UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos Derivados do Processamento dos Resíduos de Estação de Tratamento de Água

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VANESSA MATTOS PIRES COUTO

RIO DE JANEIRO
2011

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DERIVADOS DO PROCESSAMENTO DOS RESÍDUOS DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

VANESSA MATTOS PIRES COUTO

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

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos,D.Sc.
Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

Rio de Janeiro
Dezembro/2011

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DERIVADOS DO PROCESSAMENTO DOS RESÍDUOS DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Vanessa Mattos Pires Couto

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

Rio de Janeiro, 08 de dezembro de 2011.

_____

Profª. Juacyara C. Campos, D.Sc. - Escola de Química/ UFRJ (Orientadora)

_____

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

_____

André Lermontov, D.Sc. - Grupo Águas do Brasil

_____

Profª. Ana Catarina Jorge Evangelista, D.Sc., Escola Politécnica/ UFRJ

_____

Profª Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc., Escola de Química/ UFRJ

Rio de Janeiro
Dezembro / 2011

C871d Couto, Vanessa Mattos Pires.

Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos derivados do processamento dos resíduos de estação de tratamento de água / Vanessa Mattos Pires Couto. - Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2011.

xiv, 113 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio do Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

1. Estação de Tratamento de água. 2. Resíduo de ETA. 3. Material cerâmico 4. Matrizes cimentícias - Teses. I. Campos, Juacyara C. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, DPI. III. Título.

CDD: 620.14

Dedico este trabalho, primeiramente, a DEUS, razão da minha existência. Ao meu esposo, Alysson Couto, pelo apoio e incentivo em todos os momentos. Aos meus pais Marise Mattos Pires e Messias Domingos Pires pela educação, formação e amor que sempre me disponibilizaram.

AGRADECIMENTOS

À professora Juacyara Carbonelli Campos por toda orientação e apoio dado desde o primeiro instante desta jornada.

À professora Valéria Almeida Castro, pela orientação, ensinamentos e atenção.

Ao Grupo águas do Brasil, em especial ao Sr. Alberto Costa e ao Sr. André Lermontov, que disponibilizou o lodo.

Ao professor Jo Dweck pelos esclarecimentos prestados.

À professora Mariana de Mattos Vieira Mello Souza por disponibilizar o aparelho de Raios X e também pela realização das análises térmicas.

À Técnica Ana Paula Duarte do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais/UFRJ pelas análises de infravermelho.

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

RESUMO

Couto, Vanessa Mattos Pires. **Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos derivados do Processamento dos Resíduos de Estação de Tratamento de Água**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Uma crescente preocupação com o meio ambiente tem levado as estações de tratamento de água (ETA) a pensarem em alternativas para destinação do lodo gerado no tratamento. A questão da preservação não admite o uso de métodos inadequados e insustentáveis de disposição, impondo a procura por alternativas que pouco interfiram com o meio ambiente.

É necessário conhecer as ETA, bem como sua operação visando à minimização ou redução dos impactos ambientais causado pelo lançamento desses rejeitos, através do aproveitamento dos resíduos de ETA em outras atividades. Esse trabalho tem como principal objetivo mostrar algumas propostas de aproveitamento de lodos gerados em ETA, enfocando sua incorporação na fabricação de materiais cerâmicos e cimentícios.

A utilização do lodo de ETA na fabricação de materiais cerâmicos mostrou-se possível desde que o teor máximo de lodo não ultrapasse 10%, acima dessa concentração observou-se um comprometimento nas propriedades físicas e mecânicas do material. A adição de 20% e 30% de lodo à massa cerâmica provocou um aumento na porosidade, na absorção de água do material e menores valores de Tensão de Ruptura à Flexão. A fim de reduzir este impacto na qualidade do material foram adicionadas microesferas de vidro, que diferente do esperado não resultou em melhoras nas propriedades das peças estudadas. Avaliou-se também o comportamento de materiais cimentícios preparados com lodo de ETA e observou-se uma queda nos resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão da pasta de cimento, porém, esses valores encontram-se em padrões aceitáveis para serem utilizados como material construtivo. Para este fim, a quantidade de lodo de ETA a ser adicionada ao cimento não deve exceder a 20% da massa do cimento.

ABSTRACT

Couto, Vanessa Mattos Pires. **Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Cerâmicos derivados do Processamento dos Resíduos de Estação de Tratamento de Água**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

A crescent concern about the environment has led the water treatment plants (WTP) to develop alternatives for the disposal of sludge generated in the referred treatment. The issue of preservation does not allow the use of inappropriate and unsustainable methods of disposal, requiring the search for alternatives with minimum impact to the environment.

It is necessary to know WTPs, as well as its operation, aiming the minimization or reduction of the environmental impact caused by the release of waste, by means of the recovery of the waste of WTP in other activities. This work's main objective is to show some proposals for the use of sludge generated at WTPs, focusing on its incorporation in the manufacture of ceramics and cementitious materials.

The use of WTP sludge in the manufacture of ceramic materials proved to be possible since the maximum sludge incorporated does not exceed 10%, above this composition was observed impairment in physical and mechanical properties of the material. The addition of 20% and 30% of sludge to the ceramic mass caused an increase in porosity, water absorption and worse values of values of flexural rupture strength. In order to reduce the impact on the quality of the material, glass beads were added and, different than expected, did not result in improvements on the properties of the studied samples. We also evaluated the behavior of cementitious materials prepared with the WTP sludge and was noted the reduction of the resistance of cement paste on the compressive strength tests, still within acceptable standards to be used as building material. To this end, the amount of WTP sludge to be added should not exceed 20% of the cimentitious mass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático de uma ETA típica. 8
Figura 2.2 - Pontos de geração de Resíduos de uma ETA tradicional. 10
Figura 2.3 - Diagrama de estabilidade do íon alumínio 12
Figura 2.4 - Ilustração das frações de água constituintes dos lodos de ETA. 28
Figura 2.5 - Fluxograma dos processos de desaguamento do lodo de ETA como forma de redução de volume. Fonte: Cordeiro,1999. 28
Figura 2.6 - Desidratação esquemática de um leito de secagem 30
Figura 2.7 - Produção anual de cimento.....46
Figura 3.1 - (a) argila triturada (b) lodo in natura da ETA (c) Cimento CPII-32F Mauá adquirido no comércio (d) Microesferas de vidro. 50
Figura 3.2 - Diagrama das etapas de preparação dos corpos de prova cerâmicos. .55
Figura 3.3 - Matriz retangular de aço inox utilizada na compactação dos corpos de prova. Elaboraçlão própria. 56
Figura 3.4 - Pontos estabelecidos para a determinação das medidas. 57
Figura 3.5 - Corpos de prova preparados com pasta de cimento e lodo. Elaboração própria. 59
Figura 3.6 - Prensa de compressão. Elaboração própria. 61
Figura 4.1 - Difratograma da Argila 65
Figura 4.2 - Difratograma do lodo de ETA.....65
Figura 4.3 - Difratograma das microesferas de vidro.....66
Figura 4.4 - Difratograma do cimento CPII-F32.....66
Figura 4.5 - Análise por espectrometria de infravermelho da argila 67
Figura 4.6 - Análise por espectrometria de infravermelho do lodo "*in natura*" 68
Figura 4.7 - Análise por espectrometria de infravermelho das microesferas de vidro 68
Figura 4.8 - Análise por espectrometria de infravermelho do cimento CPII-F32 69
Figura 4.9 - Fotomicrografia da Argila e análise por EDS. 69
Figura 4.10 - Fotomicrografia do lodo e análise por EDS. 70
Figura 4.11 - Fotomicrografia da microesfera de vidro e análise por EDS. 70
Figura 4.12 - Fotomicrografia do cimento CP II- 32F e análise por EDS. 71
Figura 4.13 - Análise termogravimétrica da argila "in natura". 71
Figura 4.14 - Análise termogravimétrica do lodo de ETA. 72

Figura 4.15 - Análise termogravimétrica das microesferas de vidro.....73
Figura 4.16 - Gráfico de retração Linear (A) e Absorção de água (B) 74
Figura 4.17 - Porosidade Aparente (A) – Densidade (B).....76
Figura 4.18 - Tensão de ruptura à flexão 77
Figura 4.19 - Retração Linear e Absorção de Água 79
Figura 4.20 - Porosidade Aparente (A) e Densidade (B).....80
Figura 4.21 - Tensão de Ruptura à Flexão.....81
Figura 4.22 - Difratograma da argila pura (AP) e da composição (L10) em diferentes temperaturas de queima.....82
Figura 4.23 - Difratograma da composição (L20) e da composição (L30) em diferentes temperaturas de queima. 83
Figura 4.24 - Difratograma da composição (M5L5) e da composição (M10L10) em diferentes temperaturas de queima. 84
Figura 4.25 - Fotomicrografia e análise por EDS do CP preparado com argila pura calcinada a 1100°C 86
Figura 4.26 - Fotomicrografia da composição L10 calcinada a 1100°C e análise por EDS.....86
Figura 4.27 - Fotomicrografia da composição M5L5 e análise por EDS. 87
Figura 4.28 - Absorção de água.....88
Figura 4.29 - Determinação da resistência à compressão 89
Figura 4.30 - Difratograma das pastas preparadas após 28 dias de cura.....90
Figura 4.31 - Fotomicrografia da pasta cimento + 10% de lodo. 91
Figura 4.32 - Fotomicrografia da pasta de cimento 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características físicas e químicas de amostras dos lodos das ETA-1 e ETA-2, coletadas no período chuvoso.....15
Tabela 2.2 - Características físicas e químicas de amostras dos lodos das ETA-1 e ETA-2, coletadas no período seco. 15
Tabela 2.3 - Análise química do lodo de ETA. 16
Tabela 2.4 - Caracterização físico-química dos lodos de ETA do Estado de Pernambuco. 17
Tabela 2.5 –Parâmetro de caracterização de lodo de ETA. 16
Tabela 2.6 - Teor de Umidade e pH das amostras de lodo de ETA 17
Tabela 2.7 - Análise química por fluorescência de Raios X e espectofotometria de absorção atômica. 17
Tabela 2.8 - Características dos lodos de ETA 18
Tabela 2.9 - Características físico-químicas dos lodos de decantadores das ETA da RMSP. 19
Tabela 2.10 - Produção de resíduos em função do tipo de manancial.....25
Tabela 2.11 - Resíduos prováveis gerados no tratamento de água 26
Tabela 2.12 - Vantagens e desvantagens do uso de leitos de secagem 29
Tabela 2.13 - Distribuição de estabelecimentos cerâmicos pelas regiões brasileiras 36
Tabela 3.1 - Composição das misturas preparadas 60
Tabela 4.1 - Distribuição granulométrica da argila, do lodo da ETA e das microesferas de vidro. 62
Tabela 4.2 - Teor de Umidade das matérias-primas 63
Tabela 4.3 - Composição química elementar das matérias-primas (FRX) 64
Tabela 4.4 - Valores médios dos testes físicos-mecânicos.....74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Absorção de Água
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPC	Associação Brasileira de Cimento Portland
AFEE	*Association Francaise Pour L'etude Des Eaux*
ANFACER	Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
AP	Argila Pura
AWWA	*Amercan Water Work Association*
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*
DTA	*Differential Thermal Analysis*
EDS	*Energy Dispersive X Ray Spectrometer*
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Porosidade Aparente
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
RL	Retração Linear
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SEMAE	Serviço de Água e Esgoto de São Leopoldo
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
TRF	Tensão de Ruptura à Flexão
WCR	*Water Research Center*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA 5

2.2 TRATAMENTO DE ÁGUA E GERAÇÃO DE LODOS 8

2.2.1 Origem dos lodos de ETA: coagulação da água bruta 9

2.2.1.1 Solubilidade do íon alumínio 12

2.2.2 Características físico-química do lodo de ETA 14

2.2.3 Impactos ambientais e toxidade de lodo de ETA 19

2.2.4 Quantidade de lodo gerado 21

2.2.5 Tratamento e condicionamento de lodos de ETA 26

2.2.6 Destinação final de lodo da ETA 31

2.3 A INDÚSTRIA CERÂMICA 33

2.3.1 A indústria cerâmica vermelha 36

2.3.2 Incorporação de resíduos à cerâmica vermelha 39

2.4 A INDÚSTRIA GALVÂNICA 42

2.4.1 As microesferas de vidro proveniente da câmara de jateamento 43

2.5 A INDÚSTRIA DO CIMENTO 45

2.5.1 Reaproveitamento do lodo de ETA em matriz cimentícia 46

3 MATERIAIS E MÉTODOS 49

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS 49

3.2 TRATAMENTO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS 49

3.2.1 Análise granulométrica das matérias-primas 50

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS MATÉRIAS-PRIMAS 50

3.3.1 Determinação do teor de umidade 50

3.3.2 Caracterização mineralógica 51

3.3.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) 51
3.3.2.2 Espectrometria de Infravermelho 51
3.3.2.3 Análise Térmica.....52
3.3.2.4 Difração de Raios X (DRX).....53
3.3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 54

3.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA COM ARGILA E ENSAIO DE QUEIMA 55

3.5 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA COM CIMENTO 59

3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS.....57
3.6.1 Avaliação da retração linear (RL) 57
3.6.2 Ensaio de Absorção de Água (AA).....58
3.6.3 Ensaio de Porosidade Aparente (PA).....58
3.6.4 Densidade (D).....58
3.6.5 Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) 59

3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CIMENTÍCIOS.....60
3.7.1 Determinação da resistência à compressão 61

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 62

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS 62
4.1.1 Análise granulométrica 62
4.1.2 Caracterização elementar 63
4.1.2.1 Determinação do teor de umidade 63
4.1.2.2 Caracterização mineralógica.....63
4.1.2.2.1 Análise por Fluorescência de Raios-X.....63
4.1.2.2.2 Análise por Difração de Raios X 64
4.1.2.2.3 Análise por espectrometria de infravermelho.....66
4.1.2.2.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura 69
4.1.2.2.5 Análise térmica 71

4.2 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS APÓS A QUEIMA 73
4.2.1 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova cerâmicos 73

4.2.1.1 74
Retração linear e absorção de água 74
4.2.1.2 Porosidade Aparente e Densidade.....76
4.2.1.3 Tensão de Ruptura à Flexão 77
4.2.1.4 Comparação dos corpos de prova preparados com argila, lodo de ETA e lodo de ETA com microesferas de vidro.....78
4.2.1.4.1 Retração linear e Absorção de Água 78
4.2.1.4.2 Porosidade Aparente e Densidade 80
4.2.1.4.3 Tensão de ruptura à flexão 81
4.2.2 Caracterização mineralógica das massas cerâmicas após a queima....82
4.2.2.1 Análise por difração de Raios X 82
4.2.2.2 Análise por microscopia eletrônica por varredura (MEV) 85

4.3 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CIMENTÍCIOS 87
4.3.1 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova 87
4.3.1.1 Ensaio de Absorção de água 88
4.3.1.2 Ensaio de resistência à compressão.....89
4.3.1.3 Caracterização mineralógica das pastas preparadas após os 28 dias de cura. 90
4.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura 90

5 CONCLUSÕES 93

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O cuidado com o meio ambiente e a melhoria pela qualidade de vida, são temas que vem mobilizando as indústrias de um modo geral, incluindo as estações de tratamento de águas e efluentes, a buscar alternativas viáveis de aproveitamento de resíduos gerados de modo a reduzir os seus custos e minimizando os impactos ambientais. A água é de fundamental importância para a vida de todas as espécies, configurando-se insubstituível em diversas atividades humanas, além de manter o equilíbrio do meio ambiente.

O Brasil é um país com dimensões continentais e uma população atual de aproximadamente cento e noventa milhões de habitantes, possuindo uma boa disponibilidade hídrica, o que leva a um consumo crescente de água tratada e construção de estações de tratamento de água (ETA) nas cidades do país.

Os serviços públicos de abastecimento devem fornecer sempre água de boa qualidade. O tratamento da água bruta, que pode ser captada de mananciais superficiais e subterrâneos, consiste em etapas que incluem processos físicos e químicos. No final do tratamento, a água deve estar de acordo com padrão de água potável conforme a Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde, que reúne as condições necessárias em termos de propriedades físicas, químicas e biológicas (OLIVEIRA et al., 2008).

Atualmente poucos são os investimentos voltados para as estações de tratamento de água visando uma destinação final ambientalmente correta para o lodo oriundo dos decantadores e filtros-prensa das estações, em contrapartida, muitas pesquisas estão sendo realizadas em torno desta problemática, tendo em vista o reaproveitamento do resíduo gerado nas estações de tratamento de água.

Segundo CORDEIRO (2001), existem no Brasil inúmeras estações de tratamento de água convencionais ou tradicionais que empregam processos de coagulação/floculação/sedimentação e filtração. Esses sistemas geram rejeitos nos decantadores e nos filtros e os lançam diretamente em cursos d’água, agravando a questão ambiental.

O desaguamento do lodo em cursos d’água, próximo às estações de tratamento é uma prática comum na maioria das ETA, o que contraria a legislação vigente. Esse descarte pode provocar impactos ambientais importantes no corpo

hídrico receptor como mudança de cor, aumento das concentrações de alumínio, proveniente dos sais utilizados no processo de coagulação, aumento na quantidade de sólidos em suspensão além de assoreamentos indesejáveis.

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

Todo este tratamento gera um inconveniente que é a produção de grandes quantidades de resíduos sólidos (lodos) que devem ser tratados e dispostos corretamente.

Como seu descarte tem sido comumente feito nos cursos d'água próximo às ETA, os órgãos ambientais tem se preocupado com essa questão, regulamentando e proibindo este tipo de disposição, por trazer riscos à saúde e ao meio ambiente. Uma destinação final adequada se faz necessário. Para tal deve-se conhecer as características físico-químicas deste resíduo (PORTELLA, 2003).

Segundo a lei N° 12.305 (2010), na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Onde esses rejeitos (resíduos sólidos), somente depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Atribui-se ao resíduo sólido gerado pelos sistemas de tratamento de água e de esgotos uma denominação genérica ao qual recebe o nome de "lodo". Trata-se de um material heterogêneo, cuja composição depende do tipo de tratamento utilizado. Os lodos são classificados como resíduos sólidos de classe IIA não inertes, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10.004/2004 (CAPANA, 2009).

As características do lodo podem variar de acordo com a natureza da água bruta, dos produtos químicos e processos utilizados no tratamento.

Para Hoppen et al. (2005), grande parte do lodo de ETA se origina nos decantadores, representando de 0,3 a 1,0% do volume de água tratada. Contém materiais inertes, matéria orgânica e precipitados químicos, incluindo compostos de

alumínio ou ferro em grande quantidade, dependendo do tipo de tratamento utilizado e da própria ETA.

Algumas alternativas para destinação final dos resíduos de ETA são propostas por Richter (2001) como o lançamento em lagoas com elevado tempo de detenção, aplicação em aterro sanitário, adubação e aproveitamento de subprodutos. Os métodos citados exigem desidratação do lodo de modo a facilitar o manuseio e o transporte com a redução do volume, exceto o lançamento nas redes coletoras.

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

Ainda segundo Oliveira et al. (2008), esta alternativa configura um destino final seguro para a reciclagem deste abundante resíduo, porém a incorporação do lodo em cerâmica vermelha é mais complexa do que possa parecer. Isto decorre das características do lodo a ser utilizado, que pode variar em função do tipo de tratamento nas ETA, do produto utilizado, características da água bruta e outros fatores.

O aproveitamento do lodo de ETA no ramo da construção civil também tem sido avaliado. Este setor de atividade tecnológica intensa demanda um grande consumo de recursos naturais, o que impulsionou a geração de várias pesquisas, com o objetivo de verificar a utilização de diversos resíduos, os quais, em geral, são adicionados à composição do concreto em substituição de parte do cimento Portland, visando à melhoria de algumas de suas propriedades. Além disso, é uma atividade mais sustentável, quando se aproveita resíduos em seu processo. (RODRIGUES et al.,2011; EVANGELISTA et al., 2008).

O aproveitamento do lodo de ETA em matrizes cimentícias tem sido mais uma alternativa para destinação deste resíduo, haja vista que o cimento Portland apresenta uma composição bem característica e semelhante ao lodo, sendo encontrado em ambos a seguinte constituição: cálcio, sílica, alumina e ferro (RODRIGUES et. al., 2011).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica da incorporação do lodo gerado nas estações de tratamento de água em matrizes cerâmicas e cimentícias como método alternativo de destinação ambientalmente adequada. Os objetivos específicos são:

- Avaliar as propriedades físico-químicas do lodo coletado na estação de tratamento de água em estudo;
- Avaliar através de ensaios físico – mecânicos e químicos as propriedades dos corpos cerâmicos obtidos com a adição do lodo de ETA;
- Avaliar a influência da adição das microesferas de vidro nas composições cerâmicas; e
- Verificar através de ensaios físico – mecânicos as propriedades dos corpos cimentícios obtidos com a adição do lodo de ETA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

O processo de tratamento de águas de abastecimento pode ser definido como o conjunto de operações e processos que visam adequar as características físico-químicas e biológicas da água bruta, isto é, como é encontrada no curso d'água, com padrão organolepticamente agradável e que não ofereça riscos à saúde humana (BERNARDO, 2003).

Três objetivos fundamentais são desejados no tratamento de água de acordo com Leme (1990) apud Silva (2009):

- Obter uma água com padrões de qualidade seguros para a saúde humana, o que é conseguido isentando-a de bactérias, elementos venenosos, mineralização excessiva, teores elevados de compostos orgânicos, protozoários e outros microrganismos.
- Obter água que satisfaça a um critério econômico, eliminando ou reduzindo as impurezas que possam interferir, quando excessivas, na sua utilização, por causarem prejuízos econômicos decorrentes de corrosividade, dureza, cor, turbidez, odor e sabor.
- Obter água com aspecto agradável ao consumidor conseguida através da obediência aos padrões estabelecidos relativos à cor, turbidez, sabor e odor.

Para o tratamento da água empregam-se diferentes operações e processos unitários para adequá-la de diferentes mananciais aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras. A qualidade da água deve obedecer aos níveis de exigência que seguem continuamente acompanhando os avanços tecnológicos e científicos tornando-se gradativamente mais rigorosos (PÁDUA, 2009).

Os processos realizados nas estações de tratamento de água envolvem um conjunto de subsistemas quando se utilizam mananciais superficiais sendo que o sistema tradicional ou completo de tratamento é utilizado pela maioria. Nessas operações tem-se a remoção de partículas finas em suspensão e em solução presentes em água bruta. Para que o processo seja bem sucedido é necessária a

aplicação de produtos químicos que possam desestabilizar as partículas coloidais formando flocos com tamanho suficiente para sua posterior remoção. Nesse processo são utilizados sais de ferro e alumínio, os quais através das cargas são capazes de provocar a desestabilização de partículas (CORDEIRO, 1999).

Segundo Richter (2007), no Brasil a maior parte das estações de tratamento de água utilizam o processo convencional. Este processo é dividido em fases e cada uma delas existe um rígido controle de dosagem de produtos químicos e acompanhamento dos padrões de qualidade, sendo as etapas fundamentais: captação, pré-cloração, pré-alcalinização, coagulação, floculação, decantação, filtração, pós-alcalinização, desinfecção, fluoretação, correção de pH e distribuição.

Verrelli et al. (2009) afirmam que a produção água potável é convencionalmente realizada através da coagulação pela adição de sulfato de alumínio ou cloreto férrico e que este processo é eficaz para remoção da cor, turbidez e microrganismos.

Pavanelli e Di Bernardo (2002) avaliaram a eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor elevada e baixa turbidez. Os coagulantes estudados foram o sulfato de alumínio, cloreto férrico e o hidroxicloreto de alumínio e constatou-se que estes são eficientes na remoção da cor e turbidez. O cloreto férrico mostrou-se mais econômico e o hidroxicloreto de alumínio mais eficiente numa ampla faixa do pH de coagulação.

No processo de coagulação destaca-se o fenômeno químico onde ocorrem reações com a água e formação de espécies hidrolisadas com carga positiva, que dependem da concentração do metal e do pH final da mistura e o fenômeno físico, caracterizado pelo transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água, cuja finalidade é melhorar a remoção de substâncias coloidais dissolvidas na água (TARTARI, 2008).

Parte do material orgânico coloidal presente na água bruta será desestabilizado eletricamente pela presença de espécies coagulantes. Na floculação, através do uso de um gradiente de velocidade adequado, promove-se o contato dos coágulos formados possibilitando seu desenvolvimento e posterior remoção do meio aquoso. Consequentemente, os lodos gerados na potabilização da água, constituem-se basicamente de hidróxidos metálicos hidratados e de uma mistura heterogênea de materiais orgânicos e inorgânicos (KETCHUM e HIGGINS, 1979 apud SARON E LEITE, 2011).

Forças gravitacionais atuam no processo de decantação para a remoção das partículas que possuem densidade maior que a da água, estas se depositam no fundo dos decantadores. Partículas de tamanho menor, que possuem densidade próxima a da água e que não foram removidas na etapa da decantação, deverão ser eliminadas posteriormente no processo de filtração.

Para lodos de ETA, o uso de adensadores por gravidade (sedimentadores) é mais antigo e mais disseminado, existindo atualmente um número significativo de unidades em operação em vários países do mundo (REALI, 1999). Ainda segundo o autor, nesse tipo de espessador, o lodo pode ser alimentado por batelada ou continuamente, dependendo das peculiaridades operacionais dos decantadores e demais unidades da ETA e das características dos lodos gerados.

De acordo com Silva (2009), o tratamento da água realizado em estações convencionais, isto é, aquelas que tratam a água por floculação, decantação e filtração, conseguem apenas eliminar os colóides e matérias em suspensão nela presentes, que arrastam consigo os organismos patogênicos a eles associados. Entre as impurezas nocivas encontram-se vírus, bactérias, parasitos, substâncias tóxicas e, até mesmo, elementos radioativos (RICHTER, 2007).

Logo após a realização de todo este processo de tratamento podem existir microrganismos ainda presentes na água e por isso a desinfecção não deve ser descartada sendo uma etapa importante para remoção desses microrganismos que podem ser nocivos à saúde do homem.

Certos microrganismos devem ser eliminados, pois podem comprometer as características de potabilidade, tanto por inserirem substâncias com propriedades organolépticas ou tóxicas e aumento de turbidez, como por causarem dificuldades ao sistema de tratamento, prejudicando-o mecanicamente (filtração) ou quimicamente, coagulação e decantação de material sedimentável (FEITOSA e CONSONI, 2008).

A etapa da desinfecção pode ser realizada através de agentes físicos e/ou químicos e sua finalidade é a desativação de microrganismos patogênicos, ainda que nas outras etapas do tratamento haja redução do número de microrganismos agregados às partículas coloidais (DANIEL, 2001).

A desinfecção da água para o consumo humano nas estações de tratamento brasileiras tradicionalmente tem sido realizada através da adição de cloro

ativo, sendo um produto eficiente e que apresenta vantagens como o baixo custo e o fácil manuseio (SANCHES, 2003).

A Figura 2.1 ilustra o esquema clássico das etapas de tratamento de uma estação de tratamento de água.

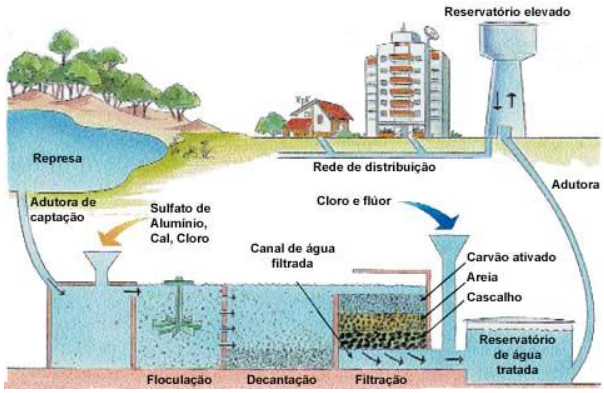


Figura 2.1 - Diagrama esquemático de uma ETA típica.
Fonte: http://meioambiente.culturamix.com/desenvolvimento-sustentavel/tratamento-de-agua

Outros desinfetantes químicos são considerados alternativos como ozônio (O_3), hipoclorito de sódio ou de cálcio, permanganato de potássio ($KMnO_4$), o dióxido de cloro (ClO_2) , mistura ozônio/peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2), ácido peracético (CH_3COOOH) e outros (DANIEL, 2001).

2.2 TRATAMENTO DE ÁGUA E GERAÇÃO DE LODOS

O tratamento de água para sua potalibilização e seu fornecimento dentro dos padrões de qualidade são estabelecidos pela legislação vigente. Esse tratamento gera um resíduo sólido denominado lodo de ETA.

Segundo as normas NBR 10.004/2004, por se tratar de resíduos sólidos, lançamento em coleções de águas superficiais não é permitido, porém a grande maioria das estações de tratamento de água de nosso país tem adotado esta prática, o que acarreta sérios problemas ao ambientais (CORDEIRO, 2001).

Tsutiya e Hirata (2001) afirmam que o lodo de ETA deve ser tratado e disposto segundo os órgãos reguladores, onde o lançamento direto nos cursos d'água infringe as leis de crimes ambientais.

O lançamento inadequado de resíduos de origens diversas aos corpos hídricos vem reduzindo significativamente a qualidade da água a ser tratada. O

aumento populacional traz consigo maiores índices de poluição da água, com isso se faz necessário utilizar produtos químicos em concentrações maiores bem como novas tecnologias, a fim de tornar a água de abastecimento própria para o consumo elevando os custos tecnológicos e gerando um volume maior de resíduo sólido.

2.2.1 Origem dos lodos de ETA: coagulação da água bruta

Nas ETA a água passa por várias etapas de tratamento e após a adição de produtos químicos para coagulação/floculação segue-se para a etapa de clarificação, nesta fase, a água bruta sofre processos físico-químicos a fim de eliminar as partículas causadoras de turbidez. Ao final deste processo, tem-se água clarificada e o acúmulo de resíduo sólido que fica retido no fundo dos decantadores recebe o nome de “lodo de ETA”.

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

A coagulação é um processo que consiste na adição de produtos químicos a uma dispersão coloidal a fim de neutralizar a cargas elétricas das partículas, desestabilizando-as através da redução das forças que as mantém separadas e absorção de cargas superficiais presentes. Trata-se de um processo largamente utilizado por promover a clarificação da água que contem partículas coloidais e sólidos em suspensão (ECKENFELDER, 1989).

Os mecanismos de coagulação da água são muito complexos e envolvem propriedades de superfície, potenciais elétricos, interações solvente-soluto, solvente-partículas, produtos de solubilidade, condições de mistura e de pH, entre outros (FERRANTI, 2005).

Os resíduos gerados em ETA podem ser divididos em quatro grandes categorias (AWWA, 1987 apud FERREIRA FILHO, 1997):

- Resíduos gerados visando a remoção de cor e turbidez (lodos gerados nos decantadores ou eventualmente de flotadores com ar dissolvido e as água de lavagem dos filtros).

- Resíduos sólidos gerados durante processos de abrandamento.
- Resíduos gerados durante a redução de compostos orgânicos presentes na água bruta, tais como carvão ativado granular saturado, ar proveniente de processos de arraste com ar, etc.
- Resíduos líquidos provenientes de processos que visam à redução de compostos inorgânicos presentes na água bruta, tais como processos de membrana (osmose reversa, ultrafiltração, nanofiltração, etc.).

De acordo com a NBR-10.004 (2004), os lodos provenientes das estações de tratamento de água são classificados como “resíduos sólidos”.

Alguns ensaios foram realizados segundo esta norma e concluiu-se que o lodo de ETA é um resíduo sólido – Classe II A – não inerte e, portanto, deve ser tratado e disposto dentro dos critérios estabelecidos por esta norma (ABOY, 1999 apud FERRANTI, 2005). A Figura 2.2 ilustra os pontos de geração de resíduos de uma ETA tradicional.

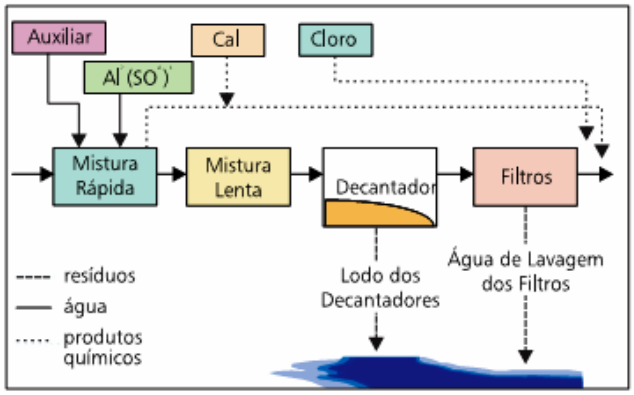


Figura 2.2 – Pontos de geração de Resíduos de uma ETA tradicional.
Fonte: Cordeiro, 1999.

Para Cordeiro (1999), nos decantadores é realizada a remoção da maior parte dos flocos e a água com partes destes flocos que não sedimentaram é encaminhada para os filtros, onde ocorre a clarificação final. Portanto os principais resíduos gerados em uma ETA são oriundos da água de lavagens dos filtros, do lodo dos decantadores e dos rejeitos de limpeza dos tanques de equalização.

No tratamento de água após o processo de clarificação, o resíduo formado que fica retido nos decantadores, é composto por hidróxidos de alumínio, argilas, siltes, areia fina, material húmico e microrganismos. É uma substância não-

newtoniana, extremamente gelatinosa e resistente ao adensamento, principalmente quando a água bruta possui baixa turbidez (FERRANTI, 2005).

No decantador pode ocorrer um acúmulo de lodo, e ao atingir certa espessura este é removido por meios de jatos de água sendo encaminhados pelos coletores à destinação final (FEITOSA e CONSONI, 2008).

Para Tavares et al. (2009) além do lodo gerado pela adição dos coagulantes com ferro e alumínio, um outro tipo de lodo formado é aquele que resulta da adição de cal, hidróxido de sódio ou soda, utilizados para remover cálcio e magnésio de águas duras. Portanto, os resíduos gerados em uma ETA podem estar associados aos grupos que seguem:

- Matéria particulada e coloidal como argila, silte e material inerte oriundo do tratamento químico, como por exemplo, detritos de cal;
- Substâncias solúveis, como ferro, manganês, cálcio e magnésio, que são levados à forma de precipitado insolúvel por oxidação ou ajuste de pH
- Precipitados formados pela aplicação de produtos químicos, tais como hidróxidos complexos de alumínio e ferro ($Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$);
- Materiais utilizados nas unidades de tratamento, os quais periodicamente devem ser substituídos quando acaba sua vida útil, como carvão ativado em pó ou granulado, meio filtrante, etc.

Para Cordeiro (1999) e Andreoli (2001), os principais coagulantes utilizados são os sais metálicos, a cal e os polímeros orgânicos (polieletrólitos). Na maioria das ETA os coagulantes mais comuns são sulfato de alumínio [$Al_2(SO_4)_3$] ou cloreto férrico ($FeCl_3$). A aplicação do processo convencional resulta na produção de lodo, que normalmente são gerados nos decantadores e também encontrados nas águas de lavagem dos filtros, com a presença de carvão ativado em pó, cal e polímeros. Estes autores afirmam que o lodo possui características quantitativas e qualitativas que variam em função da qualidade da água bruta, dos produtos químicos utilizados no tratamento, das condições de operação de cada unidade e do tempo de residência do lodo nos decantadores.

De uma forma geral as estações de tratamento de água possuem operações similares, onde as etapas de tratamento geram resíduos com características distintas, este fato se relaciona ao tipo de produto químico utilizado, ao layout da estação e o tipo de operação (REALI, 1999).

2.2.1.1 Solubilidade do íon alumínio

Por apresentar boa eficiência e baixo custo, o sulfato de alumínio é o coagulante mais usado nas estações de tratamento de água. Segundo Soares et al. (2009), 83% dos municípios estudados utilizam o sulfato de alumínio, sendo seu consumo superior a oito vezes ao do cloreto férrico.

A água tratada com sais de alumínio contém formas predominantes de alumínio solúvel, podendo ser uma fonte biodisponível se ingerida por seres humanos. A fim de reduzir a sua presença na água potável, considera-se a utilização de produtos alternativos como sais de lantanídeos e coagulantes orgânicos para a etapa de coagulação nas estações de tratamento de água, porém, os aspectos técnicos, econômicos, sociais e os impactos ambientais devem ser avaliados (NIQUETTE, 2004).

O cátion Al^{+3} sofre hidrólise intensa quando em solução e esta principia a partir de um pH baixo, por volta de 3,00 Com a elevação do pH, espécies como $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$ $Al(OH)_3$ são formadas, bem como espécies polinucleares, em concentrações maiores do que o íon alumínio (ALVES, 2010).

A Figura 2.3 ilustra a estabilidade do alumínio em função do pH.

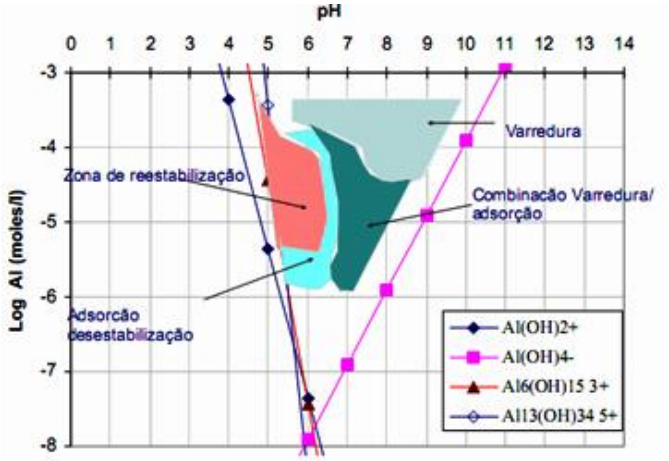


Figura 2.3 – Diagrama de estabilidade do íon alumínio
Fonte: Gonçalves (1997) apud Ferranti e Gehling (2005).

Apesar de facilmente excretados pelo organismo em condições normais, quando absorvido no meio ácido do estômago ou no duodeno proximal é distribuído, principalmente, nos ossos, no fígado, nos rins e no cérebro. Isso ocorre, em geral, se há um excesso de quantidade do íon e/ou uma

função renal deficiente. Sendo o Al^{+3} absorvido e transportado para vários órgãos e músculos, este pode acumular-se provocando efeitos nocivos como osteomalácia, anemia hipocrômica microcítica ou doenças neurodegenerativas, como Alzheimer e escleroses, especialmente, a esclerose lateral amiotrófica (ALVES, 2010).

Aboy (1999) [apud Ferranti (2005)] realizou experimentos a fim de verificar o comportamento do alumínio durante a desidratação dos lodos de ETA. As análises das amostras do líquido drenado dos leitos de secagem em estudo, mostraram que o teor de alumínio foi extremamente baixo. O lodo desidratado apresentou maiores teores do metal, sugerindo que o mesmo ficou praticamente todo retido na massa desidratada, sobre os leitos.

Existem outras fontes antropogênicas além das estações de tratamento de água que levam a um aumento nos teores de alumínio em águas superficiais como o processamento industrial, as estações de tratamento de esgoto e o processamento de papel e polpa (WREN & STEPHENSON, 1991 apud BARBOSA et al., 2000).

O alumínio tem sido largamente utilizado em diversos segmentos industriais. Os primeiros efeitos neurotóxicos do alumínio foram descritos em animais, no início deste século. Depois de ter sido apontado como causador de doenças em humanos, maiores pesquisas foram realizadas acerca desta problemática. (SAUVANT et al., 2000).

O alumínio tem grande importância em doenças cardiovasculares, como a coagulação cardiovascular e que os ânions trivalentes estão diretamente relacionados à essas doenças, sendo que as concentrações mais altas do alumínio podem se relacionar também com o mal de Alzheimer (THOMAS M. REDICDITT, 1975 apud Cordeiro, 1999).

Barbosa et al.(2000), avaliaram a toxicidade aguda e crônica de lodos de duas ETA que utilizavam cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes primários, aos organismos-teste *Daphnia similis,* e concluiu que os lodos das duas ETA não causaram toxicidade aguda aos organismos-teste, verificando-se apenas indícios de toxicidade, mas que ambos apresentavam toxicidade crônica, evidenciada pela produção de neonatas, sendo que o lodo que utiliza cloreto férrico provocou maiores taxas de mortalidade.

2.2.2 Características físico-química do lodo de ETA

Os lodos de ETA tem características que variam em função das condições apresentadas pela água bruta, pelo tipo e quantidade dos produtos químicos utilizados bem como a forma de limpeza dos decantadores (TSUTIYA E HIRATA, 2001).

As características do lodo gerado nas estações de tratamento de água tem associação direta com as características da água bruta que chega na ETA. Estudos demonstram que lodos com alto teor de matéria orgânica apresentam as piores condições de adensamento e de desaguamento, se comparados com lodos que preferencialmente apresentam materiais sólidos inorgânicos como silte, argilas e hidróxido metálico precipitado (DULIN, B. E. et al., 1989 apud SABOGAL E DI BERNARDO, 2005).

Conforme Lopes et al. (2005), o lodo de ETA apresenta, de um modo geral, impurezas de natureza inorgânica, formada por areia, siltes e argilas, sendo a parte orgânica constituída de substâncias húmicas.

Com o objetivo de realizar a caracterização físico-química do lodo centrifugado da ETA de Passaúna/Curitiba, Portella et al. (2003) analisaram as propriedades do lodo nos meses de julho e agosto, verificando que a umidade média após a centrifugação foi de 87% e pH de 6,7. Observa-se também que os elementos encontrados em maior quantidade pelas análises químicas e de Raios X, foram alumínio, silício e ferro. No geral, as características do lodo gerado nesta ETA não variaram nos meses estudados.

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

Barbosa et al. (2000) analisaram as características físicas e químicas do lodo em dias chuvosos e secos verificando se as condições temporais influenciavam de maneira significativa nas propriedades do lodo em questão. As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram os resultados obtidos pelos autores.

Tabela 2.1 - Características físicas e químicas de amostras dos lodos das ETA-1 e ETA-2, coletadas no período chuvoso.

Parâmetros/unidade	**lodo**	
	ETA-1	**ETA-2**
pH	10,6	9,8
Condutividade - µS/cm	168	59
Turbidez - uT	4.500	71.300
Oxigênio dissolvido - mg/L	5,7	8,3
Temperatura -	24,7	22,9
Sólidos totais - mg/L	5.074	52.345
Sólidos totais fixos - mg/L	3.878	39.075
Sólidos totais voláteis - mg/L	1.196	13.270
Sólidos suspensos -mg/L	4.600	50.920
Sólidos suspensos fixos - mg/L	3.960	39.910
Sólidos suspensos voláteis - mg/L	640	11.010
Sólidos sedimentáveis - mL/L	825	700
DQO - mg/L	558	20.500
Dureza - mg CaCO3/L*	81,32	68,48
Nitrogênio total - mg/L*	1,15	19, 90
Fósforo total - mg/L*	33,3	75,22
(*) Medidas feitas do sobrenadante do lodo		

(Fonte: Barbosa,2000)

Tabela 2.2 - Características físicas e químicas de amostras dos lodos das ETA-1 e ETA-2, coletadas no período seco.

Parâmetros/unidade	**Lodo**	
	ETA-1	**ETA-2**
pH	6,8	6,2
Condutividade - µS/cm	154,7	166
Turbidez - uT	897	49.200
Oxigênio dissolvido - mg/L	6,3	6
Temperatura -	19,2	21,5
Sólidos totais - mg/L	2.132	29.595
Sólidos totais fixos - mg/L	1.510	22.207
Sólidos totais voláteis - mg/L	622	7.388
Sólidos suspensos -mg/L	2.110	14.633
Sólidos suspensos fixos - mg/L	1.790	11.033
Sólidos suspensos voláteis - mg/L	320	3.600
Sólidos sedimentáveis - mL/L	730	850
DQO - mg/L	238	11.380
Dureza - mg CaCO3/L*	54,08	93,6
Nitrogênio total - mg/L*	0,17	6,9
Fósforo total - mg/L*	51,86	54,06

(*) Medidas feitas do sobrenadante do lodo (Fonte: Barbosa,2000)

Após análise dos resultados, Barbosa (2000) constatou que houve variação nos parâmetros físico e químicos durante o períodos chuvoso e seco (Tabelas 2.1 e 2.2). Os valores observados expressam que o período chuvoso acarretou um aumento nos valores de pH, turbidez, sólidos (totais e suspensos), isso pode ser justificado pela qualidade da água bruta neste período que carreia maior quantidade de materiais de origem alóctone provenientes dos processos de lavagem dos solos.

As diferentes épocas do ano podem afetar nas características do lodo bem como a operação realizada nas ETA, pois em períodos chuvosos observa-se um aumento na concentração de sólidos, cor e turbidez o que leva a maiores dosagens de coagulantes, estes por sua vez podem aumentar o teor de alumínio ou ferro nos lodos gerados.

Santos et al. (2000) realizaram a caracterização química por fluorescência de Raios X do lodo das ETA do SEMAE (Serviço Água e Esgoto de São Leopoldo/RS) e por espectrometria de absorção atômica para o Na2O. O FeO foi analisado por titulação com $KMnO_4$ (permanganato de potássio) . A análise química do lodo está apresentada na Tabela 2.3 evidenciando maiores concentrações de sílica e alumina.

Tabela 2.3 - Análise química do lodo de ETA.

Composição Química	lodo da ETA
SiO_2 (%)	34.80
Al_2O_3 (%)	22.30
TiO_2 (%)	0.94
Fe_2O_3 (%)	6.60
CaO (%)	0.40
K_2O (%)	0.57
Na_2O (%)	0.23
MgO (%)	0.69
MnO (%)	0.17
S (ppm)	2990
FeO (%)	2.90
P. F. (%)	27.99

Tavares et al. (2009) realizaram a caracterização físico-química dos resíduos gerados em estações de tratamento de água do Estado de Pernambuco, e das estações situadas na Região Metropolitana do Recife. A Tabela 2.5 apresenta a análise dos metais encontrados no resíduo dos decantadores da ETA.

Tabela 2.4 – Caracterização físico-química dos lodos de ETA do Estado de Pernambuco.

Metais	Auto do Céu	Botafogo	Caixa D'água	Gurjaú	Suape	Tapacurá	Barreiros
Al (mg/L)	1237	1706,2	351,1	1582	1124,7	2404,6	1303,6
Ca (mg/L)	10,2	13,3	5	6,1	14,5	39,7	-
Fe (mg/L)	1397,9	530,8	22,2	104,1	491,7	247,8	787
Mg (mg/L)	3,1	5,2	2,3	2,6	5,5	10	-
Cr (mg/L)	0,5	0,6	0,4	0,3	1,1	0,5	0,38
Cu (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0	0,2	0	0,23
Mn (mg/L)	1,7	19,9	0,2	1,6	15,7	37,3	4,69
Ni (mg/L)	0,1	1,3	0,1	0,7	1,4	1,2	-
Pb (mg/L)	0	0	0	0	0	0	-
Zn (mg/L)	0,1	0,8	0,1	0,1	1,2	0,1	0,54

Fonte: Tavares, 2009.

No estudo realizado por Cordeiro (1999) observa-se as características dos lodos gerados nas ETA. Os valores apresentados na Tabela 2.4 são bem variáveis, evidenciando a diversidade das ETA.

Tabela 2.5 – Parâmetro de caracterização de lodos de ETA.

Autor/ano	DBO(mg/L)	DQO (mg/L)	pH	ST (mg/L)	SV (mg/L)	SS(%)
Neubauer (1968)	30 a 150	500 a 15.000	6,0 a 7,6	1.100 a 16.000	20% a 30%	-
Sutherland (1969)	100 a 232	669 a 1.100	7	4.300 a 14.000	25%	80%
Bugg (1970)	380	1.162 a 15.800	6,5 a 6,7	4.380 a 28.580	20%	-
Albrecht (1972)	30 a 100	500 a 10.000	5,0 a 7,0	3.000 a 15.000	20%	75%
Culp (1974)	40 a 150	340 a 5.000	7	-	-	-
Nilsen (1974)	100	2.300	-	10.000	30%	-
Singer (1974)	30 a 300	30 a 5.000	-	-	-	-
Vidal (1990)	173	1.776	6,7 a 7,1	6.300	73%	-
Cordeiro (1993)	-	5.600	6,4	30.275	26,30%	-
Patrizze (1998)	-	-	5,55	6.112	19%	-

DBO = Demanda biológica de oxigênio DQO Demanda química de oxigênio
pH = potencial hidrogeniônico ST = Sólidos totais SV = Sólidos voláteis SS = Sólidos suspensos

Portella et al. (2003) apresentaram os resultados da caracterização físico-química do lodo centrifugado da estação de tratamento de água Passaúna – Curitiba/PR. A Tabela 2.6 e 2.7 mostram os teores de umidade e análise química por fluorescência de Raios X e espectrofotometria de absorção atômica para os lodos avaliados pelo autor.

Tabela 2.6 - Teor de Umidade e pH das amostras de lodo de ETA

Amostra	Umidade (%)	pH
lodo 01	87,5	7,02
lodo 02	86,4	6,46

Fonte: Portella, 2003.

Tabela 2.7 - Análise química por fluorescência de Raios X e espectofotometria de absorção atômica.

Elementos (%)	lodo 01	lodo 02
SiO_2 *	14,1	12,75
Al_2O_3*	23,62	20,8
TiO2	0,35	0,68
Fe_2O_3*	8,39	7,58
MgO	0,15	0,42
CaO	0,33	0,36
Na_2O	<0,02	0,1
K_2O	0,11	0,27
P_2O_5	0,34	0,69
Outros elem. não detectados	3,6	5,23

* Elementos analisados por espectofotometria de absorção atômica com atomização em chama
Fonte: Portella, 2003.

Wolff et al. (2005) realizaram estudos de caracterização do lodo da estação de tratamento de água da indústria de celulose Cenibra e constataram através da análise de fluorescência de Raios X que na composição química do lodo há um alto teor de Al e Si. Verificaram pela análise de difratometria por Raios X (DRX) a presença de fases cristalinas como caulinita, gibsita, goethita, hematita, muscovita, quartzo e rutilo. A densidade do material, 2,67 g/cm^3 , confere com a predominância de caulinita (2,58 g/cm), quartzo (2,70 g/cm^3) e gibsita (2,42 g/cm^3) no lodo, já detectados na DRX.

Barroso e Cordeiro (2001) realizaram uma pesquisa comparativa das características dos lodos de ETA reportados na literatura nacional e internacional. Esses valores são apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Características dos lodos de ETA

Parâmetros	Cordeiro (1993) A	Bidone (1997) A	PROSAB (2000) A	Di Bernardo et al. (1999) B	Di Bernardo et al. (1999) C	Conwell (1987) A
DQO (mg/L)	5600	-	4800	640	35	-
pH	6.4	-	7.2	7.9	6.9	-
ST (mg/L)	30275	3.5%	58630	-	88	-
SV (mg/L)	7951	1.02	-	SSTV)402	23	-
SST (mg/L)	27891	-	26520	22005	59	-
Sól.Sed (ml/L)	710	-	-	-	3.4	-
Al (mg/L)	3965	1500	11100	-	0.3	850
Zn (mg/L)	2.13	-	4.25	1.7	0.64	0.11
Pb (mg/L)	2.32	-	1.6	0.88	ND	0.5
Cd (mg/L)	0.14	-	0.02	0.05	ND	0.01
Ni (mg/L)	2.70	-	1.8	1.06	ND	-
Fe (mg/L)	3382	-	5000	940	6.9	33
Mn (mg/L)	1.86	-	60	10	0.1	0.34
Cu (mg/L)	1.47	-	2.05	1.05	0.06	0.45
Cr (mg/L)	3.82	-	1.58	0.42	ND	0.35

Fonte: Barroso e Cordeiro (2001)
A - lodo de decantador convencional que utiliza sulfato de alumínio.
B - lodo de decantador de alta taxa adaptado de ETA que utiliza sulfato de alumínio (descarga mensal).
C -Água de lavagem de filtros de ETA que utiliza Sulfato de Alumínio (Filtração com taxa constante).
D - ND – Não detectado.

Com características similares ao solo, o lodo de ETA pode conter nitrogênio e carbono orgânico em sua composição assim como o lodo de esgoto. Porém, são mais estáveis, menos reativos e em menores concentrações do que o lodo de esgoto (AWWA/EPA/ASCE, 1996 apud SILVA, 2009).

Tsutiya e Hirata (2001) apresentam na Tabela 2.9 os valores das análises físico-químicas dos lodos de decantadores realizadas em estações de tratamento de água da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

Tabela 2.9 - Características físico-químicas dos lodos de decantadores das ETA da RMSP.

Parâmetro	Guaraú	A .B. V.	Rio Claro	Rio Grande	Teodoro Ramos	Alto Cotia
Alumínio (mg/kg)	65.386	7.505	6.690	83.821	123.507	95.541
Cobre (mg/kg)	23	1.109	14.833	25	2.791	<5
Ferro (mg/kg)	32.712	281.508	449.774	32.751	41.259	30.080
Fluoreto (mg/kg)	152	86	150	42	46	38
Manganês (mg/kg)	3.146	1.684	6.756	136	5.181	453
Sódio (mg/kg)	6.609	1.027	41.482	563	3.222	433
Zinco (mg/kg)	59	57	75	47	145	66
Organoclorados (ppb)	ND	0,02	0,02	-	-	ND
Carbamatos (ppb)	ND	8,4	ND	-	-	ND
Sólidos totais (mg/L)	24.957	17.412	14.486	11.043	5.518	10.692

Fonte: Tsutiya e Hirata (2001).

As tabelas apresentadas mostram em geral que as características físico-químicas dos lodos é muito variável. Essa variação pode estar associada a diversos fatores como a qualidade da água bruta, a quantidade de produto químico utilizado e as condições operacionais.

2.2.3 Impactos ambientais e toxidade de lodo de ETA

A destinação final inadequada dos resíduos sólidos gerados nas estações de tratamento de água causa danos ao meio ambiente. Os despejos dos lodos de ETA nos corpos hídricos alteram as características físico-químicas da água, aparentemente alterando sua cor e consequentemente aumentando a turbidez além da toxicidade provável das substâncias que compões o lodo.

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

Segundo Soares et al. (2009), os resíduos provenientes das estações de tratamento de água podem causar prejuízos como a salinização do solo, acúmulo de metais, lixiviação de nitratos na água, elevação da turbidez, comprometimento dos processos fotossintéticos, elevação da matéria orgânica, consequentes incidentes de mortandades de organismos aquáticos e comprometendo a fauna e a flora aquáticas como um todo. Segundo o autor, vale salientar que o potencial tóxico

atribuído ao lodo de ETA está relacionado aos metais presentes em sua composição, tal como o alumínio.

Para se determinar o potencial de toxicidade dos lodos das estações de tratamento de água deve avaliar fatores como: características de água bruta; produtos químicos utilizados no tratamento e seus possíveis contaminantes; reações químicas ocorridas durante o processo; forma de remoção e tempo de retenção dos resíduos nos decantadores. Além desses aspectos deve-se considerar as características hidráulicas, físicas, químicas e biológicas do corpo receptor, etc (CORDEIRO, 1999).

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

Os resíduos gerados nas ETA são potencialmente tóxicos e deletérios aos microcrustáceos (*Daphnia similis*) e quironomídeos (*Chironomus xanthus, T. disimilis*), que são componentes das comunidades bentônicas e planctônicas, importantes na alimentação de peixes (CORNWELL et al. 1987 apud BARROSO E CORDEIRO, 2001).

O descarte do lodo de ETA na estações de tratamento de efluentes ETE pode ser tóxico ao sistema biológico de tratamento, onde a carga de choque inicial de um composto tóxico pode inibir o processo biológico (TSUTIYA E HIRATA, 2001).

Estudos realizados por Reis et al. (2007) mostram que o descarte dos resíduos provenientes da Estação de Tratamento de Água podem impactar o meio ambiente local em função dos níveis de alumínio encontrados em amostras de sedimento lixiviado no ponto de coleta logo após o descarte do lodo da ETA.

O lodo de ETA, em função da adição de produtos químicos podem apresentar metais como (Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Mn) e em especial o alumínio, esses apontam para potenciais ações tóxicas, podendo influenciar nas técnicas de tratamento, disposição e reutilização desses resíduos (BARROSO E CORDEIRO, 2001).

Segundo Volquind et al. (2006), o controle da dosagem do sulfato de alumínio, como coagulante é realizada de forma empírica, frequentemente sem os ensaios de "jar-test" para verificação da dosagem ótima, levando, segundo os

autores a super dosagem do coagulante e consequentemente a maior concentração de alumínio nos lodos. Os resultados apresentados nesse estudo evidenciam que o alumínio é o maior contaminante presente no lodo de ETA e que sua concentração no lodo pode ser reduzida através de alterações no processo.

O lodo de ETA ao ser lançado "in natura" em cursos d'água podem ser tóxicos aos organismos aquáticos, além de aumentar a degradação destes ambientes, considerando que estes rejeitos, além de conterem metais, apresentam também elevadas concentrações de sólidos, alta turbidez e elevada demanda química de oxigênio (DQO), podendo causar impactos como, a criação de bancos de lodo, o assoreamento do curso d'água, alterações na cor e na composição química, e ainda alterações biológicas (BARBOSA, 2000).

2.2.4 Quantidade de lodo gerado

A qualidade da água bruta é um parâmetro de suma importância para que se possa estimar a quantidade de resíduos sólidos gerados em ETA. Uma água com baixos padrões de qualidade possivelmente consumirá maiores quantidades de produtos químicos, levando a operações unitárias mais dispendiosas e consequentemente uma maior geração de lodo.

Lodos de ETA são resíduos bastante densos gerados em decantadores, já os resíduos de decantadores com alta taxa de sedimentação são semelhantes aos gerados nos filtros, isto é, possuem concentração bem menor de sólidos. (SOUZA et al., 2004). Para determinação da produção de lodo gerado nas ETA, é necessária a estimativa de dois parâmetros importantes como a massa de sólidos secos presentes no lodo resultante do processo de tratamento e o volume de água descartada que atua como veículo da massa de sólidos (REALI, 1999).

Para se quantificar o volume de lodo gerado no tratamento de água pode-se utilizar o balanço de massa, obtendo o valor em ton/dia, deste modo deve-se considerar as taxas de captura de sólidos nas etapas de sedimentação, informações precisas como as fórmulas químicas dos agentes coagulantes, entre outras (SARON E LEITE, 2011).

Januário e Ferreira Filho (2007) desenvolveram o cálculo da estimativa de lodo gerado, através de uma fórmula empírica para a determinação do balanço de massa, utilizando os dados de produtos químicos empregados e as

características de qualidade da água bruta da região metropolitana de São Paulo, no ano de 2003 (valores médios mensais).

A fórmula utilizada pelos autores citados foi a da Water Research Center (WCR) como segue:

$$P = (1,2.T + 0,07.C + k.D + A) \quad (1.1)$$

P= produção de sólidos (g de matéria seca / m³ de água tratada)

T= turbidez da água bruta (UT)

C= cor aparente da água bruta (uH)

D= dosagem de coagulante (mg/L)

k= coeficiente de precipitação:

k = 0,26 (sulfato de alumínio líquido)

k = 0,66 (cloreto férrico anidro)

k = 0,81 (sulfato férrico)

A= outros aditivos, como carvão ativado em pó e polieletrólitos (mg/L)

Ainda segundo a análise de Januário e Ferreira Filho (2007) feita na ETA da região metropolitana de São Paulo os maiores volumes de lodo são observados em períodos chuvosos, que vai de novembro a março, nesta época há piora na qualidade geral das águas dos mananciais, necessitando, conseqüentemente, da aplicação de maiores quantidades de produtos químicos para o tratamento.

Segundo Saron e Leite (2011) há diversas fórmulas empíricas para se calcular a quantidade de lodo produzido nas estações de tratamento de água propostas na literatura. Esses autores fizeram uma coletânea dos métodos de geração de lodo, como exemplo, tem-se:

- American Water Work Association - AWWA (1978)

$$P = 3,5 \times 10^{-3} \times T^{0,66} \quad (1.2)$$

$$W = 86400 \times P \times Q$$

P – Produção de sólidos (kg de matéria seca / m^3de água bruta tratada)

T – Turbidez da água bruta

W – Quantidade de sólidos secos (kg/dia)

Q – Vazão de água bruta tratada (m^3/ s)

- Water Research Center - WCR (1979)

$P = (SS + 0{,}07x\ C + H + A) \times 10^{-3})$ (1.3)

$W = 86400 \times P \times Q$

P – Produção de sólidos (kg de matéria seca / m^3de água bruta tratada)

SS – Sólidos em suspensão na água bruta (mg/L)

C – Cor na água bruta (uH)

H – Hidróxido coagulante (mg/L)

A – Outros aditivos, tal como o polímero (mg/L)

W – Quantidade de sólidos secos (kg/dia)

Q – vazão de água bruta tratada (m^3/ s)

- Association Francaise Pour L'etude Des Eaux – AFEE (1982)

SS = 1,2 x Turbidez (uT) da água bruta (1.4)

C = Cor aparente da água bruta (uC)

H = Cte de precipitação para o sulfato de alumínio (0,17) x Dos. Coag. (mg/L)

Tem-se:

$P = (1{,}2 \times T + 0{,}07x\ C + 0{,}17x\ D + A) \times 10^{-3}$ (1.5)

$W = 86400 \times P \times Q$

P – Produção de sólidos (kg de matéria seca / m^3de água bruta tratada)

T – Turbidez da água bruta (uT)

C – Cor aparente da água bruta (uC)

D – Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)

A – Outros aditivos, tal como o polímero (mg/L)

- CETESB (apud Saron e Leite, 2001).

$P = (0{,}23 \times AS + 1{,}5 \times T) \times 10^{-3}$ (1.6)

$W = 86400 \times P \times Q$

P – Produção de sólidos (kg de matéria seca / m^3de água bruta tratada

AS – Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)

T – Turbidez da água bruta

W – Quantidade de sólidos secos (kg/dia)

Q – Vazão de água bruta tratada (m^3/ s)

- CORNWELLl (apud Saron e Leite, 2001).

$$P = (0,44 \times AS + 1,5 \times T + A) \times 10^{-3} \quad (1.7)$$

$$W = 86400 \times P \times Q$$

P – produção de sólidos (kg de matéria seca / m^3 de água bruta tratada)

AS – dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)

T – turbidez da água bruta

A – outros aditivos, tal como o polímero (mg/L)

W – quantidade de sólidos secos (kg/dia)

Q – vazão de água bruta tratada (m^3/ s)

- KAWAMURA (1991)

$$P = (D \times Fc1) + (T \times Fc2) \quad (1.8)$$

P – Produção de sólidos (g de matéria seca / m^3 de água bruta tratada)

D – Dosagem de sulfato de alumínio (mg/L)

Fc1 – Fator que depende do número de moléculas de água associadas a cada molécula de sulfato de alumínio (usualmente varia entre 0,23 a 0,26)

Fc2 – Razão entre a concentração de sólidos suspensos totais presentes na água bruta e turbidez da mesma (geralmente na faixa de 1,0 a 2,0).

Bernardo (2009) afirma que a quantidade de lodo gerado pode ser estimado através da equação:

$$Pss = Q (0,44 \times D_{Al} + SST + D_p + D_{CAP} + 0,1 \times D_{cal}) \times 10^{-3} \quad (1.9)$$

Pss – Produção de SST (kg/dia)

Q – Vazão de água bruta (m^3/dia)

D_{Al} – Dosagem de coagulante (mg/L)

SST – Concentração de sólidos suspensos totais na água bruta (mg/L)

D_p – Dosagem de polímero seco (mg/L)

D_{CAP} – Dosagem de carvão ativado pulverizado (mg/L)

D_{cal} – Dosagem de cal hidratada(mg/L).

SST = 1,5 x Turbidez

Logo se reescreve a equação da seguinte forma:

$Pss = Q\ (0{,}44 \times D_{Al} + 1{,}5 \times Turb + D_p + D_{CAP} + 0{,}1 \times D_{cal}) \times 10^{-3}$

Souza et al. (2004) realizaram um estudo comparativo entre a produção de sólidos de uma ETA convencional de ciclo completo que emprega sulfato de alumínio como coagulante e tem vazão média de 520L/s (ETA de São Carlos) e outra ETA convencional de ciclo completo com decantadores de alta taxa, cloreto férrico como coagulante e vazão média de 600L/s (ETA Fonte Luminosa) e observou que a diferença entre as estações é o tempo de retenção ou idade de sólidos sedimentados respectivamente, influenciando na qualidade dos resíduos. Segundo os autores, a ETA Fonte Luminosa produz menos sólidos que a ETA São Carlos, porém, apresenta um consumo maior de água por fazer descartes todos os dias.

De acordo com Silva Junior e Isaac (2002) 60-95% da quantidade total do lodo gerado em uma ETA são provenientes dos decantadores enquanto que 5-40% são provenientes da água de lavagem dos filtros.

Em uma ETA convencional o teor de sólidos totais presentes no lodo do decantador varia entre 1.000 a 40.000 mg/L (0,1 a 4%) e entre 40 a 1.000 mg/L (0,004 a 0,1%) na água de lavagem dos filtros, sendo de 75 a 90% de sólidos suspensos e de 20 a 35% de compostos voláteis, apresentando uma pequena porção biodegradável que pode ser prontamente oxidável (RICHTER, 2001).

Na Tabela 2.10, Reali (1999) compara a influencia da qualidade da água a ser tratada com a faixa de produção de resíduos.

Tabela 2.10 – Produção de resíduos em função do tipo de manancial

Tipo de manancial	**Faixa de produção de resíduos (g de sólidos secos por m^3 de água tratada)**
Água de reservatórios de boa qualidade	12 - 18
Água de reservatórios de média qualidade	18 - 30
Água de rios com qualidade média	24 - 36
Água de reservatórios de qualidade ruim	30 - 42
Água de rios com qualidade ruim	42 - 54

Fonte : Doe(1990) apud Reali (1999).

A Tabela 2.11 mostra os resíduos prováveis gerados no tratamento de água (Reali, 1999).

Tabela 2.11 – Resíduos prováveis gerados no tratamento de água

Produto químico	Proveniente de:	Aparece no resíduo como:	Sólido
Sólidos dissolvidos	Água bruta	Sólidos dissolvidos	Somente se precipitados
Sólidos suspensos (silte)	Água bruta	Silte sem mudança	Sim
Matéria orgânica	Água bruta	Provavelmente sem mudança	Sim
Sais de alumínio	Coagulação química	Hidróxido de alumínio	Sim
sais de Ferro	Coagulação química	Hidróxido de ferro	Sim
Polímeros	Tratamento químico	Sem mudança	Sim
Cal	Tratamento químico e correção de pH	Ou carbonato de cálcio, ou se for usado solução de cal, somente impurezas	Sim
Carvão ativado (pó)	Controle de sabor e odor	Carvão ativado em pó	Sim
Cloro, ozônio	Desinfecção	Em solução	Não

Fonte : Doe (1990) apud Reali (1999)

2.2.5 Tratamento e condicionamento de lodos de ETA

O tratamento dos resíduos provenientes das estações de tratamento de água tem como objetivo a redução dos impactos ambientais e uma disposição final adequada, para este fim, várias técnicas sejam químicas ou mecânicas tem sido desenvolvidas.

Para Sabogal-Paz e Di Bernardo, (2005) a escolha dos métodos adequados para o tratamento de resíduo devem ser bem avaliados em função dos seguintes fatores:

I) Conhecimento dos processos e das operações da ETA

II) Análise do resíduo gerado, em laboratório e/ou escala piloto, considerando suas características qualitativas e quantitativas;

III) Características da água bruta a ser tratada e da tecnologia de tratamento

IV) Tipo tecnologia utilizada no tratamento do lodo, considerando as condições climáticas da região, o condicionamento, a área necessária para implantação e a vazão de operação;

V) Método escolhido para aproveitamento e/ou disposição do lodo considerando distância da ETA até o destino final;

VI) Experiência da tecnologia no país;

VII) Custos de investimento inicial, futuro e de reposição, além das despesas de operação, de manutenção e de administração do sistema;
VIII) Disponibilidade de recurso humano capacitado para operação e manutenção e;
IX) Condições sócio-econômicas, culturais, institucionais e normativas da região.

A escolha de uma metodologia aplicada a estação de tratamento de resíduos tem o intuito de aumentar a eficiência do sistema, resultando uma torta do resíduo com concentração máxima de sólidos, a qual pode garantir maiores opções na escolha das técnicas de aproveitamento e de disposição (SABOGAL-PAZ E DI BERNARDO, 2005).

O tratamento de resíduo pode ser efetuado de maneira geral por diferentes técnicas, como o adensamento, através da gravidade, ou flotação com ar dissolvido e até mesmo por adensadores mecânicos do tipo centrífugas ou esteira.

A eficiência dos processos de adensamento e desidratação dependem das condições operacionais, do pré-condicionamento do lodo, da carga de sólidos aplicada, dos equipamentos e do tipo de material a ser adensado. Para se obter uma concentração variando de 2,5 à 4,5%, o processo ideal é o adensamento mecânico, enquanto que com a desidratação por filtro prensa de esteira pode-se chegar até à 50% (SOUZA, 2001).

Os métodos utilizados no tratamento de lodo de ETA visam remover a água e concentrar os sólidos reduzindo o volume do lodo através de processos de separação sólido-líquido, possibilitando que o lodo de ETA esteja em condições adequadas para sua destinação final.

Reali (1999) definiu os diferentes estados físicos da água presente no lodo de ETA (Figura 2.4) e afirma que há uma maior dificuldade de remoção de acordo com a ordem seguinte:

- Água de hidratação: quimicamente ligada à superfície das partículas sólidas
- Água vicinal: constituída por múltiplas camadas de moléculas de água fisicamente ligadas, as quais se encontram firmemente presas à superfície da partícula por meio de ponte de hidrogênio.
- Água intersticial ou capilar: água ligada mecanicamente, a qual se encontra presa aos interstícios dos flocos.
- Água livre: água não associada com as partículas sólidas.

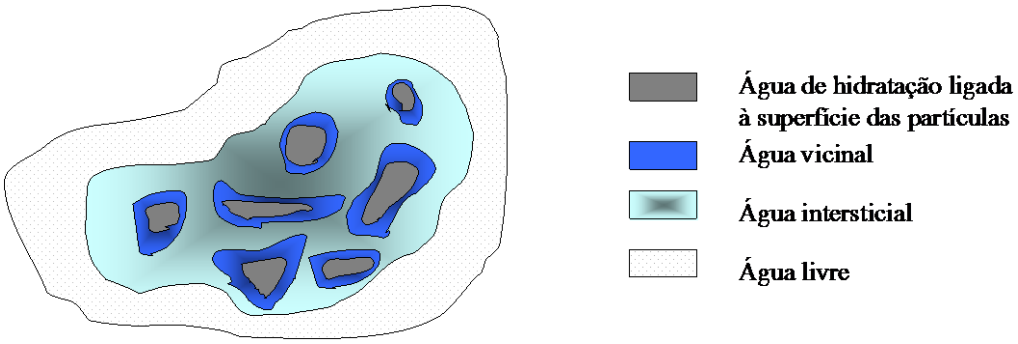


Figura 2.4 – Ilustração das frações de água constituintes dos lodos de ETA.
Fonte: Barroso (2009).

O principal condicionamento é o desaguamento, que pode ser feito de várias maneiras.

Para Cordeiro (1999), o tratamento de redução do volume dos lodos de ETA é um fator importante no que tange a redução dos custos com o transporte, a disposição final e a redução dos riscos de poluição ao meio ambiente. Ainda segundo o autor, a remoção de água pode ser realizada por métodos que envolvem sistemas naturais ou sistemas mecânicos, além dos sistemas de recuperação de produtos químicos e descargas em sistemas de esgotos sanitários.

A Figura 2.5 apresenta processos de desaguamento do lodo de ETA como forma de redução de volume.

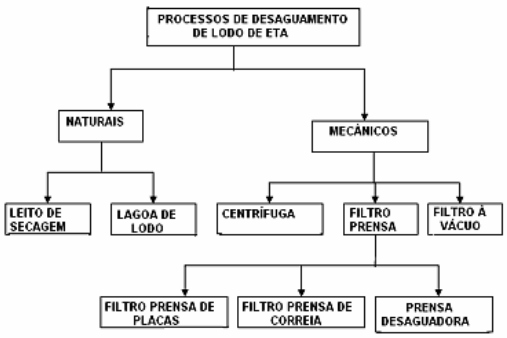


Figura 2.5 - Fluxograma dos processos de desaguamento do lodo de ETA como forma de redução de volume. Fonte: Cordeiro,1999.

Nas ETA convencionais a primeira etapa de tratamento de lodo gerado é o espessamento, que em por objetivo a remoção de parte da água do lodo, visando a redução do seu volume. Este processo pode ser realizado pela ação da gravidade (sedimentação), espessamento por ar dissolvido (flotação) ou em espessadores mecânicos de esteira (REALI, 1999).

No tratamento do lodo de ETA são utilizados produtos químicos que visam a estabilização do lodo antes do sistema de desidratação para o condicionamento desse resíduo. A finalidade deste tratamento é que a remoção da água presente no lodo se processe com maior eficiência.

A finalidade básica do condicionamento químico antes da desidratação é minimizar a ação das forças de coesão entre os sólidos e a água presente entre os flocos de lodo, além de precipitar substâncias dissolvidas dependendo do produto químico usado. Portanto, o condicionamento químico facilita a filtração e a drenagem da água, resultando num processo de desidratação mais econômico. Cinzas, cal virgem, cal hidratada, carvão pulverizado, serragem e palha seca tem sido utilizados com sucesso no processo de condicionamento do lodo (WEBER,1972 apud FERRANTI, 2005).

Reali (1999) afirma que o condicionamento químico dos lodos de ETA pode ser realizado pela adição de produtos químicos como a cal ou soluções de polímeros sintéticos, estes últimos são designados como polieletrólitos, que tem sido muito usado tanto na etapa de espessamento como na etapa de desidratação.

Na Tabela 2.12 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens da utilização dos leitos de secagem.

Tabela 2.12 – Vantagens e desvantagens do uso de leitos de secagem

Vantagens	Desvantagens
Baixo custo inicial quanto, o custo da terra é baixo	Necessidade de maior área
Pequena necessidade de operação	Necessita trabalhar com lodo estabilizado
Baixo consumo de energia	O projeto exige conhecimento sobre o clima
Pouca necessidade de utilização de condicionantes químicos	Remoção do lodo seco exige trabalho intensivo
Alta concentração de sólidos	

Fonte: Reali, 1999

Nos sistemas naturais de desaguamento, a remoção da água é realizada em lagoas de lodo ou de secagem e em leitos de secagem através por evaporação natural, drenagem por gravidade ou drenagem induzida. Estes sistemas necessitam de boa disponibilidade de área física e das condições climáticas.

Os processos naturais de desidratação lodo de ETA podem ser realizados através dos seguintes sistemas (Silva 2009):

- Leito de secagem de areia (convencional): A desidratação do lodo ocorre por percolação, decantação e evaporação. Na aplicação de lodo no leito de secagem, a água livre é encaminhada para o dreno em um leito de areia via um sistema de drenos subterrâneos, até que a areia seja obstruída com partículas finas ou toda a água livre tenha sido drenada ou quando a camada drenante tenha sido formada.

- Lagoas de decantação de lodo: São similares aos leitos de secagem de areia, porém elas operam com uma carga inicial muito alta, com maior tempo de secagem entre as limpezas. As lagoas são equipadas com uma estrutura de decantação e drenos subterrâneos.

De acordo com Cordeiro (1999) os leitos de secagem são constituídos por tanques rasos com duas ou três camadas de areia com granulometria diferente e cerca de 30cm de espessura. O sistema completo é composto por camada suporte, meio filtrante e sistema drenante.

A Figura 2.6 ilustra o esquema de desidratação de um leito de secagem.

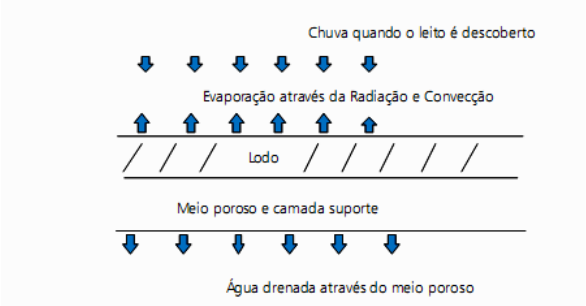


Figura 2.6 - Desidratação esquemática de um leito de secagem
Fonte: Cordeiro, 1999.

Os processos mecânicos para desidratação do lodo podem ser constituídos por dispositivos diversos como:

- Filtros a vácuo;
- Filtro prensa: de correia e de placas;
- Centrífuga;
- Prensa desaguadora

Segundo estudo realizado por Demattos et al. (2001), muitas são as alternativas para redução do volume do lodo através de processos mecânicos e os resultados obtidos foram:

I) A centrífuga produziu um concentrado médio de 20% de teor de sólidos e um custo de operação muito elevado, principalmente no que se refere ao consumo de polieletrólitos.

II) Os testes com o filtro prensa produziram um lodo com teor de sólidos médio de 40% mas o seu custo de implantação é muito elevado.

III) Os testes com o filtro de membrana não produziram um concentrado de teor de sólidos aceitável por causa de um comportamento singular do lodo do Sistema Rio Manso, o qual se transforma em uma espécie de gelatina quando passa pelo equipamento.

2.2.6 Destinação final de lodo da ETA

A disposição final do lodo de ETA deve ser avaliada para que sejam economicamente e ambientalmente viáveis. Dentre as alternativas, segundo Reali (1999), Tsutiya e Hirata (2001), Januário e Filho (2007) é possível citar as seguintes:

- Disposição em aterros sanitários;
- Co-disposição com biossólidos;
- Disposição controlada em certos tipos de solo;
- Aplicações industriais diversas como a de materiais cerâmicos ou cimento; e
- Incineração de resíduos.

A disposição do lodo de ETA no solo deve ser avaliada, principalmente em função das características físicas e químicas do lodo e o tipo de aplicação ou cultura a qual este resíduo será adicionado, principalmente por existir nutrientes benéficos às diversas culturas como também por apresentar teores mais elevados de alguns metais, principalmente o alumínio. Apesar deste inconveniente que é o excesso de metais no solo, muitos estudos tem sido realizados.

Para Reali (1999), a aplicação dos resíduos de ETA no solo deve ser controlada, pois o lodo com alto teor de alumínio, que possui grande afinidade com o fósforo, pode indisponibilizá-lo para as plantas.

Segundo Megda et al. (2005) e Tsutiya e Hirata (2001), a aplicação do lodo no solo tem sido utilizado no cultivo de grama comercial, como gramas para

jardinagem, atividades esportivas e outros. O lodo pode ser aplicado na fase líquida ou desidratado, neste tipo de aplicação deve-se levar em conta o acúmulo de metais no solo, a absorção de nutriente.

As características físicas, químicas e a fertilidade do solo foram analisadas visando a aplicação do lodo de ETA no cultivo de milho, principalmente quando este lodo é usado em complementação à adubação mineral. O uso agrícola do lodo de ETA deve ser melhor avaliado, principalmente com relação à toxidez do alumínio e seu papel na imobilização de fósforo no solo (GANDARÁ, et al., 2010)

A aplicação do lodo de ETA para fins agrícolas deve ser realizada de maneira controlada, pois a presença de metais pesados no lodo pode causar impactos ambientais no sistema solo-planta (BIDONE et al., 2001)

A utilização de lodo de ETA na recuperação de áreas degradadas representa uma das alternativas ambiental e economicamente mais adequadas, visto que o material é formado por constituintes do solo e por nutrientes essenciais ao desenvolvimento de vegetais (SANEPAR, 2010).

No cultivo de frutas cítricas, como limão e laranja, normalmente é verificada a deficiência de ferro. Neste contexto a aplicação de lodos das ETA nestes solos se faz pertinente, entretanto é necessário que a estação de tratamento de água utilize sais de ferro como coagulante (ROSÁRIO, 2007).

A disposição do lodo em aterros sanitários consiste em uma prática segura, quando este se encontra dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Tendo em vista a toxicidade que alguns resíduos de ETA podem apresentar em função da quantidade de metais presentes no lodo, os aterros sanitários podem ser colocados como uma opção eficiente. Para encaminhar o lodo de ETA aos aterros sanitários é necessário que a concentração de sólidos na torta seja superior a 30%.

Quando o lodo de ETA apresenta resíduos perigosos (segundo a NBR10.004/2004) ou possui metais pesados estes são co-dispostos em aterros sanitários sofrendo um processo de estabilização e sua fase orgânica pode ser degradada. Assim como outros resíduos industriais, o lodo de ETA exerce influência no processo de estabilização dos aterros sanitários (BIDONE et al., 2001).

A incineração é um método cujos custos são consideravelmente elevados em relação às outras técnicas e por não resolver integralmente o problema, já que

restam cinzas a serem dispostas em aterros, apesar de que diminui significativamente seus volumes finais.

A principal vantagem da incineração é a redução do volume do resíduo, pois as cinzas decorrentes da incineração representam cerca de 20% do seu volume total. Este método tem crescido nos países desenvolvidos devido à dificuldade de construção de novos aterros sanitários (SABBAG e MORITA, 2003).

Tsutiya e Hirata (2001) relatam que outra forma de disposição do lodo de ETA é a descarga em estações de tratamento de esgotos sanitários (ETE). Como aspectos positivos pode-se destacar o controle de H_2S, o aumento da eficiência dos decantadores primários e da remoção de fósforo, porém a quantidade de lodo de ETA adicionada deve ser controlada, para que prejuízos ao processo biológico sejam evitados estando na faixa de 150 a 200 mg/L. Contudo, deve-se avaliar a toxicidade do lodo ao sistema biológico de tratamento, bem como, as consequências desta descarga à qualidade e a produção dos lodos das ETE para evitar qualquer efeito não desejado ao sistema de tratamento de esgotos.

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

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

As pesquisas realizadas visando o aproveitamento do lodo gerado na estações de tratamento de água tem crescido ao longo dos anos, contudo são consideradas recentes. O desenvolvimento em torno desta problemática vem contribuindo com soluções para melhor disposição deste resíduo, minimizando impactos ambientais e possivelmente agregando algum valor comercial ao lodo.

2.3 A INDÚSTRIA CERÂMICA

A produção cerâmica é a atividade de fabricar artefatos a partir da argila, que através de suas propriedades de plasticidade, ao ser misturada com determinados níveis de água, permitem a modelagem dos produtos cerâmicos.

Após a modelagem, os produtos são submetidos ao processo de secagem e posteriormente à queima, que atribuem aos mesmos, características de resistência e rigidez (BARBOSA, 2008 apud AZEVEDO FILHO e RIBEIRO, 2011).

Convencionou-se definir o Setor Cerâmico no Brasil em segmentos que se diferenciam pelos produtos obtidos e mais precisamente pelos mercados que estão inseridos. A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para a economia do país, tendo participação no PIB – Produto Interno Bruto – da ordem de 1,0% (BUSTAMANTE E BRESSIANI, 2000).

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

Estimativas do Ministério de Desenvolvimento da Indústria e Comércio Exterior (2010) indicam que a produção cerâmica em 2009 permaneceu no mesmo nível de 2008, 76 bilhões de peças, correspondendo a 75% de blocos / tijolos e 25% de telhas, estimando-se um faturamento de R$ 7 bilhões (US$ 3,5 bilhões). De acordo com a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER), as perspectivas são de atingir R$ 9 bilhões em 2010 seguindo o bom desempenho esperado pela construção civil. Em 2009, considerando-se o consumo igual à produção, 76 bilhões de peças, foi registrado um consumo médio per capita de 384 pç/hab, geograficamente distribuído: Região Norte 247 pç/hab; Nordeste 312; Centro-Oeste 381; Sudeste 395 e Sul 657 pç/hab (MDIC, 2010).

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

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

O parque cerâmico brasileiro é constituído por aproximadamente 5.500 unidades fabris de capital estritamente nacional, no qual coexistem pequenos empreendimentos familiares artesanais, cerâmicas de pequeno e médio porte, com

deficiências de mecanização e gestão, e empreendimentos de médio a grande porte. O volume de produção anual é em torno de 76 bilhões de peças (COELHO, 2009)

A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (SEBRAE, 2008).

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

Para classificar um produto cerâmico deve-se levar em consideração o emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais do biscoito (massa base), além de outras características cerâmicas, técnicas e econômicas (SEBRAE, 2008).

Para Leggerini (2008), com o desenvolvimento da indústria de cerâmicos, muitos outros setores também cresceram como o de fornos, melhores vidrados, aparelhos de moldagem, moldagem a seco, porcelanas de alta resistência e seus empregos diversificados como, por exemplo, em supercondutores. O emprego da cerâmica é inúmero, e pode-se citar:

a) Produtos cerâmicos estruturais

- Tijolos maciços ou furados;
- Blocos;
- Ladrilhos;
- Telhas de barro cozido ou vidradas;
- Tubos e conectores (manilhas de grês),
- Produtos artísticos (vasos, etc.).

b) Refratários

c) Louças e porcelanas

- Louça sanitária;
- Louça de Grês;
- Ladrilhos cerâmicos vidrados (azulejos);
- Louça de mesa,
- Porcelanas artísticas, industriais, domésticas, elétricas, etc

d) Produtos cerâmicos diversos como sílica fundida, esmaltes vitrificados, etc.

A Tabela 2.13 ilustra a distribuição de estabelecimentos cerâmicos pelas regiões brasileiras.

Tabela 2.13 – Distribuição de estabelecimentos cerâmicos pelas regiões brasileiras

Região	Número de Estabelecimentos	Participação Percentual
Sudeste	5095	41,70%
Sul	3695	30,20%
Nordeste	1915	15,70%
Centro-Oeste	934	7,60%
Norte	579	4,70%

Fonte: Azevedo Filho e Ribeiro (2011)

2.3.1 A Indústria Cerâmica Vermelha

O termo cerâmica se deve à pedra artificial obtida pela moldagem, secagem e cozimento de argilas ou misturas argilosas. Alguma dessas etapas podem ser supridas no processo fabril, mas a matéria prima essencial de uma cerâmica é a argila. Nos materiais cerâmicos a argila fica aglutinada por uma pequena quantidade de vidro, que aparece pela ação do calor de cozimento sobre os componentes da argila (LEGGERINI, 2008).

A coloração vermelha de seus produtos, que são: tijolos, blocos, telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais, agregados leve de argila expandida e outros, é a característica básica deste segmento industrial. (MOTTA et al., 2001)

O segmento de Cerâmica Vermelha é formado por aproximadamente 5.500 estabelecimentos fabris, geralmente composta por micro e pequenas empresas (que são a maioria) e algumas empresas médias. A estrutura familiar é predominante neste segmento e produzem anualmente cerca de 76 bilhões de peças cerâmicas com faturamento em torno de R$ 6 bilhões. A localização

geográfica dessas empresas são próximas às áreas de produção de matérias-primas(COELHO, 2009).

A produção brasileira de blocos cerâmicos e telhas é de aproximadamente 2.500.000 peças por mês e a região sudeste detém 43,6% da produção nacional (PAVAN, 2009).

No Brasil, a tecnologia utilizada pelo segmento de cerâmica vermelha é considerada ultrapassada. Uma quantidade pequena de empresas, porém crescentes, utiliza processos produtivos com tecnologias mais atuais, como sistemas semi-automáticos de carga e descarga e fornos túneis. Ainda, cerca de 1% das 7.000 empresas já conquistaram a certificação e pelo menos 5% está em processo (MDIC, 2010).

Motta et al. (2001) evidenciaram que existe uma grande necessidade de investimentos para melhoria da qualidade e produtividade. Novas técnicas de gestão vêm sendo implantadas bem como novas plantas mais atualizadas e eficientes. Para Coelho (2009), o crescimento deste setor está intimamente relacionado à indústria da construção civil que consome de maneira significativa os produtos de cerâmica vermelha.

Os estabelecimentos industriais produtores de cerâmica vermelha concentram-se majoritariamente nas regiões Sul e Sudeste e seus principais pólos estão localizados nos Estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Rio Grande do Norte (MDIC, 2010).

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

As três matérias–primas básicas usadas na fabricação de produtos clássicos de cerâmica, os produtos “triaxiais” são a argila, o feldspato e a areia. Existem vários minerais classificados como argilas, as mais importantes são a caulinita, a montmorilonita e a ilita. Do ponto de vista cerâmico, as argilas sã plásticas e moldáveis quando são suficientemente cominuídas e úmidas, são rígidas quando secas e vitrosas quando queimadas numa temperatura suficientemente elevada (SHREVE e BRINK JR, 1980).

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

- Preparação da Matéria-Prima

A indústria cerâmica utiliza matéria prima de origem natural, encontrados na crosta terrestre que devem ser beneficiados e classificados de acordo com sua granulometria.

- Preparação da Massa

A massa geralmente é preparada a partir da composição de duas ou mais matérias-primas, além de aditivos e água ou outro meio. Para a cerâmica vermelha utiliza-se apenas argila como matéria-prima, dois ou mais tipos de argilas com características diferentes podem entar na sua composição.

- Formação das peças

Existem diversos processos para dar forma às peças cerâmicas, e a seleção de um deles depende fundamentalmente de fatores econômicos, da geometria e das características do produto. Os métodos mais utilizados compreendem: colagem, prensagem, extrusão e torneamento.

- Tratamento Térmico

O desenvolvimento das propriedades finais dos produtos cerâmicos depende do tratamento térmico. Esse tratamento compreende as etapas de secagem e queima. Na secagem, as peças em geral continuam a conter água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, consequentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água de forma lenta e gradual, as temperaturas de secagem podem variar de 50 ºC a 150 ºC. Na etapa denominada queima ou sinterização os produtos adquirem suas propriedades finais neste processo as temperaturas situam-se entre 800 ºC a 1700 ºC.

O ciclo de queima compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Portanto, em função do tratamento térmico e

das características das diferentes matérias-primas são obtidos produtos para as mais diversas aplicações.

- Acabamento

Geralmente, após o processo de queima, o material cerâmico ao ser retirado do forno é inspecionado e remetido ao consumo. O acabamento é considerado o tratamento final da peça cerâmica para torná-la utilizável em uma finalidade específica podendo ser submetidos a polimento, corte, furação, esmaltação, decoração, entre outros.

2.3.2 Incorporação de resíduos à cerâmica vermelha

A incorporação de resíduos industriais de origens variadas na fabricação de cerâmica vermelha tem sido avaliada, assim como a busca de novas matérias primas que ao serem adicionadas as massas cerâmicas possam agregar qualidade ao produto final. Além do aproveitamento desses materiais que teriam uma destinação custosa para as empresas a incorporação desses resíduos à cerâmica vermelha pode contribuir para a minimização de impactos ambientais reduzindo o consumo de matérias primas naturais.

A utilização de resíduos industriais incorporados às matrizes de cerâmica vermelha pode ser considerada como matéria prima alternativa que reduzirá o alto consumo de argila pelo setor cerâmico preservando as minas subterrâneas ou jazidas (REIS et al., 2006).

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

Souza et al. (2008) enfatizaram que muitos estudos relacionados ao aproveitamento de resíduos industriais visando à incorporação desses resíduos em massas argilosas para fabricação de cerâmica vermelha tem sido desenvolvidos. Os resíduos analisados para este fim são: resíduos do setor siderúrgico, resíduo de boro, resíduo de curtume, resíduos da indústria de galvanização e lodos de estação de tratamento de água entre outros.

Ainda segundo Souza et al. (2008) estes trabalhos geralmente relacionam a adição destes resíduos às mudanças estruturais e físicas que possam ocorrer no produto cerâmico.

Oliveira et al. (2004) analisaram o lodo proveniente da Estação de tratamento de água de Campos de Goytacazes/RJ. Constatou-se pela análise por fluorescência de Raios X que o lodo é constituído basicamente por SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A análise granulométrica mostrou uma morfologia irregular das partículas e larga distribuição de tamanho entre 1 a 425 µm. Os autores concluem que as características das argilas encontradas na região de Campos de Goytacazes são semelhantes as do lodo estudado sendo possível sua aplicação em argilas de cerâmica vermelha, porém, em concentrações pré-determinadas.

Em sua pesquisa, Teixeira et al. (2006), avaliaram a adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. As características físico-químicas e mineralógicas do lodo foram analisadas e as propriedades físico-mecânicas do corpo de prova fabricado com o lodo de ETA. Os resultados desta pesquisa mostram que o lodo de ETA pode ser incorporado à massa cerâmica usada para produzir tijolos e telhas. Os resultados obtidos com lodo ETA coagulado com sais de alumínio foram sempre piores que os coagulados com sais de ferro. Segundo os autores, as propriedades do lodo e da argila irão definir a possibilidade ou não de incorporação e a concentração, para cada temperatura de queima.

Wolff et al. (2005) ao caracterizar o lodo da ETA Cenibra/MG, constataram que pela análise conjunta dos dados o lodo em estudo possui características semelhantes à das argilas podendo vir a substituí-las nos processos de fabricação de artefatos cerâmicos.

Margem et al. (2006) avaliaram a influência da adição do lodo de ETA em cerâmica vermelha. As composições analisadas foram de 0, 5, 10, 20 e 30% em massa de lodo seco e incorporados em massa de cerâmica vermelha argilosa. Verificou-se através de ensaios físicos e mecânicos que os corpos de prova obtidos após temperatura de queima de 900ºC tinham sua qualidade diminuída com o aumento do teor de lodo na composição da massa cerâmica aumentando a absorção de água e reduzindo a resistência mecânica.

Paixão et al. (2008) investigaram os efeitos da adição de um lodo de ETA nas características físicas e mecânicas de uma cerâmica preparada com massa

argilosa (cerâmica vermelha). Observou-se que em temperaturas de queima menores à 1000 °C as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos foram afetados aumentando a absorção de água e diminuindo a resistência à flexão. Segundo os autores este fato pode ser explicado pela diferença entre o tamanho das partículas de lodo e da argila, o que ocasionou a formação de microtrincas ao redor das partículas do lodo, que pouco interagiu com a matriz argilosa.

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

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

As pesquisas realizadas com incorporação de resíduos em materiais cerâmicos em geral aceitam uma substituição de aproximadamente 10%. Procurando viabilizar o aumento dos teores de resíduos adicionados a massa cerâmica, avaliou-se a possibilidade da adição de microesferas de vidro com o objetivo de melhor a resistência do material.

Tallini Junior (2009) comprova em sua pesquisa a possibilidade da incorporação de resíduos industriais como lodo gerado nas Estações de Tratamento de Água, areia de fundição, resíduos de vidro de jateamento, e sais de neutralização de ácido de baterias automotivas. A melhor combinação e a proporção ideal desses resíduos devem ser respeitadas para que não prejudiquem as propriedades das massas cerâmicas obtidas. Constatou-se que as novas cerâmicas desenvolvidas apresentam propriedades mecânicas superiores às convencionais, principalmente no referente a resistência mecânica a flexão.

Os resíduos sólidos gerados pela indústria galvânica são classificados pela NBR 10.004/2004 como resíduo classe I – perigoso e para Balaton et al. (2002), sua incorporação em massas de cerâmica vermelha pode ser uma alternativa viável, tendo em vista que sua disposição podem gerar custos elevados para as empresas.

Segundo os autores, a adição do resíduo galvânico contendo metais pesados em massas para fabricação de cerâmica vermelha demonstraram boa viabilidade técnica quando se adicionam 2% em massa do resíduo lavado, onde praticamente não foram observadas alterações nas propriedades do corpo de prova.

2.4 A INDÚSTRIA GALVÂNICA

Conhecido como tratamento de superfície, a galvanização consiste no revestimento por eletrodeposição da superfície de uma peça, geralmente metálica, por outro metal, visando a alterações de algumas de suas características, tais como cor, brilho, rigidez e resistência à corrosão. Na galvanização, por deposição eletrolítica, as peças são imersas em uma solução chamada de banho composto por sais do metal que as revestirá, além de aditivos que permitem uma melhor aderência do metal à sua superfície (LADEIRA E PEREIRA, 2008).

Segundo o relatório SESI/SP (2007), os principais ramos onde a galvanoplastia atua são:

- indústria automotiva;
- indústria de bijuterias;
- construção civil;
- indústria de utensílios domésticos;
- indústria de informática;
- indústria de telefonia;
- recuperação de objetos decorativos.

No Brasil, atualmente, atuam no setor de tratamento de superfície mais de 4500 empresas e os empregos diretos gerados estão em torno de 52 mil (SBARAI, 2010).

O processo de tratamento de superfície é composto basicamente por produtos químicos que englobam os sais de metais, muitas vezes incluindo metais pesados. A utilização dessas substâncias produz resíduos químicos e efluentes que podem prejudicar meio ambiente, bem como causar sérios problemas de saúde na

população. Alguns efeitos podem ser observados rapidamente, outros levam alguns anos até se manifestarem em sua forma mais agressiva (SANTIAGO, 2010).

Os processos galvânicos geram efluentes que são provenientes dos descartes dos diversos banhos exauridos como desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes, banhos de eletrodeposição, etc. e das águas de lavagens da peças que arrastam consigo os produtos presentes nos banhos. Ao final do tratamento de efluentes é gerado um resíduo sólido tóxico contento altos teores de metais e outros componentes (PONTE, 2001).

Outros resíduos são gerados na indústria galvânica além do lodo da estação de tratamento de efluentes. As câmaras de jateamento utilizam como abrasivo as microesferas de vidro para a limpeza de peças metálicas antes do tratamento químico, que após alguns ciclos de uso no processo de limpeza se tornam resíduo. (JUNIOR, 2007).

2.4.1 As microesferas de vidro proveniente da câmara de jateamento

O jateamento é um método de preparação de superfícies difundido como ferramenta industrial usado como tratamento mecânico superficial, os quais removem todo e qualquer tipo de revestimentos, descarbonização e contaminantes com aplicação no processo de limpeza nas áreas industriais, automotiva, ferroviária, naval, aeronáutica e rodoviária, deixando a superfície limpa, facilitando o tratamento químico de superfície como decapagem química, removendo rebarbas das peças usinadas e areia de fundição remanescente das peças moldadas.

O jateamento com areia, a partir de 2004, tornou-se proibido de acordo com o Decreto n.º 5.063 (2004), do Ministério do Trabalho e Emprego, uma vez que esse processo gera uma elevada concentração de sílica cristalina (quartzo), responsável por uma alta incidência de quadros graves de silicose e comprovadamente cancerígena. Com isso, surgiram vários materiais substitutos à areia nas câmaras de jateamento, um deles, a microesfera de vidro (FRANCO, 2011).

As microesferas de vidro utilizadas na câmara de jateamento são constituídas por sílica amorfa com baixa toxicidade. Sua obtenção se dá pela fusão de vidro selecionado e entre as principais características pode-se citar que trata-se de um material que não reage com a grande maioria das substâncias, possui

característica abrasiva, forma esférica, densidade elevada, dureza e resistência, situando-se entre 5 e 7 na escala MOHS (TOLEDO, 2006).

O processo de deposição eletrolítica, geralmente exige que as peças sejam submetidas primeiramente ao setor de limpeza mecânica na câmara de jateamento, onde as microesferas de vidro são lançadas em alta velocidade contra as peças metálicas com o objetivo de retirar, através do efeito abrasivo, carepas e asperezas, assim como sujidades presentes na superfície da peça. Após a utilização das microesferas de vidro no processo de limpeza mecânica, elas partem-se, após algumas vezes de reuso, perdendo a sua propriedade de remoção, sendo então descartadas. Apesar de haver um arraste de metais e sujeiras das peças, a sua característica original não altera muito, permanecendo a mesma composição química (BORGO, 2005).

A ABNT NBR-10.004/2004 classifica as microesferas de vidro como resíduo sólido inerte, classe II B, no entanto, por se tratar de um rejeito industrial não pode ser reaproveitado no próprio processo de obtenção do vidro por vários inconvenientes entre eles a geração de bolhas no material pois as microesferas possuem ar adsorvido nas partículas. Mesmo sendo considerado um material inerte, se disposto em rios pode aumentar o pH e a turbidez da água (LUZ e RIBEIRO, 2004) além de não ser biodegradável assoreando os rios.

Luz e Ribeiro (2008) investigaram acerca do uso do pó de vidro como resíduo industrial inerte incorporado as misturas cerâmicas verificando que este tem um bom potencial como um novo fundente para substituição do tradicional feldspato, tornado-se possível a obtenção de uma fase vítrea durante a queima do grês porcelanato.

Toledo (2006) baseou seu trabalho reaproveitando os resíduos de areia de fundição e micro esferas de vidro, como matéria-prima é viável na fabricação de cerâmica vermelha e constatando uma melhora nos resultados físicos e mecânicos quando se trabalha com concentrações de 65% de areia de fundição, 10% de micro esferas de vidro e 25% de concentração de argila natural, submetida à temperatura de 1230ºC por 1 hora de queima.

Oliveira et al. (2004) avaliaram a viabilidade da incorporação de vidro na cerâmica vermelha. As concentrações utilizadas foram de 3%, 5%, 7% e 10% e observou-se a diminuição da retração linear de secagem e queima, e a diminuição do ponto crítico de secagem (curva de Bigot) (Adupt BORGO, 2005).

O efeito da adição de pó de vidro de origens diversas nas proporções de 13% e 20% na massa cerâmica para fabricação de telha foi analisado por Godinho et al. (2006). Nesse estudo, destaca-se a tensão de ruptura que é positivamente influenciada utilizando-se métodos de mistura do vidro e da massa argilosa que promovem melhor dispersão.

2.5 A INDÚSTRIA DO CIMENTO

O cimento é considerado insumo básico da construção civil, produzido e muito consumido em praticamente todos os países do mundo com um campo enorme e diversificado de aplicações.

O uso do cimento proporcionou aos químicos e engenheiros importantes atividades desde os tempos da introdução e adoção das argamassas de cal e dos cimentos naturais até os tempos modernos, destacando-se a construção de paredes, vigas de concreto armado, túneis, barragens e estradas. Características como adaptabilidade, resistência e a durabilidade dos produtos de cimento, constituem a base destas aplicações (SHREVE e BRINK JR, 1980).

Estudos técnicos indicam que o peso do cimento no custo de uma obra residencial gira em torno de 7% a 9%. A indústria do cimento e de artefatos de cimento participam com 2,55% da composição do Macrossetor da Construção, empregando em torno de 140 mil trabalhadores e gerando renda no montante aproximado de R$ 3 bilhões/ano (TEIXEIRA, 2005).

De acordo com a SNIC (Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento), o consumo do cimento por ser diretamente relacionado com o setor de construção civil, pois estes estão intimamente ligados. A indústria da construção civil tem crescido muito nos últimos anos e um fator que contribui para este crescimento são os incentivos por parte do governo com os programas de habitação e construção de casas populares. A construção civil envolve uma gama diversa de atividades, destacando-se pelo ciclo de produção, gerando consumos de bens e serviços de outros setores, como do ponto de vista social, pela capacidade de absorção da mão-de-obra. Por este motivo apresenta um papel importante do ponto de vista econômico, sendo considerada importante para o desenvolvimento do país. A Figura 2.7 ilustra a produção brasileira de cimento em milhões de toneladas no ano de 2004 até 2010.

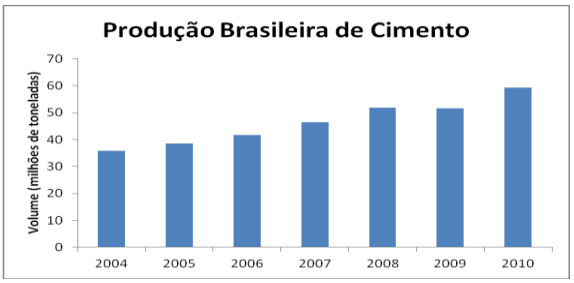


Figura 2.7 - Produção anual de cimento
Fonte: Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento, 2011.

Segundo (ABCP) Associação Brasileira de Cimento Portland (2002), Cimento Portland é a denominação convencionada mundialmente para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento. O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. O cimento Portland, misturado com água e outros materiais de construção tais como a areia, a pedra britada, o pó-de-pedra, a cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na contrução de casas, edificíos, pontes, barragens etc. As características e propriedades desses concretos e argamassas vão depender da qualidade e proporções dos materiais com que são compostos entretanto, o cimento é o mais ativo, do ponto de vista químico.

O cimento Portland é uma das substâncias mais consumidas pelo homem e isso se deve as características que lhe são peculiares, como trabalhabilidade e moldabilidade (estado fresco), e alta durabilidade e resistência a cargas e ao fogo (estado duro). Insubstituível em obras civis, o cimento pode ser empregado tanto em peças de mobiliário urbano como em grandes barragens, em estradas ou edificações, em pontes, tubos de concreto ou telhados. Pode até ser matéria-prima para a arte (ABCP, 2002).

2.5.1 Reaproveitamento do lodo de ETA em matriz cimentícia

A construção civil é um setor da atividade tecnológica que causa grandes impactos ambientais, pois quase todo o material utilizado nas construções é extraído da natureza e pode implicar na destruição de biomas importantes. O consumo crescente desses recursos naturais despertou na comunidade científica o interesse em buscar matérias primas alternativas, que possam substituir parte desses materiais naturais mitigando os impactos gerados ao meio ambiente.

Neste contexto, o aproveitamento de resíduos industriais tem sido estudado como fonte alternativa de matérias-primas para este setor.

Hoppen et al. (2005) afirma que a composição básica do cimento Portland inclui cálcio, sílica, alumínio e ferro que também são encontrados no lodo das estações de tratamento de água podendo ser utilizados na fabricação de argamassas, artefatos e blocos de concreto para a construção civil, substituindo, em parte as matérias-primas normalmente utilizadas.

O setor da construção civil consome grandes volumes de recursos naturais, demandando de 20 a 50% do total de insumos extraídos, a reciclagem de lodo em concretos pode ser uma alternativa para a diminuição de impactos ambientais (HOPPEN et al., 2005).

Ainda segundo Hoppen et al. (2005), a aplicação de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água de Passaúna, localizada na região metropolitana de Curitiba em matriz de concreto, substituindo parcialmente os agregados miúdos e o cimento são viáveis. Para estudos de dosagem utilizou traços de concreto com teores de 3, 5, 7 e 10% de lodo úmido, verificando que o concreto com até 5% de lodo pode ser aplicado na fabricação de artefatos e blocos até a construção de pavimentos em concreto de cimento Portland e nas misturas com teores acima de 5%, a sua utilização é restrita, tendo aplicações em contra-pisos, calçadas e pavimentos residenciais.

Segundo Costa (2011), a análise de viabilidade da utilização do lodo como agregado ao cimento para fabricação de massa foi realizada com base nos ensaios de compressão axial e compressão diametral, também conhecido como ensaio brasileiro (tração). Estes ensaios demonstraram que para os traços que utilizam 5%, 10% e 20% de lodo seco, foram obtidas resistências à compressão axial superiores à meta de 15 MPa o que foi considerado bastante satisfatório para utilização em calçadas, uma vez que são recomendados para 10MPa.

Yagüe et al. (2005) avaliaram o estudo da adição de lodo de ETA seco como aditivo para concreto. Esta análise mostra que o concreto contendo lodo de ETA mostra um desempenho semelhante ao do concreto de referência. A umidade residual do lodo permite que seja adicionada em concreto, sem aumentar a exigência de água. No entanto, houve redução nos valores de resistênica mecânica.

Sales et al. (2004) apresentaram um estudo da resistência à compressão simples e da absorção de água em concretos produzidos com a adição conjunta de

resíduos da construção e demolição e lodos de estações de tratamento de água (ETA), visando avaliar a possibilidade de substituição de agregados naturais (areia e brita 1) por resíduos poluentes como o lodo de ETA e o entulho. Foi concluído que a massa obtida pode ser viável em diversas aplicações não-estruturais na construção civil, devido a redução de sua resistência.

Rodríguez et al. (2010) avaliaram a adição do lodo de ETA ao cimento Portland e seus efeitos sobre a configuração mecânica das massas produzidas. Para a produção das argamassas foram misturados ao cimento Portland lodo atomizado com teor de 10 a 30% . Foi observado que a substituição parcial do cimento por lodo, levou a um retardo nas taxas de hidratação e menor resistência mecânica que na massa de referência.

Megda et al. (2005), realizaram um estudo relativo à imobilização de lodo em matrizes de argamassa e concreto. Iniciou-se pelo estudo de argamassas com adições de lodo nas frações de 5% a 50% em relação à massa de agregado miúdo. Os resultados preliminares permitiram aferir que as adições de lodo com melhor desempenho localizavam-se na faixa entre 1% e 5% de lodo seco em relação ao agregado miúdo.

Ainda segundo Megda et al. (2005), a utilização de lodos de ETA na fabricação de cimento Portland é realizada com sucesso por empresas de saneamento dos Estados Unidos. Os materiais comumente utilizados na fabricação do cimento Portland são calcário, xisto e argila. O calcário corresponde a cerca de 70 a 80% do material bruto utilizado, porém com baixas concentrações de sílica, ferro e alumínio. Para solucionar esta deficiência, são adicionados argila, xisto, minério de ferro e bauxita. Os lodos de ETA que utilizam coagulantes durante o processo de tratamento, normalmente contêm todos esses elementos citados acima que são adicionados durante o processo de fabricação do cimento, e por isso, o lodo é introduzido no processo de fabricação do cimento.

Sales e Cordeiro (2001) aproveitaram o lodo de ETA na fabricação de concreto e observaram, por meio dos valores obtidos nos ensaios de absorção e resistência à compressão axial, que o lodo adicionado ao concreto (em diversos traços) pode ser utilizado em aplicações não-estruturais, onde o desempenho mecânico e a durabilidade se encontram dentro dos valores permitidos para esta finalidade.

Porras et al. (2008) desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização dos lodos de ETA da Cidade de Campinas/SP juntamente com o agregado reciclado miúdo de resíduo da construção civil para fabricação de tijolos estabilizados com cimento. Foram realizadas várias composições cujas proporções mássicas entre o cimento, o agregado reciclado miúdo e lodo tenderam a maximizar a quantidade do lodo e reduzir a quantidade de cimento. O teor ideal de umidade do lodo para a mistura também foi analisada. Foi observado que a umidade influenciou na qualidade dos tijolos, onde somente lodos com valores de umidade inferiores a 50% permitiram a confecção do tijolo. Os tijolos produzidos nas condições estudadas no presente trabalho atenderam simultaneamente aos requisitos das normas brasileiras de qualidade - dimensões, absorção de água e resistência à compressão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O escopo deste trabalho é fundamentado na verificação do emprego do lodo de ETA em argilas, para fabricação de cerâmica vermelha e sua incorporação no cimento, a fim de avaliar sua influência sobre a qualidade do material gerado.

3.1 MATÉRIAS–PRIMAS UTILIZADAS

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

- Argila;
- lodo proveniente da estação de tratamento de água (ETA Itaipava-RJ);
- Micro esferas de vidro da câmara de jateamento; e
- Cimento CPII-32F Mauá adquirido no comércio

3.2 TRATAMENTO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A argila in natura apresentava-se de forma geral em torrões ou em grandes grãos sendo submetida ao processo de cominuição. Com esta finalidade foi utilizado um pulverizador de disco marca DENVER. Esta etapa teve como objetivo diminuir o tamanho dos grãos, tornando a argila mais homogênea. As microesferas

de vidro foram utilizadas sem qualquer tratamento depois de seu uso na câmara de jateamento. A Figura 3.1 mostra as matérias-primas utilizadas.

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

Figura 3.1 – (a) argila triturada (b) lodo in natura da ETA (c) Cimento CPII-32F Mauá adquirido no comércio (d) Microesferas de vidro.

O lodo proveniente da etapa de decantação da Estação de Tratamento de Água foi seco em estufa e, em seguida submetido ao processo de cominuição em um pulverizador de disco marca DENVER. Esta etapa teve como objetivo diminuir o tamanho de grão do lodo.

3.2.1 Análise granulométrica das matérias-primas

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

Em virtude do processo de pulverização as matérias-primas foram classificadas e quantificadas granulometricamente, utilizando um *rot-up* (MARCONI), dotado de um jogo de peneiras ABNT de 100, 115, 170, 200, 270 e 325 mesh para a argila e o lodo e peneiras de 170, 200, 270, 325 e 400 mesh para as microesferas de vidro.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

3.3.1 Determinação do teor de umidade

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

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

Onde:

M_U - Massa de resíduo úmido (em g);

M_S - Massa de resíduo seco (em g).

3.3.2 Caracterização mineralógica

A caracterização das matérias-primas argila, lodo da ETA, das microesferas de vidro e do cimento e foram realizadas empregando-se os seguintes métodos: Fluorescência de Raios X (FRX), Infra-vermelho, Análise Térmica, Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.2.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

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

A análise química por Fluorescência de Raios X foi realizada em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (RIGAKU) do Laboratório Núcleo de Catálise – NUCAT – da COPPE.

3.3.2.2 Espectrometria de Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho é amplamente utilizada para investigar espécies moleculares de todos os tipos. A técnica se baseia na interação da radiação infravermelho com as vibrações moleculares do material em investigação. Para que ocorra uma absorção na região do infravermelho são necessários dois requisitos: (1) a frequência da radiação eletromagnética deve coincidir com a frequência de um dos modos vibracionais natural da molécula

constituinte do material (ressonância). Quando isto ocorre a molécula passa a oscilar com amplitude de oscilação maior, como num sistema massa-mola; (2) A vibração normal que está interagindo com a radiação tem que provocar variação no momento de dipolo elétrico da molécula. Se esta última condição não for satisfeita diz-se que esta vibração normal não é ativa no infravermelho. (MALISKA, 2003).

O equipamento utilizado foi Espectrômetro da Perkin Elmer modelo Spectrum 100 e a análise foi realizada com o módulo de ATR (Attenuated Total Reflectance) com 32 scan e 4 cm^{-1} de resolução na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais – LMCM/UFRJ.

3.3.2.3 Análise Térmica

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

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

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

As análises foram realizadas em fluxo de ar sintético (50mL/min), com aquecimento a 10°C/min até 1000°C.

O equipamento utilizado para a Análise Térmica foi TA SDT Q600, no Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio/Escola de Química-UFRJ.

3.3.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (CULLITY, 1978).

Nos materiais cristalinos os átomos estão arranjados em um reticulado que se repete tridimensionalmente. Assim, cada estrutura cristalina é baseada num dos possíveis reticulados espaciais. Um reticulado espacial é um arranjo infinito de pontos que tem a mesma vizinhança. O espaçamento entre os pontos equivalentes no cristal é similar ao comprimento de onda dos raios X, e a estrutura pode, portanto, difratar os raios. No processo se um feixe de raios X, com uma dada freqüência, incidir sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo serão excitados e vibraram com freqüência do feixe incidente, estes elétrons vibrando emitirão raios X com a mesma freqüência do feixe incidente, ou seja, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. A soma resultante de toda a radiação espalhada fornece umas poucas reflexões mais intensas em direções específicas pela sobreposição estrutural regular. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferências destrutivas em outras (CULLITY, 1978).

Os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos raios X. Os cristais são formados quando bilhões e bilhões de estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias inferiores a 1 nm. O conceito de reflexão é uma forma matemática de interpretar o processo de difração. A reflexão ocorre se existem planos espaçados regularmente através da estrutura com separação d, e posições definidas pelo arranjo de unidades de repetição estrutural. A reflexão é possível, no

entanto, apenas quando o feixe de raios X forma o ângulo θ, com o plano definido pela lei de Bragg, Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, e não se observará qualquer sinal de raios X (DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

A expressão $n.\lambda=2d.sen\theta$ é conhecida como a lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos (DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

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

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

3.3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características micro estruturais, só possível de ser observado no MEV. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico), da unidade de varredura, da câmara para amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização de imagens (MALISKA, 2003).

O canhão de elétrons é usado para produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado por detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. O objetivo do sistema de lentes é o de demagnificar a imagem do ponto de partida para a colimação e focagem do feixe eletrônico sobre a amostra, para um tamanho de 1 nm – 1 µm, representando uma densificação da ordem de 10.000 vezes (MALISKA, 2003).

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

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

Os corpos de prova foram preparados com as misturas das frações de argila e lodo obtidas no processo de cominuição. O método utilizado para a determinação correta da proporção entre argila, argila + lodo, argila + microesferas de vidro + lodo e água foi de tentativa e erro. Em função dos resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos com a composição argila + lodo, estabeleceu-se que as misturas de lodo e microesferas de vidro seriam respectivamente 5% e 10% em relação a massa de argila empregada no preparo dos corpos de prova (20g de argila). A Figura 3.2 ilustra as etapas de preparação dos corpos de prova cerâmicos.

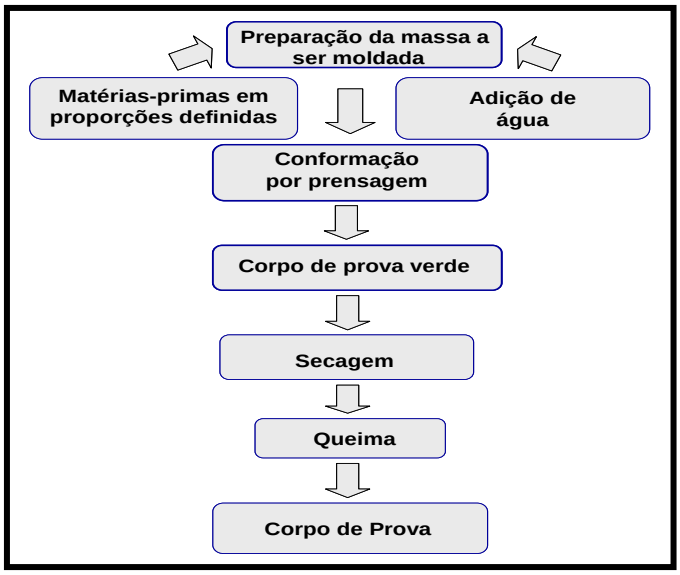


Figura 3.2 – Diagrama das etapas de preparação dos corpos de prova cerâmicos.

Deste modo foram preparadas diferentes misturas:

- Argila 100% (AP)
- Argila 90% e lodo 10% (L10)
- Argila 80% e lodo 20% (L20)
- Argila 70% e lodo 30% (L30)

- Argila 90%, Micro esferas de Vidro 5% e lodo 5% (M5L5)
- Argila 80%, Micro esferas de Vidro 10% e lodo 10% (M10L10)

As misturas preparadas formaram massas cerâmicas, as quais foram conformadas através de compactação (prensagem) em uma matriz retangular de aço inox, com medidas de 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e 5 mm de espessura (Figura 3.3), sob uma pressão de 200 kgf/cm^2 conforme aplicado no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (SANTOS, 1989), conferindo uma maior estabilidade dimensional da peça cerâmica.

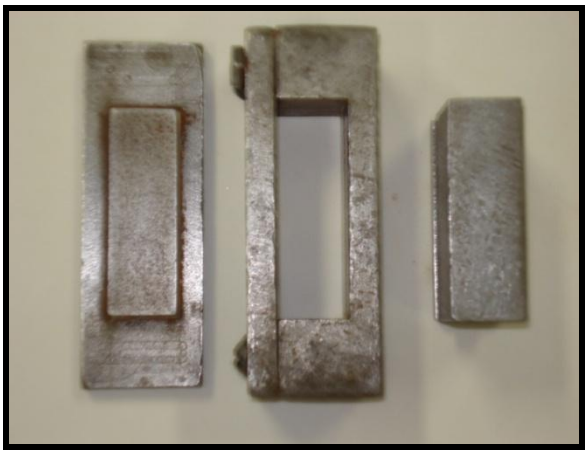


Figura 3.3 – Matriz retangular de aço inox utilizada na compactação dos corpos de prova. Elaboraçlão própria.

Os corpos de prova recém-preparados foram colocados para secar em estufa à temperatura de 40±5 ºC, por 24 horas, para perda de umidade.

As dimensões (L_I, C_I e E_I – Largura, Comprimento e Espessura Iniciais) foram determinadas através de um paquímetro digital em pontos estabelecidos conforme apresentado na Figura 3.4.

Em seguida, os corpos de prova foram colocados dentro do forno elétrico para serem calcinados, nas temperaturas previamente determinadas de 900, 1000 e 1100 ºC durante o período de 2 horas. Após o resfriamento dos corpos de prova, decorrente de convecção natural, foi feita pesagem (M_F – Massa Final após a queima) e medição dos mesmos (L_F, C_F e E_F – Largura, Comprimento e Espessura Finais após a queima) seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente.

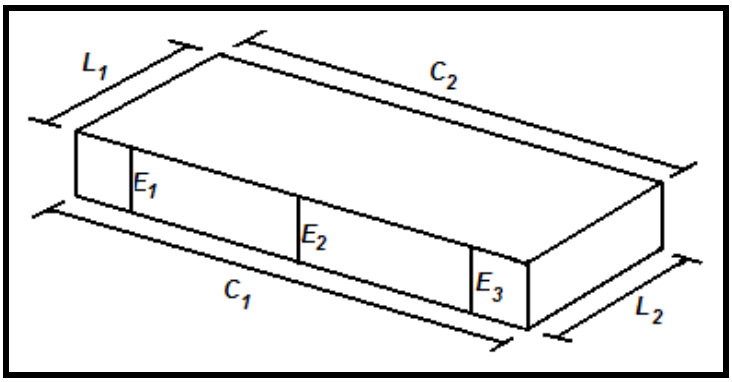


Figura 3.4 – Pontos estabelecidos para a determinação das medidas.

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

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS

A caracterização dos corpos de prova cerâmicos após a queima, foi realizada empregando-se os métodos seguintes: Difração de Raios X (DRX) (descrito em 3.3.2.4) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (descrito em 3.3.2.5), além de ensaios descritos a seguir.

3.5.1 Avaliação da retração linear (RL)

A Retração Linear pós queima de uma peça cerâmica é determinada a partir da equação 3.2.

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

Onde:

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

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

3.5.2 Ensaio de Absorção de Água (AA)

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

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

Onde:

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

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

3.5.3 Ensaio de Porosidade Aparente (PA)

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

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

Onde:

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

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

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

3.5.4 Densidade (D)

A Densidade (D) do corpo de prova foi determinada utilizando a equação 3.5 :

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

Onde:

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

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

3.5.5 Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

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

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

Onde:

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

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

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

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

3.6 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA COM CIMENTO

Com a finalidade de verificar a possibilidade de usar o lodo como substituinte de parte do cimento Portland na confecção de materiais construtivos foram confeccionados copos de provas para a realização de ensaios físicos e mecânicos.

O lodo utilizado na elaboração dos corpos de prova com cimento não foi submetido à etapa de secagem. A Figura 3.5 ilustra os corpos de prova preparados com pasta de cimento e lodo.

Figura 3.5 - Corpos de prova preparados com pasta de cimento e lodo. Elaboração própria.

A Tabela 3.1 mostra a composição das misturas preparadas para a confecção dos corpos de prova.

Tabela 3.1 – Composição das misturas preparadas

Sigla	*Mistura*	*Quantidade em volume (ml)*		
		Cimento	lodo	Água
C	100% cimento	3000	—	800
LETA 5	95% cimento + 5% de lodo	2850	150	740
LETA 10	90% cimento + 10% de lodo	2700	300	700
LETA 30	70% cimento + 30% de lodo	2100	900	550

As quantidades dos componentes foram determinadas por volume. A homogeneização da mistura foi feita manualmente. Inicialmente, foi misturado o cimento e o lodo e posteriormente adicionada à água de amassamento. A moldagem, segundo a NBR 7215/1997 , foi feita utilizando uma forma cilíndrica de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro. As amostras foram moldadas em três camadas de misturas, com espessuras aproximadamente iguais com aplicação de 20 golpes por camada com um soquete metálico. A relação água/cimento+ lodo em torno de 0,26 foi necessária para garantir a homogeneidade dos compostos durante a mistura. Após 24h os corpos de prova foram desenformados e deixados a temperatura ambiente no período de cura de 7 e 28 dias.

3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA CIMENTÍCIOS

A caracterização foi feita após a cura, por meios de ensaio de Difração de Raios X (descrita em 3.3.2.1), Microscopia Eletrônica de Varredura (descrita em 3.3.2.5) , Absorção de Água e Resistência à Compressão (descritas a seguir).

3.6.1 Ensaio de Absorção de Água (AA)

A Absorção de Água é devido aos poros existentes no material dos grãos. O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 9937/1987 e 9777/1987 calculada da seguinte maneira:

$$AA(\%) = \frac{(M_U - M_S)}{M_S} \times 100 \qquad (3.7)$$

Onde:

M_S – massa do corpo seco

M_U – massa do corpo saturado de água

3.6.2 Determinação da resistência à compressão

Depois de completada a cura, os corpos de prova foram retirados da câmara úmida e rompidos segundo a norma NBR – 7215/1997 de corpos cilíndricos com 10cm de altura e 5 cm de diâmetro. O cálculo da resistência à compressão, em megaPascal (MPa), de cada corpo-de-prova, foi feito dividindo-se a carga de ruptura pela área da seção transversal do corpo-de-prova. Para cada traço das misturas foram realizados 3 ensaios e o cálculo foi realizado através da equação 3.8.

$$P = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)}{10} \qquad (3.8)$$

Onde: P = resistência à compressão em MPa

F = valor obtido pela máquina de compressão no início da ruptura

A = área da seção transversal do corpo de prova, calculado $(\pi D^2)/4$, em cm^2

A Figura 3.6 ilustra a prensa utilizada para a compressão dos corpos de prova.

Figura 3.6 - Prensa de compressão. Elaboração própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

4.1.1 Análise granulométrica

A caracterização preliminar das matérias-primas teve início com a análise granulométrica dos materiais utilizados nessa pesquisa. Para as microesferas de vidro, esse ensaio foi realizado após seu uso na câmara de jateamento, sem qualquer tratamento prévio. Para a argila e o lodo após a etapa de secagem foram cominuídos utilizando um pulverizador de disco. A distribuição granulométrica encontrada esta apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 : Distribuição granulométrica da argila, do lodo da ETA e das microesferas de vidro.

Peneira (mesh)	***Diâmetro(mm)***	***% acumulado argila***	***% acumulado lodo da ETA***	***% acumulado microesfera de vidro***
100	0,149	10,03	5,33	-
115	0,125	28,93	26,31	-
170	0,088	39,90	33,85	10,30
200	0,074	49,18	41,71	16,80
270	0,053	92,39	85,64	43,00
325	0,045	95,19	90,50	91,80
400	-	-	-	92,90
fundo	<0,045	100,00	100,00	100,00

Pelos dados da Tabela 4.1 é possível verificar que para a argila a maior parte das partículas está na faixa granulométrica compreendida entre 0,074-0,053 mm. Também verifica-se que o lodo depois de seco e cominuído apresenta a distribuição semelhante a da argila. Já para as microesferas de vidro a distribuição granulométrica se concentra na faixa abaixo de 0,053 - 0,045mm.

A partir dos resultados da distribuição granulométrica das matérias primas utilizadas neste trabalho, acredita-se que estas não devem apresentar problemas de coesão entre as partículas causadas pela diferença de granulometria, ou seja, as matérias primas apresentam uma granulometria contínua.

4.1.2 Caracterização elementar

4.1.2.1 Determinação do teor de umidade

A Tabela 4.2 mostra o teor de umidade da argila, do lodo de ETA e das microesferas de vidro.

Tabela 4.2 - Teor de Umidade das matérias-primas

Matérias-primas	***% Umidade***
Argila	0,21
Lodo de ETA	88
Microesfera de vidro	0,13

Os resultados indicam que a argila e as microesferas de vidro apresentam um baixo teor de umidade. O lodo "*in natura"*, por apresentar um teor de umidade elevado, na ordem de 88%, foi submetido separadamente à secagem em temperatura ambiente, seguido de secagem em estufa.

4.1.2.2 Caracterização mineralógica

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

4.1.2.2.1 Análise por Fluorescência de Raios-X

Os dados da Tabela 4.3 mostram que a argila utilizada apresenta um elevado teor de sílica e alumina como é esperado para as argilas. O lodo de ETA apresenta em sua composição valores significativos de alumínio e ferro, proveniente do coagulante utilizado no tratamento da água bruta (sulfato de alumínio ferroso) e, sílica que apresenta relações diretas com as características naturais dos particulados oriundos da água que chega à ETA. Já para as microesferas de vidro observa-se um alto teor de sílica (89,68%), decorrente do próprio material e dos resíduos de areia também utilizada na câmara de jateamento. Os resultados obtidos

para o cimento estão de acordo com o esperado para este tipo de material (cimento CPII-32F), conforme as especificações da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2002).

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

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

Determinações	***Argila (% em massa)***	***lodo da ETA (% em massa)***	***Microesferas de Vidro (% em massa)***	***Cimento CPII-32F (% em massa)***
SiO_2	55,65	14,66	89,68	16,06
Al_2O_3	22,58	32,26	1,27	4,30
CaO	0,38	1,63	2,73	67,54
Fe_2O_3	3,54	11,80	1,06	4,16
K_2O	2,61	0,53	0,31	-
MgO	0,29	-	0,96	2,12
Na_2O	0,37	-	2,99	0,54
TiO_2	1,20	0,47	-	-
SO_3	-	1,17	-	5,26
P_2O_5	-	2,53	-	-
P.F.	13,38	34,97	1	

P.F. = Perda ao fogo

Na Tabela 4.3 observa-se a perda ao fogo das matérias-primas estudas e verificou-se que a argila apresenta uma perda de massa de 13,35%, o lodo de ETA de 34,97% e as microesferas de vidro 1%, conforme os resultados obtidos na análise térmica (Figuras 4.13, 4.14 e 4.15).

4.1.2.2.2 Análise por Difração de Raios X

Pelos resultados da difração de Raios X representados na Figura 4.1, observa-se a presença de Quartzo (SiO_2) – JCPDS -33-1161 , e a presença da Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) - JCPDS-29-1488 na constituição da argila.

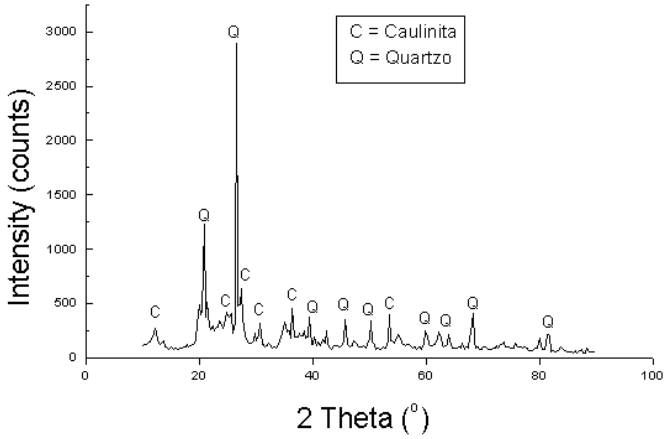


Figura 4.1 – Difratograma da Argila

Verifica-se no lodo de ETA pela análise de difração de Raios X (Figura 4.2) a presença de Quartzo (SiO_2) - JCPDS - 33-1161 , Gibsita $Al(OH)_3$ - JCPDS 33-0018 e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) - JCPDS-29-1488, além de traços de outros minerais como hematita (Fe_2O_3) e ilita ($K_{1-1,5}Al_4[Si_{7-6,5}Al_{1-1,5}O_{20}](OH)_4$).

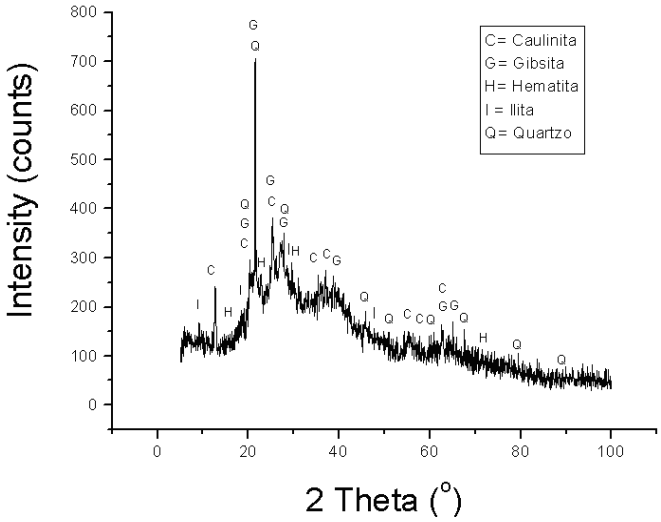


Figura 4.2 – Difratograma do lodo de ETA

A Figura 4.3, apresenta os resultados da análise das microesferas de vidro, e verifica-se a presença de quartzo (SiO_2) JCPDS - 33-1161 em sua composição.

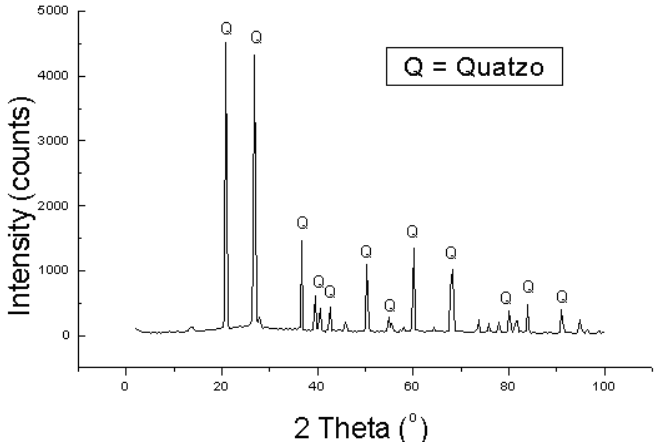


Figura 4.3 – Difratograma das microesferas de vidro

O difratograma obtido para o cimento CPII-32F está ilustrado na Figura 4.4. Observa-se em sua composição a presença de silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) – JCPDS 24-0034 , aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$) – JCPDS 38-1429 e Silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) – JCPDS 42-0551.

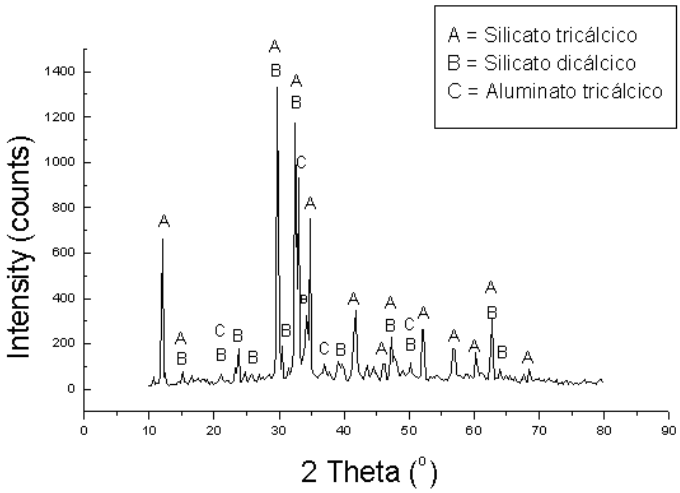


Figura 4.4 – Difratograma do cimento CPII-F32

4.1.2.2.3 Análise por Espectrometria de Infravermelho

A grande importância de se valer da espectroscopia na região do infravermelho é que ela fornece, sobretudo, informações qualitativas de certos grupos funcionais e tipos de ligação, o que pode auxiliar no entendimento da estrutura do material. Dessa forma, a análise do espectro de Infravermelho obtido para a amostra de argila (Figura 4.5) mostrou a existência de bandas de absorção

de baixa intensidade na região próxima a 3617 cm^{-1} e 3694 cm^{-1} atribuída ao grupo hidroxila ligado aos silicatos. Observam-se também vibrações de pequena intensidade na região de 1632 cm^{-1} referentes à flexão do grupo OH de moléculas de água. Na faixa espectral de comprimentos de 909 cm^{-1} as bandas de absorção são atribuídas a vibração Fe-O e em 997 cm^{-1} verificou-se a presença bandas de absorção de alta intensidade, atribuída ao estiramento assimétrico Si-O-Si do Quartzo (RODRÍGUEZ et al., 2010).

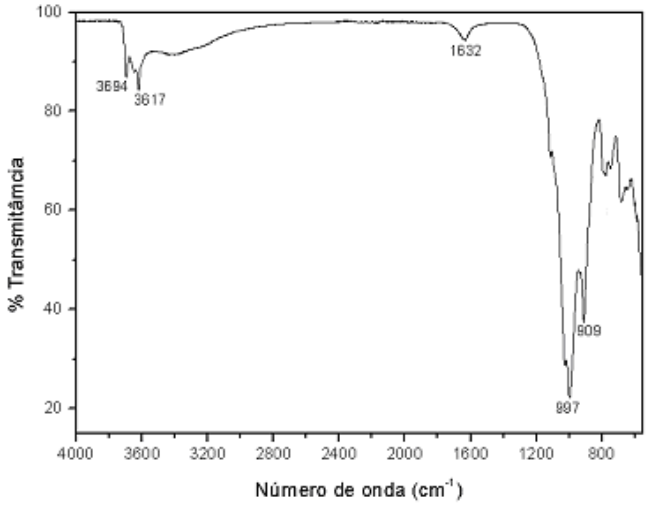


Figura 4.5 - Análise por espectrometria de infravermelho da argila

No espectro do lodo de ETA (Figura 4.6) na região do infravermelho observa-se duas bandas de absorção pouco intensas na região de 3694 - 3612cm^{-1} referente a vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila ligado aos silicatos, além de moléculas de água, presentes no lodo, que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e, também, encontradas na região interlamelar. Uma outra banda de intensidade média em 1637 cm^{-1} atribuída à deformação angular simétrica da ligação O-H da água, confirmando a presença de água na estrutura. Uma banda de intensidade forte é observada em 1003 cm^{-1} referente a estiramento assimétrico de Si-O-Si do quartzo e Si-O-Al da ilita presente nas lamelas tetraédricas e octaédricas. Verifica-se uma banda intensa na região de 909 cm^{-1} a qual foi atribuída à vibração Fe-O.

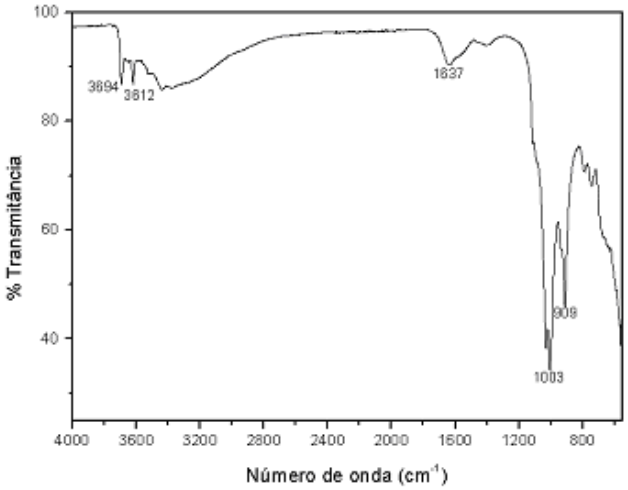


Figura 4.6 - Análise por espectrometria de infravermelho do lodo "*in natura*"

Os resultados observados na Figura 4.7, mostram que as amostras de microesferas de vidro utilizadas nesta pesquisa, apresentam bandas de absorção nas regiões de 1050cm^{-1}, 774cm^{-1} e 686 cm^{-1} atribuídas as vibrações Si-O do quartzo.

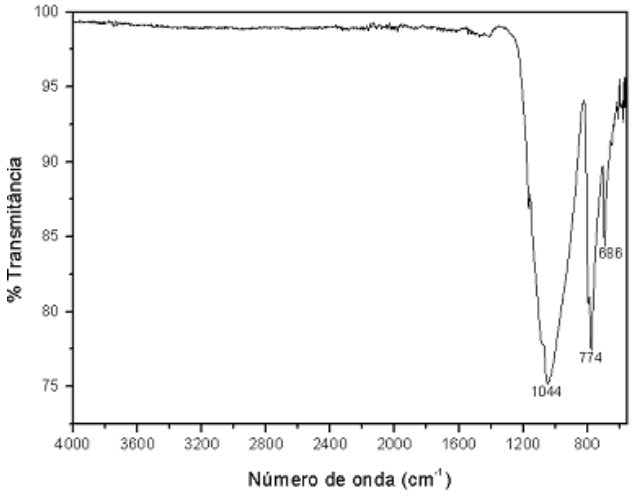


Figura 4.7 - Análise por espectrometria de infravermelho das microesferas de vidro

O espectro de FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) verificado para o cimento CPII-F32 (Figura 4.8) mostrou bandas de vibrações associadas ao silicato tricálcico e dicálcico (872cm^{-1}), e ao aluminato tricálcico (708cm^{-1}), alguns dos principais constituintes dos cimentos. Também foi possível verificar picos correspondentes ao gesso (1120 cm^{-1}), além da presença de carbonatos(1420 cm^{-1}) (MANSUR, 2007).

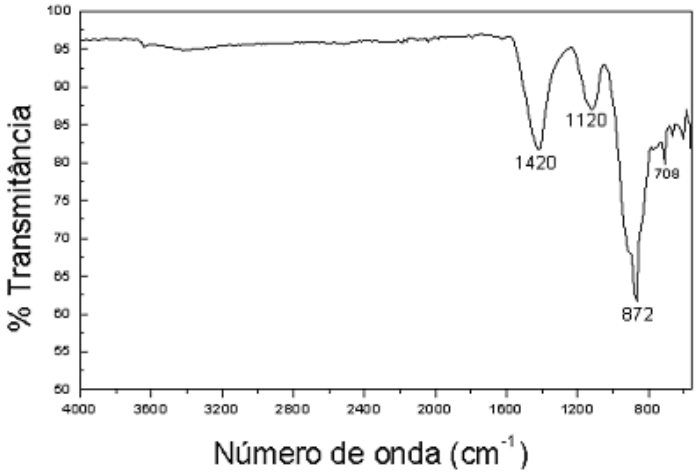


Figura 4.8 - Análise por espectrometria de infravermelho do cimento CPII-F32

4.1.2.2.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural da argila está ilustrada na Figura 4.9. e também a análise por EDS no ponto 2 (pt2).

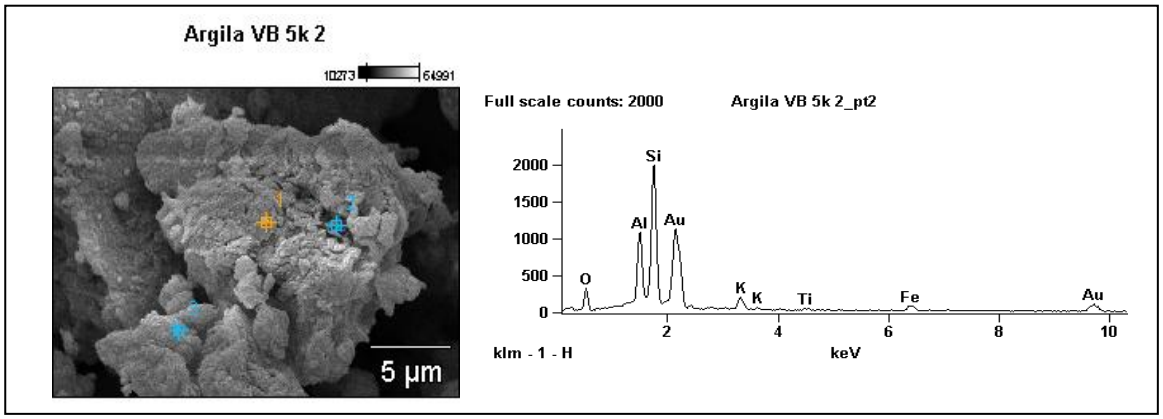


Figura 4.9 - Fotomicrografia da Argila e análise por EDS no ponto 2.

Observa-se na Figura 4.9 a superfície da argila pura, que possui um aspecto heterogêneo pouco poroso de natureza densa e formato irregular. A análise por EDS no ponto 2 assinalado em azul mostra a presença predominante de sílica e alumina.

Observa-se na fotomicrografia do lodo (Figura 4.10) um aspecto homogêneo, denso e pouco poroso. A análise por EDS mostra a presença de sílica, alumínio, ferro e potássio, como identificado por FRX.

A Figura 4.10 ilustra a fotomicrografia do lodo e análise por EDS no ponto 1 (pt1).

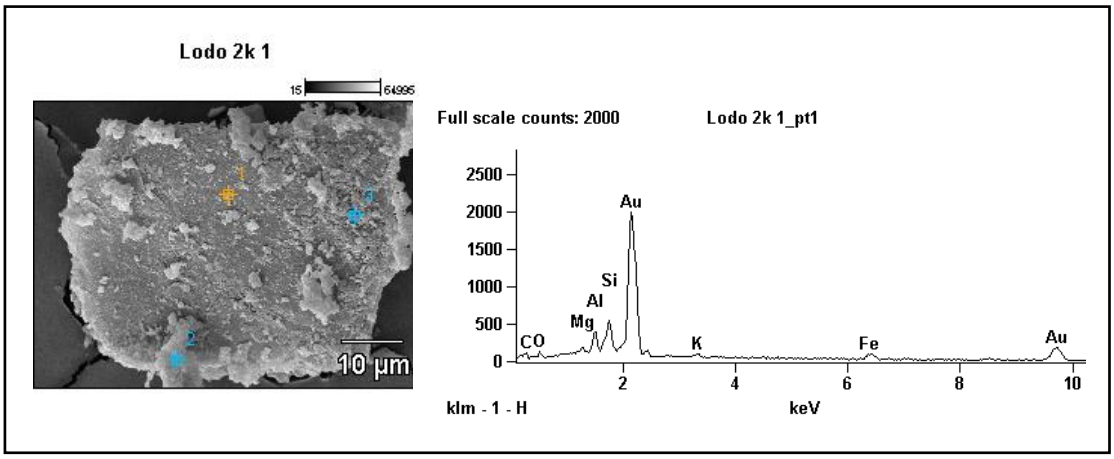
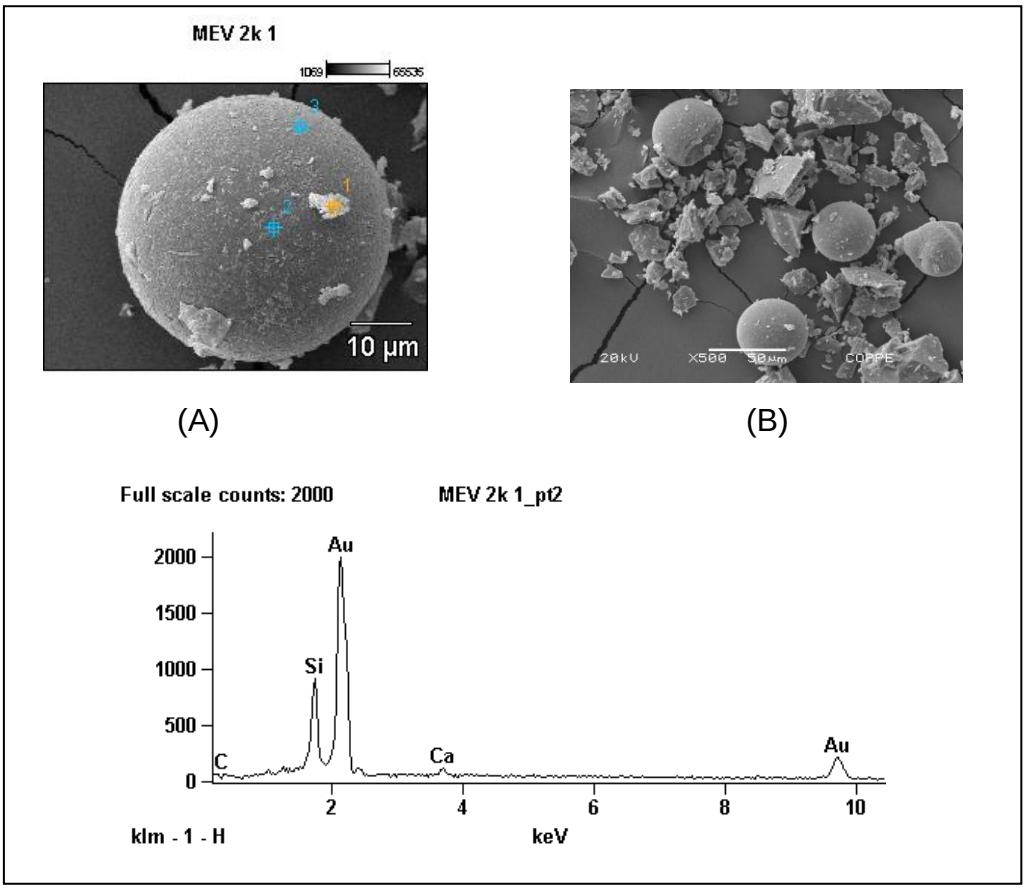


Figura 4.10 - Fotomicrografia do lodo e análise por EDS no ponto1.

A Figura 4.11 (A,B,C) apresenta a fotomicrografia das microesferas de vidro e a análise por EDS da Figura (A) no ponto2.



(C)

Figura 4.11 - Fotomicrografia da microesfera de vidro e análise por EDS do ponto 2(pt2).

Na fotomicrografia da microesfera de vidro observa-se esferas maciças como também fragmentos destas, provavelmente causados pelos choques gerados na ação de limpeza mecânica na câmara de jateamento.

Observa-se na Figura 4.12 a superfície do cimento CPII -32F, que possui um aspecto heterogêneo de formato irregular. A análise por EDS mostra a presença predominante de cálcio.

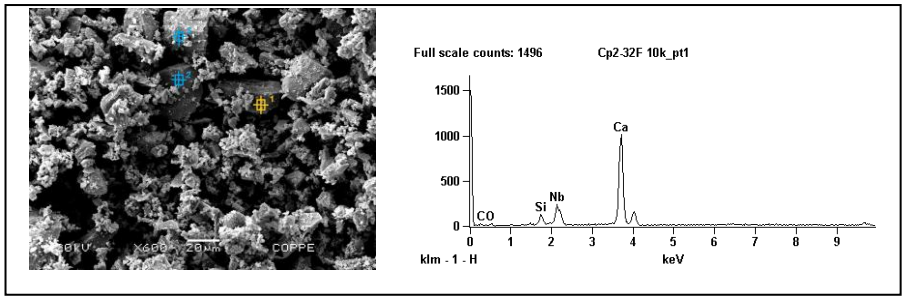


Figura 4.12 - Fotomicrografia do cimento CP II- 32F e análise por EDS.

4.1.2.2.5 Análise Térmica

As condições para realização da análise térmica das matérias-primas envolvem atmosfera de ar e temperatura máxima de aquecimento de 1000ºC. Na Figura 4.13, verifica-se a análise térmica para a amostra de argila.

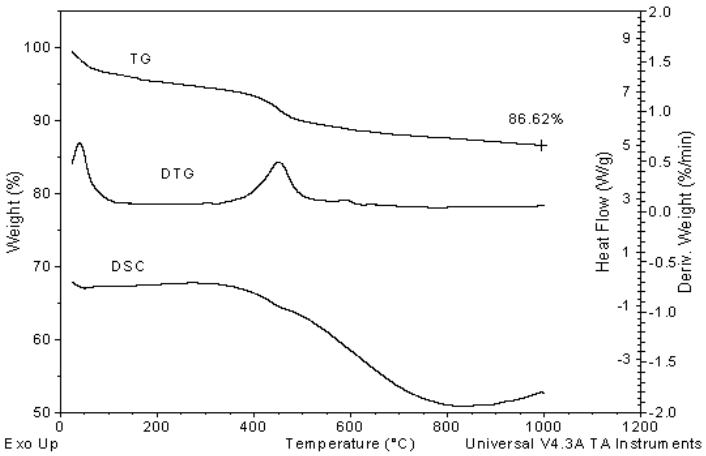


Figura 4.13 - Análise térmica da argila “in natura”.

A análise termogravimétrica realizada para a amostra de argila exibe uma perda de massa total na ordem de 13,38% até 1000°C. A perda de massa que ocorre até 150º C corresponde à saída da molécula de água não estrutural adsorvida

nos poros da argila. A perda de massa observada à 450ºC caracteriza a desidrolixação da caulinita que é um evento endotérmico.

Através da análise do gráfico da Figura 4.14, verifica-se que a perda de massa total do lodo é da ordem de aproximadamente 34,97%. No período inicial observa-se a desidratação do lodo que termina a 100ºC aproximadamente. Pode ser visto até a temperatura de 250ºC, um evento endotérmico de pouca intensidade que refere-se a perda de água interlamelar e a desidratação da gibisita. Em torno de 350ºC a 450ºC verifica-se uma perda de massa que pode estar relacionada a presença de sulfato usado na coagulação, que perde água à temperatura maiores de 300ºC. Nas temperaturas entre 450º e 600º uma perda de massa é observada e pode ser relacionada a água de constituição e a desidroxilação da caulinita.

A Figura 4.14 ilustra a análise térmica do lodo de ETA.

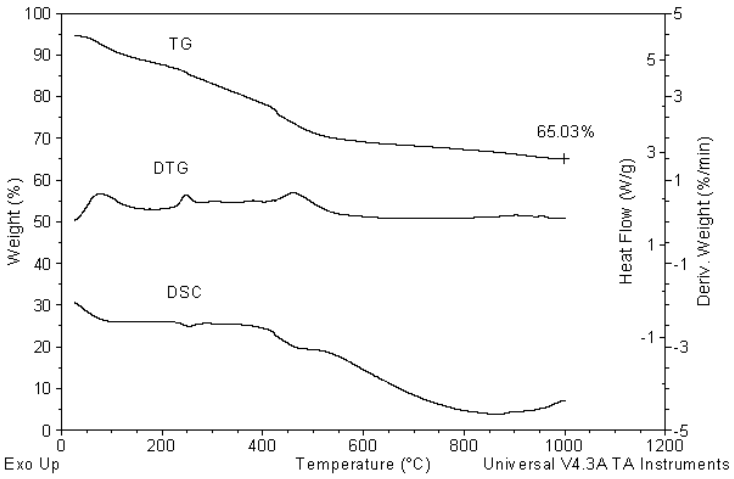


Figura 4.14 - Análise termogravimétrica do lodo de ETA.

Pela análise da Figura 4.15, verifica-se que o gráfico apresentado não mostra uma perda de massa significativa para as microesferas de vidro, sendo que em temperaturas menores que 600ºC a perda de massa é de 1% e para temperaturas maiores que 600ºC não ocorre variação na massa das microesferas de vidro, mantendo-se praticamente constante. Observa-se na curva DSC um pico discreto a 573ºC que identifica a presença de quartzo e a transformação de sua fase cristalina (DWECK, 2008).

A Figura 4.15 ilustra a termogravimétrica das microesferas de vidro.

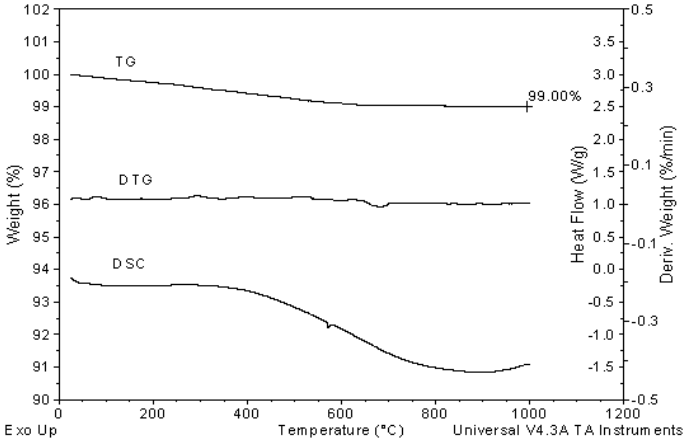


Figura 4.15 - Análise termogravimétrica das microesferas de vidro

4.2 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS APÓS A QUEIMA

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

A caracterização mineralógica após a queima foi feita por análises de Difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foram definidas seis composições para a confecção dos corpos de prova e identificados com as letras **AP** (100% argila**), L10** (90% argila + 10% de lodo), **L20** (80% argila + 20% de lodo), **L30** (70% argila + 30% de lodo), **M5L5** (90% argila + 5% de lodo + 5% de microesferas de vidro) e **M10L10** (80% de argila +10% de lodo + 10% de micro esfera de vidro), Para cada composição do corpo de prova, foram confeccionadas 5 peças para serem queimadas em cada temperatura 900ºC, 1000ºC e 1100ºC, totalizando 90 peças.

4.2.1 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova cerâmicos

As variações de comportamento das diferentes composições no que tange às propriedades físico-mecânicas como retração linear (RL), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade (D) e tensão de ruptura à flexão

(TRF) em função da temperatura de queima são apresentadas na Tabela 4.4. e serão discutidos nos itens seguintes.

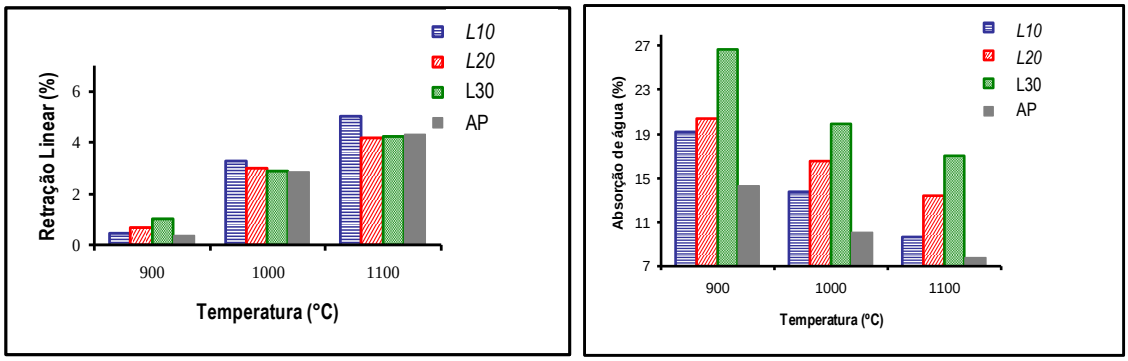
Tabela 4.4 – Valores Médios dos testes físicos-mecânicos

Temperatura de queima	Parâmetros	AP	L10	L20	L30	M5L5	M10L10
900°C	RL (%)	0,42 ±0,03	0,47 ± 0,15	0,7 ± 0,18	1,02 ± 0,23	0,36 ± 0,05	0,46 ± 0,10
	AA (%)	14,33 ± 0,2	19,16 ± 0,25	20,37 ±0,65	26,73 ± 0,96	16,35 ± 0,75	18,09 ± 0,34
	PA(%)	27,11 ± 0,15	33,09 ± 0,21	32,44 ± 0,66	40,42 ± 0,84	29,81 ± 0,57	31,94 ± 0,62
	D (g/cm³)	1,89 ± 0,08	1,73 ± 0,10	1,59 ± 0,01	1,51 ± 0,02	1,82 ± 0,15	1,77 ± 0,10
	TRF (kgf/cm²)	18,69 ± 1,68	19,25 ± 2,10	7,27 ± 0,86	6 ± 1,36	14,5 ± 2,75	11,54 ± 1,29
1000°C	RL (%)	2,89 ± 0,59	3,3 ± 0,26	3,01 ± 0,77	2,88 ± 0,14	2,14 ± 0,19	2,6 ± 0,05
	AA (%)	10,14 ± 0,77	13,7 ± 0,79	16,58 ± 1,05	19,93 ± 0,36	13,06 ± 0,45	14,04 ± 0,25
	PA (%)	20,4 ± 2,03	25,33 ± 1,14	27,96 ± 1,39	35,49 ± 2,72	24,95 ± 1,13	26,32 ± 1,28
	D (g/cm³)	2,01 ± 0,30	1,85 ± 0,02	1,65 ± 0,02	1,68 ± 0,15	1,91 ± 0,03	1,88 ± 0,04
	TRF (kgf/cm²)	24,49 ± 1,98	25,64 ± 2,50	12,17 ± 1,34	7,58 ± 1,64	16,07 ± 1,45	11,8 ± 1,37
1100°C	RL (%)	4,35 ± 0,99	5 ± 0,14	4,15 ± 0,26	4,23 ± 0,85	3,92 ± 0,61	3,37 ± 0,29
	AA (%)	7,88 ± 1,12	9,67 ± 0,15	13,41 ± 1,13	17,01 ± 0,37	8,75 ± 0,23	11,38 ± 0,31
	PA (%)	16,49 ± 0,23	19,59 ± 0,30	24,86 ± 3,92	28,79 ± 1,73	17,84 ± 1,10	22,17 ± 1,15
	D (g/cm³)	2,09 ± 0,5	2,03 ± 0,01	1,69 ± 1,03	1,7 ± 1,05	2,04 ± 0,02	1,95 ± 0,98
	TRF (kgf/cm²)	32,88 ± 1,69	30,89 ± 3,05	15,73 ± 2,96	11,72 ± 3,01	25,09 ± 2,50	17,11 ± 2,78

Onde:
AP = Argila 100%,**L10** = Argila 90% + 10% de lodo, **L20** = Argila 80% + 20% de lodo, **L30** = Argila 70% + 30% de lodo, **M5L5** = 90% argila + 5% de lodo + 5% de microesferas de vidro e **M10L10** = 80% de argila +10% de lodo + 10% de micro esfera de vidro

4.2.1.1 Retração linear e absorção de água

A Figura 4.16 apresenta a retração linear (A) e a absorção de água (B) dos corpos de prova.



(A) (B)

Figura 4.16 - Gráfico de retração Linear (A) e Absorção de água (B)

Avaliando os dados da Figura 4.16 (A) observa - se que para a temperatura de queima a 900 ^{o}C a retração linear foi desprezível para os corpos de prova preparados.

Para a temperatura de 1000°C verifica-se um aumento da retração linear em relação a observada a 900 °C não apresentando variações significativas de retração para os corpos de prova contendo lodo dos de argila pura.

Na temperatura de 1100°C observa-se praticamente o mesmo comportamento, exceto o corpo de prova com 10% de lodo (**L10**) que exibiu uma maior retração linear.

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

Na Figura 4.16 (B) nota-se que com o aumento da temperatura houve uma redução no percentual de absorção de água. Observa-se uma relação diretamente proporcional entre o aumento do teor de lodo e o aumento da absorção. A composição de argila com 30% de lodo de ETA (L30) apresenta uma maior absorção de água em todas as temperaturas de queima estudadas, tendo uma maior absorção na temperatura de 900ºC, na ordem de 26,73%, devido à maior porosidade deste material.

A fabricação de tijolos ecológicos não está amparada por nenhuma regulamentação específica quanto aos aspectos de resistência mecânica do produto.

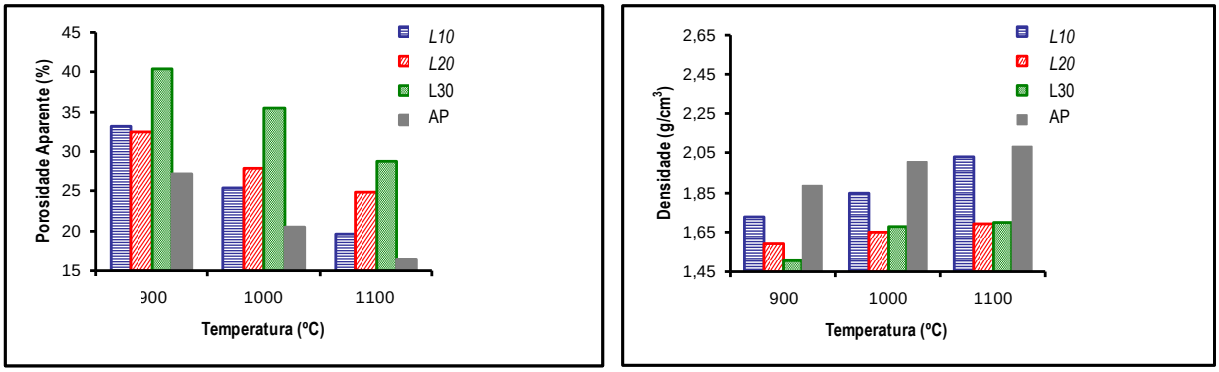
A NBR 15270-1/2005 apresenta especificações para os Componentes cerâmicos - Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação, onde o índice de absorção d´água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%.

A partir dos parâmetros analisados verifica-se que os corpos de prova produzidos com lodo de ETA e argila na temperatura de queima de 1000°C e 1100°C apresentaram um percentual de absorção de água dentro dos limites estabelecidos pela NBR 15270-1/2005, podendo ser utilizados na confecção de blocos cerâmicos para alvenaria de vedação em função do teor de absorção de água. É importante que outros parâmetros sejam analisados, como a resistência

mecânica, para que se possa garantir a possibilidade da utilização do lodo de ETA juntamente com a argila para este fim.

4.2.1.2 Porosidade Aparente e Densidade

A Figura 4.17 apresenta a porosidade aparente (A) e a densidade (B) dos corpos de prova cerâmicos.



(A) (B)

Figura 4.17 – Porosidade Aparente (A) – Densidade (B)

Porosidade aparente é um método de avaliação de materiais cerâmicos que sofre influência direta com a temperatura de queima e pode ser confrontado diretamente com os resultados de absorção de água e densidade. Portanto, constatou-se através dos resultados obtidos que quanto maior a temperatura de queima, menor é a porosidade, menor é a absorção de água e maior é a densificação do material. Na Figura 4.17 (A) observa-se que houve uma diminuição na porosidade à medida que a temperatura de queima foi aumentando e que a adição de maiores teores de lodo à massa cerâmica acarretou um aumento na porosidade em todas as temperaturas estudadas. Já na Figura 4.17 (B), a densidade não apresenta variações importantes nas temperaturas de 1000ºC e 1100ºC, mostrando que as composições com 20% de lodo e 30% de lodo não apresentam diferenças significativas no valor da densidade. A menor densidade é observada à 900ºC na composição de 30% de lodo de ETA ocorrendo devido à elevada porosidade apresentada nesta massa cerâmica.

Cosin et al. (2002), após estudar o potencial de uso de lodo da ETA de uma indústria petroquímica como constituinte de massa de cerâmica vermelha, verificaram que os seguintes valores são considerados para uso potencial da

composição em cerâmica vermelha; resistência de ruptura à flexão após a queima superior a 2,0 MPa (em torno de 20kgf/cm^2); absorção de água entre 2% e 25%; porosidade aparente entre 5% e 42% e massa específica aparente entre 1,6g/cm^3 e 2,5g/cm^3.

Os valores obtidos da análise desses dois parâmetros também os classificam para uso na indústria cerâmica.

4.2.1.3 Tensão de Ruptura à Flexão

A Figura 4.18 apresenta o comportamento dos corpos de prova em função da tensão da ruptura à flexão.

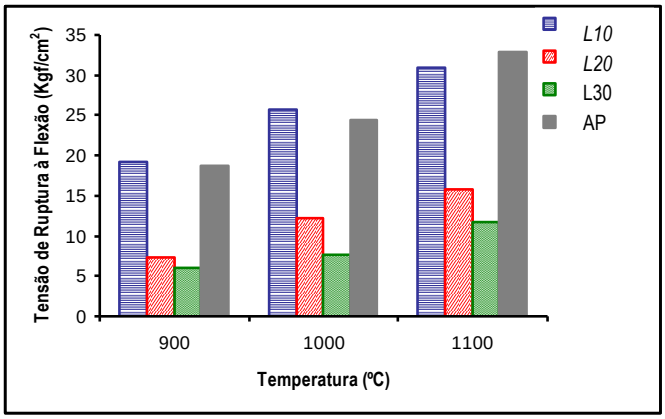


Figura 4.18 – Tensão de ruptura à flexão

Os dados obtidos na Figura 4.18 mostram um aumento na TRF para as todas composições à medida que a temperatura aumenta. Isso é explicado pelo processo de transformação que ocorre nas fases presentes da argila em função da elevação da temperatura, diminuindo a porosidade das peças e conferindo maior resistência. Também fica evidenciado na Figura 4.18 que a TRF das composições de argila com 10% de lodo ETA e argila pura atingem praticamente os mesmos valores de TRF em cada temperatura estudada, mostrando que a adição de até 10% de lodo à massa cerâmica não compromete a resistência dos corpos de prova em relação à argila pura. Os corpos de prova com argila a 30% de lodo mostram menores valores de resistência e mesmo com o aumento da temperatura não foi observada melhora significativa nos resultados.

A absorção de água (AA) e a resistência mecânica (TRF) são propriedades importantes neste trabalho, pois as mesmas são geralmente utilizadas

para classificar materiais a base de argilas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha para uso na construção civil. Segundo Oliveira e Holanda (2004), os valores especificados destas propriedades para cerâmica vermelha são: tijolos maciços (AA < 25% e TRF > 2,0 MPa), blocos cerâmicos (AA < 25% e TRF > 5,5 MPa) e telhas (AA < 20% e TRF $\geq$ 6,5 MPa). As especificações para tijolos maciços foram atendidas na temperatura de queima de 1000°C para a composição L10 e na temperatura de 1100°C para as composições L10 e M5L5. Já as especificações para telhas e blocos cerâmicos não foram atingidas em virtude da resistência mecânica.

4.2.1.4 Comparação dos corpos de prova preparados com argila, lodo de ETA e lodo de ETA com microesferas de vidro.

A adição das microesferas de vidro nas composições cerâmicas pode ser justificada tendo em vista que esse material ao fundir-se, poderia conferir maior resistência aos corpos de prova uma vez que a massa líquida formada preencheria os poros do material. Isso ocorre devido à capacidade do vidro de fundir-se a temperaturas em torno de 1000°C.

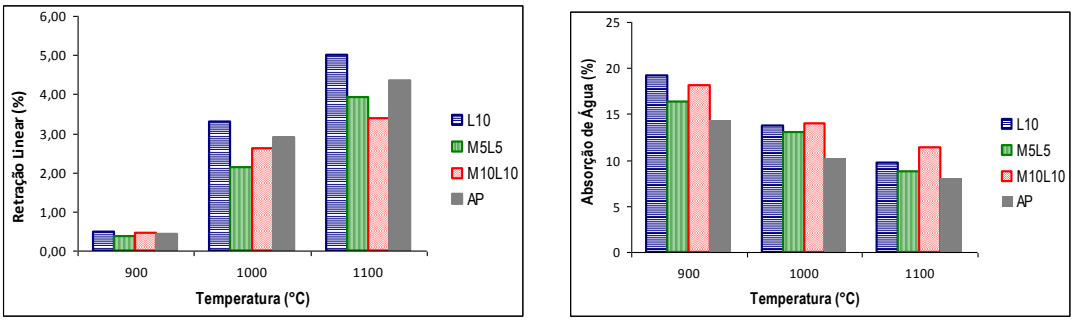
Com o objetivo de melhor comparar todos os corpos de prova produzidos, avaliou-se as composições elaboradas com argila e lodo. De acordo com os ensaios físico-mecânicos, foi verificado que a composição L10 apresentou melhores resultados em relação às composições L20 e L30, indicando que para este caso, a substituição de argila na faixa de 10% é a ideal para que as peças cerâmicas não comprometam suas propriedades, estando de acordo com o gráfico da Figura 4.18.

As composições elaboradas com a microesfera de vidro foram as seguintes: **M5L5** (90% argila + 5% de lodo + 5% de microesferas de vidro) e **M10L10** = 80% de argila +10% de lodo + 10% de micro esfera de vidro.

A análise comparativa realizada entre os corpos de prova foi feita com base na composição L10, assim, foram também utilizadas as composições M5L5, M10L10 e AP.

4.2.1.4.1 Retração linear e Absorção de Água

A Figura 4.19 apresenta a retração linear e da absorção de água.



(A) (B)

Figura 4.19 – Retração Linear e Absorção de Água

A partir dos dados obtidos na Figura 4.19 (A) a 900ºC é possível perceber que a variação dos valores de retração linear foi desprezível para os corpos de prova preparados. Na temperatura de queima a 1000ºC observa-se que a retração linear é mais significativa para os corpos de prova L10 do que para os M10L10 que, por sua vez, é mais significativa para os M5L5. Com o aumento da temperatura, a retração linear aumentou para todas as composições e a 1100ºC os corpos de prova L10 têm maiores valores de retração linear que os M5L5 e os M10L10, estando em patamar superior daqueles preparados com a argila pura.

A absorção de água diminui com o aumento da temperatura para todas as composições, como mostra a Figura 3.19 (B). Apesar da pequena variação da retração linear a 900°C, a absorção de água, nessas condições, aumenta à medida que ocorre um aumento no percentual de lodo (L10) e microesfera (M5L5 e M10L10) adicionados.

O comportamento do L10 pode ser explicado pela fusão do Sulfato de Alumínio Ferroso utilizado como floculante nas ETA, uma vez que apresenta ponto de fusão em torno de 770°C. Já o comportamento de M5L5 e M10L10 pode estar relacionado à presença de microesferas de vidro, uma vez que, nesta temperatura, além de não ter início o processo de vitrificação decorrente da presença de quartzo, impede que os grãos de argila se aglutinem, o que contribui para o aumento do percentual de absorção de água observado.

Pelos difratogramas das matérias-primas utilizadas na confecção dos corpos de prova, (Figuras 3.1, 3.2 e 3.3) pode-se verificar que a argila é composta por quartzo (SiO_2) e caulinita ($Al_2O_3.2SIO_2.2H_2O$), as microesferas de vidro por quartzo (SiO_2) e o lodo por quartzo, caulinita e outros compostos. A mudança de temperatura (900°C, 1000°C e 1100°C) proporciona transformações nas fases

cristalinas desses materiais. Um exemplo deste tipo de transformação ocorre com a sílica: há pelo menos seis formas alotrópicas, podendo ainda ocorrer a dissolução de seus grãos, formando uma fase vítrea (CALLISTER, 2007). Na argila, à temperatura de 500°C, tem-se o início da transformação da caulinita em metacaulinita (amorfa), responsável pelo aumento da porosidade.

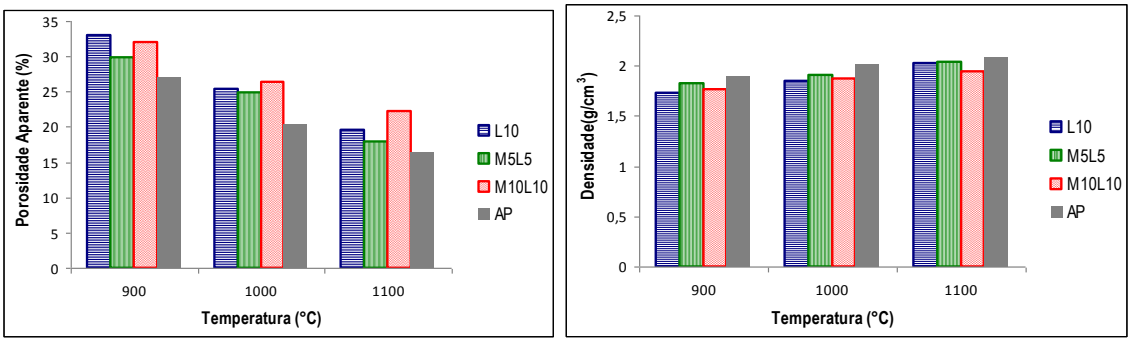
Na temperatura de 1100 ^{0}C a variação da absorção de água entre as composições (L10), (M5L5) e (M10L10) encontra-se praticamente no mesmo patamar, as massas cerâmicas preparadas com maior teor de argila apresentaram, além da mudança de fase da caulinita e do quartzo presente no resíduo, a mudança de fase da sílica proveniente das microesferas de vidro, provocando uma diminuição da porosidade de acordo com a Figura 3.20 (A).

Na temperatura de 1100 ^{0}C verifica-se que houve menor absorção de água (8,75%) para a composição (M5L5) enquanto os corpos de prova elaborados com 10% de lodo (L10) apresentam, um valor de absorção de água de 9,67%, o que representa uma diferença de 9,5% entre as composições nesta temperatura. Portanto, a adição das microesferas de vidro levou a uma redução na absorção de água, o que deve estar associado a uma porosidade reduzida deste material.

Nesta temperatura, os corpos de prova analisados são classificados como material semi-poroso.

4.2.1.4.2 Porosidade Aparente e Densidade

A Figura 4.20 apresenta a porosidade aparente e a densidade



(A) (B)

Figura 4.20 - Porosidade Aparente (A) e Densidade (B)

Observa-se que em todos os corpos de prova houve uma redução da porosidade aparente e aumento da densidade com o aumento da temperatura, isto porque em temperaturas mais elevadas ocorre o processo de vitrificação, decorrente

da transformação do quartzo que preenche os poros do material conferindo o referido aumento da densidade.

4.2.1.4.3 Tensão de ruptura à flexão

A Figura 4.21 apresenta os valores de tensão de ruptura à flexão

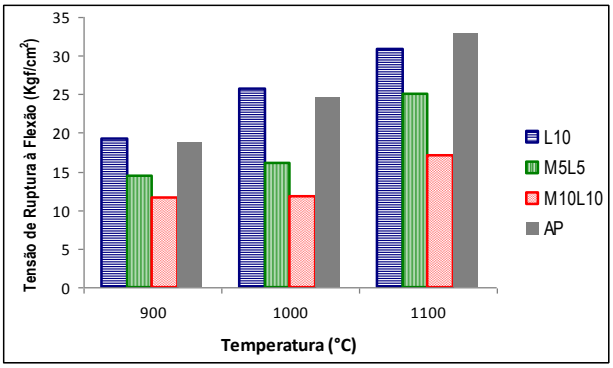


Figura 4.21 – Tensão de Ruptura à Flexão

Pode-se observar que as composições com lodo e microesferas são pouco afetadas pelo aumento da temperatura na faixa de 900°C a 1000°C, já a argila pura e L10 apresentam uma variação de aproximadamente 6% entre essas temperaturas. Observa-se um aumento na TRF para todas as composições à medida que a temperatura aumenta, sendo que as transformações mais significativas ocorrem a 1100ºC.

Em todas as temperaturas a composição com 10% de lodo (L10) apresenta maior valor de TRF. Pode-se verificar a partir do ensaio de resistência mecânica que a argila pura (AP) apresenta comportamento semelhante quando comparada com os corpos de prova L10 nas três faixas de temperatura estudadas, mostrando que a adição de lodo neste percentual não interfere significativamente na resistência da peça cerâmica.

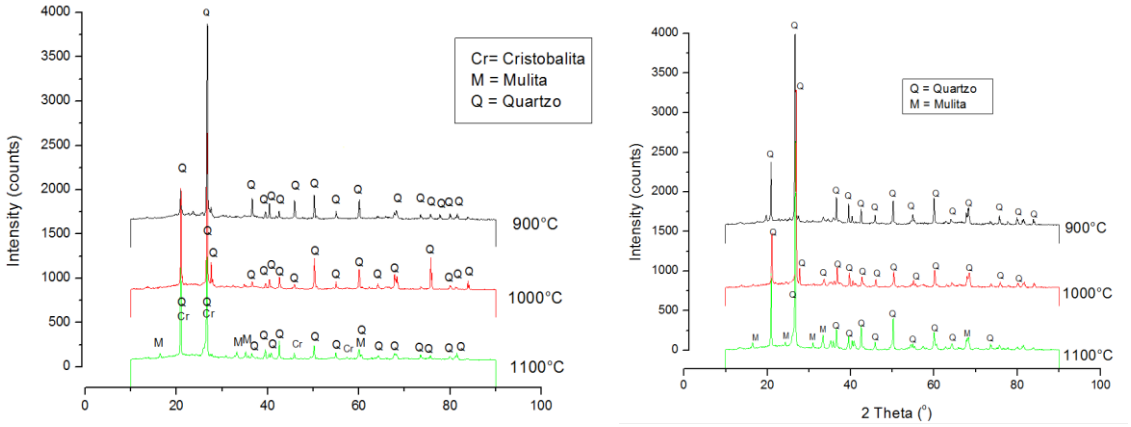
A adição de microesferas de vidro acarreta em diminuição da TRF, diferentemente do esperado. Quando comparamos a TRF entre as peças elaboradas notamos que a adição de 5% microesferas de vidro com 5% de lodo as massas cerâmicas comprometem a resistência das peças e com o aumento do teor de microesferas de vidro e lodo (M10L10) percebe-se uma queda ainda maior na resistência mecânica das peças quando comparada com as outras composições. Essa queda, entretanto não é suficiente para retirar os corpos de prova do limite de aceitabilidade.

As amostras L10 e M5L5 podem ser classificadas como tijolo maciço 1100°C.

4.2.2 Caracterização mineralógica das massas cerâmicas após a queima

4.2.2.1 Análise por difração de Raios X

Com base nos resultados da Figura 4.22 foi possível identificar uma série de transformações físico-químicas que ocorreram durante o processo de queima. Os resultados mostram que na composição L10 a 900 ºC e 1000ºC identificam-se picos característicos de quartzo. Com o aumento da temperatura para 1100°C observa-se o aparecimento de picos característicos de mulita (2 [$Al_2O_3 \cdot SiO_2$]) derivada da reorganização estrutural da metacaulinita (2 [$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$]).

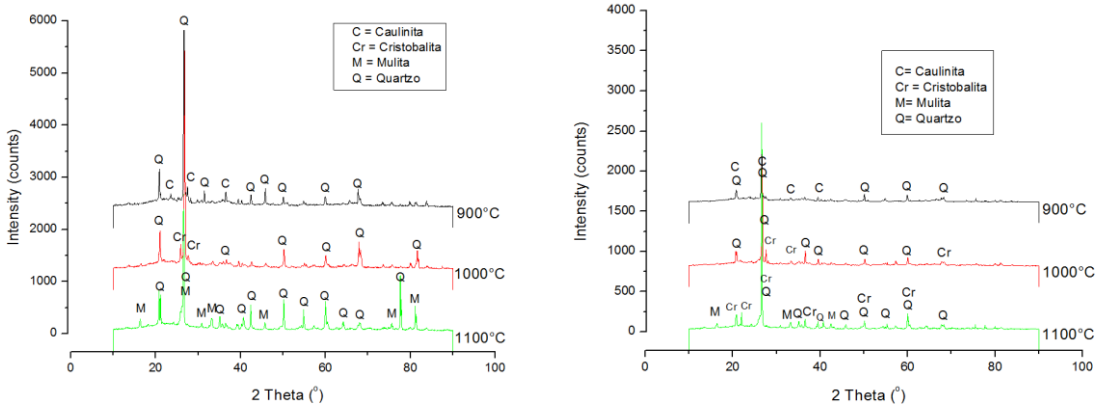


(AP) (L10)

Figura. 4.22 – Difratograma da argila pura (AP) e da composição (L10) em diferentes temperaturas de queima.

Na faixa de temperatura estudada observou-se o desaparecimento do pico da caulinita em relação ao difratograma da argila *"in natura"*, isso ocorre porque com o aumento da temperatura a caulinita sofre um processo de desidroxilação passando para metacaulinita (2 [$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$]), que é não cristalina.

A Figura 4.23 apresenta dos difratogramas da composição L20 e L30.



(L20) (L30)

Figura 4.23 – Difratograma da composição (L20) e da composição (L30) em diferentes temperaturas de queima.

Na composição L20 e L30 observa-se as fases cristalinas da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) e do quartzo ($SiO_2$) a 900°C e na temperatura de queima de 1000°C verifica-se a presença de cristobalita (SiO_2) e quartzo (SiO_2). Com o aumento da temperatura de queima para 1100°C a composição L20 apresenta as fases da mulita 2 ($[Al_2O_3 \cdot SiO_2]$) e do quartzo e na composição L30 as fases da cristobalita, mulita e quartzo.

As seqüências de reações de transformação da caulinita nesta faixa de temperatura são:

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

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

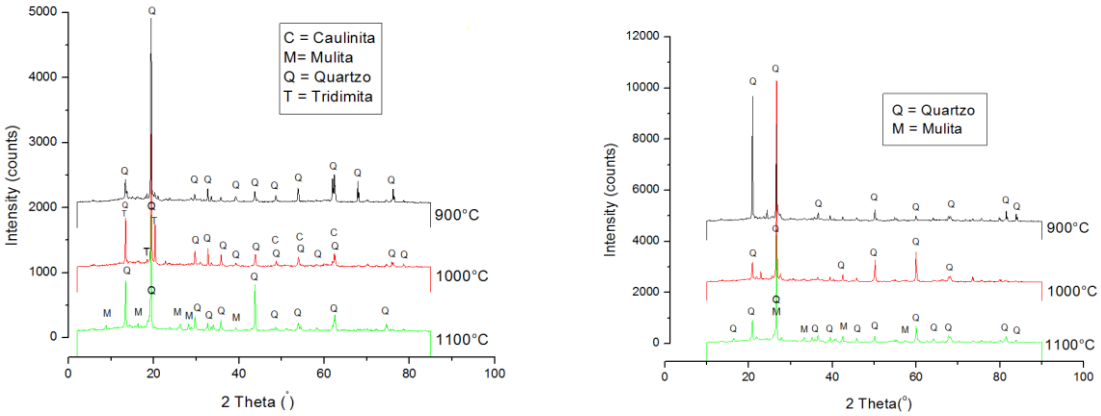
$$\underset{\text{espinélio Al:Si}}{2\,Al_2O_3 \cdot 3SiO_2} \xrightarrow{1100^{\circ}C} \underset{\text{mulita 1:1 +cristobalita}}{2\,[Al_2O_3 \cdot SiO_2] + SiO_2}$$

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

A caulinita observada no difratograma a 900ºC sofre desidroxilação com o aumento da temperatura, formando metacaulinita (não cristalina). Segundo Souza Santos (1989) , próximo de 950 ºC inicia-se a formação de fases cristalinas que pode ocorrer de forma brusca formando um tipo especial de alumina-gama (com estrutura cristalina semelhante a do espinélio $MgO.Al_2O_3$). Por volta de 1100 ºC esta fase se transforma em mulita e cristobalita, como observado no difratograma da Figura 4.22 (AP). Essa transformação começa a ocorrer acima de 1000 ºC de forma lenta, podendo não ser completa em pequenos tempos de patamar nesta temperatura.

Nesse caso, pode ter sido formada cristobalita numa forma metaestável. Acima de 1100 ºC, além da formação de fases cristalinas (cristobalita bem-ordenada), também, ocorre a formação de fase líquida, colaborando para o aumento da resistência do material (Figura 4.18) (TEIXEIRA, 2006).

A Figura 4.24 apresenta os difratogramas das composições M5L5 e M101L10.



(M5L5) (M10L10)

Figura. 4.24 – Difratograma da composição (M5L5) e da composição (M10L10) em diferentes temperaturas de queima.

Pela análise dos difratogramas para a composição M5L5 na Figura 4.24 (A) identificou-se a presença predominante de Quartzo na temperatura de 900ºC. Observa-se a presença de caulinita, quartzo e tridimita nas amostras que foram submetidas a temperatura de queima de 1000ºC e a 1100°C quartzo e mulita.

Verifica-se na composição M10L10 a presença de quartzo nas temperaturas de queima de 900°C e 1000°C. Com o aumento da temperatura para 1100°C, observa-se o aparecimento da mulita.

A sílica é encontrado na natureza sob formas polimorficas: quartzo, tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fases, recebendo cada uma sua denominação específica, o quartzo alfa, o mais comuns dos polimorfos, é estável a temperatura ambiente, transformando-se em beta a 573ºC com ocorrência no aumento do volume em torno de 3% e a tridimita a 870ºC (DEER, 1975).

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

Em uma massa cerâmica, o quartzo geralmente já está incorporado a outras substâncias, como as argilas. O quartzo desempenha um papel muito importante na cerâmica de revestimento, pois é um regulador da plasticidade da massa, facilita a etapa de secagem e a saída dos gases no processo de queima, garante a estabilidade das peças, ajusta a viscosidade da fase líquida formada durante a queima e o coeficiente de expansão térmica. A reatividade do quartzo com os demais óxidos presentes na massa é modesta, devido ao seu alto ponto de fusão e sua granulometria geralmente grosseira e os ciclos de queima rápidos aplicados nas indústrias atualmente, em alta temperatura ocorre a dissolução de seus grãos formando uma fase vítrea (FERRARI et al., 2000)

4.2.2.2 Análise por Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

As análises microestruturais foram feitas com o objetivo de corroborar os resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos, os critérios adotados para escolha da peça cerâmica a ser submetida ao MEV foi a avaliação de desempenho dessas propriedades.

A Figura 4.25 apresenta a fotomicrografia e a análise por EDS no ponto 1 (pt1) para o corpo de prova preparado com argila pura.

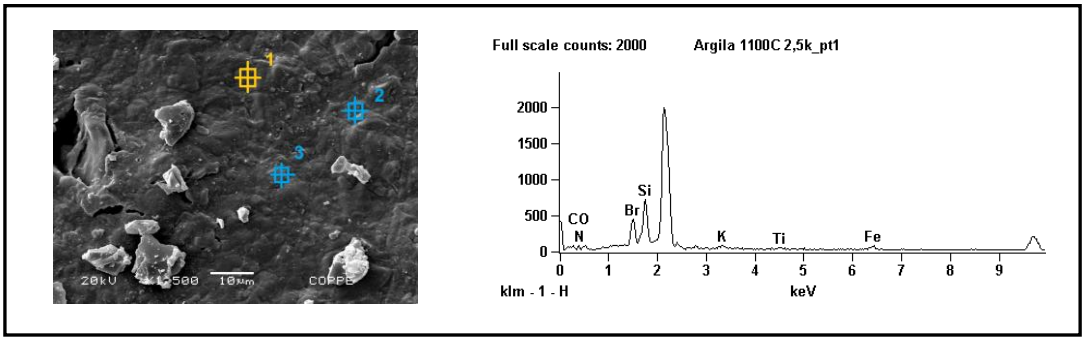


Figura 4.25 – Fotomicrografia e análise por EDS do CP preparado com argila pura calcinada a 1100°C

A fotomicrografia da argila calcinada a 1100°C apresenta uma superfície densa, homogênea e pouco porosa. Essa baixa porosidade pode ser verificada através dos valores obtidos no ensaio de percentual de absorção de água no gráfico da Figura 4.17 (B).

A Figura 4.26 apresenta a fotomicrografia e a análise por EDS no ponto 1 (pt1) para a composição L10 calcinada a 1100°C.

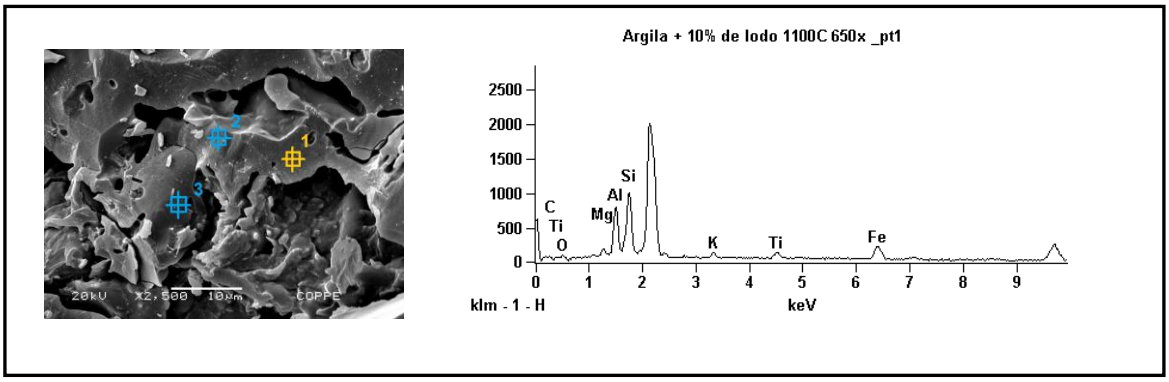


Figura 4.26 - Fotomicrografia da composição L10 calcinada a 1100°C e análise por EDS

As análises micro estruturais foram realizadas para composição L10, onde se verifica uma estrutura densa, heterogênea e porosa. A análise por EDS apresenta maiores teores de sílica e alumina.

O valor obtido na análise de perda ao fogo (28,95%) do lodo mostra que houve liberação de uma quantidade expressiva de massa, contribuindo para o aumento na porosidade, o que não ocorre quando comparado com a argila pura, queimada a 1100°C. Esse aumento de porosidade ocorre não somente na

superfície, mas também internamente, uma vez que observa-se um acréscimo nos valores da porosidade aparente.

A Figura 4.27 apresenta a fotomicrografia e a análise por EDS para a composição M5L5 nos pontos 2 (pt2) e 3 (pt3).

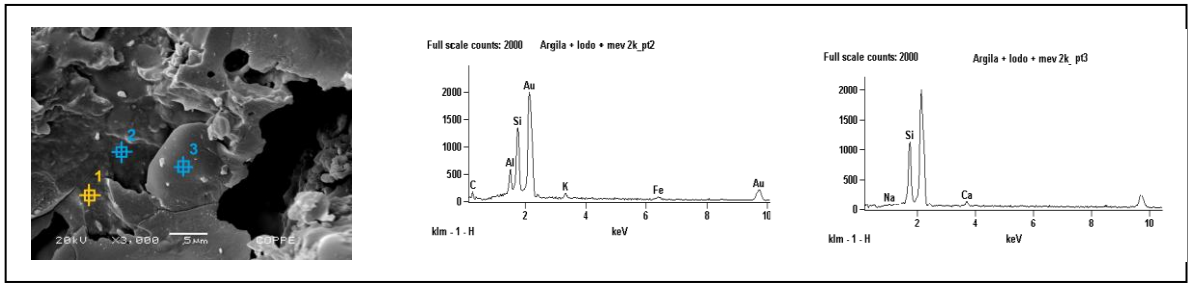


Figura 4.27 - Fotomicrografia da composição M5L5 e análise por EDS nos pontos 2 e 3.

Na Figura 4.27 verifica-se que a fotomicrografia para composição M5L5 apresenta uma massa densa e área superficial porosa. Pela análise por EDS no, ponto 2 (pt2) , verifica-se a presença de sílica e alumina proveniente da interação do lodo de ETA, da argila e das microesferas de vidro. Já na análise de EDS no ponto 3 (pt3), identificou-se as microeferas de vidro e verificou-se a presença de majoritária de sílica, conforme identificado em sua composição elementar pela análise de FRX.

Como observado na Figura 4.17 (A), a adição do lodo provoca um aumento na porosidade do material, a fim de reduzir esta porosidade foram adicionadas as microesferas de vidro, entretanto não verificou-se, como mostra o gráfico da Figura 4.20 (A), uma melhora nas propriedades mecânicas do material. Na Figura 4.27, a fotomicrografia mostra que as microesferas de vidro a 1100°C não se apresenta totalmente fundidas e não preenchendo os poros do material.

4.3 AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CIMENTÍCIOS

Com a finalidade de avaliar a compressão axial e a absorção de água em função da resistência dos corpos de prova, analisou-se preliminarmente a interação do lodo com o cimento visando a possibilidade da aplicação do lodo em argamassas e concreto.

4.3.1 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova

Para cada teor de lodo foram moldados cinco corpos de prova que foram utilizados nos ensaios de absorção de água e resistência à compressão, a fim de avaliar a qualidade dos corpos de prova preparados em função de teor de lodo adicionado. Até a data dos ensaios, os corpos de prova foram mantidos em câmara úmida. A Tabela 3.1 mostra a composição das misturas preparadas para a confecção dos corpos de prova.

4.3.1.1 Ensaio de Absorção de água

Na realização do ensaio de absorção de água foram utilizados 3 corpos de prova após 7 e 28 dias de cura.

A Figura 4.28 apresenta o resultado obtido no ensaio de absorção de água.

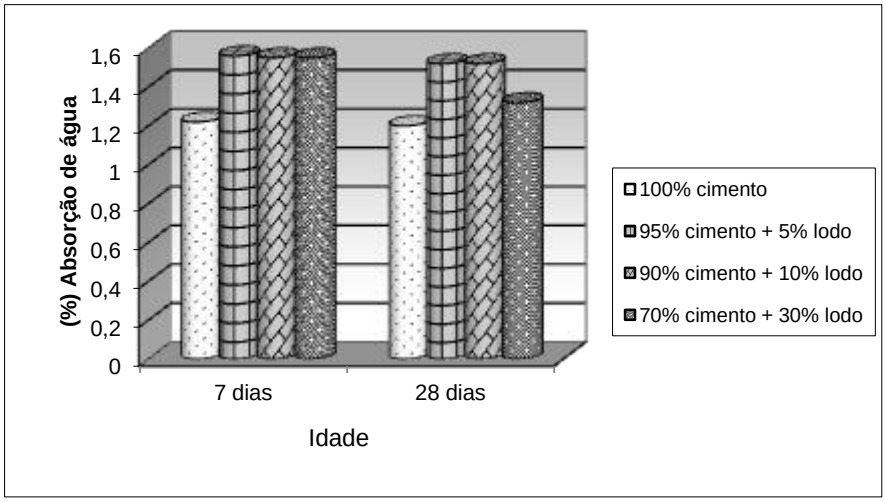


Figura 4.28 – Absorção de água

Para a idade de 7 dias verifica-se que o aumento do teor de lodo à pasta de cimento não acarretou um aumento no percentual de absorção de água das pastas preparadas, embora em relação ao padrão (100%cimento) observa-se um aumento deste percentual. Para a idade de 28 dias não se observa uma variação no teor de absorção de água para os percentuais de adição de 5% e 10% de lodo. Entretanto verifica-se uma diminuição no percentual de absorção de água para o corpo de prova preparado com 30% de lodo.

4.3.1.2 Ensaio de resistência à compressão

Este ensaio foi realizado segundo a norma NBR 7215/1997. O cálculo da resistência à compressão em mega Pascal (MPa) de cada corpo de prova, foi feito dividindo a carga de ruptura pela área da seção transversal do corpo de prova. Para cada mistura foram realizados 5 ensaios.

A Figura 4.29 apresenta o resultado obtido no ensaio de resistência à compressão.

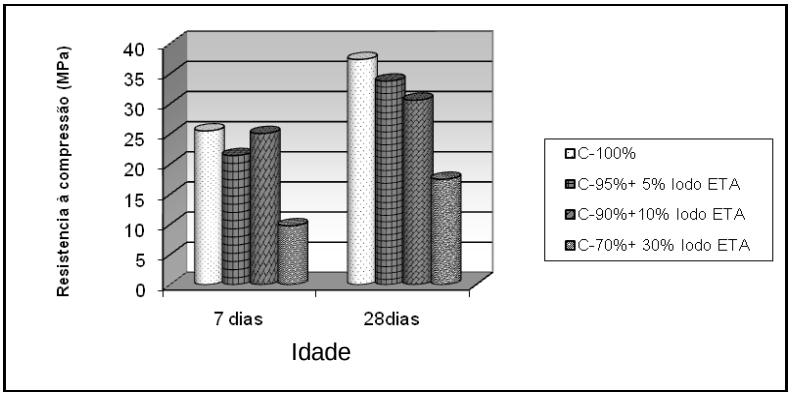


Figura 4.29 - Determinação da resistência à compressão

Na análise dos dados de resistência à compressão a pasta de cimento (C -100%) foi usada como padrão de comparação para as misturas preparadas. Os valores encontrados para as pastas de cimento estão de acordo com as exigências mecânicas para este tipo de cimento, CPII-32F, (resistência à compressão para 3 dias ≥ 10MPa, 7 dias ≥ 20MPa e 28 dias ≥ 32 MPa).

Nas pastas preparadas com o lodo, verifica-se que à medida que o teor de lodo aumenta na mistura ocorre uma diminuição da resistência à compressão. Na idade de 28 dias, ao se comparar o corpo de prova elaborado com cimento puro com as demais composições, observou-se que a composição com 5% de lodo apresentou uma queda de 10,81%, a composição com 10% de lodo mostrou uma queda de 18% e com 30% de lodo na massa cimentícia a queda na resistência foi de 56,76%. Observa-se que a presença do lodo interfere na matriz solidificada reduzindo a resistência à compressão, mas não de forma crítica, pois as pastas analisadas apresentam valores de resistência à compressão que permitem suas aplicações em diferentes finalidades na construção civil.

4.3.1.3 Caracterização mineralógica das pastas preparadas após os 28 dias de cura.

Foram realizadas análises por difração de Raios X para as pastas preparadas com o lodo de ETA.

A Figura 4.30 apresenta o difratograma das pastas preparadas após 28 dias de cura.

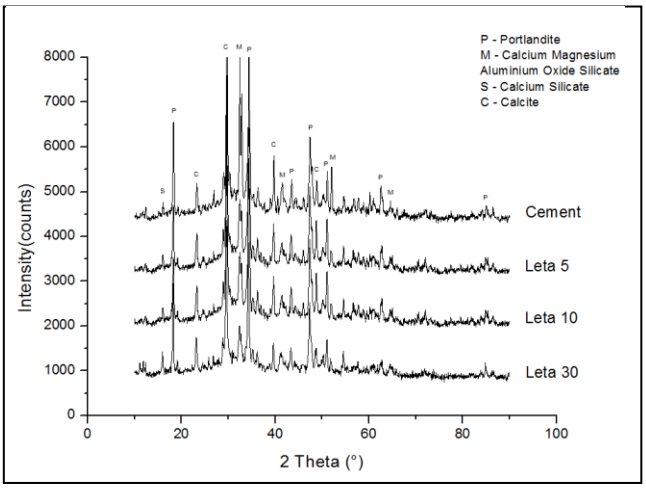


Figura 4.30 – Difratograma das pastas preparadas após 28 dias de cura.

Sabe-se que os silicatos de cálcio hidratados são os principais compostos da pasta endurecida de cimento Portland comum. Os demais compostos hidratados que estão presentes em quantidade significativa e exercem influência nas propriedades da pasta são o hidróxido de cálcio, aluminatos e sulfoaluminatos de cálcio hidratados.

A Figura 4.30 mostra os difratogramas das pastas preparadas onde se visualiza algumas dessas fases.

4.3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.31 mostra a fotomicrografia da pasta de cimento + 10% de lodo feito no tempo de cura de 28 dias.

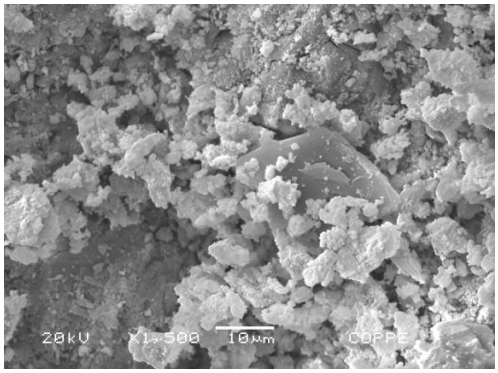


Figura 4.31 – Fotomicrografia da pasta cimento + 10% de lodo.

A fotomicrografia (Figura 4.31) da pasta de cimento + 10% de lodo mostra uma superfície pouco densa, não muito agregada com áreas vazias em razão da forma do lodo. A superfície se apresenta como a zona de transição da pasta do cimento com o lodo devido às áreas vazias e heterogeneidades exibidas.

Diferentemente da pasta de cimento Portland que apresenta uma macro estrutura endurecida, porosa e heterogênea como pode ser visualizada na Figura 4.32.

A Figura 4.32 apresenta a Fotomicrografia da pasta de cimento

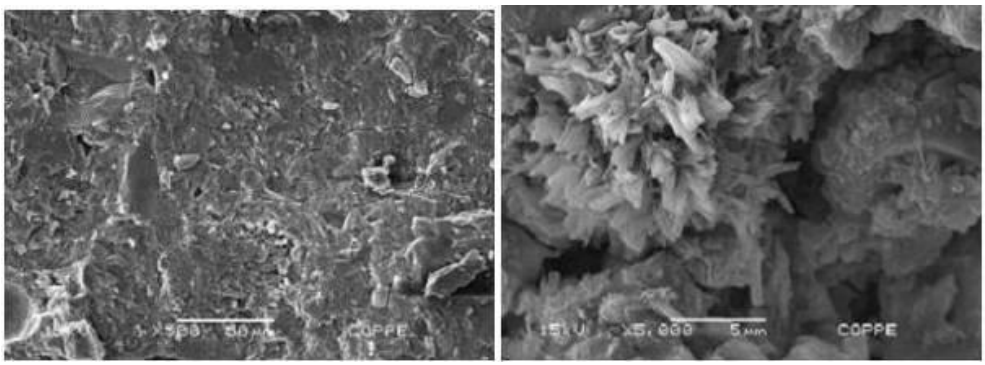


Figura 4.32 – Fotomicrografia da pasta de cimento

Em consequência das reações produzidas durante o processo de hidratação e da quantidade de água utilizada, a pasta de cimento torna-se um material formado basicamente por 3 fases (sólida, poros e água), composto por partículas de cimento anidro mergulhadas em uma matriz contínua de gel de cimento (gel de cimento é o nome dos produtos de hidratação do cimento, como os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (C-H), o sulfoaluminato de cálcio hidratado e outras pequenas fases sólidas), a qual é atravessada por uma múltipla rede de poros que podem ou não estar cheios de água (TAYLOR, 1990).

As reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem na pasta de água e cimento. Na presença de água, os silicatos e os aluminatos da composição do cimento formam produtos de hidratação que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente: a pasta endurecida (TAYLOR, 1990).

A pasta de cimento hidratada contém vários tipos de vazios que têm importante influência em suas propriedades. O volume total dos vazios capilares é conhecido como porosidade. Dependendo do fator água/cimento (a/c) da pasta, diferentes porcentagens em volume de poros são obtidas.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão demonstraram que a incorporação do lodo diminui a resistência da pasta de cimento. Porém, os valores encontrados mostram valores de resistência suficientes para esses materiais serem utilizados como material construtivo.

5 CONCLUSÕES

As observações feitas ao longo do trabalho evidenciam que:

1. As análises de caracterização do lodo evidenciam maiores teores de sílica e alumina, devido ao material sedimentado proveniente nas águas e ao coagulante utilizado no tratamento. Sua fotomicrografia mostra uma um aspecto denso, homogêneo e pouco poroso.

2. Pelos resultados da difração de Raios X a argila apresentou majoritariamente as fases cristalinas do quartzo e caulinita. Segundo a análise de microscopia eletrônica, observa-se um aspecto heterogêneo, pouco poroso de natureza densa e formato irregular.

3. Através de ensaios físicos, mecânicos e químicos verificou-se que a incorporação dos lodos em matrizes cerâmicas, em geral, alteram as propriedades físicas e tecnológicas do material levando a uma redução na qualidade das peças obtidas, quando comparado com a argila pura.

4. A análise dos ensaios físicos-mecânicos (retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade e tensão de ruptura à flexão), para os corpos de prova queimados, evidenciam que a adição de 10% em peso de lodo de ETA é o máximo permitido, teores acima desta faixa afetam as propriedades dos corpos cerâmicos, levando a efeitos significativos sobre a microestrutura dos corpos de prova.

5. As temperaturas de queima estudadas foram de 900°C, 1000°C e 1100°C. O aumento da temperatura de queima gerou uma diminuição no percentual de absorção de água, sobretudo na faixa de 1100°C influenciando na melhora dos resultados físicos-mecânicos das massas cerâmicas.

6. A análise da Tensão de ruptura à flexão para a argila pura e para a composição L10 atingem praticamente os mesmos valores de TRF em cada temperatura

estudada, mostrando que a adição de até 10% de lodo à massa cerâmica não compromete a resistência dos corpos de prova em relação à argila pura.

7. Na comparação da composição L10 com M5L5 verificou-se que a adição de 5% microesferas de vidro com 5% de lodo às massas cerâmicas comprometem a resistência das peças e com o aumento do teor de microesferas de vidro e lodo (M10L10) percebe-se uma queda ainda maior na resistência mecânica das peças quando comparada com as outras composições. Portanto, a adição de microesferas de vidro acarreta em diminuição da TRF, diferentemente do esperado, entretanto, apesar da queda na TRF, os corpos de prova ainda encontram-se em valores aceitáveis.

8. A fotomicrografia da composição M5L5 mostra uma massa densa com área superficial porosa e que as microesferas de vidro a 1100°C não estão totalmente fundidas, não preenchendo os poros do matéria e promovendo um aumento esperado na resistência. Indicando a necessidade de se utilizar uma temperatura mais alta de queima para atingir o objetivo desejado.

9. Apesar da queda nos valores de TRF, estes ainda são considerados aceitáveis. AP, L10 e M5L5 são classificados como tijolo maciço para a temperatura de queima de 1000°C e 1100°C.

10. O lodo de ETA pode ser reaproveitado como matéria-prima na indústria cerâmica, na fabricação de cerâmica vermelha na proporção máxima de 10% em massa de lodo.

11. Os resultados dos ensaios de resistência à compressão em matrizes cimentícias demonstraram que a incorporação de 5% e 10% de lodo diminui a resistência da pasta de cimento em 10,81% e 18% respectivamente.

12. Verificou-se que o lodo de ETA pode ser incorporado em matrizes cimentícias e que a adição de lodo até 20% apresenta valores de resistência suficientes para esses materiais serem utilizados como material construtivo.

A partir das observações apresentadas, conclui-se que apesar da composição química do lodo de ETA ser similar a de um argilomineral, segundo a análise de fluorescência de Raios X, este não se comporta como tal. Visto que a sua adição ao material argiloso provoca uma redução nas propriedades mecânicas dos corpos de prova. É necessário que novos estudos sejam realizados para verificar a interação do alumínio proveniente do coagulante utilizado no tratamento da água e a argila.

Em relação aos materiais cimentícios os dados obtidos nesta avaliação preliminar apontam para viabilidade de incorporar o lodo de ETA na produção de artefatos de cimentos, conferindo a esse resíduo uma alternativa de reaproveitamento e descarte. A quantidade de lodo de ETA a ser adicionada ao cimento não deve exceder a 20% da massa do cimento.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas as principais sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a adição do lodo em outros tipos de resíduos em substituição a argilas;
- Verificar a qualidade do lodo com diferentes coagulantes utilizados;
- Analisar a geração de gases no processo de queima;
- Avaliar a adição do lodo em argamassa;
- Analisar os componentes presentes na massa cerâmica e na pasta de cimento verificando o impacto causado pela lixiviação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro,1997.

_____ **NBR 9777**: Agregados - Determinação da absorção de água em agregados miúdos - Método de ensaio - Método de ensaio. Rio de Janeiro, RJ 1987)

_____ **NBR 9937**: Determinação da absorção e da massa específica de agregado graúdo - Método de ensaio. Rio de Janeiro, RJ 1987)

_____**NBR 10.004**: Resíduos Sólidos – Classificação, Rio de Janeiro, 2004

_____**NBR 15270-1**: Componentes cerâmicos - Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**.** Rio de Janeiro, 2005.

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**, 7ª ed., São Paulo, 2002. Disponível em www.abcp.org.br - Acesso em 18 de julho de 2011.

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

ALVES, T. V. B. Estudos de complexos binários de alumínio III com aminoácidos sulfurados e ligantes fosfatados. 2010.Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICOS (ABCERAM). Disponível em: www.abceram.org.br - Acesso em 01/09/2011.

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

BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M.; Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial** (7), 2002.

BARBOSA, R. M.; POVINELLI, J.; ROCHA, O.; ESPÌNDOLA, E. L. G.; **A toxicidade de despejos (lodos) de estações de tratamento de água à daphnia similis** - XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000

BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J.S.; Metais e sólidos: Aspectos legais dos resíduos de estações de tratamento de água. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

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

BERNARDO, L. ; PAZ, L. P. S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. 1. ed. São Carlos: Editora LDiBe, v.2. 2009.

BIDONE, F.; SILVA A. P.; MARQUES, D.M. **Aproveitamento do Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água e Esgotos Sanitários, Inclusive com a Utilização de Técnicas Consorciadas com Resíduos Sólidos Urbanos**, p.215-244. RiMa/ABES/PROSAB, Rio de Janeiro, 2001.

BORGO, C.B. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento.**2005. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, 2005.

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

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

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

CAPANA, A. S. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de resíduo (lodo) proveniente de estações de tratamento de água e de esgotos do município de Araraquara-SP**. 2009. Dissertação de mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo.

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

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

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

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

COSTA, A.J.C. **Análise de viabilidade da utilização de lodo de ETA coagulado com Cloreto de Polialumínio (PAC) composto com areia como agregado miúdo em concreto para recomposição de calçadas – Estudo de caso na ETA do município de Mirassol-SP.** 2011. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** Second Editon, Addison-Wosley Publishing Company, INC, 1978. 555 p.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Cap. 2. In.: Métodos alternativos de desinfecção de água. RiMa/ABES/PROSAB. Rio de Janeiro, 2001.

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

DINNEBIER, R.E.; BILLINGE, S.J.L. **Powder Diffraction: Theory and Practice**, RSC Publishing, 2008.

DEMATTOS, M.; COSTA, G. J.; FONSECA, D. A.; BRAGA,J. P. C.; JANZEN, W. **Redução do volume de lodo gerado em estações de tratamento de água - A proposta de recuperação do coagulante pelo processo de acidificação no sistema Rio Manso**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Paraíba, 2001.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by Thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.92, p.129–135, 2008.

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

EVANGELISTA, A. C. J.; ALMEIDA, V.C.; CORDEIRO, A.C.; ALVES, L. S.; RODRIGUES, R. A. Aplicação de resíduo cerâmico como adição mineral na produção de argamassas e concretos. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, nº3, p.8-12, 2008.

FEITOSA, C. A. G.; CONSONI, A. J. Análise de oportunidades de minimização da geração de lodo na estação de tratamento de água alto da boa vista, SP. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v.3, n.2, p.1-29, Seção Interfacehs 2, 2008.

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

FERRANTI, E. M.; GEHLING, G. R. **Alternativa para desidratação de lodos de estação de tratamento de água (Etas) em leitos de secagem – condicionamento químico com resíduo de cal**. In.: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

FERRARI, K. R.; FIGUEIREDO, P. M.; MACHADO, L. A.; PASCHOAL, J. O. A. Transformações das matérias primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v.53, 2000

FERREIRA FILHO, S. S. **Pré-condicionamento de lodos de estações de tratamento de água visando o seu adensamento por gravidade**. In.: ABES 025 - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

FRANCO, J. M. **Produção de blocos de concreto para pavimentação (BCP) utilizando resíduos de galvanoplastia**. 2011. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Paraná.

GANDARÁ, G. G. ; BERTON, R. S. ; FERNANDES, K. F. M. **Aproveitamento de lodo de estações de tratamento de água no cultivo do milho**. In: 4° Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica, Campinas, 2010.

GODINHO, K.O.; SILVA, A.G.P.; HOLANDA, J.N.F. **Efeito da granulometria e da dispersão de adições de pó de vidro sobre as propriedades de corpos de cerâmica vermelha queimados.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

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

JANUÁRIO, G. F.; FERREIRA FILHO, S. S. **Planejamento e aspectos ambientais envolvidos na disposição final de lodos das estações de tratamento de água da região metropolitana de São Paulo. Eng. Sanitária e ambiental**. Vol.12 - Nº 2, p. 117-126, 2007.

JUNIOR, V. M. T.; MYMRINE, V., RIBEIRO, R. A. C.; PONTE, H. A. **Reciclagem de resíduos industriais em materiais cerâmicos**. In.: 51° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007.

LADEIRA, A. C. Q.; PEREIRA, D. B. A. Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos. **Rev. Esc. Minas** vol.61, n°.3, Ouro Preto, 2008.

LEGGERINI, M.R.C. **Materiais técnicas e Estruturas I**. Capítulo II. Faculdade de Arquitetura e urbanismo, Pontifícia Universidade Católica do Rio grande do Sul, 2008.

LOPES, L. N. A; MACHADO, L. C. G. T; LIMA, R. F; PEREIRA, J. A. R. **Avaliação do desaguamento de lodo de ETA em leito de secagem**. In.: 23º. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais: ABES. Pará, 2005.

LUZ A.P.; RIBEIRO S. **Comportamento de queima de uma massa cerâmica contendo pó de vidro como fundente visando a obtenção de grês porcelanato**. In.: 48º Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica, 2004.

LUZ A. P.; RIBEIRO S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 96 – 103, 2008.

MALISKA, A. M. Microscopia **eletrônica de varredura e microanálise**. 2003. Disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em de agosto de 2010.

MANSUR, A.A.P. **Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento**. 2007. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, MG.

MANUAL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X, 1993, “Mineral Powder Diffraction File-Data Book and Search Manual Set.- 1-42”, JCPDS – ICDD (International for Diffraction Data).

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

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – Disponível em www.mdic.gov.br/arquivosdwnl_1295436730.pdf. Acesso em 03 de agosto de 2011.

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

MINISTÉRIO DA SAÚDE – Portaria 518/2004. Disponível em www.funasa.gov.br/web%20Funasa/.../**portaria**s.../pm_**518_2004**.pdf - Acesso em 01 de dezembro de 2010.

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

NIQUETTE, P.; MONETTE, F.; AZZOUZ, A; HAUSLER, R. Impacts of Substituting Aluminum-Based Coagulants in Drinkin Water Treatment. **Water Quality Research.** v. 39, n. 3, 303-310. Canadá. 2004.

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

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

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

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

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

PAVANELLI, G.; Di Bernardo, L. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor elevada e baixa turbidez,** In: Congresso interamericano de Ingeníaria Sanitária e Ambiental, Cancún, México, 2002.

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

Política Nacional de Resíduos Sólidos. Lei N° 12.305 de 2010, - Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm - Acesso 01 de dezembro de 2010.

PONTE, H. A. **Manual de Procedimentos para Utilização de Tecnologia Limpa na Indústria Galvânica**. Série SIDEE 18; 2001

PORRAS, A.C.; ISAAC, R. L.; MORITA, D. M. **Incorporação do lodo das estações de tratamento de água e agregado reciclado de resíduo da construção civil em elementos de alvenaria - tijolos estabilizados com cimento.** In.: Ciencia e Ingeniería Neogranadina, v. 18, n°. 2, Universidad Militar Nueva Granada, Colombia, 2008.

PORTELLA, K. F.; ANDREOLI, C. V.; HOPPEN, C.; SALES, A.; BARON, O. **Caracterização físico-química do lodo centrifugado da estação de tratamento de água Passaúna – Curitiba / PR**. In. 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL. Joinvile, SC., 2003.

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

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

REIS, E. L. T.; COTRIM, M. E. B.; RODRIGUES, C.; PIRES, M. A. F.; FILHO, O. B.; ROCHA S. M.; CUTOLO, S. A. Identificação da influência do descarte de lodo de estações de tratamento de água. **Química Nova**. v.30, nº4, São Paulo, 2007.

REIS, J. P.; FOLGUERAS, M.V.; WEHLE, M.; CORREIA, S.L. **Caracterização de resíduos industrias para uso em cerâmica vermelha**. In.: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

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

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

RODRIGUES, R. A.; MARTINS, B.E.D.B.S.; COUTO, V.M.P.; CARVALHO, L.J.; Almeida,V.C. **Estudo da corrosividade de pastas de cimento com adição de lodo gerado em estação de tratamento de água.** In.: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.

RODRÍGUEZ, N. H.; RAMÍREZ, S. M.; VARELA, M.T.B.; GUILLEM, M.; PUIG, J.; LARROTCHA, E.; FLORES, J. Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization an technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. **Cement and Concrete Research**. v. 40, p. 778–786, 2010.

ROSÁRIO, C. G. A. **Avaliação da disposição de lodo gerado numa estação de tratamento de água em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manto de lodo**. 2007. Tese de mestrado - Universidade de São Paulo, SP.

SABBAG, M. G; MORITA, D. M. **Incorporação de Lodo de Estações de Tratamento de Água Em Blocos Cerâmicos**. 2003. Disponível em: http://www.bayer.com.br/byee/home.nsf/04bbd938b0f97149c1256ac500564711/83256e850068df8283256f2e003d38c8/$FILE/projeto%20Mauricio%20Sabbag.pdf Acesso em 18/07/2010.

SABOGAL-PAZ & DI BERNARDO. **Aspectos conceituais relativos à seleção das tecnologias de tratamento e disposição dos resíduos gerados na estação de tratamento de água**. In.: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

SALES, A; CORDEIRO, J. S.; SOUZA, F.R. Estudo da eficiência à compressão e da absorção de água em concretos produzidos com a adição conjunta de resíduos de construção e demolição e lodos de estação de tratamento de água. **Ambiente Construído**, v. 4, n°2, p. 31-40, 2004.

SALES, A; CORDEIRO, J. S. Imobilização da Fase Sólida de Lodo de Estações de Tratamento de Água. In: ANDREOLI, C.V. Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final. RiMa/ABES/PROSAB, Rio de Janeiro, 2001.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **Química Nova na escola**, nº 17, pág. 8-12, 2003.

SANEPAR, Projeto de recuperação de área degradada com utilização de lodo de estação de tratamento de água (ETA).Memorial descritivo, 2010. Disponível em: www.uc.pr.gov.br - Acesso em 16 de Junho de 2011.

SANTIAGO, F. Poluição por metais. Disponível em www.fernadosantiago.com.br/met90.htm - *Acesso em maio de 2010*

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

SANTOS, I.S.S., RAMIRES, M. V. V., KAZMIERCZAK, C. S., SILVA, H. C., KERN, A. P., CAMARGO, S. A. **Caracterização e Identificação do Resíduo: Lodo da Estação de Tratamento do Município de São Leopoldo**, In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2000.

SARON, A.; LEITE, V. M. B. **Quantificação de lodo em estação de tratamento de Água**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

SAUVANT, M. P.; PEPIN, D.; BOHATIER, J.; GROLIERE C. A. Effects of chelators on the acute toxicity and bioavailability of aluminium to Tetrahymena pyriformis. **Aquatic Toxicology**, n°47, p. 259–275, 2000.

SBARAI, C. Seminário debate tendências em galvanoplastia. **Corrosão e proteção**, ano 7, n°35, p. 10-13, 2010.

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

SESI-SP. **Manual de Segurança e Saúde no Trabalho** - Indústria galvânica. Coleção Manuais, 2007

SHREVE, R.N. E BRINK JR., J.A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª ed.,Guanabara Dois, Rio de Janeiro,1980.

SILVA JUNIOR, A. P.; ISAAC, R. L. **Adensamento por gravidade de lodo de ETA gerado em decantador convencional e decantador laminar.** In: Congresso interamericano de Ingeníaria Sanitária e Ambiental, Cancún, México, 2002.

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

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

SNIC - Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento. Disponível em www.**snic**.org.br – *Acesso em 23 de agosto de 2011.*

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

SOUZA, F. G. C.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. **Estudo comparativo da geração de sólidos em estação de tratamento de água convencional de ciclo completo e ETA ciclo completo com decantador de alta taxa**. In: XXIX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, San Ruan, 2004.

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

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

TALLINI JUNIOR, V. M. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de lodo de estações de tratamento de água, micro esferas de vidro de jateamento, sais de neutralização de ácidos debaterias e areia de fundição**. 2009. Dissertação de mestrado - Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, PR.

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

TAVARES, R. S.; ARAÚJO, A. P. M.; PRAGANA, R. B.; SOUZA, S. M. Q.; ARRUDA, V. C. M. **Características físico-químicas dos resíduos das estações de tratamento de água do litoral sul do estado de Pernambuco e da região metropolitana do Recife**. In.: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2009.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, p.459, 1990.

TEIXEIRA, L. (Coord.). **Análise do setor de cimento no Brasil**. Belo Horizonte: Comissão de Economia e Estatística da Câmara Brasileira da Indústria da Construção (CEE/CBIC),2005. Disponível em: www.cbic.org.br.com.br - Acesso em maio de 2011.

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.

TOLEDO, E. B. S. **Método de utilização de areia de fundição e resíduos de poeirade jateamento (microesferas de vidro) para produzir cerâmica vermelha.** 2006. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Paraná, PR.

TSUTIYA, M. T. & HIRATA, A. **Aproveitamento e disposição final de lodo das estações de tratamento de água do Estado de São Paulo**. In.: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental,2001.

VERRELLI, D. I.; DAVID, D. R.; PETER J. S. Effect of coagulation conditions on the dewatering properties of sludges produced in drinking water treatment, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v.348, pág.14–23, 2009.

VOLQUIND, R.; LUCENA, C. L.; PERGHER, S. B. C. Plano de gestão de resíduos de estações de tratamento de água – monitoramento e avaliação dos impactos da emissão no ambiente aquático. In.: XXX Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria e Ambiental (Aidis), 2006.

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

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

YAGUE, A.; VALLS, S.; VAZQUEZ, E.; ALBAREDA, F. Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants. **Cement and Concrete Research.** v. 35, p.1064–1073, 2005.