

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**CO-PROCESSAMENTO DE DREGS EM ARGILA
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**

Fausto Rodrigues de Amorim

**Belo Horizonte
2007**

CO-PROCESSAMENTO DE DREGS EM ARGILA PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Fausto Rodrigues de Amorim

Fausto Rodrigues de Amorim

**CO-PROCESSAMENTO DE DREGS EM ARGILA
PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do Título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de Pesquisa: Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Orientador: Wilfrid Keller Schwabe

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2007

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela oportunidade de ter alcançado mais um dos meus objetivos, pela força nos momentos difíceis e por estar sempre presente em minha vida.

À toda minha família, em especial aos meus pais Baltazar Viana de Amorim e Edna Maria Rodrigues de Amorim pela educação, pelas lições de honestidade, integridade, responsabilidade e, principalmente, por sempre terem me apoiado, confiado e acreditado em mim. Igualmente, aos meus irmãos Lucas Frank de Amorim e Monik Aparecida Viana Rodrigues pela sadia infância vivida juntos e pelas sinceras torcidas e vibrações em cada uma de minhas conquistas.

À Juliana Alves de Paula pelo orgulho e admiração que sempre demonstrou por mim e à toda sua família pelo apreço, respeito, amizade e bons momentos de sempre.

Aos amigos Ramon Alysson Fernandes Ribeiro e Rodrigo Vargas Amaral e suas respectivas famílias que me receberam em suas residências em tempos difíceis, quando cheguei à Belo Horizonte para iniciar o mestrado.

Ao Professor Wilfrid Keller Schwabe, pela orientação, confiança, amizade, pelo exemplo de profissionalismo, pelas lições de sapiência e humildade e, principalmente, pela confiança em me designar este trabalho.

À todos Professores e Funcionários do DESA - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, em especial ao Prof. Marcos Von Sperling, à Prof^a Liséte Celina Lange, à Coordenadora dos Laboratórios Olívia Ribeiro Vasconcelos, à Doutoranda Eliane Wolff, à Doutora Sílvia Maria Alves Corrêa Oliveira, à Secretária da Pós Graduação Iara Maria de Melo Malta, à Técnica Norma Rodrigues de Abreu e à Dona Chica pelo cafezinho e dedo de prosa diários.

Ao SENAI Paulo de Tarso na pessoa do Gerente Nelson Boechat e à toda equipe do Laboratório de Cerâmica Vermelha, em especial ao Coordenador do Laboratório Sérgio da Silva Resende e aos Técnicos Luis Antônio de Oliveira e Aderson Márcio da Silva.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de mestrado inicialmente concedida.

À Suzano Celulose e Papel – Unidade Mucuri/BA pelo fomento deste projeto de pesquisa, em especial à Lilian Jonaise Linhares Alves e ao Márcio Dias Rabelo, do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento.

Por último, e nem por isso menos importante, a todos meus amigos de Lagoa Formosa - MG, minha terra natal, aos amigos da República Vaticano de Ouro Preto, aos amigos de graduação da UFV, de mestrado da UFMG, aos novos amigos da FESURV e todos aqueles que de uma forma ou de outra participaram e/ou contribuíram para concretização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO A TODOS!

RESUMO

O co-processamento é uma técnica bastante difundida principalmente na indústria de cimento. A indústria cerâmica também vem se destacando devido ao seu potencial em co-processar diferentes tipos de resíduos em argila para a produção de cerâmica vermelha. Este trabalho foi realizado em parceria com a Suzano Celulose e Papel – Unidade Mucuri/BA e duas Indústrias Cerâmicas, Itabatan e Scopel, objetivando estudar a viabilidade técnico-ambiental do co-processamento de dregs em argila para a produção de tijolos furados, tijolos maciços e telhas. Foram confeccionados corpos de prova nas medidas de 15 x 25 x 75mm com 0, 5, 10, 15 e 20% de dregs em argila. Após secagem a 110°C e queima nas temperaturas de 750, 850 e 950°C em patamares de queima de 1 e 3h, os corpos de prova foram submetidos à ensaios físico-mecânicos e químicos. Os corpos de prova com 20% de dregs em argila, queimados à temperatura de 850°C e patamar de 1h apresentaram incremento nos resultados em, aproximadamente, 30, 100 e 65% para os ensaios físico-mecânicos de Tensão de Ruptura à Flexão de secagem, de queima e Absorção de Água, respectivamente, quando comparados aos corpos de prova sem dregs. Dos corpos de prova com 20% de dregs, foram solubilizados parâmetros inorgânicos com concentrações acima dos limitados pela Norma ABNT NBR 10004. Apesar disso, os materiais cerâmicos produzidos com essa porcentagem de dregs, temperatura e patamar de queima constituem baixo risco à saúde humana e ao meio ambiente. Isso demonstra que há viabilidade técnico-ambiental no co-processamento do dregs em argila para a produção de cerâmica vermelha, mostrando-se vantajoso tanto para a empresa geradora quanto para a co-processadora do resíduo.

ABSTRACT

Co-processing is a technology widely applied in the cement industry. Potentially the structural ceramic industry also may absorb different industrial residues by incorporation in clay masses for fabrication of bricks and tiles. This work was accomplished in partnership with Suzano Celulose e Papel – Mucuri/BA and two red ceramic factories: Itabatan and Socopel. The purpose was to study the technical and environmental feasibility of co-processing dregs in clay for the manufacture of red bricks and roofing tiles. Test bodies were made in the measures of 15 x 25 x 75mm with 0, 5, 10, 15 and 20% of dregs in clay. After drying at 110°C and burning at 750, 850 and 950°C maintaining constant maximum temperature for 1 or 3h, the test bodies were submitted to physical mechanical and chemical assays. The test bodies with 20% of dregs in clay, when compared with bodies without dregs, showed 30% increase in dry flexural strength. Those burnt at 850°C, maintaining this temperature for one hour, increased the flexural strength and water absorption in 100 and 65%, respectively, when compared with bodies without dregs addition. Some elements were found in water extract in concentrations above the limit specified by Brazilian Norm NBR 10004. Despite this, the bricks made with 20% dregs and burning temperature of 850°C showed low risk to humane health and environment. It may be concluded that the co-processing of dregs in ceramic materials is of advantage to generating and co-processing companies.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVOS GERAIS	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1. ABORDAGEM SOBRE A LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	5
3.2. CONCEITO E CLASSIFICAÇÃO DOS RSI	6
3.3. A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	8
3.3.1. <i>Processo produtivo</i>	10
3.3.1.1. Processo Kraft.....	10
3.3.1.2. Estocagem e preparação da madeira.....	11
3.3.1.3. Cozimento e deslignificação	12
3.3.1.4. Lavagem e depuração.....	13
3.3.1.5. Deslignificação com oxigênio.....	13
3.3.1.6. Branqueamento	14
3.3.1.7. Depuração da polpa branqueada e secagem	16
3.3.1.8. Sistema de recuperação química – geração de dregs.....	17
3.4. A INDÚSTRIA CERÂMICA	20
3.4.1. <i>Processo produtivo da cerâmica vermelha</i>	21
3.4.1.1. Matéria-prima.....	22
3.4.1.2. Preparação da matéria-prima.....	24
3.4.1.3. Preparação das massas	24
3.4.1.4. Formação das peças.....	25
3.4.1.5. Tratamento térmico	26
3.4.1.6. Acabamento	27
3.5. CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	27
3.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS	28
3.6.1. <i>Difração de raios X</i>	28
3.6.2. <i>Fluorescência de raios X</i>	29
3.6.3. <i>Cromatografia gasosa / espectrometria de massas</i>	30
3.6.4. <i>Espectrometria de absorção atômica</i>	31
3.6.5. <i>Titulometria</i>	35
3.6.6. <i>Perda ao Fogo</i>	35
3.6.7. <i>Lixiviação e solubilização</i>	35
3.6.8. <i>Análises térmicas</i>	37
3.6.8.1. Análise térmica diferencial.....	37
3.6.8.2. Análise termogravimétrica	39
3.6.9. <i>Índices de Atterberg</i>	40
3.6.9.1. Limite de plasticidade	40
3.6.9.2. Limite de liquidez	41
3.6.9.3. Índice de Plasticidade.....	42
3.6.9.4. Classificação quanto à plasticidade	42
3.7. ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS	43
3.7.1. <i>Umidade de Extrusão</i>	44
3.7.2. <i>Tensão de Ruptura à Flexão</i>	45
3.7.3. <i>Contração Linear</i>	45
3.7.4. <i>Perda ao Fogo</i>	46
3.7.5. <i>Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica aparente</i>	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
4.1.1. <i>Preparação das amostras</i>	49

4.1.2.	<i>Técnicas analíticas qualitativas</i>	50
4.1.3.	<i>Técnicas analíticas quantitativas</i>	51
4.1.4.	<i>Análises de classificação do resíduo</i>	53
4.1.5.	<i>Técnicas de análises térmicas</i>	53
4.1.6.	<i>Técnicas de classificação das argilas</i>	54
4.2.	PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO	56
4.3.	FORMULAÇÃO DAS MASSAS CERÂMICAS, EXTRUSÃO, SECAGEM E QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA	58
4.4.	ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS	60
4.4.1.	<i>Umidade de Extrusão</i>	60
4.4.2.	<i>Contração Linear de secagem e de queima</i>	60
4.4.3.	<i>Tensão de Ruptura à Flexão de secagem e de queima</i>	61
4.4.4.	<i>Perda ao Fogo</i>	61
4.4.5.	<i>Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica aparente</i>	62
4.5.	SELEÇÃO, AVALIAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
5.2.	ANÁLISES TÉRMICAS DAS AMOSTRAS	69
5.3.	LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO DO RESÍDUO	70
5.4.	ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS	71
5.5.	PRESENÇA DO “CORÇÃO NEGRO”	83
5.6.	SELEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	84
5.7.	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS CORPOS DE PROVA SELECIONADOS	85
5.7.1.	<i>Teste de Kruskal Wallis</i>	85
5.7.2.	<i>Teste de Comparações Múltiplas</i>	86
5.8.	DETERMINAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS COM MELHORES RESULTADOS	90
5.8.1.	<i>Avaliação químico-ambiental, mineralógica e térmica dos corpos de prova com melhores resultados</i>	92
5.8.1.1.	Ensaio de solubilização	92
5.8.1.2.	Difração de Raio X	94
5.8.1.3.	Análises térmicas	97
5.9.	DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS GERADOS DURANTE O TRABALHO	99
6.	CONCLUSÕES	100
7.	RECOMENDAÇÕES	102
8.	REFERÊNCIAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Visão geral do processo kraft de produção de celulose.....	11
Figura 3.2 - Representação esquemática de um digestor contínuo utilizado para o cozimento da madeira.	12
Figura 3.3 - Representação esquemática do ciclo de recuperação de álcalis.	17
Figura 3.4 - Representação esquemática do ciclo de licor e circuito de sólidos.	19
Figura 3.5 – Processo de fabricação de cerâmica vermelha.	22
Figura 3.6 – Difração de raios X por átomos em dois planos paralelos de um cristal	29
Figura 3.7 – Esquema de um cromatógrafo a gás	30
Figura 3.8 - Etapas do processo de atomização e excitação.....	32
Figura 3.9 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica de chama.....	34
Figura 3.10 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.....	38
Figura 3.11 - Curva típica de uma análise térmica diferencial: a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.....	39
Figura 3.12 – Curvas de TGA e DTG	39
Figura 3.13 - Aparelho de Casagrande.....	41
Figura 3.14 – Reta de escoamento.....	42
Figura 3.15 – Gráfico de Plasticidade de Casagrande.....	43
Figura 4.1 - Pontos de coletas das amostras na Suzano Papel e Celulose (a) e nas Indústrias Cerâmicas Itabatan (b) e Scopel (c).....	48
Figura 4.2 - Secagem das amostras de dregs (a) e das argilas da Cerâmica Itabatan (b) e Cerâmica Scopel (c).....	49
Figura 4.3 - Moinho de martelos	50
Figura 4.4 – Procedimento para realização do ensaio de LP.....	55
Figura 4.5 – Solo na concha com ranhura	55
Figura 4.6 – Esquema do planejamento do experimento	57
Figura 4.7 – Extrusora (a) e corpos de prova extrudados crus (b)	59
Figura 4.8 – Queima dos corpos de prova em mufla.....	60
Figura 4.9 – Analisador de resistência à flexão (a) e corpos de prova rompidos (b)	61
Figura 5.1 – Gráfico de DTA	70
Figura 5.2 – Gráfico de TGA	70
Figura 5.3 – Resultados do ensaio de Umidade de Extrusão	74
Figura 5.4 – Resultados do ensaio de Contração Linear de secagem.....	75
Figura 5.5 – Resultados do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão de secagem.....	76
Figura 5.6 – Resultados do ensaio de Perda ao Fogo	77
Figura 5.7 – Resultados do ensaio de Contração Linear de queima.....	78
Figura 5.8 – Resultados do ensaio de Contração Linear total	78
Figura 5.9 – Resultados do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão de queima.....	79
Figura 5.10 – Resultados do ensaio de Absorção de Água	80
Figura 5.11 – Resultados do ensaio de Porosidade Aparente.....	81
Figura 5.12 – Resultados do ensaio de Massa Específica aparente.....	82
Figura 5.13 – Corpos de prova com coração negro.....	84
Figura 5.14 – Box plot do ensaio de TRFs.....	87
Figura 5.15 – Box plot do ensaio de TRFq	88
Figura 5.16 – Box plot do ensaio de AA.....	89
Figura 5.17 - Diagrama ternário	95
Figura 5.18 – Gráfico de DTA	98
Figura 5.19 – Gráfico de TGA	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Número kappa para diferentes tipos de cozimento e madeira.....	14
Tabela 3.2 – Comparação entre os segmentos da indústria Cerâmica.....	21
Tabela 3.3 - Classificação dos métodos cromatográficos.....	31
Tabela 3.4 – Misturas gasosas mais comuns, faixas de temperatura e velocidade máxima de queima atingidas por elas.	33
Tabela 3.5 – Valores limites mínimos e máximos dos ensaios nos corpos de prova recomendados para os materiais cerâmicos.....	44
Tabela 4.1 – Identificação das variáveis do experimento.....	58
Tabela 4.2 – Formulação das massas cerâmicas.....	59
Tabela 5.1 – Resultados da análise elementar e mineralógica das amostras.....	63
Tabela 5.2 – Resultados da caracterização química das amostras.....	66
Tabela 5.3 - Classificação de toxicidade por solubilização – Parâmetros Inorgânicos.....	71
Tabela 5.4 – Valores médios dos resultados dos ensaios físico-mecânicos.....	72
Tabela 5.5 – Valores limites mínimos e máximos dos ensaios nos corpos de prova recomendados para os materiais cerâmicos.....	74
Tabela 5.6 – Compostos atribuídos ao “coração negro”.....	83
Tabela 5.7 – Corpos de prova selecionados.....	84
Tabela 5.8 – Valores limites mínimos e máximos dos principais ensaios.....	85
Tabela 5.9 - Teste de Kruskal-Wallis e Comparação de Variáveis Múltiplas para o ensaio de TRFs.....	87
Tabela 5.10 - Teste de Kruskal-Wallis e Comparação de Variáveis Múltiplas para o ensaio de TRFq.....	88
Tabela 5.11 - Teste de Kruskal-Wallis e Comparação de Variáveis Múltiplas para o ensaio de AA.....	89
Tabela 5.12 – Confirmação dos resultados dos ensaios físicos do corpo de prova.....	91
Tabela 5.13 – Concentração dos parâmetros Inorgânicos nos corpos de prova.....	93
Tabela 5.14 – Porcentagem de inertização dos parâmetros inorgânicos.....	93
Tabela 5.15 – Resultado da difração de raio x dos corpos de prova.....	94
Tabela 5.16 – Porcentagem albita/anortita dos minerais do grupo dos plagioclásios.....	96
Tabela 5.17 – Composição mineral dos plagioclásios e feldspatos.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOX - Halogênios Orgânicos Adsorvíveis
BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel
CETESB - Companhia Estadual de Saneamento Básico
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM - Comissão de Política Ambiental de Minas Gerais
DQO – Demanda Química de Oxigênio
DN – Deliberação Normativa
DTPA – Diethylene Triamine Pentaacetic Acid
ECF - Elemental Chlorine Free
EDTA – Ethylenediamine Tetraacetic Acid
EPA - Environmental Protection Agency
FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO - International Standardization Organization
LIMS - Laboratory Information Management System
NBR - Norma Brasileira Recomendada
NPE - Non-Process Elements
OX - Halogênios Orgânicos
PNMA - Política Nacional do Meio Ambiente
RSI – Resíduo(s) Sólido(s) Industrial(s)
SMEWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
TCF - Totally Chlorine Free

1. INTRODUÇÃO

Devido às potencialidades tóxicas, contaminantes e/ou poluidoras, os resíduos sólidos industriais - RSI constituem um grande problema para o meio ambiente e, conseqüentemente, para o homem. Isso tem levado vários países, dentre eles o Brasil, a tornarem suas legislações cada vez mais restritivas no sentido de, por exemplo, estabelecer limites de emissões e de obrigar os geradores a tratar e destinar adequadamente seus resíduos (SILVA, 2006).

No caso específico dos RSI, várias são as tecnologias empregadas para tratamento e destinação adequada, dentre as quais destaca-se o co-processamento que é definido pela Deliberação Normativa - DN nº 83 de 2005 da Comissão de Política Ambiental de Minas Gerais - COPAM como sendo utilização de resíduos sólidos industriais para recuperação e/ou economia de energia e/ou substituição de matérias-primas.

Na indústria cimenteira, o co-processamento de resíduos é regido pela Resolução nº 264 de 2000 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA que dispõe sobre o licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para utilização dessa técnica. Segundo essa resolução, os resíduos podem ser utilizados como substitutos da matéria-prima desde que apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer, incluindo os materiais mineralizadores e fundentes. É excluído o co-processamento de resíduos domiciliares brutos, dos resíduos de serviços de saúde, dos radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins, ressaltando que a quantidade de resíduo gerado ou estocado deve ser suficiente para justificar sua utilização como substituto parcial de matéria-prima e/ou de combustível, no sistema forno de produção de clínquer, após a realização e aprovação de teste de queima. Essa resolução ressalta que o co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer deve ser feito de modo a garantir a manutenção da qualidade ambiental, evitar danos e riscos à saúde e atender aos padrões de emissão fixados. Ressalta também que o produto final, no caso o cimento, resultante do co-processamento em fornos de clínquer não deve agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

Para a indústria de cerâmica vermelhas, embora não exista legislação específica para o co-processamento de resíduos, cuidados e precauções semelhantes devem ser priorizadas para garantir satisfatórias qualidades técnico-ambientais dos materiais cerâmicos produzidos.

O co-processamento dos RSI não é uma prática recente e tem se mostrado viável em vários países de primeiro mundo. As principais razões que tem influenciado a utilização dessa técnica são o esgotamento das reservas de matérias-primas e o crescente volume de resíduos sólidos gerados que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço em aterros e degradam os recursos naturais, além de gerar altos custos para a sociedade como um todo (MENESES *et al.* 2002).

A indústria cerâmica se destaca nesse contexto pelo seu potencial em co-processar resíduos em virtude de possuir elevado volume de produção (MENESES, 2002), e também pelo fato de alguns resíduos, aliados às características físico-químicas da matéria-prima (argila) e às particularidades do processo produtivo, poderem possibilitar vantagens à indústria e ao processo, tais como, economia e diversificação da oferta de matérias primas, redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (ALVES & BALDO, 1998).

De acordo com as características e influências sobre as propriedades das massas e materiais cerâmicos, os RSI podem ser agrupados em redutores de plasticidade, fundentes e combustíveis, ressaltando-se que uma classificação sistemática é muito complexa, em virtude da possível variabilidade dos efeitos causados nessas propriedades em função da porcentagem de resíduo co-processado, temperatura e patamar de queima, por exemplo.

O co-processamento de resíduos oriundos de diferentes processos industriais pela indústria cerâmica, tem sido objeto de estudo por diversos pesquisadores que buscam soluções que conciliem os aspectos técnicos e ambientais. Dentre os citados na literatura, destacam-se os da mineração, da indústria do celulose e papel, metalurgia, siderurgia, galvanoplastia e lodos de estações de tratamento de água e de efluentes dentre outros.

Sendo assim, o co-processamento de determinados RSI em argila para produção de materiais cerâmicos pode ser vantajoso tanto para a indústria geradora quanto para indústria absorvedora. Para esta, cita-se vantagens como o prolongamento da vida útil das jazidas de matéria-prima, possibilidade de redução do consumo de energia e obtenção de melhorias na qualidade final dos materiais cerâmicos. Para aquela, a minimização de passivos ambientais e de riscos de contaminação do ambiente pelo resíduo, diminuição de custos no tratamento e disposição final do resíduo. Isso contribuirá diretamente para minimização de impactos ambientais negativos que refletirá indiretamente na melhoria da qualidade de vida humana.

Foi dentro desse contexto que este trabalho foi realizado em parceria com a Indústria Suzano Papel e Celulose - Unidade Mucuri/BA com o objetivo de estudar o co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha, mais especificamente tijolos maciços, tijolos furados e telhas. Dregs é um resíduo gerado no processo produtivo das indústrias de celulose e papel, mais especificamente na etapa de recuperação do licor negro, como detalhado oportunamente. Também foram parceiras nesse projeto duas indústrias cerâmicas, Cerâmicas Itabatan e Cerâmica Scopel, localizadas nos municípios de Itabatan e Feira de Santana, respectivamente.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivos gerais*

Estudar a viabilidade técnico-ambiental do co-processamento de dregs em argila na produção de cerâmica vermelha.

2.2. *Objetivos específicos*

- Estudar o comportamento, frente aos ensaios físico-mecânicos, químicos e térmicos dos corpos de prova confeccionados a partir co-processamento do dregs em argila, para produção de cerâmica vermelha, em diferentes porcentagens de dregs, temperaturas e patamares de queima
- Selecionar e avaliar estatisticamente os resultados dos ensaios dos corpos de prova que satisfizeram os valores limites recomendados para fabricação dos materiais cerâmicos estudados, afim de verificar se há diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes tratamentos (porcentagem de dregs, temperatura e patamar de queima).
- Determinar, dentre os corpos de prova selecionados, os que apresentaram melhor resultado nos ensaios físico-mecânicos e averiguar a estabilidade química, o comportamento térmico e a formação de fases cristalinas, de forma à garantir a qualidade técnico-ambiental do produto do co-processamento.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. *Abordagem sobre a legislação ambiental*

De acordo com o *Art 225* da Constituição Brasileira de 1988, “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. Para assegurar a efetividade desse direito, pode-se citar, dentre outros, o § 3º deste mesmo artigo que incluem o Princípio do Poluidor-Pagador, introduzido em nosso ordenamento jurídico pelo *art. 4, VII*, e complementado pelo *art. 14, §1º*, ambos da Lei 6.938/81 que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente - PNMA.

- § 3º - “As condutas e atividades consideradas lesivas ao meio ambiente sujeitarão os infratores, pessoas físicas ou jurídicas, a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigação de reparar os danos causados”.
- *Art. 4º, VII* - A PNMA visará “a imposição, ao poluidor e ao predador, da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados, e ao usuário, de contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos”.
- *Art 14, § 1º* - “Sem obstar a aplicação das penalidades previstas neste artigo, é o poluidor obrigado, independentemente da existência de culpa, a indenizar ou reparar os danos causados ao meio ambiente e a terceiros, afetados por sua atividade. O Ministério Público da União e dos Estados terá legitimidade para propor ação de responsabilidade civil e criminal, por danos causados ao meio ambiente”.

Dentro desse contexto, a Lei Federal Nº 9.605 de 1998 – Lei de Crimes Ambientais, além de prever os crimes contra o meio ambiente ainda dispõe a cada um deles as respectivas sanções. Por exemplo, o artigo *Art 54* desta Lei impõe multa de R\$ 1.000,00 (mil reais) a R\$ 50.000.000,00 (cinquenta milhões de reais), ou multa diária e reclusão de um a cinco anos ao infrator que causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora. Dentre os tipos de poluição citados neste artigo, destaca-se o lançamento de resíduos sólidos no meio ambiente em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos.

Essa Lei reforça ainda que em caso de pessoa jurídica, não só o autor do crime ambiental sofrerá penalidades, mas também o diretor, o administrador, o membro de conselho e de órgão técnico, o auditor, o gerente, o preposto ou mandatário de pessoa jurídica, que, sabendo da conduta criminosa de outrem, deixar de impedir a sua prática, quando podia agir para evitá-la. As pessoas jurídicas também são responsabilizadas administrativa, civil e penalmente conforme o disposto nesta Lei nos casos em que a infração seja cometida por decisão de seu representante legal ou contratual, ou de seu órgão colegiado, no interesse ou benefício da sua entidade. No entanto, a responsabilidade das pessoas jurídicas não exclui a das pessoas físicas, autoras, co-autoras ou partícipes do mesmo fato.

Além das questões legais, as questões ambientais ocupam hoje um espaço significativo nos negócios das empresas, pois passaram a ser vistas como um fator de competitividade no mercado globalizado. Nessa perspectiva, a questão ambiental deve ser considerada como um fator determinante para a empresa sobressair-se no mercado, que, ao que tudo indica, vem exigindo qualidade ambiental das atividades, produtos e serviços. Além do aspecto mercadológico, a questão ambiental tem relação direta com a ética empresarial, passando a ser incluída como uma forma de revelar e tornar claro o seu compromisso com a responsabilidade social (OLIVEIRA, 2000).

3.2. Conceito e classificação dos RSI

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, Norma Brasileira - NBR 10004, são considerados RSI os resíduos em estado sólido e semi-sólido que resultam da atividade industrial, incluindo-se os lodos provenientes das instalações de tratamento de águas residuárias, aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam, para isto, soluções economicamente inviáveis, em face da melhor tecnologia disponível.

Devido aos potenciais problemas que esses resíduos podem causar ao meio ambiente, e conseqüentemente ao homem, tornou-se necessário o conhecimento das características físico-químicas dos RSI para que se possa, em todas as etapas de gerenciamento, tomar decisões técnicas e econômicas adequadas à sua realidade.

Sendo assim, os resíduos são classificados de acordo com suas propriedades por um conjunto de normas editadas pela ABNT que padronizou nacionalmente essa classificação em:

- NBR 10004 – Resíduos sólidos – classificação;
- NBR 10005 – Lixiviação de resíduos – procedimento;
- NBR 10006 – Solubilização de resíduos – procedimento;
- NBR 10007 – Amostragem de resíduos – procedimento.

A classificação proposta pela ABNT NBR 10004 baseia-se em listagens de resíduos por tipo de indústria e de padrões de concentrações de poluentes. Estas listagens são:

- Listagem 1 – resíduos perigosos de fontes não específicas;
- Listagem 2 – resíduos perigosos de fontes específicas;
- Listagem 3 – substâncias que conferem periculosidade aos resíduos;
- Listagem 4 – substâncias agudamente tóxicas;
- Listagem 6 – substâncias tóxicas;
- Listagem 7 – concentração – limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação;
- Listagem 8 – padrões para o ensaio de solubilização;

A ABNT NBR 10004 agrupa os resíduos em Classe I, resíduos perigosos, e Classe II, resíduos não perigosos, que são subdivididos em IIA, resíduos não perigosos e não inertes, e IIB, resíduos não perigosos inertes.

Os resíduos Classe I ou perigosos são os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Os resíduos Classe II ou não perigosos são aqueles que não se enquadram na classe I. Os resíduos Classe IIA, ou não inertes, são aqueles que apresentam propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Os resíduos Classe IIB ou inertes são aqueles que, quando submetidos ao teste de solubilização proposto pela ABNT NBR 10006, não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos na listagem 8.

Na indústria de celulose e papel, SCHENINI (1999) relata que em todas as etapas de produção são gerados resíduos, sejam estes sólidos, líquidos ou gasosos. Na indústria cerâmica, SOARES *et al.* (2002) apontam a geração de efluentes gasosos, líquidos e resíduos sólidos envolvidos no processo produtivo. No entanto, cada resíduo tem sua classificação específica de acordo com suas características químicas e físicas inerentes a cada etapa do processo que o gera.

3.3. A Indústria de celulose e papel

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Celulose e Papel – BRACELPA (2005), o setor produtivo de celulose e papel no Brasil é composto por 220 empresas localizadas em 450 municípios em 16 Estados, sendo que 35 empresas são exportadoras habituais. Este setor é altamente globalizado e demandante de capital intensivo a longo prazo de maturação de seus investimentos. Os produtos de celulose e papel brasileiros são fabricados, exclusivamente, a partir de madeira de florestas plantadas, a exemplo do eucalipto e pinus.

Nos últimos 10 anos, a produção mundial de papel cresceu 35%, sendo que o Brasil somou 8,2 milhões de toneladas de papel em 2004, ocupando a posição de sétimo maior fabricante mundial de celulose, com cerca de 9,4 milhões de toneladas (BRACELPA, 2004).

Em 2005, as exportações brasileiras de celulose e papel, participando intensamente do fluxo de comércio globalizado, registraram um valor total da ordem de US\$ 3,5 bilhões, com crescimento de 18,6% sobre o ano anterior.

Em 2006, a produção brasileira de celulose projetou alcançar 11,1 milhões de toneladas e a de papel, 8,8 milhões de toneladas, registrando um crescimento sobre 2005 de 7,2% e 1,8%, respectivamente.

Para 2007, a expectativa para o segmento de celulose é de um aumento de 5,9% na produção e de 8,2% nas exportações ante os resultados de 2006. Segundo pesquisas de institutos internacionais, o resultado previsto para o crescimento da produção de celulose neste ano de 2007 levará o Brasil a passar da sétima para a sexta posição em produção mundial, ultrapassando o Japão. Esse crescimento será favorecido pela entrada em operação de projetos de expansão já anunciados por algumas fábricas.

Esse crescimento foi possibilitado devido aos investimentos realizados pelo setor nos últimos anos, que também permitiram o desenvolvimento tecnológico de processos e produtos de maior valor agregado, a melhoria ambiental e a racionalização industrial das empresas brasileiras do setor. Isto possibilitou às empresas atingirem os padrões internacionais de qualidade de produtos, de produtividade e de proteção ao meio ambiente, tanto na atividade florestal quanto na industrial, cada vez mais restritos e exigentes, e a criar produtos diferenciados, que exigem empenho em desenvolver e absorver tecnologia e esforços de capacitação tecnológica.

No entanto, mesmo apesar dos investimentos e aprimoramentos em tecnologias mais limpas, as indústrias de celulose e papel ainda geram grandes quantidades de resíduos devido, principalmente, ao grande volume de produção. Isso têm se constituído uma grande preocupação de ordem econômica e ambiental tanto para as indústrias quanto para a sociedade.

Diante disso, algumas alternativas de reaproveitamento destes resíduos têm sido estudadas. Dentre elas, relata-se na literatura especializada a disposição do resíduo celulósico em plantios florestais, considerando que os mesmos apresentam características favoráveis aos atributos químicos, físicos e biológicos do solo (RODRIGUES, 2004). BERGAMIN *et al.* (1994) citam, no caso de empresas que utilizam o processo Kraft para extração da celulose, resíduos com amplo potencial de uso agrícola. São eles: grits, lodo orgânico da estação de tratamento de efluentes, dregs e lama de cal. SCHENINI (1999) recomenda que o levantamento dos riscos potenciais e a investigação dos efeitos sobre o sistema solo-planta devem ser avaliados para garantir a viabilidade da utilização desses resíduos em áreas florestais, evitando assim, prejuízos ao meio ambiente e ao plantio florestal. No entanto, NOLASCO (2003) relata que essas práticas não estão absorvendo o volume de resíduos gerados, necessitando assim, de alternativas que consumam maior volume.

Com vistas nisso, diversos pesquisadores têm estudado o co-processamento de resíduos, provenientes de diferentes processos industriais, em argila para produção de materiais cerâmicos com o intuito de buscar soluções que conciliem vários aspectos como custo de disposição e tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental.

Dentro desse contexto, estudar-se-á neste trabalho o co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha, com o intuito de dar uma outra destinação a este resíduo que não o aterro industrial e de, possivelmente, incrementar melhorias no processo e na qualidade dos materiais em estudo.

3.3.1. Processo produtivo

De acordo com PIOTTO (2004), existem muitos métodos diferentes para a preparação de pasta celulósica para a fabricação do papel. Dentre eles, o processo de produção kraft é o mais empregado em todo o mundo. Cerca de 80% da polpa produzida no mundo é produzida utilizando este processo.

GOMIDE *et al.* (1980) relata que este processo apresenta grandes vantagens sobre os demais, tais como adaptação a todos os tipos de madeira, produção de polpas de alta qualidade com excelentes propriedades de resistências e um eficiente sistema de recuperação de reagentes químicos e energia.

SILVA (1994) também destaca que uma das características principais do processo kraft é a alta qualidade da celulose obtida. Essa qualidade é avaliada basicamente pelo teor de lignina residual (número kappa), grau de degradação dos carboidratos e propriedades físico-mecânicas. Porém, essas características podem sofrer alterações de acordo com algumas variáveis do processo como carga alcalina, tempo e temperatura de deslignificação, entre outros.

3.3.1.1. Processo Kraft

PIOTTO (2004) relata que neste processo, a madeira sob forma de cavacos, é tratada em vasos de pressão, denominados digestores, com soda cáustica e sulfeto de sódio. É um processo químico que visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma pasta forte (*kraft* significa “força” em alemão), com rendimento entre 50 a 60 %. É muito empregada para a produção de papéis cuja resistência é o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento, etc.

O processo também é conhecido como processo “sulfato” devido a reposição das perdas ser feita com sulfato de sódio. Os compostos químicos utilizados no cozimento são o sulfeto e o hidróxido de sódio em pH alcalino (ajustado entre 13 e 14 no início do cozimento). A produção de celulose pode ser dividida em quatro partes principais: preparação de matérias-primas, deslignificação química em circuito fechado recuperando-se energia, branqueamento

com circuito aberto e sistema de tratamento de águas residuárias. Os sistemas auxiliares de geração de energia, preparação de madeira e produção dos produtos químicos do branqueamento estão inclusos nos quatro sistemas citados. A Figura 3.1 mostra de forma simplificada o processo kraft.

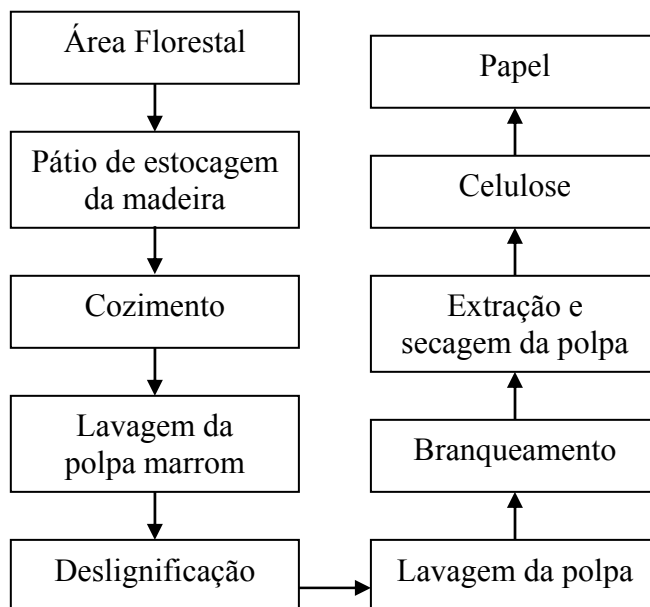


Figura 3.1- Visão geral do processo kraft de produção de celulose.

Fonte: PIOTTO (2004)

3.3.1.2. Estocagem e preparação da madeira

Os principais processos associados a esta etapa são: estocagem de madeira, descascamento, picagem (produção de cavacos) e peneiramento. A madeira pode vir das florestas com ou sem casca e em forma de cavacos ou toras. Para a produção de celulose via processo químico é necessário utilizar a madeira na forma de cavacos uniformes para garantir um cozimento homogêneo e obter o melhor rendimento. O descascamento remove as cascas das toras, que são geralmente encaminhadas à caldeira de biomassa, para geração de vapor e energia elétrica. O descascamento (a seco ou via úmida) é feito em tambor descascador. As toras descascadas são encaminhadas ao picador para a produção de cavacos. O peneiramento tem como objetivo separar as frações de cavaco muito finas ou muito acima do tamanho padrão (“oversized”). Os finos são normalmente queimados na caldeira de biomassa, enquanto que a fração “oversized” volta ao picador. Algumas fábricas costumam estocar os cavacos por um período de quarenta dias visando obter a degradação enzimática dos extrativos. Nestes casos, a pilha costuma aquecer-se durante este processo de maturação. Períodos de maturação superiores a 40 dias tendem a reduzir o rendimento do processo.

3.3.1.3. Cozimento e deslignificação

No processo kraft, as fibras são separadas durante o cozimento no digestor (Figura 3.2) por meio da dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses no licor de cozimento – que contém hidróxido e sulfeto de sódio como agentes químicos ativos. O cozimento pode ser feito em processo de batelada ou contínuo. Em ambos, há controle de pressão, temperatura, tempo de detenção, teor de álcalis e sulfidez. O controle de cozimento (do grau de deslignificação) é feito pelo teor residual de lignina - expresso pelo número kappa. O teor de lignina pode ser estimado multiplicando-se o número kappa pelo fator 0,165 (IPCC, 2000 *apud* PIOTTO, 2004).

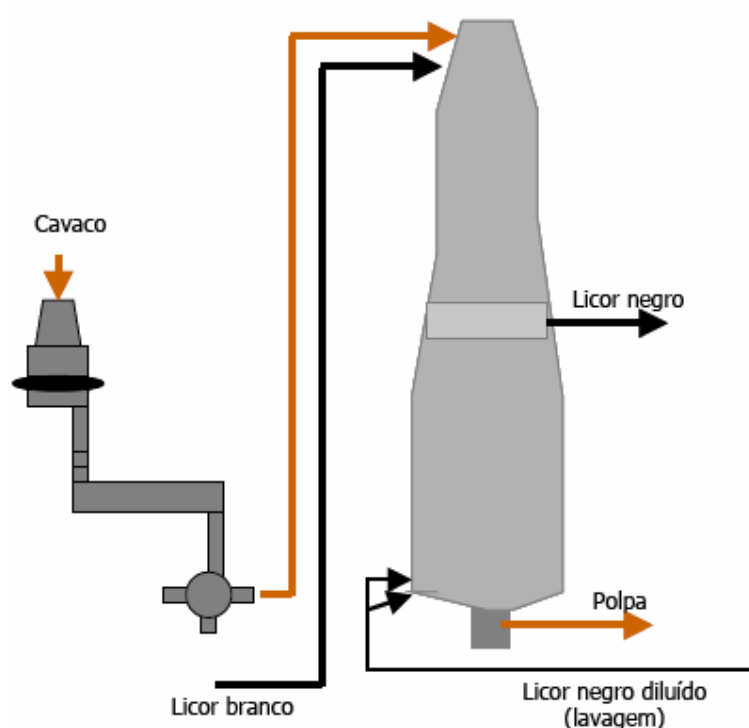


Figura 3.2 - Representação esquemática de um digestor contínuo utilizado para o cozimento da madeira.

Fonte: IPCC (2000) *apud* PIOTTO (2004)

Normalmente os cavacos são pré-aquecidos com vapor antes de entrar no digestor para facilitar a impregnação com o licor de cozimento. O tempo de detenção varia entre 1 a 2 horas, dependendo da temperatura.

O kappa no final do cozimento depende do tipo de madeira e das variáveis já mencionadas. Para madeira tipo softwood (*pinus e picea*) o kappa final (cozimento convencional) é cerca de 30 a 35. Para hardwood (*eucaliptus, betula*), este é aproximadamente 14 a 22. (IPPC, 2000 e HOGLUND, 1999 *apud* PIOTTO, 2004). Como decorrência da baixa branqueabilidade da

polpa e dos problemas ambientais associados ao seu branqueamento, foram desenvolvidos vários processos de cozimento que permitiram remover mais lignina sem perda de rendimento e/ou perdas das propriedades da polpa. Com isso, o kappa final atingido para madeira softwood em cozimento modificado é de 15 a 25.

3.3.1.4. Lavagem e depuração

A polpa oriunda do digestor contém fibras e licor negro impregnado com lignina, hemiceluloses e outros compostos solubilizados durante o cozimento. Cerca de 50% da madeira é dissolvida nesta etapa. A lavagem objetiva, portanto, separar o licor das fibras, para que o mesmo possa ser encaminhado para o processo de recuperação (insumos químicos e energia), enquanto que as fibras são enviadas para a etapa seguinte (deslignificação ou branqueamento). Hoje em dia, tanto em digestores em batelada quanto em contínuos, a lavagem inicia-se no próprio digestor, pelo deslocamento do licor quente pelo licor frio. A lavagem subsequente pode ser feita em filtros lavadores, prensas ou difusores. Sistemas eficientes de lavagem reduzem o carreamento de licor para as etapas seguintes, reduzindo também o consumo de produtos químicos na deslignificação (oxigênio) e no branqueamento. Como decorrência do menor arraste há também redução na carga orgânica carregada para as águas residuárias (IPPC, 2000 *apud* PIOTTO, 2004). Lavadores tipo prensa e/ou difusores são mais eficientes na remoção dos compostos orgânicos do que tambor lavador e, por esta razão, tem sido os equipamentos mais utilizados no último estágio de lavagem antes do branqueamento (HOGLUND, 1999 *apud* PIOTTO, 2004). No final desta etapa, a polpa é submetida ao processo de depuração em depuradores (peneiras centrífugas) visando separar o material não processado (nós e palitos).

3.3.1.5. Deslignificação com oxigênio

O processo de deslignificação (em uma ou mais etapas) pode continuar após o cozimento com ou sem lavagem intermediária. A deslignificação com oxigênio é feita em meio alcalino, utilizando-se normalmente licor branco oxidado como álcali. Ele contém hidróxido e tiosulfato de sódio decorrente da oxidação do sulfeto presente no licor branco. Devido à baixa solubilidade do oxigênio no licor, a deslignificação é feita em reatores pressurizados em temperaturas elevadas (cerca de 100°C). Para preservar as propriedades da fibra é adicionado sulfato de magnésio. São utilizados reatores de média (10 a 15%) e de alta (25 a 30%) consistência em estágio único ou em dois estágios, visando aumentar a seletividade do processo. A deslignificação com oxigênio, normalmente, é um estágio intermediário entre o cozimento e a etapa de lavagem da polpa marrom. A lavagem em prensas é feita em contra-

corrente de modo que o filtrado possa ser recuperado. O grau de deslignificação em estágio único é cerca de 40-50% e pode atingir até 70% em estágio duplo (MJOBBERG, 1999 *apud* PIOTTO, 2004). Embora o sistema seja relativamente seletivo, há perda de rendimento de cerca de 1,5 a 2,5% e a lignina remanescente deverá ser removida nas etapas subsequentes (IPPC, 2000 *apud* PIOTTO, 2004). A Tabela 3.1 apresenta os números kappa comumente encontrados após o cozimento e a deslignificação com oxigênio. A deslignificação com oxigênio permite reduzir o arraste de matéria orgânica para as águas residuárias e recuperar os produtos químicos e energia.

Tabela 3.1- Número kappa para diferentes tipos de cozimento e madeira

Tipos de deslignificação	Hardwood	Softwood
Cozimento convencional	14 a 22	30 a 35
Cozimento convencional e deslignificação com O ₂	13 a 15	18 a 22
Cozimento estendido	14 a 16	18 a 22
Cozimento estendido e deslignificação com O ₂	8 a 10	8 a 12

Fonte: IPCC (2000) *apud* PIOTTO (2004)

3.3.1.6. Branqueamento

O objetivo do branqueamento é obter uma polpa com alvura maior e estável (baixa reversão), uma vez que a polpa não branqueada possui alvura baixa, menor que 30% ISO. Polpas branqueadas tem alvura superior a 88% ISO. Como as etapas anteriores não removem toda a lignina, é necessário o uso de agentes químicos oxidantes para tal função. O kappa após o branqueamento é menor do que um (1). O branqueamento da polpa é feito em mais de um estágio, normalmente quatro ou cinco. Os agentes químicos mais usados são dióxido de cloro, ozônio, oxigênio e peróxido. Ultimamente, tem sido utilizado também o ácido peracético. O cloro molecular assim como o hipoclorito estão sendo substituídos por outros agentes branqueantes como o peróxido, devido à formação de subprodutos organoclorados na polpa (Halogênios Orgânicos - OX) e no efluente (Halogênios Orgânicos Adsorvíveis - AOX).

Destes produtos, o ozônio e o dióxido de cloro devem ser produzidos no local de aplicação, os restantes podem ser comprados. Em virtude da diferença de reatividade e de mecanismos de reação, são empregadas diferentes seqüências de branqueamento (e diferentes tipos de reatores) suplementadas com estágios ácidos ou alcalinos. Cada seqüência consiste de:

- Sistemas de mistura;
- Reatores de fluxo ascendente ou descendente com um tempo de retenção mínimo requerido;
- Sistema de lavagem (separação do licor das fibras), normalmente utilizando prensas e difusores.

Os estágios de branqueamento são designados por símbolos de acordo com o agente químico empregado, como se segue:

- Q - Estágio ácido onde é adicionado um agente quelante (EDTA ou DTPA);
- Z - Ozônio – usado na forma de gás;
- P - Peróxido – em estado líquido em meio alcalino;
- D - Dióxido de cloro – em solução (ClO_2);
- E - Extração alcalina – usando NaOH;
- E/O - Extração alcalina usando oxigênio;
- E/P - Extração alcalina usando peróxido.

Os dois principais métodos de branqueamento são denominados Elemental Chlorine Free - ECF e Totally Chlorine Free - TCF, sem o uso de cloro molecular e isento de compostos de cloro, respectivamente.

O processo ECF usa dióxido de cloro, complementado por estágios de extração alcalina, peróxido, oxigênio e ozônio. O processo TCF é bastante similar ao ECF exceto pelo fato de não usar compostos à base de cloro. Em virtude da baixa seletividade dos agentes branqueantes isentos de cloro, a produção de polpa TCF requer um kappa de saída do digestor menor do que aquele usado para produção de ECF, a fim de obter uma polpa com alvura e resistência adequadas. Devido ao maior residual de lignina presente nas polpas TCF, estas apresentam reversão de alvura maior do que as polpas ECF (AXEGARD, 1997; CHIRAT, 1999 *apud* PIOTTO, 2004). *TCF versus ECF*. Segundo CHIRAT (1999), CHOUDENS & LACHENAL (1999) e IPPC (2000) *apud* PIOTTO (2004), os últimos dez anos de estudos e discussões sobre características das águas residuárias geradas nestes dois tipos de branqueamento e seus impactos ambientais, incluindo-se pesquisas de campo e uso de modelos, podem ser resumidos como se segue:

- A composição química das águas residuárias geradas em fábricas modernas, com cozimento modificado e deslignificação com oxigênio, é muito diferente da composição das águas residuárias de indústrias de 10 a 15 anos atrás, mesmo considerando-se que as práticas operacionais de cada fábrica também interferem decisivamente nas emissões;
- Fábricas modernas que operam com baixos números kappa na entrada do branqueamento e utilizam o processo ECF têm emissões muito baixas de compostos organoclorados, incluindo-se os fenólicos clorados, que praticamente não são detectados nas águas residuárias;
- Os diferentes padrões de operação de cada fábrica interferem decisivamente nas emissões e, muitas vezes, eles se sobrepõem ao efeito da tecnologia de branqueamento (ECF ou TCF);
- O tratamento secundário reduz os efeitos tóxicos aos ecossistemas aquáticos;
- Os efeitos de águas residuárias aos ecossistemas aquáticos apresentam correlação positiva com a DQO. Os resultados indicam que a operação da fábrica e o tipo de madeira são decisivos neste aspecto, independentemente do processo de branqueamento (TCF ou ECF). As contribuições de outros setores são mais significativas do que do próprio branqueamento na composição química das águas residuárias relativamente a ácidos graxos, esteróis, ácidos resinóicos.
- Embora o uso de branqueamento TCF tenha certa vantagem com respeito ao fechamento de circuitos, este processo requer o controle e retirada de metais (Mn, Cu e Fe) da polpa devido à sua interferência negativa na eficiência do peróxido. Esta remoção normalmente é feita com quelantes ou com lavagem ácida.

3.3.1.7. Depuração da polpa branqueada e secagem

A depuração é feita utilizando-se o mesmo tipo de equipamento que faz a depuração da polpa marrom – polpa não branqueada (saída do digestor). Em fábricas integradas, a polpa é bombeada para a fabricação de papel com cerca de 4% de consistência. Em fábricas não integradas, a polpa é prensada e depois seca com vapor em um processo multi estágios para então ser transportada. A folha de celulose seca é cortada e embalada em fardos. O teor de sólidos da polpa seca é de aproximadamente 90 a 92%.

3.3.1.8. Sistema de recuperação química – geração de dregs

O sistema de recuperação química possui três funções básicas:

- Recuperação dos compostos químicos inorgânicos usados na polpação (cozimento);
- Destruição (queima) dos compostos orgânicos para geração de energia térmica e elétrica;
- Recuperação de subprodutos orgânicos vendáveis (terebentina, tall oil).

O poder calorífico do licor negro é normalmente suficiente para gerar a energia necessária à fábrica de celulose. As principais unidades que compõe a recuperação química são: evaporação do licor negro, incineração do licor na caldeira de recuperação, caustificação e regeneração de cal. A Figura 3.3 e a Figura 3.4 ilustram as principais etapas deste processo.

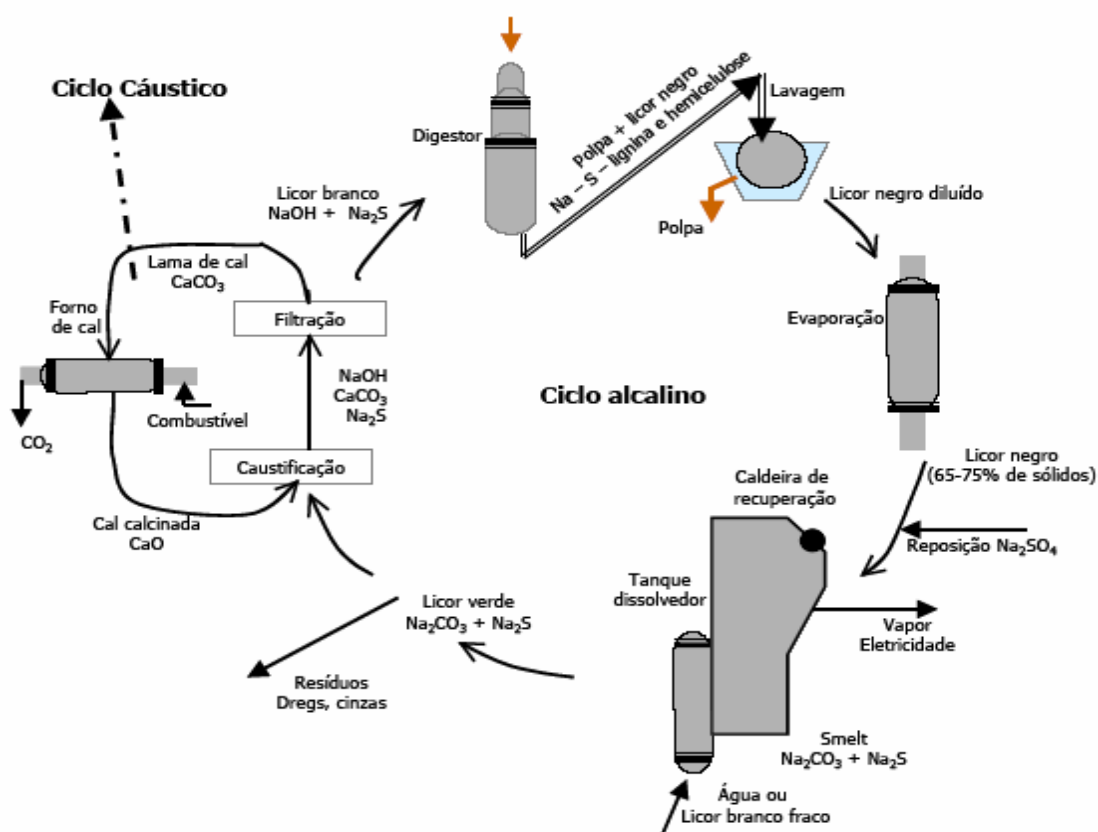


Figura 3.3 - Representação esquemática do ciclo de recuperação de álcalis.

Fonte: IPCC (2000) apud PIOTTO (2004)

O licor negro, resultante da lavagem da polpa marrom, contém teor de sólidos entre 14-18% e deve ser concentrado antes de ser enviado para a queima na caldeira de recuperação. A evaporação em vários estágios permite elevar este teor para 65 a 75% aproximadamente. Os condensados gerados na evaporação do licor negro e no cozimento apresentam graus variados de contaminação com metanol, compostos reduzidos de enxofre e outros compostos orgânicos

voláteis. Estes compostos são removidos em uma coluna de arraste, que integra a de evaporação. Os condensados purificados podem ser usados no processo para lavagem da polpa e na unidade de caustificação. O licor concentrado é incinerado na caldeira de recuperação e o fundido dessa incineração, o smelt, é dissolvido em licor branco fraco de modo a recuperar o enxofre e sódio. O licor verde formado por essa dissolução é então clarificado por filtragem, resultando no licor branco que consiste em carbonato e sulfeto de sódio. O filtrado do licor verde é denominado dregs que consistem em compostos inorgânicos insolúveis e metais não reativos (JORDAN et al., 2002).

A remoção de dregs controla os elementos que não foram e/ou não serão processados nas etapas do branqueamento e da recuperação química do sistema e se faz necessária quando é requerida uma produção de polpa de celulose com alta qualidade. Esses elementos são chamados non-process elements - NPE, e os principais são: potássio, magnésio, bário, ferro, cobre, níquel, cromo e zinco. No processo kraft, todos NPE são retirados do sistema antes que atinjam níveis que possam causar problemas operacionais. Por exemplo, altos níveis de NPE no sistema de recuperação pode causar problemas operacionais na linha de fibra, tais como, incrustações e entupimentos nos equipamentos e alta decomposição de peróxido na etapa do branqueamento (GU & EDWARDS, 2004).

Entretanto, não é desejável a remoção de todos metais porque alguns são requeridos para eficiente branqueamento peroxigenado. Por exemplo, o Mg tem um efeito positivo no branqueamento e na viscosidade, além de evitar a degradação da poupa de celulose (JEMAA et al., 1999).

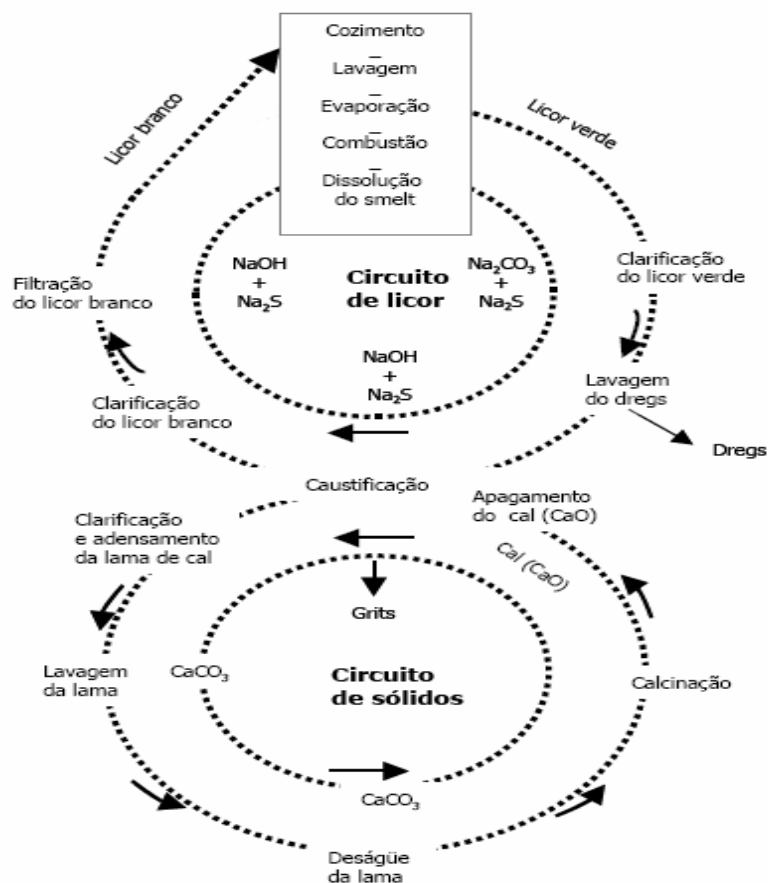


Figura 3.4 - Representação esquemática do ciclo de licor e circuito de sólidos.

Fonte: GRACE & MALCON (1989) *apud* PIOTTO (2004).

Na etapa seguinte, denominada de caustificação, o carbonato de sódio – Na_2CO_3 é convertido em hidróxido de sódio – NaOH mediante a adição de cal (CaO), após separação do carbonato. O filtrado é o licor branco. A lama de cal é lavada e encaminhada ao forno para a calcinação e retorno ao processo em circuito fechado. O processo de calcinação é endotérmico, requer alta temperatura e uso de combustível auxiliar. O processo de coleta, evaporação e incineração do licor negro gera substâncias (concentrados) odoríferas com alto teor de enxofre na forma reduzida, com sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptanas (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3SCH_3), e dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3). Estes gases são coletados e queimados em incineradores ou no próprio forno de cal. Os gases de combustão são normalmente tratados em lavadores de gases e o fluido de lavagem é encaminhado ao sistema de recuperação. Algumas fábricas também coletam e incineram os gases diluídos provenientes das etapas de pré-tratamento dos cavacos, depuração, lavagem de polpa e tanque dissolvedor (smelt).

3.4. A indústria cerâmica

De acordo com os dados da Associação Brasileira de Cerâmica – ABC (2003), a indústria cerâmica tem um papel importante para economia do país, com participação no Produto Interno Bruto - PIB estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fez com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem níveis de qualidade exigidos tanto pelo mercado interno quanto pelo externo.

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos. No Brasil existem todos estes segmentos, com maior ou menor grau de desenvolvimento e capacidade de produção. Nas regiões Sudeste e Sul do Brasil concentram-se as indústrias de todos os segmentos cerâmicos devido, principalmente, à maior densidade demográfica, maior atividade industrial e agropecuária, melhor infra-estrutura e melhor distribuição de renda. Além disso, estão associadas às facilidades de matérias-primas, energia, centros de pesquisa, universidades e escolas técnicas. Outras regiões do país têm apresentado um certo grau de desenvolvimento, principalmente no Nordeste, onde muitas fábricas de diversos setores industriais estão se instalando e onde o setor de turismo tem crescido de maneira acentuada, levando a construção de inúmeros hotéis. Com isto tem aumentado a demanda de materiais cerâmicos, principalmente dos segmentos ligados a construção civil, o que tem levado a implantação de novas fábricas cerâmicas nessa região.

O segmento da cerâmica vermelha compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é em materiais de revestimento. Dados fornecidos pela ABC (2003) mostram que esse segmento é o que mais se destaca na indústria cerâmica em vários aspectos, como pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Comparação entre os segmentos da indústria Cerâmica.

	Segmentos da Indústria Cerâmica					
	Cerâmica vermelha ¹	Isoladores elétricos de porcelana ²	Materiais de revestimento ³	Louça de Mesa ⁴	Louça sanitária ⁵	Refratários ⁶
Empresas e/ou fábricas (unid)	7.000	15	218	200	31	43
Valor da Produção ⁷ (1000 US\$/ano)	2,5x10 ⁶	60.000	1,7x10 ⁶	148.000	148.000	380.000
Capacidade Instalada	-	44.000 (t/ano)	628 x10 ⁶ (m ² /ano)	167 x10 ⁶ (peças/ano)	24 x10 ⁶ (peças grandes)	-
Faturamento	4,2 (R\$ bi)	39 (R\$ mi)	3,9 (R\$ bi)	70 (US\$ mi)	186 (US\$ mi)	1,02 (R\$ bi) ⁸
Exportação (US\$ mi)	-	13	250,8	-	30	-
Empregos Diretos	214.000	1.700	22.170	20.000	5.500	

Fontes: ¹, ², ⁴, ⁵ABC (2003). ³Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento – ANFACER (2003). ⁶Associação Brasileira de Refratários – ABRAFAR (2002/2003); ⁷Valor referente a 2003 das sete maiores empresas do segmento. ⁸BUSTAMANTE & BRESSIANI (2000).

3.4.1. Processo produtivo da cerâmica vermelha

Os processos de fabricação empregados pelos diversos segmentos cerâmicos assemelham-se parcial ou totalmente. Esses processos de fabricação podem diferir de acordo com o tipo de peça ou material produzido. De um modo geral, compreendem as etapas de preparação da matéria-prima e da massa, formação das peças, tratamento térmico e acabamento. No processo de fabricação muitos produtos são submetidos a esmaltação e decoração.

O processo produtivo da cerâmica vermelha pode ser acompanhado na Figura 3.5, que mostra o fluxograma de todo processo de fabricação, desde o beneficiamento da matéria-prima até a saída do material da indústria.

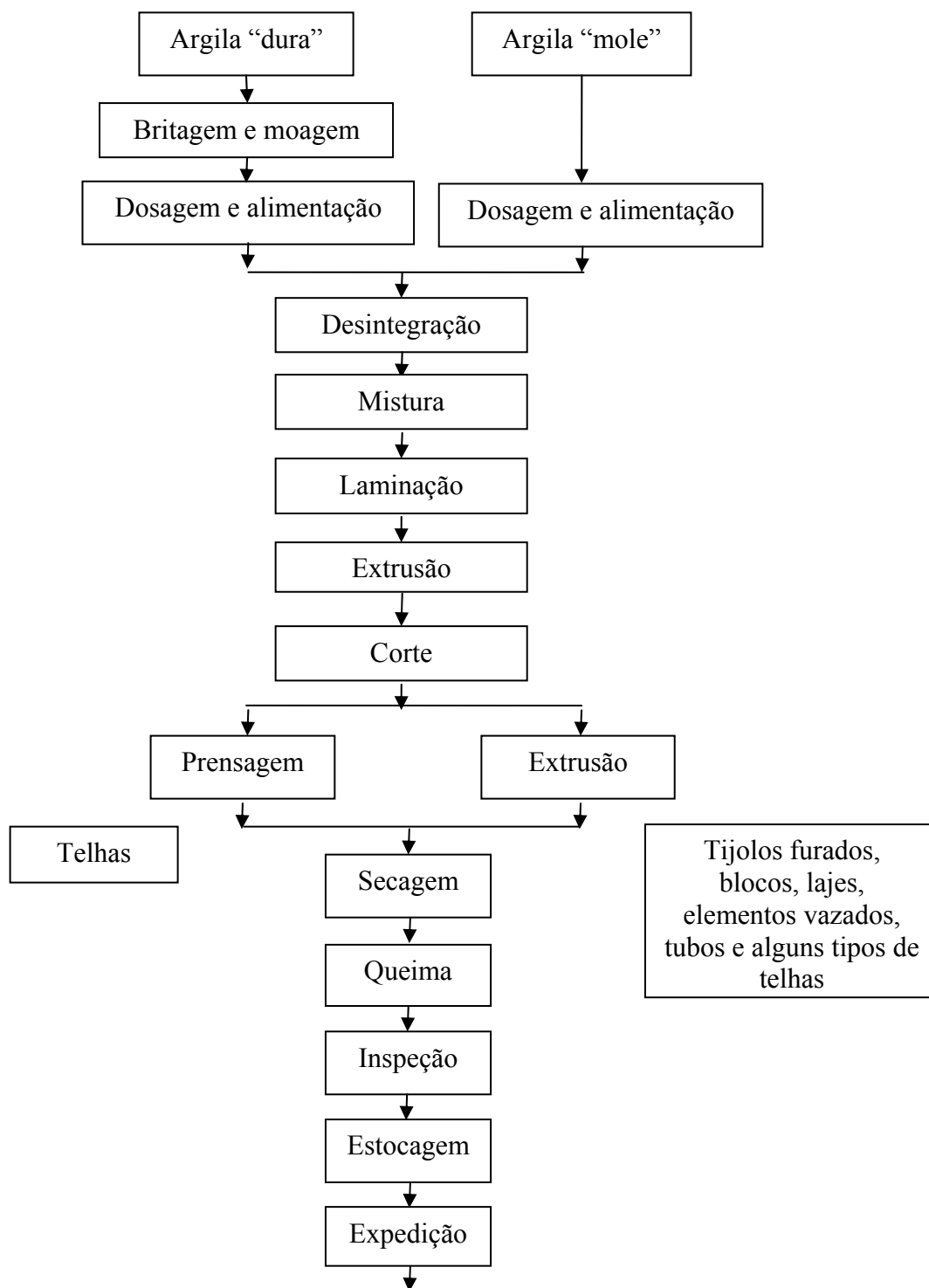


Figura 3.5 – Processo de fabricação de cerâmica vermelha.

Fonte: ABC (2003)

3.4.1.1. Matéria-prima

As matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica podem ser naturais ou sintéticas. As sintéticas são submetidas, individualmente ou em mistura, a tratamento térmico que pode ser calcinação, sinterização, fusão e fusão/redução e as produzidas por processos químicos. Como exemplo, cita-se a alumina, alumina calcinada para cerâmica, carboneto de silício, óxido de

zinco e sílica ativa. As matérias-primas naturais são extraídas de jazidas ou que foram submetidas a algum tratamento físico para eliminação de impurezas indesejáveis, sem alterar a composição química e mineralógica dos componentes principais. A argila, calcita, grafita e quartzo são exemplos de matérias-primas naturais, sendo que dentre elas, a mais usada é a argila.

Argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, calcita, dolomita, gipsita, aluminita, etc), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são minerais constituintes característicos das argilas; geralmente cristalinos. Quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros.

Devido à presença dos argilominerais, as argilas, em presença de água, desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, contração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais argilominerais são caulinita, illita e montmorilonita e o que os diferencia é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e conseqüente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas.

Argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que os outros, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, têm a refratariedade sensivelmente reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; razão pela qual, para muitas aplicações, se elimina por processos físicos (beneficiamento) os minerais indesejáveis.

Em função principalmente das possibilidades de emprego tecnológico, que são influenciadas pela gênese e pela composição mineralógica do material, em muitos casos as argilas recebem designações como: caulins, bentonitas, argilas refratárias, flint-clays e ball clays. Apresentam uma enorme gama de aplicações, tanto na área de cerâmica vermelha como em outras áreas tecnológicas. De um modo geral, as argilas mais adequadas à fabricação dos produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilominerais illita, de camadas mistas, illita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita e pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro. As argilas para materiais refratários são essencialmente caulínicas, devendo apresentar baixos teores de compostos alcalinos, alcalinos-terrosos e de ferro; podendo conter ainda em alguns tipos a gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). As argilas para cerâmica branca são semelhantes às empregadas na indústria de refratários; sendo que para algumas aplicações a maior restrição é a presença de ferro e para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro, a gibbsita. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes àquelas utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários.

3.4.1.2. Preparação da matéria-prima

Depois de extraída das jazidas, as matérias-primas devem ser beneficiadas, isto é desagregadas ou moídas, classificadas de acordo com a granulometria e em alguns casos, purificadas. O processo de fabricação, propriamente dito, tem início somente após essas operações. As matérias-primas sintéticas geralmente são fornecidas prontas para uso, necessitando apenas, em alguns casos, de um ajuste de granulometria.

3.4.1.3. Preparação das massas

Os materiais cerâmicos geralmente são fabricados a partir da composição de duas ou mais matérias-primas, além de aditivos e água ou outro meio. Mesmo no caso da cerâmica vermelha, para a qual se utiliza apenas argila como matéria-prima, dois ou mais tipos de argilas diferentes entram na sua composição para ajustar características ideais como a plasticidade. Raramente emprega-se apenas uma única matéria-prima. Dessa forma, uma das etapas fundamentais do processo de fabricação de produtos cerâmicos é a dosagem das matérias-primas e dos aditivos, que deve seguir com rigor as formulações de massas, previamente estabelecidas. Os diferentes tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças. De modo geral, as massas podem ser classificadas em:

- **Suspensão:** também chamada barbotina, para obtenção de peças em moldes de gesso ou resinas porosas.
- **Massas secas ou semi-secas:** na forma granulada, para obtenção de peças por prensagem.
- **Massas plásticas:** para obtenção de peças por extrusão, seguida ou não de torneamento ou prensagem. Essas são as massas preparadas para dar forma aos materiais de cerâmica vermelha.

3.4.1.4. 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.

- **Colagem ou fundição:** consiste em verter uma suspensão (barbotina) num molde de gesso, onde permanece durante um certo tempo até que a água contida na suspensão seja absorvida pelo gesso; enquanto isso, as partículas sólidas vão se acomodando na superfície do molde, formando a parede da peça. O produto assim formado apresentará uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde de gesso. Mais recentemente tem se difundido a fundição sob pressão em moldes de resina porosa.
- **Prensagem:** nesta operação utiliza-se sempre que possível massas granuladas e com baixo teor de umidade. Diversos são os tipos de prensa utilizados, como fricção, hidráulica e hidráulica-mecânica, podendo ser de mono ou dupla ação e ainda ter dispositivos de vibração, vácuo e aquecimento. Para muitas aplicações são empregadas prensas isostática, cujo sistema difere dos outros. A massa granulada com praticamente 0% de umidade é colocada num molde de borracha ou outro material polimérico, que é em seguida fechado hermeticamente e introduzido numa câmara contendo um fluido, que é comprimido e em consequência exercendo uma forte pressão, por igual, no molde. No caso de grandes produções de peças que apresentam seções pequenas em relação ao comprimento, a pressão é exercida somente sobre a face maior para facilitar a extração da peça, como é o caso da parte cerâmica da vela do automóvel, isoladores elétricos e outros. O princípio da prensagem isostática também está sendo aplicado para obtenção de materiais de revestimento (placas cerâmicas), onde a punção superior da prensa é revestido por uma membrana polimérica, com uma camada interposta de óleo, que distribui a pressão de modo uniforme sobre toda a superfície ou peça a ser prensada. Outra aplicação da

prensagem isostática que vem crescendo, é na fabricação de determinadas peças do segmento de louça de mesa.

- **Extrusão:** a massa plástica é colocada numa extrusora, também conhecida como maromba, onde é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal, através de bocal com determinado formato. Como resultado obtém-se uma coluna extrudada, com seção transversal com o formato e dimensões desejados. Em seguida, essa coluna é cortada, obtendo-se desse modo peças como tijolos vazados, blocos, tubos e outros produtos de formato regular. A extrusão pode ser uma etapa intermediária do processo de formação, seguindo-se, após corte da coluna extrudada, a prensagem como é o caso para a maioria das telhas, ou o torneamento, como para os isoladores elétricos, xícaras e pratos, entre outros.
- **Torneamento:** como descrito anteriormente, o torneamento em geral é uma etapa posterior à extrusão, realizada em tornos mecânicos ou manuais, onde a peça adquire seu formato final.

3.4.1.5. Tratamento térmico

Esta etapa é de fundamental importância para obtenção dos produtos cerâmicos, pois dele depende o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos. Esse tratamento compreende as etapas de secagem e queima.

- **Secagem:** após a etapa de formação, as peças em geral continuam a conter água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água, de forma lenta e gradual, em secadores intermitentes ou contínuos, a temperaturas variáveis entre 50 °C e 150 °C.
- **Queima:** nessa operação, conhecida também por sinterização, os produtos adquirem suas propriedades finais. As peças, após-secagem, são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se entre 800 °C a 1700 °C, em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases: A primeira é o aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada; a segunda é o patamar durante certo tempo na temperatura especificada; e a terceira e última é o resfriamento até temperaturas inferiores a 200 °C. O ciclo de queima compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos ou 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.

3.4.1.6. Acabamento

Normalmente, a maioria dos produtos cerâmicos é retirada dos fornos, inspecionada e remetida ao consumo. Alguns produtos, no entanto, requerem processamento adicional para atender a algumas características, não possíveis de serem obtidas durante o processo de fabricação. O processamento pós-queima recebe o nome genérico de acabamento e pode incluir polimento, corte, furação, entre outros. No entanto essas etapas não serão abordadas, observando a proposta do trabalho que é a produção de cerâmica vermelha (tijolos maciços, tijolos furados e telhas) que não requerem esse tipo de processamento.

3.5. Co-processamento de resíduos na indústria cerâmica

O co-processamento de resíduos em argila substituindo parte da matéria-prima usada na produção de materiais inorgânicos não-metálicos pode estabilizá-los em relação aos ácidos, a água, a oxidação e a agentes atmosféricos em geral. Esses materiais produzidos podem ser materiais cerâmicos, vidros, ligantes ou materiais aglomerados utilizando ligantes e podem ser utilizados na construção civil, desde que submetidos e enquadrados aos testes e às normas pertinentes.

Na literatura são citados vários resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica como, por exemplo, os da mineração, da indústria de celulose e papel, metalurgia, siderurgia, galvanoplastia e lodos de estações de tratamento de água e de efluentes etc. que têm utilização cada dia maior como matéria-prima alternativa. (MENEZES *et al.* 2002).

Dentro desse contexto, o trabalho desenvolvido por GIFFONI & LANGE (2005) prova que a utilização do resíduo borra de fosfato (resíduo gerado por indústrias que possuem em seu processo produtivo etapas de pintura em superfícies metálicas) para a fabricação de tijolos é recomendada em uma proporção de mistura de até 10% do resíduo em relação à matéria-prima.

CAMARGO *et al.* (2005) também relatam em uma série de três trabalhos a adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avalia em cada um deles as características físicas, a estabilidade frente a um agente lixiviante e por último um estudo cinético de lixiviação. Os três casos mostraram-se viáveis desde que respeitados os teores máximos de adição e as temperaturas mínimas de sinterização dos materiais cerâmicos.

OLIVEIRA & HOLANDA (2004) concluíram em seu trabalho que “a reciclagem dos resíduos sólidos de siderurgia na fabricação de cerâmica vermelha para construção civil contendo até 3% em peso do resíduo não oferece nenhum risco direto ao meio ambiente.”

Outro resíduo bastante utilizado no co-processamento para a produção de blocos cerâmicos é o lodo proveniente de estação de tratamento de água como mostrado no trabalho de OLIVEIRA *et. al.* (2004), onde seus estudos concluíram que esse resíduo constitui-se num material com grande potencial para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha como constituinte de formulações argilosas adicionado em quantidades adequadas.

SANTOS *et al.* (2002) desenvolveram um trabalho de co-processamento de borra de petróleo com a massa argilosa e obtiveram resultados mostrando que a borra apresenta potencial para ser utilizada como constituinte de massas argilosas para fabricação de produtos de cerâmica estrutural.

Estes trabalhos relatam a utilização da técnica do co-processamento de resíduos de diferentes origens industriais em argila objetivando a produção de materiais cerâmicos. Isso demonstra a viabilidade e o potencial dessa técnica na indústria cerâmica, desde que haja controle das variáveis envolvidas, principalmente à porcentagem de mistura, temperatura e patamar de queima dos blocos cerâmicos. Ressalta-se que não foram encontrados trabalhos sobre a utilização de dregs para esse fim.

3.6. Técnicas analíticas

Para realização desse trabalho, foi necessário caracterizar química e mineralogicamente as amostras de dregs e das argilas com o objetivo de conhecer quais os elementos químicos e fases minerais as constituíam. Para isso foram utilizadas algumas técnicas analíticas cujas escolhas se fundamentaram na confiabilidade dos resultados, disponibilidade e custo do método.

3.6.1. Difração de raios X

De acordo com SILVA (2006), ao incidirem sobre um sólido, os raios X interagem com os elétrons presentes e espalham-se, ocorrendo interferências construtivas e destrutivas. As condições de espalhamento em fase dos planos de um cristal foram estabelecidas por Bragg. Na Figura 3.6 são representadas duas frentes de ondas incidindo em um cristal. Considerando que os dois planos de incidência são paralelos, percebe-se que o caminho percorrido pela frente de onda B é maior que o percorrido por A.

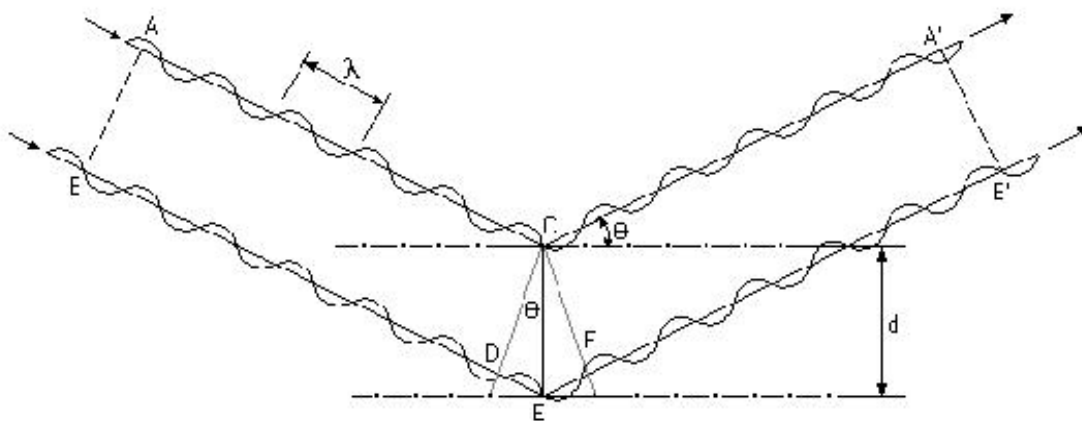


Figura 3.6 – Difração de raios X por átomos em dois planos paralelos de um cristal
 Fonte: SILVA (2006)

A diferença total do caminho percorrido, DEF, é dada pela Equação 3.1:

$$DEF = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.1)$$

Para que a interferência seja construtiva, essa diferença deve ser um múltiplo inteiro, n , do comprimento de onda, λ , incidente, de acordo com a Equação 3.2:

$$DEF = n\lambda \quad (3.2)$$

Logo, a Equação 3.3:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.3)$$

Os dados obtidos pela difração de raios X são usados principalmente com a finalidade de identificação, ou seja, para estudos qualitativos, pois cada difratograma é único, podendo ser associado a uma determinada estrutura cristalina, uma vez que a maioria das substâncias, com algumas exceções, possui parâmetros estruturais diferentes.

3.6.2. Fluorescência de raios X

De acordo com SKOOG (2002), a Fluorescência de Raios X - FRX é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações quali-quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas.

Quando um átomo é irradiado com fótons primários de raios X de alta energia, elétrons orbitais são ejetados na forma de fotoelétrons, criando uma lacuna no orbital, convertendo-o a um íon instável. Outros elétrons tendem a ocupar esses níveis de energia livre e parte de suas energias é emitida sob a forma de radiação X secundária. Têm-se diferentes radiações características com essa redistribuição, dependendo essas do átomo incidido e dos níveis de energia final e de origem do elétron.

3.6.3. Cromatografia gasosa / espectrometria de massas

De acordo com AUGUSTO (2006), a Cromatografia Gasosa - CG é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. Nela, a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de Fase Móvel - FM ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a Fase Estacionária - FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (CG de Alta Resolução). A Figura 3.7 mostra um esquema de um cromatógrafo a gás e a Tabela 3.3 resume a classificação dos métodos existentes de cromatografia. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

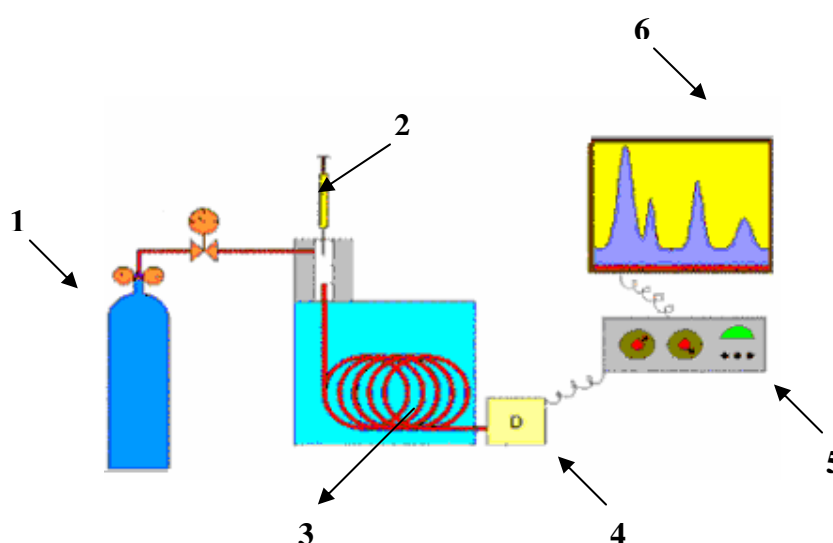


Figura 3.7 – Esquema de um cromatógrafo a gás

Fonte: AUGUSTO (2006)

Onde:

- 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
- 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.
- 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.
- 4 - Detector.
- 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
- 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador): Cromatograma.

Tabela 3.3 - Classificação dos métodos cromatográficos

Tipo	Fase móvel	Fase estacionária	Mecanismo de separação
Gasosa	Gasosa	Líquida	Partição
		Sólida	Adsorção
Líquida	Líquida	Líquida	Partição
		Sólida	Adsorção
			Troca Iônica
			Exclusão Molecular

Fonte: AUGUSTO (2006)

A espectrometria de massas - EM é uma técnica analítica usada para identificar compostos desconhecidos, quantificar materiais conhecidos e elucidar as propriedades químicas e estruturais das moléculas. A detecção de compostos pode ser conseguida para quantidades tão pequenas como 10^{-15} g para um composto de massa de 1000 Dalton. Isto significa que os compostos podem ser identificados em concentrações muito baixas (uma parte em 10^{12}) em misturas quimicamente complexas.

A técnica acoplada de CG e EM têm como principal característica a combinação de técnicas de separação (cromatografia) e de identificação (espectrometria), possibilitando uma quantificação com menos interferências e tem sido considerada uma técnica analítica adequada para a análise de misturas complexas. Tem, no entanto, a grande limitação de ser aplicável apenas a moléculas relativamente voláteis e termicamente estáveis.

3.6.4. Espectrometria de absorção atômica

A espectroscopia de absorção atômica baseia-se na propriedade que os átomos neutros de cada elemento, em seu estado fundamental, possuem de absorver radiações com comprimentos de onda característicos (OHLWEILER, 1974).

Os componentes básicos de um espectrofotômetro de absorção atômica incluem uma fonte primária, que emite o espectro do elemento a determinar, um dispositivo para a vaporização da amostra, um monocromador para isolar a raia analítica, um detector de radiação e um sistema apropriado para medir o sinal.

A amostra a ser analisada passa, primeiramente, por um tratamento térmico no qual seus componentes são convertidos a átomos ou íons elementares no estado gasoso, esta etapa, denominada atomização, exige um alto fornecimento de energia, o qual corresponde à soma das energias de fusão, calor de vaporização e energia de ligação das substâncias e elementos presentes.

Existem diversos tipos de atomizadores, um dos mais utilizados é o de chama. Nele, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de gás oxidante, misturada a um combustível gasoso e levada à chama onde ocorre a atomização (SKOOG *et al.*, 2002). A amostra é, dessa forma, convertida a um aerossol e em seguida volatilizada. As moléculas gasosas são, então, dissociadas a átomos que podem, em alguns casos, ser ionizados. Na Figura 3.8 é apresentando um esquema desse processo.

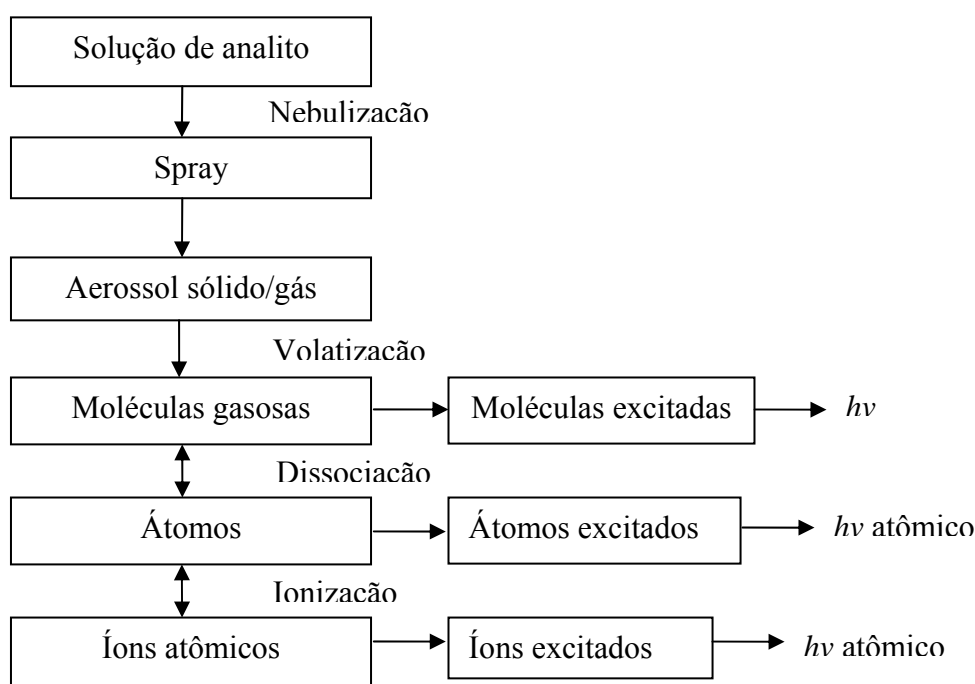


Figura 3.8 - Etapas do processo de atomização e excitação.

Fonte: SKOOG *et al.* (2002)

As características da chama são parâmetros analíticos importantes e dependem da composição gasosa utilizada. A Tabela 3.4 apresenta algumas misturas gasosas comuns e as faixas de temperaturas que elas atingem.

Tabela 3.4 – Misturas gasosas mais comuns, faixas de temperatura e velocidade máxima de queima atingidas por elas.

Combustível	Oxidante	Temperatura (°C)	Velocidade máximas de queima (cm ⁻¹)
gás natural	ar	1700 - 1900	39 - 43
gás natural	ar	~ 1900	370 - 390
hidrogênio	ar	~ 1950	300 - 440
hidrogênio	ar	2000 - 2050	900 - 1400
acetileno	ar	2100 - 2400	158 - 226
acetileno	óxido nitroso	2650 - 2800	1100 - 2480
acetileno	oxigênio	2550 - 2700	285

Fonte: SKOOG et al., 2002

Após a atomização, as espécies resultantes são excitadas por uma fonte de radiação externa que deve emitir a radiação de ressonância do analito de interesse. Duas fontes comuns são as lâmpadas de vapor e as de cátodo oco.

As lâmpadas de cátodo oco são tubos preenchidos com neônio ou argônio a baixa pressão e providos de cátodos do metal ou revestido por ele. O gás nobre é ionizado por meio de uma descarga elétrica e os íons resultantes bombardeiam o cátodo, deslocando os átomos do metal que serão excitados após chocarem-se com os íons dos gases. Existem lâmpadas multielementares cujo cátodo é revestido por ligas ou misturas de pós sinterizados que permitem a análise de vários elementos utilizando uma única fonte.

As lâmpadas de vapor são tubos de descarga de baixa pressão, contendo vapor pelo menos parcialmente composto do elemento de interesse. Nesse caso, a emissão é provocada por passagem de corrente elétrica.

Para separar a raia espectral do elemento de interesse das demais raias emitidas pela fonte é utilizado um monocromador entre a chama e o detector. Na Figura 3.9 é mostrado esquematicamente um espectrômetro de absorção atômica de chama

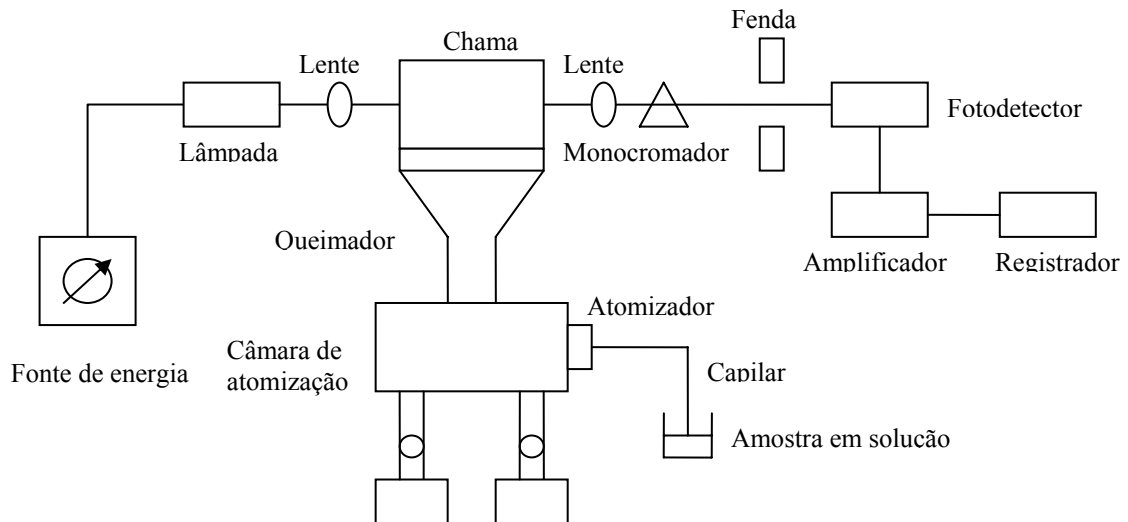


Figura 3.9 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica de chama.

Fonte: GONÇALVES, 2001.

Na espectrometria de absorção atômica, em geral, a energia radiante é detectada por meio de tubos fotomultiplicadores. São feitas duas medidas de potência: uma antes que a amostra seja excitada pela fonte (P_0) e outra depois (P). A razão entre elas é denominada transmitância, T , e é expressa pela Equação 3.4:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

A absorvância - A de um meio é definida pela Equação 3.5:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (3.5)$$

A absorção atômica é regida pela lei de Lambert-Beer, segundo a qual, para as radiações monocromáticas, a absorvância é diretamente proporcional ao caminho ótico da radiação através do meio e à concentração das espécies absorventes. Essa relação é dada pela Equação 3.6:

$$A = a \times b \times c \quad (3.6)$$

Onde:

A = absorvância;

a = constante de proporcionalidade, denominada absortividade (comprimento⁻¹.inverso da concentração);

b = caminho ótico (comprimento);

c = concentração.

Assim, as análises quantitativas por absorção atômica podem ser realizadas com a utilização de uma curva de calibração que cubra o intervalo das concentrações encontradas na amostra.

3.6.5. Titulometria

A Titulometria é um método de análise volumétrica na qual se adiciona lentamente o volume de um reagente a um volume conhecido de outro reagente com uma bureta até se atingir um ponto de equivalência. Anota-se o volume adicionado antes de se ter atingido o ponto de equivalência e se conhecer a concentração de uma das soluções, a concentração da outra solução pode ser calculada.

3.6.6. Perda ao Fogo

Perda ao Fogo – PF é a perda de massa de uma amostra, expressa como porcentagem, após a sua queima a 1000 °C. A perda de massa deve-se à liberação de umidade livre, água de hidratação, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, produtos voláteis da queima e alguma matéria orgânica.

3.6.7. Lixiviação e solubilização

A ABNT NBR 10005 define lixiviação como o processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. Dessa forma, os testes de lixiviação medem o potencial que um resíduo possui de liberar contaminantes para o meio ambiente. Existem inúmeros testes de lixiviação, cuja escolha depende do tipo de resíduo a ser testado. Em todos os testes, a quantidade de contaminante presente no lixiviante é dosada e comparada a um padrão previamente estabelecido pelos órgãos reguladores. No Brasil, o limite máximo permitido para a concentração de algumas substâncias é fixado pela ABNT NBR 10004.

É através do teste de lixiviação que o resíduo é classificado como Classe I – perigoso ou Classe II – não perigoso. A ABNT NBR 10004/2004 estabelece que resíduo perigoso é aquele que apresenta periculosidade, i.e., característica apresentada em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, que pode apresentar: risco à saúde pública,

provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices; ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada; ou constem como resíduos perigosos de fontes não específicas ou resíduos perigosos de fontes específicas da referida norma. Para a classificação do resíduo como Classe I, essa Norma considera as seguintes características do resíduo:

- **Inflamabilidade:** quando uma amostra representativa do resíduo ter ponto de fulgor inferior à 60°C; produzir fogo por fricção, absorção de umidade ou por alterações químicas espontâneas e, quando inflamada, queimar vigorosa e persistentemente, dificultado a extinção do fogo; ser um oxidante definido como uma substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimular a combustão e aumentar a intensidade do fogo em outro material; ser um gás comprimido inflamável.
- **Corrosividade:** quando uma amostra representativa do resíduo apresentar características extremamente ácidas ou básicas.
- **Reatividade:** quando o resíduo apresentar características de reação violenta com água ou liberação elevada de enxofre ou cianeto, o resíduo será caracterizado como tóxico, Classe I - perigoso.
- **Toxicidade:** quando o extrato obtido desta amostra contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes na tabela de limite máximo de concentração no extrato obtido no ensaio de lixiviação, o resíduo será caracterizado como tóxico, Classe I - perigoso.
- **Patogenicidade:** quando uma amostra representativa do resíduo contiver ou se houver suspeita de conter, microorganismos patogênicos, proteínas virais, ácido desoxiribonucléico ou ribonucléico recombinantes, organismos geneticamente modificados, plasmídeos, cloroplastos, mitocôndrias ou toxinas capazes de produzir doenças em homens, animais ou vegetais.

A solubilização é um método muito semelhante ao teste de lixiviação, no entanto, nesse caso o meio extrato utilizado é a água destilada e deionizada. O objetivo desse teste é caracterizar um resíduo não perigoso como inerte, Classe IIB, ou não inerte, Classe IIA. A concentração máxima permitida de contaminantes solubilizados também é fixada pela norma ABNT NBR 10004.

O resíduo Classe II B – Inerte é qualquer resíduo que, submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006 / 2004, não tiver nenhum de seus constituintes solubilizados às concentrações

superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme tabela Padrões para o ensaio de solubilização da ABNT NBR 10004.

O resíduo Classe II A – não inerte é aquele que não se enquadra na classificação de resíduo Classe I – perigoso ou de resíduo Classe II B – Inerte, nos termos desta Norma.

3.6.8. Análises térmicas

De acordo com WENDHAUSEN (2005), análise térmica é um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada. Existem vários métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura. Estes métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros produtos farmacêuticos, argilas e minerais, metais e ligas.

3.6.8.1. Análise térmica diferencial

A Análise Térmica Diferencial - DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, geralmente alumina, é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Essas medidas térmicas diferenciais têm sido usadas em estudos do comportamento térmico de compostos inorgânicos puros, bem como em substâncias inorgânicas, como silicatos, ferritas, argilas, óxidos, cerâmicas, catalisadores e vidros. Obtém-se, então, informação sobre processos como fusão, dessolvatação, desidratação, oxidação, redução, adsorção e reações de estado sólido.

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A Figura 3.10 abaixo mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

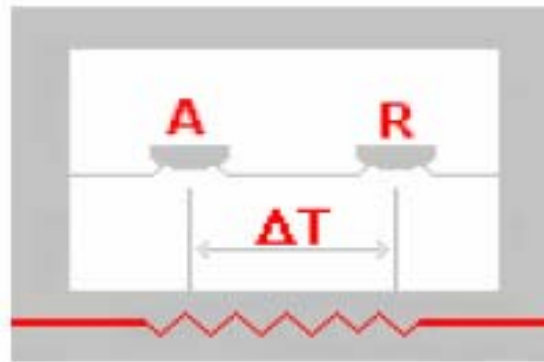


Figura 3.10 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA

Fonte: WENDHAUSEN (2005)

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos (Figura 3.11), sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

A curva DTA é, então, registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.

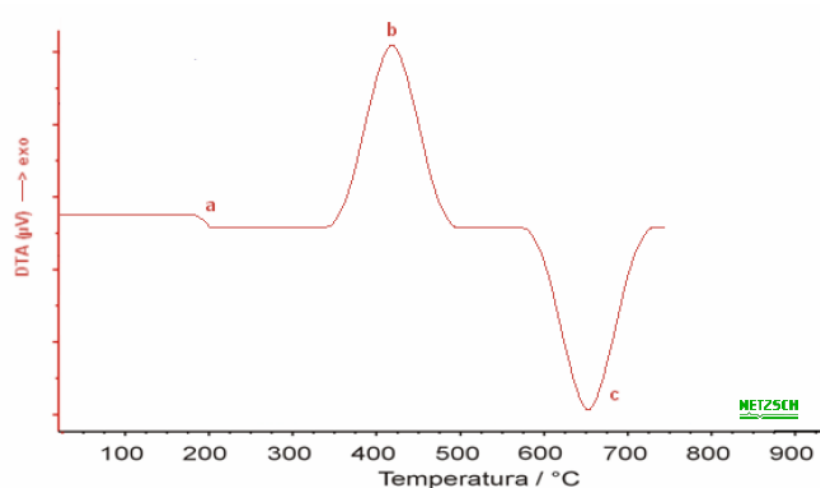


Figura 3.11 - Curva típica de uma análise térmica diferencial: a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.

Fonte: WENDHAUSEN (2005)

Idealmente a área sob o pico da DTA deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. Existem vários fatores que, entretanto, influenciam no gráfico tradicional da DTA, inviabilizando a conversão da área em calor.

3.6.8.2. Análise termogravimétrica

Em uma Análise Termogravimétrica - TGA, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica. Curvas típicas de TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas na Figura 3.12:

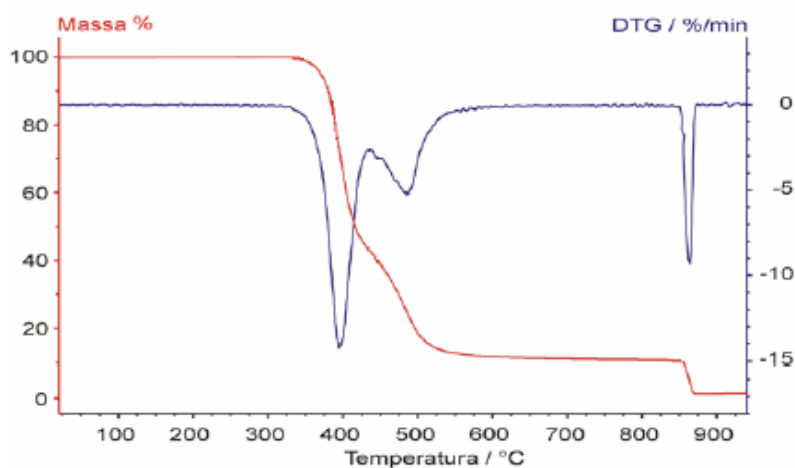


Figura 3.12 – Curvas de TGA e DTG

Fonte: WENDHAUSEN (2005)

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos. Ocasionalmente, o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são, também, de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original.

3.6.9. Índices de Atterberg

Segundo ALMEIDA (2005), os Índices de Atterberg constituem-se dos ensaios de Limite de Plasticidade - LP, Limite de Liquidez - LL e Índice de Plasticidade - IP que são fundamentais para a determinação da plasticidade de um solo.

Entende-se por plasticidade, a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. Análises químicas de argila mostram que são constituídas, essencialmente, por silício, alumínio e água, e, frequentemente, por quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalino-terrosos. A dificuldade dessa definição é a de que alguns materiais argilosos ou de argila não satisfazem a todas as especificações: por exemplo, as argilas tipo *flint (flint clay)* não apresentam plasticidade quando misturadas com água, embora tenham os outros atributos de argila.

3.6.9.1. Limite de plasticidade

O LP é o teor de umidade limite entre o estado plástico e o estado semi-sólido determinado em solos finos ou em frações finas dos solos. Essa umidade é determinada quando uma massa homogênea esférica de solo conformada em cilindro suavemente sobre uma superfície lisa, apresentar fissuras quando atingir um diâmetro de 3mm.

3.6.9.2. Limite de liquidez

Defini-se LL como sendo o teor de umidade limite entre o estado líquido e o estado plástico determinado em solos finos ou em frações finas dos solos. Arthur Casagrande padronizou esse ensaio, inicialmente desenvolvido por Atterberg, utilizando-se um aparelho desenvolvido por ele, denominado Aparelho de Casagrande (Figura 3.13), com o qual se aplicam golpes deixando a concha do aparelho cair de uma altura padrão até que a ranhura feita no solo contido na concha se feche em uma extensão convencional. A suposição do processo é que com as pancadas, a água se encaminhe para essa região, aumentando o teor de umidade (o que diminui a resistência ao cisalhamento). Experimentalmente se descobriu que no limite de liquidez, a resistência ao cisalhamento de todos os solos plásticos é muito pequena (25 g/cm^2 , aproximadamente). O choque da concha produz o esforço de cisalhamento, mas a ranhura apenas começa a se estreitar quando a umidade (na região de fechamento) se aproxima do LL. A resistência que o solo oferece ao fechamento do sulco, medida pelo número de golpes requerido, é devida à "resistência ao cisalhamento" para aquela umidade.

A seqüência de operações do ensaio é executada pelo menos por cinco vezes. Amostras pequenas são retiradas na região de fechamento, para a determinação de seu teor de umidade. Anota-se o número de golpes necessários para fechar a ranhura, a cada tentativa. Quando o ensaio é bem executado e todos os pontos obtidos são válidos, esses pontos dispõem-se próximos de uma linha reta, denominada reta de escoamento. (A teoria da resistência ao cisalhamento dos solos plásticos confirma essa linearidade).

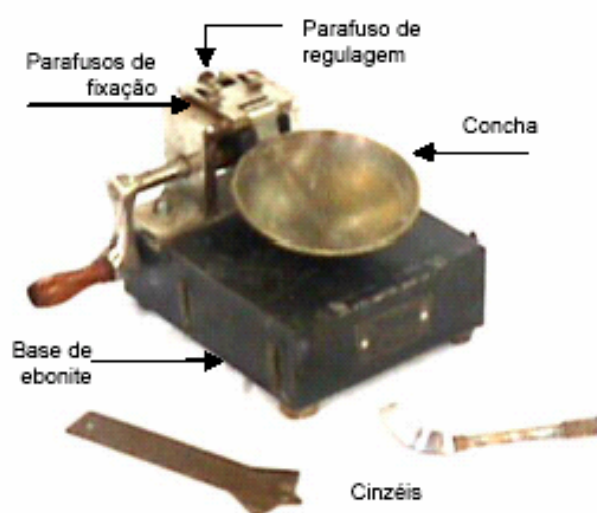


Figura 3.13 - Aparelho de Casagrande

Fonte: ALMEIDA (2005)

Casagrande estabeleceu que o LL do solo é o teor de umidade para o qual o sulco se fecha com 25 golpes, sendo este valor obrigatoriamente obtido no gráfico da reta de escoamento, Figura 3.14, construído a partir dos pares de dados dos Log (Nº de Golpes) x Teor de umidade (w - %).

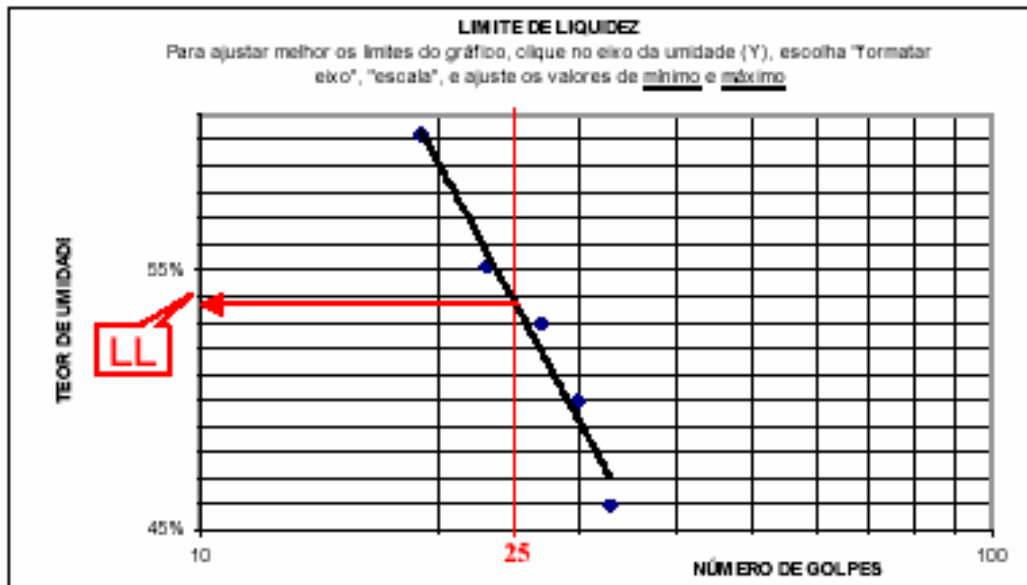


Figura 3.14 – Reta de escoamento

Fonte: ALMEIDA (2005)

3.6.9.3. Índice de Plasticidade

O Índice de Plasticidade representa a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade. Ou seja, representa a quantidade de água que ainda pode ser adicionada a partir do limite de plasticidade, sem alterar o estado plástico da argila ou massa cerâmica.

3.6.9.4. Classificação quanto à plasticidade

A plasticidade das amostras é determinada de acordo com o Gráfico de Plasticidade de Casagrande (

Figura 3.15) que é construído em função do LL e do LP. Este gráfico permite caracterizar solos finos a partir do IP e do LL: Os solos com LL maior que 50% são muito compressíveis e abaixo de 40% tem baixa ou nenhuma compressibilidade ($LL < 20\%$). Acima da linha A situam-se as argilas inorgânicas (mais plásticas) e abaixo, argilas orgânicas e siltes.

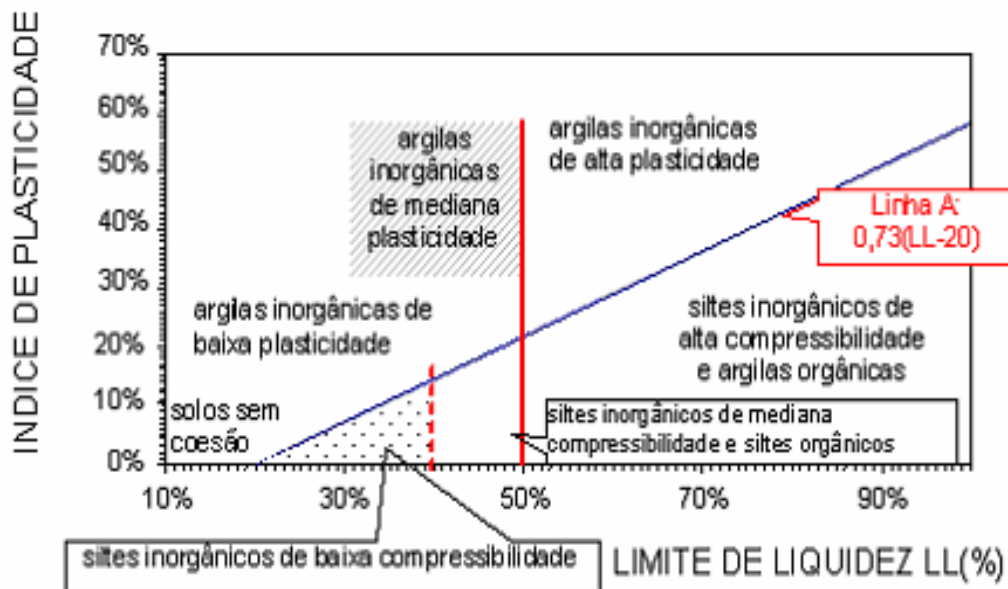


Figura 3.15 – Gráfico de Plasticidade de Casagrande

Fonte: ALMEIDA (2005)

3.7. Ensaios físico-mecânicos

Os ensaios físico-mecânicos, descritos por SANTOS (1989), foram desenvolvidos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT e são denominados “Ensaio Pré-liminares para Fins Cerâmicos”. Esses ensaios visam determinar os usos industriais de argilas (cerâmicos e não cerâmicos) a partir dos resultados dos ensaios obtidos pelos corpos de prova confeccionados com tal argila em comparação com valores limites mínimos e máximos recomendados para cada ensaio e cada material cerâmico (Tabela 3.5). Esses valores foram obtidos empiricamente pelo IPT em corpos de prova de dimensões 75 x 25 x 15mm após vários ensaios em laboratórios.

Tabela 3.5 – Valores limites mínimos e máximos dos ensaios nos corpos de prova recomendados para os materiais cerâmicos

Ensaio	Materiais Cerâmicos		
	Tijolos maciços	Tijolos furados	Telhas
CLs (%) (Máximo)	6,0	6,0	6,0
TRFs (MPa) (Mínimo)	1,5	2,5	3,0
PF (%) (Máximo)	10,0	10,0	10,0
CLq (%) (Máximo)	6,0	6,0	6,0
CLt (%) (Máximo)	12,0	12,0	12,0
TRFq (MPa) (Mínimo)	2,0	5,5	6,5
AA (%) (Máximo)	-	8,0 a 25,0	20,0
PA (%) (Máximo)	17,0 a 35,0	17,0 a 35,0	17,0 a 35,0
MEa (g/cm ³) (Mínimo)	1,7	1,7	1,7
Cor de Queima	Tendência ao Vermelho	Tendência ao Vermelho	Tendência ao Vermelho

Fonte: IPT (1985)

Para os ensaios de Tensão de Ruptura à Flexão de secagem e de queima – TRFs e TRFq e Absorção de Água – AA, observa-se que os valores limites mínimos e máximos recomendados são diferentes entre si e também para cada um dos materiais cerâmicos vermelhos. Para os ensaios de Contração Linear de secagem e de queima – CLs e CLq, Perda ao Fogo - PF, Porosidade Aparente – PA e Massa Específica aparente - MEa, os valores limites mínimos e máximos recomendados são diferentes entre si, no entanto, são iguais para cada um dos materiais cerâmicos vermelhos. Somente para o ensaio de Umidade de Extrusão, não são estabelecidos valores limites mínimos ou máximos recomendados.

3.7.1. Umidade de Extrusão

Entende-se por Umidade de Extrusão – UE, como sendo a quantidade de água nos corpos de prova que será eliminada sob a forma de vapor na faixa de temperatura de 100 – 150°C. Essa perda de massa deve-se unicamente à liberação de água livre e materiais voláteis. A determinação da UE é importante para se saber a quantidade de água ideal requerida pela argila para ser extrudada e a quantidade de água que necessitará ser evaporada, para se obter maior controle da secagem. O cálculo de UE é feito utilizando-se a Equação 3.7:

$$UE(\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu} \times 100 \quad (3.7)$$

Onde:

Mu = massa do corpos de prova após-extrusão, em gramas;

Ms = massa do corpos de prova seco a 110°C, em gramas;

3.7.2. Tensão de Ruptura à Flexão

O ensaio de TRF é aplicado nos corpos de prova após a secagem e após a queima – TRFs e TRFq, respectivamente. O ensaio de TRFs é realizado nos corpos de prova para verificar suas resistências mecânicas após a secagem. Materiais cerâmicos devem apresentar boas resistências mecânicas de secagem para poderem ser manipuladas durante o processo produtivo. Baixas resistências mecânicas dificultarão o processo de transporte e empilhamento, podendo ocasionar lascamentos ou trincas e, conseqüentemente, perda de produtos finais. Já o ensaio de TRFq, é realizado nos corpos de prova para verificar suas resistências mecânicas após a queima. Os resultados deste e de outros ensaios indicam que a argila é recomendável para a fabricação de determinados materiais cerâmicos, porém os valores estabelecidos para o produto final devem obedecer a normalização específica. O ensaio de TRF tem por finalidade controlar a uniformidade dos materiais e determinar as temperaturas ideais de queima, controlar se o material possui condições de ser submetido a certos esforços, etc. O cálculo da TRF é feito de acordo com a Equação 3.8:

$$TRF(kgf / cm^2) = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (3.8)$$

Onde:

P = carga de ruptura, em Kgf;

L = distância entre os apoios dos corpos de prova, em centímetros;

b = largura do corpos de prova, em centímetros;

h = altura do corpos de prova, em centímetros;

3.7.3. Contração Linear

A CL dos materiais cerâmicos são considerados após a secagem, após a queima e total. A CLs não deve exceder valores de 6% porque podem provocar problemas de deformações nos materiais cerâmicos, facilitando assim o aparecimento de trincas no produto. Argilas com altos valores de CLs, quando usadas devem ser controladas, por exemplo, adicionando-se

pequenos teores de chamote (pedaços de cerâmica moídos e reduzidos a pó) que acrescentado à argila, confere maior estabilidade e diminui a CLs. A CLq e a CLt, não devem exceder aos 8% e 12%, respectivamente. A CL permite estabelecer as dimensões iniciais dos moldes, boquilhas, etc. Por isso as argilas com CL reduzidas são preferíveis às que possuem elevadas, considerando as mesmas características. O cálculo da CL nos corpos de prova é feito de acordo com a Equação 3.9:

$$CL(\%) = \frac{Lu - Ls}{Lu} \times 100 \quad (3.9)$$

Onde:

Lu = comprimento do corpos de prova após-extrusão, em centímetros;

Ls = comprimento do corpos de prova seco a 110°C, em centímetros;

3.7.4. Perda ao Fogo

A PF é a perda de massa de uma amostra, expressa como porcentagem, após a sua queima a 1000 °C. A perda de massa deve-se à liberação de umidade livre, água de hidratação, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, produtos voláteis da queima e alguma matéria orgânica (ASTM, 1999). Calcula-se a PF nos corpos de prova utilizando a Equação 3.10:

$$PF(\%) = \frac{Ms - Mq}{Ms} \times 100 \quad (3.10)$$

Onde:

Ms = massa do corpos de prova seco a 110°C, em gramas;

Mq = massa do corpos de prova após queima, em gramas;

3.7.5. Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica aparente

Estes ensaios são importantes, pois avaliam o comportamento do produto na presença de água, indicando a viabilidade das argilas para a produção de blocos cerâmicos. Eles estão relacionados com o grau de vitrificação que diminui a porosidade e absorção de água do material cerâmico, além de aumentar a resistência mecânica.

A AA, é o quociente entre a massa de água absorvida pelo corpos de prova e a massa do corpo de prova seco. O cálculo da AA é feito de acordo com a Equação 3.11:

$$AA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu} \times 100 \quad (3.12)$$

A PA é o quociente entre o volume de poros abertos do corpo de prova e volume aparente (total) do mesmo. Para calcular a PA utiliza-se a Equação 3.12:

$$PA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (3.13)$$

A MEa é o quociente entre a massa do corpo de prova e o volume aparente do mesmo. Cálculo da MEa é feito pela Equação 3.13:

$$MEa(g / cm^3) = \frac{Ms}{Mu - Mi} \quad (3.14)$$

Onde:

Mu = massa do corpos de prova saturado com água, em gramas;

Ms = massa do corpos de prova após-secagem, em gramas;

Mi = massa do corpos de prova imerso em água, em gramas;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coleta e caracterização das amostras

As amostras de dregs foram coletadas na Unidade Mucuri - BA da Indústria Suzano de Papel e Celulose e de duas argilas. As argilas, na Cerâmica Itabatan e Cerâmica Scopel, localizadas nos Municípios de Itabatan e Teixeira de Freitas, a 25 e 85 km da fábrica da Suzano, respectivamente. O critério de pré-seleção das duas indústrias cerâmicas se baseou em visita técnica em empresas, onde foram avaliados alguns fatores como, por exemplo, a aceitabilidade do proprietário em relação ao co-processamento de dregs em argila em sua indústria (supondo que o projeto apresentasse resultados positivos), o volume de produção (que está diretamente relacionado com o volume de dregs a ser co-processado), o nível de industrialização do processo produtivo (desde a extração até a queima dos materiais cerâmicos), a qualidade empírica das argilas utilizadas por essas indústrias cerâmicas e a distância destas em relação à fábrica da Suzano Papel e Celulose.

A coleta das amostras de dregs na Unidade Mucuri da Suzano Papel e Celulose e das argilas nas Indústrias Cerâmicas Itabatan e Scopel foram realizadas conforme orientações da ABNT NBR 10007/2004, ao longo de uma semana em horários e dias variados de acordo com a disponibilidade dos funcionários e do processo produtivo. Do dregs, foram coletados aproximadamente 120kg no momento da raspagem do filtro-tambor que retém o resíduo do licor verde purificando-o, como mostra a Figura 4.1. Das argilas foram coletadas cerca de 200 kg em cada indústria cerâmica na etapa do processo produtivo que antecede a extrusão das massas para formação das peças cerâmicas, como pode ser observado também na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Pontos de coletas das amostras na Suzano Papel e Celulose (a) e nas Indústrias Cerâmicas Itabatan (b) e Scopel (c).

As três amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos transparentes e armazenadas em ambiente adequado nas dependências da Suzano Papel e Celulose – Mucuri/BA, até a prontificação dos documentos necessária ser providenciada para transportá-las para Belo Horizonte-MG, onde o projeto de pesquisa foi desenvolvido.

As etapas de secagem e moagem das amostras, assim como a formulação das massas cerâmicas, extrusão, secagem, queima e realização dos ensaios físico-mecânicos com os corpos de prova foram todas realizadas no Laboratório de Cerâmica Vermelha do SENAI PAULO DE TARSO. Das análises quali-quantitativas realizadas nas três amostras, umas foram feitas nos laboratórios de alguns Departamentos da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, a serem citados oportunamente, e outras na SGS GEOSOL LABORATÓRIOS.

4.1.1. Preparação das amostras

Antes de serem utilizadas para confeccionar os corpos de prova e realizadas as análises para caracterização química e mineralógica, as amostras de dregs e de argila passaram por processo de secagem e moagem, com o objetivo de eliminar o excesso de umidade e de reduzir a granulometria.

Para isso, as amostras foram encaminhadas ao pátio de secagem do SENAI PAULO DE TARSO, onde foram dispostas em leiras à radiação solar sobre lona, como mostra a Figura 4.2. Posteriormente, foram processadas em moinho de martelos, Figura 4.3, reduzindo a granulometria para diâmetro $\leq 4,8\text{mm}$ e preparando-as para formulação das massas cerâmicas, confecção dos corpos de prova e parcialmente para realização de análises quali-quantitativas químicas e mineralógicas.

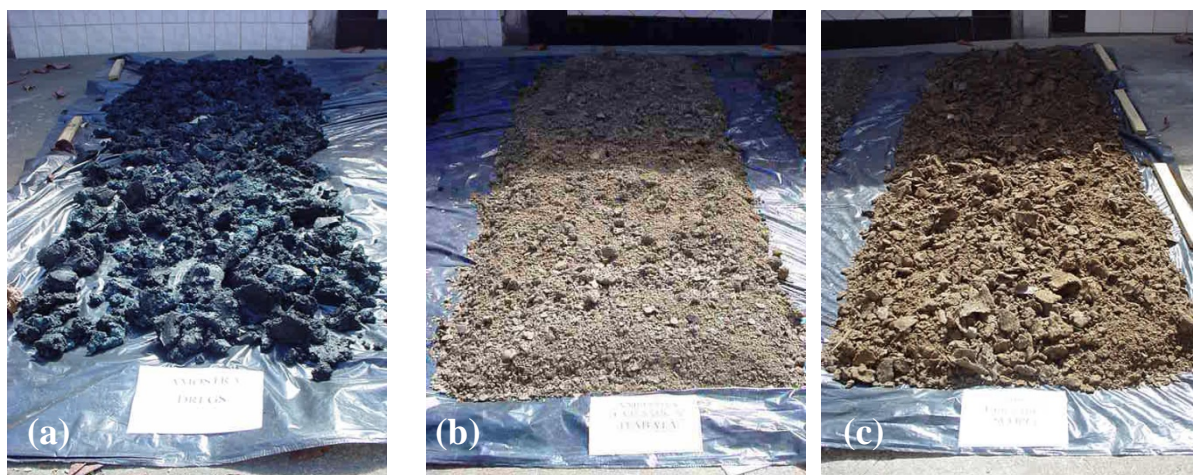


Figura 4.2 - Secagem das amostras de dregs (a) e das argilas da Cerâmica Itabatan (b) e Cerâmica Scopel (c).



Figura 4.3 - Moinho de martelos

4.1.2. Técnicas analíticas qualitativas

Para realização dessas duas análises, as amostras de dregs e de argilas foram preparadas de acordo com as exigências de cada metodologia. Das amostras secas de dregs e argilas foram coletadas sub-amostras de aproximadamente 1,5 kg em vários pontos (extremidades e centros) das leiras. As sub-amostras foram secadas em estufa a 110°C por 12 horas e encaminhadas ao Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, onde foram trituradas em moinho de bolas, homogeneizadas e quarteadas até a obtenção de 100g, que foram pulverizadas em moinho de panela e seguiram para o Laboratório de Raio X do Departamento de Engenharia de Minas UFMG para realização das análises qualitativa de Difração e Fluorescência de Raio X.

- **Difração de Raios X:** A DRX foi utilizada para a identificação das fases cristalinas (minerais) presentes nas amostras. Para isso, foram pulverizadas e prensadas em pastilhas de vidro por prensa manual. Estas foram levadas para leitura no Equipamento Difratorômetro de Raio-X PHILIPS PW3710 MPD CONTROL e interpretado pelo programa computacional APD.
- **Fluorescência de Raio X:** A partir da FRX foi possível fazer a identificação dos elementos químicos contidos nas amostras. Para isso, elas foram pulverizadas e colocadas no leito de ácido bórico, espalhadas e prensadas por prensa tipo PFAFF em pastilhas e elevadas para leitura no Equipamento Espectrômetro para Fluorescência de Raio-X PHILIPS PW2400 e interpretado pelo programa computacional SuperQ/Quantitative.

4.1.3. Técnicas analíticas quantitativas

Após as amostras terem sido caracterizadas quimicamente, foram quantificados os elementos químicos e os principais óxidos por análises realizadas pela SGS GEOSOL LABORATÓRIOS. Estas análises e suas metodologias seguem abaixo.

- **Fluorescência de Raio X por pó prensado:** Primeiramente as amostras foram pulverizadas, homogeneizadas, secas em estufa a 110°C por uma hora e esfriadas em um dessecador. Dessas amostras, 900mg foram pesados juntamente com 100mg de ácido bórico e transferidos para um gral de ágata para serem misturados. A mistura foi prensada a uma pressão de 250KN. As pastilhas foram levadas para análise em equipamento de Fluorescência de Raio X PHILIPS PW1480 x RAY SPECTROMETER.
- **Fluorescência de Raio X por fusão com tetraborato de lítio:** Depois de pulverizadas e homogeneizadas, as amostras foram secas a temperatura de $100 \pm 10^\circ\text{C}$. Desta amostra seca, tomou-se uma alíquota de 0,5g e adicionou-se o fundente à base de tetraborato de lítio em quantidade suficiente para a total fusão da amostra. A mistura de amostra e fundente foram, então, homogeneizadas e fundidas em cadinho de platina, usando máquina de fusão automática por um tempo entre 15 e 20 minutos. O material fundido foi vertido em um molde de platina, formando um disco de superfície plana e levado para leitura em aparelho PHILIPS ANALYTICAL – MAGIX.
- **Cromatografia gasosa/espectrometria de massas:** O método dessa análise é baseado na AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E1918-01. Seguindo esse método, as polpas das amostras foram pesadas e oxidadas inteiramente pela combustão com oxigênio atmosférico até 550°C. O dióxido de carbono - CO₂ eluído (saiu da coluna) foi detectado por pilhas infravermelhas - IR calibradas e o índice total do carbono - C medido como magnésio e calculado como porcentagens do peso da amostra e os dados foram transferidos automaticamente para o LABORATORY INFORMATION MANAGEMENT SYSTEM - LIMS. Pirólises ou calcinação das amostras são usadas para fornecer informações sobre as espécies de carbono na matriz amostral. Carbono para amostras calcinadas até 550°C é considerado carbono orgânico, quando o resíduo contiver carbono de carbonatos.
- **Espectrometria de Absorção Atômica:** Primeiramente, as amostras foram preparadas por análise geoquímica por Digestão Multiácida. Nessa preparação, amostras pulverizadas e homogeneizadas foram pesadas em cadinhos de Teflon e digeridas em uma combinação de Ácidos Clorídrico - HCl, Nítrico – HNO₃, Perclórico - HClO₄ e Fluorídrico - HF e levadas a seco. Novamente, estas amostras foram retomadas com HCl e Água Régia,

esfriadas e avolumadas em tubos de ensaios ou frascos plásticos aferidos. Após homogeneização, as amostras foram enviadas para leitura no espectrômetro de absorção atômica VARIAN SPECTRAA.

- **Analizador elementar:** As determinações de alguns elementos foram realizadas utilizando o analisador LECO CORPORATION LECO CS-125 que faz calcinação das amostras, detectando os gases formados na queima que foram separados por uma coluna cromatográfica e detectados por espectrômetro de infravermelho.
- **Titulometria:** A preparação para realização da análise foi feita pesando 0,5g de cada amostra que foram transferidas para balões de 100mL que tiveram seus volumes completados com água ultra purificada e agitados por 5 minutos. Em seguida adicionou-se 20mL de solução de HCl 6mol/L em cada um dos balões que foram agitados por 2h conectados aos respectivos frascos coletores de 100mL contendo 80 mL de solução NaOH 1N. Os volumes desses frascos coletores foram, então, completados com água ultra purificada. Nos erlenmeyers contendo água ultra pura, adicionou-se 5 mL da solução contida nos frascos coletores, 5 mL de solução padronizada de iodo 0,025 mol/L e 5mL de solução de HCl 6 mol/L e titulou-se com tiosulfato de sódio 0,00628 mol/L.
- **Perda ao Fogo:** A Perda ao Fogo foi realizada nas amostras por calcinação e expressa em porcentagem. A preparação da amostra foi feita colocando-a em estufa a aproximadamente 110°C durante tempo mínimo de uma hora. Em uma balança analítica previamente tarada, o cadinho vazio (CV) foi pesado e registrado seu peso. Acrescentou-se ao cadinho de 1,5 a 2 gramas da amostra retirada da estufa, pesou-se e registrou-se novamente o peso (C+A). O cadinho com as amostras foram colocados na mufla em aquecimento até a temperatura de $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ e deixados calcinar por período superior à uma hora. Depois de retirado da mufla, o cadinho foi colocado sobre a placa refratária até perder a incandescência, seguindo para o dessecador até o esfriamento. Pesar e registrar o peso (peso final) e calcular a Perda ao Fogo pela Equação 4.1:

$$PF(\%) = \frac{(C + A) - (PesoFinal)}{(C + A) - (CV)} * 100 \quad (4.1)$$

4.1.4. Análises de classificação do resíduo

As análises para classificação do dregs, lixiviação e solubilização, foram realizados pela SGS GEOSOL LABORATÓRIOS em acordo com as Normas ABNT NBR 10005 e 10006 de 2004. Todas análises foram realizadas utilizando como referências analíticas: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW, Environmental Protection Agency - EPA, Associação Brasileira de Normas Técnicas -ABNT, Companhia Estadual de Saneamento Básico - CETESB-SP e Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA-RJ.

- **Lixiviação:** Para realização da lixiviação, foi pesada 50g (+/- 0,1) g de amostra com granulometria menor que 9,5 mm. Essa amostra foi transferida para frascos de vidro ou borossilicato que podem ser utilizados tanto para lixiviação de orgânicos (exceto os voláteis) quanto inorgânicos. Foi adicionada a solução extratora nos frascos que foram vedados, utilizando saquinho plástico para evitar vazamento, e agitados durante (18 +/-2,0 h) à temperatura de até 25°C. Após este período de agitação, a amostra foi filtrada em membrana 0,45 µm e medido o pH do extrato lixiviado. As alíquotas foram retiradas e preservadas de acordo com parâmetros estabelecidos e as análises realizadas conforme Anexo F da norma ABNT NBR 10004/2004.
- **Solubilização:** Para a solubilização, foi pesada uma amostra representativa de 250g (base seca) do resíduo em frasco de 1500mL. Posteriormente foram adicionados 1000mL de água deionizada (ultra purificada) nos frascos que foram agitados em baixa velocidade, por 5min. Os frascos foram tampados com filme PVC e deixados descansar por 7 dias. Após este período, a amostra foi filtrada em membrana 0,45 µm e medido o pH do extrato solubilizado. As alíquotas foram retiradas, preservadas e as análises realizadas conforme Anexo G da ABNT NBR 10004/2004.

4.1.5. Técnicas de análises térmicas

Pelas análises térmicas, avaliou-se o comportamento térmico das amostras em relação à temperatura pelas análises de DTA e TGA. Antes de realizadas estas análises, as amostras foram pulverizadas em moinho de panela e uma alíquota de 10 mg colocada em cadinho de platina, que foi levado ao equipamento SHIMADZU modelo DTA – 50 e TGA – 50 para análises de DTA e TGA, respectivamente. Esses equipamentos elevaram a temperatura até 1150°C na razão de 10°C/min em atmosfera de N₂ 20mL/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG.

4.1.6. Técnicas de classificação das argilas

A classificação das argilas quanto à plasticidade das argilas foi avaliada de acordo com as normas ABNT NBR-6459 e NBR-7180, através da determinação dos Índices de Atterberg: Limite de Liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP) e do Gráfico de Plasticidade de Casagrande, realizados no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia de Transportes e Geotecnia da UFMG.

A preparação da amostra foi feita conforme ABNT NBR 6457, a partir da secagem prévia que consiste em: secar ao ar, destorroar, repartir, passar na peneira de 0,42 mm, de maneira a se obter aproximadamente 200 g peneirado. Esta amostra, assim obtida, foi utilizada nos ensaios de limite de liquidez e de plasticidade.

Para a determinação do LP, primeiramente a amostra passou pelo processo de secagem prévia ao ar, destorroada, repartir e passar na peneira de 0,42mm, de maneira a se obter aproximadamente 50 g de material. Este foi transferido para uma cápsula de porcelana e adicionada água destilada com auxílio da espátula, até se obter uma massa homogênea, de consistência plástica. O tempo total de homogeneização deve ser de 15 a 30 min, sendo maior para solos argilosos.

Desta massa homogênea, cerca de 10g foram usados para formar uma massa que foi conformada em cilindro em uma placa de vidro até atingir um diâmetro de 3mm e um comprimento de aproximadamente 10cm (Figura 4.4). Quando o cilindro de solo fissurou antes que alcançasse esse diâmetro, recolocou-se a massa na cápsula de porcelana, adicionou-se água destilada e homogeneizou-se pelo menos durante dois minutos novamente. O processo foi repetido até que se alcançou simultaneamente as dimensões da Norma com a presença de fissura. Quando ambos requisitos foram satisfeitos, determinou-se o teor de umidade do solo. A ABNT NBR 7180 exige que o resultado do LP seja a média aritmética de no mínimo três valores sendo que estes não podem estar fora de uma faixa de $\pm 5\%$ desta mesma média, reduzindo assim a influência do operador. Desta forma, realizou-se cinco determinações e dos resultados obtidos foram considerados aqueles cujos valores de umidade obtidos não diferiram da média em mais que 5%.

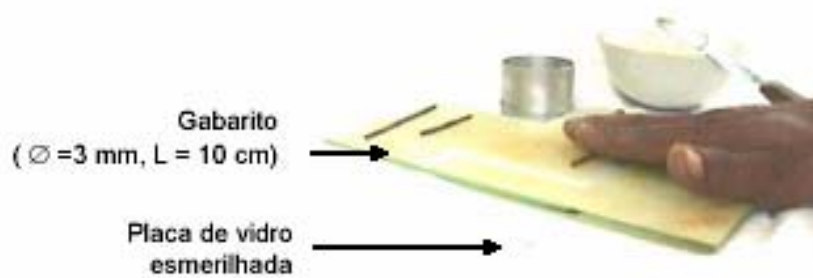


Figura 4.4 – Procedimento para realização do ensaio de LP

Fonte: ALMEIDA (2005)

Para a determinação do LL, foi utilizado o Método de Casagrande por este método, primeiramente foi calibrado o aparelho de Casagrande e posteriormente uma porção da amostra de aproximadamente 100g foi colocada em um recipiente adequado para homogeneização do solo onde foi adicionada água aos poucos de formar a se obter uma pasta bem homogênea.

Parte da pasta homogênea do solo foi transferida para a concha que, na palma da mão, teve sua superfície acertada com a espátula, de maneira a se conseguir aproximadamente 10 mm de espessura na parte mais profunda, preenchendo 2/3 do diâmetro da concha. Durante esta operação evitou-se a formação de bolhas de ar na pasta de solo dentro da concha.

Com o cinzel perpendicular abriu-se uma ranhura no solo na parte central como mostra a Figura 4.5. Nesta operação o pincel deve permanecer normal à concha. Recolocar a concha no aparelho, cuidadosamente, e girando a manivela a razão de duas voltas por segundo contar o número de golpes, da concha na base, necessário para fechar as bordas inferiores da ranhura

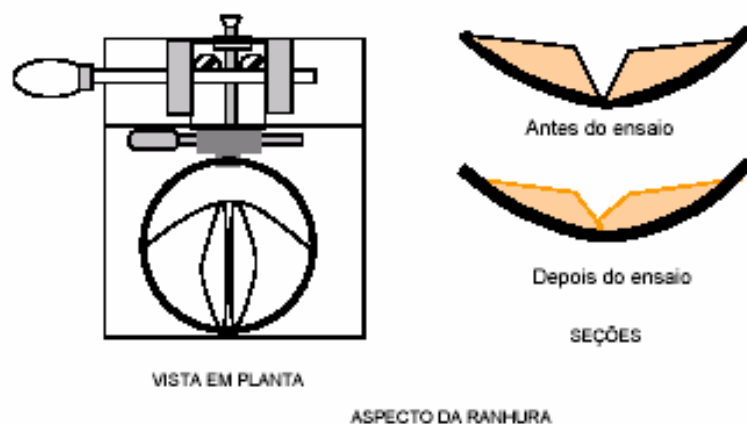


Figura 4.5 – Solo na concha com ranhura

Fonte: ALMEIDA (2005)

Depois de determinado o teor de umidade do solo onde as bordas da ranhura se uniram, transferiu-se o solo restante na concha para recipiente adequado para homogeneização do solo, misturando com o já existente e acrescentando água destilada. Lavar e enxugar a concha e o cinzel.

Repetiu-se o processo até que se obteve cinco pares de valores, teor de umidade versus N° de golpes, abrangendo o intervalo aproximado de 15 a 35 golpes. Com os resultados obtidos, construiu-se um gráfico no qual as abscissas são os teores de umidade (em escala aritmética) e as ordenadas correspondentes são os números de golpes (em escala logarítmica) e ajustou-se uma reta pelos pontos assim obtidos cujo teor de umidade correspondente a 25 golpes, foi considerado como sendo o limite de liquidez do solo. Para a determinação do IP, subtraiu-se o valor do LP do LL conforme Equação 4.2:

$$IP = LL - LP \quad (4.2)$$

Onde:

IP = índice de plasticidade

LL = limite de liquidez

LP = limite de plasticidade

Obtidos os resultados de IP e LL, as amostras foram classificadas de acordo com o Gráfico de Plasticidade de Casagrande, a partir do ponto de cruzamento desses resultados.

4.2. Planejamento do experimento

O experimento foi planejado utilizando as variáveis de porcentagens de dregs em argila, temperatura e patamar de queima na confecção dos corpos de prova. As porcentagens de dregs co-processadas foram estabelecidas em 0, 5, 10, 15 e 20% em substituição parcial da argila. Os patamares de queima, estabelecidos em 1 e 3h e as temperaturas em 750, 850 e 950°C, como mostra esquematicamente a Figura 4.6.

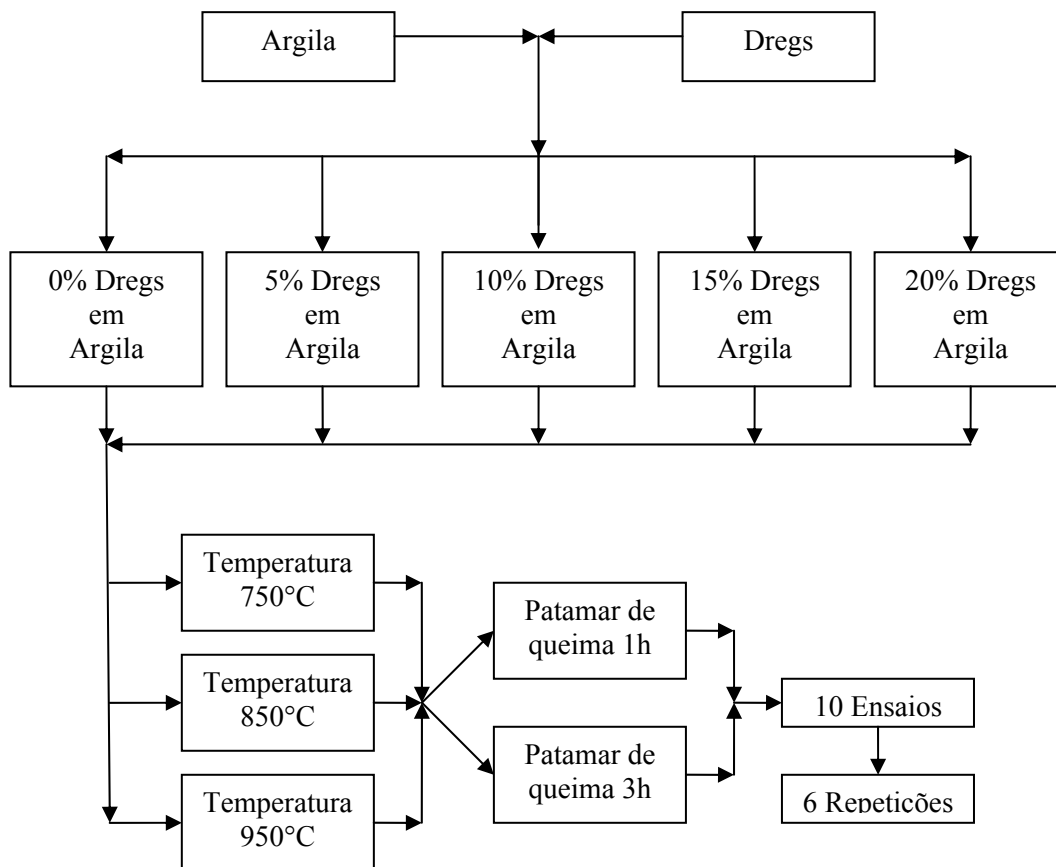


Figura 4.6 – Esquema do planejamento do experimento

As porcentagens de dregs em argila foram estabelecidas com base em outros trabalhos de co-processamento de outros resíduos em argila para a produção de cerâmica vermelha. O patamar e a temperatura de queima de 3h e 950°C, respectivamente, foram estabelecidos de acordo com SANTOS (1989) que relata essas condições para a realização dos “Ensaio Preliminares para Fins Cerâmicos”. A temperatura de 850°C foi utilizada nos ensaios porque esta é utilizada nos fornos da Cerâmica Itabatan e da Cerâmica Scopel. O patamar de queima de 1h e a temperatura de 750°C foram utilizados para verificar se o co-processamento de dregs resultaria em corpos de prova que apresentassem resultados satisfatórios nos ensaios a uma menor temperatura e patamar de queima. O número de ensaios aos quais os corpos de prova serão submetidos são dez e apesar das repetições recomendadas para os corpos de prova serem quatro, foram realizadas seis repetições com o propósito de se obter uma média mais próxima da real. Inicialmente os ensaios foram realizados somente com uma das suas argilas coletadas, cuja escolha baseou-se nos resultados de caracterização química e mineralógica. Somente o melhor resultado obtido nos ensaios com a argila escolhida é que será repetido com a outra, para fins de confirmação dos resultados. A Tabela 4.1 mostra a identificação dada a cada uma das variáveis envolvidas nos ensaios.

Tabela 4.1 – Identificação das variáveis do experimento

Identificação das variáveis		
Corpos de prova (CP)	0% de dregs em argila	CP0
	5% de dregs em argila	CP5
	10% de dregs em argila	CP10
	15% de dregs em argila	CP15
	20% de dregs em argila	CP20
Temperaturas (T)	750 °C	T7
	850 °C	T8
	950 °C	T9
Patamar de queima (PQ)	1h	PQ1
	3h	PQ3

Unindo as três variáveis, CP0T8PQ1, por exemplo, é o corpo de prova com 0% de dregs em argila queimado à temperatura de 850°C no patamar de queima de 1h. O CP20T9PQ3 é o corpo de prova com 20% de dregs, queimado à temperatura de 950°C no patamar de queima de 3h e assim por diante.

Se para cada ensaio fosse necessário utilizar um grupo de repetições de corpos de corpos diferentes, o número total de corpos ensaiados seria dado pela multiplicação das porcentagens de dregs em argila (5) x temperaturas de queima (3) x patamares de queima (2) x repetições dos corpos de prova (6) x o número de ensaios (10), totalizando 1800 corpos de prova. No entanto, alguns ensaios puderam ser realizados no mesmo grupo de repetições, o que otimizou o número de corpos ensaiados para um total de 438.

4.3. *Formulação das massas cerâmicas, extrusão, secagem e queima dos corpos de prova*

Esta etapa é posterior à preparação das amostras (item 4.1.1) e também foi realizada no Laboratório de Cerâmica Vermelha do SENAI PAULO DE TARSO. Nesta, as massas cerâmicas foram formuladas e identificadas de acordo com a porcentagens de dregs utilizado na substituição parcial da argila, como descrito na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Formulação das massas cerâmicas

Massas cerâmicas	Argila (kg)	Dregs (kg)	Porcentagem de dregs (%)	Quantidade de água para umedecimento (L)
0	12,0	0	0	2,4
5	11,4	0,6	5	2,3
10	10,8	1,2	10	2,4
15	10,2	1,8	15	2,2
20	9,6	2,4	20	2,3

Uma vez homogeneizadas essas massas foram umedecidas até atingirem o ponto ideal para extrusão dos corpos de prova em extrusora a vácuo marca Verdés modelo 050-C nas dimensões de 75 x 25 x 15 mm (Figura 4.7). A massa total de 12kg de material se justifica por ser a massa mínima de batelada para funcionamento da referida extrusora.

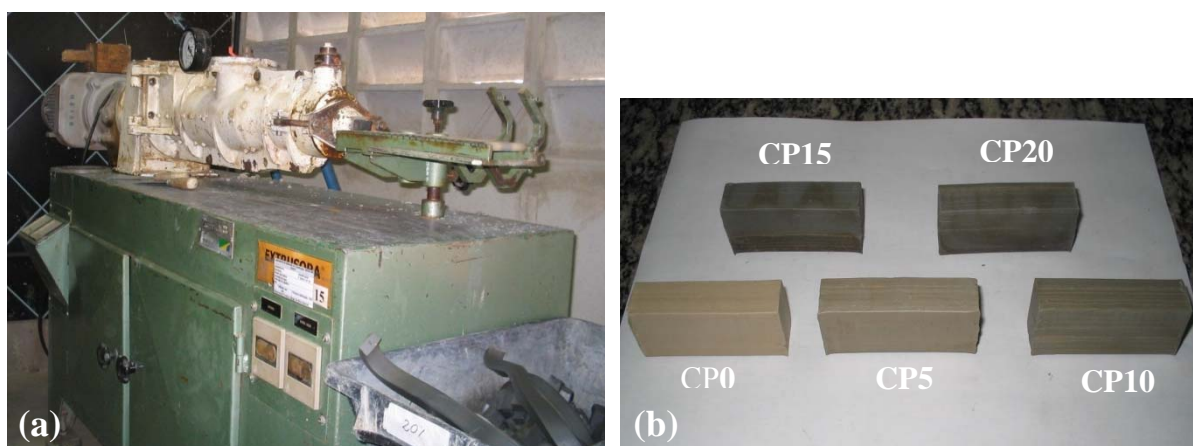


Figura 4.7 – Extrusora (a) e corpos de prova extrudados crus (b)

Após extrudados, os corpos de prova foram pesados, secos por 24h à temperatura ambiente e em estufa a 110°C por mais 24h e resfriados em dessecador. Após realizados os ensaios pós-secagem, os corpos de prova foram submetidos à queima em mufla (Figura 4.8) com elevação constante de temperatura de 2,5 °C/min até atingir as temperaturas e patamares de queima pré-estabelecidos. Após a queima, os corpos de prova foram mantidos na mufla até o resfriamento para posterior realização dos ensaios pós-queima.



Figura 4.8 – Queima dos corpos de prova em mufla

4.4. Ensaio físico-mecânicos

Após confeccionados, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios físico-mecânicos pós-extrusão, pós-secagem e pós-queima, realizados também no Laboratório de Cerâmica Vermelha do SENAI PAULO DE TARSO. Antes dos ensaios, os corpos de prova passaram por procedimento de secagem à temperatura ambiente por 24h, à 110°C em estufa por mais 24h e posteriormente resfriados em dessecador.

4.4.1. Umidade de Extrusão

Após-extrusão, os corpos de prova foram pesados e depois submetidos ao procedimento de secagem. Posteriormente foram novamente pesados para cálculo da UE, considerando as massas pós-extrusão e pós-secagem.

4.4.2. Contração Linear de secagem e de queima

Para o ensaio de CLs, foram medidos os comprimentos lineares (L) dos corpos de prova com paquímetro após o procedimento de secagem. Para evitar problemas de variação de tamanho no corte dos corpos de prova, eles foram marcados com uma barra de metal de 50mm de distância entre suas duas extremidades. A CLs foi determinada considerando a diferença existente entre as marcas feitas pela barra de metal nos corpos de prova pós-extrusão e pós-secagem.

O ensaio de CLq, considerou-se as medidas lineares (L) pós-secagem e pós-queima nas temperaturas e patamares pré estabelecidos. O processo de queima ocorreu em forno mufla com elevação constante da temperatura de aproximadamente 2,5°C/min. Após a queima, os corpos de prova foram mantidos na mufla até o resfriamento para posterior medição de seus comprimentos lineares (L).

4.4.3. Tensão de Ruptura à Flexão de secagem e de queima

Para o ensaio de TRFs, os corpos de prova tiveram suas dimensões (L, b e h) medidas com paquímetro após a secagem e submetidos ao rompimento em Analisador de Resistência à Flexão NETZSCH (Figura 4.9). Nesse equipamento coloca-se o corpo de prova sobre dois pontos de apoio, de forma que a face maior fique apoiada sobre os mesmos e aplica-se uma carga na parte central a uma velocidade de 8N/s até que os corpos de prova se rompam (Figura 4.9). A carga de ruptura e as dimensões dos corpos de prova pós-secagem são utilizadas para cálculo da TRFs.

Para o ensaio de TRFq, os corpos de prova foram submetidos à queima, após secagem, em forno mufla com elevação constante da temperatura de aproximadamente 2,5°C/min até as temperaturas e patamares de queima pré-estabelecidos. Após o resfriamento na mufla, os procedimentos de medição das dimensões, rompimento e cálculo da TRFq são similares aos do ensaio de TRFs.

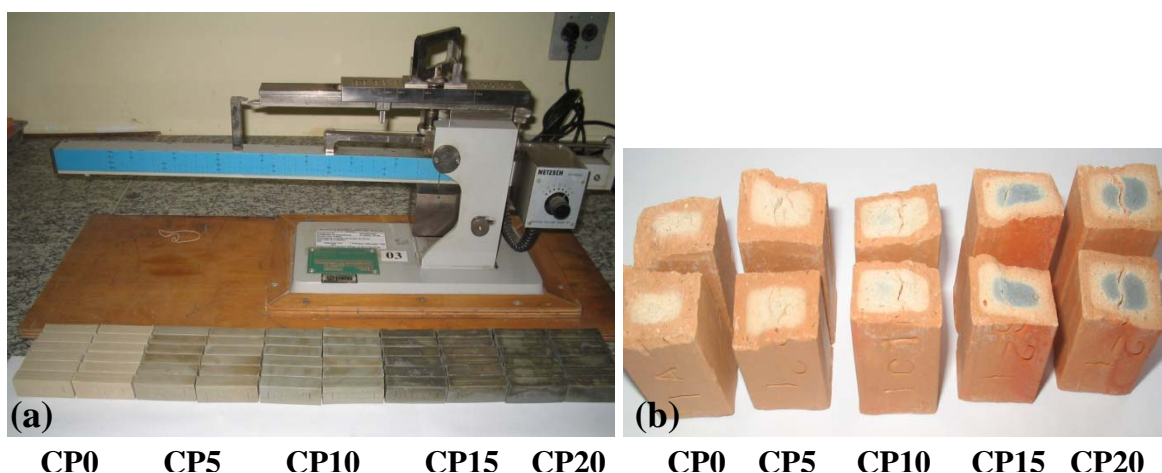


Figura 4.9 – Analisador de resistência à flexão (a) e corpos de prova rompidos (b)

4.4.4. Perda ao Fogo

Após secagem, os corpos de prova foram pesados e submetidos a queima nas temperaturas e patamares pré-estabelecidos. Após resfriamento, os corpos de prova foram novamente pesados para cálculo da PF considerando as massas dos corpos de prova pós-secagem e pós queima.

4.4.5. Absorção de Água, Porosidade Aparente e Massa Específica aparente

Após secagem, queima e resfriamento, os corpos de prova foram pesados e em seguida colocados em um recipiente com água e fervidos por 2h, mantido o nível de água sempre acima dos corpos de prova. Depois de resfriados à temperatura ambiente, os corpos de prova foram pesados imersos em água e emersos. O peso emerso foi determinado depois que o excesso de água foi eliminado da superfície dos corpos de prova com um pano úmido. Essas massas foram utilizadas para o cálculo da AA, PA e MEa.

4.5. Seleção, avaliação e determinação dos corpos de prova

Os corpos de prova selecionados serão aqueles cujos resultados dos ensaios de TRFs, TRFq e AA satisfizeram, concomitantemente, os valores limites mínimos e máximos recomendados para fabricação de tijolos maciços, tijolos furados e telhas. De acordo com SANTOS (1989), estes são os principais ensaios que determinam se uma argila possa ser usada na fabricação de cerâmica vermelha, mesmo que os resultados dos outros ensaios variem em torno dos valores recomendados.

Após selecionados, os corpos de prova passaram por avaliação estatística a fim de verificar se há diferenças estatisticamente significativas entre seus resultados e, principalmente, para auxiliar a determinar os corpos de prova que apresentaram melhores resultados, observada a proposta deste trabalho, no que diz respeito à maior porcentagem de dregs co-processado em argila e menor temperatura e patamar de queima.

Uma vez determinados os corpos de prova com melhores resultados, confeccionados a partir de uma das argilas, outros corpos foram confeccionados a partir da outra argila e queimados nas mesmas condições de porcentagem de dregs, temperatura e patamar de queima e submetidos aos mesmos ensaios para fins de confirmação dos resultados obtidos. Confirmados estes resultados, os corpos de prova confeccionados com ambas argilas foram também avaliados quanto à estabilidade químico-ambiental, à formação das fases cristalinas e ao comportamento térmico para confirmar a qualidade técnico-ambiental desse produto. Para isso, foram realizados ensaios de Solubilização, Difração de Raio x e Análises Térmicas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das amostras

De acordo com CABRAL (2005), o conhecimento da composição química e mineralógica de argilas propicia informações para a avaliação de seus usos específicos em cerâmica, quando usada em combinação com as propriedades físicas. Com esse intuito, as caracterizações mineralógicas e elementares do resíduo dregs e das argilas provenientes das Cerâmicas Itabatan e Scopel foram realizadas e seus resultados mostrados na Tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1 – Resultados da análise elementar e mineralógica das amostras

Dregs			
Minerais presentes (fases) - DRX		Elementos presentes - FRX	
Calcita	abundante ⁽¹⁾	-	alto ⁽³⁾
Grafita, Pirssonita	baixo ⁽²⁾	S, Ca	médio ⁽⁴⁾
		Si, Al, Fe, K, Mg, Na	baixo ⁽⁵⁾
		Zn, Ni, Cu, Ti, Cr, Ca, Mn, Cl, P	traços ⁽⁶⁾
Cerâmica Itabatan			
Quartzo	abundante	Al, Si, O	alto
Caulinita	médio	-	médio
		Fe, K, Ti	baixo
		Zn, Cu, Cr, Mg, Ca, Mn, Cl, S, P, Na	traço
Cerâmica Scopel			
Quartzo	abundantes	Al, Si, O	alto
Caulinita	médios	-	médio
		Fe, K, Ti	baixo
		Zn, Ni, Cu, Cr, Mg, Ca, Mn, Cl, S, P, Na	traço

⁽¹⁾ e ⁽³⁾ >40%; ⁽⁴⁾ 10 < X < 40%; ⁽²⁾ e ⁽⁵⁾ 1 < X < 10%; ⁽⁶⁾ <1%

Como pôde ser observado na tabela, detectou-se minerais calcita, grafita e pirssonita no dregs que, provavelmente, são oriundos de reações ocorridas entre compostos químicos adicionados ao processo produtivo de celulose e papel. Já nas argilas das Cerâmicas Itabatan e Scopel, detectou-se minerais quartzo e caulinita, comumente encontrados em materiais argilosos. A partir desses resultados, foram levantadas informações na literatura sobre esses minerais e suas possíveis aplicações e contribuições na produção de materiais cerâmicos.

A calcita é um carbonato de cálcio (CaCO₃), correspondendo a um teor teórico de 54,5% de CaO e 45,5% de CO₂. De acordo com a ABC (2006), a calcita pode ser aplicada em massas calcárias com teores de até 30%, pois apesar de proporcionar corpos de elevada porosidade e

portanto baixa resistência mecânica, tem a vantagem de apresentar corpos de baixa contração linear na queima, o que é conveniente para muitas aplicações. Ainda de acordo com a ABC (2006), quando utilizada em pequenas quantidades (até 3%), a calcita funciona como fundente auxiliar, devido à presença do CaO, e minimiza o problema de trincas em massas para produção de corpos vítreos e semivítreos.

Segundo a ABC (2006), a grafita (C), além das aplicações como lubrificante, indústria de baterias (pilhas), indústria nuclear, metalurgia, agricultura e na confecção de mina para lápis e lapiseiras, também pode ser utilizada na indústria principalmente no segmento de refratários para confecção de cadinhos, válvulas, tampões e em teores menores na confecção de inúmeros produtos, entre eles, magnésia-carbono e alumina-carbeto de silício-carbono.

De acordo com ANTHONY (1990), a pirssonita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um mineral pertencente à classe dos carbonatos e ocorre especificamente em depósitos de sedimentos de lagos do Canadá, África, Rússia e Estados Unidos. Sua composição é de: 36,35% de CO_2 , 23,16% de CaO, 25,61% de Na_2O e 14,88% de H_2O .

Apesar de não terem sido encontrados na literatura trabalhos de co-processamento em argila de grafita nem de pirssonita, pode-se levantar hipóteses, baseados em suas composições/propriedades, a respeito dos efeitos que estes minerais podem causar nos corpos cerâmicos. A propriedade refratária da grafita pode, por exemplo, influenciar na melhoria dessa propriedade nos materiais cerâmicos. Já a pirssonita, devido à sua composição, pode contribuir para o aumento da porosidade e aumento de absorção de água devido a decomposição dos carbonatos.

Segundo a ABC (2006), o quartzo é uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2). É estável abaixo de 870 °C, apresentando-se em variedades cristalinas como quartzo hialino, ametista, quartzo leitoso, esfumaçado, dentre outras. Depósitos clásticos, como: cascalhos, seixos, arenitos e quartzitos, são formados principalmente de quartzo. Encontra-se também fragmentado em pequenas partículas formando grandes concentrações naturais (areias) resultante de alteração das rochas. É um dos componentes fundamentais para controle da dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a queima, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima. Também pode ser utilizado na fabricação de isolantes térmicos em composições de vidro e esmaltes (vidrados) e na fabricação de materiais refratários. De acordo com ZAUBERAS (2001), por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima,

onde permanece praticamente inalterado. Também é utilizado como o principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto. Quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura) para quartzo β (alta temperatura), acompanhada de aumento de volume de suas partículas.

De acordo com a ABC (2006), a caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) é um dos principais grupos de argilominerais presentes nas argilas, juntamente com a illita e montmorilonitas (do grupo das esmectitas). Sua constituição é essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), o que lhe confere propriedade refratária. Por isso tem aplicação na fabricação de porcelana, na indústria cerâmica vermelha contribuindo para a diminuição das contrações lineares e se apresentar um grau de pureza muito alto e coloração muito alva, pode ser usada pela indústria de papel.

De acordo com o resultado elementar qualitativo da FRX, foram realizadas análises químicas quantitativa elementar, perda ao fogo e principais óxidos, Tabela 5.2, que são os parâmetros usados rotineiramente para a identificação química das argilas, de acordo com SANTOS (1989). A identificação dos parâmetros no dregs objetivaram verificar se este poderia suprir a deficiência nas argilas de algum elemento ou óxido essencial para a formação de fases cristalinas, responsáveis pelas propriedades físico-mecânicas nos materiais cerâmicos. As influências e os possíveis efeitos que os principais parâmetros podem causar nos corpos cerâmicos são discutidos posterior à tabela.

Tabela 5.2 – Resultados da caracterização química das amostras

Amostras	Dregs	Argila da Cerâmica Itabatan	Argila da Cerâmica Scopel	Técnicas Quantitativas
P.F* (%)	42,6	13,2	10,1	Calcinação
Al ₂ O ₃ * (%)	2,0	30,4	22,2	FRX por fusão com tetraborato de lítio
CaO* (%)	35,2	0,11	0,3	
MgO* (%)	2,6	0,48	0,5	
Fe ₂ O ₃ * (%)	0,5	3,9	5,1	
Na ₂ O* (%)	6,1	0,12	0,4	
K ₂ O* (%)	0,6	1,3	1,4	
SiO ₂ * (%)	3,5	50,2	60,9	
TiO ₂ * (%)	0,04	1,0	1,0	
MnO (%)	0,07	0,02	0,04	
P ₂ O ₅ (%)	0,3	0,1	0,1	
Cr ₂ O ₃ (%)	0,03	< 0.01	0,01	
NiO (%)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
Cu (%)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
Sulfeto (mgS ₂ /g)	3,5	< 0.02	1,4	Titulometria
COT (%)	5,3	0,8	0,9	CG / EM
C _{total} (%)	13,0	-	-	LECO
S _{total} (%)	2,0	0,05	0,04	
Cl (ppm)	3004	80	167	FRX por pó prensado
Zn (ppm)	156	93	133	Absorção Atômica

* Principais parâmetros para identificação química

De acordo com CABRAL (2005), a Perda ao Fogo se dá principalmente, devido às águas intercaladas, de coordenação e zeolítica, a água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃. Todavia, os componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes, são incluídos nesta determinação. A P.F é muito importante para as argilas refratárias, onde a porcentagem dos óxidos deve ser referida ao material queimado para o cálculo da composição química da argila queimada. Devido à presença maior desses componentes voláteis, a PF do dregs foi muito superior do que a das argilas.

O óxido de alumínio (Al₂O₃) ou alumina existente numa argila é em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita. Algumas argilas apresentam teor de Al₂O₃ superior ao da caulinita “teórica” que é de 39,8% provenientes também de boemita, gibsitita, diásporo ou cliaquita (hidróxido de alumínio amorfo), sendo, portanto, altamente aluminosas e de interesse na fabricação de materiais refratários (CABRAL, 2005).

Observa-se que a argila da Cerâmica Itabatan possui um maior teor de Al_2O_3 do que a argila da Cerâmica Scopel e o dregs, por sua vez, um valor bem inferior ao de ambas argilas.

Óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) são agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade das argilas. São geralmente provenientes de calcita, dolomita, gipsita e são raramente encontrados nas argilas cauliníticas refratárias. De acordo com SANTOS (1989), O cálcio é um elemento pouco encontrado nas argilas brasileiras devido ao elevado grau de intemperismo no país. Tanto o cálcio quanto o magnésio são de grande importância no processo de queima pois eles reagem com os silicatos de alumínio formando fases cristalinas que garantem propriedades físico-mecânicas satisfatórias aos materiais cerâmicos. Observa-se pela tabela que a deficiência das argilas, principalmente de cálcio, pode ser suprida com o co-processamento de dregs.

Segundo CABRAL (2005), os óxidos de ferro, Fe_2O_3 (hematita), FeO (wuestita), Fe_3O_4 (magnetita), $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ (limonita), FeO (OH) (goethita) e FeS_2 (pirita) são os minerais de ferro mais frequentemente encontrados nas argilas e seus efeitos se fazem sentir principalmente na alteração da cor da argila queimada e na redução da refratariedade. O teor de ferro apresentado pelo dregs é muito inferior ao das argilas e sendo assim, provavelmente não intensificará as propriedades proporcionadas por esse óxido.

De acordo com a ABC (2006), os álcalis (Na_2O e K_2O) encontrados nas argilas são quase que devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca. Geralmente, o teor de K_2O nas argilas é bem mais elevado que o de Na_2O , porque minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo. Em caulins lavados, tem-se um teor de K_2O da ordem de cinco a dez vezes mais elevado que o teor de Na_2O . Quando presentes em uma composição cerâmica, reduzem a temperatura de sinterização e a porosidade do produto. Estas duas condições são importantes para produtos como os de cerâmica vermelha, cerâmica branca e materiais de revestimento (placas cerâmicas), uma vez que além de baixar o custo, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica. No caso de produtos de cerâmica vermelha, fabricados somente a partir de argilas que queimam com cores avermelhadas, não há necessidade de se adicionar materiais fundentes, uma vez que as argilas empregadas contêm álcalis. Por outro lado, no caso de cerâmica branca e de muitos produtos de revestimento (placas cerâmicas) que, por serem produtos mais elaborados que devem apresentar características determinadas, na composição da massa, junto às várias matérias-primas utilizadas, em geral refratárias,

adicionam-se materiais fundentes. Os resultados apresentados mostraram um teor de óxido de potássio do dregs cerca de dez vezes maior que o de sódio nas argilas. O dregs também apresentou essa mesma proporção de teor, só que do óxido de sódio em relação ao de potássio. Com o co-processamento do dregs, estes óxidos fundentes estarão sendo acrescentados na argila, o que provavelmente poderá contribuir para a diminuição da temperatura de queima dos corpos de prova.

O teor de óxido de silício (SiO_2) obtido se deve aos silicatos e sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos e a sílica livre é proveniente de quartzo (variedade cristalina), opala (variedade amorfa), ágata e calcedônia (variedades criptocristalinas), e ácidos silícicos amorfos. Nas argilas residuais, a sílica livre é devida, principalmente, ao quartzo macroscópico, que é um constituinte comum das rochas ígneas; nas argilas sedimentares, além de quartzo microscópico, podem-se encontrar as formas amorfas e criptocristalinas de sílica. A sílica livre numa argila causa redução, não somente da plasticidade, como também leva a uma baixa retração linear. Quanto a refratariedade, o efeito da sílica livre é variável. Argilas que contenham alta porcentagem de agentes fundentes (Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O e K_2O) e também de sílica livre, tem seu ponto de fusão mais alto em comparação às argilas de mesma composição química, porém tendo sílica combinada. Se a argila for altamente aluminosa e com porcentagem baixa de agentes fundentes, o efeito da sílica livre é o de reduzir a refratariedade, além de produzir efeitos nocivos, devido às mudanças de fase cristalina da sílica com a temperatura (ABC, 2006). Nota-se que o teor de sílica incrementada pelo dregs é bem inferior ao já contido nas argilas. Além disso, o teor de fundentes, principalmente de CaO , que está sendo co-processado indiretamente pelo dregs pode provocar diminuição da temperatura de queima dos corpos de prova.

O óxido de titânio (TiO_2) ocorre em quase todas as argilas, sendo rutilo, ilmenita e anatásio os minerais mais comuns. O anatásio é o mais resistente ao intemperismo, e quando sua presença ou alguma porcentagem é assinalada numa argila, indica geralmente origem sedimentar. O rutilo também é freqüente nas argilas sedimentares, especialmente nas argilas refratárias e caulins sedimentares; o que faz com que essas argilas um teor mais elevado de TiO_2 do que as argilas residuais. Muitas vezes o TiO_2 não é dosado e um analista inexperiente pode não saber que ele se encontra incluído no teor de Al_2O_3 experimental da argila. Para quantidades baixas de TiO_2 (abaixo de 1%) não há praticamente alteração nas propriedades tecnológicas da argila; porém, quando os teores são elevados, a porcentagem de Al_2O_3 indicada na análise química deixa de ter exatidão e problemas, como, por exemplo, de cor cinzenta na argila, podem ser devidos a óxidos de titânio (CABRAL, 2005).

Como as análises mostraram similaridade química e mineralógica entre as argilas tanto nos aspectos qualitativos quanto nos quantitativos, optou-se aleatoriamente pela argila da Cerâmica Itabatan, com a qual foram confeccionados os corpos de prova e realizados os ensaios físico-mecânicos. Somente o melhor resultado obtido com a argila da Cerâmica Itabatan é que foi realizado com argila da Cerâmica Scopel nas mesmas condições de porcentagem de dregs co-processado, temperatura e patamar de queima, com o objetivo de confirmação do mesmo.

5.2. Análises térmicas das amostras

Os gráficos da Figura 5.1 e da Figura 5.2 mostram as curvas de DTA e TGA, respectivamente, para as amostras dos dregs e das argilas calcinados até 1150°C. A curva DTA da amostra dos dregs apresenta picos endotérmicos próximos às temperaturas de 49, 96, 183 e 723°C. Os picos endotérmicos são caracterizados por reações de absorção de energia. O primeiro e o segundo identificam provavelmente a liberação de água livre que pode ocorrer até aproximadamente os 105°C \pm 5 e de água provenientes de materiais orgânicos. Esta amostra apresentou ainda dois picos exotérmicos às temperaturas de 554 e 829°C. Os picos exotérmicos são característicos de liberação de energia de decomposição e, neste caso, podem ser atribuídos aos carbonos orgânicos, compostos sulfurados e do carbonato de cálcio e de sódio presentes no dregs na forma de calcita (CaCO₃) e pirssonita (Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O). Essas decomposições podem ser acompanhadas no gráfico de TGA pela perda de massa nessas temperaturas.

Para as argilas da Cerâmica Itabatan e da Scopel, as curvas DTA das amostras apresentaram somente reações endotérmicas. Para a amostra da Cerâmica Itabatan, as temperaturas dos picos identificados foram de 49, 273, 520 e 940°C e da Cerâmica Scopel de 57, 272, 507 e 926°C. Para ambas argilas, o primeiro pico identifica provavelmente a liberação de água livre que pode ocorrer até aproximadamente os 105°C \pm 5. O segundo pico pode estar relacionado com a liberação de água coordenada aos cátions e/ou perda de hidroxilas da caulinita. O terceiro pode estar identificando a liberação de água de constituição dos argilominerais (quimicamente combinada) e/ou combustão dos carbonos orgânicos e de compostos sulfurados. O quarto pico, por fim, provavelmente está relacionado com a decomposição dos carbonatos existentes nas argilas. Percebe-se que o comportamento das curvas de DTA e TGA das duas amostras de argila são bem semelhantes, o que pode ser justificado pela similaridade das composições químicas e mineralógicas, detectadas pelas análises de FRX e DRX, respectivamente.

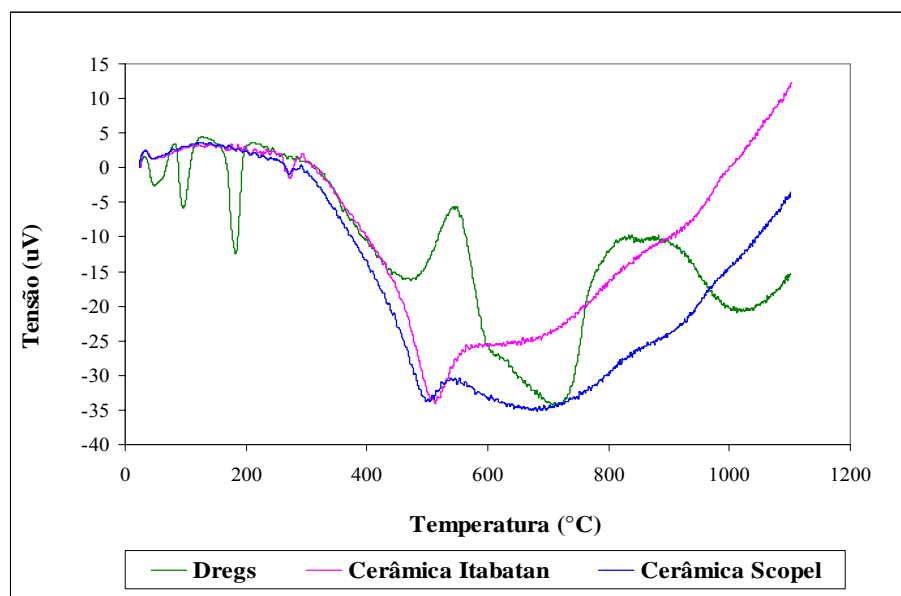


Figura 5.1 – Gráfico de DTA

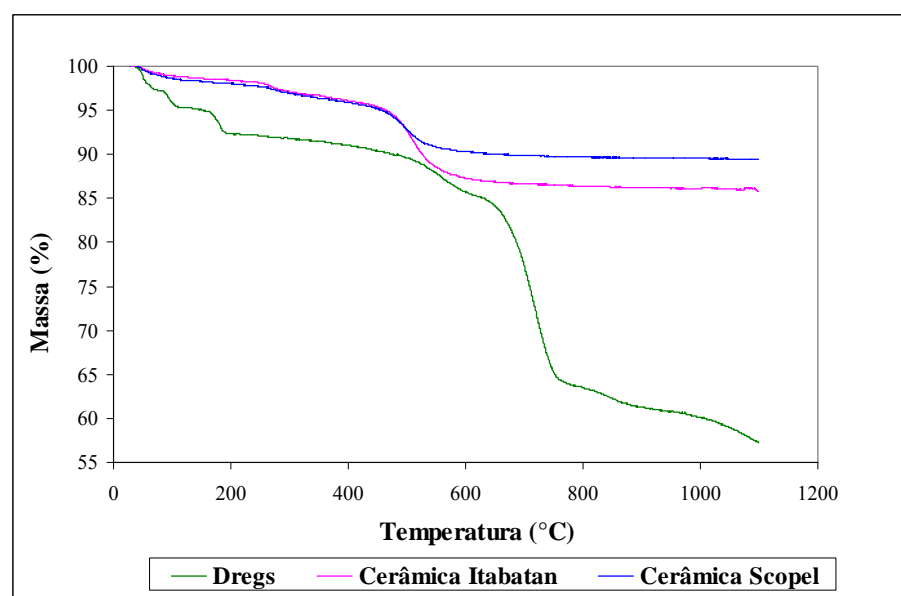


Figura 5.2 – Gráfico de TGA

5.3. Lixiviação e solubilização do resíduo

Os resultados das análises de lixiviação e solubilização do resíduo dregs classificaram-no como Classe II A, não perigoso e não inerte. A classificação como não perigoso, se deve ao fato de não ter sido apresentado nenhum parâmetro de lixiviação acima do limite máximo permitido pela Norma ABNT NBR 10004 de 2004. No entanto, o dregs apresentou alguns parâmetros inorgânicos solubilizados acima do limite da referida Norma o que culminou em sua classificação como não inerte. Estes parâmetros, seus limites estabelecidos, assim como os valores detectados no dregs, são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Classificação de toxicidade por solubilização – Parâmetros Inorgânicos.

Parâmetro (mg/L)	Limite máximo permitido pela Norma	Concentração no resíduo solubilizado (duplicata)
Fluoretos	1.5	19
Nitrato	10	593
Cloreto	250	1.477
Sódio	200	11.677
Sulfato	250	8.725

5.4. Ensaios físico-mecânicos

A Tabela 5.4, a seguir, mostra os valores médios dos resultados dos ensaios físico-mecânicos das seis repetições dos corpos de prova para cada combinação de porcentagem de dregs, temperatura e patamar de queima. Estes resultados, juntamente com os valores limites mínimos e máximos recomendados, Tabela 5.5, foram plotados nos gráficos da Figura 5.3 à Figura 5.12, objetivando avaliar o comportamento dos corpos de prova confeccionados em diferentes porcentagens de dregs e submetidos à diferentes temperaturas e patamares de queima. As considerações a respeito dos gráficos foram enfáticas àqueles referentes aos ensaios de TRFs, TRFq e AA considerados por SANTOS (1989) determinantes para que uma argila possa ser utilizada na fabricação dos materiais cerâmicos vermelhos estudados.

Tabela 5.4 – Valores médios dos resultados dos ensaios físico-mecânicos

CP	T (°C)	PQ (h)	UE (%)	CLs (%)	PF (%)	CLq (%)	CLt (%)	TRF (MPa)	AA (%)	PA (%)	MEa (g/cm ³)
CP0	CRUS		37,2	6,8	-	-	6,8	4,8	-	-	-
	T7		-	-	12,4	0,6	6,9	3,0	27,4	41,9	1,5
	T8	PQ1	-	-	12,5	1,9	8,1	3,5	26,2	41,4	1,6
	T9		-	-	12,6	2,3	8,5	4,1	25,6	41,0	1,6
CP5	CRUS		36,9	6,6	-	-	6,6	4,4	-	-	-
	T7		-	-	12,3	1,0	7,2	3,0	26,9	41,4	1,5
	T8	PQ3	-	-	12,5	1,9	8,0	4,6	26,0	40,9	1,6
	T9		-	-	12,5	2,8	8,8	5,3	25,2	40,7	1,6
CP10	CRUS		35,4	4,9	-	-	4,9	6,1	-	-	-
	T7		-	-	12,3	0,8	5,4	5,4	24,4	38,5	1,6
	T8	PQ1	-	-	12,8	2,0	6,5	7,3	21,6	36,0	1,7
	T9		-	-	13,4	3,0	7,5	8,5	19,8	33,9	1,7
CP5	CRUS		35,5	4,8	-	-	4,8	6,2	-	-	-
	T7		-	-	12,5	0,9	5,4	4,6	23,7	37,8	1,6
	T8	PQ3	-	-	13,0	2,4	6,8	6,6	21,2	35,4	1,7
	T9		-	-	13,2	2,8	7,3	7,8	19,4	33,5	1,7
CP10	CRUS		36,1	5,6	-	-	5,6	6,2	-	-	-
	T7		-	-	13,2	0,9	6,1	5,2	24,1	38,1	1,6
	T8	PQ1	-	-	13,8	2,5	7,6	8,5	20,1	33,6	1,7
	T9		-	-	15,0	6,0	11,0	7,7	11,5	21,9	1,9
CP10	CRUS		38,5	5,9	-	-	5,9	6,1	-	-	-
	T7		-	-	13,6	1,0	6,5	4,9	23,5	37,2	1,6
	T8	PQ3	-	-	13,8	2,9	8,3	6,0	19,2	32,9	1,7
	T9		-	-	14,2	4,2	9,5	6,3	12,8	23,9	1,9

CP15	CRUS		36,5	6,1	-	-	6,1	6,3	-	-	-
	T7		-	-	14,0	0,8	6,5	5,9	24,3	37,9	1,6
	T8	PQ1	-	-	15,3	3,0	8,5	7,5	18,1	30,8	1,7
	T9		-	-	15,8	5,9	11,3	4,7	8,8	16,9	1,9
	CRUS		36,5	5,8	-	-	5,8	6,1	-	-	-
	T7		-	-	14,8	1,6	6,9	5,2	23,3	36,6	1,6
	T8	PQ3	-	-	15,1	3,1	8,4	6,5	17,9	30,5	1,7
	T9		-	-	15,8	6,5	11,6	4,5	7,6	14,9	2,0
CP20	CRUS		38,0	6,5	-	-	6,5	6,2	-	-	-
	T7		-	-	15,7	1,2	7,2	6,3	24,3	37,1	1,5
	T8	PQ1	-	-	16,8	2,9	8,8	7,3	17,1	28,5	1,7
	T9		-	-	17,5	4,9	10,6	4,3	10,9	19,5	1,8
	CRUS		37,6	6,1	-	-	6,1	6,2	-	-	-
	T7		-	-	15,6	1,3	7,0	5,2	24,7	37,3	1,5
	T8	PQ3	-	-	16,7	3,6	9,1	7,3	15,9	26,9	1,7
	T9		-	-	17,2	5,0	10,5	3,5	11,3	20,2	1,8

Tabela 5.5 – Valores limites mínimos e máximos dos ensaios nos corpos de prova recomendados para os materiais cerâmicos

Ensaio	Materiais Cerâmicos		
	Tijolos maciços	Tijolos furados	Telhas
CLs (%) (Máximo)	6,0	6,0	6,0
TRFs (MPa) (Mínimo)	1,5	2,5	3,0
PF (%) (Máximo)	10,0	10,0	10,0
CLq (%) (Máximo)	6,0	6,0	6,0
CLt (%) (Máximo)	12,0	12,0	12,0
TRFq (MPa) (Mínimo)	2,0	5,5	6,5
AA (%) (Máximo)	-	8,0 a 25,0	20,0
PA (%) (Máximo)	17,0 a 35,0	17,0 a 35,0	17,0 a 35,0
MEa (g/cm ³) (Mínimo)	1,7	1,7	1,7
Cor de Queima	Tendência ao Vermelho	Tendência ao Vermelho	Tendência ao Vermelho

Fonte: IPT (1985)

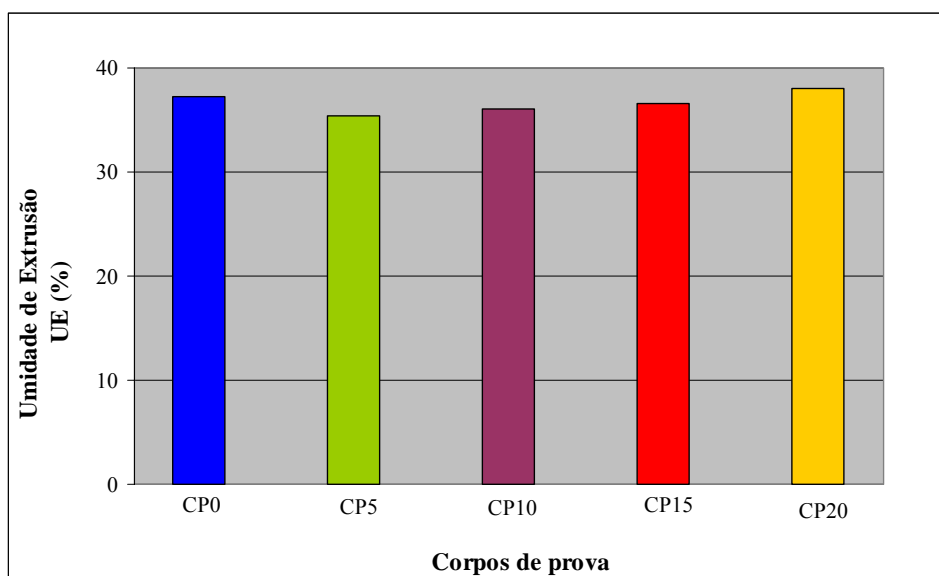


Figura 5.3 – Resultados do ensaio de Umidade de Extrusão

Pelo resultado mostrado no gráfico da Figura 5.3, o co-processamento do dregs não parece ter provocado diferenças significativas na quantidade de água para adequação da umidade das massas cerâmicas para extrusão.

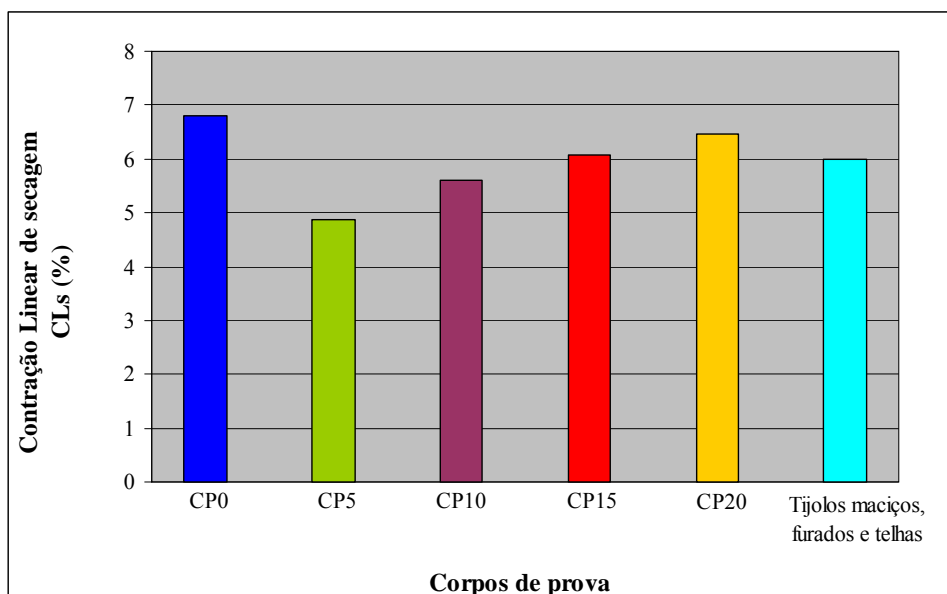


Figura 5.4 – Resultados do ensaio de Contração Linear de secagem

O gráfico da Figura 5.4 mostra que os corpos CP0 apresentaram um valor de CLs acima do valor limite máximo do ensaio para os referidos materiais cerâmicos vermelhos. No entanto, os corpos CP5 apresentaram uma queda nesse valor, abaixo do limite, que foi aumentando gradativamente com o aumento da porcentagem de dregs. A explicação pode ser atribuída à calcita presente no dregs, que em pequenas porcentagens pode promover a diminuição da CL e em maiores porcentagens, aumento.

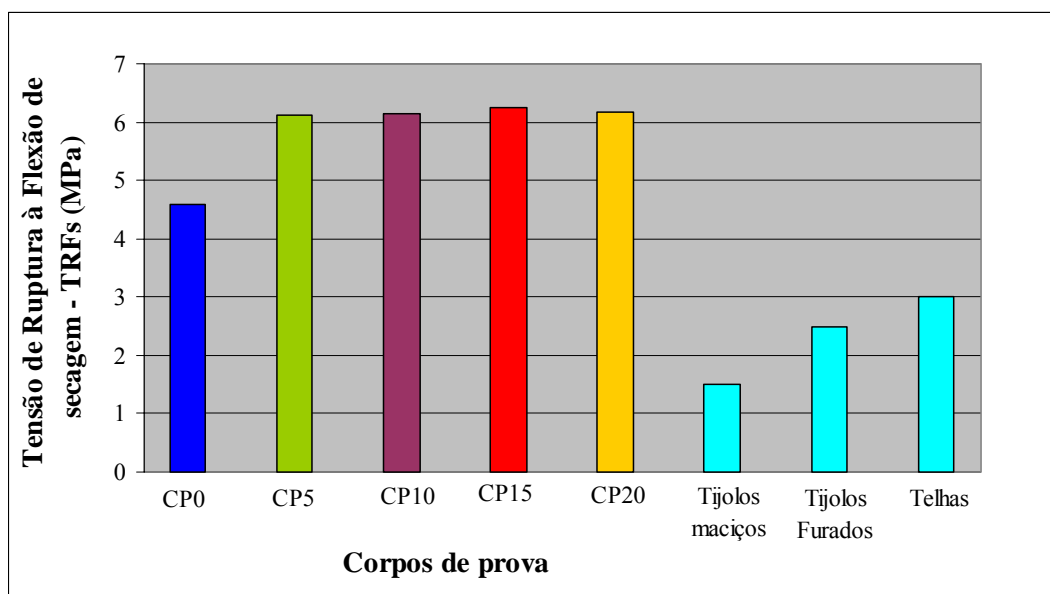


Figura 5.5 – Resultados do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão de secagem

O comportamento dos corpos de prova para o ensaio de TRFs são mostrados no gráfico da Figura 5.5. Observa-se que todos alcançaram os valores mínimos recomendados para os ensaios para fabricação de cada material cerâmico. No entanto, os resultados obtidos pelos corpos de prova cujo dregs foi co-processado tiveram resultado aproximadamente 30% maior em relação àqueles confeccionados somente com argila. Isso pode ser atribuído a alguns elementos ou compostos de cálcio, sódio e magnésio existentes no dregs que podem proporcionar maiores tensões de ruptura a seco.

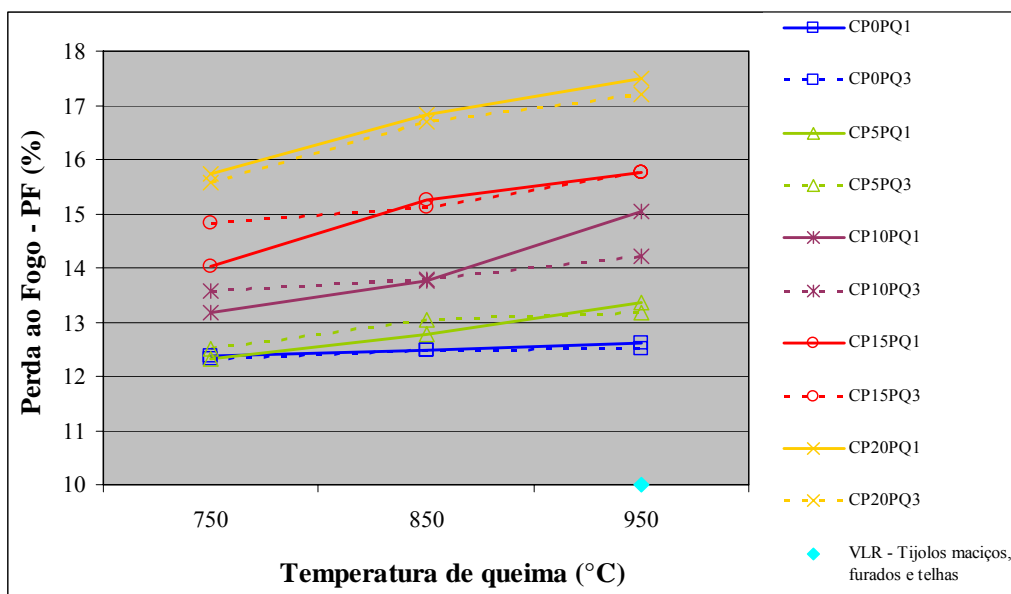


Figura 5.6 – Resultados do ensaio de Perda ao Fogo

Nota-se no gráfico da Figura 5.6, que a porcentagem de dregs e a Perda ao Fogo nos corpos de prova são diretamente proporcionais. Isso era esperado tomando por base o alto valor de Perda ao Fogo do resíduo, atribuído principalmente aos carbonatos existentes. Ressalta-se que todos corpos de prova, inclusive os CP0, ultrapassaram o valor limite recomendado – VLR máximo para esse ensaio.

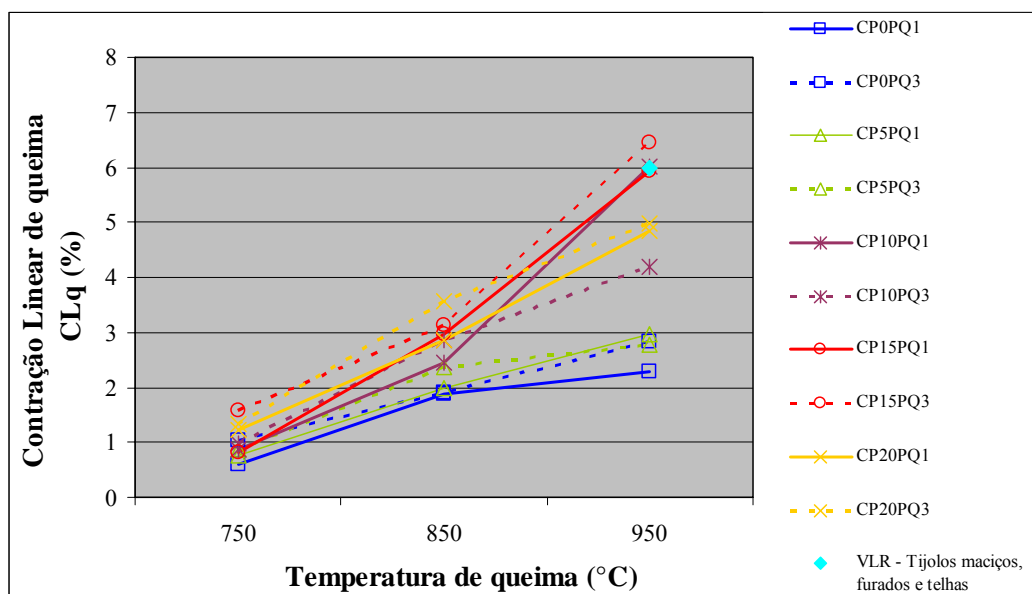


Figura 5.7 – Resultados do ensaio de Contração Linear de queima

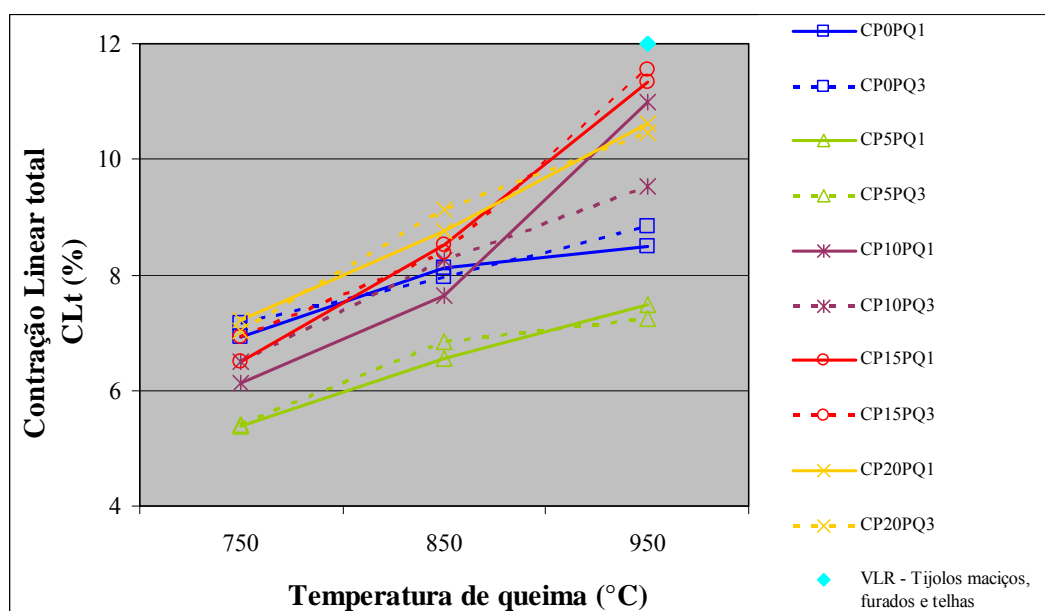


Figura 5.8 – Resultados do ensaio de Contração Linear total

Os gráficos da Figura 5.7 e da Figura 5.8 mostraram que todos corpos de prova apresentaram resultados abaixo dos valores limites recomendados - VLR máximos para os ensaios de CLq e CLt, salvo os corpos CP15PQ3 para o ensaio de CLq. Não é notada proporcionalidade entre a porcentagem de dregs co-processada e o aumento ou diminuição dos valores dos resultados dos ensaios, mas percebe-se que o co-processamento de dregs provoca o aumento na CLq, o que pode ter sido provocado pela diminuição do teor de compostos refratários e aumento dos fundentes nas massas cerâmicas. No ensaio de CLt os corpos CP5 apresentaram um valor de contração abaixo dos CP0, que pode também ter a mesma explicação.

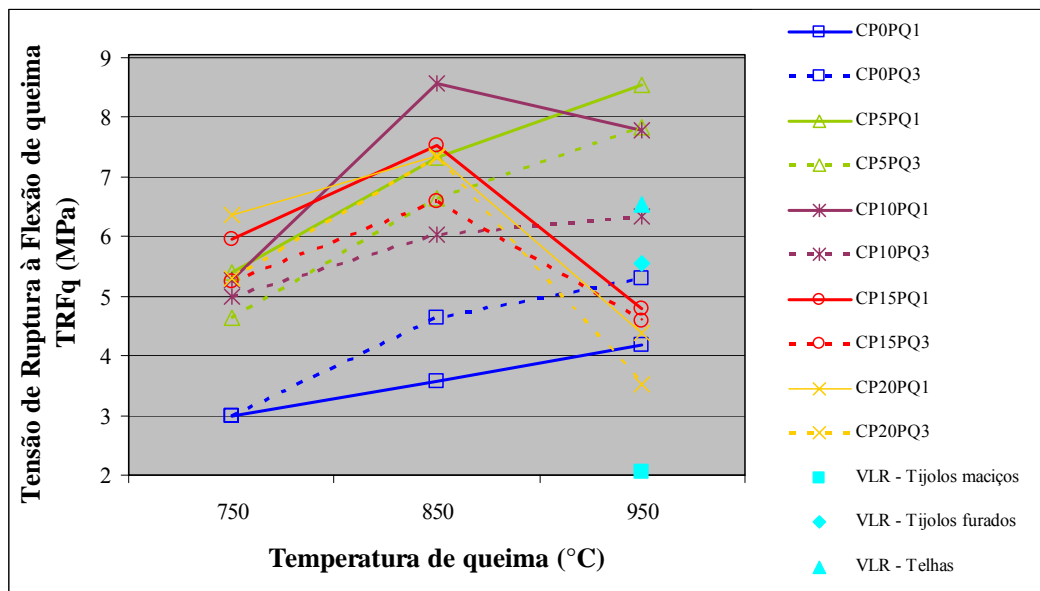


Figura 5.9 – Resultados do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão de queima

O gráfico da Figura 5.9 mostra o comportamento dos corpos de prova variando de acordo com a porcentagem de dregs, temperatura e patamar de queima para o ensaio de TRFq. Observa-se que nem todos alcançaram os valores limites recomendados – VLR mínimos para tijolos furados e telhas. Por exemplo, os corpos CP0 não alcançaram os valores mínimos para tijolos furados e telhas em nenhuma temperatura ou patamar de queima. Dos corpos cujo dregs foi co-processado, poucos atingiram os valores mínimos de TRFq quando submetidos à temperatura de 750°C. Quando à 850°C (T8) todos, com exceção do CP10PQ3, atingiram os valores mínimos para tijolos furados e telhas. Quando submetidos à 950°C (T9), os corpos CP15 e CP20 apresentaram pioras nos resultados a ponto de não atingirem os referidos valores. Para os tijolos maciços, todos corpos de prova atingiram o valor mínimo.

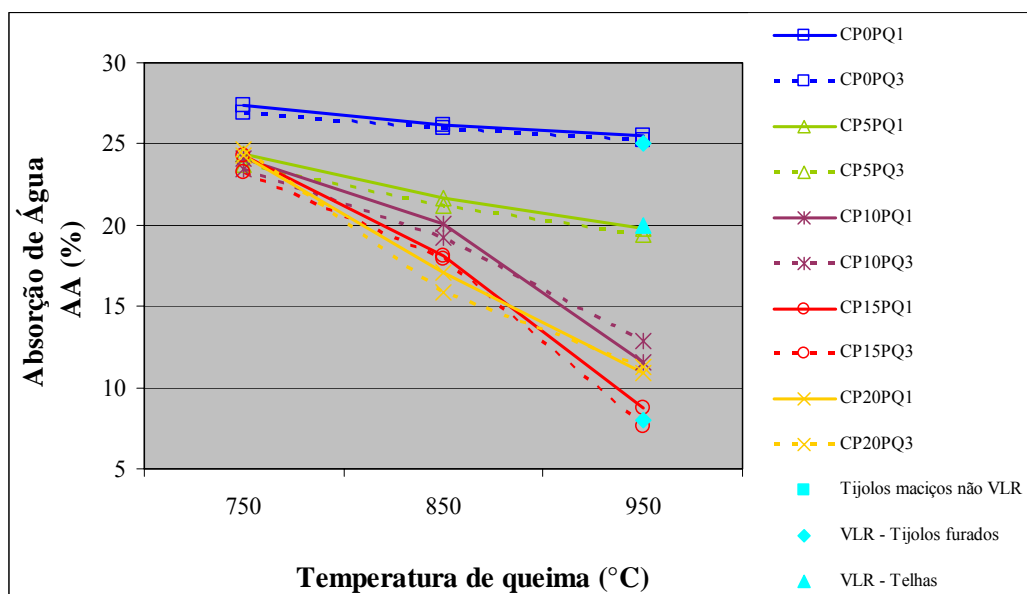


Figura 5.10 – Resultados do ensaio de Absorção de Água

O comportamento dos corpos de prova para o ensaio de AA é observado no gráfico da Figura 5.10. Percebe-se que os corpos CP0 ultrapassaram os valores máximos de AA para os materiais cerâmicos em todas temperaturas e patamares de queima. Dos corpos cujo dregs foi co-processado, nenhum ficou fora da faixa dos valores limites para fabricação de tijolos furados. Para telhas, todos dos corpos ultrapassaram os valores na temperatura de 750°C (T7). Nas temperaturas de 850 e 950°C (T7 e T8) todos ficaram abaixo dos valores máximos para tijolos furados e telhas, com exceção dos corpos CP5 à 850°C. Para os tijolos maciços não há valor limite recomendado para o ensaio. A diminuição da absorção de água pelos corpos pode ser atribuída aos óxidos fundentes contidos no dregs, fundamentais pela formação de fase vítrea que além de diminuir a porosidade e, conseqüentemente, a absorção, aumenta a resistência mecânica.

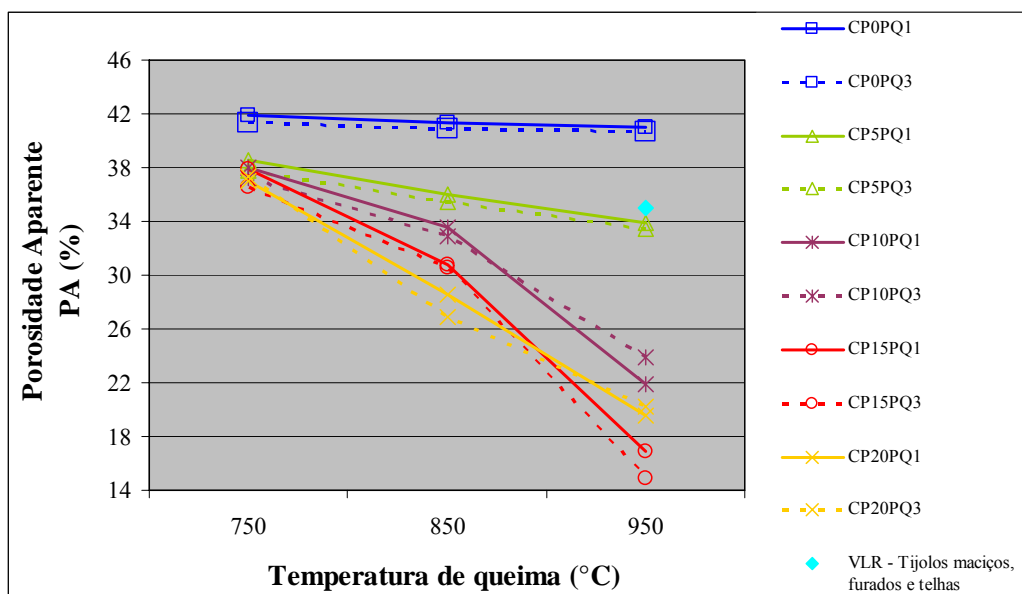


Figura 5.11 – Resultados do ensaio de Porosidade Aparente

Pelo gráfico da Figura 5.11, percebe-se que os corpos CP0 apresentaram resultados acima dos valores limites máximos em todas temperaturas e ciclos de queima. Para os corpos cujo dregs foi co-processado, nenhum apresentou valores abaixo do limite máximo recomendado à temperatura de 750°C (T7). Nas temperaturas de 850 e 950°C (T7 e T8) todos ficaram abaixo dos valores máximos para os materiais, com exceção dos corpos CP5 à 850°C.

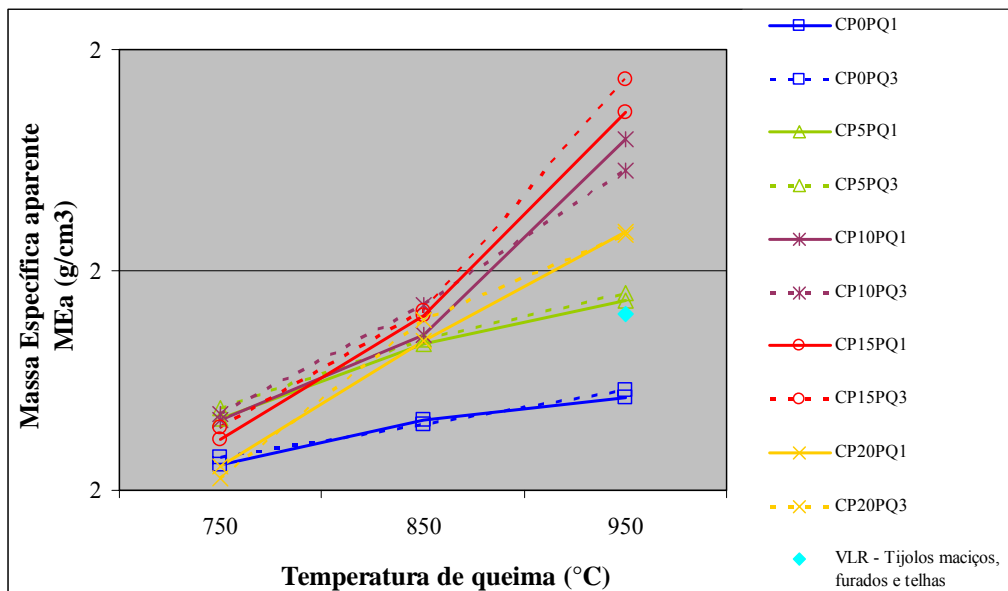


Figura 5.12 – Resultados do ensaio de Massa Específica aparente

Nota-se pelo gráfico da Figura 5.12 que os corpos CP0 não atingiram o valor mínimo do ensaio em nenhuma temperatura e patamar de queima. Nos corpos em que o dregs foi co-processado, também nenhum deles atingiu o valor limite mínimo à temperatura de 750°C. Nas temperaturas de 850°C (T8) alguns corpos também ficaram abaixo dos valores mínimos para os materiais, mas no entanto, à 950°C (T9) todos atingiram esse valor. Em consequência do aumento da MEa, há diminuição da PA e da AA e aumento da resistência mecânica pelos corpos de prova. Isso também pode ser atribuído aos óxidos fundentes contidos no dregs.

5.5. Presença do “coração negro”

Percebeu-se ao romper os corpos de prova que eles apresentavam manchas escuras em seus interiores. Essas manchas são referidas na literatura como coração negro e a elas são atribuídas várias causas como também são apontadas várias possíveis soluções. Seus inconvenientes estão relacionados, principalmente, às peças cerâmicas de revestimento provocando inchamento, deformações piropásticas e deterioração das características técnicas e estéticas.

De acordo com DAMIANI *et al.* (2001), a origem do coração negro está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro nas argilas, à densidade do compacto prensado, ao ciclo de queima insuficiente e à espessura da peça cerâmica.

Para BERNADIN (2006) a oxidação retardada de sulfetos durante os processo de sinterização também podem causar o mesmo efeito. Além disso, o enxofre pode reagir com o alumínio e/ou ferro obtidos da ruptura parciais da estrutura de alguns argilominerais, para formar compostos resistentes à oxidação.

Tendo isso em vista, foram realizadas análises quantitativas de sulfeto, carbono orgânico total – COT, carbono total, enxofre total e óxido de ferro tanto no dregs quanto nas argilas. Os resultados seguem na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Compostos atribuídos ao “coração negro”

Amostras	Dregs	Cerâmica Itabatan	Cerâmica Scopel
Sulfeto (mgS ₂ /g)	3,5	< 0.02	1,4
COT (%)	5,3	0,8	0,9
C _{total} (%)	13,0	-	-
S _{total} (%)	2,0	0,05	0,04
Fe ₂ O ₃ (%)	0,5	3,9	5,1

Observa-se pela tabela que o dregs possui um maior teor de sulfeto, carbono orgânico total – COT, carbono e enxofre totais quando comparado com as amostras das argilas. O mesmo não se observa para o elemento ferro. Desta forma, o dregs pode ter contribuído sim na intensificação do coração negro, notado por manchas mais escuras a medida que há aumento da porcentagem de dregs co-processado, como pode ser observado na Figura 5.13.

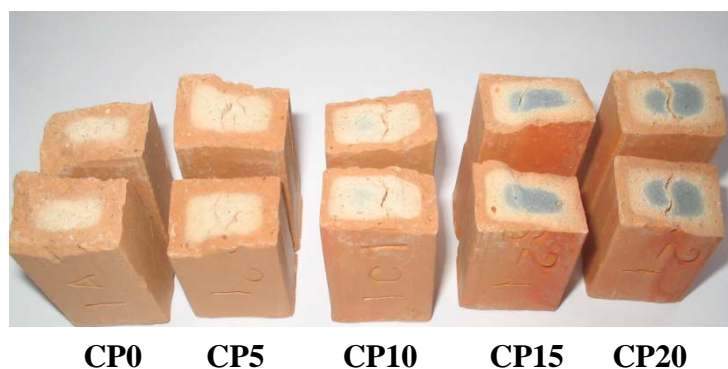


Figura 5.13 – Corpos de prova com coração negro.

5.6. Seleção dos corpos de prova

A partir dos valores médios dos resultados dos ensaios mostrados na Tabela 5.4, foram selecionados os corpos de prova (Tabela 5.7) cujos resultados satisfizeram, concomitantemente, os valores limites mínimos e máximos dos ensaios de TRFs, TRFq e AA recomendados por SANTOS (1989) para fabricação de tijolos maciços, tijolos furados e telhas (Tabela 5.8). Reforça-se que estes são os principais ensaios determinantes para que uma argila possa ser usada na fabricação dos materiais cerâmicos, mesmo que os resultados dos outros ensaios variem em torno de seus valores limites., foram aqueles

Os CP0T9PQ3 são os corpos de prova com 0% de dregs que apresentaram melhores resultados nos ensaios. Embora não tenham alcançado resultados satisfatórios para a produção dos materiais cerâmicos citados, seus resultados foram utilizados na avaliação estatística para servir de parâmetro no que se refere aos efeitos causados pelo dregs nos corpos de prova.

Tabela 5.7 – Corpos de prova selecionados

Corpos de prova	TRFs (MPa)	TRFq (MPa)	AA (%)
CP0T9PQ3	4,5	5,4	25,2
CP5T9PQ1	6,3	8,7	19,8
CP5T9PQ3	6,3	8,0	19,4
CP10T9PQ1	6,3	7,9	11,5
CP15T8PQ1	6,4	7,6	18,1
CP15T8PQ3	6,3	6,7	17,9
CP20T8PQ1	6,3	7,5	17,1
CP20T8PQ3	6,3	7,4	15,9

Tabela 5.8 – Valores limites mínimos e máximos dos principais ensaios

Ensaio	Materiais Cerâmicos		
	Tijolos maciços	Tijolos furados	Telhas
TRFs (MPa) (mínimo)	1,5	2,5	3,0
TRFq (MPa) (mínimo)	2,0	5,5	6,5
AA (%) (máximo)	-	8,0 a 2,5	2,0

Uma vez selecionados, os corpos de prova passaram por avaliação estatística e depois de determinado o melhor resultado, este foi submetido a ensaio de solubilização, análises de difração de raio x e térmicas, como descrito a seguir.

5.7. Avaliação estatística dos corpos de prova selecionados

Antes de determinar os testes estatísticos a serem usados nesta avaliação, foi aplicada a estatística descritiva nos resultados obtidos nos ensaios utilizando o programa Estatística AX 6.1. Verificou-se que os dados não possuem uma distribuição normal, indicando o uso de testes estatísticos não paramétricos, mais especificamente, o Teste de Kruskal-Wallis seguido do Teste de Comparações Múltiplas de Variáveis Independentes, descritos e justificados a seguir de acordo com COELHO (2005) e CAMPOS (2001).

5.7.1. Teste de Kruskal Wallis

Este teste foi escolhido por ser um método não-paramétrico, ou seja, as amostras não dependem da distribuição, podendo ser utilizado para um pequeno número de amostras. A execução do teste de Kruskal-Wallis inicia-se com a classificação crescente das variáveis analisadas, desconsiderando a distinção entre diferentes grupos ou amostras de dados, ou seja, faz-se uma ordenação ou “ranking”. Durante o procedimento, podem ocorrer repetições nos valores das variáveis. Caso isto ocorra, deve-se calcular a média aritmética da posição ocupada na ordenação por cada valor repetido. Dessa forma, os dados originais de cada amostra foram substituídos por sua respectiva classificação ou média da classificação, caso existam variáveis repetidas. Em seguida, calculou-se o valor de h pela Equação 4.3:

$$h = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k \frac{r_i^2}{n_i} - 3 * (n+1) \quad (4.3)$$

Onde:

n = número total de dados

k = número de amostras

r_i = número de dados em cada amostra

Após determinar h e conhecer o grau de liberdade ($\nu = k - 1$), o resultado da hipótese nula é obtido pela tabela estatística do Qui-Quadrado ($\chi^2_{\alpha,\nu}$). Se o valor de h obtido está situado na região crítica, ou seja, se $h > \chi^2_{\alpha,\nu}$ (tabela), deve-se rejeitar a hipótese nula (H_0) a um nível de significância (α), caso se verifique o contrário, isto é, se $h < \chi^2_{\alpha,\nu}$ (tabela), deve-se aceitar H_0 . Rejeitar ou aceitar H_0 significa assumir que existem ou não diferenças entre os tratamentos a um nível de significância α . Se H_0 for rejeitado no Teste de Kruskal-Wallis, existe ainda o interesse em saber quais dos tratamentos possuem ou não diferença estatisticamente significativa entre si. Isso pode ser feito através do Teste de Comparações Múltiplas.

5.7.2. Teste de Comparações Múltiplas

Este teste pode ser encarado como uma complementação ao Teste de Kruskal-Wallis por apontar quais tratamentos diferem entre si. No entanto, apesar de apontar essas diferenças, este teste não determina qual é o melhor tratamento. Para tal, pode-se utilizar recursos gráficos como o box-plot que mostra a dispersão e o comportamento de um grupo de dados em relação ao tratamento dado.

Tabela 5.9 - Teste de Kruskal-Wallis e Comparação de Variáveis Múltiplas para o ensaio de TRFs

Variáveis Independentes: Corpos de prova; Variável dependente: TRFs (kgf/cm ²); Teste de Kruskal-Wallis: $h(7, N=48) = 23,19388$ $p = ,0016$								
	CP0T9PQ3	CP5T9PQ3	CP15T8PQ3	CP20T8PQ3	CP5T9PQ1	CP10T9PQ1	CP15T8PQ1	CP20T8PQ1
CP0T9PQ3		0,652942	0,850719	0,003229*	1,000000	0,089378	0,006783*	0,004150*
CP5T9PQ3	0,652942		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CP15T8PQ3	0,850719	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CP20T8PQ3	0,003229*	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CP5T9PQ1	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
CP10T9PQ1	0,089378	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000
CP15T8PQ1	0,006783*	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
CP20T8PQ1	0,004150*	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

* Valores de “p” menores que 0,05 ($\alpha = 5\%$)

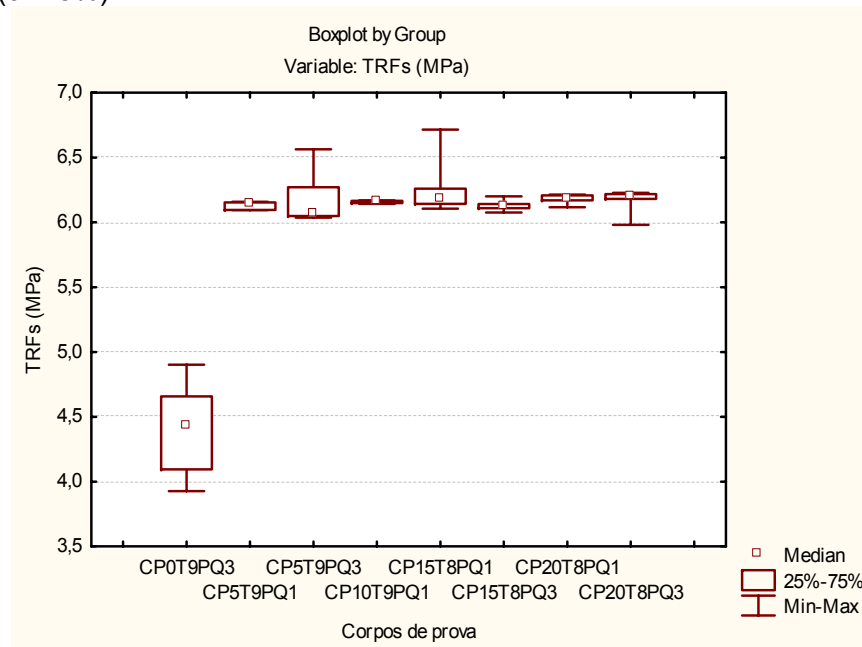


Figura 5.14 – Box plot do ensaio de TRFs

Tabela 5.10 -Teste de Kruskal-Wallis e Comparação de Variáveis Múltiplas para o ensaio de TRFq

Variáveis Independentes: Corpos de prova; Variável dependente: TRFq (kgf/cm ²); Teste de Kruskal-Wallis: h (7, N= 48) =19,96599 p =,0056								
	CP0T9PQ3	CP5T9PQ3	CP15T8PQ3	CP20T8PQ3	CP5T9PQ1	CP10T9PQ1	CP15T8PQ1	CP20T8PQ1
CP0T9PQ3		0,021745*	1,000000	0,262494	0,008625*	0,023426*	0,262494	0,352702
CP5T9PQ3	0,021745*		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CP15T8PQ3	1,000000	1,000000		1,000000	0,895926	1,000000	1,000000	1,000000
CP20T8PQ3	0,262494	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
CP5T9PQ1	0,008625*	1,000000	0,895926	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
CP10T9PQ1	0,023426*	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000
CP15T8PQ1	0,262494	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
CP20T8PQ1	0,352702	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

* Valores de “p” menores que 0,05 ($\alpha = 5\%$)

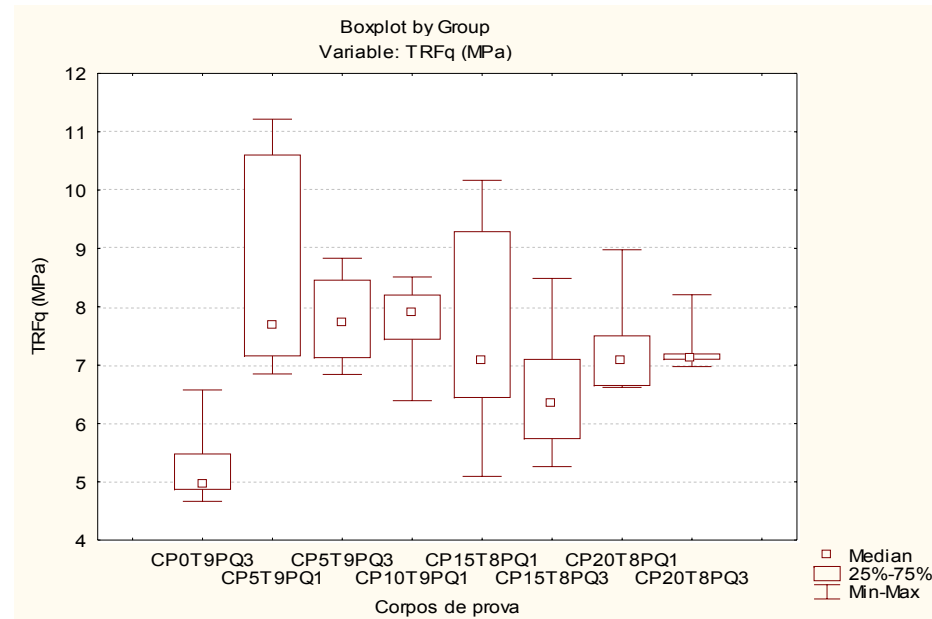


Figura 5.15 – Box plot do ensaio de TRFq

Tabela 5.11 - Teste de Kruskal-Wallis e Comparação de Variáveis Múltiplas para o ensaio de AA

Variáveis Independentes: Corpos de prova; Variável dependente: AA (%); Teste de Kruskal-Wallis: h (7, N= 48) = 41,99660 p =,0000								
	CP0T9PQ3	CP5T9PQ3	CP15T8PQ3	CP20T8PQ3	CP5T9PQ1	CP10T9PQ1	CP15T8PQ1	CP20T8PQ1
CP0T9PQ3		1,000000	0,181800	0,000314*	1,000000	0,000006	0,313760	0,018714*
CP5T9PQ3	1,000000		1,000000	0,095525	1,000000	0,005316*	1,000000	1,000000
CP15T8PQ3	0,181800	1,000000		1,000000	1,000000	0,373732	1,000000	1,000000
CP20T8PQ3	0,000314*	0,095525	1,000000		0,025226*	1,000000	1,000000	1,000000
CP5T9PQ1	1,000000	1,000000	1,000000	0,025226*		0,001043*	1,000000	0,554542
CP10T9PQ1	0,000006	0,005316*	0,373732	1,000000	0,001043*		0,218836	1,000000
CP15T8PQ1	0,313760	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	0,218836		1,000000
CP20T8PQ1	0,018714*	1,000000	1,000000	1,000000	0,554542	1,000000	1,000000	

* Valores de “p” menores que 0,05 ($\alpha = 5\%$)

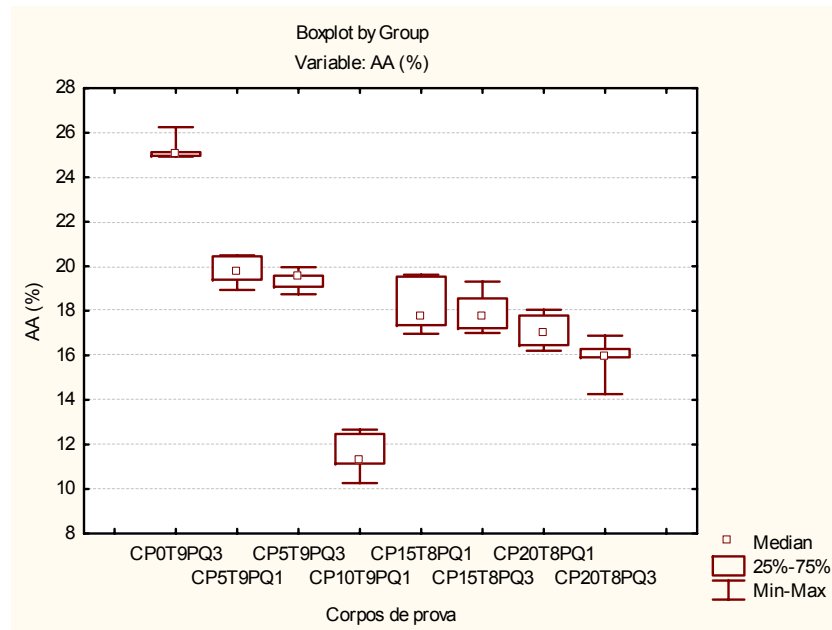


Figura 5.16 – Box plot do ensaio de AA

Para os ensaios de TRFs e TRFq, os testes mostraram que nenhum dos corpos de prova selecionados apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre seus resultados. No entanto, os corpos de prova parâmetro, CP0T9PQ3, apresentaram diferenças em relação aos corpos de prova CP20T8PQ3, CP15T8PQ1 e CP20T8PQ1 no ensaio de TRFs e em relação aos corpos de prova CP5T9PQ3, CP5T9PQ1, CP10T9PQ1 no ensaio de TRFq. O box plot da Figura 5.14 e o da Figura 5.15 mostram que o pior resultado em ambos ensaios foi apresentado pelos corpos CP0T9PQ3 em detrimento aos outros.

Para o ensaio de AA, os testes apontaram diferenças estatisticamente significativas entre os corpos de prova selecionados CP10T9PQ1 e os CP5T9PQ1 e CP5T9PQ3. Pelo box plot da Figura 5.16 percebe-se que o melhor resultado para o ensaio foi apresentado pelo corpo de prova CP10T9PQ1 em relação aos outros dois. O corpo CP0T9PQ3 apresentou diferenças em relação aos corpos de prova CP20T8PQ1 e CP20T8PQ3 e o box plot da Figura 5.16 mostra que pior resultado foi apresentado pelos corpos de prova CP0T9PQ3 em detrimento aos outros. Os corpos de prova CP20T8PQ3 também apresentaram diferença com os corpos CP5T9PQ1 e estes apresentaram um pior resultado que o anterior, como mostra o blox plot da mesma figura.

5.8. Determinação e confirmação dos corpos de provas com melhores resultados

A determinação dos corpos de prova com melhores resultados baseou-se nas variáveis às quais os corpos de prova selecionados foram submetidos, em observância à proposta do trabalho no que diz respeito à maior porcentagem de dregs co-processamento em argila e menor temperatura e patamar de queima.

Tendo isso em vista, os corpos queimados à temperatura de 950°C (T9) foram excluídos, pois, apesar de apresentarem bons resultados nos ensaios de TRFq e AA, não mostraram diferenças estatisticamente significativas com os corpos queimados a 850°C (T8), salvo em um caso para o ensaio de AA. No entanto, consultando o box plot da Figura 5.16, nota-se que essa diferença apresentada é favorável aos corpos queimados à 850°C, que apresentam uma menor AA. Além disso, os corpos queimados a 950°C selecionados apresentam uma menor porcentagem de dregs em argila. A partir disso pode-se levantar a hipótese de que corpos de prova com menores porcentagens de dregs necessitem de uma maior temperatura de queima para alcançarem os valores limites recomendados ou ainda que, corpos de prova com maiores porcentagens de dregs necessitem de uma menor temperatura de queima para alcançarem esses mesmos valores, o que pode ser atribuído aos óxidos fundentes existentes no dregs.

Sendo assim, restaram quatro corpos de prova para serem discutidos: CP15T8PQ1, CP15T8PQ2, CP20T8PQ1 e CP20T8PQ1. Observa-se que eles não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre nenhum deles e, sendo assim, foram excluídos os corpos com patamar de queima de 3h (PQ3), por apresentarem maior patamar de queima, o que implica em maior consumo de energia e conseqüentemente, combustível. Nota-se também que apesar dos corpos de prova submetidos ao PQ1 terem apresentado melhor resultado no ensaio de TRFq, o mesmo não ocorreu para o ensaio de AA.

Os corpos de prova restantes, CP15T8PQ1 e CP20T8PQ1, não apresentaram diferenças estatisticamente significativa entre si. No entanto, os corpos CP20T8PQ1 apresentaram menores dispersões de resultados nos ensaios do que os CP15T8PQ1. A isto, soma-se o fato de que neles há uma maior porcentagem de dregs, o que, conseqüentemente, implica em uma maior quantidade de resíduo co-processado.

Sendo assim, as condições de menor patamar de queima, temperatura abaixo da recomendada para realização dos ensaios e maior porcentagem de dregs determinam os corpos CP20T8PQ1 como os que obtiveram melhor resultado dentro da proposta do trabalho. A temperatura de secagem não foi discutida na determinação pois é a mesma para todos os corpos de prova e em todos os ensaios.

Considerando as mesmas variáveis dos corpos de prova determinados, CP20T8PQ1, foram confeccionados e submetidos aos mesmos ensaios, corpos de prova com a argila da Cerâmica Scopel para fins de confirmação dos bons resultados obtidos com os corpos confeccionados com a argila da Cerâmica Itabatan. Os resultados dos ensaios são mostrados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Confirmação dos resultados dos ensaios físicos do corpo de prova

Ensaio	CP20T8PQ1 (Cerâmica Itabatan)	CP20T8PQ1 (Cerâmica Scopel)
UE (%)	38,0	29,3
TRFs (MPa)	6,3	6,0
CLs (%)	6,5	5,8
PF (%)	16,8	13,2
CLq (%)	2,9	0,9
CLt (%)	8,8	6,3
TRFq (MPa)	7,4	6,7
AA (%)	17,1	15,5
PA (%)	28,5	26,6
MEa (g/cm ³)	1,7	1,7

Apesar da semelhança química e mineralógica das argilas, os corpos de prova apresentaram alguma diferença nos resultados dos ensaios. Isso já era esperado, pois embora semelhantes, as argilas não são iguais e, conseqüentemente, os resultados dos corpos de prova também não o são. Por exemplo, a argila da Cerâmica Itabatan mostrou maior perda ao fogo que a argila da Cerâmica Itabatan e isso se refletiu nos resultados deste ensaio nos corpos de prova, como pôde ser observado. Além da perda ao fogo, resultados de óxidos e elementos químicos também diferiram entre si, mas mesmo assim os resultados obtidos nos corpos de prova CP20T8PQ1 da Cerâmica Scopel satisfizeram os valores limites recomendados mínimos e máximos em cada ensaio para produção de cada um dos materiais cerâmicos vermelhos em estudo.

5.8.1. Avaliação químico-ambiental, mineralógica e térmica dos corpos de prova com melhores resultados

Estas análises foram realizadas para certificar a qualidade do produto resultante do co-processamento de dregs na argila. Para isso, foram realizados ensaios de Solubilização, Difração de Raio X e Análises Térmicas, realizados no Laboratório de Análises Físicas e Químicas, Laboratório de Raios-X e Laboratório de Materiais Cerâmicos dos Departamentos de Engenharia Sanitária e Ambiental, Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, respectivamente.

5.8.1.1. Ensaio de solubilização

A avaliação da estabilidade químico-ambiental dos corpos de prova CP20T8PQ1 das Cerâmicas Itabatan e Scopel foi realizada pelo ensaio de solubilização. Esse ensaio teve como objetivo, quantificar apenas os parâmetros inorgânicos que excederam os limites máximos estabelecidos pela Norma ABNT NBR 1004 na solubilização do dregs. São eles: Fluoreto, Nitrato, Cloreto, Sódio e Sulfato.

No entanto, todos corpos de prova selecionados e os CP0T9PQ1 também foram submetidos a este ensaio, com o intuito de averiguar as concentrações dos referidos parâmetros em corpos que possuem menor porcentagem de dregs e/ou que foram submetidos à maior temperatura ou patamar de queima. Os resultados, comparados com os limites máximos da Norma ABNT NBR 1004 e com a concentração encontrada nos dregs, são mostrados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Concentração dos parâmetros Inorgânicos nos corpos de prova

		Fluoreto (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Cloreto (mg/L)	Sódio (mg/L)	Sulfato (mg/L)
Limite máximo permitido pela Norma ABNT NBR 1004		1,5	10	250	200	250
Concentração no dregs (duplicata)		19	593	1.477	11.677	8.725
Branco de solubilização		< 0,2	ND	1	0,19	< 2
Cerâmica	Corpo de prova					
Itabatan	CP5T9PQ3	3,2 ⁽¹⁾	ND	3,5 ⁽²⁾	9,4 ⁽²⁾	175 ⁽²⁾
	CP5T9PQ1	4,2 ⁽¹⁾	ND	5,5 ⁽²⁾	10,2 ⁽²⁾	240 ⁽²⁾
	CP10T9PQ1	3,9 ⁽¹⁾	ND	8,5 ⁽²⁾	16,4 ⁽²⁾	354 ⁽¹⁾
	CP15T8PQ3	4,1 ⁽¹⁾	ND	25 ⁽²⁾	24,5 ⁽²⁾	467 ⁽¹⁾
	CP15T8PQ1	5,5 ⁽¹⁾	ND	8,5 ⁽²⁾	26,8 ⁽²⁾	450 ⁽¹⁾
	CP20T8PQ3	3,9 ⁽¹⁾	ND	83 ⁽²⁾	26,5 ⁽²⁾	322 ⁽¹⁾
	CP20T8PQ1	4,9 ⁽¹⁾	ND	93 ⁽²⁾	27,5 ⁽²⁾	545 ⁽¹⁾
	CP0T9PQ1	0,5 ⁽²⁾	ND	1,8 ⁽²⁾	2,5 ⁽²⁾	5,0 ⁽²⁾
Scopel	CP20T8PQ1	0,8 ⁽²⁾	ND	92 ⁽²⁾	172,6 ⁽²⁾	598 ⁽¹⁾
	CP0T9PQ1	0,5 ⁽²⁾	ND	1,8 ⁽²⁾	2,40 ⁽²⁾	7,0 ⁽²⁾

ND: Não detectado (valores < 0,01 mg/L)

⁽¹⁾ Valores que excederam o limite máximo permitido pela Norma.

⁽²⁾ Valores que não excederam o limite máximo permitido pela Norma.

Pôde-se observar que para o parâmetro fluoreto, apenas os corpos de prova CP20T8PQ1 da Cerâmica Scopel encontram-se abaixo do limite máximo permitido pela Norma. O nitrato não foi detectado e para o cloreto e sódio, todos corpos encontram-se abaixo do limite. Já para o sulfato, apenas os corpos de prova CP5T9PQ1 e CP5T9PQ3 apresentam valores abaixo. Os corpos CP0T9PQ1 também foram solubilizados e tanto os da Cerâmica Itabatan quanto os da Cerâmica Scopel apresentaram todos quatro parâmetros abaixo do limite máximo da Norma. A Tabela 5.14 mostra a porcentagem dos parâmetros que foram inertizados pelos corpos de prova.

Tabela 5.14 – Porcentagem de inertização dos parâmetros inorgânicos pelos corpos de prova

Cerâmica	Corpos de prova	Fluoreto (%)	Cloreto (%)	Sódio (%)	Sulfato (%)
Itabatan	CP5T9PQ3	83,2	99,8	99,9	98,0
	CP5T9PQ1	77,9	99,6	99,9	97,3
	CP10T9PQ1	79,5	99,4	99,9	95,9
	CP15T8PQ3	78,4	98,3	99,8	94,7
	CP15T8PQ1	71,1	99,4	99,8	94,8
	CP20T8PQ3	79,5	94,4	99,8	96,3
	CP20T8PQ1	74,2	93,7	99,8	93,8
	Scopel	CP20T8PQ1	95,8	93,8	98,5

Nota-se que para o parâmetro fluoreto, a maior porcentagem de inertização foi pelos corpos de prova CP20T8PQ1 da Cerâmica Scopel, seguido pelo CP10T9PQ1. Quanto ao nitrato, não foi possível detectá-lo, o que pode ser atribuído ao fato dele ter sido totalmente inertizado ou ao fato de existir na composição dos corpos de prova que interferem na detecção desse parâmetro. Para o cloreto, a maior porcentagem de inertização foi pelos corpos de prova CP5T9PQ3 seguido pelo empate dos corpos CP10T9PQ1 e CP20T8PQ3. Por fim, o sódio e o sulfato foram melhores inertizados pelos corpos CP5T9PQ1.

5.8.1.2. Difração de Raio X

Essa análise foi realizada nos corpos de prova CP20T8PQ1 da Cerâmica Itabatan e da Cerâmica Scopel, com objetivo foi detectar a presença de fases cristalinas (minerais) que responsáveis pelas propriedades físicas e mecânicas nos corpos de prova para que estes satisfaçam os valores limites mínimos e máximos recomendados por SANTOS (1989) em cada ensaios para cada material cerâmico. A Tabela 5.15 abaixo mostra as fases cristalinas em seus respectivos níveis encontrados no resultado dessa análise.

Tabela 5.15 – Resultado da difração de raio x dos corpos de prova

Corpos de prova	Minerais (fases) presentes	
CP20T8PQ1 (Cerâmica Itabatan)	quartzo	abundante
	albita	baixo
	Presença de materiais amorfos	
CP20T8PQ1 (Cerâmica Scopel)	quartzo	abundante
	albita	médio
	hematita	baixo

Nota-se pela tabela que tanto nos corpos de prova CP20T8PQ1 da Cerâmica Itabatan quanto nos da Cerâmica Scopel foram detectados minerais de quartzo e albita em níveis abundantes e médios, respectivamente. No entanto, a hematita foi detectada somente nos corpos de prova da Cerâmica Scopel. Destas três fases cristalinas detectadas pela DRX, a albita é a que propicia aos corpos de prova propriedades físico-mecânicas que permitem resultados dos ensaios satisfatórios aos valores limites.

O quartzo foi detectado tanto nas argilas *in natura* quanto nos corpos de prova queimados. No entanto, nas argilas trata-se do quartzo α , que quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de fase, para quartzo β , acompanhada de aumento de volume de suas partículas. No entanto essa reação é reversível e quando o material se resfria ele volta para a forma α .

A albita é uma fase cristalina identificada como feldspato que por definição, são silicatos de alumínio ligado a elementos como cálcio, potássio, sódio e eventualmente, bário e césio. O diagrama ternário,

Figura 5.17, mostra as possibilidades de existência de um feldspato com uma fórmula química definida. Neste diagrama percebe-se que os membros finais são representados por ortoclásio (feldspato potássico), albita (feldspato sódico) e anortita (feldspato cálcico) cada um dos quais, como membros puros, ocupam um dos vértices do triângulo. A albita juntamente com o ortoclásio, são de grande importância para a indústria cerâmica por terem temperatura de fusão relativamente baixa e assim sendo empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados. Além disso, são citados por serem reativos e por melhorarem a resistência mecânica, dureza, durabilidade e brilho dos materiais cerâmicos.

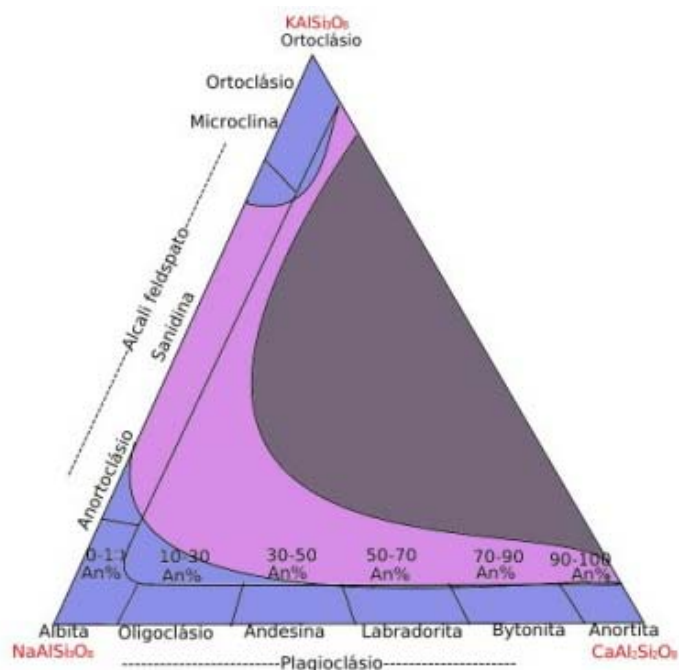


Figura 5.17 - Diagrama ternário

Fonte: ZIMBRES (2007)

Na aresta que une o ortoclásio à albita, tem-se a série dos feldspatos alcalinos, ou alcali-feldspatos. Na aresta entre albita e anortita, temos o grupo dos plagioclásios. Não há condições de cristalização de feldspatos com composição entre anortita e ortoclásio e sendo assim, as possíveis composições neste diagrama estão na faixa assinalada nas duas arestas que unem estes três minerais. As diferentes porcentagens de albita e anortita que formam os minerais do grupo plagioclásios são mostradas Tabela 5.16 e suas respectivas composições minerais, na Tabela 5.17.

Tabela 5.16 – Porcentagem albita/anortita dos minerais do grupo dos plagioclásios

	%NaAlSi ₃ O ₈ (%Ab)	%CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (%An)
Albita (Ab)	100-90	0-10
Oligoclásio	90-70	10-30
Andesina	70-50	30-50
Labradorita	50-30	50-70
Bytownita	30-10	70-90
Anortita (An)	10-0	90-100

Fonte: ZIMBRES (2007)

Tabela 5.17 – Composição mineral dos plagioclásios e feldspatos

	Na ₂ O (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)
Albita	11,2	1,1	20,4	67,4	-
Oligoclásio	9,5	4,2	23,1	63,4	-
Andesina	6,9	8,4	26,6	58,2	-
Labradorita	4,6	12,4	30,0	53,0	-
Bytownita	2,3	16,3	33,4	48,1	-
Anortita	0,6	19,2	35,8	44,4	-
Anortoclásio	4,4	8,7	19,2	67,7	-
Sanidina	12,9	2,8	18,6	65,7	-
Microclina	-	-	18,3	64,8	16,9
Ortoclásio	-	-	18,3	64,8	16,9

Fonte: ZIMBRES (2007)

Observa-se na tabela que a albita possui menor porcentagem de óxidos fundente, Na e Ca, em detrimento dos refratários, Al e Si. Observa-se também que da albita para a anortita, a porcentagem dos óxidos de sódio e de sílica diminuem e dos óxidos de cálcio e de alumínio aumentam. Vale ressaltar que os pares destes óxidos possuem propriedades divergentes entre si, pois enquanto o sódio e o cálcio possuem propriedades fundentes, a sílica e o alumínio,

refratárias. Com relação aos ortoclásios, nota-se que as porcentagens de suas composições mostram-se bastante estáveis para os óxidos de alumínio, silício e potássio, apresentando maior variação somente para os óxidos de sódio e cálcio. Mostram também uma menor porcentagem de óxido de alumínio e superior de óxido de silício em relação aos plagioclásios.

A presença da hematita nos corpos de prova confeccionados com argila da Cerâmica Scopel foi propiciada provavelmente pela maior porcentagem de Fe_2O_3 desta em relação à argila da Cerâmica Itabatan, o que propicia uma coloração mais avermelhada, de maior interesse comercial, e provavelmente redução da propriedade refratária. Por outro lado, VIEIRA *et al.* (2006) relata que os compostos de ferro podem acarretar inconveniente devido a formação de bolhas pela liberação de oxigênio na decomposição do Fe_2O_3 e, a expansão do gás dentro do poro, pode acarretar o aumento de porosidade, reduzindo a resistência mecânica da cerâmica.

5.8.1.3. Análises térmicas

Os gráficos da Figura 5.18 e da Figura 5.19 mostram as curvas de análises térmicas de DTA e TGA para os CP20T8PQ1 confeccionados com a argila da Cerâmica Itabatan e com a Cerâmica Scopel, ambos calcinados até 1150°C . Percebe-se nas curvas de DTA dos dois corpos de prova apresentaram um único pico endotérmico às temperaturas de 689°C e 687°C , respectivamente. Os picos podem ser atribuídos à liberação de vários compostos: água provenientes de materiais orgânicos, água coordenada aos cátions, perda de hidroxilas da caulinita, água de constituição dos argilominerais (quimicamente combinada), combustão dos carbonos orgânicos, compostos sulfurados e decomposição dos carbonatos existentes nas argilas e no dregs. Essas liberações e decomposições podem ser acompanhadas pela perda de massa no gráfico de TGA.

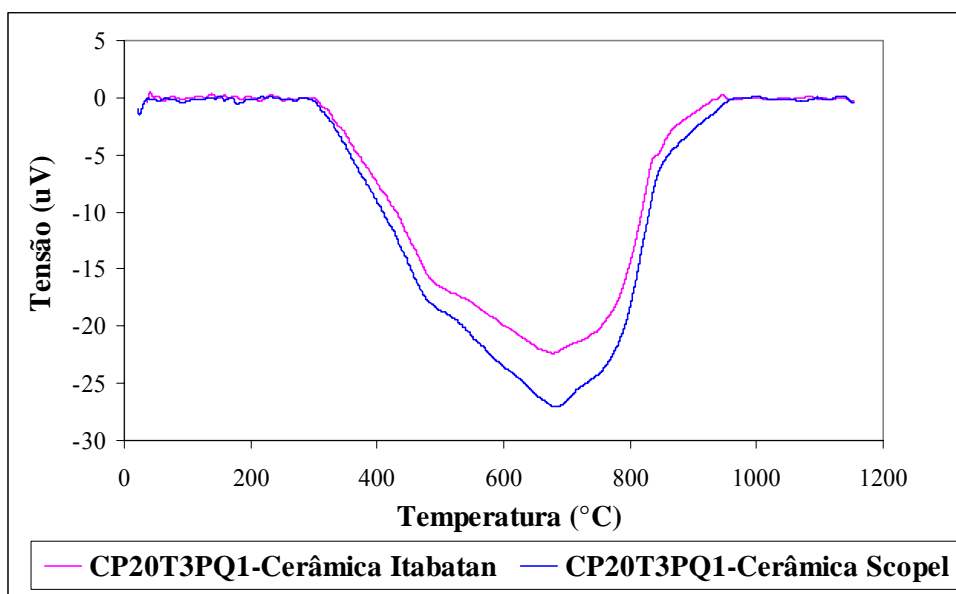


Figura 5.18 – Gráfico de DTA

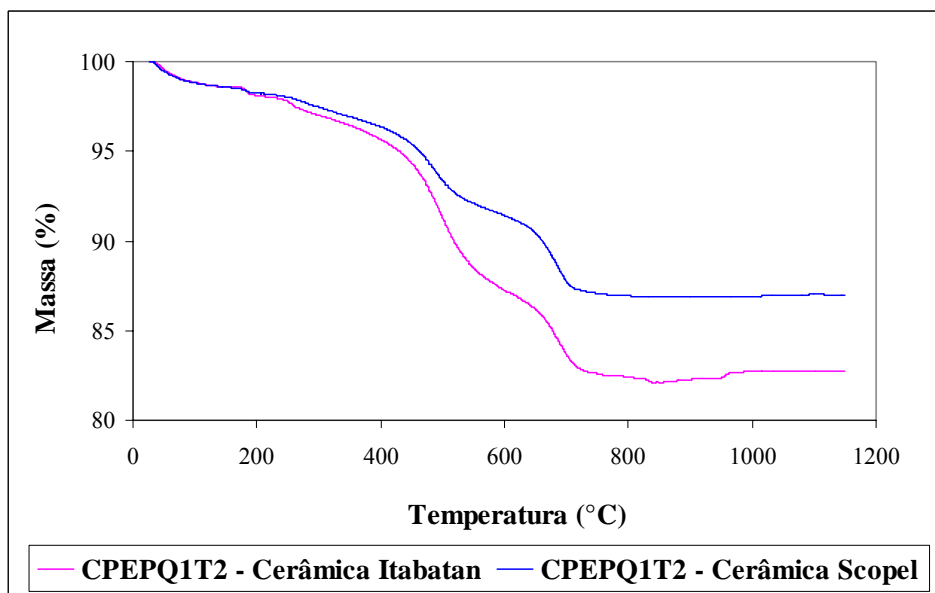


Figura 5.19 – Gráfico de TGA

Apesar de alterado o comportamento de queima das argilas puras, nota-se que a semelhança de comportamento entre as curvas de DTA e TGA dos corpos CP20T8PQ1, justificada pela similaridade das composições químicas e das fases minerais, detectadas nas duas argilas pela FRX e DRX, respectivamente.

5.9. Disposição final dos resíduos gerados durante o trabalho

A amostra de dregs que não foi utilizada no experimento e os corpos de prova crus serão encaminhados ao aterro de resíduos industriais Classe II.

Todos corpos de prova queimados, inteiros e rompidos nos ensaios, serão destinados ao Aterro Sanitário de Belo Horizonte como resíduos comuns.

As argilas excedentes foram cedidas ao SENAI Paulo de Tarso para realização de ensaios tecnológicos com fins de treinamento e capacitação de mão de obra no Curso de Assistente Técnico em Cerâmica Vermelha.

6. CONCLUSÕES

Salvo em alguns casos particulares de porcentagem de dregs, temperatura e patamar de queima, o co-processamento de dregs nas argilas possibilitou incremento nas propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova em praticamente todos os ensaios. Notou-se, por exemplo, diminuição da porosidade, aumento da massa específica aparente, maior formação da camada vítrea e, conseqüente, diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica.

Os corpos CP20T8PQ1 atingiram resultados que satisfizeram os valores limites mínimos e máximos dos principais ensaios físico-mecânico recomendados por SANTOS (1989) para produção de cada material cerâmico específico. Estes corpos foram de encontro ao objetivo do trabalho que era o de obter resultados satisfatórios nos ensaios co-processando a maior porcentagem de resíduo e queimando em menor temperatura e patamar de queima.

O sódio e o cálcio contidos na pirssonita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e na calcita (CaCO_3), ambas detectadas no dregs, podem favorecer a formação de albita ou de outras fases cristalinas do grupo dos plagioclásios que também proporcionam resistência. Além disso, o sódio e o cálcio possuem propriedades fundentes e podem contribuir para baixar a temperatura de sinterização do material cerâmico.

O aparecimento do “coração negro” pode significar que os corpos de prova foram sinterizados antes da oxidação total dos carbonos orgânicos, compostos sulfurados e ferrosos existentes na parte interior dos corpos cerâmicos. A eliminação e/ou minimização deste fenômeno pode requerer um prolongamento do processo de queima dos materiais cerâmicos, permitindo, assim, que todos os compostos a ele atribuído sejam oxidados.

Se os corpos de prova cuja solubilização de fluoreto e/ou sulfato excederam os limites máximos estabelecidos pela Norma fossem resíduos, pertenceriam à Classe II A, não perigosos e não inertes. No entanto, de acordo com SCHWABE (2006) os produtos de co-processamento não são resíduos e sim, produtos de do co-processamento e, dessa forma, essa classificação não é cabível. Ainda de acordo com o mesmo autor, se fosse realizada solubilização em materiais cerâmicos coletados aleatoriamente no mercado, muitos ultrapassariam esses e/ou outros parâmetros estabelecidos por essa Norma ABNT NBR 10004, mesmo que estes não fossem produtos de co-processamento. Nesse caso, atribuir-se-ia o resultado às características químicas e mineralógicas naturais das matérias primas.

Ressalta-se que esses parâmetros excedentes não são metais pesados e nem serão usados em utensílios domésticos que terão contato com alimento. No que tange essa questão, a Portaria n. 27 de 96 da AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA, regulamenta sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica que tenham contato com alimentos, estabelecendo um limite para determinados utensílios de cerâmica em até 4 mg/kg de chumbo e 0,3 mg/kg de cádmio, ambos metais pesados. Logo, se existe tolerância com relação a metais pesados em utensílios domésticos cerâmicos, não há porque restringir o uso de materiais cerâmicos com tais excessos de fluoreto, nitrato, cloreto, sódio e sulfato que além de tudo, no caso de blocos cerâmicos de alvenaria, estarão encapsulados com argamassa de reboco, chapisco, revestimentos de cerâmica, de pedra, tinta etc.

Conclui-se, então, que o co-processamento do dregs em argila para produção dos materiais cerâmicos vermelhos estudado pode ser viável no que se refere aos aspectos técnico-econômicos e ambientais, desde que seja feito controle rigoroso das variáveis envolvidas: porcentagem de dregs, temperatura e ciclo de queima dos materiais. As vantagens do co-processamento de dregs pode ser relacionado tanto para a empresa geradora quanto para a absorvedora do resíduo, tais como economia de energia, combustível e matéria-prima, menores requisitos de áreas destinadas para aterros industriais, menores custos com tratamento e destinação final adequada, além de minimização de riscos de impactos ambientais.

7. RECOMENDAÇÕES

Diante dos resultados obtidos recomenda-se:

Realizar os ensaios em escala real nas indústrias cerâmicas cuja argila foi coletada e avaliar os se os resultados obtidos estão em acordo com as Normas ABNT específicas para cada material cerâmico com fins de construção civil.

Testar e verificar em escala real a conversão da menor temperatura e menor patamar de queima, 850°C e 1h, conseguidos em escala laboratorial em contraponto aos recomendados para realização dos ensaios, 950°C e 3h, com objetivo de verificar se são obtidos bons resultados e se há ganhos significativos em economia de combustíveis e de energia pela indústria cerâmica.

Caso haja presença do “coração negro” e a ele seja atribuído algum baixo desempenho dos materiais nos ensaios, manter um determinado patamar na temperatura de oxidação dos compostos apontados como responsáveis pelo fenômeno.

Desenvolver projeto de pesquisa dando ênfase ao estudo de adição de teores de dregs em argila, ao invés de substituição de parte da matéria prima. Isto poderia viabilizar a utilização de argilas de piores qualidades para a fabricação de cerâmica vermelha, uma vez que ficou comprovado que o dregs proporcionou a melhoria nas propriedades físico-químicas dos materiais estudados.

8. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Portaria n. 27 de 18 de março de 1996. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/27_96.htm>. Acessado em 28/07/2007

ALMEIDA, G. C. P. *Caracterização física e classificação dos solos*. Faculdade de Engenharia, Departamento de Transportes da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2005. Disponível em <<http://www.geotecnia.ufjf.br/MECSOL/APOSTILA2005.pdf>>. Acessado em 15/02/07.

ALVES, W. A.; BALDO, J. B. O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico – Parte II. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998. Disponível em <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v03n12/v3n12_5.pdf>. Acessado em 05/09/2006.

ANTHONY, J. W.; BIDEAUX R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. *Handbook of Mineralogy*. Mineral Data Publishing, Tucson Arizona, USA, by permission of the Mineralogical Society of America, 1990. Disponível em <<http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/pirssonite.pdf>> . Acessado em 01/06/2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA. *Avaliação do setor de celulose e papel. Desempenho do setor em 2004*. Disponível em <<http://www.bracelpa.org.br/economico.asp>>. Acesso em 05/02/2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABC. *Matérias primas naturais*. Disponível em <<http://www.abceram.org.br>>. Acessado em 21/02/2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação*. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *NBR 10005: Lixiviação de resíduos – procedimento*. Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *NBR 10006: Solubilização de resíduos – procedimento*. Rio de Janeiro, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT.. *NBR 10007: Amostragem de resíduos – procedimento*. Rio de Janeiro, 2004d.

AUGUSTO, F. *Cromatografia a gás: curso em diapositivos*. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Disponível em <http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/cagced_2.htm#>. Acessado em 05/08/2006

AXEGÅRD, P. *Minimum-Impact Mills: Issues ans Challenges*. TAPPI Proceedings Minimum Effluent mills Symposium. San Francisco, USA, 1997. *apud* PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BERGAMIN, F. N.; ZINI, C. A.; GONZAGA, J. V.; BORTOLAS, E. Resíduos de fábrica de celulose e papel: lixo ou produto? In: SEMINÁRIO SOBRE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS EM FLORESTAS. Botucatu. Anais. Botucatu: UNESP - Faculdade de Ciências Agrônômicas. 1994. p. 97–120.

BERNADIN, A. M. *Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida*. 2006. 181p. (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em <<http://www2.eng.ufsc.br/teses/d041.pdf>>. Acessado em 10/01/2007.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI J. C. A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica Industrial*. v. 5, n. 3, 2000. Disponível em <www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n03/v5n3_5.pdf>. Acessado em 25/03/2007.

CABRAL, Gustavo da Luz Lima. *Metodologia de produção e emprego de agregados de argila calcinada para pavimentação*. 2005. 358 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes, Ciências em Engenharia de Transportes) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. Disponível em <http://dominiopublico.mec.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=31974>. Acessado em 05/03/2007.

CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H. N. Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade Frente a Agente Lixiviante. Parte 1: Avaliação das Características Físicas. *Cerâmica Industrial*. v. 10, n. 2, 2005.

CAMPOS, G. M. *Estatística Prática para Docentes e Pós Graduandos*. 2001. Disponível em <http://www.forp.usp.br/restauradora/gmc/gmc_livro/gmc_livro.html> .Acessado em 20/03/2007.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. *Brushing up on bleaching techniques*. Bélgica,1999. Disponível em <<http://www.paperloop.com/goldenaccess/>>. *apud* PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

CHOUDENS, C.; LACHENAL D. Perspectives in Pulping and Bleaching Processes at the Crossing Millennium Frontier. *Wat. Sci.Tech*. Oxford-UK, v. 40. p. 11-12, 1999. *apud* PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

COELHO, Hosmanny Mauro Goulart. *Avaliação da influência de camadas de cobertura intermediárias e finais na degradação de resíduos sólidos urbanos e na geração de lixiviados*. 2005. 152 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

COMISSÃO DE POLÍTICA AMBIENTAL DE MINAS GERAIS – COPAM. Deliberação Normativa n. 83 de 11 de maio de 2005. Disponível em <http://www.agendajf.pjf.mg.gov.br/licenciamento/atividades/dn_copam_8305.pdf>. Acessado em 10/11/2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Resíduos sólidos industriais*. 2. ed. São Paulo, 1994.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n. 264 de 26 de Agosto de 1999. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html>>. Acessado em 10/11/2006.

DAMIANI, J. C.; PEREZ, F.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. *Cerâmica Industrial*. v. 6 n. 2, 2001. Disponível em <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v06n02/v6n2_2.pdf>. Acessado em 03/05/2007.

FRANÇA, J. L.; VASCONCELLOS, A. C.; MAGALHÃES, M. H.; BORGES, S. M. *Normas para normalização de publicações técnico-científicas*. 5°. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2001. 211p.

GIFFONI, Patricia de Oliveira. *A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para fabricação de tijolos*. 2004. 80f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C. A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 10, n. 2, p. 128-136, 2005. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v10n2/a06v10n2.pdf>>. Acessado em 08/011/2006.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; COLODETE, J. L. Produção de polpa kraft de eucalipto, com adição de antraquinona. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 4, n. 2, p. 203-214, 1980.

GONÇALVES, M. L. S. S. *Métodos instrumentais para análise de soluções. Análise quantitativa*. 4ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2001. 1050p.

GRACE, T. M.; MALCON, E. W. Pulp and Paper Manufacture – Alkaline Pulping. *Canadian Pulp & Paper Association*. Toronto. Canadá, 1989. *apud* PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GU, Y.; EDWARDS, L. Prediction of metals distribution in mill process, part 3 of 3: NPE management in kraft chemical recovery. *TAPPI J*. v. 3, p. 9–15, 2004.

HOGLUND, O. Environmental Technology in Pulp and Paper Industries. *Kvaerner Pulping AB*. Markaryd, Sweden. May, 1999. *apud* PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

INSTITUTO DE PESQUISAS TÉCNICAS – IPT. *Ensaio de argila visando a utilização em cerâmica vermelha*. São Paulo: IPT, 1985.

INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL – IPPC. *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. Sevilha. Espanha. European Commission. 2000. Disponível em <<http://eippcb.jtc.es>>. apud PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. M. Non-process elements in the kraft cycle. Part I: sources, levels and process effects. *Pulp. Pap. Can.* v. 100, p. 892–896, 1999.

JORDAN, M.; SANCHEZ, M. A.; PADILLA, L.; CE´SPEDES, R.; OSSEC, M.; GONZA´LEZ, B. Kraft mill residues effects on Monterey Pine growth and soil microbial activity. *Journal of Environmental Quality*. v. 31, p. 1004–1009, 2002. Disponível em <<http://jeq.sci-journals.org/cgi/content/abstract/31/3/1004>>. Acessado em 22/05/2007.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662002000200020&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acessado em 04/12/2006.

MJOBORG, J. *Environmental Technology in Pulp and Paper Industries*. (material apresentado no curso promovido pela SIDA-Swedish International Development Cooperation Agency). Markaryd. Sweden. 1999. apud PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

NOLASCO, Adriana Maria. *Utilização de resíduos da indústria de papel na produção de materiais para a construção civil*. 2003. 109p. (Mestrado em Arquitetura, Área de Concentração em Tecnologia do Ambiente Construído) - Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Carlos.

OHLWEILER, O. A. *Química Analítica Quantitativa*. 1. ed. Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1974. 1040p.

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. *Revista Cerâmica*, v. 50, p. 324-330, 2004. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v50n316/a0750316.pdf>>. Acessado em 05/06/2006.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. F. F. Análise do impacto ambiental causado pela utilização de resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. *Revista Cerâmica*, v. 50, p. 185–189, 2004. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v50n315/a0250315.pdf>>. Acessado em 02/02/2006.

OLIVEIRA, M. J. C. *Meio ambiente e mercado*. Disponível em: <<http://www.eca.usp.br/alaic/chile2000/12%20GT%202000Com.%20Organizacional%20e%20RP/MariaJose.doc>>. Acessado em 23/05/2007.

PIOTTO, Zeila Chittolina. *Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso*. 2003. 379p. (Doutorado em Engenharia, Área de concentração em Engenharia Hidráulica e Sanitária) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/teses/tese_zeila_c_piotta.pdf>. Acessado em 22/10/2005.

RODRIGUES, Celina Milane. *Efeito da aplicação de resíduo da indústria de papel e celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do Pinus taeda L.* 2004. 121p. (Mestrado em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo, Departamento de Solos e Eng. Agrícola, Setor de Ciências Agrárias) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/1637/1/Dissertacao_Celina.pdf>. Acessado em 18/01/2006.

SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2º ed., São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1989. v.1, 408p.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *Revista Cerâmica*. v. 48, n. 307, p. 115–120, 2002. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n307/13826.pdf>>. Acessado em 05/03/2006.

SCHWABE, Wilfrid Keller. *Operações e processos III*. Disciplina do Programa de Pós Graduação a nível de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2006. Notas de aula.

SCHENINI, Pedro Carlos. *Avaliação dos padrões de competitividade à luz do desenvolvimento sustentável: o caso da indústria Trombini Papel e Embalagens S/A em Santa Catarina – Brasil*. 1999. 240p. (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em <<http://teses.eps.ufsc.br/defesa/pdf/2889.pdf>>. Acessado em 02/03/2006.

SILVA JÚNIOR, Francides Gomes da. *Conversão do processo kraft em soda – DDA (sal disódico de 1,4-dihidro-9-10-dihidroxiantraceno) para madeira de eucalipto*. 1994. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

SILVA, Maristela Lopes da. *Avaliação da Solidificação/Estabilização em Cimento de Cinzas de Incineradores*. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5º ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002. 836p.

SOARES, S. R.; CASTILHOS, A. B.; MARTINS, A.; BREITENBACH, F. E.; PEREIRA, S. W.; BALDO, W. S. Análise do Ciclo de Vida de Produtos (revestimento, blocos e telhas) do Setor Cerâmico da Indústria de Construção Civil. RELATÓRIO PARCIAL II/IV: *Indústria Cerâmica e o Meio Ambiente*. Florianópolis, 2002. 98p. Disponível em <<http://habitare.infohab.org.br/relatorios/12/relatorio2.pdf>>. Acessado em 10/01/2006.

VIEIRA, C. M. F.; ANDRADE, P. M.; MACIEL, G. S.; VERNILLI Jr, F.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic. *Materials Science and Engineering*, v. 427, Issues. 1-2, p. 142-147, 2006. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science>>. Acessado em 07/06/2006.

VIEIRA, C. M. F.; TEIXEIRA, S. S.; TOLEDO R.; SOUZA S. D. C.; MONTEIRO, S. N. Porcelana Elétrica com Resíduo da Serragem de Rocha Ornamental, Parte 1: Evolução Microestrutural, Propriedades Físicas e Mecânicas. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 427-434, 2006. Disponível em <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10797>>. Acessado em 22/06/2007.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G.V.; MARCHETTO, O. *Análises Térmicas*. Apostila do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica. Disciplina: Caracterização de materiais III. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Disponível em <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acessado em 08/07/2006.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 6 n. 2, p. 40 - 45, 2001. Disponível em <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v06n02/v6n2_5.pdf>. Acessado em 05/09/2006.

ZIMBRES, E. *Série dos Feldspatos*. Disponível em <<http://dicionario.pro.br/dicionario/index.php?title=Feldspato>>. Acessado em 20/06/2007.