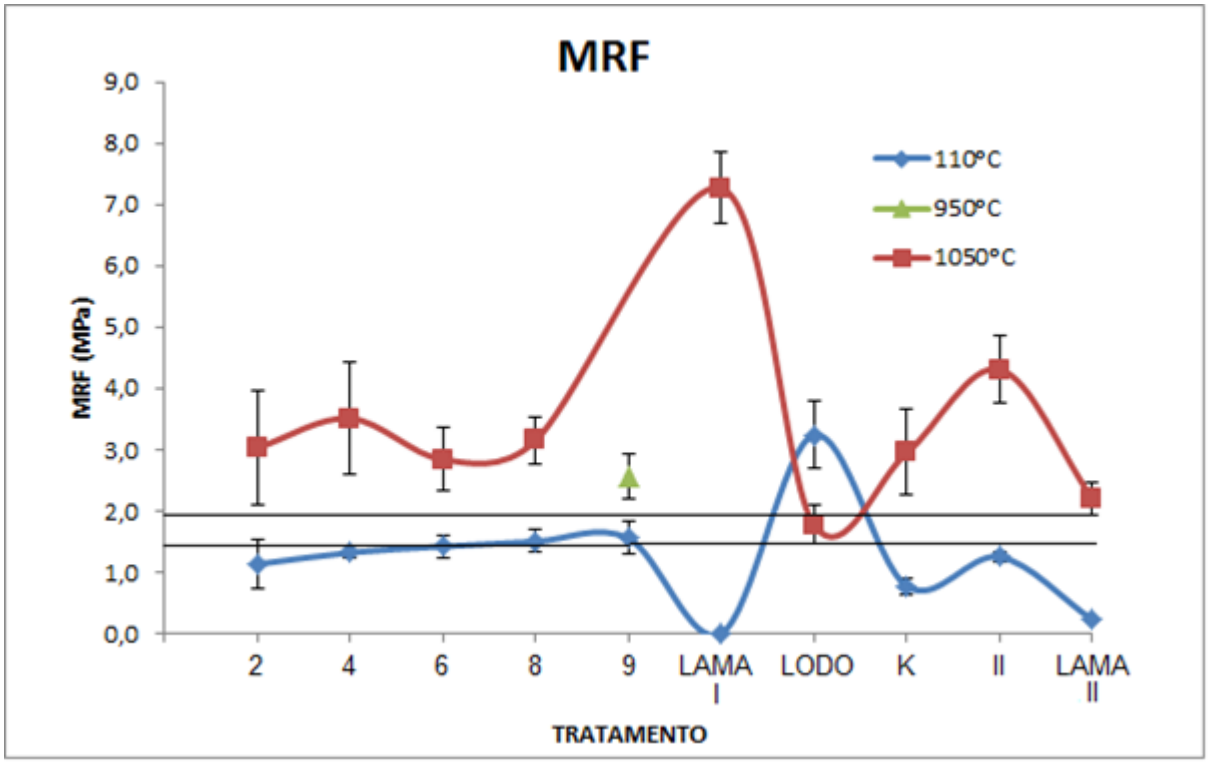

Figura 52. Resultados da resistência mecânica à flexão a diferentes temperaturas e para as diferentes composições estudadas na Fase I. As Linhas horizontais são os valores mínimos requeridos de resistência à flexão a verde e ápos queima para tijolos de alvenaria.

Os resultados de resistência a verde ou dos corpos secos a 110ºC, estão muito próximos ao limite, mencionado na Tabela 27. A lama vermelha CBA I, tem uma resistência muito baixa, tanto assim, que não foi medida pela dificuldade no manuseio. Segundo os valores de resistencia a verde, na Tabela 27, somente a argila e o tratamento K, não poderiam ser usados na fabricação de algum tipo de produto de cerâmica vermelha. Mas essa argila é usada industrialmente, assim a limitação relativa à resistência mecânica a verde poderia ser resolvida modificando alguns parâmetros do processo como velocidade e regularidade na secagem para

evitar trincas (MACÊDO et al. 2011), a umidade de prensagem (SILVA, 2004), a distribuição granulométrica, geometria dos produtos e gradientes de densidade (OLIVEIRA et al. 2000), entre outros. Como esses parâmetros não foram estudados no presente trabalho, poderiam ser uma sugestão para trabalhos futuros. É interessante lembrar que a conformação no processo industrial no qual a argila é empregada é feita por extrusão de uma massa plástica, o que também afeta a resistência mecânica a verde (na presente Dissertação, o processo empregado foi prensagem).

Esperava-se que a adição da lama diminuísse a resistência a verde, já poderia atuar como adição de um material não plástico (OLIVEIRA et al. 2000). Uma provável explicação do aumento desse valor é que a Lama vermelha CBA I tem maior umidade de prensagem que a Argila Marrom, adições de lama favoreceriam a plasticidade e coesão das partículas, aumentado a resistência a verde do material prensado.

Os resultados de adição de lodo nos corpos de prova aumentaram a resistência a verde, como se esperava, já que a matéria orgânica presente nos lodos serve como aglomerante das partículas permitindo uma maior coesão e aumentando assim a resistência a verde, os corpos feitos só com lodo são os que apresentam maior resistência a verde com valores próximos a 3 MPa, devido ao fato da matéria orgânica no lodo estar composta por flocos de matriz gelatinosa que podem “colar” as partículas umas às outras.

A umidade de prensagem da Lama vermelha CBA II foi menor que o valor da Argila Marrom e da Lama vermelha CBA I; neste caso, adição desse resíduo levou a uma pequena diminuição nos valores de resistência a verde, como era esperado e que pode ser observado nos tratamentos 4 e II, que têm a mesma proporção de Argila Marrom e Lama vermelha CBA (a única mudança é o lote da lama). A diferença do primeiro lote, a lama vermelha CBA II tem uma resistência à flexão a verde que, embora seja a menor de todas (0,2 MPa), ainda permite o manuseio das peças, sem lascamentos ou quebra fácil.

Os resultados da resistência mecânica na queima a 1050ºC foram os seguintes:

FASE I

- A Argila Marrom tem uma resistência aproximada de 3,0 MPa na queima a 1050ºC. Esses valores são baixos, mesmo para ser uma argila empregada na fabricação de cerâmica vermelha, onde as temperaturas são menores a 1050ºC geralmente. A uma temperatura maior provavelmente a resistência aumentaria devido à alta quantidade de óxido de alumínio (26%) detectado na composição química, que poderia regir em temperatura maior de queima.

- A Lama vermelha CBA I apresentou uma alta resistência mecânica (7,3 MPa), mas a conformação dos corpos só de lama é muito difícil. O segundo lote, a lama vermelha CBA II, apresenta uma resistência menor na queima (2,2 MPa), mas tem uma resistência a verde que permite a conformação e manuseio das peças. Os corpos de prova com adição da lama vermelha têm um aumento na resistência mecânica, possivelmente pela adição de fundentes como o sódio e o ferro, presentes na composição da lama, que ajudam com formação de fase vítrea. Comparando o tratamento 4 com o tratamento II, é possível estabelecer que o segundo lote da lama vermelha ajudou a aumentar ainda mais o valor da resistência.

- O Lodo apresenta uma resistência na queima a 1050ºC de 1,8 MPa, com uma cor marrom escura, além de com fissuras e poros no corpo, isso dava indícios que o material estava perto da superqueima. Os corpos de prova que têm adição lodo, o valor da resistência diminui, devido à combustão da matéria orgânica que produz gases, formando poros na peça queimada; isso deixa o material com uma resistência mecânica menor.

O tratamento 9 com uma temperatura de queima de 1000ºC, supera o valor mínimo de resistência.

Na Figura 53 são mostrados os resultados de absorção de água. O único tratamento que tem uma absorção por acima do valor máximo, para a conformação de blocos cerâmicos é o tratamento K. Isso deve-se ao fato da Lama vermelha CBA II ter um valor muito alto (37%) em relação à Lama vermelha CBA I (23%), dada a quantidade da Lama CBA II, usada na mistura K. O tratamento 4 e o tratamento II,

têm praticamente a mesma absorção (~19%). Neste caso o valor não mudou segundo o lote de lama vermelha empregado.

Os resultados obtidos estão coerentes com o esperado: a adição de lama diminui a absorção em relação aos corpos feitos só com argila, e corpos com adições de lodo têm uma maior absorção. Devido aos altos valores de absorção do tratamento K e da lama vermelha CBA II, levando em conta que esses materiais têm uma resistência superior ao valor mínimo para fabricação de blocos cerâmicos, poderiam ser usados em aplicações que sejam requeridas uma absorção elevada e uma resistência mecânica moderada, como estruturas que não tenham que suportar cargas, nem exposição prolongada à umidade.

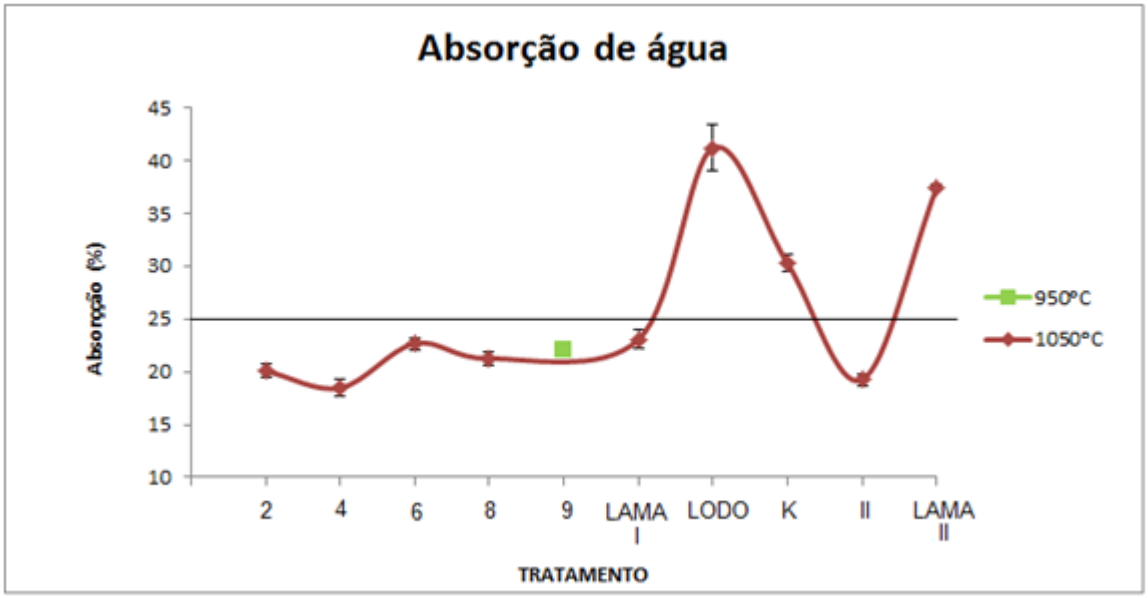

Figura 53. Resultados da absorção de água para as diferentes composições estudadas na Fase I. A linha horizontal é o valor máximo permitido para tijolos de alvenaria.

O lodo apresentou a maior absorção. Esse material (passante peneira 70 ABTN) era um pó muito fino, mais do que a argila e a lama vermelha. Os corpos feitos somente com lodo e secos a 110ºC apresentavam uma espessura consideravelmente maior do que os da argila e da lama, com massa aproximadamente igual. Isso confirma o fato anteriormente mencionado do lodo ter a capacidade de formar aglomerados; esses aglomerados criam espaços dentro do corpo, ocupando assim um volume maior. Quando adicionado em água o lodo flutua

observando-se certa “inchabilidade” e a formação de uma camada superficial, em quanto a argila e a lama afundam, mostrando assim a diferente natureza das matérias-primas empregadas no presente trabalho.

Na Figura 54 são apresentados os valores de porosidade aparente das diferentes misturas. Essa propriedade está relacionada com a absorção de água. De forma semelhante aos casos anteriores os resultados concordam com o esperado.

Composições somente com argila estão abaixo do limite superior, as composições com lama diminuem o valor de porosidade aparente e as composições com lodo aumentam esse valor. Igual que na absorção o tratamento 4 e o II, têm praticamente a mesma porosidade (~34%). O tratamento K e a Lama vermelha CBA II são os que apresentam maiores valores de porosidade, depois do lodo. Esses materiais têm uma resistência superior ao valor mínimo para fabricação de blocos cerâmicos, e poderiam ser usados em aplicações que sejam requeridas uma porosidade elevada e uma resistência mecânica moderada, por exemplo, como placas de revestimento interno que teriam seu interesse por poderem funciornar em isolamento acústico ou térmico.

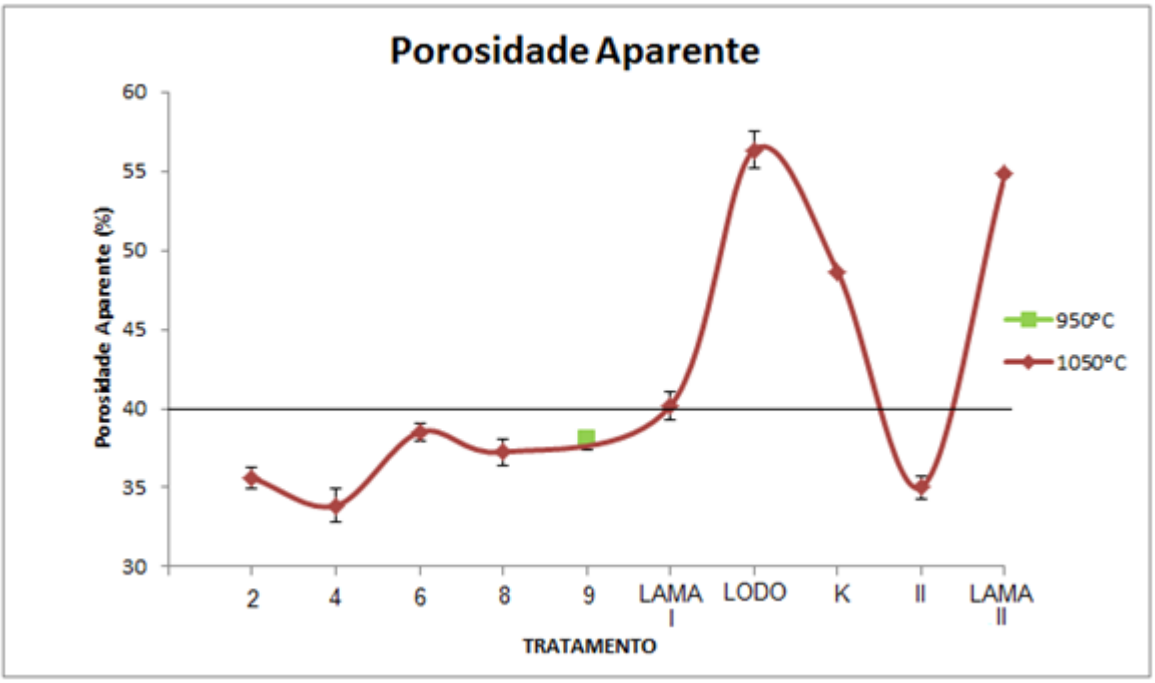

Figura 54. Resultados da porosidade aparente para as diferentes composições estudadas na Fase I. A linha horizontal é o valor máximo permitido para tijolos de alvenaria.

Na Figura 55 estão os resultados para a massa específica aparente (MEA) das diferentes composições. Semelhante às outras propriedades, adições de lama aumentam o valor da MEA, devido à densificação do corpo e composições com lodo tendem a diminuir esse valor. O tratamento 4 e II, têm valores próximos (~1,8 g/cm^3), e os tratamentos com maior absorção e porosidade, são consequentemente os que atingem valores mínimos de massa específica aparente.

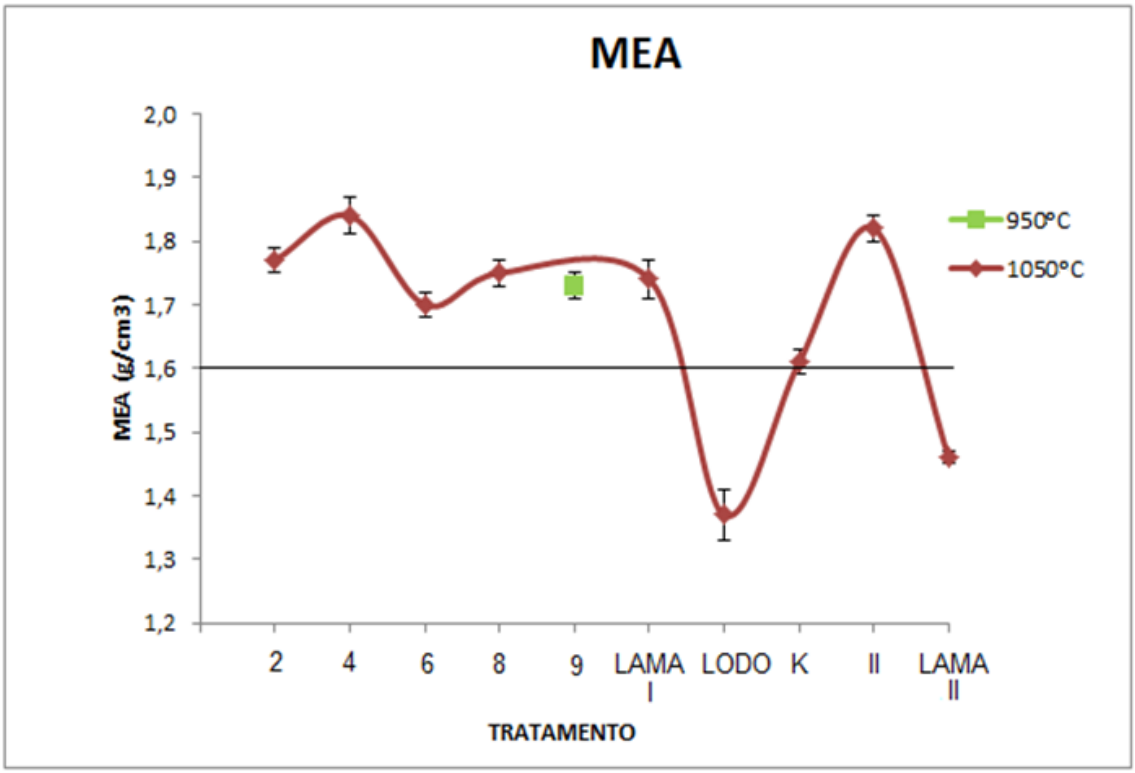

Figura 55. Resultados da massa específica aparentes, MEA, dos diferentes tratamentos, na Fase I. A linha horizontal é o valor mínimo requerido para tijolos de alvenaria.

Os valores de retração linear, mostrados na Figura 56, estão em sua maioria abaixo dos limites máximos, excetuando os valores para os corpos feitos só com o lodo.

Na secagem, embora os valores sejam muito próximos, há uma tendencia da lama a diminuir a retração na secagem, atuando como material não plástico, e o lodo a aumentá-la, pela materia orgânica e o tamanho fino de partícula.

Os resultados na queima foram diferentes aos esperados, já que os corpos de prova só de Lama vermelha CBA I e só de lodo têm maior retracão que a argila; se esperaria uma maior retração com adições de essas matérias-primas, isso só aconteceu com o tratamento 8, nos outros o valor em relação à argila aumentou levemente. Uma possível explicação para esse fenômeno é que os gases liberados, produtos da queima da argila e da queima dos resíduos, nos corpos com adições só de lama (T4) e só lodo (T6), estariam competindo com a contração experimentada no corpo de prova. A contração seria contrabalançada pelo aumento do volume de poros causado pelos gases, resultando numa retração linear igual o levemente superior da aquela que poderia ocorrer caso não houvesse geração de gases. Já nos corpos com adições de lama e lodo (T8) a contração foi maior, possivelmente pelo fato de que a maior quantidade de não plásticos (lama e materiais inorgânicos do lodo) a contração tende a aumentar (OLIVEIRA et al., 2000). O tratamento II, tem maior contração que o tratamento 4, isso deve-se ao fato da Lama vermelha CBA II ter uma contração maior do que a contração da Lama vermelha CBA I. Embora o tratamento K tenha a maior contração, depois do lodo, continua estando abaixo do limite superior.

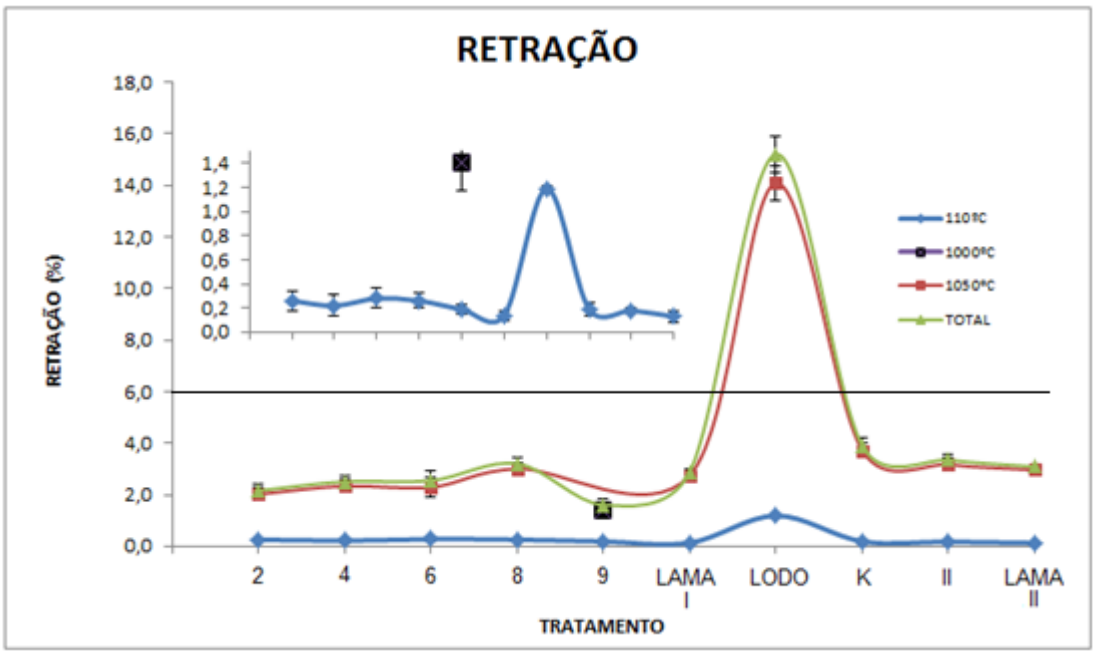

Figura 56. Resultados da retração para as diferentes composições estudadas na Fase I. A linha horizontal é o valor máximo permitido para tijolos de alvenaria.

Os valores de perda ao fogo, mostrados na Figura 57, tem concordância com os resultados esperados, a Lama vermelha CBA I tem um valor superior ao valor da argila. O lodo tem a maior perda ao fogo, devido a sua composição, principalmente constituída por matéria orgânica que entra em combustão liberando gases e diminuindo a massa final do corpo. Adições destas matérias-primas aumentam a perda ao fogo dos diferentes tratamentos. A Lama vermelha CBA II tem uma perda ao fogo levemente superior à perda ao fogo da Lama vermelha CBA I, consequentemente o tratamento II tem uma perda ao fogo maior do que o tratamento 4.

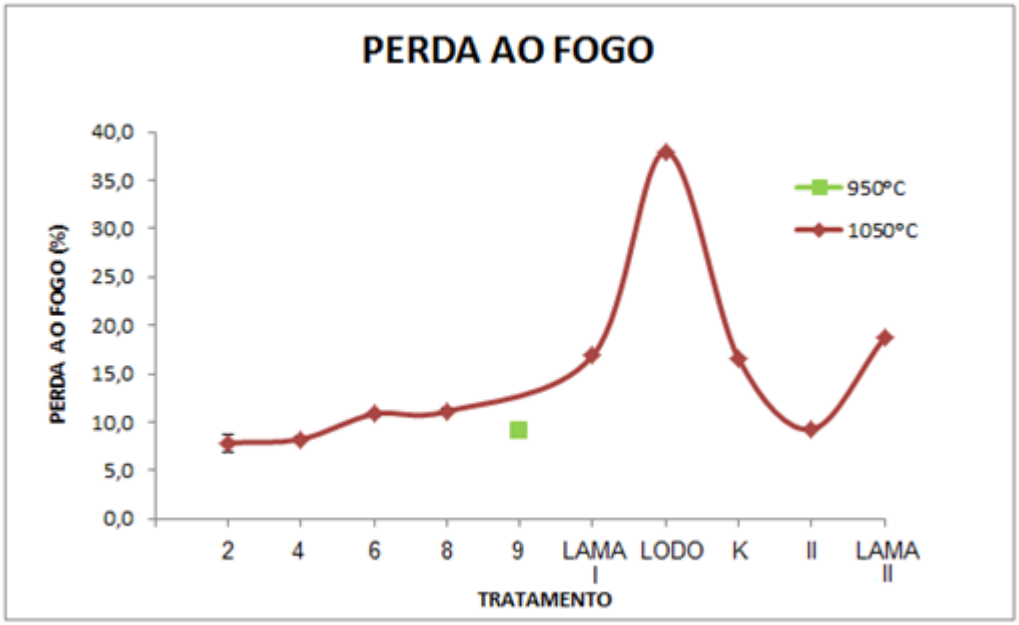

Figura 57. Resultados da perda ao fogo para as diferentes composições estudadas na Fase I

FASE II

Na Figura 58 são mostrados os valores para resistência à flexão das misturas nas diferentes temperaturas, estudadas na Fase II.

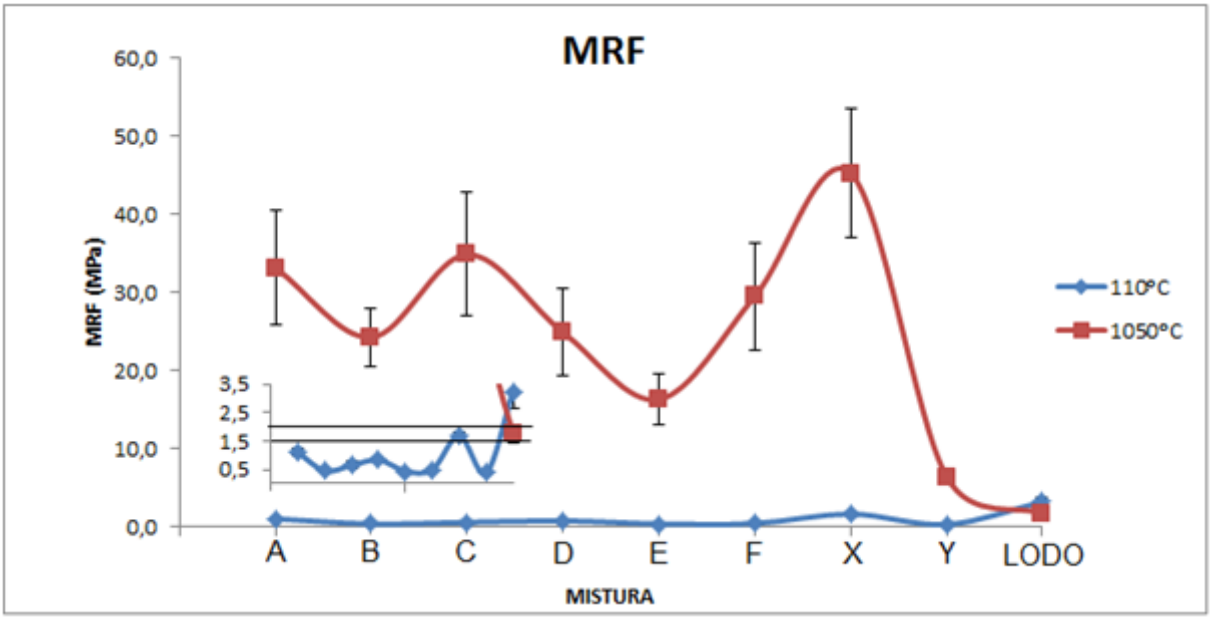

Figura 58. Resultados da resistência mecânica à flexão a diferentes temperaturas e para as diferentes composições estudadas na Fase II. As Linhas horizontais são os valores mínimos requeridos de resistência à flexão a verde e ápos queima para tijolos de alvenaria.

- A Argila Composto tem uma resistência à flexão alta na queima a 1050ºC (45 MPa) em comparação com a resistência na queima de argilas do tipo comum, mas como a Argila Composto na verdade é uma mistura de várias argilas, essa combinação permite uma ótima proporção entre elementos fundentes, formadores de vidro e modificadores o que permite uma boa resistência a verde (1,7 MPa) e uma resistência elevada após queima. Temperaturas menores, por exemplo, de 950ºC, seriam interessantes de estudar a fim de ter uma temperatura de queima mais próxima ao valor que é empregado no meio industrial para Cerâmica Vermelha.

- A lama Alunorte tem uma resistência a verde relativamente baixa (0,4 MPa), mesmo assim as peças conformadas tinham a resistência suficiente para ser manuseadas e transportadas sem perigo de quebrar facilmente. Na queima a resistência ficou relativamente boa (6,5 MPa).

- O lodo é a matéria-prima com maior resistência em verde (3,2 MPa), mas na queima fica em 1,8 MPa.

As adições de lama Alunorte na argila composto de 20% (mistura A), 50% (mistura C), 80% (mistura B) levam a uma diminuição progressiva da resistência a

verde. Quando essas mesmas proporções de argila e lama são mantidas, mas é adicionado o lodo (misturas D, E e F), o valor da resistência mecânica tende a diminuir levemente com respeito ao valor sem lodo.

Na queima a 1050ºC, a adição de 20% da lama à argila diminui o valor da resistência mecânica à flexão. Com o aumento da adição para 50% esse valor permanece quase constante, só quando o valor da adição chega aos 80% é que o valor da resistência cai novamente.

Com adição de lodo, os valores de resistência mecânica são menores se compararmos com as misturas que tem a mesma relação de argila e lama. Por exemplo, a mistura D tem uma resistência menor que a mistura A, assim como a mistura E tem menor resistência que a mistura B e a mistura F tem menor resistência que a mistura C. Um dado interessante é que a mistura A tem menor quantidade de lama que a mistura C, mas a resistência dessa última mistura é levemente maior. O que significa que a adição da lama diminui o valor da resistência até um ponto, depois com maiores adições esse valor é aumentado e finalmente adições maiores, levam novamente a uma resistência menor. Esse comportamento também é observado nas composições com lodo, embora o tratamento D tenha menores quantidades de resíduos, a resistência do tratamento F, é maior. Uma possível explicação a esse fato é que pequenas adições de lama, prejudicam a composição da argila e impedem a formação de fases de alta temperatura, com a mulita, que dão resistência ao corpo cerâmico. Aumentos maiores na quantidade de lama levariam a um aumento da quantidade de fundentes, o que favoreceria a formação de fase vítrea, isso consequentemente aumentaria a resistência mecânica do corpo. Aumentos ainda maiores na proporção de lama poderiam estar levando a uma desproporção entre os óxidos formadores de vidro e a quantidade de fundentes, como consequência não são formadas nem fases de alta temperatura como mulita nem suficiente fase vítrea, e a resistência do corpo decai. Contudo, adições só de 20% da Argila Composto na lama da Alunorte aumenta consideravelmente a resistência de 6,5 MPa a 24,3 MPa; isso deve ser devido ao fato de que a lama não tem sílica suficiente para formar nenhuma das fases responsáveis pela resistência depois da queima (seja a mulita, seja uma fase vítrea).

Os resultados da absorção e porosidade são mostrados na Figura 59 e na Figura 60, esses valores concordam com os resultados da resistência à flexão, porque as adições de lama levam a uma diminuição na resistência mecânica das misturas e um aumento na absorção e consequentemente na porosidade. Isso pode ser atribuído à decomposição de carbonatos e à desidroxilação de compostos na lama, ambos os processos geram gases que estariam criando poros e dando como resultado o as características mencionadas a cada mistura.

Novamente, a adição de lodo diminui os valores de resistência, aumentando a absorção e a porosidade, se compararmos com os tratamentos que tem a mesma relação de argila e lama. Também se compararmos o tratamento A com o tratamento C, este último tem menor absorção e porosidade aparente, confirmando o resultado da resistência à flexão. Isso também ocorre com o tratamento D e F. A lama a presenta valores de absorção e porosidade muito próximos aos limites, mas como tem boa resistência mecânica (6,5 MPa), poderia ser usada em aplicações que não precisarem de grandes esforços e onde a porosidade possa ser interessante.

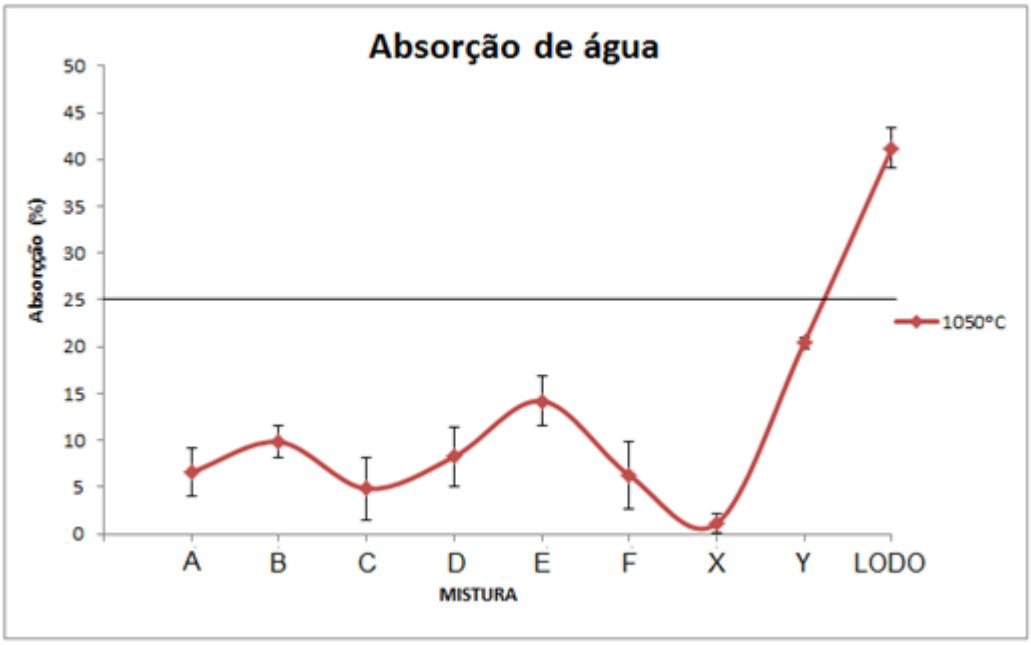

Figura 59. Resultados da absorção de água para as diferentes composições estudadas na Fase II. A linha horizontal é o valor máximo permitido para tijolos de alvenaria.

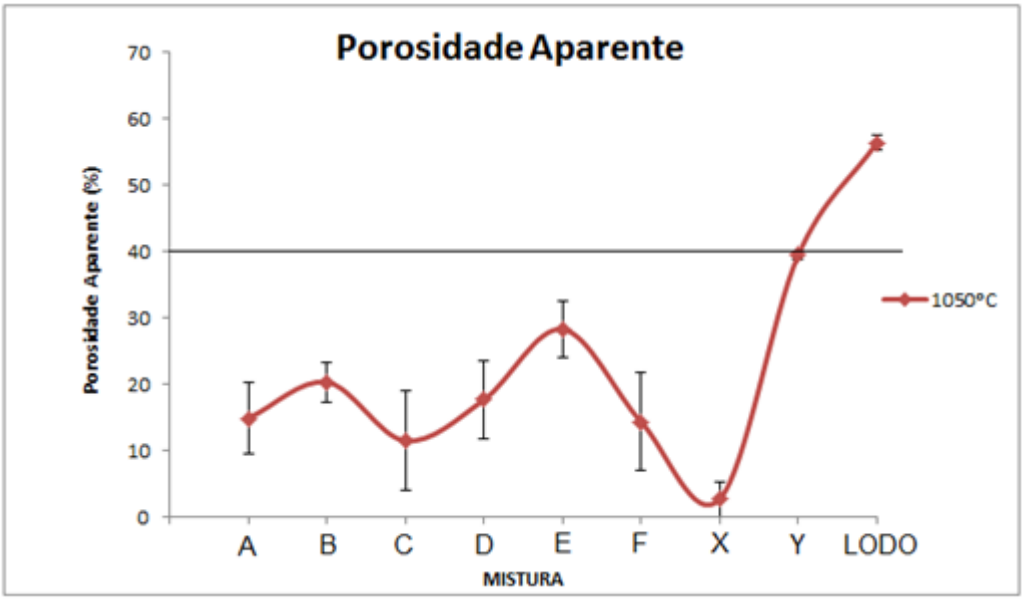

Figura 60. Resultados da porosidade aparente para as diferentes composições estudadas na Fase II. A linha horizontal é o valor máximo permitido para tijolos de alvenaria.

Os resultados da massa específica aparente são mostrados na Figura 61. O lodo e a lama são os materiais com maior porosidade e absorção de água, consequentemente adições dessas matérias-primas levaram a uma diminuição na massa especifica aparente devido à criação de poros. Como observado nas propriedades anteriores, as misturas sem lodo possuem um valor de massa específica aparente maior que suas as respectivas misturas com lodo (A com D, B com E e C com F). Também foi observado que os produtos resultantes das misturas C e F, têm melhor resistência e são materiais mais densos, que os das misturas A e D respectivamente, embora estes últimos tenham uma quantidade de menor resíduo.

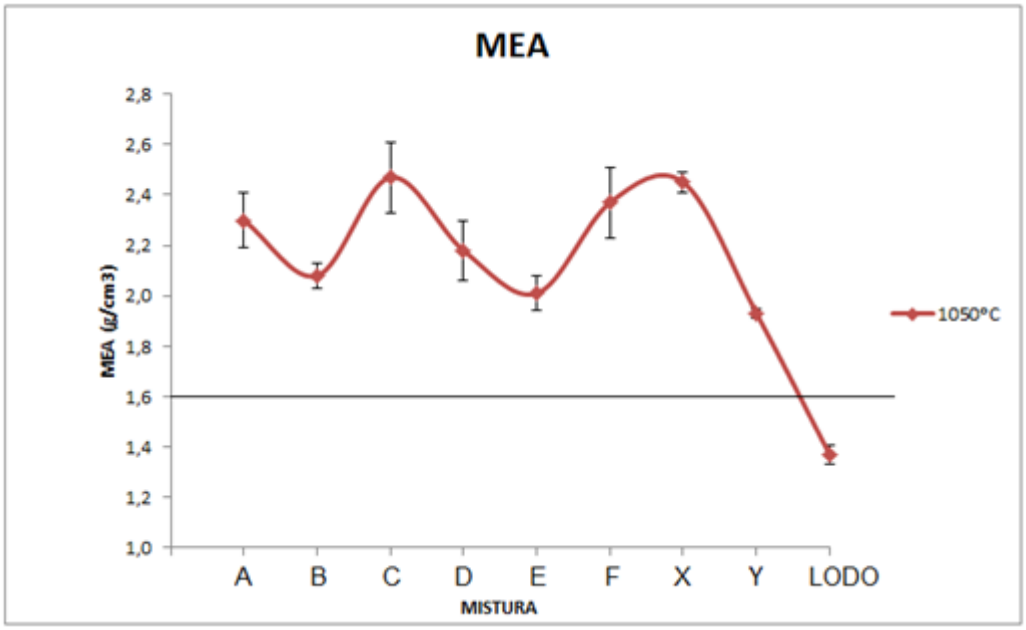

Figura 61. Resultados da massa específica aparentes, MEA, dos diferentes tratamentos, na Fase II. A linha horizontal é o valor mínimo requerido para tijolos de alvenaria.

Na Figura 62, podem ser observados os dados de retração das diferentes misturas nas diferentes temperaturas. Na secagem a maioria dos valores são próximos a 0,1%, excetuando o lodo que é de 1,2 %. Na queima a 1050ºC a argila apresenta uma contração total de 8,7% (acima do limite máximo aceitável), sendo a da lama de 7,0% e a do lodo de 15,2%. Os resultados de retração mostram o mesmo comportamento das propriedades anteriores: nas misturas com lodo esse valor aumenta levemente, mas se compararmos o tratamento A com o tratamento C, e o tratamento D com F, a diferença é considerável, assim os tratamentos que tiveram uma maior retração são aqueles mais resistentes e mais densos. Embora os corpos de prova tivessem uma retração acima do limite, é importante mencionar que não tiveram deformação piroplástica, assim conhecendo a porcentagem de contração poderiam ser modificados os processos de conformação levando em conta a contração que material sofre na queima para que finalmente o produto tenha as dimensões desejadas.

A deformação piroplástica é um desvio permanente na forma de um material. Isso pode acontecer por uma alta temperatura de queima. Esse desvio é devido ao fluxo viscoso da fase líquida que se forma durante a queima. Quanto maior a quantidade de fase líquida e menor sua viscosidade, maior a tendência de

deformação. Essa deformação é influenciada por vários fatores: agente formador da fase vítrea (maior viscosidade na fase vítrea K_2O > Na_2O > Li_2O), temperatura e tempo de permanência na queima (quanto maiores, menor a viscosidade e maior a quantidade de fase vítrea, portanto, maior será a deformação) e finalmente a porosidade a seco (quanto maior a quantidade inicial de poros, ou seja, menor a densidade aparente a seco, maior a tendência de deformação) (MILAK et al., 2007).

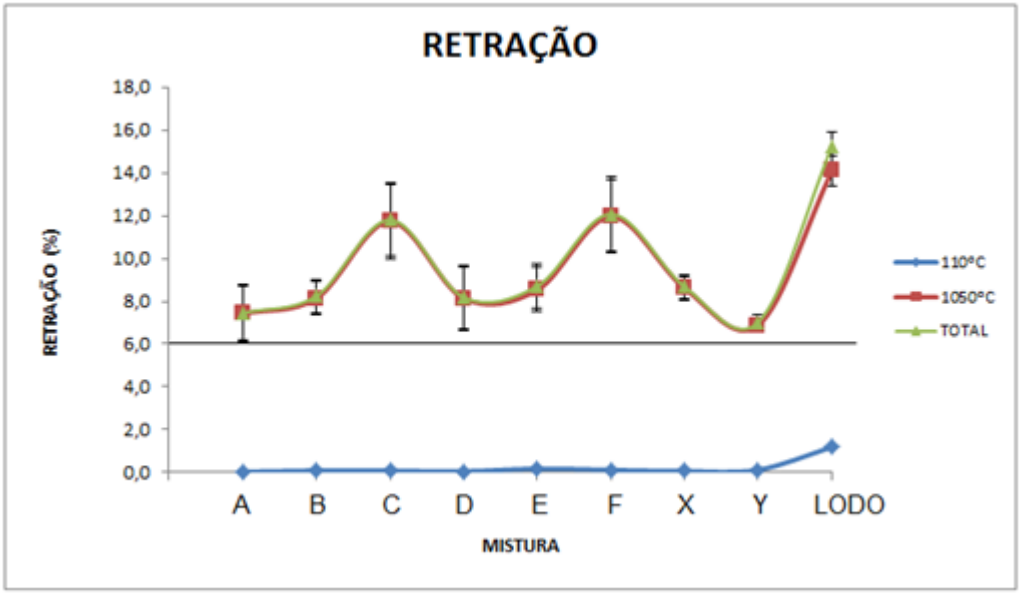

Figura 62. Resultados da retração para as diferentes composições estudadas na Fase II. A linha horizontal é o valor máximo permitido para tijolos de alvenaria.

A perda ao fogo para as diferentes misturas pode ser vista na Figura 63. Os valores para a argila, para a lama e para o lodo são 5,4%, 10,6% e 38,0%, respectivamente. Como a lama e o lodo tem valores maiores de perda ao fogo, adições dessas matérias-primas incrementam esse valor nas diferentes misturas. Esses valores correspondem a processos de desidroxilação na argila e na lama, e a processos de decomposição carbonatos na lama, além da combustão da matéria orgânica no lodo.

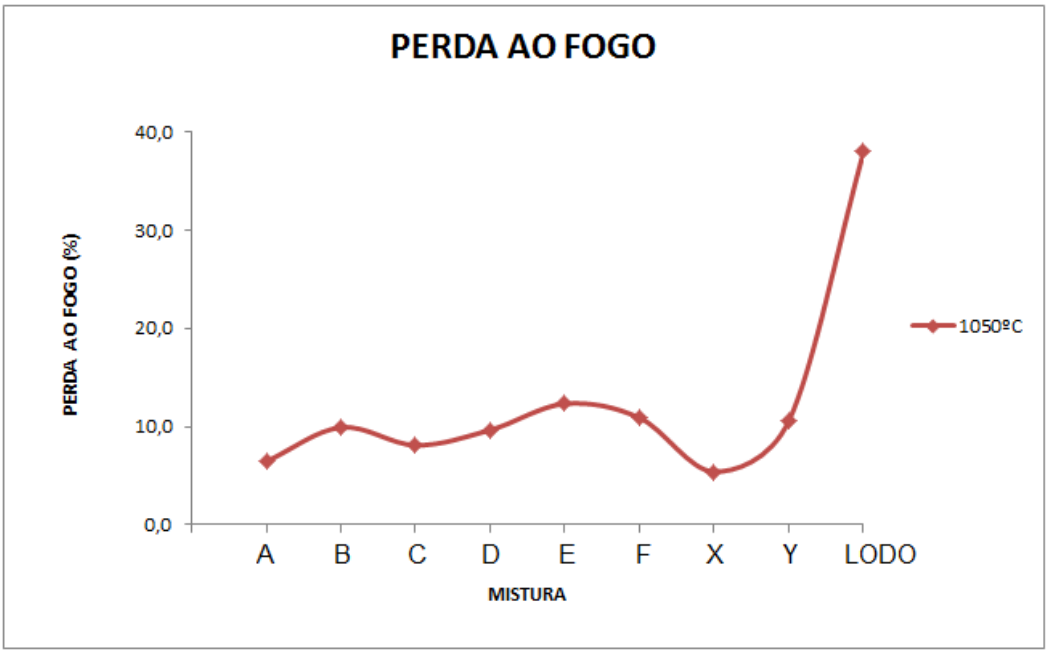

Figura 63. Resultados da perda ao fogo para as diferentes composições estudadas na Fase II

5.4.2 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM VALORES DE REFERÊNCIA

Fase I

Quanto à resistência mecânica, todos os materias obtidos a partir das diferentes misturas, excetuando o lodo, poderiam ser usados na fabricação de tijolos de alvenaria, inclusive a lama vermelha CBA I, que obteve o maior valor de resistência (7,3 MPa), superando o valor de resistência para fabricação de telhas (6,4 MPa), embora apresente um valor de absorção é levemente superior a indicado para este tipo de produtos (23%) e valor de porosidade no limite do aceitável; a maior dificuldade desse material é a resistência a verde. Todos os outros tratamentos feitos com adição da lama CBA I e lodo cumprem todas as características para ser usados como tijolos de alvenaria.

O tratamento K, feito com lama CBA II (70%), embora apresentando valores de resistência maiores que o limite inferior aceitável, tem absorção de água e porosidade aparente acima dos valores admissíveis; isso deve-se ao fato da Lama CBA II, ter valores de absorção e porosidade aparente quase iguais aos do lodo.

Comparando a adição de lama do primeiro lote (tratamento 4) e do segundo (tratamento II), podemos dizer que as duas aumentam a resistência mecânica, mas a lama do segundo lote dá um incremento maior. Adições maiores desta lama poderiam aumentar ainda mais a resistência, permitindo o uso desses materiais em outros segmentos como tijolos furados e telhas. A literatura reporta inclusões de até 50% cumprindo os parâmetros estabelecidos, mas essas adições, em nosso caso, provavelmente resultem em produtos de acabamento rústico, com manchas pretas uniformemente distribuídas. Essas informações estão baseadas no aspecto físico dos corpos de prova já queimados, aspectos que serão tratados na seção seguinte.

Fase II

Baseados nos valores de resistência à flexão, todas as misturas, excetuando o lodo, poderiam ser usadas na fabricação de telhas cerâmicas. Os corpos feitos só com lama Alunorte apresentam valores de resistência, de absorção de água e de porosidade aparente próximos aos valores requeridos. As demais misturas apresentam valores muito maiores, podendo inclusive ser comparadas com valores de revestimento cerâmicos.

Como referência, no laboratório de propriedades mecânicas da disciplina PMT-2100 (oferecida pela escola politécnica da USP na graduação no segundo ano de 2012), foi testada a resistência mecânica à flexão de dois revestimentos cerâmicos comerciais: um piso cerâmico antiácido (40,0 MPa) e um piso de cerâmica vermelha (28,5 MPa). Levando em conta esses valores podemos dizer que todas as misturas poderiam ser usadas como piso de cerâmica vermelha excetuando o tratamento E, que tem uma resistência inferior (16,3 MPa); contudo, essa mistura apresenta características interessantes, uma vez que na sua composição existe uma porcentagem muito alta de resíduos (72% lama + 10% lodo), podendo ser usada em outro tipo de matérias cerâmicos que tenham especificações mecânicas menos exigentes.

5.4.3 ASPECTO FÍSICO E COR

Fase I

As Figuras 42, 43 e 44 são imagens dos diferentes corpos de prova das matérias-primas e das misturas a diferentes temperaturas. Nas matérias-primas usadas em forma de pó, a argila apresenta uma cor creme, o lodo uma cor marrom escura e a lama CBA I uma cor vermelha não muito intensa, o segundo lote da lama (CBA II) tinha uma cor semelhante ao primeiro lote.

Os corpos da argila após queima a 950ºC ficam com uma cor entre creme e amarelo, a 1050ºC apresentam cores um pouco mais escuras. O lodo tem uma cor marrom após queima a 950ºC, essa cor fica mais escura e intensa a 1050ºC. Nessas duas temperaturas, Os corpos de prova produzidos apenas com lodo apresentavam uma porosidade macroscópica e trincas visíveis a olho nu.

A lama CBA apresentou várias diferenças do primeiro lote para o segundo, embora na forma de pó sejam muito parecidas. Na queima a 1050ºC os corpos de prova produzidos com Lama vermelha CBA I apresentam uma matriz vermelha e há aparição de muitos pontos pretos nos corpos, esses pontos pretos correspondem quase todos a uma região negra que circunda poros visíveis a olho nu. Pequenos pontos brancos estão distribuídos no corpo todo. O segundo lote também apresenta os pontos pretos, mas numa quantidade significativamente menor e a matriz vermelha tem uma cor menos intensa, como se fosse vermelho misturado com marrom, sendo também observados os pontos brancos.

Os corpos de prova produzidos após queimas 1050ºC apresentam características intermediárias entre as mencionadas acima. Adições da lama vermelha CBA I, escurecem um pouco o corpo e deixam pontos de cor marrom escuro distribuídos no corpo. Adições de lodo escurecem ainda mais os corpos, e tratamentos com lama e lodo resultam em corpos que são escuros e com pontos pretos. O tratamento 9, com queima a 1000ºC apresentou um aspecto amarelado com alguns pontos escuros distribuídos uniformemente. Os corpos feitos com a lama CBA II têm uma cor mais escura que os feitos com o primeiro lote, e os pontos pretos não são tão visíveis (o tamanho desses pontos é menor).

Fase II

As Figuras 45 e 46 mostram os diferentes corpos feitos na Fase II, Nas matérias-primas usadas em forma de pó, a Argila Composto apresenta uma cor cinza e a Lama vermelha Alunorte tem uma cor vermelha muito intensa. Os corpos da argila na queima a 1050ºC ficam com uma cor marrom escura, e parecem formar uma capa brilhante e uniforme na superfície. A lama de Alunorte, tem um aspecto físico semelhante com a Lama CBA II, tendo uma quantidade moderada de pontos pretos distribuídos no corpo todo, mas a matriz vermelha tem uma cor com intensidade maior. Essa intensidade da cor vermelha provavelmente é devida à maior quantidade de óxidos de ferro que tem a lama de Alunorte.

As misturas na queima a 1050ºC apresentam características intermediárias entre as mencionadas acima. Adições da Lama vermelha Alunorte de 20% e 50%, parecem não alterar o aspecto físico dos corpos de prova, e não são observados pontos pretos, com adições de 80% da Lama Alunorte, o corpo de prova fica levemente mais vermelho com os pontos pretos mencionados anteriormente, sendo que esses pontos são pequenos e estão distribuídos no corpo todo. Adições de lodo escurecem levemente os corpos, mas as características entre as misturas X (Argila Composto), A, D, C e F são bem semelhantes, assim como as características das misturas B e E.

5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DE WEIBULL

Esta análise estatística considera um corpo de prova com um volume **V** e com uma certa distribuição de trincas, sendo submetido a uma tensão **σ**. Vamos assumir que o volume **V** é constituído de ***n*** elementos de volume $\mathbf{V_0}$. A probabilidade de sobrevivência dos corpos de prova $\mathbf{P(V_0)}$ (ou seja, a probabilidade de que o elemento $\mathbf{V_0}$ não falhe sob a tensão **σ**) é dada por (ASKELAND; PHULÉ, 2008):

$$P(V_O) = \exp\left[-\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

E a probabilidade de falha que é o complemento, da probabilidade de sobrevivência é dada por:

$$F(V_O) = 1 - P(V_O) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

onde:

σ é a tensão aplicada;
σ_0 é a tensão característica (geralmente assumida como sendo igual à resistência média);
σ_u é a tensão abaixo da qual a probabilidade de falha é zero;
m é o módulo de Weibull, que indica a variabilidade de resistência do material;

No caso de materiais cerâmicos podemos adotar que σ_u=0, isso porque não há valor de tensão, mesmo que pequeno, no qual pode-se afirmar que o material frágil, estará estatisticamente imune à fratura. Por tanto as equações anteriores tomam a seguinte formas:

$$P(V_O) = \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

$$F(V_O) = 1 - P(V_O) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]$$

Quando **σ = σ_0** (ou seja, a tensão aplicada é igual à média aritmética dos resultados), a probabilidade de "sobrevivência" é igual a 1/e = 0,37 (= 37%). Define-se **"tensão característica de Weibull"** como a tensão na qual a probabilidade de falha é igual a 0,63 (63%).

A probabilidade de falha pode ser expressa de forma de uma linha reta:

$$\ln[\ln(1/[1-F(V_0)]] = m * [\ln(\sigma) - \ln(\sigma_0)]$$

Por meio de um gráfico com eixos Y = ln[ln(1/[1-F(V_0)]] e X = tensão de fratura (em base logarítmica), é possível obter uma linha de tendência onde a inclinação é o modulo de Weibull.

Para uma melhor visualização será mostrado o processo da análise de Weibull para a argila composto (Mistura X).

O primeiro a fazer é calcular a probabilidade de falha para cada um dos corpos de prova (i), que foram de 30 (N), com a seguinte equação:

$$\boxed{F(V_0) = \frac{i}{N+1}}$$

A variável *F(V_0)* é uma espécie de “contador” que só depende do número de corpos de prova ensaiados (N). É uma maneira de atribuir probabilidades de falhas a todos os corpos de prova, distribuindo-os na faixa de 0 a 100%. Depois é calculado ln[ln(1/[1-F(V_0)]]. Como é mostrado na Tabela 28.

Tabela 28 - Cálculo da probabilidade de falha para os corpos da mistura X

CP	$F(V_o)$	$\ln[\ln(1/[1-F(V_0)]]$
1	0,032	-3,418
2	0,065	-2,708
3	0,097	-2,285
4	0,129	-1,979
5	0,161	-1,738
6	0,194	-1,537
7	0,226	-1,363
8	0,258	-1,209
9	0,290	-1,070
10	0,323	-0,943
11	0,355	-0,825
12	0,387	-0,714
13	0,419	-0,610
14	0,452	-0,510
15	0,484	-0,413
16	0,516	-0,320
17	0,548	-0,230
18	0,581	-0,140
19	0,613	-0,052
20	0,645	0,035
21	0,677	0,123
22	0,710	0,212
23	0,742	0,303
24	0,774	0,397
25	0,806	0,496
26	0,839	0,601
27	0,871	0,717
28	0,903	0,848
29	0,935	1,008
30	0,968	1,234

Depois são organizados os valores de tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova de forma crescente, como mostrado na Tabela 29:

Tabela 29 - Resistência dos corpos de prova da Mistura X.

CP	Tensão (MPa)	CP	Tensão (MPa)
1	41,04	16	32,18
2	35,40	4	34,28
3	53,43	14	34,37
4	34,28	2	35,40
5	43,43	28	35,71
6	42,13	8	36,19
7	36,57	7	36,57
8	36,19	30	37,68
9	41,44	15	38,44
10	45,56	22	40,96
11	43,99	1	41,04
12	48,23	9	41,44
13	59,67	6	42,13
14	34,37	29	42,64
15	38,44	5	43,43
16	32,18	11	43,99
17	53,02	10	45,56
18	50,28	27	46,33
19	57,51	21	47,00
20	58,72	12	48,23
21	47,00	18	50,28
22	40,96	25	50,44
23	58,01	17	53,02
24	53,42	24	53,42
25	50,44	3	53,43
26	58,29	19	57,51
27	46,33	23	58,01
28	35,71	26	58,29
29	42,64	20	58,72
30	37,68	13	59,67

Finalmente é plotado o gráfico $\ln[\ln(1/[1-F(V_0)]]$ Vs tensão na fratura (organizados de forma crescente) dando como resultado o gráfico apresentado na Figura 64. Com a linha de tendência pode ser lida a tensão característica (quando $\ln[\ln(1/[1-F(V_0)]] = 0$) e o módulo de Weibull.

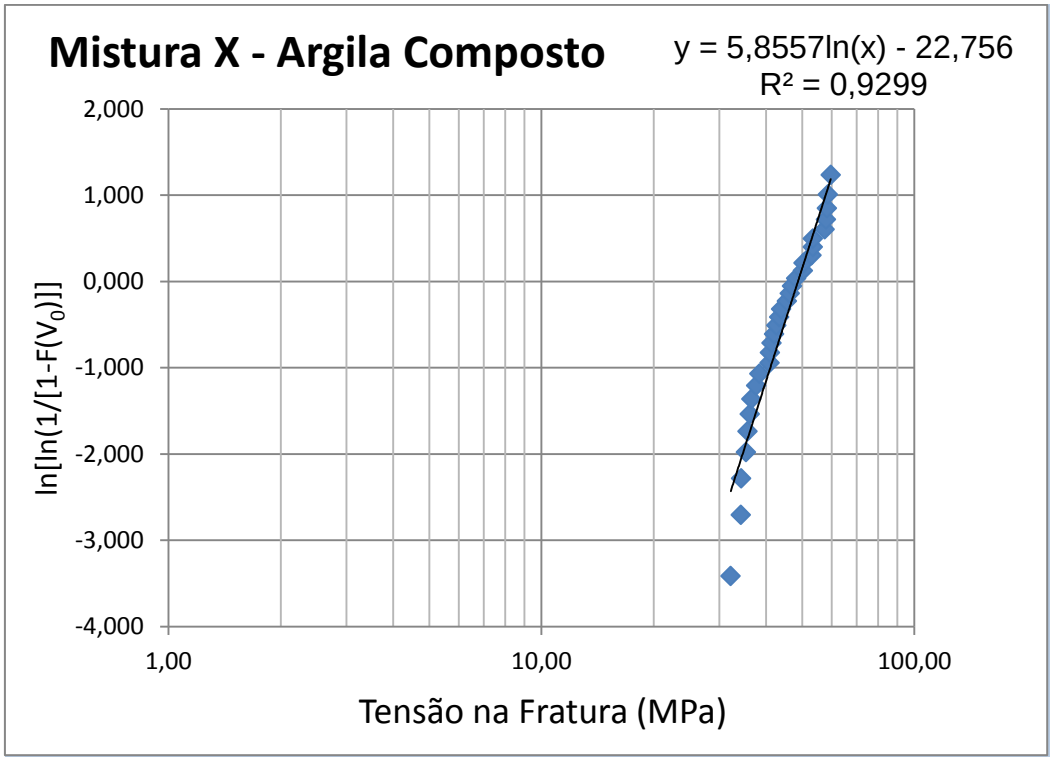

Figura 64. Gráfico da estatística de Weibull da Mistura X

Esse mesmo procedimento foi feito para todos os tratamentos e para todas as misturas nas diferentes temperaturas de queima e os resultados estão apresentados de forma resumida na Tabela 30 e Tabela 31, para as diferentes fases do trabalho :

Tabela 30 - Módulo de Weibull e tensão característica dos tratamentos estudados na Fase I

Tratamento	Módulo de Weibull	Tensão característica (MPa)
2	3,5	3,7
4	4,1	3,9
6	6,0	3,0
8	9,1	3,3
9	7,5	2,6
K	4,5	3,4
II	8,7	4,4

Da Tabela 30 podemos fazer algumas observasões, como já tinha sido visto Nos valores médios de resistência mecânica à flexão, a adição de lama CBA I (tratamento 4) aumenta a resistência, a adição do lodo (tratamento 6) diminui esse

valor respeito ao valor da argila só (tratamento 2), já os corpos com lama e lodo (tratamento 8) um valor intermédiario, sendo esse valor menor que o valor da argila só (a média na medida de resistência esse valor foi maior). O interessante é que o módulo de Weibull apresenta uma boa relação com o desvio padrão dos tratamentos, para os maiores devios o módulo de Weibull é menor. Isso está dizendo algo muito importante e é que a adição de lodo ou de lama fazem com que a resistência tenha menos variança, ou seja, mesmo o valor de resistência sendo menor, ele é mais confíavel. Para o tratamento 9 que teve uma temperatura de queima menor (1000ºC), a resistência é menor, mas o módulo de Weibull, continua mais alto, indicando novamente que a adição dos resíduos favorece à confiabilidade do resultado. Nos tratamentos feitos com a lama CBA II, o tratamento K, que tem adição de 70% de lama e 5% de lodo, apresenta uma resistência de 3,4 MPa, valor por acima do limite mínimo, e também tem um modulo de Weibull aceitável (se considerarmos que para tijolos e telhas esse valor está abaixo de 3,0 e para cerâmicas com maior contole das matérias-primas e do procesamento esse valor está na faixa de 5-10). Em relação aos tratamentos 4 e II (têm a mesma proporção argila-lama, só variam no lote da lama), os resultados são iguais aos da resistência: adições da Lama CBA II, aumenta mais a resistência e com uma variabilidade menor dos resultados, refletido num desvio padrão menor e maior módulo de Weibull.

Na Tabela 31, podem ser conferidos os mesmos resultados que foram encontrados na medição da resistência mecânica. Adição de 20% de lama Alunorte diminui o valor da resistência com respeito ao valor da Argila Composto, uma adição de 50% de lama aumenta um pouco a resistência em relação à mistura com adição de 20% e a adição de 80% leva a resistência para os menores valores. Os valores de desvio padrão, das misturas A e C foram maiores que para a mistura B, tendo concordância com os módulos de Weibull, assim a mistura B tem o maior módulo de Weibull, sendo esse resultado mais confíavel, em relação ao resultado das misturas A e C, que tem praticamente o mesmo módulo de Weibull.

As misturas que têm lodo, diminuem um pouco a tensão característica, como também foi observado no ensaio de resistência, em relção à mistura de semelhante proporção argila-lama sem lodo (A e D, B e E, D e F) e o mesmo comportamento das misturas anteriores foi encontrado, adição de 18% de lama e 10% do lodo diminui a resistência, adição de 45% de lama e 10% aumento um pouco o valor

respeito à mistura anterior, e adição de 72% de lama e 10% de lodo dá os valores menores de resistência. Todos os módulos de Weibull foram menores que o módulo da Argila Composto, excetuando a mistura B, que tem um módulo maior, probavelmente pelo fato de ter 80% de lama e os corpos de prova feitos só com lama apresentam um módulo de Weibull maior do que o apresentado pela argila. Finalmente poderia se dizer que nos casos estudados na presente Dissertação, se a adição de resíduos não melhora a confiabilidade dos resultados (excetuando a mistura B que pelo alto módulo do resíduo e pela quantidade usada, dá um valor mais confíavel da resistência à flexão) também não degrada de forma muito importante a confiabilidade dos materiais prodizidos.

Os corpos de prova feitos só com Lama Alunorte apresentam uma resistência maior da requerida para a fabricação de telhas e a confiabilidade do resultado alta, sendo assim uma opção atraente para um produto comercial

Tabela 31 - Módulo de Weibull e tensão característica das misturas estudadas na Fase II.

Mistura	Módulo de Weibull	Tensão característica (MPa)
A	4,8	35,6
B	6,7	26,4
C	4,7	38,3
D	4,9	26,0
E	5,2	18,2
F	4,4	33,8
X	5,9	48,2
Y	8,1	6,7

6. CONCLUSÕES

- Em relação às propriedades mecânicas (resistência à flexão) após queima:
  - Adições de lodo diminuem a resistência à flexão para as misturas estudadas na Fase I e na Fase II. Esse fato deve-se à geração de poros provenientes da combustão da matéria orgânica.
  - Em relação à lama vermelha, a resistência mecânica encontrada foi muito boa para os corpos de prova feitos só com a Lama CBA I, esse resultado é verificado com o aumento da resistência dos corpos com adições de lama em relação aos corpos feitos só com argila. A dificuldade é na conformação da lama devido à fragilidade das peças com o manuseio. A Lama vermelha CBA II aumentou ainda mais a resistência mecânica em relação à lama CBA I. Já a Lama vermelha Alunorte diminui os valores de resistência mecânica, sendo esse comportamento mais marcado para as menores e as maiores adições estudadas no presente trabalho.

- As propriedades como massa especifica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA), estão correlacionadas entre elas, maiores massas específicas aparentes indicam corpos compactos, sem muita porosidade ou com fechamento dos poros devido à formação de fase vítrea, tendo, por tanto, pouca absorção de água. Os corpos com adição de lodo diminuíram o valor de MEA, com referencia aos corpos feitos com argila só, esse fato se deve à combustão da matéria orgânica presente no lodo, o que gera poros no corpo de prova e consequentemente aumenta a absorção de água, embora a resistência mecânica seja diminuída, os produtos porosos poderiam ter uma aplicação diferente, como por exemplo materiais isolantes. No caso da lama vermelha CBA, o aumento do valor de MEA, provavelmente aconteceu pela adição de ferro, elemento que serve como fundente e que pode ajudar à formação de fase vítrea, diminuindo os valores de porosidade e absorção de água. No caso da Lama vermelha Alunorte, a diminuição do valor de MEA em comparação à Argila Composto (que tem uma porosidade muito baixa) provavelmente aconteceu pela decomposição de carbonatos o que gera poros.

- Os resultados de contração linear, foram em parte contrários aos esperados na Fase I, já que baseados nas hipóteses anteriores e em que a contração de corpos de provas feitos só com lodo é a maior, adições de lodo tenderiam a aumentar consideravelmente esse valor, mas esse comportamento só foi observado para os corpos contendo lama e lodo (T8). Esse efeito provavelmente aconteceu devido à geração de gases que poderiam evitar ou contrabalançar a contração do corpo de prova, diminuindo esses valores. A lama de modo geral aumenta levemente o valor da retração. Na Fase II, adições de lama vermelha Alunorte de 20% e 80% não muda consideravelmente o valor de contração em relacao à contração dos corpos feitos só com a argila composto, mas adições de 50% e 45% aumenta consideravelmente o valor da contração.

- A perda ao fogo foi maior no lodo e nas lamas que a perda ao fogo nas diferentes argilas. Adições de lama e de lodo aumentaram consequentemente a perda ao fogo dos corpos de prova das diferentes misturas. A maior perda ao fogo é a perda do lodo, isso se deve ao fato do lodo estar composto de muita matéria orgânica, que na hora da queima entra em combustão. A lama apresentou uma perda ao fogo um pouco maior do que a argila, isso poderia dever-se a processos mais intensos de desidroxilação e decomposição de carbonatos. O uso de cinza de lodo poderia aumentar a resistência mecânica e a massa especifica aparente, diminuindo a absorção de água e a porosidade. Essas indicações são coerentes, com a hipótese da queima da matéria orgânica, quando são empregados lodos não calcinados, que gera poros e tem influencia nas propriedades do material.

- Os resultados da análise estatística de Weibull têm concordância com os resultados encontrados na medida da resistência à flexão. Assim as misturas com os maiores valores de resistência à flexão, têm uma tensão carcterística maior. E os resultados com maior desvio padrão, possuem um módulo de Weibull menor, indicando uma menor confiabilidade do resultado. Na Fase I, a adição de resíduos embora diminua o valor da resistância à flexão, aumenta o módulo de Weibull, sendo mais confiável o resultado das misturas com adição de resíduos. Na Fase

II, a adição de resíduos diminui levemente o módulo de Weibull, mas esses resultados continuam sendo aceitáveis para produtos de cerâmica vermelha.

- Se o lodo ou a lama tiverem elementos fundentes (Na, K, Ca, Mg e Fe) na sua composição, poderiam compensar o fato de diminuir a resistência mecânica pela criação de poros (por combustão da matéria orgânica, desidroxilação ou decomposição de carbonatos) e auxiliar à formação de uma fase vítrea com os elementos que podem cumprir essa função (óxidos de Si, Al e P).

- Finalmente, de acordo com os resultados encontrados no presente trabalho, seria interessante avaliar as misturas que deram melhores resultados numa escala semi-industrial. Por exemplo, na primeira fase do trabalho a mistura K poderia ser usada na fabricação de tijolos de alvenaria. Da segunda fase do trabalho, a mistura E ou B poderiam ser usadas em aplicações que precisarem de isolamento e que o aspecto não seja importante devido a que o material estaria recoberto com uma camada de outro material, por exemplo argamassa. Se o aspecto for importante, tanto a mistura C, quanto a mistura F, apresentam boas características como materiais para acabamento, além disso a mistura F tem uma quantidade maior de resíduo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. L. M. Tratamento de água e esgoto. Um mercado promissor para uma questão ambiental. **Revista especializada em tratamento de água & efluentes (TAE).** Ed, 01. n, 01. p 8 - 12, 2011.

ALBERO, J. L. A.; PORCAR, V. B.; FUENTES, A. B.; NAVARRO, J. E. E.; BENLLOCH, A. E.; MEDALL, F. N. **Defectos de fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. Instituto de Tecnología Cerámica, Valencia, España, 170 p. 1991.

ANDREOLI, C. V. (Coord). **Resíduos sólidos do saneamento: reciclagem e disposição final.** Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001. 282 p.

____.; PEGORINI, E. S.; FERNNDES, F. **Disposição do lodo no solo**. In ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap 8.

____.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v.

ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAITE, S. J.; CONCEIÇÃO, F. T.; JESUS, C. P. C.; KIYOHARA, P. K.; COELHO, A. C. V.; FROST, R. L. Red mud from Brazil: Thermal behavior and physical properties. **Industrial & Engineering Chemistry Reseach**, v. 51, n. 2, p. 775 – 779, 2012.

____.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. In: 3rd International Workshop on Advances in Cleaner Production. “CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD”. São Paulo, 2011, 10 p.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais** – Tradução da 4ª edição americana, São Paulo, Cengage Learning, 2008, páginas 190-196.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). **Informações a respeito do alumínio e a obtenção do alumínio primário**. Disponível em: < http:// www.abal.org.br/index.asp >. Acesso em: 19 de março. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILERIRA DE CERÂMICA (ABC). **Informações técnicas**. Disponível em: < http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4>. Acesso em: 10 de março. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9648:** Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1986a. 5p.

____. **NBR 9649:** Projeto de redes coletoras de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1986b.7p.

____. **NBR 13894:** Tratamento no solo (landfarming). Rio de Janeiro, 1997. 10p.

____. **NBR 10004:** Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004a. 71p.

____. **NBR 10005:** Lixiviação de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro, 2004b. 16p.

____. **NBR 10006:** Solubilização de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro, 2004c. 3p.

____. **NBR 10007:** Amostragem de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro, 2004d. 21p.

BINGHAM, P. A.; HAND R. J. Vitrification of toxic wastes: a brief review. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, n. 1, p 21 – 31, 2006.

BOURCIER, G. F. **Enviromental and toxicological effects**. In: TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. (ed). **Handbook of aluminum.** New York, Basel: MARCEL DEKKER, INK. 2003, v. 2, cap. 18.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resolução N. 375, de 29 de agosto de 2006. 32p.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, p. 448, 2007.

CASTRO, F.; VILARINHO, C.; SOARES, D. **Gestão de Resíduos Industriais por Incorporação em Materiais para Construção Civil**. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES, Quito, 2004 – "IBEROMET : VIII Congresso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales : actas". [S.l.:s.n.], 2004. 8 p.

____. **Valorização de resíduos industriais não perigosos na fileira de produção de materiais cerâmicos.** In: CONGRESSO IBÉRICO DE RESIDUOS, 3, Madrid, 2007- "Congresso Ibérico de Resíduos". Madrid: Instituto para la Sostenibilidad de Recursos, 2007, p.1-7.

CEOLATO, L. C. **Analise da resolução CONAMA 375/2006 e outras normas internacionais na segurança da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**. 2011. 58 p. Monografia (Especialização em engenharia de segurança do trabalho) – Escola politécnica, Universidade de são Paulo, São Paulo, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO Ambiental (CETESBE). **Norma técnica P4.230:** Aplicação de lodos sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas - critérios para projeto e operação: manual técnico, 1999. 33p.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490 - 498, 2002.

CORROCHANO, B. G.; AZCÁRATE, J. A.; RODAS, M. Production of lightweight aggregates from mining and industrial wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2801 – 2812, 2009.

DAMIANI, J. C.; PEREZ F.; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 12 – 16, 2001.

DIAZ, C. B.; BARRERA, G. M.; GENCEL, O.; MARTÍNEZ, L. A. B.; BROSTOW, W. Processed wastewater sludge for improvement of mechanical properties of concretes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 108– 115, 2011.

DUARTE, A. C. L. Incorporação **de lodo de esgoto na massa cerâmica para a fabricação de tijolos maciços: uma alternativa para a disposição final do resíduo.** 2008. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

ELOSEGI, A.; SABATER, S. (Ed). **Conceptos y técnicas em ecología fluvial**. Lisboa: Rubes, 2009. p 82. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=OfOUggC20_UC&pg=PA81&dq=escala+de+wentworth&hl=es419&sa=X&ei=UEb7T_OkDIja0QHnpO3XBg&redir_esc=y#v=onepage&q=escala%20de%20wentworth&f=false >. Acesso em: 19 de março. 2012.

FEIGL, V.; ANTON, A.; UZIGNER, N.; GRUIZ, K. Red Mud as a Chemical Stabilizer for Soil Contaminated with Toxic Metals. **WATER, AIR, & SOIL POLLUTION**, v. 223, n. 3, p. 1237–1247, 2012.

FERNANDES, F.; LOPES, D. D.; ANDREOLI, C. V.; SILVA, S. M. C. P. **Avaliação de alternativas e gerenciamento do lodo na ETE**. In ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap 7.

GÁLVEZ, A.; CONESA, J. A.; GULLÓN, I. M.; FONT, R. Interaction between pollutants produced in sewage sludge combustion and cement raw material. **Chemosphere**, v. 69, p. 387 – 394, 2007.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro: UERJ, [2011?]. 81 p. apostila de tratamento de efluentes industriais. Disponível em: <http://www.cepuerj.uerj.br/insc_online/itáguai_2011/edital/superior/biologo/Apostila%20-%20Tratamento%20de%20efluentes%20industriais.pdf>. Acesso em: 19 de julho. 2012.

GONZÁLEZ, A.; MORENO, N.; NAVIA, R.; QUEROL, X. Development of a non-conventional sorbent from fly ash and its potential use in acid wastewater neutralization and heavy metal removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 896 – 905, 2011.

HABASHI, F. **Extractive Metallurgy of Aluminum**. In: TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. (ed). **Handbook of aluminum.** New York, Basel: MARCEL DEKKER, INK. 2003, v. 2, cap. 1.

HABER, R. A.; SMITH, P. A. **Overview of traditional ceramics**. In: SCHNEIDER, S. J. (ed). **Engineered Materials Handbook**, **Vol. 4: Ceramics and Glasses**, ASM International, 1217 p. 1991.

ISCHIA, M.; MASCHIO, R. D.; GRIGIANTE, M.; BARATIERI, M. Clay–sewage sludge co-pyrolysis. A TG–MS and Py–GC study on potential advantages afforded by the presence of clay in the pyrolysis of wastewater sewage sludge. **Waste Management**, v. 31, p. 71 – 77, 2011.

JIANFENG, W.U. Preparation and Reaction Mechanism of Red Mud based Ceramic Simple Bricks. **Journal of wuhan university of technology**--materials science edition, v. 25, n. 6 , p. 1001-1005, (2010).

JIANG, D.; NI, G. Treatment and Disposal of Municipal Sewage Sludge and It's Resources Utilization as Construction Material**. Advanced Materials Research**, v. 194-196, p. 2061-2064, 2011.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4. ed. Rio de janeiro: [s.n.], 2005. 932 p.

JUNIOR, M. C.; BOSCHI, A. O.; MOTTA, J. F. M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 7-18, 2010a.

____.; TANNO, L. C.; MOTTA, J. F. M.; RUIZ, M. S.; COELHO, J. M. Panorama da Indústria Cerâmica de Sanitários no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 5 - 6, p. 12-18, 2010b.

LAM, C. H. K.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. Utilization of Incineration Waste Ash Residues in Portland Cement Clinker. **Chemical Engineering Transactions**, v. 21, p. 757 – 762, 2010.

LARA, A. I.; ANDREOLI, C.V.; PEGORINI, E.S. **Avaliação dos impactos ambientais e monitoramento da disposição final do lodo**. In ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap 11.

LEDERER, J.; RECHBERGER, H. Comparative goal-oriented assessment of conventional and alternative sewage sludge treatment options. **Waste Management**, v. 30, p. 1043 – 1056, 2010.

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

LIEW, A. G.; IDRIS, A.; SAMAD, A. A.; WONG, C. H. K.; JAAFAR, M. S.; BAKI, A. M. Reusability of sewage sludge in clay bricks. **Journal of Materials Cycles and Waste Management**, v. 1, n. 1, p. 41 – 47, 2004.

LIMA, A. D. **Análise da adição de resíduo oriundo do tratamento de esgotos em massa cerâmica utilizada para fabricação de telhas**. 2009. 106 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

LUDUVICE, M.; FERNANDES, F. **Principais tipos de transformação e descarte do lodo**. In ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap 9.

MACÊDO, A. N.; COSTA, D. H. P.; TRINDADE, S. R. S.; SOUZA, J. A. S.; CARNEIRO, R. J. F. M. Comportamento de blocos cerâmicos estruturais produzidos a partir da mistura de lama vermelha e argila. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 11, n. 4, p. 25-36, 2011.

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

MERINO, I.; ARÉVALO, L. F.; ROMERO, F. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. **Waste Management**, v. 25, p. 1046 – 1054, 2005.

MILAK, A. V.; RODRIGUES, E. P.; RICARDO, E. T.; TERTULIANO, L. A.; JACINTO, R. P.; GASTALDON, R. S., TASSI, R.; CARGNIN, M.; MODESTO, C. O.; JUNIOR, A. N. Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 6, p. 17-21, 2007.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORAIS, L. C. **Sintered Sewage Sludge As Support Material Used In Drinking Water Filtration**. In; 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL BIOTECHNOLOGY, IBIC 2010. Padua, Itália. Disponível em: <http://www.aidic.it/ibic2010/webpapers/41Morais.pdf>. Acesso em 28/06/2012.

NETTO, J. M. A.; BOTELHO, M. H. C. **Manual de saneamento de cidades e edificações**. São Paulo: PINI, 1991. 229 p.

OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; PIZETE, J., CASAGRANDE, M. Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. **Cerâmica e informação**, n. 10, p. 57 – 65, 2000.

OLIVEIRA, M. T. G. **Evolução mineralógica da alteração laterítica em rochas vulcânicas básicas na borda sudeste da bacia do Paraná (Rio Grande do Sul e Santa Catarina)**. 1995. 248 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+} e Cd^{2+}, em solução**. 2000. 176 p. Tese (doutorado), Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, IPEN. São Paulo, 2000.

OUYANG, J.; CHEN K.; HE, S. Municipal sewage sludge used as reclaiming material for abandoned mine land. **Multimedia Technology (ICMT), 2010 International Conference on**, v. 1, p. 1 – 4, 2010.

PENGCHENG, G.; XIMBAO, T.; YANAN, T.; YINGXU, C. Application of sewage sludge compost on highway embankments. **Waste Management**, v. 28, p. 1630–1636, 2008.

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

RAWLINGS, R. D.; WU J. P.; BOCCACCINI, A. R. Glass-ceramics: Their production from wastes — A Review. **Journal of Materials Science**, v 41, p 733–761, 2006.

REIJNDERS, L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 43, p. 313–336, 2005.

ROMERO, M.; RINCÓN J. M. El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos. **Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio**, v. 39, n. 1, p. 155-163, 2000.

ROVIRA, J.; MARI, M.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L. Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: Risk assessment for the population living in the neighborhood. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5372–5380, 2010.

SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Manual de utilização do SABESFÉRTIL**. Franca: SABESP, 2004. 13 p. Manual técnico.

____. **Estação de tratamento de esgoto de Franca**. Franca: SABESP, [entre 2006 e 2012]. Panfleto com o funcionamento da planta e alguns parâmetros do processo.

____. **Informações a respeito da SABESP, saneamento e meio ambiente**. Disponível em: < http://site.sabesp.com.br/site/interna/subHome.aspx?secaoId=29>. Acesso em: 19 de março. 2012.

SANS, A. N. **Eliminación de compuestos causantes de olores mediante adsorbentes/catalizadores obtenidos a partir de lodos de depuradora**. 2006. 309p. Tese (doutotado), Universidade de Gerona, Gerona, 2006.

SANTOS, A. D. **Estudo da possibilidade de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da região metropolitana de São Paulo**. 2003. 265p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SANTOS, A. D.; JOHN, V. M. **Reciclagem do lodo de esgoto da região metropolitana de São Paulo – RMSP**. São Paulo: EPUSP, 2007. 19 p. – (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil; BT/PCC/470).

SILVA, A. G. **Estudo da utilização de lodos de estações de tratamento de esgotos da região metropolitana de São Paulo na fabricação de produtos de cerâmica vermelha.** 2004. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Escola politécnica, Universidade de são Paulo, São Paulo, 2004.

SILVA, A. R.; SOUZA, I. G.; COSTA, A. C. S. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 2, p. 329 – 337, 2010.

SILVA, E. B. F; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. D. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 322 – 338, 2007.

SILVA, S. M.; et al. **Principais contaminantes do lodo**. In. ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG;/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap. 3.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water research**, v. 4 3, p. 2569 - 2594, 2009.

SGLAVO, V. M.; CAMPOSTRINI, R.; MAURINA, S.; CARTURAN, G.; MONAGHEDDU, M.; BUFRONI, G.; COCCO, G. Bauxite `red mud' in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 235 – 244, 2000.

SOUZA, J. A. S. **Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil**. 2010. 154 p. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, Belem, 2010.

SOUZA, K. C. **Estudo da lama vermelha ativada por tratamento químico e térmico como meio adsorvedor de corantes têxteis. 2012.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2012.

SOUZA SANTOS. P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 3 v.

SPERLING, M. V. **Introdução ao à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 1 v. In ANDREOLI, C.V.; SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v.

____. **Lodos ativados**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2002. 4 v. In ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v.

____.; GONÇALVES R. F. **Lodo de esgotos: características e produção**. In ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap 2.

SVERDLIN, A. **Introduction to Aluminum**. In: TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. (ed). **Handbook of aluminum.** New York, Basel: MARCEL DEKKER, INK. 2003, v. 1, cap. 1.

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.

____.; SANTOS G. T. A.; SOUZA, A. E.; ALÉSSIO, P.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 561 – 565, 2011.

TELOEKEN, A. C.; VILLANOVA, D. L.; BASEGIO, T. M.; BERGMANN, C. P. Utilização de Lodo Galvânico como Matéria-prima em Cerâmica Vermelha e Caracterização dos Corpos Cerâmicos Obtidos quanto a Propriedades Tecnológicas e a Imobilização de Metais. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 2, p. 14 – 19, 2011.

TOMAZ, P. **Rede de esgoto**. São Paulo: navegar editora, 2011. 256 p.

VALLES, M. G.; ALY, M. H.; FADALY, E. E.; HAFEZ, H. S.; NOGUÉS, J.; MARTINEZ, S. Materiales vitrocerámicos a partir de lodos procedentes de una estación de depuración de águas residuales urbanas (en la Ciudad de El-Sadat, Egipto). **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, n. 5, p. 261- 266, 2011.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E. Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 570 – 581, 2011.

VELHO, P. L. T.; BERNARDIN, A. D. Reaproveitamento de Lodo de ETE para Produção Industrial de Engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 2, p. 20 – 23, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, p. 881 – 905, 2009

VILLAREJO, L. P. et al. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 656–665, 2012.

VILLORA, J. M. CALLEJAS P., BARBA M. F. Influencia del procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en águas industriales. **Boletín de la Sociedad española de cerámica y vidrio** v, 43, n., p. 75 – 79, 2004.

WANG, S.; ANG, H.M, TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, v. 72, p. 1621 – 1635, 2008.

WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION (WAO). **Informações a respeito da bauxita e da produção de alumina.** Disponível em: < http://bauxite.world-aluminium.org >. Acesso em: 26 de março, 2012.

YEN,C. L.; TSENG D. H.; LIN, T. T. Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. **Chemosphere**, v. 84, p. 220 – 226, 2011.

APÊNDICE A – Resultados da queima a 950ºC na Fase I

Os resultados da resistência mecânica à flexão na queima a 950ºC para a Fase I, foram inesperados, já que nenhum dos tratamento supero o limite para fabricação de blocos cerâmicos, nem mesmo a argila só. Trabalhos não publicados no LMPSol – USP, com essa mesma argila mostraram valores superiores ao encontrado nessa temperatura de queima. Por essa razão, mediu-se a temperatura do forno com ajuda de um termopar, a temperatura marcada pelo termopar foi de aproximadamente 50ºC menor ao marcado no painel do forno. Então foi feita outra queima em outro forno do departamento de metalurgia e materiais da USP, com 5 amostras e a resistência média foi de 2,4 MPa, esse resultado estava de acordo com resultados de trabalhos anteriores no LMPSol – USP.

Todos os resultados apresentados na Tabela 32 foram os resultados obtidos com a temperatura deficiente do forno empregado.

Tabela 32 - Resultados de propriedades cerâmicas a 950ºC das diferentes formulações utilizando a Argila Marrom, a Lama vermelha CBA I e o Lodo de esgoto

TRATAMENTO		1 (Argila M. 100%)		3 (Argila M. 90% e lama CBA I 10%)		5 (Argila M. 90% e lodo 10%)		7 (Argila M. 80%, lama CBA I 10% e lodo 10%)		10 (lama CBA I 100%)		11 (lodo 100%)	
PROPRIEDADES		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
950ºC	PF (%)	7,45	0,52	7,35	0,32	9,81	0,36	10,2	0,53	13,6	0,77	37,2	0,32
	RLQ (%)	0,44	0,24	0,34	0,3	0,34	0,19	0,55	0,33	0,59	0,26	11,0	1,12
	RLT (%)	0,69	0,22	0,55	0,31	0,63	0,19	0,8	0,34	0,71	0,27	12,2	1,13
	AA (%)	24,0	1,02	21,2	0,6	25,7	0,37	25,8	0,56	20,7	0,56	48,1	2,47
	PA (%)	39,5	1,22	37,3	0,76	41,1	0,55	41,6	0,78	35,1	0,53	59,9	1,13
	MEA (g/cm^3)	1,65	0,02	1,73	0,02	1,6	0,01	1,62	0,02	1,71	0,02	1,25	0,04
	MEAS (g/cm^3)	2,72	0,04	2,76	0,02	2,71	0,03	2,77	0,04	2,63	0,03	3,11	0,02
	MRF (MPa)	1,04	0,34	1,52	0,41	1,16	0,26	1,29	0,31	3,97	0,18	1,09	0,19