

# **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE**

## **CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS USADAS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA E ESTUDO DAS ALTERAÇÕES NAS SUAS PROPRIEDADES PELA ADIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS**

*Silvio Rainho Teixeira*

Tese apresentada ao Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", campus de Presidente Prudente, como requisito parcial do concurso público de títulos e provas para obtenção do título de Livre-Docente na disciplina Física.

**PRESIDENTE PRUDENTE**

**2006**

A minha mãe, Melina, a minha querida esposa, Maria Rita,  
e aos meus filhos, Marcelo e Marco Túlio.

## AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grato a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos professores do departamento que, relevando diferenças que surgem ao longo desse árduo trabalho que é a carreira acadêmica, foram éticos e fiéis companheiros. Gostaria, no entanto, de destacar a colaboração dos professores Marcus Augusto de Lima Nobre, Marli Cardoso Ferreira, Celso Xavier Cardoso e Algel Fidel Vilche Peña que colaboraram para que eu pudesse me dedicar tempo integral ao trabalho, durante um trimestre. Ao meu companheiro de sala, professor Angel, pela amizade e pelas infindáveis conversas e discussões sempre enriquecedoras. As nossas colaboradoras de sempre Juvanir Ruys de Mello e Maria Aparecida Carnelossi e Silva. Ao amigo Homero Marques Gomes e a professora Maria Lourdes Corradi Silva pelo incentivo e apoio. Agradeço, também, aos professores da UNESP, Campus de Prudente, Ana Maria Osório Araya Balan e Aldo Eloizo Job, da UNESP, campus de Bauru, Dayse Iara dos Santos e Elisabeth Aparecida Andrello Rubo e, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Reginaldo Muccilo, pela colaboração com algumas medidas apresentadas neste trabalho. A ajuda de todas estas pessoas foi de inestimável valor para o autor desta tese.

Parte importante deste trabalho foi desenvolvida com dedicação pelos meus queridos orientandos: Sara Alves de Souza, Constâncio Alberto Issas Moura, Nair Rodrigues de Souza, Mariana Pelissari Monteiro Aguiar Baroni, Felipe da Cruz Dias, Priscila Aléssio, Francine Bettio Costa, Néryla Vayne Justino Alves, Antônio Wellington Lima de Sá e Agda Eunice de Souza. Um reconhecimento especial ao Gleyson Tadeu de Almeida Santos pelo tempo que ele dedicou ao trabalho e a ajuda prestada aos outros alunos.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Fundação para o Desenvolvimento da UNESP – FUNDUNESP e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelos auxílios e bolsas concedidas.

Aos amigos da Faculdade de Ciência e Tecnologia que me incentivaram desde meu ingresso, em 1982, nesta unidade da UNESP.

Aos alunos do Curso de Licenciatura em Física que sempre foram um estímulo para minhas atividades como docente e pesquisador.

## RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados de caracterização das principais argilas usadas pela indústria cerâmica vermelha regional e, também, de alguns resíduos sólidos produzidos na região de Presidente Prudente - SP. Os resultados da incorporação destes resíduos em massas cerâmicas são avaliados através do estudo de suas propriedades tecnológicas. Para a caracterização dos materiais foram utilizadas as seguintes técnicas: análise textural (concentração das frações areia, silte e argila), difratometria de raios X e análise térmica. As propriedades tecnológicas de corpos de prova cerâmicos foram avaliadas através dos seguintes parâmetros: retração linear (RL), perda de massa ao fogo (PF), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e resistência mecânica à flexão (RMF). Corpos de prova, com diferentes concentrações de resíduos, foram prensados (prensa uniaxial manual) e queimados em temperaturas que variaram de 800 a 1200 °C, usando um forno tipo mufla com controle de temperatura. As argilas sedimentares foram coletadas nas margens do rio Paraná e em áreas de várzea, próximas as cerâmicas. As amostras estudadas, coletadas nos depósitos das cerâmicas, são usadas para produção de tijolos maciços, blocos furados e telhas. Quatro tipos diferentes de resíduos foram estudados: (1) lodo de estação de tratamento de água ETA, (2) torta de filtro de indústria de re-refino de óleo lubrificante, (3) pó de vidro (soda-cal) de garrafa tipo "long neck" descartável, e (4) cinza de bagaço de cana. Estes resíduos foram incorporados em massas cerâmicas coletadas nas indústrias. Os dados mostram que as argilas da região são de natureza cauliniticas e apresentam alta plasticidade, com concentrações variadas de silte e areia fina. É comum a presença de óxidos e/ou hidróxidos de ferro que definem a cor dos produtos da indústria cerâmica vermelha. Além da caulinita, as argilas têm em sua composição mica, gibsita, esmectitas e minerais não-plásticos (óxidos de Ti e Fe, quartzo etc.). Também foram encontradas argilas que não possuem ferro em sua composição mineralógica, resultando em peças queimadas de cor clara (creme ou amarelada), nas regiões de Teodoro Sampaio e Martinópolis. Estas argilas podem ser usadas para produção de material de maior valor agregado.

A composição mineralógica e os ensaios tecnológicos mostram que algumas destas matérias-prima têm potencial para produção de placas cerâmicas

e de material refratário. Os resultados das incorporações de resíduos mostram que a temperatura de queima e o tipo de massa cerâmica, usada como matriz, irão determinar a quantidade máxima de resíduo a ser incorporado. (1) O lodo de ETA apresenta alta concentração de argila, que lhe confere alta plasticidade, fazendo com que ele possa ser considerado uma formulação de massa argilosa natural, de composição parecida com as das argilas usadas nas cerâmicas. As concentrações das frações silte, areia e argila, variam de acordo com a época em que o lodo é produzido na ETA. Portanto, a sua incorporação irá alterar de forma diferente as propriedades dos corpos cerâmicos devido à sua composição variável. Os resultados mostram que o lodo de ETA pode ser incorporado em massa cerâmica usada para produzir tijolos. A incorporação dos lodos, em geral, piora as propriedades físicas e tecnológicas do material cerâmico. (2) A torta de filtro *in natura* (T1) apresenta alta concentração de óleo que prejudica as propriedades finais das peças cerâmicas devido à produção de poros. Parte deste óleo, já refinado, pode ser extraído quimicamente e comercializado. A torta (T2), com parte do óleo extraído quimicamente, melhora as propriedades tecnológicas do material cerâmico. As duas tortas podem ser incorporadas em massas cerâmicas em quantidades que devem ser avaliadas de acordo com a massa usada como matriz. (3) O vidro de vasilhame apresentou os melhores resultados, quando incorporado à massa cerâmica. Os resultados mostram que a incorporação do pó de vidro tende a melhorar todas as propriedades tecnológicas da matriz cerâmica, para temperaturas de queima maiores que 1000 °C. Portanto, pó de vidro pode ser usado para melhorar as propriedades tecnológicas de argilas fracas. (4) A cinza de bagaço tem alta concentração de sílica cristalina e prejudica a maioria das propriedades cerâmicas do material sinterizado. Este material não-plástico pode ser misturado com argila forte (com alta concentração de argila) em substituição à argila fraca, para obtenção da massa cerâmica adequada. Embora ela seja um material não-plástico, em temperaturas maiores que 1000 °C, há indicações de formação de fase líquida.

## ABSTRACT

In this work are presented the characterization results of the most important clays used by the regional red ceramic industry and also of some solid residues produced in the Presidente Prudente - SP region. The incorporation results of these residues in ceramic mass are evaluated studying their technological properties. For the materials characterizations were applied the following techniques: texture analysis (concentration of the sand, silt and clay fractions), X ray diffractometry and thermal analysis. The technological properties of ceramical probes were evaluated by the following technical parameters: linear shrinkage (RL), firing loss of mass (PF), apparent density (MEA), apparent porosity (PA), water absorption (AA) and flexural rupture strength (MRF). Probes, with different residues concentrations, were pressed (manual uniaxes) and fired in temperatures ranging from 800 to 1200 °C, by using one electrical kiln with temperature control. Sedimentary clays were collected on the floodplains of Paraná river and nearby the ceramic industries. The studied samples were collected in the industries deposits and they are used to produce massive bricks, holed bricks and roof tiles. Four different residues types were studied: (1) sludge from city water treatment plant (ETA), (2) filter tart from re-refine lubricant oil, (3) glass powder from one-way bottles and (4) sugar cane bagasse ash. These residues were incorporated in ceramic mass collected in the industries. The data show that these clays are kaolinitic and have high plasticity with assorted silt and sand concentrations. Iron oxides and hydroxides that colored the red ceramic are common in the clays composition. Besides kaolinite the clays have in their composition mica, gibbsite, smectite, and non-plastic minerals (Ti and Fe oxides, quartz, etc.). Also, clays without iron in their mineralogical composition were found in the Teodoro Sampaio and Martinópolis regions. These clays after burning produce light color ceramic peaces (cream and light brown) and can be used to produce material of higher prices than red ceramic. The mineralogical composition and the technological tests show that some of these raw materials have potential to produce ceramic tiles and refractory material. The results of residues incorporation in ceramic mass show that the firing temperature and the mass type will determine the maximal amount of that can be incorporated. (1) Sludge from ETA has high clay concentration that confers it high plasticity. This residue can be considered as a natural clayed mass with

composition comparable to that of natural ceramic clays. The sand, silt and clay concentrations change according to the period when the ETA sludge is produced. Then, due to the changes in their composition the residue-clay interaction will be different to each mass ceramic. The results show that ETA sludge can be incorporated in ceramic mass used to produce bricks. It was observed that, in general, the sludge makes the technological properties of ceramic materials worse.

(2) Filter tart *in natura* (T1) has high concentration of oil that will form pores, which damage the properties of the ceramic peaces. Part of this re-refined oil can be chemically removed and traded. After removed it was observed that filter tart (T2) improve the technological properties of the ceramic material. Both tarts can be incorporated in ceramic masses and the volume to be incorporated depends on the mass used as matrix.

(3) The glass addition generally improves all the technological properties of the ceramic matrix fired in temperatures higher than 1000 °C due to the liquid phase fomation. Then, glass powder can be used to improve the weak clays properties.

(4) The studied sugar cane bagasse ash has high concentration of crystalline silica and damage most of the ceramical properties of the sintered material. This non-plastic material can be mixed together with strong clays (clayed material) to obtain the desired ceramic masses. Although, this ash is a non-plastic material there are indications of liquid phase formation in temperatures higher than 1000 °C.

## SUMÁRIO

Resumo	
Abstract	
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Introdução	5
2.2 Argilas da Região de Presidente Prudente	7
2.3 Lodo de ETA	10
2.4 Torta de Filtro de Indústria de Re-refino de Óleo Lubrificante	13
2.5 Pó de Vidro de Vasilhame	16
2.6 Cinza de Bagaço de Cana	20
2.7 Materiais Cerâmicos: Cerâmica Vermelha	23
2.8 Propriedades e Características dos Materiais Cerâmicos	29
2.8.1 Composição Granulométrica: Diagrama de Winkler	30
2.8.2 O Teor de Umidade	32
2.8.3 A Plasticidade	32
2.8.4 A Temperatura de Queima: Curva de Gresificação	33
2.9 Considerações Finais	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Materiais	36
3.1.1 Argilas	36
3.1.2 Lodo de ETA	37
3.1.3 Torta de Filtro de Indústria de Re-refino de Óleo Lubrificante	39
3.1.4 Pó de Vidro	40
3.1.5 Cinza de Bagaço de Cana	40
3.2 Métodos de Caracterização	41
3.2.1 Análise Textural	41
3.2.2 Difractometria de Raios X	41
3.2.3 Análise Térmica	43
3.2.4 Análise Química	43
3.3 Ensaios Tecnológicos	44

3.3.1	Retração Linear	44
3.3.2	Perda de Massa	44
3.3.3	Resistência Mecânica à Flexão	45
3.3.4	Massa Específica Aparente	45
3.3.5	Absorção de Água	48
3.3.6	Porosidade Aparente	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização das Argilas e Massas Cerâmicas	49
4.1.1	Panorama	49
4.1.2	Presidente Epitácio	54
4.1.3	Teodoro Sampaio	59
4.1.4	Indiana e Martinópolis	63
4.1.5	Ensaio Tecnológicos	68
4.1.6	Conclusões	68
4.2	Caracterização dos Resíduos	70
4.2.1	Lodo de ETA	70
4.2.2	Torta de Filtro	76
4.2.3	Pó de Vidro	80
4.2.4	Cinza de Bagaço de Cana	80
4.2.5	Conclusões	82
4.3	Resultados da Incorporação de Resíduos	83
4.3.1	Argila: Com lodo de ETA-Fe e ETA-Al	84
4.3.2	Argila: Com lodo de ETA-Pol	92
4.3.3	Argila: Com Torta de Filtro	99
4.3.4	Argila: Com Pó de Vidro	103
4.3.5	Argila: Com Cinza de Bagaço de Cana	114
5.	CONCLUSÕES FINAIS	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
	ANEXO	

## 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho são apresentados os resultados de caracterização das principais argilas usadas pela indústria cerâmica vermelha regional e, também, de alguns resíduos sólidos específicos produzidos na região. São apresentados os resultados da incorporação destes resíduos nas massas cerâmicas através do estudo de suas propriedades tecnológicas.

A 10<sup>a</sup> Região Administrativa do Estado de São Paulo, com sede em Presidente Prudente está localizada no sudoeste do Estado de São Paulo, entre os rios Paranapanema e Paraná, fazendo divisas com os Estados do Paraná e Mato Grosso do Sul, respectivamente. A grande distância de nossa região aos grandes centros científicos-culturais e o predomínio da atividade pecuária extensiva foram fatores que contribuíram para nos colocar como a segunda região mais pobre do estado de São Paulo. As poucas indústrias que existem estão ligadas ao setor agropecuário, tais como, sementes, suplemento mineral, sucos de frutas, curtumes e frigoríficos, e a produção de material usado pela construção civil. Este último, denominado setor cerâmico-oleiro, se estende desde Panorama até Rosana no Pontal do Paranapanema, abrangendo atualmente mais de noventa (90) empresas. Os principais produtos das cerâmicas da região são: tijolos furados, tijolos maciços, telhas e lajotas para lajes. Os objetivos do presente trabalho visam colaborar no desenvolvimento deste setor.

O Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo, **SEBRAE – SP**, com escritório Regional de Presidente Prudente, iniciou em 2005 o projeto “Mais Competitividade para as empresas Ceramistas da Região de Presidente Prudente” com o objetivo de promover o desenvolvimento social e econômico local. Com este objetivo foi iniciado um trabalho para constituição do Arranjo Produtivo Local – APL de Cerâmica Vermelha, com o objetivo de melhorar a competitividade das empresas cerâmicas da região. Os Arranjos Produtivos Locais (APL) são aglomerados de empresas, num mesmo território, com especialização produtiva e vínculos de articulação, cooperação e aprendizagem. A estruturação do APL visa apoiar principalmente as micro e pequenas empresas. Esse é um trabalho de parceria que envolve o SEBRAE, as empresas, prefeituras, associações comerciais e de ceramistas, além de outras entidades e instituições. Dentro desta linha de trabalho a participação da UNESP/Presidente Prudente está

incluída na etapa que visa estruturar e implantar ações que viabilizem o aumento da produtividade, a melhoria do produto e, se possível, o desenvolvimento de novos produtos. Desde 1993 têm sido estudadas, na UNESP/FCT, as argilas usadas pelas cerâmicas da região. Os dados e resultados obtidos durante esse período serão apresentados aqui e servirão de material de partida para uma discussão com os ceramistas sobre as possibilidades de melhoria na situação atual e desenvolvimento de novos materiais, dentro da proposta que sairá das reuniões deles, sob coordenação do SEBRAE.

A caracterização e conhecimento das propriedades das argilas usadas pela indústria cerâmica são fundamentais para determinar sua melhor utilização. Uma das possibilidades de melhoria das propriedades dos produtos cerâmicos consiste na incorporação de resíduos sólidos à massa cerâmica. O reaproveitamento de resíduos é uma forma de retardar sua disposição final em depósitos. Ele pode ocorrer de diferentes formas, dependendo do tipo de resíduo utilizado. Uma delas é a incorporação em matérias-primas para substituição de algum componente do produto, como por exemplo, na indústria de cimento, onde o resíduo desempenha o papel de algum dos seus constituintes naturais. Basicamente três critérios devem ser satisfeitos para tornar viável a incorporação: ambiental, técnico e econômico. Do ponto de vista ambiental, o processo de incorporação e os produtos incorporados não podem ser tão ou mais poluidores que o resíduo original. Do ponto de vista técnico, o processo de incorporação e as propriedades do produto incorporado não devem ser prejudicados além de um valor tolerável. Do ponto de vista econômico, o custo da incorporação não deve comprometer a comercialização dos produtos incorporados (**Godinho et al., 2004**).

Toda e qualquer atividade humana resulta na produção de resíduos cujo volume e tipo está diretamente relacionado com a concentração populacional, o desenvolvimento e as atividades econômicas da região. Serão estudados, tendo em vista o volume anual produzido e as características destes materiais, quatro resíduos produzidos na região de Presidente Prudente: a) lodo de Estação de Tratamento de água - ETA, b) torta de filtro de usina de re-refino de óleo lubrificante, c) pó de vidro de vasilhame e d) cinza de bagaço de cana.

A matéria prima utilizada pela indústria cerâmica vermelha, geralmente rica em argilas recentes, está localizada nas margens de rios, lagos ou várzeas. Este material sedimentar é retirado do solo, arrastado e depositado nesses locais, pela

água da chuva. Portanto, a sua composição mineralógica está relacionada com os solos próximos dos depósitos, para lagos e várzeas, ou aos solos da região, no caso de rios que percorrem grandes distâncias como o rio Paraná.

Neste trabalho serão apresentados os resultados de estudos de algumas argilas usadas pelas cerâmicas, antes da construção da usina de Porto Primavera (UH Sérgio Motta), que alagou as reservas nas margens do rio Paraná; de algumas argilas de várzeas da região e das argilas usadas atualmente, que são coletadas de depósitos financiados pela CESP, antes do fechamento das comportas da usina. Estas argilas dos depósitos são constituídas de misturas de diferentes “barros”, coletados em vários pontos nas margens do rio. Um destaque será dado para as usadas pela indústria cerâmica de Presidente Epitácio. Isto ocorre devido a sua proximidade e por ser o único local que produz telhas.

Com o crescente número de problemas de contaminação ambiental tem ocorrido maior fiscalização e a cobrança de métodos de controle de materiais poluentes, em nível mundial e nacional. Com relação ao aproveitamento de resíduos, o governo brasileiro lançou em 1999 o Programa Brasileiro de Reciclagem. O desenvolvimento de técnicas de reciclagem que produzam materiais com qualidade e protejam o meio ambiente é tarefa complexa e envolve diferentes áreas das ciências. Vários são os grupos de pesquisa constituídos por equipes multidisciplinares que se dedicam ao desenvolvimento de métodos de aproveitamento de resíduos. Como exemplo, podemos citar alguns deles: POLI/PCC e LMPSol (Universidade de São Paulo), LaMat (Universidade Federal de Santa Catarina), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CCT/LAMAV (Universidade Estadual do Norte Fluminense). Além da necessidade de se resolver o problema ambiental, alguns resíduos se tornaram matéria-prima com valor comercial, pois podem substituir em parte, ou totalmente, alguns minerais aumentando o tempo de vida das reservas existentes, além de diminuir a poluição ambiental. Um trabalho atual que mostra as perspectivas e a viabilidade econômica da reciclagem, dentre outras contribuições ao assunto, é o livro publicado por **Calderoni (2003)**.

Um número crescente de trabalhos sobre a incorporação de resíduos sólidos em massas cerâmicas tem sido publicado em revistas científicas e apresentado em congressos da área ambiental ([www.abes-dn.org.br](http://www.abes-dn.org.br)) bem como

na área de materiais: Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC e Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT.

A gestão dos resíduos sólidos é uma das questões de maior relevância na agenda ambiental da maioria dos países. Existe uma preocupação mundial com determinadas regiões do planeta onde os problemas ambientais vem se agravando em conseqüência do acelerado processo de industrialização, em função da diversificação do parque industrial e a geração de ampla gama de resíduos. Estes são proporcionais ao crescimento demográfico.

O presente trabalho teve início em 1993 com uma pesquisa sobre as argilas de solos da região e, no ano seguinte, das argilas usadas pela indústria cerâmica de Panorama-SP. De agosto de 1995 a janeiro de 1997, durante o pós-doutorado em mineralogia de argilas na Texas A & M University, foram realizados estudos básicos sobre argilas e suas relações com o meio ambiente, sob supervisão do Dr. Joe Boris Dixon e George Norman White. Em 1998 foi iniciado um estudo de argilas usadas pelas indústrias cerâmicas de várias cidades da região. Em 1999, foram iniciados os trabalhos sobre incorporação de resíduos (lodo de ETA e lodo de Estação de Tratamento de Esgoto - ETE) em massas cerâmicas. Atualmente, participam dos projetos vários estudantes de iniciação científica, dos quais três já colaboram nos projetos há mais de três anos. No momento estão sendo desenvolvidos quatro trabalhos de pesquisa envolvendo argilas e resíduos. Boa parte dos dados aqui utilizados foi obtida nestes trabalhos de orientação de iniciação científica, sob coordenação do autor desta tese, e através de trabalhos de colaboração com colegas da área de pedologia da UNESP/FCT.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Introdução

Na década de 90, **Hellmeister Jr. e Cabral Jr. (1999)**, avaliaram o volume e a qualidade das argilas em algumas áreas selecionadas no município de Rosana, situado no extremo do Pontal do Paranapanema, sudoeste do Estado de São Paulo. Segundo este trabalho, somente nas três áreas estudadas, foi dimensionada uma reserva de quatro milhões de metros cúbicos de argila. Segundo os autores, este volume é suficiente para a demanda de matéria prima de um núcleo cerâmico constituído por 10 indústrias de porte médio, com uma produção média unitária de 600.000 peças por mês, por cerca de 20 anos. Apesar do alagamento de muitas destas reservas de argilas avaliadas, este importante trabalho também mostra a possibilidade de existência de outras áreas e a possibilidade de uma reserva muito maior do que a que foi dimensionada.

As indústrias cerâmicas existentes na região de Presidente Prudente, sede regional, se concentram, principalmente, nos municípios de Teodoro Sampaio e Presidente Epitácio, na parte inferior do reservatório da UH de Porto Primavera, e em Panorama, Paulicéia e Ouro Verde, na parte superior do reservatório. A maioria das indústrias cerâmicas (mais de 70 unidades) está localizada nestes três últimos municípios cuja economia é sustentada pelo setor cerâmico-oleiro.

As propriedades físicas e químicas de qualquer material são controladas principalmente pelos seus constituintes. No caso de minerais usados pela indústria cerâmica, a fração mais fina (argila) tem participação de destaque. A identificação, caracterização e o conhecimento das propriedades dos diferentes minerais ajudam na avaliação do comportamento do material durante a preparação (conformação, secagem e sinterização) e na obtenção das propriedades finais dos produtos cerâmicos (**Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2002**).

A cerâmica vermelha é uma alternativa muito promissora para a incorporação de resíduos devido à disseminação de olarias e cerâmicas em todas as regiões do país e devido às baixas exigências para os parâmetros limites nas especificações técnicas, principalmente para a produção de tijolos maciços. Além disso, a cerâmica vermelha utiliza uma variedade grande de matérias-primas, tem grande tolerância com relação à composição das argilas e o processo de

produção pode ser rudimentar sem muito controle. As exigências de qualidade e das propriedades finais destes produtos permitem a incorporação de resíduos em quantidades controladas. A incorporação de resíduos na massa cerâmica tem vários objetivos: reduzir a poluição, aproveitá-lo como matéria prima, prolongar a vida útil dos depósitos de minerais, procurar uma melhoria na qualidade e no custo-benefício do produto final.

Um número crescente de trabalhos sobre a incorporação de resíduos sólidos em massas cerâmicas, ou outras matérias-primas, tem sido publicado em revistas científicas e apresentado em congressos da área ambiental bem como em outros na área de materiais. A incorporação de resíduos em massas cerâmicas tem sido matéria de estudo por muitos pesquisadores no Brasil (**Rosa et al, 1999; Quintana et al 1999; Florêncio e Marques, 2000; Dias et al, 2001; Teixeira et al, 2002a, 2002b, 2002c; Basegio et al, 2001; Prudêncio Junior et al, 2003; Bertuol et al, 2004; Mello et al, 2004; Vieira et al, 2004; Giffoni e Lange, 2005; Pinatti et al, 2006**) e no exterior (**Tyrrell and Goode, 1972; Leshina and Pivnev, 2002; Weng et al, 2003, Lemeshev et al, 2004, Merino et al, 2005**). Esses são alguns exemplos de artigos sobre o assunto. Hoje, qualquer levantamento bibliográfico sobre aproveitamento de resíduos, em materiais usados pela construção civil, irá encontrar centenas de trabalhos.

A prevenção à poluição e a minimização de resíduos são estratégias que visam melhorar a qualidade ambiental e minimizar custos com tratamento e disposição de resíduos. **Santos, Lopes e Schalch (2003)** desenvolveram trabalho onde são apresentados os conceitos e definições essenciais ao entendimento e a proposição de uma sistemática para a inserção de estratégias de prevenção e minimização no gerenciamento de resíduos sólidos industriais no Brasil. Dentre os pontos fundamentais que devem ser considerados para a consolidação de práticas de gerenciamento preventivas é destacada a importância da cooperação entre os meios acadêmico e industrial para a geração e a disseminação do conhecimento, como forma de superar barreiras e viabilizar formas de gerenciamento ambiental compatíveis com os níveis industriais, de geração de resíduos e de consumo do Brasil. Dentro do contexto do trabalho, é de grande importância a cooperação entre a comunidade científica e tecnológica para elaboração de estudos condizentes com a realidade e com a necessidade das indústrias locais.

Dentro da hierarquia para a gestão e gerenciamento de resíduos, apresentada no trabalho acima, a reciclagem é uma das etapas. Além de reduzir as áreas ocupadas pelos depósitos destes resíduos e minimizar os impactos ambientais, o processo de incorporação aumenta a vida útil das reservas naturais de argilas e pode melhorar algumas propriedades dos materiais cerâmicos.

## **2.2 Argilas da Região de Presidente Prudente**

Grande parte das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica é natural, encontrando-se em depósitos espalhados na crosta terrestre. A argila é um material natural, de textura terrosa, de granulometria fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, pirita, óxidos de ferro etc.), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica, retração linear de secagem, compactação, tixotropia (viscosidade diminui com a agitação) e viscosidade de suspensões aquosas, que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são: caulinita, micas, vermiculitas e esmectitas (montmorilonita) **(Gomes, 1988; Souza Santos, 1989; Dixon and Weed, 1989; Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2004)**.

As aplicações de argilominerais estão intimamente relacionadas às suas composições e estruturas que definem suas aplicações industrial e ambiental. De forma geral, elas são constituídas de: O, H, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K e Na. Os grupos de argilominerais, as espécies mineralógicas e as respectivas composições químicas apresentam variações em propriedades causadas pelas substituições isomórficas e cátions trocáveis. Duas argilas podem, portanto, diferir amplamente quer pela composição mineralógica qualitativa e quantitativa, quer pelas demais propriedades químicas, físicas, mecânicas e tecnológicas. Caracterizar uma argila, especialmente visando seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, que requer o emprego de diferentes técnicas analíticas **(Souza Santos, 1989; Dixon and Weed, 1989; Dixon and Schulze, 2002)**.

O que diferencia estes argilominerais 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. Essas diferenças características dos diferentes grupos é que ajudarão definir a melhor aplicação tecnológica do material e a entender seu comportamento durante a sinterização.

A região oeste do estado de São Paulo situa-se sobre a bacia sedimentar do Rio Paraná, com solos derivados predominantemente do arenito Bauru. A formação Bauru, de idade do cretáceo superior, é constituída principalmente de arenitos feldspáticos de granulação fina e muito fina, apresentando composição mineralógica predominante de quartzo, apresentando ainda minerais de argila (predominando a caulinita), mica e feldspato **(Moniz e Carvalho, 1973; Carvalho et al, 1993)**. Os depósitos de argila presentes ao longo dos rios são lenticulares, ocorrendo adjacentes aos diques marginais ou em outros baixios de planície, sendo geralmente silto-arenosos. Os materiais ao longo dos rios como o Paraná e Paranapanema, via de regra, têm sua aplicação restrita na cerâmica vermelha apresentando raramente cor de queima clara. A composição mineralógica das argilas de várzea é dominada pelo grupo das caulinitas podendo em algumas situações, estar associada com gibbsita, esmectitas, illita e minerais não-argilosos como quartzo e feldspato **(Motta et al, 1993)**.

Argilas coletadas na várzea do rio Paraná, antes do alagamento, apresentaram composição mineralógica predominantemente caulinitica, com presença de quartzo fino, mica e em alguns casos com esmectita (em geral montmorilonita), gibbsita e óxidos de ferro e de titânio **(Almeida et al, 1994; Teixeira et al, 1996 e 2001)**. Argilas de várzea de outros locais na região também apresentaram composição mineralógica parecidas e, em alguns casos como argilas de Indiana e de Teodoro Sampaio, o material cerâmico apresenta cor clara após a queima **(Teixeira et al, 2001; 2004; Souza et al, 2005)** indicando um potencial para produção de material de maior valor agregado, em relação ao que é produzido atualmente.

No início da década de noventa o Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT fez uma classificação das argilas nas margens do rio Paraná, em relação ao uso oleiro-cerâmico. Os resultados foram apresentados no Estudo de Impacto Ambiental – EIA da Usina de Porto Primavera **(CESP, 1994)**. Foram feitas tipificação, classificação baseada em propriedades tátil-visuais, e análises

laboratoriais das argilas das planícies de inundação e dos terraços intermediários, fora da área de inundação. As argilas analisadas foram definidas e caracterizadas em cinco tipos: (1) Argila de alta Plasticidade (argila forte ou gorda), (2) Argila de Alta Plasticidade com Contaminações Siltosas (apresenta alto teor de ferro), (3) Argila de Alta e Boa Plasticidade com teor elevado em álcalis, (4) Argila de Plasticidade Boa e Média (apresenta contaminações de silte e areia fina) e (5) Argila de Média a Baixa Plasticidade (material siltico-argiloso ou areia fina argilosa). Com base nos resultados de ensaios físico-químicos e cerâmicos as argilas encontradas na região foram classificadas em quatro categorias: (1) Argila Plástica (“Gorda”) de alta e boa plasticidade, componente imprescindível na cerâmica estrutural como elemento plastificante; (2) Argila de Boa, Média e Baixa Plasticidade, serve como mistura com a argila plástica, para controlar algumas propriedades do material cerâmico como, por exemplo, a retração das peças, a porosidade, perda de massa ao fogo etc.; (3) Argilas Plásticas Fundentes, com diferentes plasticidades apresentam baixo índice de ferro e de alumina, resultam em peças queimadas claras, com alto índice de resistência à flexão e baixo índice de absorção de água e (4) Argilas de Alta Plasticidade Viscosa, apresentam baixo índice na massa específica aparente, são argilas leves e altamente viscosas, boa para extrusão. Quanto mais alumina mais refratária é a argila e quanto maior a concentração de álcalis presentes maior será a fusibilidade da argila

Deve-se ressaltar que, as massas cerâmicas usadas pelas indústrias são constituídas de misturas de dois ou mais tipos de argilas (**Gomes, 1988; Souza Santos, 1989; Sanchez et al, 1996; Macedo et al, 2005**), para que se possa obter boas condições de trabalhabilidade e as propriedades cerâmicas finais desejadas, para cada tipo de produto. Portanto, apesar de ser usada para produção de um tipo de cerâmica “menos nobre”, dentre os diferentes tipos de materiais cerâmicos, o seu estudo é complexo devido ao grande número de minerais e das variadas condições (amorfo, cristalino, óxidos, hidróxidos, etc.) em que eles se encontram em cada amostra de material.

### **2.3 Lodo de ETA**

A água fornecida à população de Presidente Prudente (~200.000 habitantes) pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São

Paulo) é captada de mananciais superficiais e subterrâneos (poços profundos ou rasos, artesianos e freáticos). Porém, a maior parte da água tratada provém de rios da região (Ribeirão Santo Anastácio e Rio do Peixe) que exigem um tratamento mais complexo do que a água captada de manancial subterrâneo através de poços. Esse tratamento, que é o processo pelo qual a água bruta se torna adequada ao consumo humano, é feito na Estação de Tratamento de Água - ETA. Uma ETA convencional é constituída das seguintes etapas: Aeração, Eliminação de Impurezas Grosseiras, Pré-Cloração, Coagulação, Floculação, Decantação, Filtração, Desinfecção, Correção de pH e Fluoretação.

A estação de tratamento d'água de Presidente Prudente possui três decantadores que, ao serem lavados, produzem mais de 90.000 kg de resíduos úmidos, por mês. Na época das chuvas, a água do rio é "barrenta" (marrom) devido à erosão do solo na região próxima a ele, porque arrasta matéria orgânica e parte do solo para dentro do rio. A parte mais fina do solo, constituída principalmente de argila e silte, fica em suspensão e é levada para a estação de tratamento. A parte mais pesada, constituída principalmente de areia, precipita provocando o assoreamento do leito do rio e das represas. Portanto, o principal constituinte dos flocos que precipitam no decantador é argila e minerais finos como, por exemplo, quartzo, associada aos compostos usados na coagulação (que varia de acordo com o preço, podendo ser, principalmente, produtos a base de ferro ou alumínio).

A reciclagem de resíduo necessita de análise prévia para caracterizar o material para avaliar suas possíveis aplicações e problemas ambientais que poderão advir de seu uso. O lodo de ETA é um material cujas composições química e mineralógica, além de possíveis contaminantes como, por exemplo, metais pesados, variam de região para região e da época do ano em que é produzido (Teixeira et al, 2005). Portanto, a incorporação de lodo de ETA, ou qualquer outro resíduo, em massa cerâmica dependerá de avaliações preliminares de sua composição e de ensaios posteriores, com as peças cerâmicas, de lixiviação e solubilização. No caso do presente trabalho estes ensaios com as peças cerâmicas não foram feitos porque o lodo da região de Presidente Prudente não apresentou contaminação por metais pesados, devido à predominância de atividades agropecuárias na região. Em regiões onde existem alta concentrações

de indústrias, principalmente químicas e metalúrgicas, estes ensaios são imprescindíveis para aprovação deste tipo de reciclagem.

Os lodos gerados em ETAs são classificados como resíduos sólidos, devendo, portanto, ser devidamente tratados e dispostos sem que provoquem danos ao meio ambiente. Esta preocupação ambiental tem motivado muitos trabalhos, sobre possíveis usos destes lodos. Ao sair da ETA o lodo contém mais de 90% de água. Ele pode passar por um processo de desidratação, usando diferentes técnicas (**Freitas e Filho, 2000; Bisogenin et al, 2002**) onde o teor de umidade pode ser diminuído. O lodo desidratado pode ser destinado para: adubação, incineração, aterro sanitários de lixo urbanos, compostagem com lixo urbano, etc. Dentre as várias possibilidades de reciclagem de lodo de ETA, a sua incorporação em massas cerâmicas tem sido avaliada em alguns trabalhos (**Ramires et al, 2001; Santos et al, 2001; Teixeira et al, 2002; Cosin et al, 2002; Oliveira et al, 2004; Cosin et al, 2004; Teixeira et al, 2005; Ramires et al, 2005; Margem et al, 2005**). Outros trabalhos avaliaram a incorporação de lodo de estação de tratamento de água residual (de indústrias) em massa cerâmica (**Moreira et al, 2001; Weng et al, 2003**) e em cimento e concreto (**Hoppen et al, 2005; Yagüe et al, 2005; Merino et al, 2005**).

A **Tabela 2.1** apresenta alguns resultados da concentração das frações argila, silte e areia, que são as frações importantes para a produção de material cerâmico, para alguns destes trabalhos. Como pode ser observado, as frações variam bastante dentre os trabalhos citados.

**Tabela 2.1:** Concentração das frações argila, silte e areia, de alguns lodos.

<b>Frações (%)</b>	<b>Santos et al (2000)</b>	<b>Teixeira et al (2002)*</b>	<b>Bisogenin et al (2002)</b>	<b>Oliveira et al (2004)</b>	<b>Margem et al (2005)</b>	<b>Ramires et al (2005)</b>
<b>Areia</b>	79	11 e 56	75	14	2,0	48
<b>Silte</b>	15	59 e 01	---	41	11,5	27
<b>Argila</b>	6	30 e 43	---	45	86,5	25

\* Coletado em diferentes épocas do ano e usando coagulantes diferentes.

O trabalho de **Santos et al (2000)** apresenta os resultados de caracterização do lodo de ETA de São Leopoldo – RS, que mostram tratar-se de

um resíduo classificado como sendo de Classe II – Não Inerte, não apresenta características de periculosidade e não é patogênico. Além disso, sua composição química é semelhante as das argilas normalmente utilizadas para produção de componentes cerâmicos para a construção civil. Em outro trabalho (**Santos et al, 2001**) destes autores, foram avaliadas as propriedades físicas de corpos de prova cerâmicos, com lodo incorporado, em função da concentração de lodo e da temperatura de queima. Neste trabalho é mostrado que a incorporação do lodo não melhora as características físicas e mecânicas, avaliadas no trabalho, dos corpos cerâmicos queimados.

**Cosin et al (2002)** investigaram o potencial de uso de um lodo de ETA como constituinte de massas de cerâmicas vermelhas. Os resultados levaram as seguintes conclusões: o lodo incorporado piora as propriedades físicas dos corpos de prova e quanto maior sua concentração maior é o efeito; dependendo da temperatura de queima e do tipo de prensagem, pode ser incorporado 10 ou 20% de lodo à massa cerâmica.

Em outro trabalho, **Cosin et al (2004)** mostraram que a incorporação do lodo de ETA com aditivos orgânicos a uma argila tipo taguá melhora muito a resistência mecânica das peças secas e, para peças queimadas, essa combinação pode manter as propriedades cerâmicas dentro dos padrões estabelecidos, de acordo com as condições de preparo e de queima da massa cerâmica.

**Weng et al (2003)** investigaram as propriedades de tijolos fabricados com lodo seco coletado em uma estação de tratamento de água residual industrial na China. Os resultados mostraram que sob certas condições o lodo seco pode ser adicionado à massa para fazer tijolos. A proporção de lodo na mistura e a temperatura de queima são os dois fatores chave afetando a qualidade dos tijolos. A porcentagem recomendada de lodo para produzir um tijolo de boa qualidade é de 10%, com um conteúdo ótimo de 24% de umidade e temperatura de queima entre 880 e 960 °C. O trabalho também mostrou que a quantidade de Cr (total) e Zn, lixiviados da peça cerâmica queimada, é menor que a da peça crua, indicando que o processo de queima imobilizou os metais.

O trabalho de **Oliveira et al (2004)** avaliou o lodo gerado pela estação de tratamento de água (ETA) da região de Campos dos Goytacazes-RJ visando seu aproveitamento como matéria-prima na indústria cerâmica vermelha. Os

resultados indicaram que o resíduo de ETA pode ser usado como constituinte de massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha.

**Ramires et al, (2005)** mostraram que blocos cerâmicos desenvolvidos com mistura argila - 2% de lodo, da região de São Leopoldo-RS, apresentaram resultados de caracterização geométrica que estão em conformidade com as normas vigentes para este tipo de material. Eles observaram um pequeno acréscimo na resistência à compressão dos blocos conformados com 2% de lodo. Os resultados dos ensaios de solubilização indicam uma possível inertização do lodo após a sinterização dos blocos.

**Margem et al (2005)** avaliaram a influência da temperatura de queima nas propriedades tecnológicas de cerâmicas vermelhas incorporadas com lodo de ETA (0, 3, 5 e 10% em peso), de Campos dos Goytacazes – RJ. Eles observaram que a incorporação de lodo de ETA aumenta a porosidade das amostras e, conseqüentemente, prejudica as propriedades finais (absorção de água e resistência mecânica) do material sinterizado.

#### **2.4 Torta de Filtro de Indústria de Re-refino de Óleo Lubrificante**

O Brasil consome anualmente mais de 1.000.000 m<sup>3</sup> de óleo lubrificante, dos quais 70% para uso automotivo. Desse total aproximadamente 23% é re-refinado (**CEMPRE, 2001**). No Brasil existem quatorze empresas autorizadas, pela Agência Nacional do Petróleo – ANP, a exercer a atividade de re-refino de óleo lubrificante (**ANP, 2005**). Esse processo visa recuperar uma grande parte do óleo que não foi degradado durante o uso nos motores. Embora existam vários processos de reciclagem de óleo usado, no Brasil o processo adotado é o de re-refino denominado processo ácido/argila (Bernd-Meinken). Este é um dos processos existentes mais antigos e, embora existam outros mais eficientes e que produzem menos resíduos (**UNILUBRI, 2004**), como o processo de extração por solventes (**Elashir et al, 2002; Hamad et al, 2005**), ele é o adotado no Brasil.

Nos últimos anos o destino de óleos lubrificantes usados tem chamado a atenção dos governantes e órgãos ambientais, pelo risco ambiental que ele representa. O óleo lubrificante constitui cerca de 2% dos derivados do petróleo e é um dos poucos que não é totalmente consumido durante seu uso. O uso automotivo representa 70% do consumo nacional, principalmente em motores a

diesel. Durante a lubrificação dos equipamentos, a degradação termo-oxidativa do óleo e o acúmulo de contaminantes tornam necessárias a sua troca. Além disso, parte do óleo é queimada no próprio motor, devendo ser repostado. No processo de troca do lubrificante, este é drenado para um tanque de acúmulo, para posterior destino final **(Carreteiro, 1998; CEMPRE, 2001)**.

Embora o óleo lubrificante usado represente uma porcentagem ínfima do lixo, o seu impacto ambiental é muito grande. Ele contém metais e compostos altamente tóxicos sendo, por isso, classificado como resíduo perigoso (classe I) segundo norma da ABNT **(Guarido, 2001)**. A reciclagem vem a ser o tratamento adequado do óleo, mediante processos específicos, permitindo assim a recuperação da parte não queimada que é separada do resíduo. O processo ácido/argila (Bernd/Meinken), adotado no Brasil, compreende basicamente as seguintes etapas: (a) tratamento térmico (desidratação), (b) acidulação, (c) decantação, (d) neutralização, (e) destilação, e (f) filtração. Ao final do processo é produzido um volume considerável de resíduos, que são basicamente, de dois tipos: (1) borra ácida obtida na decantação e (2) a torta de filtro (argila impregnada com óleo). Tanto a borra como a torta de filtro, podem ser ácidas ou neutralizadas com hidróxido de sódio (NaOH) ou com cal ( $\text{CaCO}_3$ ) **(Carreteiro, 1998; CEMPRE, 2001)**. A torta de filtro é rica em argila (bentonita) e, portanto, tem potencial para ser incorporada em massas cerâmicas.

Argilas, no estado natural ou ativado, apresentam a propriedade de adsorver corantes presentes em óleos animais, vegetais e minerais. Por isso, estas argilas são designadas pela indústria como “argila ou terra descorante”, “argila clarificante” e “argila adsorvente” **(Florêncio e Marques, 2000)**. Pelo fato da matéria prima da indústria cerâmica ser constituída de material argiloso, estes resíduos usados para clarificação de óleos podem ser incorporados em massas cerâmicas, em quantidades controladas para que não prejudiquem as propriedades finais das peças cerâmicas.

A argila usada no, processo de re-refino, para clarificação e filtragem é a Bentonita (ou a terra fuller montmorilonítica) que é constituída essencialmente de montmorilonita ou por outros minerais do grupo das esmectitas. As bentonitas têm muitas aplicações industriais. A bentonita não sódica (com predominância de Ca e Mg nos cátions trocáveis) produz argilas ativas, através de tratamento com ácidos, e são utilizadas no branqueamento de óleos minerais, vegetais e de origem

animal. No processo ácido/argila ela é usada na etapa final para descoloração do óleo recuperado, capturando os cátions livres **(Gomes, 1988; Souza Santos 1989)**.

O óleo lubrificante usado está contaminado com compostos orgânicos voláteis e metais provenientes de aditivos ou do desgaste do motor. Os principais metais encontrados no óleo usado são, Fe, Pb, Zn, Cu, As, Cd, Ag, Ba e Cr, que podem ser determinados usando diferentes técnicas **(Yang et al, 2003; Rauckyte et al, 2005)**.

Uma das possíveis aplicações de resíduos oleosos é a sua incorporação em massas cerâmicas para produção de tijolos. Vários trabalhos **(Silva e Monteiro, 2000; Souza e Holanda, 2000; Carvalho et al, 2000; Santos et al, 2002, Monteiro e Vieira, 2005)** foram publicados sobre incorporação de resíduos da indústria petrolífera em massa argilosa usada pela indústria cerâmica vermelha para produção de tijolos. Outra opção é usar o resíduo para produzir calor (queimar em fornos) e incorporar a cinza resultante em cimento, uma vez que ela é uma cinza reativa apresentando propriedade pozolânica **(Saikia et al, 2001)**. Estas referências mostram que o referido material apresenta potencial para ser incorporado às massas argilosas, mas, modificam a composição química dos gases liberados durante o processo de queima do material cerâmico. Também, foi observado que a maioria dos metais presentes no resíduo é imobilizada, não sendo solubilizado, o que poderia acarretar problemas ambientais.

Apesar de alguns artigos citarem que o resíduo oleoso usado para clarear óleo pode ser incorporado à massa cerâmica, somente uma publicação **(Zucchini et al, 1993)** sobre a incorporação deste tipo de resíduo, usado na clarificação de óleos hidráulicos e lubrificantes, foi encontrada no levantamento bibliográfico. Neste trabalho foi observado que o resíduo estudado pode ser incorporado à massa cerâmica em até 20% em massa, melhorando algumas propriedades do material cerâmico. Além disso, foi observado que ocorre uma liberação grande de calor, durante a queima, devido o óleo presente no resíduo, colaborando para economia de combustível (lenha) e para o processo de sinterização do material cerâmico. Nenhum trabalho sobre incorporação de resíduo de indústria de refinamento foi encontrado, provavelmente, porque hoje em dia o processo ácido/argila não é usado devido os resíduos altamente poluentes produzidos. Em países

subdesenvolvidos, como Brasil, Índia, alguns países da África e dos Emirados Árabes Unidos, ele ainda é usado **(Hamad et al, 2005)**.

Das quatorze empresas de re-refino existentes no Brasil uma delas, PROLUB Rerrefino de Lubrificantes, está localizada em Presidente Prudente – SP. Neste trabalho será discutido o efeito da incorporação da torta de filtro desta empresa em massas cerâmicas.

## **2.5 Pó de Vidro de Vasilhame**

Com o crescimento populacional, o aumento no consumo, a utilização de materiais descartáveis, além de outros fatores, tem aumentado o volume de resíduos produzidos nas cidades. Hoje é reconhecida mundialmente a necessidade de amenizar a problemática do lixo e minimizar o problema de sua disposição, que em geral é feita em aterros sanitários que ocupam, cada vez mais, áreas maiores. O desenvolvimento de tecnologias, ambientalmente eficientes e seguras, para reciclagem de resíduos, que resultem em produtos com desempenho técnico adequado e economicamente competitivo é um desafio técnico importante **(Calderoni, 2003)**.

Os vidros, que são consumidos pelo público em geral, em grandes quantidades na forma de recipientes, são relativamente inertes e, portanto, não são biodegradáveis. Em 2001 foram produzidas no Brasil 2,065 milhões de toneladas de vidro sendo, aproximadamente, 8,5 % de uso doméstico, 43 % para embalagens, 8,5 % vidros especiais e 40 % de vidros planos **(ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002)**. Uma significativa proporção dos resíduos municipais consiste de restos ou recipientes de vidro.

O vidro soda-cal, também chamado vidro comum representa 90% de todo vidro fabricado no mundo. Ele é composto de areia (58% do peso); barrilha (19%); calcário (17%) e feldspato (6%). Em 1996 o índice de reciclagem de vidro no Brasil era de 35,09% e vinha apresentando crescimento significativo ao longo dos anos **(Calderoni, 2003)**.

Os vidros são constituídos basicamente de óxidos de: silício (72%) que atua como vitrificante; potássio (0,3%); alumínio (0,7%) que aumenta a resistência mecânica; sódio (14%) que atua como fundente, magnésio (4%) que também aumenta a resistência mecânica e as mudanças bruscas de temperatura e cálcio

(9%) que dá resistência a ataques químicos. A concentração de cada óxido e a composição do vidro podem variar de acordo com a cor e o tipo de vidro (**Souza et al, 2000**).

Além da reciclagem, existem várias opções de reaproveitamento de resíduo de vidros: incorporação em materiais cerâmicos (**CWC, 1998, 1999; Silva e Ribeiro, 2003; Smith, 2004; Oliveira et al, 2004; Filho et al, 2004; Bragança et al, 2004; Pereira Filho et al, 2004; Godinho et al, 2004 e 2005; Luz e Ribeiro, 2005**), para produção de cerâmica vítrea (**Andreola et al, 2005; Bernardo et al, 2005; Yoon et al, 2005**), em argamassas (**Corinaldesi et al, 2005**), em concreto e na produção de cimento (**Chen et al, 2002; Terro, in press**).

O setor da construção civil é um dos maiores da economia nacional e está presente em todas as regiões do país. A diversidade e o volume de produtos produzidos por este macro-setor gera um grande volume de resíduos contribuindo significativamente para a poluição ambiental (**John, 2000**). Por outro lado, muitos destes produtos como, por exemplo, os materiais cerâmicos, o cimento, o concreto, podem servir de matriz para receber resíduos, tanto os produzidos pelo setor como os de outros setores de produção.

Devido a sua composição química básica o vidro é quase uma matéria prima natural para os materiais cerâmicos, sendo um fundente energético que pode substituir os feldspatos, que têm papel muito importante no processo de sinterização.

Na incorporação em massa cerâmica, é importante ter uma mistura homogênea entre a argila e o pó de vidro, para isso é preciso trabalhar com pó de vidro fino ( $< 80 \mu\text{m}$ , baseado na literatura citada abaixo) tendo em vista que, quanto mais fino o pó de vidro melhor dispersão de suas partículas entre as partículas de argila. Como os vidros de vasilhame apresentam em sua composição bastante material fundente (óxidos alcalinos), o processo de sinterização e as propriedades físicas finais do material cerâmico serão bastante influenciadas. A reação com a argila, durante a sinterização, irá diminuir a porosidade e a absorção de água do material cerâmico, melhorando as propriedades do produto final. Outro efeito importante, devido à incorporação de pó de vidro, é a redução da temperatura de queima das peças cerâmicas, induzindo a vitrificação em temperaturas mais baixas do que a necessária para sinterizar a argila pura (**CWC, 1998; CWC 1999; Silva e Ribeiro 2003**).

**Silva e Ribeiro (2003)** estudaram o comportamento de argilas aditivadas com feldspato e resíduo industrial de vidro em função da temperatura de sinterização. A análise microestrutural mostrou que o vidro é um melhor fundente que o feldspato, para as mesmas condições de sinterização. A avaliação das propriedades físicas e mecânicas do material sinterizado mostrou que estas propriedades dependem principalmente da porosidade presente na estrutura que, por sua vez, está associada à influência do material fundente.

**Smith (2004)** estudou a incorporação de vidro moído em tijolos. Foram adicionados 5 % e 10 % em peso de pó de vidro, na massa cerâmica, com 80 % das partículas de vidro menores do que 80  $\mu\text{m}$ . Segundo o autor os resultados mostram que houve um efeito significativo na vitrificação dos tijolos e que, além da importância do tamanho das partículas de vidro, o tipo de argila, também, tem efeito significativo nos resultados observados.

O projeto da *The Waste & Resources Action Programme* – WRAP (**Smith, 2004**), sobre o aproveitamento de vidro em tijolos, mostrou que além de outros efeitos benéficos (redução na absorção de água, melhoria na qualidade, redução na emissão de HF) a incorporação do pó de vidro na massa cerâmica reduz em 10 % o consumo de energia elétrica das extrusoras. Esta informação talvez seja um dos pontos mais interessante para os ceramistas.

O resíduo de vidro triturado fino pode ser incorporado à massa cerâmica bem como pode ser utilizado como constituinte do engobe para impermeabilizar a superfície de peças cerâmicas, diminuindo sua porosidade superficial, e colorir peças cerâmicas, como por exemplo, telhas (**Filho e Gibo, 2004**). Devido a sua composição química, a adição de vidros à massa cerâmica causa elevação dos teores de óxidos fundentes, responsáveis pela densificação da estrutura durante a queima, aumentando sua resistência mecânica. Além disso, a densificação está relacionada à diminuição na porosidade e na absorção de água pelas peças, o que é muito importante para a produção de pisos e telhas.

**Bragança e Bergmann (2004)**, prepararam uma massa para produção de cerâmica branca, com pó de vidro (soda-cal) de embalagens transparente em substituição aos fundentes (feldspatos). Os resultados mostraram que o pó de vidro reduz a temperatura ótima de queima em 100 °C e que o vidro tem potencial para ser empregado com sucesso em uma formulação cerâmica.

**Pereira Filho et al (2004)** estudaram o efeito da adição de vidro em pó na massa usada pela indústria de cerâmica vermelha. Os resultados indicaram que quando se aumenta o teor de vidro obtém-se uma redução sensível na absorção de água e na porosidade do material, bem como um aumento expressivo na resistência à flexão. Foi observado, também, que com o aumento na carga de pó de vidro tem-se um aumento na densidade do material, tanto antes como após a queima.

**Godinho et al (2004, 2005)** desenvolveram trabalho sobre incorporação de vidro na matéria-prima usada pela indústria cerâmica vermelha. Eles observaram que a incorporação de 6 % de pó de vidro, de três tipos diferentes, melhora as qualidades do material cerâmico: diminui a absorção de água e aumenta a tensão de ruptura à flexão. Por outro lado, como era esperado, a retração linear aumentou devido ao aumento da densificação com diminuição da porosidade, das amostras. Eles observaram também que a composição do vidro, a quantidade e o diâmetro do pó de vidro são parâmetros que influenciam as propriedades finais do material cerâmico. Isto ocorre porque o vidro promove a sinterização da massa argilosa, servindo como fase líquida a medida que a temperatura aumenta.

**Oliveira et al (2004)** estudaram o efeito da incorporação de 3, 5, 7 e 10 % de vidro de embalagem na massa cerâmica, que foi queimada a 950 °C, em forno industrial e no laboratório. Segundo estes autores a retração dos corpos cerâmicos melhorou: diminuiu as retrações de queima e de secagem e diminuiu o ponto crítico de secagem. Para a granulometria (passagem em malha #32) do pó de vidro usada, neste trabalho, o efeito da incorporação do resíduo, ao contrário do primeiro trabalho citado, piorou as propriedades do material cerâmico: aumentou a absorção de água e a porosidade aparente dos corpos cerâmicos. Conseqüentemente, a resistência mecânica de ruptura diminuiu.

**Luz e Ribeiro (2005a e b)**, avaliaram o efeito da incorporação de pó de vidro como fundente na produção de grês porcelanato. Eles observaram que a utilização de vidro com feldspato dá maior estabilidade dimensional e melhora às propriedades das peças; as amostras obtidas atendem as normas de grês porcelanato e a granulometria do pó tem influência direta na resistência mecânica.

As diferenças observadas nos resultados de retração linear dos trabalhos de **Godinho** e **Oliveira** se devem, principalmente, as diferenças nas granulometrias dos pós de vidro e da argila usada no processo de preparação dos

corpos de prova nos dois trabalhos. O trabalho de **Luz e Ribeiro** mostrou que a granulometria está diretamente associado com a resistência mecânica do material cerâmico sinterizado.

## 2.6 Cinza de Bagaço de Cana

O interesse neste tipo de resíduo se deve ao grande volume produzido no Brasil (**Tabela 2.2**) e a presença na região de várias unidades sucroalcooleira. Além das existentes hoje, há uma previsão de que mais quinze novas unidades serão implantadas até 2010, segundo notícias publicadas em outubro de 2005, em o jornal "O Imparcial", de Presidente Prudente.

Para a incorporação do resíduo à massa cerâmica é importante a sua caracterização química e mineralógica para entendermos as reações e as fases que serão formadas durante a sinterização. Atualmente, os resíduos de cinzas de bagaços de cana produzidos no processo de geração de vapor são descartados sobre o solo, juntamente com as tortas de filtro e a palha, para adubação das próprias lavouras.

**Tabela 2.2:** Total de resíduos de bagaço usados nas caldeiras e produção de cinzas na safra 2001-2002 (**FIESP/CIESP, 2001**).

	<b>Geração de Resíduos de Bagaço (10<sup>6</sup> Ton)</b>	<b>Geração de Resíduos de Cinzas (10<sup>6</sup> Ton)</b>
<b>Brasil</b>	<b>66,7</b>	<b>1,59</b>
<b>São Paulo</b>	<b>46,9</b>	<b>1,12</b>

Segundo **Hernandez et al, 1998** a cinza de bagaço de cana é constituída principalmente de sílica (aproximadamente 70%), contendo também, carbono residual, óxidos de cálcio, potássio, sódio e magnésio. O teor de álcalis solúveis pode chegar a 5%. Em geral, a sílica encontrada na cinza é amorfa, apresentando no difratograma de raios-x um halo (em torno de 23°) devido à fase vítrea e alguns picos finos caracterizando fases cristalinas, provavelmente quartzo. Trabalhos com essa cinza amorfa mostraram que ela apresenta atividade pozolânica, indicando a viabilidade de sua adição ao cimento portland (**Hernandez et al, 1998; Caldas et al, 2002; Payá et al, 2002; Villar-Cociña et al, 2003**). Esta é uma propriedade

importante do material que deve ser investigada, tendo em vista o volume de cinza produzido no Brasil e as propriedades do cimento Portland Pozolânico **(ACP, 2002)**.

Apesar do quartzo, em maior concentração, piorar as propriedades dos materiais cerâmicos, a presença dos álcalis pode favorecer as propriedades finais do material sinterizado. Os fundentes mais utilizados em cerâmicas são matérias-primas ricas em  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Eles atuam na formação da fase líquida que preenche os vazios na microestrutura do material contribuindo para incrementar a densificação e reduzir a porosidade, por meio de um processo comumente chamado de vitrificação **(Vieira et al, 2004)**. Esses óxidos fundem formando a fase líquida ou, em reação com a sílica, formam eutéticos (fases que se fundem) a partir de temperaturas de aproximadamente  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

A cinza de casca de arroz também apresenta alto teor ( $> 70\%$ ) de sílica amorfa e pode ser adicionada ao cimento portland para produzir cimento pozolânico **(Hernandez et al, 1998; Villar-Cociña et al, 2003; Della et al, 2001, 2005)**. O teor de sílica da cinza de casca de arroz (queima total) varia de acordo com a temperatura de queima, apresentando como principais impurezas álcalis  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  e pequenas quantidades ( $< 1\%$ ) de outras impurezas como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  **(Santos, 1997)**. Outros materiais, como por exemplo, as sílicas oriundas da fabricação de ligas de ferro-silício ou silício metálico; as cinzas volantes; escória de alto forno; escória de aciaria e pó de resíduos cerâmicos, apresentam características pozolânicas **(Grande, 2003)**. A cinza produzida a partir de incineração de municipal **(Andreola et al, 2001; Sacconi et al, 2005)** também apresentam propriedade pozolânica. A escassez de minerais naturais, devido à exploração indiscriminada de jazidas minerais, tem levado pesquisadores a procurarem novos materiais com características pozolânicas, principalmente em rejeitos industriais poluentes **(Grande, 2003; Rocha e John, 2003)**.

**Quintana et al (1999)** avaliaram os efeitos da incorporação de cinza de casca de arroz na produção de cerâmica vermelha. Os resultados mostram que a adição da cinza à massa cerâmica reduziu a resistência mecânica à flexão e aumentou a porosidade e absorção de água, ou seja, todas as propriedades pioraram. Isso é resultado da alta concentração de sílica nesta cinza. Entretanto esses efeitos vão depender da temperatura de queima e da argila usada na massa

cerâmica. Esses dois parâmetros vão definir a concentração de cinza que pode ser adicionada à massa cerâmica.

A incorporação de cinzas e outros resíduos, na composição de massas cerâmicas, é uma solução para o destino final de muitos resíduos. A influência desta incorporação nas propriedades dos materiais cerâmicos sempre dependerá das composições químicas e mineralógicas da cinza e da massa cerâmica. Portanto, cada mistura poderá reagir de forma diferente mesmo que as concentrações de cinza e de massa sejam as mesmas. Como mencionados anteriormente, vários trabalhos têm sido realizados utilizando cinzas em incorporação cerâmica. A incorporação de cinza de bagaço de cana não foi muito estudada e poucos trabalhos são encontrados na literatura. **Borlini et al (2005)** estudaram o efeito da granulometria da cinza de bagaço de cana de açúcar nas propriedades de uma argila caulinítica. Eles observaram que de maneira geral, a incorporação de cinza na argila causou decréscimo da retração linear, perda ao fogo e resistência mecânica à flexão e aumento da absorção de água. Eles concluíram que a cinza, mesmo com granulometria mais fina, não contribui para melhoria das propriedades tecnológicas da cerâmica.

O trabalho com cinza de bagaço de cana, na FCT/UNESP, está em fase inicial e pretende-se intensificar estudos sobre as propriedades pozolânicas e utilização deste material como fonte de sílica. Tendo em vista uma possível crise energética que é vislumbrada para a próxima década e o volume deste resíduo que será produzido na região nos próximos anos, qualquer investimento em pesquisas com este material é justificável.

## **2.7 Materiais Cerâmicos: Cerâmica Vermelha**

O texto a seguir é parte dos trabalhos publicados no **Anuário Brasileiro de Cerâmica (2002, 2004, 2005)**.

A indústria cerâmica tem um papel importante para a economia do país (1% do PIB). A abundância de matérias-primas naturais, de fontes alternativas de energia e a disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos, dos diversos segmentos cerâmicos, atingissem nível de qualidade mundial. Essa melhoria fez com que as exportações, de material

cerâmicas, crescessem rapidamente, transformando o Brasil no terceiro maior produtor mundial deste tipo de material. Apesar da grandeza da indústria cerâmica brasileira e de seu grande potencial, ela se apresenta bastante heterogênea dentro do contexto da globalização. Pode-se dizer que os segmentos que melhor se adaptaram as novas condições são os de Materiais de Revestimento, Materiais Refratários e Louça Sanitária, que são também os mais organizados.

A Cerâmica Vermelha, também conhecida como Cerâmica Estrutural, é um dos nove segmentos existentes neste setor industrial e desempenha importante papel dentro do setor cerâmico, bem como, em toda a cadeia do Macro Complexo da Construção Civil. Existem milhares de empresas espalhadas por todo o país, produzindo, principalmente, blocos de vedação, telhas e componentes de lajes, além de blocos utilizados em alvenaria estrutural, pisos extrudados, manilhas e elementos vazados, também conhecidos como combogós.

As unidades produtivas são de pequeno e médio porte, utilizando, em geral, tecnologias desenvolvidas há mais de 30 anos. Uma pequena quantidade, porém crescente, de empresas relativamente pequenas utiliza em seus processos produtivos tecnologias mais atuais, como sistemas semi-automáticos de carga e descarga e fornos túneis. No global, as empresas do segmento de cerâmica vermelha geram centenas de milhares de empregos diretos, movimentam mensalmente milhões de toneladas de matérias-primas argilosas e faturam valores anuais superiores a outros importantes segmentos do setor cerâmico, como por exemplo, o de revestimento.

Os problemas mais freqüentes e mais importantes da indústria cerâmica vermelha são de origem ambiental, econômico e de qualidade dos produtos fabricados (**Roman e Gleize, 1998**). Estes problemas refletem a desorganização e o individualismo das empresas do setor.

Nos últimos anos tem-se verificado um movimento de parte significativa dos empresários em direção à busca da melhoria da qualidade e produtividade, via a introdução de equipamentos mais modernos e eficientes e de um melhor controle do processo produtivo. As associações, sindicatos, o SENAI, o SEBRAE e universidades têm exercido papel de destaque no apoio e estímulo a essa procura das indústrias por melhoria qualitativa e quantitativa na produção.

O setor cerâmico apresenta uma tendência à concentração de empresas próximo de grandes reservas de matéria prima. A causa fundamental para essa

concentração geográfica de empresas é a existência de economia de escala no processo produtivo. A procura por um novo processo produtivo ou adaptação local de processos existentes pode levar a formação de um Arranjo Produtivo Local (APL), mais conhecidas como pólo industrial. No estado de São Paulo existem nove concentrações de empresas produtoras de cerâmica (Pólos Cerâmicos). O exemplo mais característico de pólos cerâmicos que cresceram, no estado de São Paulo, obedecendo aos moldes evolutivos duma APL, são os Pólos de Santa Gertrudes e de Itu que produzem cerâmica de revestimento e vermelha (**Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2005**).

O SEBRAE-SP iniciou, em 2005, trabalho para a criação de um Arranjo Produtivo Local (APL) de Cerâmica Vermelha, na Região de Presidente Prudente, que objetiva alcançar as melhorias procuradas pelas indústrias ([www.sebraesp.com.br](http://www.sebraesp.com.br)). Participando como parceiro neste projeto, o autor deste trabalho de Livre Docência procura dar uma contribuição à criação da APL de Cerâmica Vermelha na região de Presidente Prudente-SP.

Em 2002 a Associação Brasileira de Cerâmica – ABC (**Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2002**) apresentou um levantamento sobre a indústria cerâmica no Brasil, com informações sobre o segmento da cerâmica vermelha, em todas regiões do Brasil, cujos dados são apresentados na **Tabela 2.3**. Estes dados permitem vislumbrar a importância do setor na economia e na geração de empregos.

**Tabela 2.3:** Dados aproximados sobre a indústria cerâmica Vermelha levantados pela ABC, (**ABC, 2002**).

Número de Unidades Produtivas (empresas)	6.860
Número de Peças/Ano (bloco)	25.224.000.000
Número de Peças/Ano (telha)	4.644.000.000
Quantidade Produzida (em massa t/ano)	64.164.000
Matéria-Prima (argilas, t/ano)	82.260.000
Produção Média por Empresa (peças/mês)	363.000
Faturamento (R\$ bilhões)	4,2
Empregos Diretos	214.000

A matéria prima básica da indústria cerâmica vermelha, ou estrutural, é a argila do tipo comum, argilas plásticas, usadas na fabricação de materiais de construção de engenharia civil, tais como, blocos, tijolos, revestimento para piso e parede, lajotas para lajes, telhas, dentre outros. A cor vermelha que caracteriza os produtos, e dá o nome ao setor, é resultante da oxidação de compostos de ferro presentes ou, liberado pela argila durante a queima.

As propriedades básicas das argilas são a plasticidade e o endurecimento quando cozida ou queimada. Estas propriedades permitem que ela seja trabalhada facilmente, mantendo a forma das peças cruas e, após queima, a forma escolhida permanece e o objeto torna-se resistente, térmica e mecanicamente **(Gomes, 1988; Souza Santos 1989)**.

A indústria cerâmico-oleira no Brasil usa processos de moldagem manuais, por extrusão e por prensagem. As temperaturas de queima variam de 800 a 1250 °C, conforme a natureza da argila, do produto cerâmico e do forno utilizado, e das condições econômicas locais. Os fornos em geral queimam lenha e são, principalmente, de dois tipos: caipira (aberto) ou abóboda. São fornos de queima descontínua e que apresentam diferenças de temperaturas em seu interior, resultando em diferenças de temperaturas e tempo de queima das peças, dependendo de sua posição dentro do forno. As cerâmicas mais modernas usam fornos de queima contínua com menores gradientes de temperatura dentro dos fornos.

Estas argilas devem apresentar boa plasticidade para facilitar a moldagem das peças, apresentar boa resistência mecânica quando secas, para que possam ser manipuladas durante a fabricação. Argilas sedimentares recentes e antigas são geralmente usadas na cerâmica vermelha. As propriedades e características que as peças cerâmicas, secas e queimadas, devem apresentar, são estabelecidas através de normas técnicas produzidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT **(Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2005)** de acordo com o tipo de material. Essas normas definem os parâmetros e os valores-limites recomendados para cada material. A **Tabela 2.4** apresenta os valores de referência para algumas dessas propriedades, para alguns materiais da indústria cerâmica vermelha **(Souza Santos, 1989)**. Alguns destes valores já foram modificados pela ABNT, como por exemplo, o limite máximo de absorção de água

para telhas (18%), através de normas (ABNT, 1996) publicadas após o trabalho de Souza Santos.

**Tabela 2.4:** Valores-limites recomendados para algumas massas cerâmicas (Souza Santos, 1989).

Massa Cerâmica	Tijolos de Alvenaria	Tijolos Furados	Telhas	Ladrilhos de base Vermelha
Tensão de Ruptura da massa seca a 110 °C (valor mínimo)	15 kgf/cm <sup>2</sup>	25 kgf/cm <sup>2</sup>	30 kgf/cm <sup>2</sup>	
Tensão de Ruptura da massa após queima (valor mínimo)	25 kgf/cm <sup>2</sup>	55 kgf/cm <sup>2</sup>	65 kgf/cm <sup>2</sup>	
Absorção de água da massa após queima (valor máximo)	-----	25,0%	20,0%	< 1,0%
Cor	Vermelha	vermelha	vermelha	Vermelha sem mancha preta

As argilas plásticas para cerâmica vermelha têm sido muito estudadas no Brasil e muitos trabalhos têm sido publicados sobre argilas. Alguns exemplos de trabalhos publicados, além dos já destacados no texto, que foram estudados para o desenvolvimento do presente trabalho são listados a seguir, por região: região Sul (Santos et al, 1994; 1995a; 1995b; Soares et al, 1998; MINEROPAR, 2000; Tomazetti et al, 2004; Soares et al, 2004; Loyola et al, 2005a; 2005b), região Sudeste (Souza e Souza Santos, 1964; Amarante Junior e Boutros, 1981; Saboya et al, 1997; Vieira et al, 1998; Kozievitch et al, 2000; Cabral Junior et al, 2001; Senna e Souza Filho, 2004; Miyahara et al, 2004; Dias et al, 2004; Mauricio et al, 2004a; 2004b; Peçanha et al, 2005; Toledo et al, 2005), região Centro-oeste (Sales et al, 2001; Maia et al, 2001; Domingos et al, 2001; Silva Filho et al, 2001; Placência e Salvetti, 2001; Aranha e Franco Junior, 2004; Bellucci et al, 2005; Chencarek et al, 2005) e região Nordeste (Queiroz et al, 1982; Macedo et al, 1996; Neves et al, 1997; Menezes et al, 2001; Souza et al, 2004; Gomes et al, 2005; Macedo et al, 2005; Bezerra, 2005). Nos últimos três

anos (2003 a 2005), somente no Congresso Brasileiro de Cerâmica, foram apresentados e publicados mais de cento e cinquenta trabalhos sobre cerâmica vermelha. As revistas Cerâmica e Cerâmica Industrial e o Congresso Brasileiro de Cerâmica, publicados e organizados pela Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, e o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBCIMAT, têm sido os principais divulgadores das pesquisas e trabalhos sobre a indústria cerâmica no Brasil. Nestes meios de divulgação científica são encontrados dezenas de trabalhos, publicados anualmente, sobre a indústria cerâmica vermelha.

As argilas usadas para tijolos e telhas são geralmente argilas recentes (quaternárias) e, às vezes, terciárias, de margens de rios, lagos ou várzeas, ricas em ferro e álcalis, de granulometria fina e contendo teor apreciável de matéria orgânica, fatores responsáveis pela elevada plasticidade das argilas. A composição mineralógica qualitativa em argilominerais não é fator decisivo na determinação e/ou previsão quanto à utilização de uma argila em cerâmica vermelha, pois argilas de diferentes composições podem produzir materiais de construção civil que satisfazem às especificações de órgãos normatizadores, como a ABNT (**Souza Santos, 1989**). A constituição mineralógica do corpo cerâmico queimado é determinada, essencialmente, pela composição da massa cerâmica e pelos parâmetros tempo e temperatura de sinterização (**Lira et al, 1997**).

A produção de tijolos e telhas depende muito das características de suas matérias primas. Um dos principais problemas da indústria cerâmica é a falta de homogeneidade da matéria prima. Em geral as argilas usadas pela cerâmica vermelha são retiradas de depósitos onde elas estão distribuídas em camadas que podem variar de composição. Por isso argilas diferentes são colocadas em camadas em depósitos, nas cerâmicas, e deixadas para “descansar” durante algum tempo. As camadas dos depósitos são montadas de acordo com as características, geralmente determinadas sem critérios técnicos, das argilas usadas. Portanto, é necessário o controle de alguns parâmetros para se obter a composição adequada para cada produto.

Uma forma de melhorar as características das argilas é o sazonalamento, que é conhecido pelos ceramistas. O sazonalamento, chamado pelos ceramistas de “descanso”, das argilas consiste em formar pilhas de estocagem de camadas de

argilas com diferentes propriedades. Embora não sejam bem conhecidos os mecanismos que atua durante o processo de sazonalidade é observado que ocorre uma significativa melhora nas propriedades tecnológicas de amostras submetidas a este processo (**Sanchez et al, 1996; Daidzinski et al, 2005**).

## **2.8 Propriedades e Características**

É um paradigma geralmente aceito da Engenharia e Ciências dos Materiais que a seleção dos materiais, a síntese e o processamento dá uma estrutura interna ao produto que determina suas propriedades e, portanto, seu comportamento para uma dada função e uso. A essência deste modelo é a estrutura. Estes cristais não-metálicos inorgânicos e vidros se apresentam com uma grande variedade de estruturas, propriedades e aplicações. Eles podem ser fracos e fortes; opacos e transparentes; isolantes, condutores e supercondutores; ter baixo e alto ponto de fusão; ser monocristalino, policristalino e compósito; ser cristalino e vítreo; ser poroso e denso, dentre muitas outras. Eles possuem muitas propriedades ou combinações delas que não são encontradas em outras classes de materiais. O estudo dos materiais cerâmicos é extenso e complexo e qualquer estudo completo de cerâmicas requer muitos anos de intenso estudo (**Chiang et al, 1997**).

Duas das principais características que diferem os materiais cerâmicos, de um modo geral, das outras classes de materiais são sua alta temperatura de fusão (exceção para a maioria dos vidros) e sua elevada dureza. Essas características são uma consequência direta das ligações químicas primárias de caráter iônico-covalente estabelecida entre os átomos que constituem os materiais cerâmicos. Por serem bastante fortes e direcionais, essas ligações químicas requerem temperaturas elevadas para serem rompidas e dificultam o deslocamento relativo entre átomos vizinhos, reduzindo drasticamente sua capacidade de deformação. Os materiais cerâmicos têm proporcionado significativos avanços nos mais variados setores, abrangendo desde áreas mais tradicionais como a de revestimentos cerâmicos até indústrias de alta tecnologia nas áreas de comunicação e informática. As etapas de processamento são de fundamental importância dentro deste contexto.

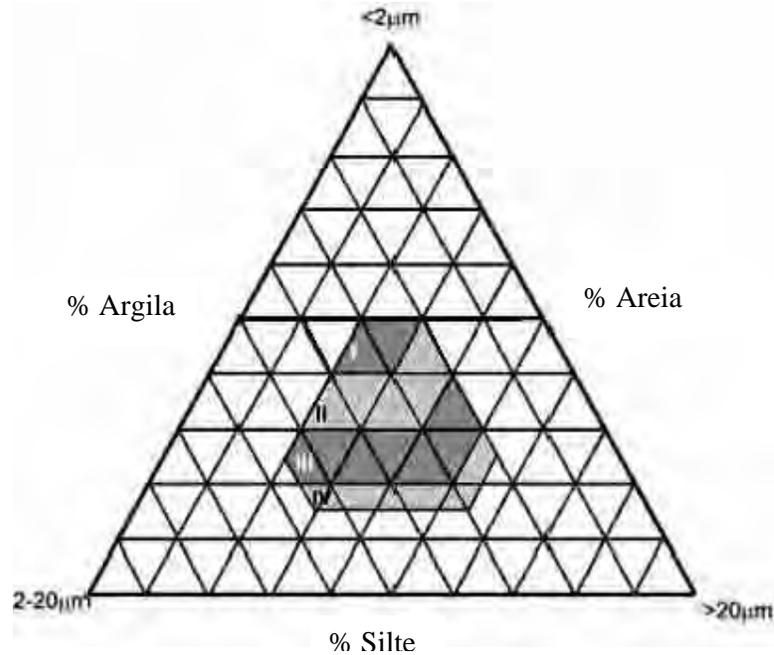
Em virtude de sua alta dureza e alto ponto de fusão, que tornam muitas vezes caras sua produção, os materiais cerâmicos geralmente são submetidos a uma rota alternativa de processamento, na qual a peça é conformada a partir de sistemas particulados (pós). Diversas técnicas podem ser empregadas para conformar os pós-cerâmicos, através da movimentação e organização espacial das partículas. Uma vez obtido o formato desejado, o compacto é submetido a altas temperaturas com o intuito de estabelecer ligações mais fortes entre as partículas e, assim, densificar e conferir resistência mecânica ao corpo conformado. Tais ligações são originadas através dos diversos mecanismos de transporte de massa em nível atômico que caracterizam o processo de sinterização que ocorre na etapa de queima **(Oliveira et al, 2000)**.

A indústria cerâmica vermelha é a mais tradicional e a que envolve menor controle tecnológico na sua produção. Entretanto, tem sido observada uma mudança e procura, por parte de muitas indústrias, por melhorias tecnológicas em todas as etapas de produção. Esta preocupação envolve desde a etapa inicial de preparação e homogeneização da matéria prima até o tipo de forno usado e a forma e tempo de queimas das peças. A seguir serão apresentados alguns parâmetros importantes, que devem ser controlados, para se obter as propriedades finais desejadas para um determinado produto.

### **2.8.1 Composição Granulométrica (Diagrama de Winkler)**

A composição granulométrica é um dos parâmetros de controle mais importantes. Ela exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos produtos. As argilas são compostas de materiais plásticos (argilominerais e matéria orgânica) e materiais não plásticos (areias, silte, óxidos de ferro e outros). Em geral estes minerais estão concentrados em frações granulométricas diferentes sendo, portanto, importante o seu controle. A análise granulométrica pode ser obtida através de métodos instrumentais modernos, que fornecem uma curva contínua de tamanho de grãos, ou por peneiramento e sedimentação, onde são obtidas as concentrações das frações areia, silte e argila. As concentrações destas frações irão influenciar a plasticidade da amostra, o teor de umidade, o funcionamento dos equipamentos (marombas e prensas), a secagem e queima, a retração linear etc. O diagrama granulométrico de Winkler

(Figura 2.1 e Tabela 2.5) fornece as regiões, faixas de composição granulométrica ideais, onde se situam os tipos de produtos da cerâmica vermelha (Ramires et al, 1995; Pracidelli e Melchiades, 1997).



**Figura 2.1:** Diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchiades, 1997).

**Tabela 2.5:** Composição granulométrica ideal de argilas para produtos da indústria cerâmica vermelha (Pracidelli e Melchiades, 1997).

Tipos de Produtos	Composição Granulométrica (%)		
	2 $\mu\text{m}$	2 a 20 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
I. Material de qualidade com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
II. Telhas e capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
III. Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
IV. Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	25 a 55

### 2.8.2 O Teor de Umidade

As propriedades físico-mecânicas de cerâmicas, obtidas por sinterização de pós, dependem fortemente da eficiência do processo de compactação, pois a densificação do compactado a verde refletir-se-á diretamente no valor da porosidade do produto final (**Becerra et al, 2004**). O teor de umidade influencia o processo de compactação e a densidade a seco das amostras e, conseqüentemente, as propriedades dos corpos cerâmicos sinterizados.

Estudando o efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as propriedades de revestimentos cerâmicos, **de Paula et al (1997)**, concluíram que: O controle da densidade da peça seca é um dos principais parâmetros de controle de processo para a fabricação de revestimento cerâmico. Para uma determinada massa, o teor de umidade e a pressão de compactação determinam a densidade da peça seca. Peças com uma mesma densidade podem ser obtidas através de várias combinações de umidade e pressão. As propriedades, módulo de ruptura à flexão das peças secas e queimadas, absorção de água e retração linear de queima, variam linearmente com a densidade da peça seca.

O trabalho de **Becerra et al (2004)** discorda do trabalho anterior e mostra que as propriedades cerâmicas dos materiais secos e sinterizados variam de forma não-linear, mais provavelmente de forma parabólica com o teor de umidade da argila.

### 2.8.3 A Plasticidade

Plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. Se o sistema argila+água não fosse plástico, não seria possível fazer tijolos por extrusão em marombas. A plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares. Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolve quando a argila tem água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma película de água coordenada, ou ligada, que se apresenta como um filme envolvendo as partículas

de argila e água livre, que é a água em excesso que não participa do filme. Esse filme age como meio lubrificante facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada. Essas duas águas, expressas percentualmente em relação à massa da argila seca, são o limite de plasticidade de Attemberg. Esse fato significa que a água age não somente como um meio inerte para separar as partículas de argilominerais e variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também, tem um papel muito ativo na propriedade de plasticidade. Como as moléculas de água orientadas (ligada) estão presas à superfície dos argilominerais pelos hidrogênios, elas também servem para ligar as partículas de argilominerais entre si na forma úmida (a verde) da argila, dando origem às várias formas da resistência mecânica da argila “verde” **(Souza Santos, 1989)**.

Vários fatores (minerais presentes, cristalinidade do mineral, distribuição granulométrica, umidade, carga elétrica dos cristais, cátions trocáveis) afetam a plasticidade **(Gomes, 1988)**. A adição de resíduos e aditivos **(Rawet e Souza Santos, 1980)**, também, alteram a plasticidade das argilas. A plasticidade das argilas é uma propriedade importante e de grande utilidade na etapa de moldagem do material cerâmico. A plasticidade de uma massa cerâmica está associada principalmente à fração argilosa que a compõe e tem uma importante aplicação tecnológica, uma vez que ela indica a porcentagem mínima de umidade necessária para alcançar a condição de plasticidade e, portanto, as melhores condições de trabalhabilidade da massa **(Campos et al, 1999; Curto et al, 2004, Monteiro e Vieira, 2004)**.

#### **2.8.4 A Temperatura de Queima: Curva de Gresificação**

A queima dos corpos cerâmicos à base de argila processa-se normalmente entre 110 e 1450 °C. As reações que têm lugar neste intervalo de temperatura são dependentes da natureza e proporções dos minerais argilosos, da reação entre eles durante a queima e do efeito de impurezas de minerais não argilosos. Os produtos das reações e as temperaturas a que elas se verificam, diferem naturalmente de composição para composição, sendo mais constante para as composições simples **(Gomes, 1988)**.

As fases formadas durante a queima das peças cerâmicas irão influenciar todas as propriedades do material sinterizado. O diagrama de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) da peça em função da temperatura. Ele está associado com a eficiência do processo de sinterização e fornecem informações sobre a evolução da microestrutura do material durante a queima. Dele pode-se tirar as faixas de temperaturas de queima, onde ocorrem formações de novas fases e nas quais serão obtidas as propriedades desejadas para o material sinterizado **(Melchiades et al, 1996; 1997; Sánchez-Muñoz et al, 2002; Silva e Ribeiro, 2003; Monteiro e Vieira, 2004)**.

## **2.9 Considerações Finais**

Todas as informações encontradas na literatura são importantes e devem ser consideradas, principalmente, porque embora a matéria prima usada pela indústria cerâmica apresente composição média parecida, ela tem variações de região para região, mesmo em locais próximos dentro de uma mesma área de coleta. Portanto, as informações sobre uma determinada argila não podem ser aceita para outra, mesmo que sejam parecidas. Cada material deve ser submetido a uma seqüência de análises físicas, químicas e mineralógicas e depois a ensaios tecnológicos para avaliar seu comportamento durante a queima e suas propriedades cerâmicas finais. Da mesma forma a incorporação de um determinado resíduo terá efeito diferenciado nas propriedades cerâmicas de cada material.

Este trabalho objetiva caracterizar algumas argilas e resíduos da região de Presidente Prudente com a finalidade de indicar as indústrias cerâmicas local que existem possibilidades de melhorar a qualidade de seus produtos e de desenvolver novos produtos, ou seja, visa apoiar a capacitação tecnológica deste setor na região. A capacitação tecnológica é vista como uma qualidade do conjunto do setor industrial, mais do que um atributo individual das empresas. Portanto, a participação do SEBRAE é de fundamental importância na conscientização dos empresários da necessidade de criarem um conjunto, a APL, e trabalharem para conseguirem a capacitação tecnológica. A participação da universidade na busca destes objetivos também é fundamental, pois ela detém os

recursos técnicos e humanos necessários para o desenvolvimento de pesquisa aplicada que deverá ser conduzida com o propósito de adquirir novos conhecimentos técnico-científicos visando a aplicação prática. Para atingir os objetivos desejados é preciso uma cooperação universidade/empresa que envolve culturas bastante diferentes e de difícil conciliação, pois as velocidades das ações e necessidades são muito diferentes entre elas. **Piva e Pacheco (1997)** publicaram um trabalho interessante intitulado “o que as indústrias de revestimento cerâmico da região de Santa Gertrudes esperam das instituições de ensino, pesquisa e desenvolvimento”, que pode ser adaptado para o setor de cerâmica vermelha local como pontos iniciais de reflexão.

**Sanchez et al (1996)** publicaram trabalho que pode servir de base para o melhoramento das características e homogeneidade do material produzido pelas cerâmicas da região. Eles apresentam algumas técnicas que visam melhorar as características e homogeneidade das argilas vermelhas utilizadas na fabricação de placas cerâmicas de base vermelha. A produção de placas pode ser uma inovação, sem onerar muito o processo produtivo, para a indústria cerâmica local. O estudo sobre a incorporação de pó de vidro e cinza de bagaço de cana, do presente trabalho, visa, além de melhorar as propriedades dos produtos atuais, abrir a possibilidade de produção de placas para revestimento ou outros produtos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas argilas da região e a incorporação de quatro tipos diferentes de resíduos: lodo de ETA, torta de filtro de indústria de re-refino de óleo lubrificante, vidro de vasilhame em pó e cinza de bagaço de cana.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Argilas

As argilas *in natura* foram coletadas nos depósitos das cerâmicas e as massas cerâmicas (peças cruas), na linha de produção, após prensagem ou extrusão.

Foram coletadas amostras de argilas, para caracterização, em cerâmicas dos municípios de: Presidente Epitácio, Teodoro Sampaio, Panorama, Martinópolis e Indiana. Algumas destas argilas foram utilizadas para avaliar o efeito da incorporação de resíduos em suas propriedades cerâmicas.

Inicialmente as amostras foram secas em estufa, destorroadas, passadas em moinho de facas e submetidas à análise granulométrica (usando peneiras), determinação de matéria orgânica pelo método de WALKLEY-BLACK (IAC, 1983; EMBRAPA, 1979). Para identificar as principais fases da fração argila (Moore e Reynolds, 1996; Dixon e White, 1996) foi utilizado um difratômetro universal de raios X Carl Zeiss (HZG4/B) automatizado.

A análise textural, determinação das frações argila silte e areia, foi feita usando o método da pipeta (IAC, 1983; EMBRAPA, 1979).

Após a secagem por 24 horas em estufa, foi adicionada água (~15 % em peso) à massa cerâmica, para obtenção da plasticidade para prensagem. Corpos-de-prova (CPs) prismáticos foram obtidos por prensagem uniaxial (7 ton), usando uma prensa manual SCHULZ e uma matriz para três CPs (60 x 20 x ~5 mm). Foi aplicada uma pressão de compactação de, aproximadamente, 19 MPa, a cada corpo de prova. Os corpos de prova foram preparados em triplicatas ou sextuplicatas (especificado na discussão). Os CPs foram secos em estufa por 24 horas a 110 °C, queimados (taxa de 10 °C/min) usando um forno tipo mufla marca EDG ( $T_{\text{máx}} = 1200$  °C), em temperaturas entre 800 e 1200 °C. As temperaturas de queima serão especificadas nas discussões. Antes de atingir a temperatura de

queima, os CPs permaneciam por 30 minutos na temperatura de 110 °C. Todos os corpos de prova foram medidos e pesados após prensagem, secagem e queima, usando paquímetro e uma balança analítica.

Os ensaios tecnológicos, ver Seção 3.3, (absorção de água, porosidade, massa específica aparente, perda de massa em diferentes temperaturas, retração linear, resistência mecânica à flexão) das argilas e dos CPs com resíduos incorporados, foram realizados nos laboratórios da FCT/UNESP, de acordo com a metodologia usual (**Zandonari, 1987; Souza Santos, 1989; Silva Filho, 1999**). Os ensaios de resistência mecânica à flexão (três pontos) foram realizados usando uma máquina de ensaios mecânicos, marca EMIC.

### **3.1.2 Lodo de ETA**

O lodo foi coletado na ETA da SABESP de Presidente Prudente-SP, a cada mês quando os decantadores eram lavados. Durante a realização deste trabalho, a SABESP usou, em épocas diferentes, três tipos de floculantes: (A) sulfato de alumínio, (B) cloreto férrico e (C) policloreto de alumínio. Os resíduos obtidos em cada caso serão adiante denominados: ETA-Al, ETA-Fe e ETA-Pol. As amostras sempre foram coletadas no mesmo tanque de decantação, em doze locais diferentes (no início, meio e fim do tanque), sendo coletada seis amostras de cada lado do dreno central do tanque (**Figura 3.1**).

Estas amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos realizados com as argilas (secas em estufa, destorroadas, passadas em moinho de facas e submetidas à análise textural e determinação de matéria orgânica). Para determinação e quantificação de alguns metais pesados uma amostra de lodo foi submetida à análise química por espectrometria de absorção atômica (AAS), na UNESP de Araraquara.

Os lodos (ETA-Fe, ETA-Al) foram misturados com argila sedimentar, usada para produzir tijolo maciço, proveniente de várzea, do município de Indiana (denominada amostra #1), com concentrações de argila, silte e areia de: 38,2 %, 27,7 % e 34,1 %, respectivamente. Foram preparados corpos-de-prova com quatro concentrações de lodo: 0, 10, 20 e 30%, para cada lodo. Os CPs foram queimados em quatro diferentes temperaturas (900, 950, 1000 e 1200 °C), usando o forno tipo mufla ( $T_{\text{máx}} = 1200 \text{ °C}$ ), marca EDG.

(a)



(b)



**Figura 3.1:** (a) Foto aérea dos três decantadores da ETA/SABESP de Presidente Prudente-SP e (b) fotografia do decantador onde foi coletado o lodo.

Os lodos (ETA-Fe, ETA-Al) foram misturados com argila sedimentar, usada para produzir tijolo maciço, proveniente de várzea, do município de Indiana (denominada amostra #1), com concentrações de argila, silte e areia de: 38,2 %, 27,7 % e 34,1 %, respectivamente. Foram preparados corpos-de-prova com quatro concentrações de lodo: 0, 10, 20 e 30%, para cada lodo. Os CPs foram queimados em quatro diferentes temperaturas (900, 950, 1000 e 1200 °C), usando o forno tipo mufla ( $T_{\text{máx}} = 1200 \text{ °C}$ ), marca EDG.

O lodo ETA-Pol foi incorporado a uma argila do município de Presidente Epitácio (#3), com concentrações de argila, silte e areia de: 57,0 %, 37,0 % e 06,0 %, respectivamente. Foram preparados corpos-de-prova com quatro concentrações de lodo: 0, 10, 15 e 20%. Os CPs foram queimados em quatro diferentes temperaturas (850, 900, 1000, 1100 e 1150 °C), usando o forno tipo mufla/EDG.

Depois de queimados todos os CPs foram submetidos aos ensaios tecnológicos especificados na seção 3.3.

### **3.1.3 Torta de Filtro de Re-Refino de Óleo Lubrificante**

A torta de filtro é um dos resíduos que sobra na etapa final do processo, quando o óleo re-refinado é filtrado. Ela é constituída de argila (bentonita), óleo e resíduos. As amostras foram cedidas pela indústria PROLUB, sediada em Pres. Prudente.

A torta de filtro foi dividida em duas partes: (a) torta in natura (T1) e (b) torta tratada (T2), que teve parte do óleo (~30% da massa total) extraído por método químico. Nas duas amostras foram aplicadas as seguintes técnicas de análise térmica: (a) termogravimetria (TGA/DTG) em fluxo de nitrogênio, de 25 à 990 °C, (b) análise exploratória de varredura (DSC) em fluxo de nitrogênio, de 25 à 600 °C e (c) análise termodiferencial (DTA) em fluxo de ar, de 25 à 1200 °C. Após a caracterização térmica, as amostras T1 e T2 foram adicionadas a uma argila, proveniente de várzeas próximas à cidade de Indiana - SP, usada na fabricação de tijolos.

Foram preparados corpos-de-prova (CP) com aproximadamente 20g de massa com diferentes concentrações (0%, 5%, 10% e 20%) de resíduos incorporados. Os CPs foram queimados em duas temperaturas diferentes (900 °C e 950 °C), com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 1h, e submetidos a ensaios tecnológicos

### **3.1.4 Pó de Vidro**

Foram quebradas e trituradas, em pilão de aço, garrafas de cerveja de 350 ml, tipo “long neck” (não retornável) marrom. Posteriormente, o vidro foi peneirado (< 0,5 mm) e triturado, com água, usando moinho de bolas (zircônia), durante seis horas. O pó foi passado em peneiras para separar em três granulometrias

diferentes: fina (menor que 0,037 mm), entre 0,037 e 0,088 mm e entre 0,088 e 0,125 mm. As amostras (argila e vidro) foram misturadas manualmente e depois homogeneizadas em moinho (de bolas) durante quatro horas.

O pó de vidro foi incorporado a uma massa cerâmica, de Presidente Epitácio, usada para produzir telhas (Cerâmica Romana) nas concentrações de: 0, 5, 8 e 10 % em peso. Os corpos-de-prova foram prensados, queimados nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C e submetidos aos ensaios tecnológicos. As amostras também foram submetidas à Análise Termodiferencial - ATD, que permite observar as reações e o efeito do vidro na massa cerâmica, durante o aquecimento.

### **3.1.5 Cinza de Bagaço de Cana**

As amostras de cinza de grelha (da caldeira) foram coletadas na Usina Alto Alegre, em Presidente Prudente. Uma parte da cinza foi moída, com água, em moinho de bolas, durante nove horas. A fração < 0,088 mm foi usada na incorporação.

Foram preparados corpos-de-prova com quatro concentrações diferentes de resíduo: 0, 5, 8 e 10%, em peso seco, de resíduo e argila para produção de telhas (Presidente Epitácio). Os CPs foram queimados nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C e depois submetidos aos ensaios tecnológicos.

## **3.2 Métodos de Caracterização**

### **3.2.1 Análise Textural**

A análise textural foi feita com o objetivo de determinar a concentração de cada fração (areia, silte, argila) nas amostras. Ela pode ser feita separando a fração areia usando peneiras e depois separando as frações mais finas (silte e argila) por centrifugação (Lei de Stokes) ou usando o método da pipeta (**EMBRAPA, 1979; Klute, 1986**), sem separar as frações argila silte.

O conhecimento da concentração de cada fração é importante para saber que tipo de comportamento a amostra apresentará durante a preparação e a queima dos corpos de prova. A plasticidade da amostra está associada à distribuição dimensional das partículas e está diretamente relacionada à concentração de argilominerais (**Pracidelli e Melchhiades, 1997**). Esta análise foi realizada no Laboratório de Sedimentologia da UNESP/FCT.

Para determinação da composição granulométrica das argilas para cerâmica foi utilizado o diagrama granulométrico de Winkler (**Figura 2.1**), cujas faixas de concentrações ideais para cada tipo de produto estão resumidas na **Tabela 2.5 (Pracidelli e Melchiades, 1997)**.

A classe textural das amostras é feita usando o diagrama triangular para classificação textural de solos (**Gomes, 1988**).

### 3.2.2 Difractometria de Raios X

Algumas argilas foram estudadas utilizando o procedimento abaixo. Entretanto, com o defeito apresentado no difratômetro de raios X da UNESP/FCT e o número grande de amostras (e de difratogramas), outras amostras foram analisadas de forma simples. De forma geral, isto não prejudica os resultados tendo em vista que as argilas da região são argilas caulínicas, com pequena variação nas suas composições.

Para a identificação dos argilominerais presentes foi seguido o seguinte procedimento, usando lâminas com as amostras orientadas (**Moore and Reynolds, 1997; Dixon and White, 1996; Albers, 2002**): uma amostra tem que ser saturada com Mg (lavando a amostra várias vezes com cloreto de Mg) e depois de analisada no difratômetro ela deve ser expandida com líquidos orgânicos (glicerol ou etileno glicol), para verificar a presença de esmectitas (montmorilonita), freqüentemente presente em solos da região. Outra amostra deve ser saturada com potássio (usando cloreto de potássio) e, depois de analisada no difratômetro deverá ser aquecida a 300 °C, analisada novamente, aquecida a 550°C e analisada mais uma vez. Os tratamentos térmicos das amostras saturadas com K ajudam na identificação de cloritas, argilas interestratificadas, caulinita e mica. A forma dos picos difratados permite inferir sobre a presença de argilas interestratificadas.

Para identificar os picos difratados nos cinco difratogramas de cada amostra é usada a **Tabela 3.1** que resume o comportamento dos picos de primeira ordem, para os principais argilominerais, nos cinco difratogramas.

**Tabela 3.1:** Espaçamento interplanar (em Å) dos picos de primeira ordem dos principais argilominerais, durante os tratamentos das amostras saturadas com Mg e K (**Dixon e White, 1996**).

Saturação	Caulinita	Mica	HIV*	Vermiculita	Esmeclita	Clorita
K (25°C)	7	10	14	10 – 12	10 – 14	14
Mg (25°C)	7	10	14	14	14	14
Mg glicolado	7	10	14	14	18	14
K (300°C)	7	10	10 – 14	10	10	14
K (550°C)	-----	10	10 – 14	10	10	14**

\* Filossilicato com camada de hidróxido incompleta (interstratificação entre as argilas 2:1).

\*\* O pico da clorita, em 14, tende a crescer com o tratamento a 550° C.

Este método tem sido utilizado no Laboratório de Difração de Raios X do DFQB, da UNESP/FCT, desde 1995 (Teixeira et al., 1996, Teixeira et al., 2001).

Inicialmente foi utilizado um difratômetro universal de raios X Carl Zeiss (HZG4/B) automatizado, radiação do cobre e monocromador curvo para a radiação difratada. As condições de medidas foram: 40 kV e 30 mA, tamanho de passo 0,05/0,05°, com 3 segundos por passo e varredura de 3° a 42°. Com o defeito apresentado por este equipamento, algumas amostras foram analisadas usando o difratômetro de raios X, marca Rigaku, do Departamento de Física da UNESP de Bauru.

### 3.2.3 Análise Térmica

A análise térmica permite medir algumas propriedades físicas das amostras à medida que sua temperatura varia. A possibilidade de estudar as reações *in situ* em uma larga faixa de temperaturas torna esta técnica uma valiosa ferramenta no estudo de argilas e materiais cerâmicos. A análise térmica diferencial (ATD) mostra as reações (exo ou endotérmicas) que ocorrem durante a sinterização do material cerâmico. As análises termogravimétrica e derivada (TG/DTG) mostram as reações e temperaturas onde ocorrem variações na massa da amostra, durante seu aquecimento (Gomes, 1988; Souza Santos, 1989; Stucki, 1990).

Os equipamentos usados foram: TG-209/FTIR (de 25 a 1000 °C) marca NETZSCH e o DTA – 1600 marca TA – Instruments (de 25 a 1200 °C). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do DFQB da UNESP/FCT).

### 3.2.4 Análise Química

Como a UNESP/FCT não dispõe de equipamentos de análise química, somente os resíduos foram submetidos a esta análise. O lodo de ETA foi analisado, para determinar a presença de metais pesados, usando um Espectrômetro de Absorção Atômica (marca Perkin-Elmer) na UNESP de Araraquara e o pó de vidro e a cinza de bagaço de cana foram analisados usando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, marca Oxford, pela ZAF Sistemas.

A matéria orgânica foi determinada pelo método de titulação de WALKEY-BLACK proposto pelo Instituto Agrônomo de Campinas – IAC, para solos (**IAC, 1983; Sparks, 1996**).

## 3.3 Ensaio Tecnológicos

Os ensaios tecnológicos descritos a seguir são os mais usados na caracterização dos materiais da indústria cerâmica vermelha (**Zandonari, 1987; Souza Santos, 1989; Silva Filho, 1999; Zanfolim, 2002**).

### 3.3.1 Retração Linear (RL)

A retração linear (também pode ocorrer dilatação) pode ser de secagem, de queima (durante a sinterização) ou total, envolvendo as duas anteriores. Ela é obtida através das medidas dos comprimentos dos corpos de prova após prensagem, após secagem e após queima, que fornecem a variação no comprimento de cada amostra.

No caso da RL de queima, determina-se a variação percentual das dimensões lineares dos corpos de prova usando a equação:

$$RL_Q(\%) = (C_S - C_Q) \cdot \frac{100}{C_S}$$

onde:

$C_Q$  é o comprimento do corpo de prova após a queima;

$C_S$  é o comprimento do corpo de prova seco em estufa.

### 3.3.2 Perda de Massa ao Fogo (PF)

A perda de massa ao fogo é a diminuição percentual da massa do corpo de prova queimado ( $m_Q$ ) em relação à massa do corpo de prova seco ( $m_S$ ) em estufa. Ela é calculada usando a equação:

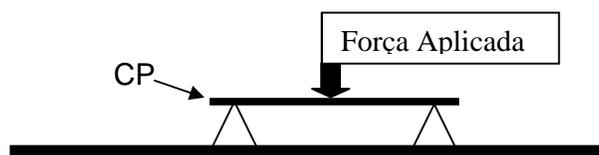
$$PF(\%) = 100 \cdot \frac{(m_S - m_Q)}{m_S}$$

### 3.3.3 Resistência Mecânica à Flexão (RMF)

O módulo de ruptura à flexão (três pontos) exprime a tensão máxima em um material não-dúctil, no caso dos corpos de prova cerâmicos, como sendo a tensão na fibra externa, num carregamento em três pontos, levando em conta as suas dimensões externas. O módulo de ruptura à flexão depende da distribuição granulométrica e da composição mineralógica da argila.

Para os testes de determinação dos módulos de ruptura à flexão dos corpos de prova após a queima, serão utilizados três corpos de prova por amostra, tendo como resultado final a média destes testes. As medidas são feitas usando um flexômetro, marca EMIC, modelo DL 2000 com dispositivo para ensaios de flexão. O corpo de prova é colocado sobre dois apoios, distantes 40 mm um do outro, de forma que a ruptura ocorra no meio do CP, em seções perpendiculares ao comprimento dos mesmos.

O aparelho é programado para aplicar ao corpo de prova uma pressão de 1 N/mm<sup>2</sup> por segundo, até atingir a ruptura total do corpo. A área (espessura e a largura do corpo de prova) da seção reta do CP, no ponto de aplicação da força, é fornecida ao programa à cada ensaio. Ao terminar o ensaio o programa fornece a tensão de ruptura em Kgf/cm<sup>2</sup> e a força aplicada em Kgf.



### 3.3.4 Massa Específica Aparente (MEA)

Massa específica aparente é a massa por unidade de volume aparente. O volume inclui os vazios permeáveis e impermeáveis contidos no material. Então:

$$MEA(\%) = \frac{M}{V_A}$$

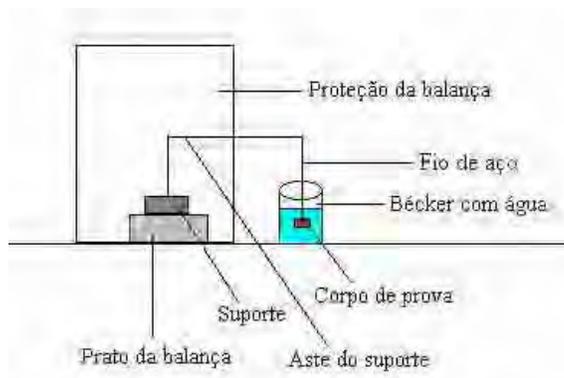
Onde:

**M** é a massa da amostra

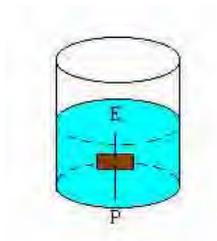
**V<sub>A</sub>** é o volume aparente da amostra.

Para a obtenção das massas é usada uma balança analítica e para a obtenção do volume aparente é usado o processo da balança hidrostática, descrito a seguir.

O método se baseia no princípio de Arquimedes sobre o empuxo. A balança hidrostática usada consiste numa balança eletrônica de prato, com alguns acessórios.



Segundo Arquimedes (**Halliday et al., 2003**), todo corpo, total ou parcialmente, imerso em um fluido em equilíbrio, recebe desse fluido uma força vertical de baixo para cima, com intensidade igual ao peso do fluido deslocado pela imersão do corpo.



Com base no princípio de Arquimedes descrito acima, o volume aparente do corpo de prova é obtido de forma indireta, da seguinte maneira:

- os corpos de prova queimados serão saturados, com água, através de imersão e fervura, para que a água preencha seus poros permeáveis e seus poros abertos;
- com o auxílio da balança hidrostática será determinado o peso dos corpos de prova imersos em água ( $P_i$ );
- os corpos de prova ao serem retirados do recipiente com água, serão pesados com o auxílio de uma balança analítica, a fim de terem seus pesos úmidos determinados ( $P_u$ );
- subtraindo o peso úmido do peso imerso obtém-se o módulo do empuxo que atua sobre o corpo de prova imerso em água ( $E = P_u - P_i$ ).
- Conhecendo-se o peso específico do líquido utilizado (água destilada) e usando a definição de empuxo, calcula-se o volume aparente  $V_{Fd}$  de cada corpo de prova:

$$E = \mu_F \cdot V_{Fd} \cdot g$$

Onde:

**E** é o módulo do empuxo;

**$V_{Fd}$**  é o volume aparente do corpo de prova, em  $\text{cm}^3$ , que é numericamente igual ao volume de fluido deslocado pelo corpo de prova saturado e submerso;

$\mu_F$  é a densidade do fluído (água);

**g** é a aceleração da gravidade do local onde o experimento foi realizado.

Então decorre que:

$$V_A = V_{Fd} = (m_u - m_i)$$

Onde:

$V_A$  é o volume aparente ( $\text{cm}^3$ );

$m_u$  é a massa úmida;

$m_i$  é a massa imersa (g).

Finalmente, após a obtenção do volume aparente, será calculada a massa específica aparente (**MEA**) dos corpos de prova, através da equação dada acima.

### 3.3.5 Absorção de Água (AA)

A absorção de água é determinada pelo quociente entre a massa do corpo de prova úmido ( $m_u$ ), saturado de água e sem excesso superficial, pela massa dele seco ( $m_s$ ) em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , por vinte quatro horas.

$$AA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \cdot 100.$$

### 3.3.6 Porosidade Aparente (PA)

A porosidade aparente é dada pela razão entre o volume de poros abertos ( $V_{pa}$ ), ou seja, a massa úmida menos a massa seca ( $m_u - m_s$ ) pelo volume aparente  $V_A$  ( $m_u - m_i$ ), onde  $m_i$  é a massa do corpo de prova imerso (ver MEA). Então:

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \cdot 100$$

Todos os ensaios tecnológicos, descritos acima, foram realizados nos laboratórios do DFQB/FCT/UNESP.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho serão apresentados em três partes, a saber: (1) caracterização das argilas e massas cerâmicas, (2) caracterização dos resíduos e (3) resultados da incorporação de resíduos. No final de cada parte será apresentada uma conclusão parcial, que serão sintetizadas na conclusão final.

### 4.1 Caracterização das Argilas e Massas Cerâmicas

É preciso ressaltar aqui que a numeração apresentada para cada amostra, neste trabalho, não é a mesma observada nos difratogramas, por considerar que uma análise dos resultados por área de coleta seria mais interessante que na seqüência das amostras estudadas. Como foram feitas várias coletas de amostras, em épocas diferentes, esta separação nos pareceu mais adequada.

#### 4.1.1 Panorama

O estudo de argilas das cerâmicas da região de Presidente Prudente-SP, na FCT/UNESP, teve início em 1993 (**Almeida et al., 1994**). As argilas estudadas eram as usadas pelas cerâmicas da região de Panorama - SP e foram coletadas em “barreiros” nas margens do rio Paraná (**Figura 4.1**), antes do alagamento pela represa da UH Porto Primavera. Os materiais recolhidos na área de extração recebem nomes, sem qualquer conotação técnico-científica, associados às características de cor, utilização e textura (obtida pelo tato) do material. As amostras analisadas são denominadas, pelos ceramistas, como: (1) barro para tijolos, (2) amostra da estrada, (3) gema de ovo, (4) terrinha, (5) chicletão, (6) barro para telha, (7) S1/2 Fazenda São Jorge e (8) S1 Fazenda São Jorge (**Figura 4.2**).



**Figura 4.1:** Local de coleta de argila nas margens do Rio Paraná, em Panorama-SP.



**Figura 4.2:** Fotografia das oito amostras analisadas.

As concentrações das frações argila, silte, areia, da matéria orgânica e classificação textural são apresentados na **Tabela 4.1**. Estes resultados mostram que as amostras #2 (estrada) e #4 (terrinha), denominadas de “argila magra” e usadas para misturar com as outras, apresentam as menores concentrações de

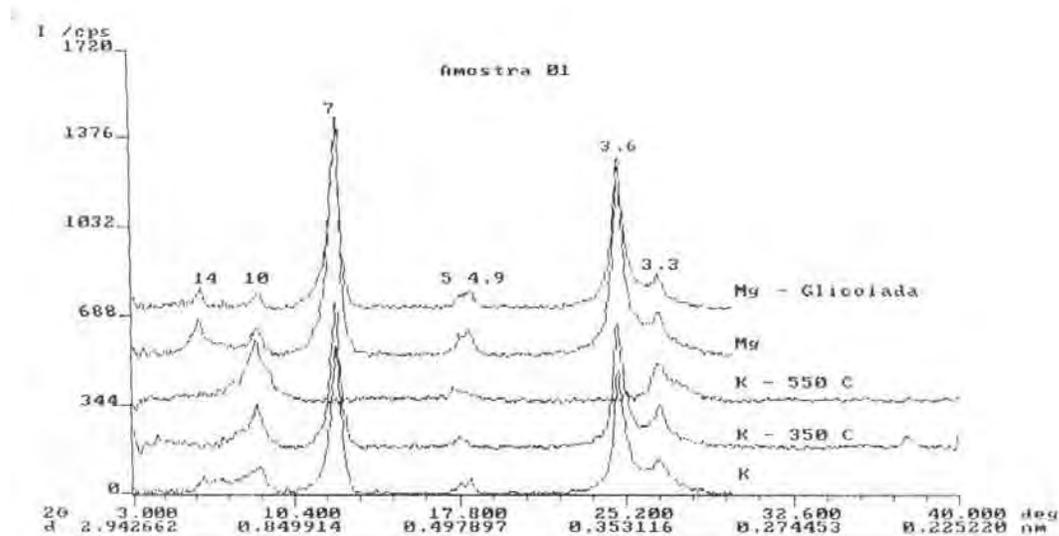
argila. Todas as outras apresentam altas concentrações (> 58%) de argilas e baixa concentração de areia. De acordo com o diagrama de Winkler (**Pracidelli e Melchiales, 1997**) todas as amostras se encaixam na faixa de composição granulométrica de materiais de qualidade com dificuldade de produção. A amostra #2 (estrada) se aproxima da faixa de composição granulométrica adequada para produção de telhas e capas. A amostra #5 (chicletão) é uma amostra escura e recebe esta denominação devido a sua alta plasticidade associada à argila e a alta concentração de matéria orgânica. Estes resultados estão de acordo com os apresentados no Estudo de Impacto Ambiental (**CESP, 1994**) e as argilas estudadas se encaixam dentro das quatro categorias apresentadas naquele trabalho.

**Tabela 4.1:** Concentrações das frações argila, silte, areia, da matéria orgânica (M. O.) e classe textural das amostras de Panorama-SP.

Amostras #	Composições granulométricas (%)				Classificação
	Argila	Silte	Areia	M. O.	
1. Barro para Tijolo	78,60	21,20	0,20	3,32	Muito Argiloso
2. Estrada	42,33	27,68	29,99	0,27	Argila
3. Gema de Ovo	61,00	37,61	1,39	1,57	Muito Argiloso
4. Terrinha	42,66	52,38	3,96	0,80	Argila Siltosa
5. Chicletão	58,00	39,65	2,35	11,68	Argila
6. Barro para Telha	67,80	32,03	0,17	1,13	Muito Argiloso
7. S1/2	58,33	42,10	0,57	1,08	Argila
8. S1	62,66	34,11	2,93	0,80	Muito Argiloso

Devido a problemas técnicos, somente a amostra #1 (tijolo) foi analisada para identificação dos argilominerais presentes. Os cinco difratogramas da fração argila (**Figura 4.3**) mostram que a argila predominante é a caulinita, bem cristalizada, confirmada pelo desaparecimento dos picos (7 e 3,5 Å) na amostra saturada com potássio e queimada a 550 °C. Além da caulinita foram identificadas a presença de mica (10 e 5 Å) que aparece em todas as amostras, quartzo (3,3 Å) muito fino (picos largos), gibsita (4,9 Å) que desaparece após o aquecimento das amostras saturadas com potássio, e vermiculita (14 Å) cujo pico muda para 10 Å

após aquecimentos e não muda para 18 Å quando a amostra, saturada com magnésio, é glicolada. A predominância da caulinita e a presença dos outros argilominerais e minerais eram esperadas nesta argila, tendo em vista que esta região está localizada sobre a bacia sedimentar do rio Paraná, onde a composição mineralógica das argilas é dominada pelo grupo das caulinitas (Moniz e Carvalho, 1973; Carvalho et al., 1993; Motta et al., 1993).



**Figura 4.3:** Difratoramas de raios X da amostra (#1) de barro para produção de tijolo.

Segundo os ceramistas de Panorama a produção de telha é muito prejudicada pela formação de trincas, chegando algumas vezes a perder fornadas completas (20.000 peças). A alta concentração da fração argila e a presença de vermiculita, argila expansiva do tipo 2:1 que sofre alterações em suas distâncias basais quando é queimada, são os mais prováveis responsáveis pelas trincas que aparecem nas peças sinterizadas.

Embora só tenha sido feito o difratograma de raios X de uma amostra, as argilas desta região (bacia sedimentar do rio Paraná) são cauliniticas com presença de mica e quartzo fino. A alta concentração de argila observada indica que estes “barros” devem ser misturados com argila fraca para diminuir as perdas de produção e aumentar o tempo de vida das reservas.

Em 1998 o lago da Usina Hidrelétrica de Porto Primavera já estava sendo formado e a CESP já vinha retirando argila, das áreas que seriam alagadas, e formando depósitos previstos para durar aproximadamente dez anos. Neste ano

foi iniciado um novo estudo sobre as argilas das cerâmicas da região e foram coletadas novas amostras de argilas que vieram dos depósitos **(Teixeira et al., 2000)**.

Em Panorama foi coletada, numa das indústrias da cidade, uma massa cerâmica (peça extrudada crua) usada para produção de tijolo de oito furos. As argilas usadas nas cerâmicas já eram retiradas dos depósitos construídos pela CESP **(Figura 4.4)**. Estes depósitos imensos eram formados com diferentes tipos de argilas retiradas de vários pontos das reservas. Portanto, eles eram constituídos de misturas de argilas diferentes. Estes depósitos, já estavam “descansando” ao relento há algum tempo (mais de um ano) e já haviam sofrido os efeitos de sazonalidade. Como citado na revisão bibliográfica, este sazonalidade da argila **(Gaidzinski et al., 2005)** melhora as propriedades tecnológicas de queima das amostras, mesmo para um período curto de seis meses.



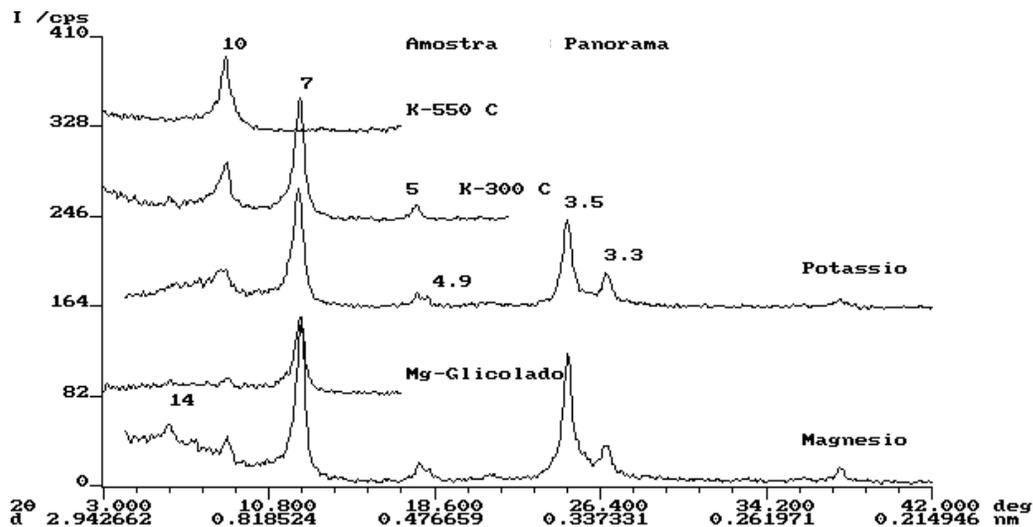
**Figura 4.4:** Depósito de Barro financiado pela CESP.

Esta argila apresentou uma composição diferente do trabalho anterior (38 % de argila, 48,1 % de silte e 13,9 % de areia) e foi classificado como sendo Franco Argiloso. De acordo com o diagrama de Winkler **(Figura 2.1 e Tabela 2.5)** esta massa cerâmica tem muita argila e pouca areia para a produção de tijolos furados, estando mais próxima da faixa de composição indicada para produção de telhas **(Pracidelli e Melchhiades, 1997)**.

A **Figura 4.5** mostra os difratogramas de raios X da amostra de Panorama. Neles podem ser identificadas os mesmos minerais, observados no trabalho anterior: caulinita (7 e 3,5 A), mica (10 e 5 A), gibsitita (4,9 A), quartzo (3,3 A), vermiculita (14 A) e óxido de ferro (goetita e/ou hematita).

#### 4.1.2 Presidente Epitácio

Foram estudadas cinco amostras: duas massas cerâmicas (peças cruas) de tijolo de oito furos, uma massa cerâmica de tijolo maciço, uma massa cerâmica de telha Romana e uma amostra de argila retirada na Lagoa São Paulo, na margem do Rio Paraná. A **Tabela 4.2** mostra os resultados das concentrações das frações (argila, silte e areia), da matéria orgânica e a classificação de cada amostra.



**Figura 4.5:** Difratogramas da amostra de Panorama (valores em angstroms, A).

Usando o diagrama de Winkler (**Figura 2.1 e Tabela 2.5**), novamente é observado que as amostras apresentam baixa concentração de areia (< 20%) e, com exceção da amostra #1, todas possuem um teor elevado de argila (> 50 %). A amostra da Lagoa São Paulo apresentou a maior concentração de argila. Portanto, todas elas devem ser misturadas com argila magra para obtenção de uma massa cerâmica dentro da faixa ideal para cada tipo de peça, resultando numa economia de matéria prima. A amostra de telha (#5) tem composição próxima da recomendada pelo diagrama. A amostra #1 (para tijolo maciço) tem

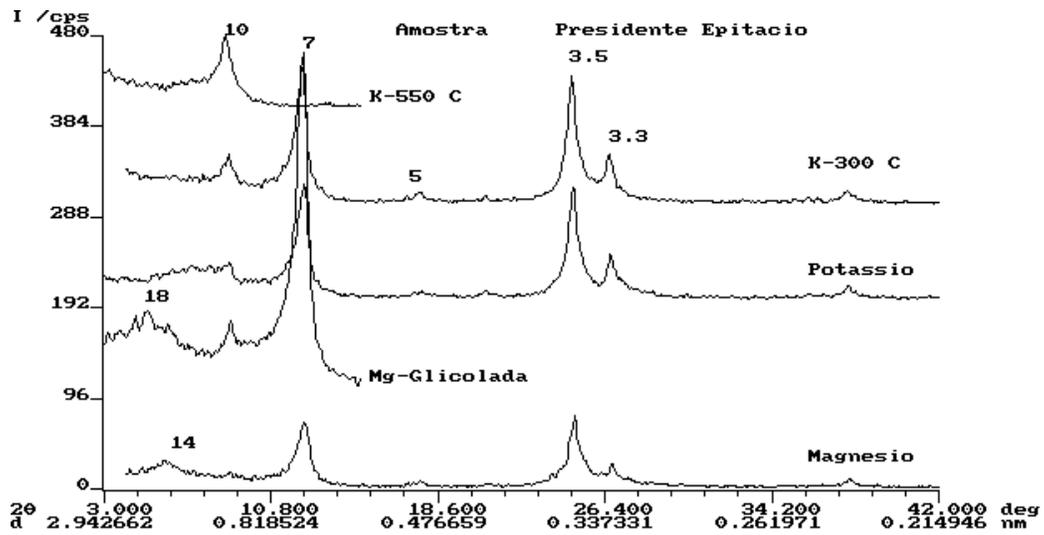
composição dentro das faixas recomendadas para produção de telhas ou capas cerâmicas, materiais de maior valor agregado do que o tijolo maciço.

As concentrações de matéria orgânica, que também colabora na plasticidade da amostra, apresentam valores próximos (de 4,53 a 6,18), sendo que o menor valor é o encontrado na massa cerâmica para telha. Este resultado é importante, pois a presença de M. O. está associada à formação de poros e é prejudicial para a telha, pois aumenta a absorção de água, que é um parâmetro importante para a qualidade das telhas.

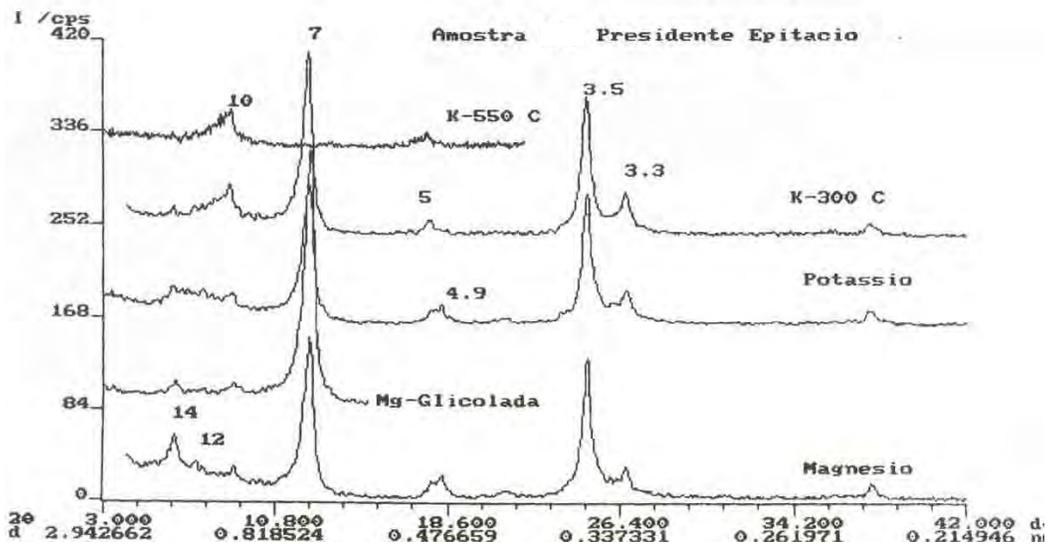
**Tabela 4.2:** Concentrações das frações (argila, silte, areia) e classificação das amostras de Presidente Epitácio-SP.

<b>Amostra #</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>M.O. (%)</b>	<b>Classificação</b>
1. Tijolo Maciço – peça crua	37,4	36,2	26,3	6,18	Franco Argiloso
2. Argila da Lagoa São Paulo	66,3	27,2	06,5	5,98	Muito Argiloso
3. Tijolo 8 Furos – peça crua	57,0	37,0	06,0	5,57	Argila
4. Tijolo 8 Furos – peça crua	53,5	43,0	03,5	5,71	Argila Siltosa
5. Telha Romana – peça crua	42,8	38,4	18,8	4,53	Argila Siltosa

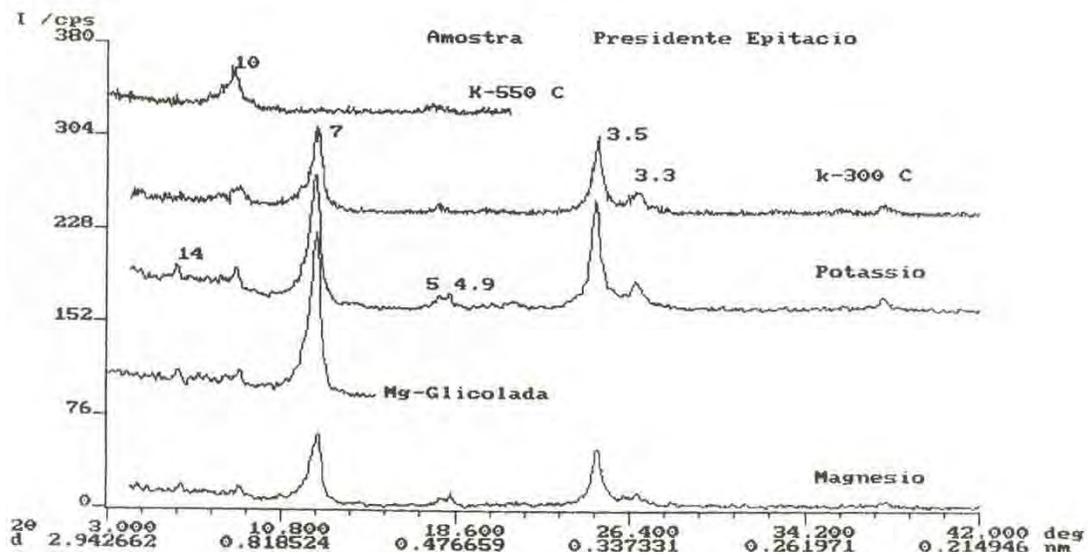
As **Figuras 4.6 a 4.10** mostram os difratogramas de raios X das cinco amostras de P. Epitácio. Os difratogramas mostram que, além da fase majoritária caulinita, todas as amostras têm em sua composição mica, esmectita, quartzo, gibsita, óxido de titânio, goetita e, provavelmente, hematita e argilas interestratificadas (HIV) (**Dixon e White, 1997**). O que se observa é que as composições destas argilas são muito parecidas com as de outros locais na região. Como foi apresentado na bibliografia, as argilas da região são predominantemente cauliníticas e, em geral, possuem estes minerais em suas composições.



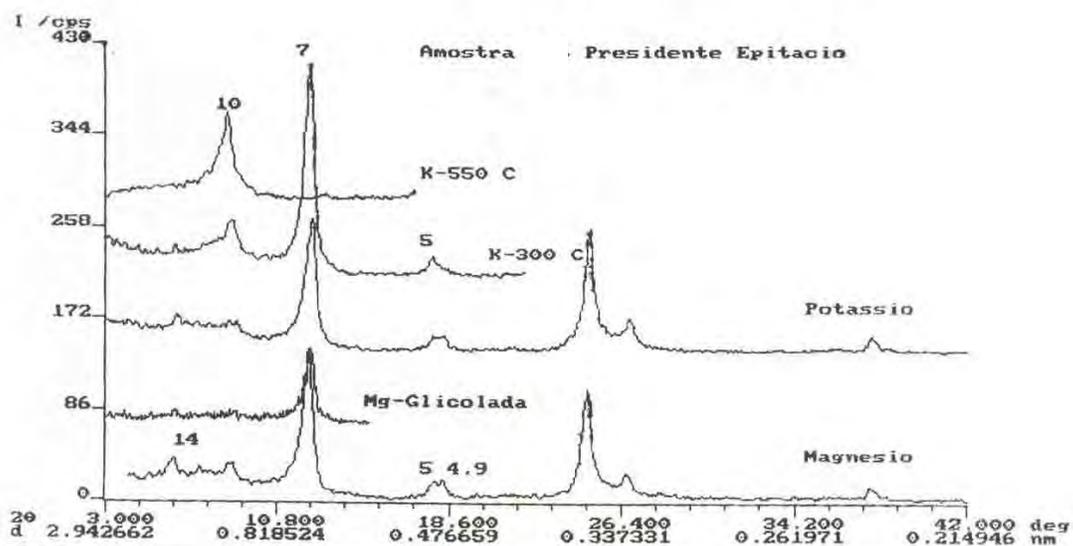
Figuras 4.6: Difratoograma da amostra #1 (tijolo maciço) de Presidente Epitácio.



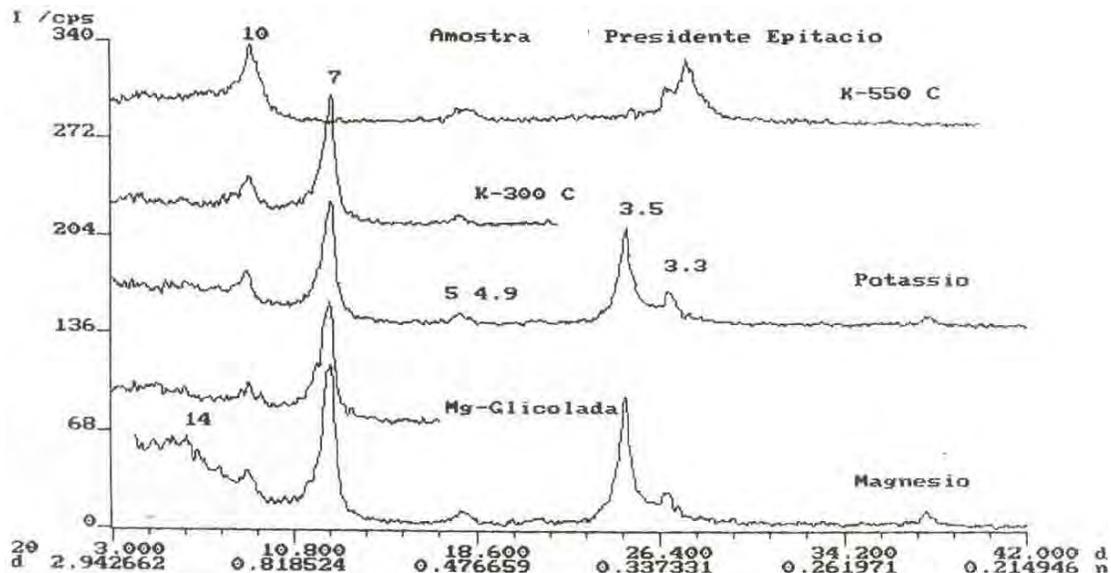
Figuras 4.7 Difratoograma da amostra #2 (Lagoa São Paulo) de Presidente Epitácio.



**Figuras 4.8** Difratoograma da amostra #3 (tijolo 8 furos/argila) de Presidente Epitácio.



**Figuras 4.9** Difratoograma da amostra #4 (tijolo 8 furos/argila siltosa) de Presidente Epitácio.



**Figuras 4.10** Difratoograma da amostra #5 (telha romana) de Presidente Epitácio.

### 4.1.3 Teodoro Sampaio

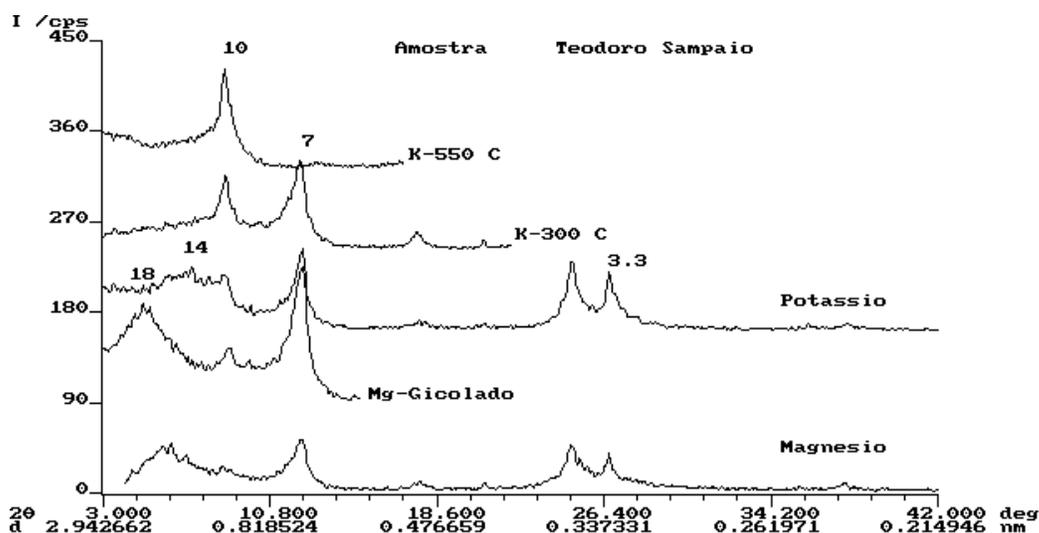
Teodoro Sampaio é um município localizado na região do Pontal do Paranapanema, entre os rios Paranapanema (divisa com o estado do Paraná) e Paraná (divisa com o Mato Grosso do Sul). As argilas usadas pelas cerâmicas desta região são coletadas em áreas próximas ao Rio Paranapanema e de depósitos de argilas, feitos antes do alagamento das margens do rio pela Usina Hidroelétrica de Rosana.

Foram estudadas sete amostras: três amostras de argila e quatro de massas cerâmicas (peças cruas), todas coletadas em cerâmicas diferentes. A **Tabela 4.3** mostra a composição das frações e a classificação das amostras de Teodoro Sampaio. Nela pode ser observado que: as amostras #4 e #6, usadas para produzir tijolos de oito furos, têm composição dentro da faixa indicada para produção de telhas; as amostras de argilas #1, #2 e #5 e as amostras de tijolos #3 e #7 apresentam concentrações de argila muito altas, na faixa de materiais de qualidade com dificuldade de produção. As concentrações de silte estão dentro das faixas para produção de telhas e tijolos e as concentrações de areia são muito baixas nas amostras #1, #2 e #3. Todas as amostras devem ser misturadas com material magro, resultando em economia de material argiloso.

**Tabela 4.3:** Concentração das frações argila, silte, areia e a classificação das amostras de Teodoro Sampaio-SP.

Amostra #	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	M. O. (%)	Classificação
1. Argila – Herling	49,4	47,5	03,1	5,53	Argila Siltosa
2. Argila – São Carlos	45,7	49,7	04,6	5,10	Argila Siltosa
3. Peça Tijolo – Sta Cruz	43,3	39,1	17,6	5,51	Argila
4. Peça Tijolo – Carlos	36,3	37,1	26,5	5,62	Franco Argiloso
5. Argila – Asa Branca	43,9	36,4	19,6	5,53	Argila
6. Peça Tijolo – Francisco	39,1	34,1	26,7	6,12	Franco Argiloso
7. Peça Tijolo – Aloísio	43,1	35,7	21,2	6,03	Argila

Os difratogramas de raios X destas amostras (**Figuras 4.11 a 4.17**) mostram que caulinita é a fase majoritária em todas as amostras. Argilas do tipo 2:1 presentes pertencem ao grupo da montmorilonita (pico difratado em 14 Å muda para 18 Å quando glicolado) e da clorita (pequeno pico em 14 Å na amostra tratada a 550 °C). Mica, quartzo, gipsita, óxidos de ferro e de titânio, também são identificados nas amostras (**Dixon e White, 1997**).



**Figuras 4.11** Difratograma de argila, amostra #1 (Herling), de Teodoro Sampaio.

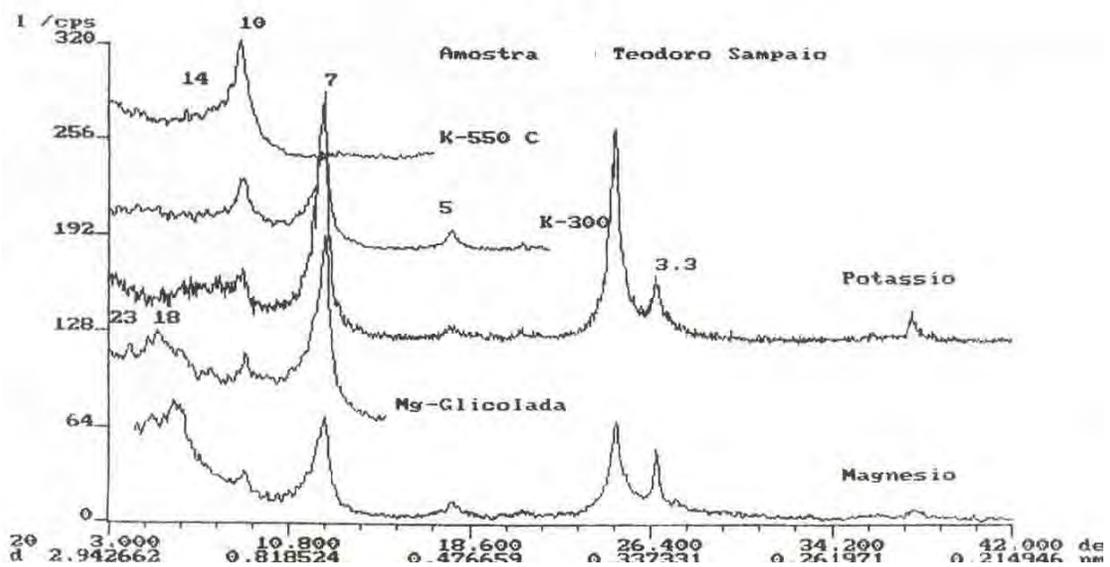


Figura 4.12 Difratoograma de argila, amostra #2 (São Carlos), de Teodoro Sampaio

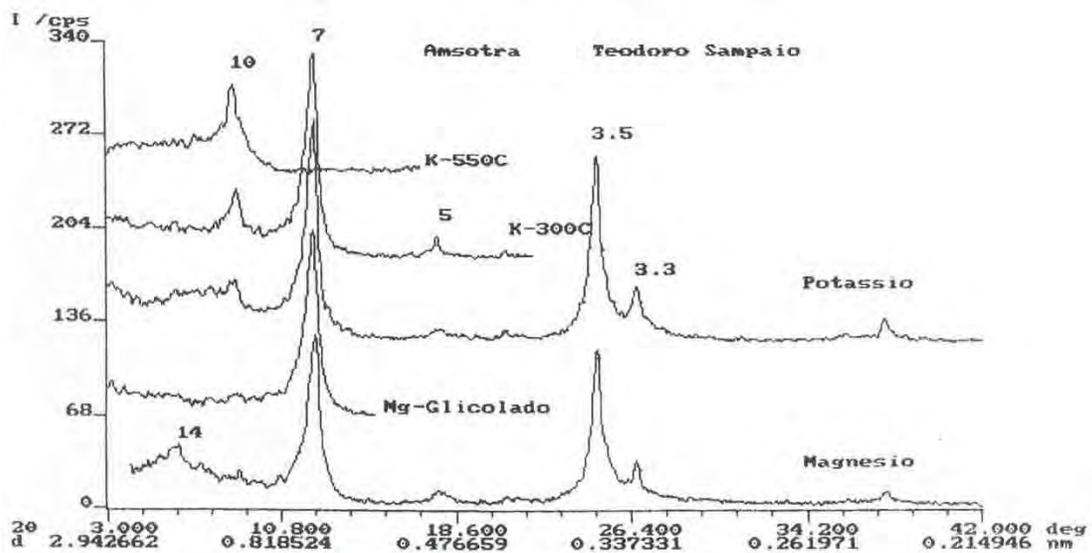
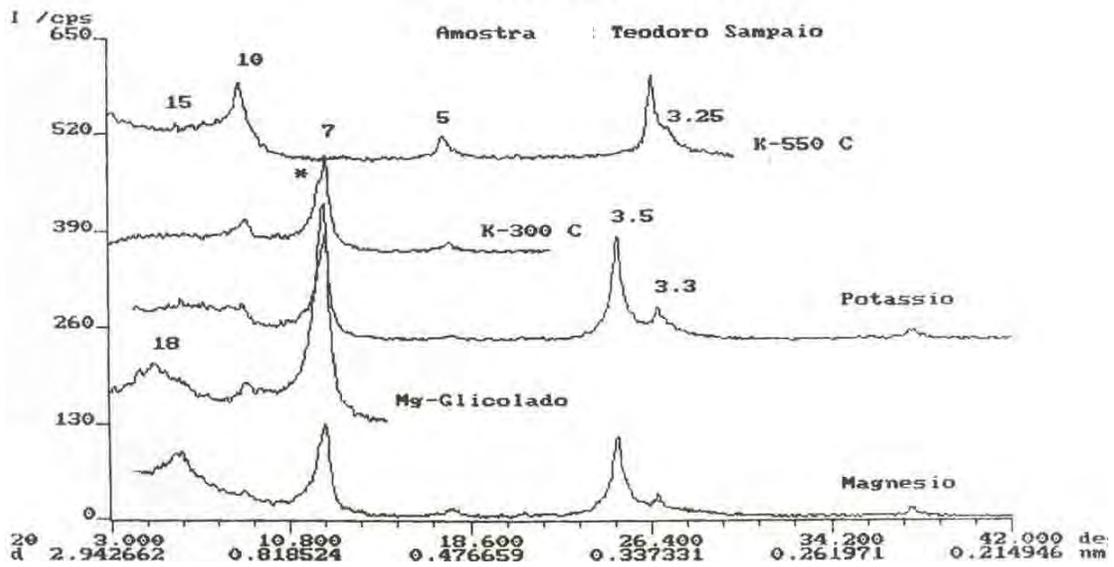
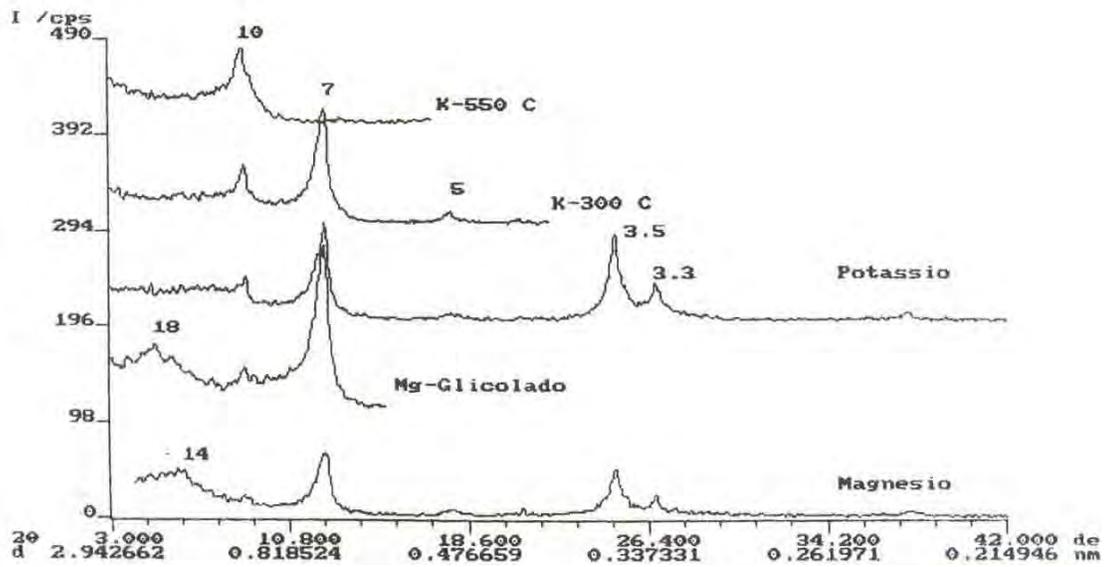


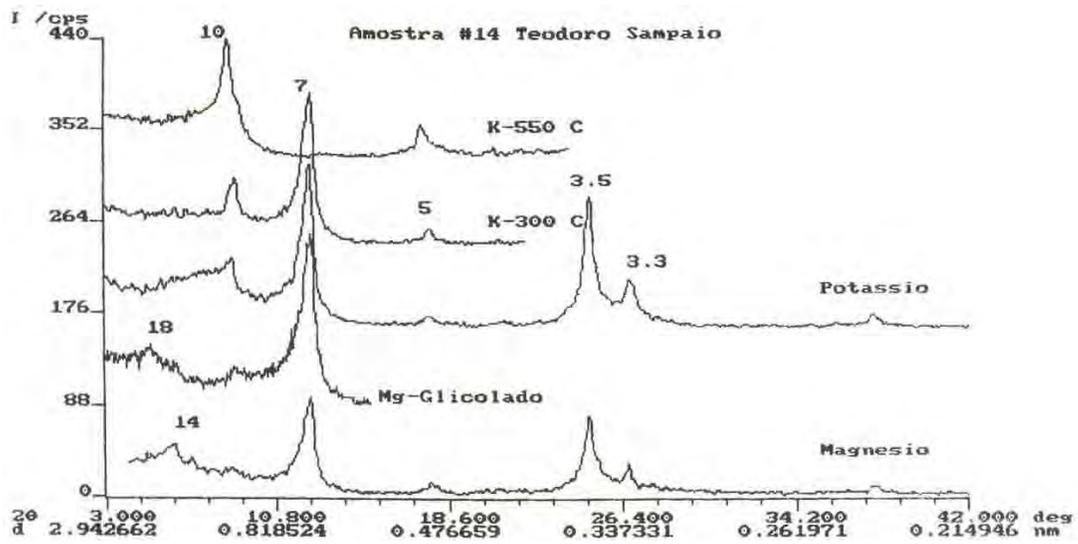
Figura 4.13 Difratoograma de massa cerâmica, amostra #3 (Sta. Cruz), de Teodoro Sampaio.



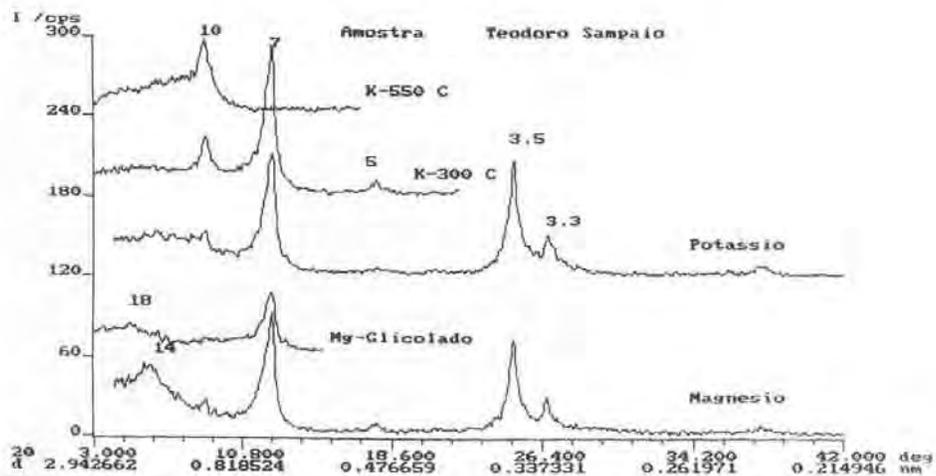
**Figura 4.14** Difratoograma de massa cerâmica, amostra #4 (Carlos), de Teodoro Sampaio.



**Figura 4.15** Difratoograma de argila, amostra #5 (Asa Branca), de Teodoro Sampaio.



**Figura 4.16** Difratoograma de massa cerâmica, amostra #6 (Francisco), de Teodoro Sampaio.



**Figura 4.17:** Difratoograma de massa cerâmica, amostra #7 (Aloísio), de Teodoro Sampaio.

#### 4.1.4 Indiana e Martinópolis

As cidades de Indiana e Martinópolis estão localizadas a aproximadamente 15 e 25 km, respectivamente, de Presidente Prudente, ao longo da rodovia Assis Chateaubriand. Além de olarias e cerâmicas, existem nestas cidades fabricas de filtros de barro e cerâmica artesanal, que produzem vasos e potes. As argilas usadas pelas indústrias são retiradas de reservas de varjão (terrenos baixos com grande umidade), próximas destas cidades. Uma das amostras (denominada barro do Maurício) foi retirada de local seco e é chamada pelos ceramistas de taguá. Segundo **Souza Santos (1989)** taguá é um folhelho argiloso de granulometria muito fina (sedimento) e de coloração variada.

No total foram estudadas nove amostras: cinco barros da região, um barro para pote (peça crua), um taguá, uma argila denominada “torba” e uma argila usada para pintar de vermelho (rica em goetita que se transforma em hematita durante a queima) os potes. A **Tabela 4.4** dá as porcentagens das frações granulométricas, da matéria orgânica e a classificação textural de cada amostra. A “torba” é a camada superior do depósito de argila de várzea, apresentando maior concentração (9%) de matéria orgânica.

De acordo com o diagrama de Winkler (**Pracidelli e Melchiades, 1997**) as amostras #1 e #8 apresentam porcentagem das frações que se encaixam dentro da faixa ideal para produção de telhas e capas. Todas as outras amostras apresentam alta concentração de argila. As concentrações de argila nas amostras #3, #6, #7 e #9 estão acima de 50 % e as amostras #2, #4 e #5 se encaixam dentro da faixa de composição para materiais de qualidade com dificuldade de produção (argila entre 40 e 50%). As amostras #5 e #6 foram coletadas, dentro da propriedade da cerâmica (C. Valentim), em épocas e locais diferentes. A amostra #4, usada para “pintar” os filtros de vermelho durante a queima, foi coletada em outra região, longe das reservas das argilas estudadas.

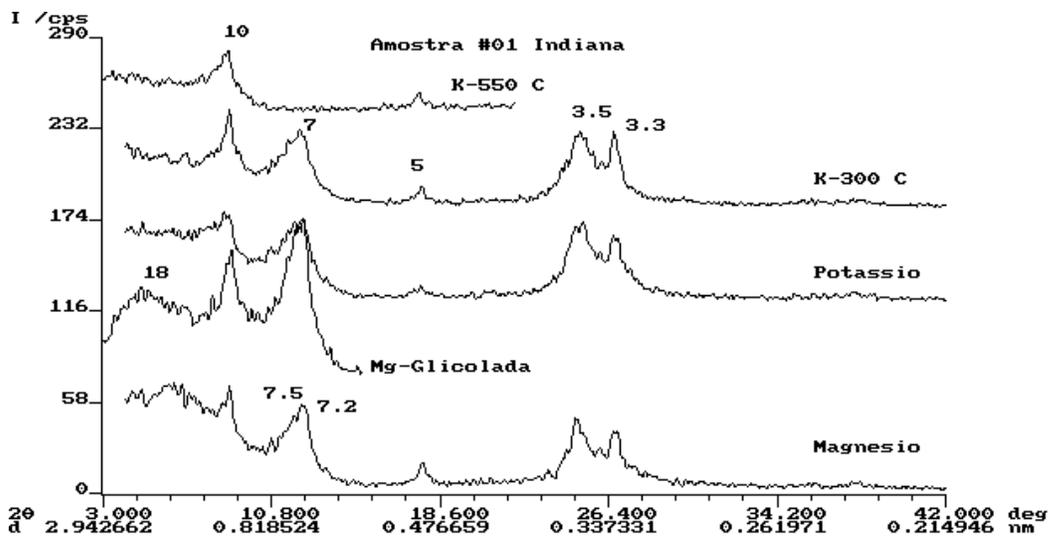
Devido a problemas técnicos com o difratômetro de raios X a análise difratométrica foi feita somente das cinco primeiras amostras (**Figuras 4.18 a 4.22**). Todas amostras apresentam a caulinita como o principal argilomineral presente e, em menor concentração, mica, esmectitas, quartzo, óxidos de ferro e de titânio. Os difratogramas da amostra #1 mostram a presença de uma caulinita com baixa cristalinidade (picos largos e mal definidos) e a amostra #4 apresenta um pico bem definido em 4,17 Å que caracteriza a goetita. Uma camada fina desta

argila (na forma de barbotina) é depositada sobre as peças de filtro, após a secagem. Durante a queima a goetita se transforma em hematita, dando a coloração vermelha forte para os “filtros de barro”.

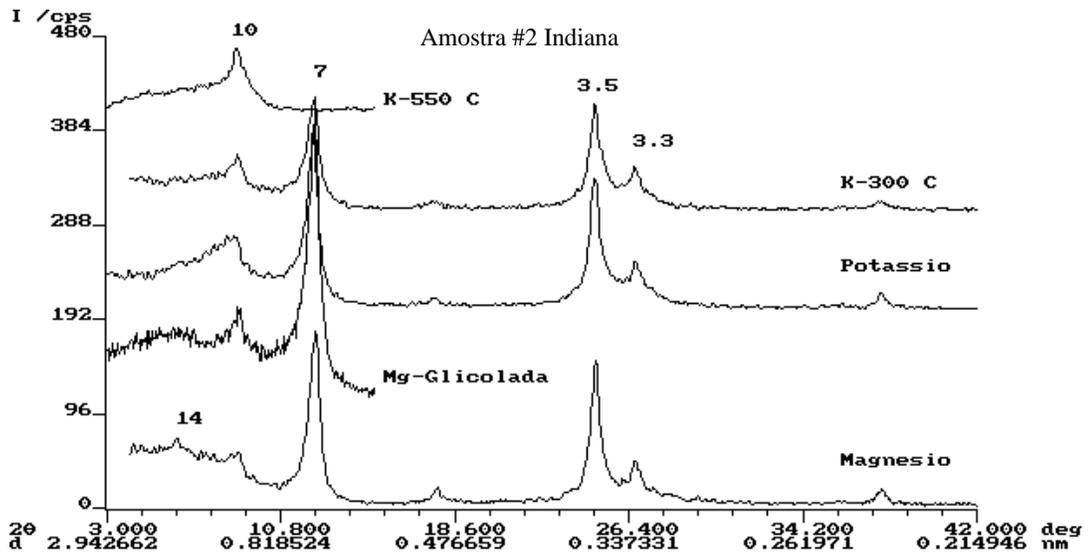
**Tabela 4.4:** Porcentagem das frações granulométricas e classificação textural das amostras de Indiana e Martinópolis-SP.

Amostra #	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	M. O. (%)	Classificação
1. Indiana – Argila Bairro 7 Copa	38,2	27,7	34,1	5,29	Franco Argiloso
2. Indiana – Massa Peça (Filtro)	49,0	34,4	16,5	5,00	Argila
3. Indiana – Argila Vila Martins	61,7	29,4	08,8	3,67	Muito Argiloso
4. Argila – Barro Amarelo – Pintura	49,2	22,2	28,5	6,49	Argila
5. Martinópolis – Barro Valentim I	46,6	34,5	18,8	4,40	Argila
6. Martinópolis – Barro Valentim II	51,6	19,2	22,1	4,8	Argila
7. Martinópolis – Torba Valentim	53,8	19,7	18,5	7,1	Argila
8. Martinópolis – Taguá Maurício	36,0	28,2	31,0	9,0	Franco Argiloso
9. Martinópolis – Valentim Peça	57,6	17,3	18,5	6,6	Argila

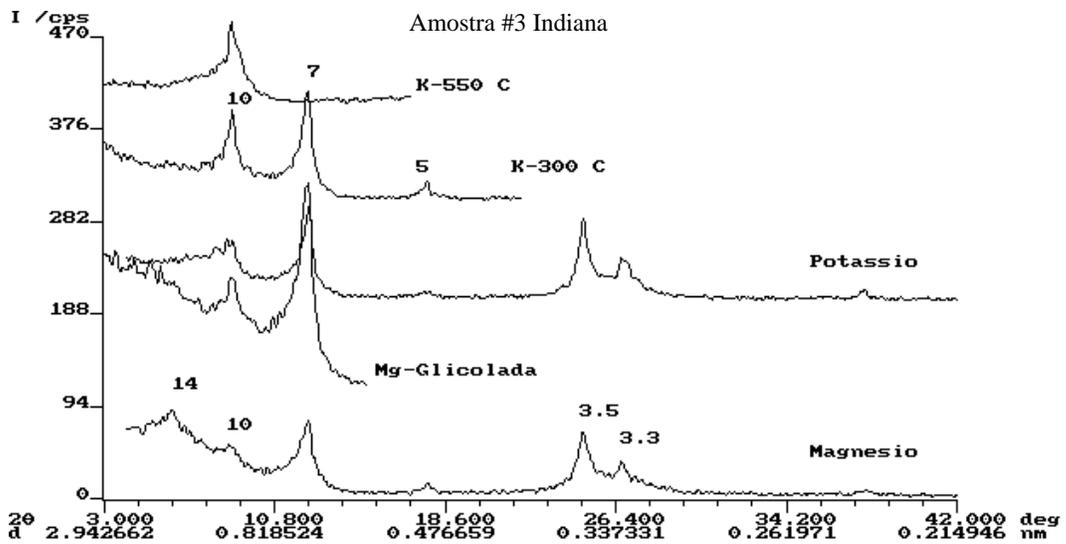
Devido à alta concentração de argila na matéria-prima usada, os ceramistas costumam misturar este material da região, denominado por eles de argila “forte”, com argilas “fracas” trazidas de outras regiões.



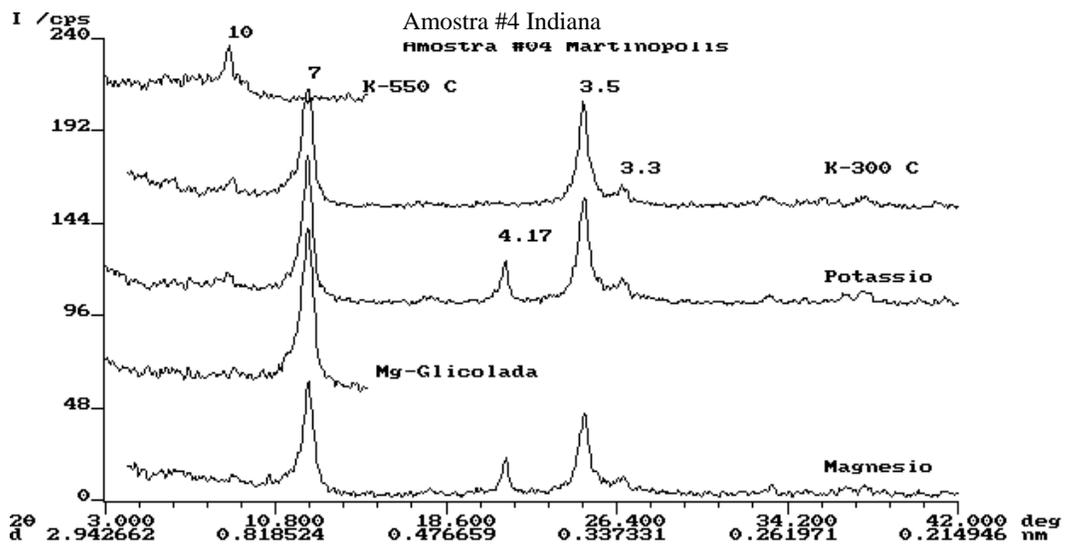
**Figuras 4.18** Difratograma de argila, amostra #1 (7 Copa), de Indiana.



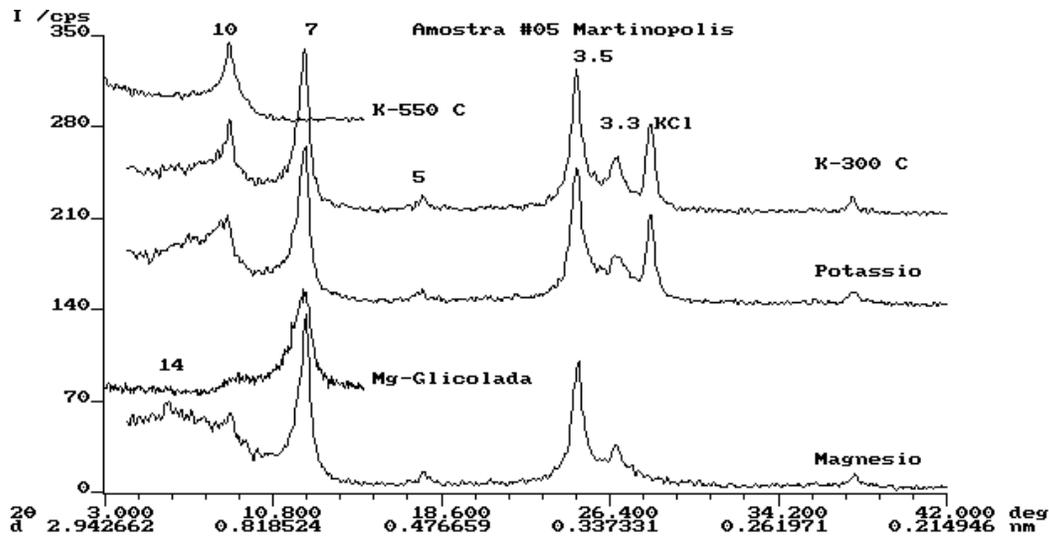
Figuras 4.19 Difratoograma de massa cerâmica, amostra #2 (filtro), de Indiana.



Figuras 4.20 Difratoograma de argila, amostra #3 (Vila Martins), de Indiana.



Figuras 4.21 Difratoograma de argila, amostra #4 (pintura), de Indiana.



**Figuras 4.22** Difratoograma de argila, amostra #5 (Valentin I), de Martinópolis.

#### 4.1.5 Ensaios Tecnológicos das Argilas e Massas Cerâmicas

Os resultados para as argilas com resíduos incorporados serão apresentados adiante. Com exceção às argilas usadas para incorporação de resíduos, as demais e as massas cerâmicas caracterizadas foram sinterizadas na temperatura de 855 °C, que é a temperatura aproximada de queima das cerâmicas da região.

Os resultados dos ensaios tecnológicos, para todas as amostras, são apresentados na **Tabela 4.5**. Nela é observado que o maior valor de retração linear de secagem é 1,44% e de queima é 2,94%, sendo que doze amostras apresentam retração linear de queima menor que 1%. Algumas amostras sofrem dilatação em lugar de retração linear. A absorção de água é menor que 18% para doze amostras e a resistência mecânica à flexão é maior do que 2 MPa para quinze amostras. Destas, quatro apresentam valores maiores do que 10 MPa.

#### 4.1.6 Conclusões

As matérias-primas usadas nas cerâmicas apresentam a caulinita como fase predominante além de mica, gibsita, esmectitas e minerais não-plásticos.

Elas apresentam em geral alta plasticidade (argila gorda ou forte) com concentrações variadas de silte e areia fina. É comum a presença de óxidos e/ou

hidróxidos de ferro que definem a cor dos produtos da indústria cerâmica vermelha. Entretanto, também foram encontradas “argilas” que não possuem óxidos (ou hidróxidos) de ferro em sua composição mineralógica, resultando em peças queimadas de cor clara (creme ou amarelada), como algumas das regiões de Teodoro Sampaio e Martinópolis. Estas argilas podem ser usadas para produção de material de maior valor agregado.

Amostras coletadas em épocas diferentes mostram que elas não apresentam homogeneidade composicional, mesmo as retiradas em locais próximos ou mesmo dentro do mesmo depósito (barreiro). Um controle da homogeneidade destas argilas pode resultar em produtos de melhor qualidade final.

A composição mineralógica e as propriedades tecnológicas (resistência mecânica à flexão maior que 10 Mpa e retração linear de queima menor que 1%) de algumas das argilas estudadas mostram que elas têm potencial para produção de placas cerâmicas.

**Tabela 4.5** Resultados dos ensaios tecnológicos para as amostras caracterizadas.

#	Cidade	Retração % Linear 110 C	Retração % Linear 855 C	A. A. %	T.R. (kgf/cm <sup>2</sup> )	T.R. (MPa)
01	Panorama	0.50	1.48	18.3	91.4	8,96
02	Pres. Epitácio	0.11	-0.17	16.2	34.0	3,33
03	Pres. Epitácio	1.14	1.72	32.3	126.2	12,40
04	Pres. Epitácio	0.78	2.03	20.2	143.4	14,10
05	Pres. Epitácio	0.58	2.94	22.3	149.0	14,60
06	Pres. Epitácio	0.31	2.57	16.6	42.4	4,16
07	Teodoro Sampaio	0.42	1.27	18.5	106.5	10,40
08	Teodoro Sampaio	0.17	0.67	19.5	56.3	5,52
09	Teodoro Sampaio	0.08	0.58	16.8	33.7	3,31
10	Teodoro Sampaio	0.17	0.36	17.9	21.8	2,14
11	Teodoro Sampaio	0.25	0.34	18.6	31.5	3,09
12	Teodoro Sampaio	0.25	0	16.9	18.8	1,84
13	Teodoro Sampaio	0.38	0.38	15.5	33.3	3,27
14	Indiana	0.39	-0.17	15.5	13.0	1,27
15	Indiana	1.44	1.80	14.9	50.7	4,98
16	Indiana	1.42	2.53	20.5	48.9	4,80
17	Barro Amarelo	0,29	0,83	26,8	3,3	0,32
18	Martinópolis I	0,13	0,73	17,9	17,1	1,67
19	Martinópolis II	---	0,17	15,3	----	1,60
20	Martinópolis Torba	---	1,26	23,6	----	1,52
21	Martinópolis Taguá	---	0,99	17,5	----	0,35
22	Martin. Massa Tijolo	---	1,10	15,0	----	5,50

**OBS:** As amostras 19 a 22 foram queimadas a 850 °C.

## 4.2 Caracterização dos Resíduos

Foram caracterizados quatro resíduos, lodo de ETA, torta de filtro de indústria de re-refino de óleo combustível, vidro de vasilhame em pó e cinza de bagaço de cana.

### 4.2.1 Lodo de ETA

Durante a realização deste trabalho, a SABESP usou, em épocas diferentes, três tipos de floculantes: (A) sulfato de alumínio (ETA-Al), (B) cloreto férrico (ETA-Fe) e (C) policloreto de alumínio (ETA-Pol).

As amostras de lodo de ETA-Fe e ETA-Al foram coletadas para o mesmo trabalho (**Souza et al, 2002**), mas em épocas diferentes (no mesmo ano). Os lodos (ETA-Fe, ETA-Al) foram misturados com argila sedimentar (amostra #1, Tabela 4.4), usada para produzir tijolo maciço, proveniente de várzea do município de Indiana. Esta argila foi classificada como sendo material do tipo franco argiloso (38,2% de argila, 27,7% de silte e 34,1% de areia), com 5,3% de matéria orgânica e limite de plasticidade de 22,2% (este valor baixo do LP indica a predominância de caulinita e/ou mica) (**Souza Santos, 1989**). A amostra de lodo ETA-Pol, coletada mais recentemente (**Teixeira et al., 2004**), foi misturada com uma argila (amostra #3, Tabela 4.2) para fabricação de tijolo furado, proveniente das margens do rio Paraná, foi classificada como sendo material do tipo argila (57,0% de argila, 37,0% de silte e 06,0% de areia). A **Tabela 4.6** mostra os valores médios das concentrações das frações granulométricas (argila, silte, areia) e da matéria orgânica, para as duas argilas e os dois lodos.

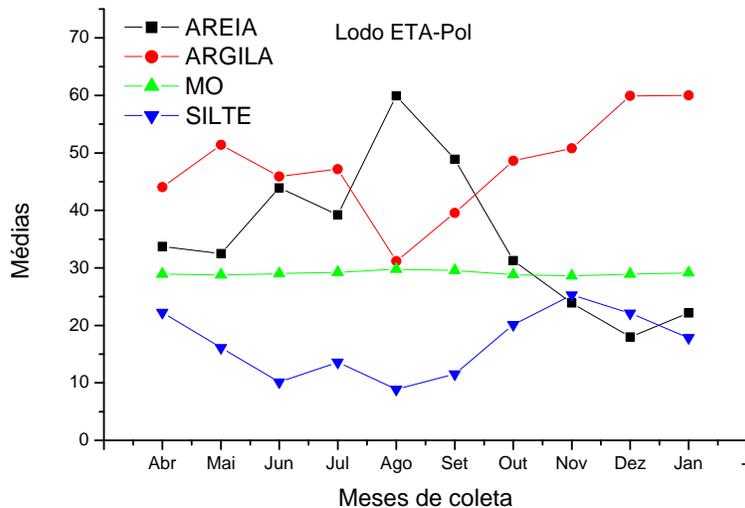
Como o lodo ETA-Pol foi coletado mensalmente, as concentrações das frações (argila, silte, areia) e da matéria orgânica são apresentados graficamente. A **Figura 4.23** apresenta a porcentagem média (para três repetições) mensal de areia, argila, silte e matéria orgânica nas amostras da ETA.

De acordo com o digrama de Winkler, estas amostras apresentam concentrações de argila (> 30%) maior que a faixa recomendada para fabricação de tijolos. As concentrações de areia e silte oscilam entre valores acima e abaixo dos valores limites. A concentração de matéria orgânica é alta (~29%) e variou pouco no período de coleta.

**Tabela 4.6:** Valores médios da análise granulométrica das amostras de lodo e de argila, usadas como receptores do lodo.

<b>Amostra</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>M. O. (%)</b>
Argila de Indiana	38,2	27,7	34,1	5,29
ETA – Al	43,0	0,6	56,4	nd
ETA – Fe	29,9	58,6	11,4	3,20
Argila de P. Epitácio	57,0	37,0	06,0	5,57

nd: Não determinada.



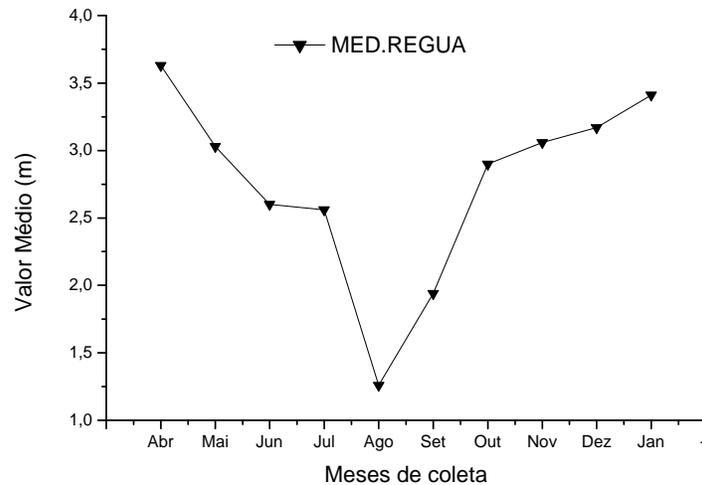
**Figura 4.23:** Curva de variação mensal da distribuição de tamanho de grãos e concentração de matéria orgânica (MO) do lodo ETA-Pol.

Os resultados mostram que a composição granulométrica do lodo pode variar de acordo com a época do ano em que ele é produzido. Além disso, como o material sólido na água provém da erosão dos solos próximo ao rio que fornece água para a ETA, a composição do lodo também será diferente em cada ETA. Vários trabalhos (Santos et al., 2000; Bisogenin et al., 2002; Oliveira et al., 2004; Margem et al., 2005; Ramires et al., 2005) mostram que o lodo retirado dos decantadores tem composição granulométrica variada (Tabela 2.1) e, portanto, terão efeitos diferentes sobre o material cerâmico que o receber.

O lodo de ETA de Presidente Prudente é rico em argilas (> 30%), produtos químicos (a base de ferro ou alumínio) e matéria orgânica (~29%). A composição mineralógica dele está associada ao solo da região e é parecida com as composições das argilas usadas pelas cerâmicas (argilas caulínicas). Portanto, este resíduo pode ser usado pela indústria cerâmica, uma vez que a argila fornece plasticidade para a massa cerâmica que será moldada. A matéria orgânica será queimada (podendo deixar as peças porosas) e os produtos químicos serão transformados em óxido estáveis que podem mudar a cor e as propriedades físicas dos corpos cerâmicos. Embora, não tenham sido realizados no presente trabalho, resultados de ensaios de lixiviação e solubilização (**Weng et al., 2003; Ramirez et al., 2005**) indicam que o processo de queima imobiliza os metais presentes no lodo.

Os trabalhos desenvolvidos na UNESP/FCT mostram que a granulometria do lodo se aproxima mais dos valores encontrados por **Oliveira et al (2004)**, embora tenha sido observado que essa composição varia de acordo com o nível do rio (quantidade de chuva a montante do rio) onde é coletada a água da ETA. Apesar desta variação, este lodo apresenta altas concentrações de argila, que lhe conferem alta plasticidade, fazendo com que ele também possa ser considerado como sendo uma formulação de massa argilosa natural.

A **Figura 4.24** mostra o nível do rio (valor médio mensal), medido diariamente na régua da SABESP, no ponto de coleta de água. Comparando este gráfico com o anterior pode-se observar que: a argila acompanha a variação e a areia varia inversamente, com as mudanças do nível do rio, ou seja, quando o nível sobe a concentração de argila aumenta e a de areia diminui.



**Figura 4.24:** Medida da régua que dá o nível de água do rio no ponto de coleta, para cada mês de coleta.

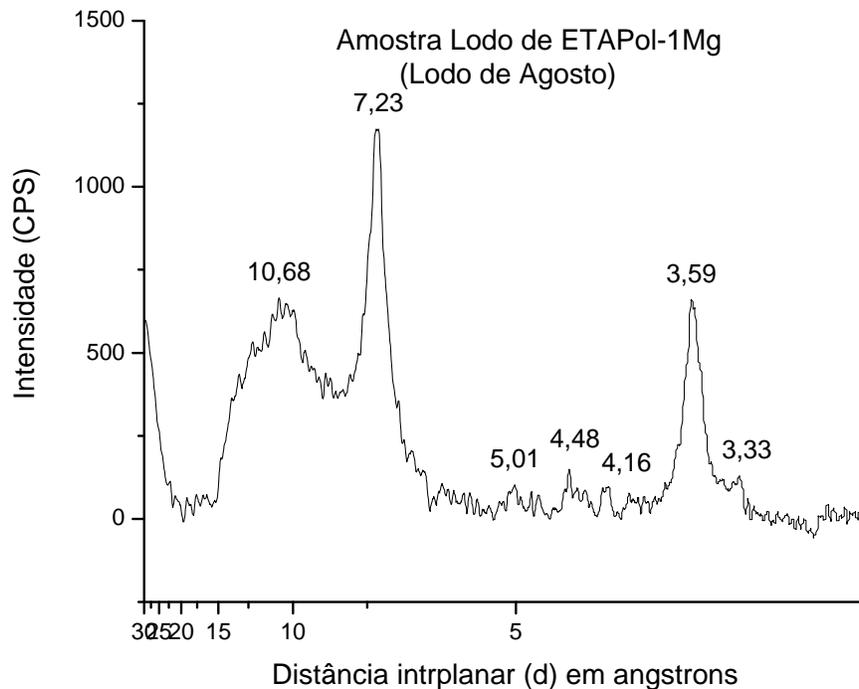
A concentração de argila parece não variar com pequenas variações no nível do rio. O mês de agosto apresentou menor nível d'água no rio e menor valor de concentração de argila, com maior valor para areia. Com nível mais baixo e, portanto menor turbidez (menos argila), a água aspirada pela bomba de dentro da caixa de coleta arrasta a areia do fundo da caixa, resultando numa concentração de areia maior do que a de argila.

Como o lodo de ETA é obtido através do tratamento de água captada em rio da região, que apresenta baixa concentração de indústrias, os resultados da análise química (AAS) mostram que as concentrações de alguns metais pesados (**Tabela 4.7**) estão bem abaixo dos valores limites recomendados pelos órgãos de fiscalização ambiental (**Andreoli et al, 1999; Mota, 2003**). Esta tabela também mostra as concentrações de Fe e Al, no lodo tratado com floculante à base de ferro.

Difratograma de raios X do lodo (**Figura 4.25**) mostra que sua composição mineralógica é semelhante (predomínio da caulinita) às das argilas da região, facilitando, portanto, sua adição à massa cerâmica.

**TABELA 4.7:** Resultados da Análise de Absorção Atômica AAS e valores limites para uso agrícola (para lodo de esgoto), em mg/kg.

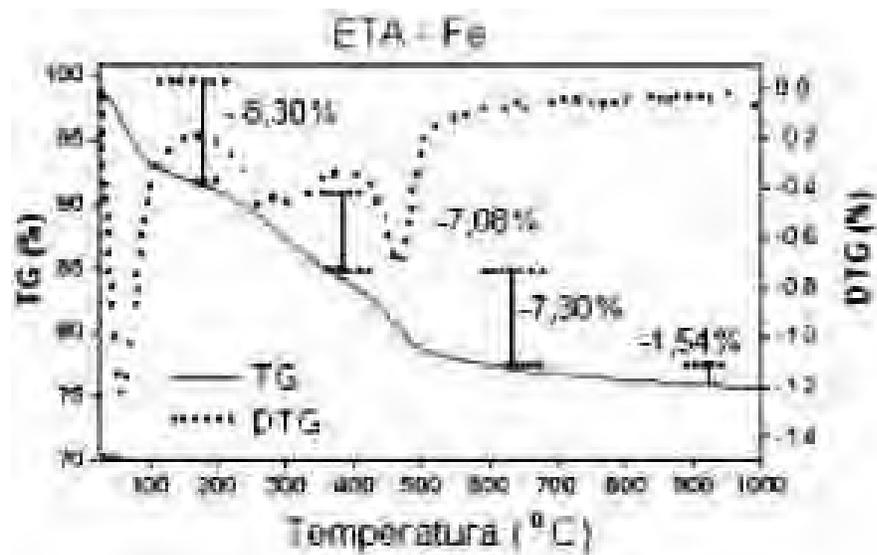
	Chumbo	Cromo	Zinco	Cobre	Ferro	Alumínio	Manganês
<b>ETA-Fe</b>	0,42	4,60	31	15	130.800	0,43	121
<b>Andreoli et al., (1999)</b>	20	1500	1400	750	-----	-----	-----
<b>Mota (2003)</b>	750	1000	2500	1000	-----	-----	-----



**Figura 4.25:** Difratograma do lodo ETA-Pol.

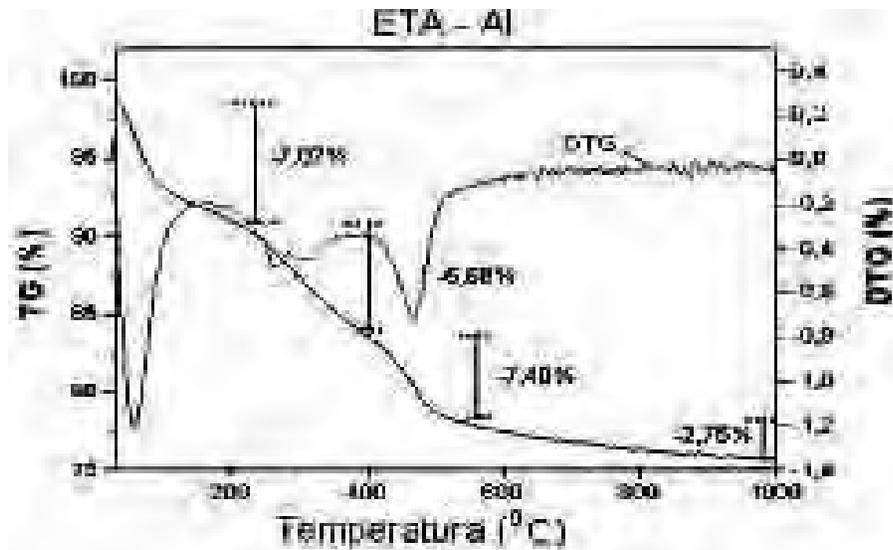
A curva de análise térmogravimétrica do lodo da ETA-Fe, observada na **Figura 4.26**, mostra uma perda inicial de massa ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) da ordem de 8,3%, devido à água não estrutural (umidade). A seguir ocorrem duas perdas de massa: (1) de ~7,1% (entre 200 e 400  $^{\circ}\text{C}$ ) devido à queima de matéria orgânica, desidroxilação de hidróxidos (coagulantes, gibsita e goetita) e água interlamelar presentes em argilas 2:1 e (2) de ~7,3% (entre ~450 e 600  $^{\circ}\text{C}$ ) devido à perda de

hidroxila (água estrutural) principalmente pela caulinita. Acima de  $\sim 600$  °C ocorre uma pequena perda de massa de  $\sim 1,5\%$  devido a provável perda de hidroxilas por outros argilominerais e/ou queima de matéria orgânica na forma de grafite (**Souza Santos, 1989**). Este resultado confirma a predominância da caulinita (determinada em análise de DRX) no lodo (**Teixeira et al., 2002**), que é o principal argilomineral presente nos solos da região (**Motta et al., 1993**). A perda total de massa do lodo de ETA-Fe é da ordem de 25%.



**Figura 4.26:** Curva de perda de massa (TG) e derivada (DTG) do lodo ETA-Fe.

A **Figura 4.27** mostra o termograma de perda de massa da amostra ETA-Al que apresenta comportamento semelhante ao anterior, embora o coagulante usado agora seja o hidróxido de alumínio. Nos dois casos ocorreram perdas de massa em  $T < 100$  °C, entre 200 e 400, 450 e 600 e acima de 600 °C. Como na amostra anterior, ocorreu uma perda total de massa da ordem de 25%.



**Figura 4.27:** Curva de perda de massa (TG) e derivada (DTG) do lodo ETA-Al.

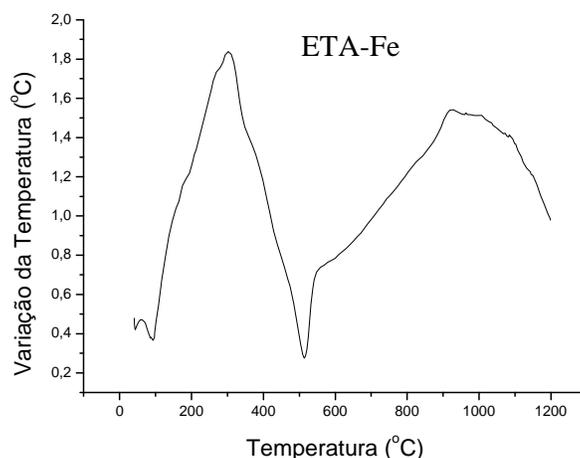
Análise termodiferencial (ATD) foi feita somente do lodo ETA-Fe. A curva de ATD desta amostra (**Figura 4.28**) apresenta um leve pico endotérmico próximo de 100 °C, devido à desidratação (água líquida e adsorvida), uma banda exotérmica entre 200 e 400 °C devido a queima de matéria orgânica (nesta faixa de temperatura também ocorre perda de água estrutural pelos hidróxidos, reação endotérmica), um pico endotérmico em ~520 °C indicando desidroxilação (perda de OH da estrutura) e, portanto, a presença de caulinita e mica (moscovita), finalmente ocorre uma banda exotérmica entre 700 e 1100 °C. Em torno de 859/900°C ocorre um pico exotérmico devido a formação de novas fases (**Souza Santos, 1989**). Estes termogramas indicam a presença de caulinita, mica e matéria orgânica nas amostras analisadas.

#### 4.2.2 Torta de Filtro

A torta de filtro foi dividida em duas partes: (T1) torta de filtro in natura e (T2) torta após remoção (~30 % da massa inicial de T1) de parte do óleo residual, usando solventes.

Os gráficos de TG/DTG da torta de filtro in natura (T1), **Figura 4.29**, mostram que há uma perda de massa (total) da ordem de 47%, das quais aproximadamente 30 % equivalem à queima de óleo residual. Na análise da derivada da curva termogravimétrica desta amostra, verifica-se a presença de dois picos de perda de massa (em 296 e 471 °C) durante o seu aquecimento. Essas

perdas de massa ocorrem, principalmente, devido à queima do óleo presente na amostra e a perda de hidroxilas pela argila, respectivamente.



**Figura 4.28:** Termograma (DTA) do lodo ETA-Fe.

Os termogramas (TGA/DTG) da amostra T2 (**Figura 4.30**) mostram que ocorreu uma perda total de massa da ordem de 38 %, das quais aproximadamente 15 % equivalem ao óleo residual. Os picos de perda de massa ocorrem em 60 °C (solvente usado na extração de parte do óleo) e entre 250 e 600 °C devido à combustão dos hidrocarbonetos presentes no resíduo, que ocorrem entre 100 e 550 °C (**Saikia et al., 2001**), outros materiais orgânicos e perda de hidroxilas.

Os resultados da análise termodiferencial (DTA), **Figura 4.31**, das amostras T1 e T2 indicam que há uma superposição de vários picos exotérmicos entre 200 e 600 °C, com picos mais intensos próximo de 379 °C (T1) e próximo de 355 °C (T2). Esses picos estão associados aos diferentes tipos de óleos presentes no material re-refinado. A amostra T2 apresentou um desvio do pico mais intenso para temperatura menor e uma diminuição na intensidade da ordem de 29 %, que equivale mais ou menos à porcentagem de óleo não usado extraído da amostra T1. Como o óleo usado é constituído de uma mistura de diferentes tipos de óleos e aditivos, fica difícil identificar os picos de reação observados nos termogramas.

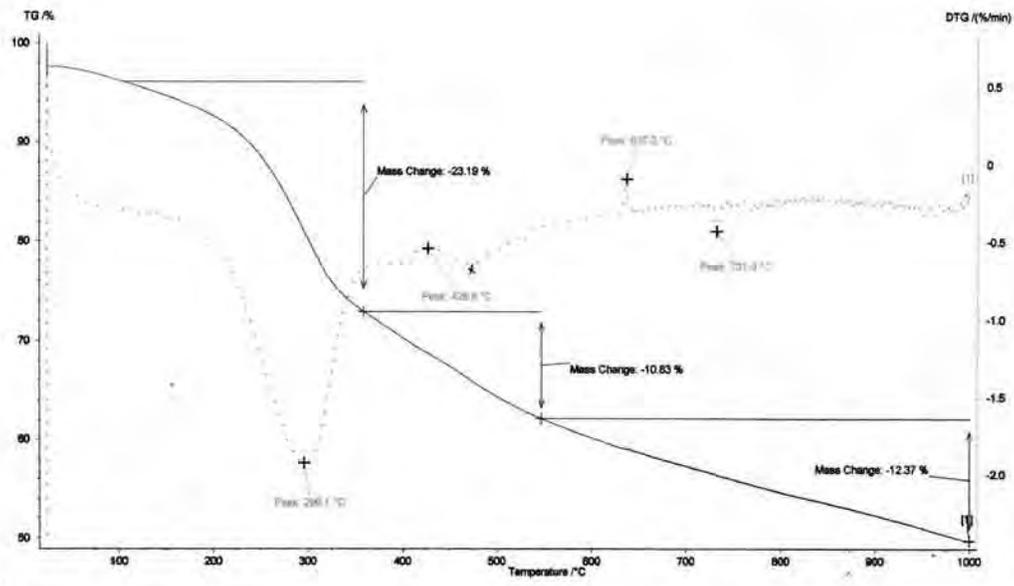


Figura 4.29: Termogramas TG/DTG da amostra T1 (*in natura*).

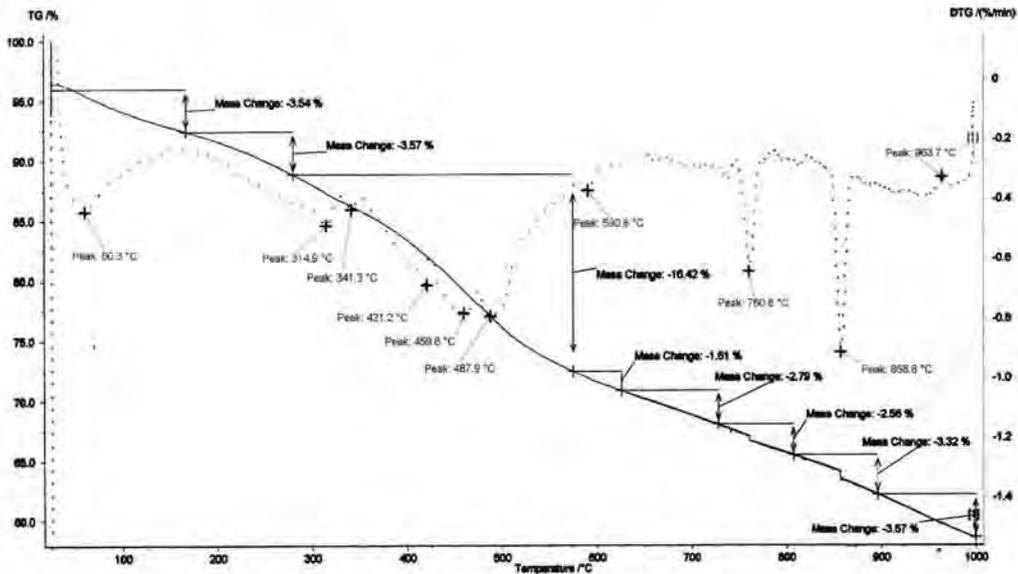
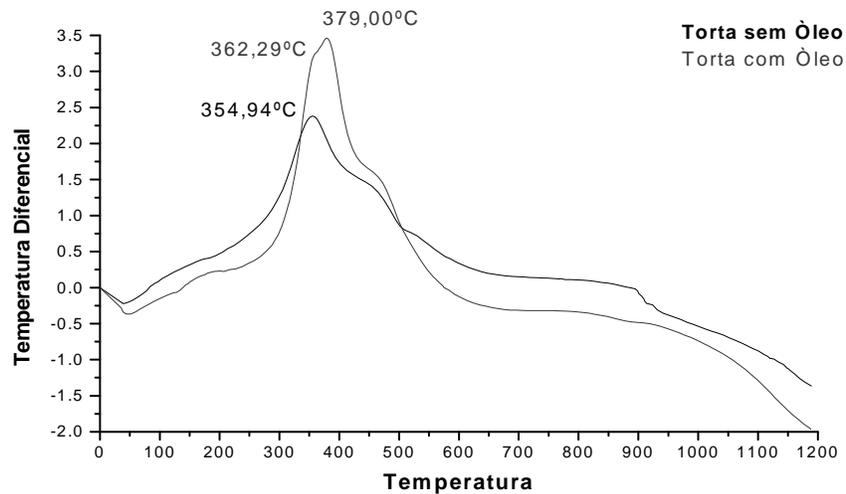


Figura 4.30: Termogramas (TG/DTG) da amostra T2.

A **Figura 4.31** mostra que a torta de filtro libera energia (reação exotérmica) principalmente entre 250 e 380 °C, apresentando um ombro entre 400 e 600 °C como, também, foi observado por **Saikia (2001)**. Naquele trabalho, os dois picos apresentam melhor resolução por se tratar de resíduo diferente, com menos

contaminantes do que o óleo usado de motor, que contem produtos leves e compostos solúveis e insolúvel (**Carreteiro, 1998**). O ombro observado mostra que a maior liberação de calor ocorre até aproximadamente 600 °C mas, na faixa de temperatura do ombro, parte da energia liberada é absorvida pela argila na perda das hidroxilas que acontecem entre 400 e 700 °C (**Souza Santos, 1989**).



**Figura 4.31:** Gráficos de ATD das amostras T1 e T2 superpostas.

Como a torta de filtro é rica em argila ela pode ser misturada com a massa cerâmica usada para produzir tijolos maciços. Considerando que, os fornos usados para produzir tijolos e telhas usam madeira como combustível e que a energia liberada (calor de combustão) da lenha varia de 4000 a 5000 cal/g e para o óleo usado é da ordem de 10.000 cal/g (**Carreteiro e Moura, 1998**), a incorporação da torta de filtro à massa cerâmica irá liberar calor durante a sinterização das peças cerâmicas. Essa liberação de calor pelas peças cerâmicas com torta de filtro incorporada poderá colaborar no processo de sinterização das peças cerâmicas e para economia de energia e combustível (lenha). **Rezende et al. (1993)** analisando o poder calorífico de argilas usadas no processo de descoramento de óleos hidráulicos e óleos lubrificantes observaram que este resíduo liberava cerca de 3000 kcal/kg.

### 4.2.3 Pó de Vidro

O pó de vidro somente foi caracterizado por difratometria e espectrometria de fluorescência de raios-x, para observar se o material é cristalino ou amorfo, e para determinar sua composição química.

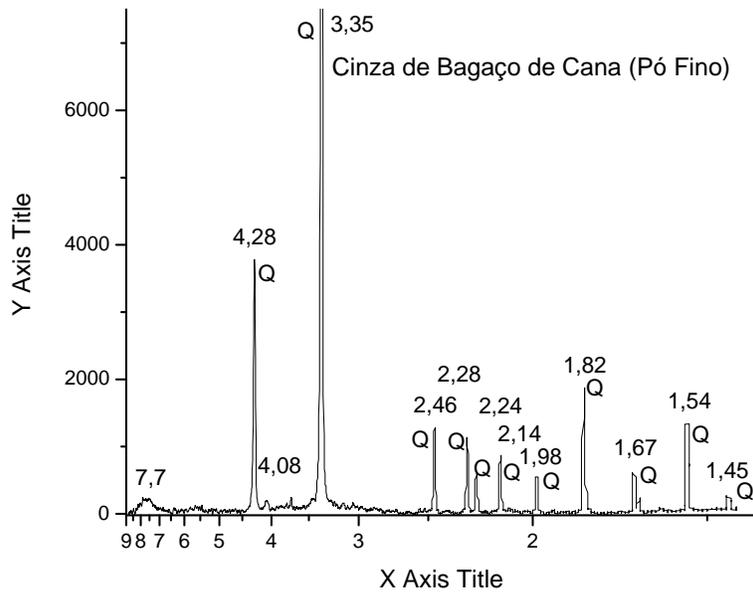
O difratograma de raios X mostra que o material é amorfo, não apresentando picos difratados que caracterizem a presença de fases cristalinas.

A análise por fluorescência de raios X foi incompleta, ou seja, só foram analisados alguns elementos químicos (Al, Si, Ca, Ti, M e Fe) devido a falta de curvas de calibração no laboratório onde a análise foi feita. Portanto, consideramos que a amostra usada (vidro de vasilhame) tem composição aproximadamente igual a fornecida pela literatura (**Godinho et al, 2005**). Além dos componentes majoritários, sílica e alumina, estes vidros apresentam em sua composição óxidos de cálcio e sódio, com concentrações intermediárias (12 a 17%) e, em menores concentrações, óxidos de potássio e magnésio. Os óxidos destes elementos, mais o óxido de ferro, atuam como óxidos fundentes que, em geral, atuam de forma positiva no processo de sinterização.

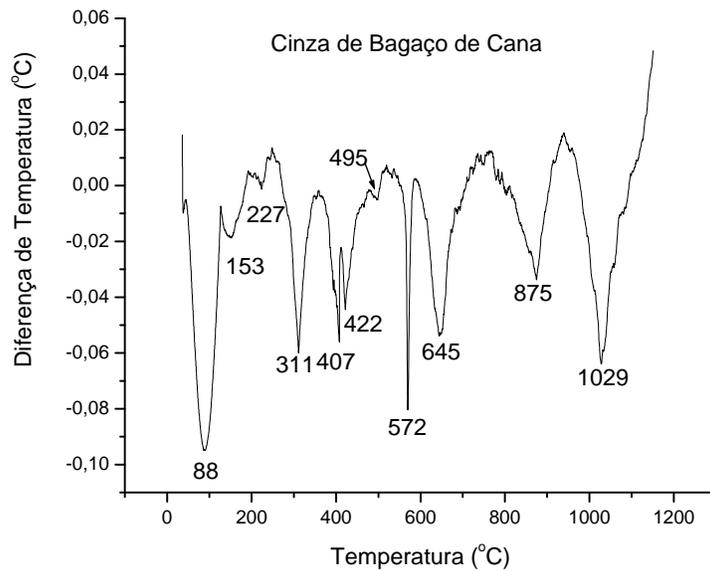
### 4.2.4 Cinza de Bagaço de Cana

A cinza de bagaço de cana foi submetida à espectrometria e análise difratométrica de raios X, para determinar a composição química e verificar a presença de material cristalino na cinza.

O difratograma de raios X da cinza (**Figura 4.32**) mostra que o material é composto basicamente de quartzo cristalino. O termograma (ATD) da cinza (**Figura 4.33**) mostra vários picos de reação. Estes picos estão associados as mudanças de fase dos silicatos presentes na cinza, sendo o principal deles a transição do quartzo ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) em 572 °C. Além deste, ocorrem várias mudanças estruturais deste tipo (“low” → “high”), de baixa para alta ordem estrutural, da cristaloalita (entre 200 e 275 °C), quartzo- $\beta$  para tridimita (em ~870 °C) e cristalização de opalinas em torno de 1100 °C (**Dixon e Weed, 1989**).



**Figura 4.32** Difratoograma de raios X da cinza de bagaço de cana.



**Figura 4.33** Termograma (ATD) da cinza de bagaço de cana.

#### 4.2.5 Conclusões

A análise do lodo de ETA mostra que este material, independente do flocculante usado, apresenta alta concentração de argila, que lhe confere alta plasticidade, fazendo com que ele possa ser considerado uma formulação de

massa argilosa natural, de composição parecida com as das argilas usadas nas cerâmicas. As concentrações das frações silte, areia e argila, variam de acordo com a época em que o lodo é produzido na ETA.

A torta de filtro *in natura* (T1) apresenta alta concentração de óleo que pode ser recuperado. A torta com parte do óleo extraído (T2) usando solventes, ainda apresenta uma porcentagem alta (~15%) de óleo. Por se tratar de um argilomineral ela pode ser misturada em massas cerâmicas. Durante a queima, o óleo presente será queimado, podendo produzir poros na peça cerâmica, liberando calor que poderá colaborar no processo de sinterização do material.

O vidro de vasilhame, por se tratar de material amorfo, com fundentes presentes em sua composição, deverá colaborar no processo de sinterização, diminuindo a temperatura de formação das fases líquidas.

A cinza de bagaço tem alta concentração de sílica cristalina e deve prejudicar a maioria das propriedades cerâmicas do material sinterizado. A dilatação térmica é diminuída com a presença de material não-plástico como a sílica. Por outro lado, este material poderá ser misturado com argila forte (com alta concentração de argila) em substituição à argila fraca, para obtenção da massa cerâmica adequada. Este resíduo, também apresenta potencial para ser usado como fonte de sílica fina para outras aplicações.

### 4.3 Resultados da Incorporação de Resíduos

Os valores de referência que serão utilizados, na avaliação da influência dos resíduos nas propriedades dos materiais, são encontrados em vários trabalhos (**Souza Santos, 1989; Neves et al., 1997; Macedo et al., 1996**). Estes, por sua vez, são retirados das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. A **Tabela 2.4** apresenta alguns dos valores limites encontrados nas referências acima e usados para comparação. Estes valores limites são reavaliados de tempos em tempos e podem ser modificados como, por exemplo, o valor de absorção de água para telhas: AA (telha romana)  $\leq 18\%$  **ABNT (1996)**. A norma **ABNT (2004)** estabelece valores limites, do índice de absorção d'água (AA), para blocos cerâmicos (alvenaria de vedação e estrutural):  $\geq 8\%$  e  $\leq 22\%$ . A norma **ABNT (1997)** estabelece alguns valores limites para placas cerâmicas (extrudadas e prensadas) para revestimento (**Tabela 4.8**). Na comparação com os valores limites, para placas cerâmicas, deve ser considerado que as condições de preparo (principalmente pressão de prensagem ou extrusão e temperatura de queima) são diferentes das de preparação das peças para cerâmica vermelha.

**Tabela 4.8:** Valores médios para absorção d'água (AA) e módulo de resistência à flexão (MRF), para placas cerâmicas prensadas (**ABNT, 1997**).

	<b>Grupo BIa</b>	<b>Grupo BIb</b>	<b>Grupo BIIa</b>	<b>Grupo BIIb</b>	<b>Grupo BIII</b>
<b>AA (%)</b>	$\leq 0,5$	$0,5 < AA < 3$	$3 < AA < 6,0$	$6 < AA < 10$	$> 10$
<b>MRF (MPa)</b>	$\geq 35$	$\geq 30$	$\geq 35$	$\geq 18$	$\geq 15$

Os resultados dos ensaios tecnológicos, das argilas com resíduo incorporado, serão comparados com os valores obtidos para a argila sem resíduo (denominada de argila pura) e são apresentados separadamente, a seguir. No final da discussão, para cada resíduo, será apresentada uma conclusão.

### 4.3.1 Argila: Com Resíduo ETA-Fe e ETA-Al

#### Perda de Massa e Retração Linear

A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a perda de massa total nos lodos de ETA (secos em estufa) é da ordem de 25% (até 995° C). A perda de massa total para a argila de Indiana, usando a diferença de massas dos corpos-de-prova úmidos e secos em estufa, é de 13% (até 855° C).

O maior valor determinado para a retração linear (RL) foi de 3,5%. Em 900 °C, o corpo-de-prova sem lodo apresentou uma pequena dilatação (0,28%). Portanto, a RL se encontra abaixo do valor máximo estabelecido que é de 6% (Neves et al., 1997). Algumas amostras sofreram pequena deformação durante a queima e outras, com lodo da ETA-Al, apresentaram friabilidade devido a alta concentração de areia (Tabela 4.5). O floculante usado, a base de Al, também, pode ter contribuído para a friabilidade da amostra aumentando a concentração desse elemento no CP. Embora não tenha sido determinada a concentração de Al para o lodo ETA – Al, foi observado para o floculante a base de Fe que a concentração do elemento é muito alta no lodo (Tabela 4.6).

#### Módulo de Ruptura à Flexão

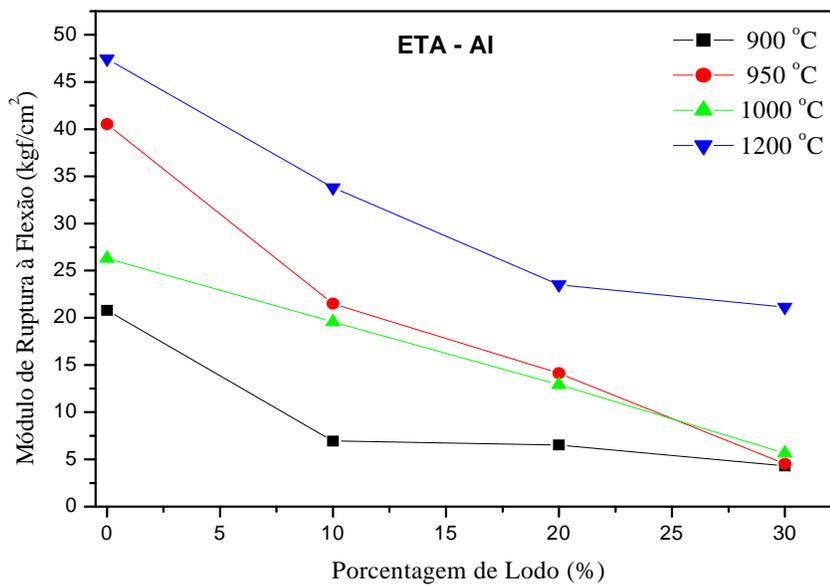
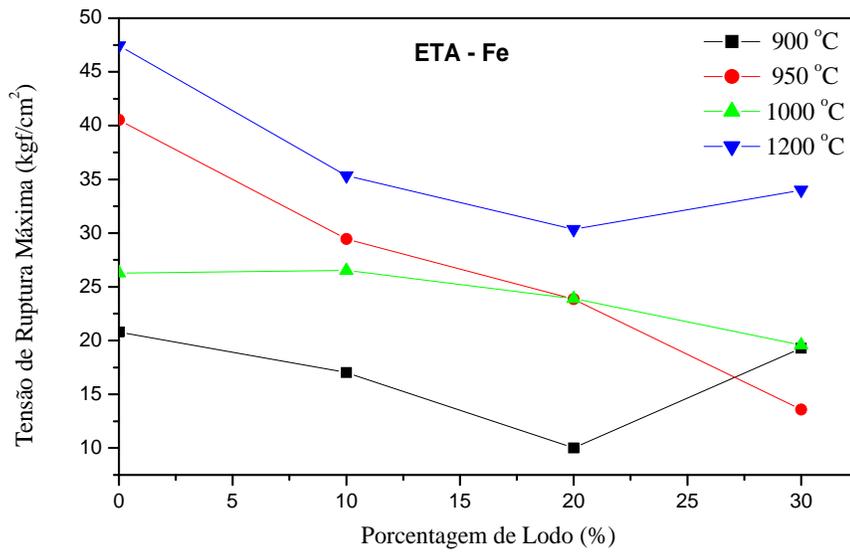
Os resultados dos ensaios de resistência mecânica (MRF) mostraram que ela diminuiu com a concentração de lodo adicionado à massa cerâmica (Figura 4.34). O valor do MRF aumentou com a temperatura, de 900 para 950 °C e para 1200 °C, com uma diminuição brusca entre 950 e 1000 °C. Como pode ser observado na figura, essa diminuição é um comportamento da argila sem resíduo, que desaparece a medida que a concentração de lodo aumentou. A argila e o lodo apresentam a caulinita e mica como fases majoritárias. Essas duas fases sofrem desidroxilação em, aproximadamente, 500 °C, observadas nos termogramas, formando metacaulinita que é amorfa. Segundo Souza Santos (1989), próximo de 950 °C inicia a formação de fases cristalinas que pode ocorrer de forma brusca formando um tipo especial de alumina-gama (com estrutura cristalina (Si, Al) do tipo do espinélio  $MgO \cdot Al_2O_3$ ). Por volta de 1100 °C esta fase se transforma em mulita e cristobalita. Essa transformação começa a ocorrer acima de 1000 °C de forma lenta, podendo não ser completa em pequenos tempos de patamar nesta

temperatura. Nesse caso, pode ter sido formada cristobalita numa forma metaestável (**Drees et al., 1989**).

Acima de 1100 °C, além da formação de fases cristalinas (cristobalita bem-ordenada), também, ocorre a formação de fase líquida, colaborando para o aumento da resistência do material. As propriedades físico-mecânicas, dos materiais de cerâmica vermelha, dependem da mulita formada a partir da caulinita existente nas argilas (**Souza Santos, 1989**). Como as argilas da região são caulíníticas, esse comportamento anômalo na resistência mecânica de 950 para 1000 °C deve estar associado as transformações mencionadas acima, que podem produzir microtrincas antes da formação da fase líquida.

Como pode ser observado na figura, o lodo ETA-Al prejudicou mais a resistência mecânica dos CPs cerâmicos do que o lodo ETA-Fe, resultando em valores muito baixos de MRF. Algumas amostras com ETA-Al (30 % de lodo) estavam se desmanchando (friável) quando eram manuseadas. Esta amostra apresentou grande quantidade de areia, que prejudicou as propriedades mecânicas dos corpos-de-prova. Os melhores valores de resistência mecânica foram obtidos, para todos os ensaios, em 1200 °C.

Nas argilas sedimentares, além do quartzo fino, pode-se encontrar sílica amorfa. Durante o tratamento térmico das argilas, a desidroxilação da caulinita produz sílica amorfa e forma cadeias de grupos  $\text{AlO}_4$ , que depois se cristaliza em  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou espinélio Al-Si. A decomposição (~330 °C) da gibsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , também, libera alumina. A sílica livre reduz a plasticidade e a retração linear da amostra. A alumina aumenta a refratariedade da argila, enquanto que, os óxidos de ferro reduzem a refratariedade, além de influenciar a cor do material sinterizado. O ferro pode reagir com outros componentes da argila formando vidros, como no caso de argilas ricas em ilita onde ele faz parte do reticulado cristalino, formando vidros com mais facilidade e dando origem a cores vermelhas de tonalidades vivas e brilhantes.



**Figura 4.34:** Módulo de ruptura à flexão em função da temperatura e da concentração de cada lodo (ETA – Al e ETA – Fe).

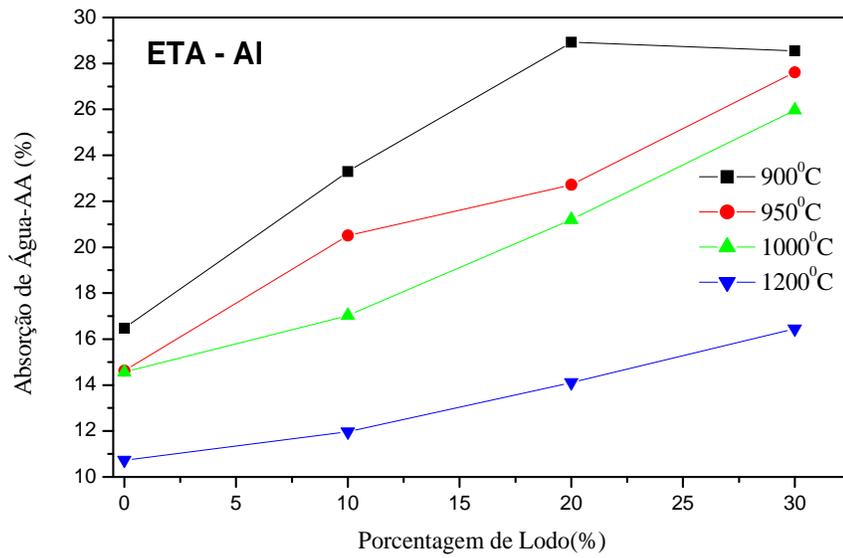
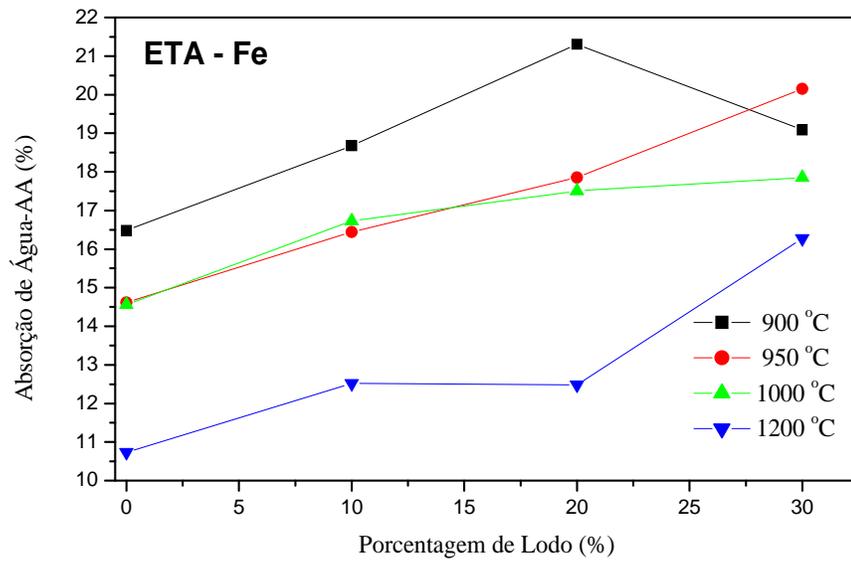
Para o material usado como base (argila de Indiana), a incorporação do lodo ETA-Al resulta em baixa resistência mecânica (menores que o valor limite de 20 kgf/cm<sup>2</sup> para tijolo maciço), para 20 e 30% de lodo em temperaturas <1200 °C. Para 10% deste lodo, o valor limite é atingido para sinterização em temperaturas > 900 °C.

O lodo obtido, usando cloreto férrico (ETA-Fe), pode ser adicionado à argila nas concentrações de até 20%, para temperaturas de queima maiores que 900 °C. Essa limitação, para o lodo ETA-Fe, se deve à baixa resistência mecânica da argila sem resíduo, cujo valor está próximo do valor limite estabelecido para tijolos maciços. Portanto, as propriedades do material a ser usado como base para incorporação do lodo de ETA vão ser determinantes na quantidade de material que pode ser incorporado a ele.

### **Absorção de Água**

Os resultados da absorção de água (AA), após a queima, também foram obtidos em função da temperatura e da porcentagem de lodo misturado (**Figura 4.35**). Eles mostram que a adição de lodo aumentou a absorção de água pelos corpos-de-prova e, as curvas de AA pela temperatura, acompanham o comportamento da argila sem lodo. Para o lodo com ferro a AA é, aproximadamente, igual nas temperaturas de 950 e 1000 °C, para incorporações de 10 e 20%. Para queima em 1200 °C as diferenças na AA, em relação à argila pura, diminuíram tendendo para valores próximos.

Analisando estes resultados e comparando com o valor limite para absorção d'água para blocos cerâmicos, pode-se concluir que: o lodo ETA-Fe pode ser incorporado em até 30 % à massa cerâmica e o lodo ETA-Al em até 10%, para todas as temperaturas de queima. Para  $T \geq 950$  °C pode ser incorporado 20% de lodo ETA-Al. As amostras com lodo ETA-Fe apresentam todos os valores de AA < 22%, que é o valor limite estabelecido para AA para produção de blocos cerâmicos (**ABNT, 2004**).



**Figura 4.35:** Absorção de água, em função da temperatura e da concentração de cada lodo (ETA – Al e ETA – Fe).

### **Porosidade e Massa Específica Aparente**

A porosidade aparente (PA) e a massa específica aparente (MEA) estão associadas com a absorção d'água (AA) e foram determinadas a partir dos mesmos dados. Portanto, quanto maior a PA menor será a MEA e maior a AA. A **Figura 4.36** mostra que a PA aumenta com a concentração de lodo e é maior nos CPs com alumínio, para temperaturas entre 900 e 1000 °C. Para a sinterização a 1200 °C, a PA praticamente independe do elemento (Al ou Fe) presente no floculante do lodo.

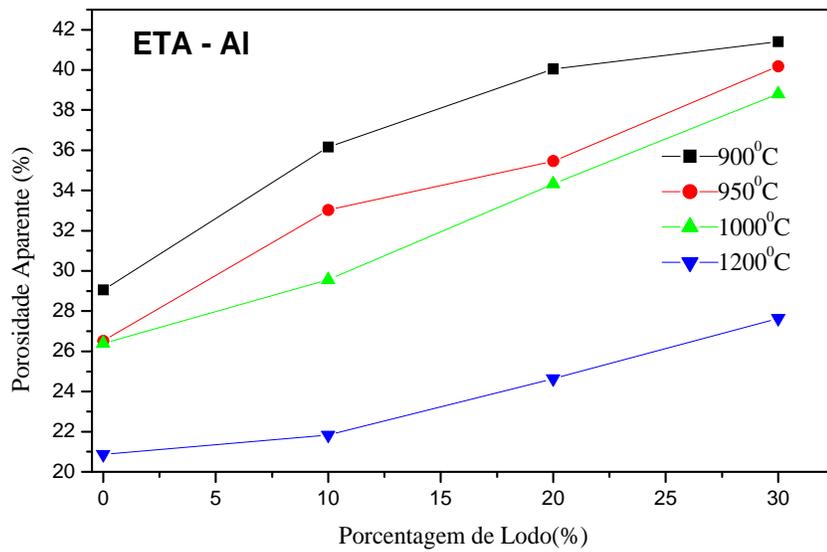
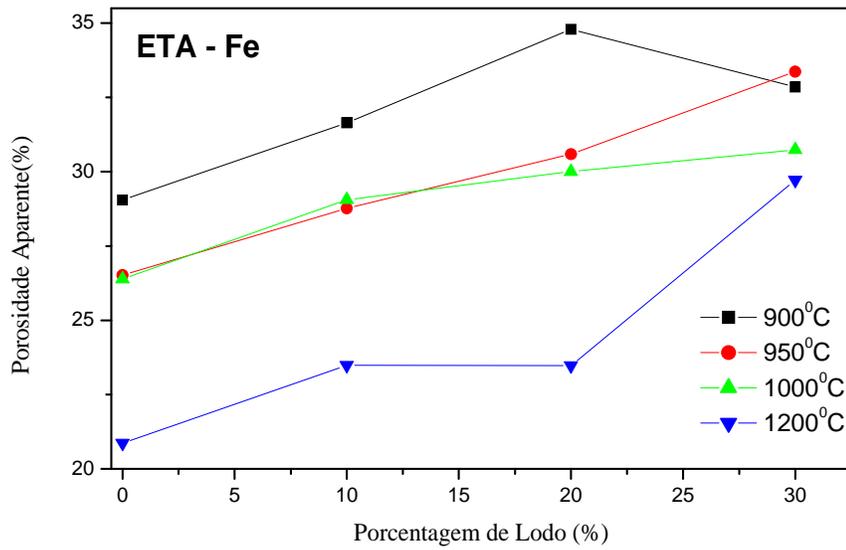
A **Figura 4.37** mostra que a MEA é maior para os CPs com lodo ETA-Fe incorporado. Apesar de piorar a MEA, todos os valores obtidos para este lodo ficaram acima do valor limite de 1,6 g/cm<sup>3</sup> para o lodo com Fe.

### **Conclusões**

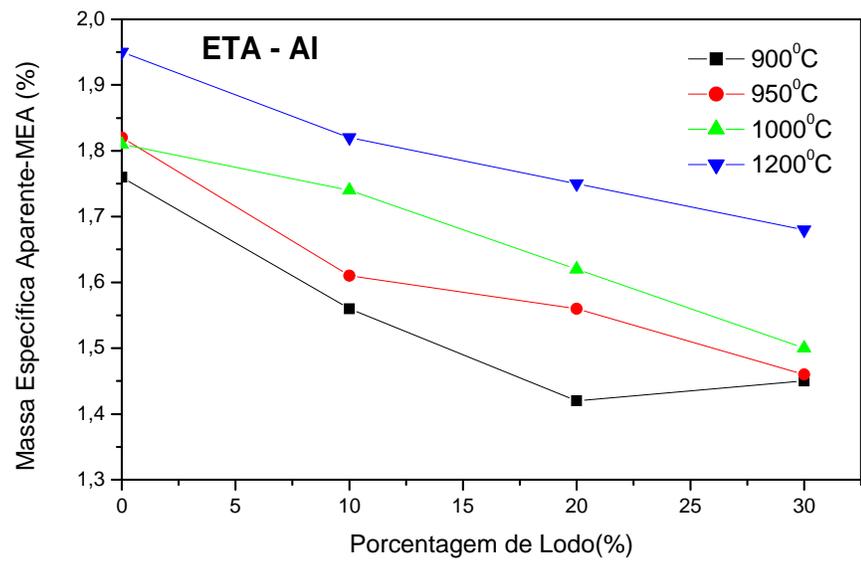
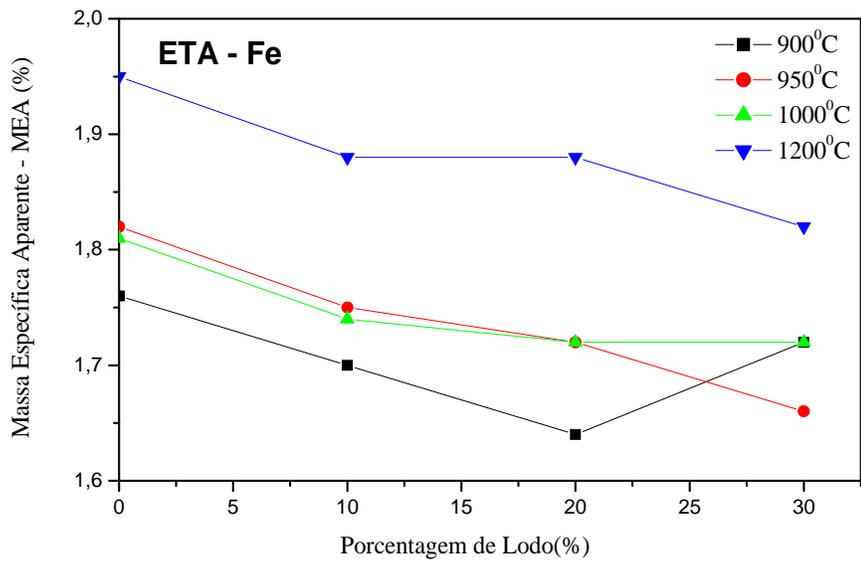
As propriedades físicas e cerâmicas do lodo e, principalmente, da argila irão definir a possibilidade ou não de incorporação e a concentração, para cada temperatura de queima. A análise textural do lodo é muito importante, tendo em vista que foi observado que as composições granulométricas das duas amostras são muito diferentes e devem estar associadas ao tipo de floculante e ao período em que o lodo foi produzido na ETA.

Os resultados mostram que o lodo de ETA pode ser incorporado em massa cerâmica usada para produzir tijolos e telhas. A incorporação dos lodos, em geral, piora as propriedades físicas e tecnológicas do material cerâmico e os resultados obtidos para o lodo da ETA-Al foram sempre piores que os com ETA-Fe. Esta diferença nas propriedades dos lodos se deve principalmente a maior concentração de areia no lodo ETA-Al e, também, provavelmente a maior concentração de Al neste lodo.

Tendo-se como referências a Tensão de Ruptura à Flexão (MRF) e a Absorção de Água (AA), para os CPs queimados, pode-se concluir que: para a argila usada como matriz (argila de Indiana) foi observado que é possível adicionar 10% do lodo ETA-Al e 20% do lodo ETA-Fe, para temperaturas de queima a partir de 950 °C.



**Figura 4.36:** Porosidade aparente, em função da temperatura e da concentração de cada lodo (ETA – Al e ETA – Fe).



**Figura 4.37:** Massa específica aparente, em função da temperatura e da concentração de cada lodo (ETA – Al e ETA – Fe).

#### 4.3.2 Argila: Com Resíduo de ETA-Pol

Estes resultados foram separados dos outros dois lodos anteriores porque, além do floculante diferente, foi usada outra argila (de melhor qualidade) para incorporação deste lodo. Por ser melhor, esta argila permite que um volume maior de lodo seja incorporado à massa cerâmica, para as menores temperaturas de queima. Nesta parte do trabalho, também, foi avaliada como a variação do nível do rio influencia a composição do lodo (textura).

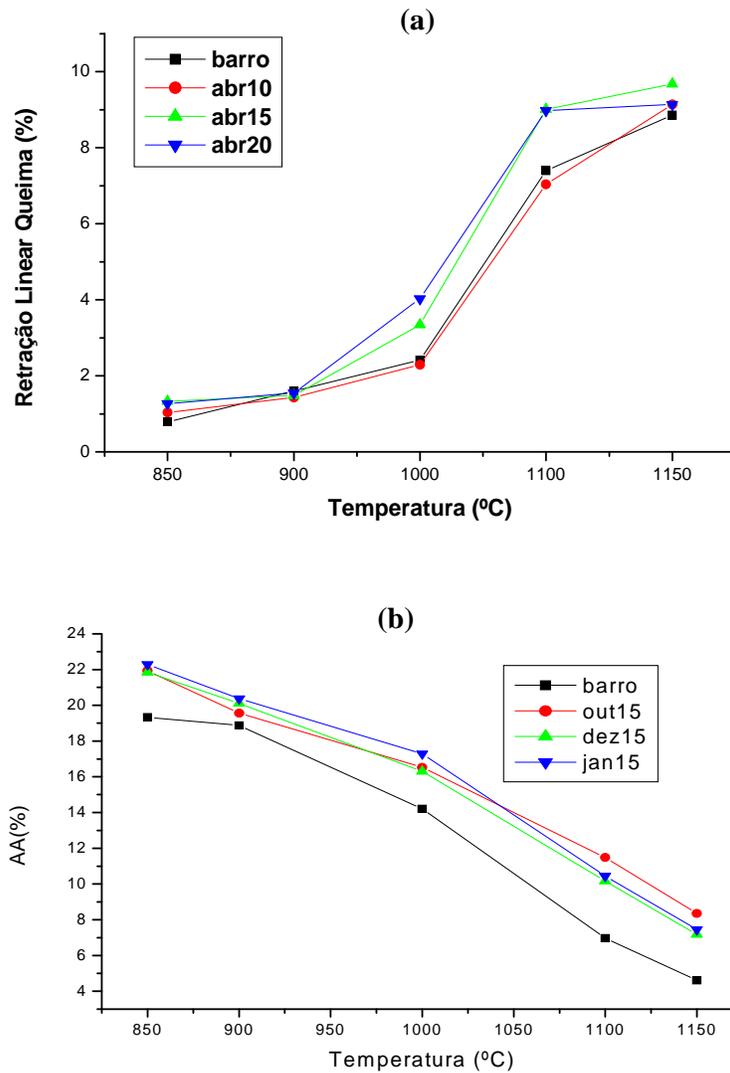
Como no caso anterior, foi observado que, em geral, a incorporação de lodo piora as propriedades das peças cerâmicas.

Devido a grande quantidade de dados, a seguir serão apresentados os gráficos para algumas amostras, embora a discussão inclua os resultados para todas elas. O **Anexo I** mostra os gráficos de todos os dados avaliados.

##### **Retração Linear**

A **Figura 4.38a** mostra o comportamento da retração linear da massa cerâmica, com diferentes concentrações do lodo, coletado no mês de abril.

Até 1000 °C todas as amostras apresentaram uma retração linear (RL) de queima menor que o valor limite (6%) máximo estabelecido (**Macedo et al., 1996**). Para temperaturas maiores, a RL é maior que o valor limite. Apesar da variação da granulometria das amostras, com a quantidade de chuva, a retração linear é aproximadamente igual para todas as amostras, inclusive para a massa cerâmica sem lodo. Portanto, não foi observada uma influência da composição do lodo na retração linear, provavelmente porque a incorporação de lodo, nas concentrações avaliadas, não altera significativamente a concentração das frações (areia, silte, argila) na amostra, ou seja, a retração é controlada pelo “barro”. Pode-se observar também, que ocorre uma pequena variação na retração entre 850 e 1000 °C e, a partir daí, um aumento abrupto (aproximadamente três vezes os valores a 1000 °C). Na primeira parte, a variação é pequena porque as principais reações na amostra já aconteceram em temperaturas abaixo de 850° C. Na segunda faixa de temperaturas (>900 °C) está ocorrendo a formação de novas fases (cristalização) e, para temperaturas maiores, a presença de alguns minerais (fundentes) acelera o processo de sinterização com formação de fase líquida e vitrificação.



**Figura 4.38:** Gráfico (a) da retração linear para incorporação de 0,10,15 e 20 % de lodo coletado no mês de abril e (b) da absorção de água nas amostras com 15 % de lodo (outubro, dezembro, janeiro) incorporado, em função da temperatura de queima.

### Absorção de Água

A **Figura 4.38b** mostra a absorção de água da massa cerâmica com 15 % de lodo, para os meses de outubro, dezembro e janeiro.

Para todas as avaliações, a absorção d'água (AA) aumenta com a concentração de lodo, sendo mais alta quanto maior for a concentração de resíduo

incorporado. Por outro lado, como era esperado, a AA diminui com a temperatura de queima e várias amostras apresentam  $AA \leq 22\%$ , mesmo a  $850^\circ\text{C}$ , valor limite máximo para produção de blocos cerâmicos (**ABNT, 2004**). Outras amostras apresentaram valores entre 25 e 29 %, podendo ser usadas para produzir tijolos maciços. Para temperaturas maiores que  $900^\circ\text{C}$  alguns valores de AA foram menores do que 20 %, que é o valor recomendado para produção de telhas (**Souza Santos, 1989**). Com relação ao mês de coleta, foi observada uma pequena variação mostrando que o lodo com mais areia resulta numa maior absorção de água.

### **Massa Específica e Porosidade Aparentes**

A **Figura 4.39a** mostra a massa específica aparente da massa cerâmica com 15 % de lodo, para os meses de junho, agosto e abril. A **Figura 4.39b** mostra a porosidade aparente da massa cerâmica com 10 % de lodo, para os meses de outubro, dezembro e janeiro.

Para todas as amostras, a massa específica aparente e a porosidade aparente pioram com a incorporação de lodo. A MEA obtida em  $850^\circ\text{C}$  é maior que o valor limite mínimo ( $\geq 1,7\text{ g/cm}^3$ ) estabelecido (**Macedo et al., 1996**), para as amostras com 10 % de lodo, exceto para os meses de abril e agosto. As outras concentrações (15 e 20 %) passam do valor limite a partir de  $1000^\circ\text{C}$ , exceto para os meses de abril, junho e agosto. Nestes três meses, a concentração de areia no lodo foi maior que para os outros meses considerados. A porosidade aparente e a absorção de água apresentam um comportamento condizente com o observado para a MEA, ou seja, quando a MEA cresce a PA e a AA diminuem. A  $850^\circ\text{C}$ , todas as amostras apresentam PA maior que o valor limite máximo estabelecido ( $<35\%$ ). Também, é observado que as amostras com maior concentração de areia apresentam pequenas variações na PA quando queimadas de  $850$  até  $1000^\circ\text{C}$ . É observada uma queda acentuada na PA de  $1000$  a  $1100^\circ\text{C}$ , principalmente nas amostras com mais areia (abril, junho e agosto), provavelmente associada à formação de fase líquida. Estes comportamentos da PA e MEA podem estar associados a maior concentração de material não-plástico (areia e silte), no lodo, que altera o comportamento dos corpos de prova durante a secagem e queima (antes de formação da fase líquida).

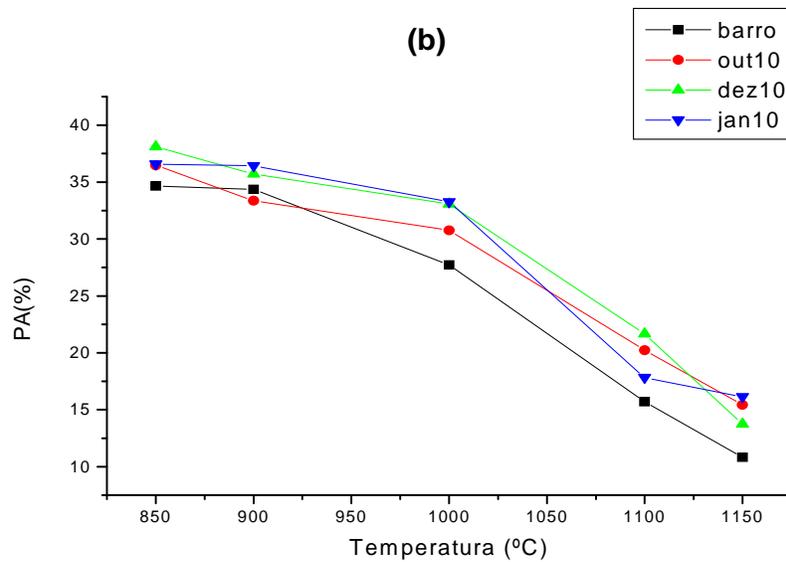
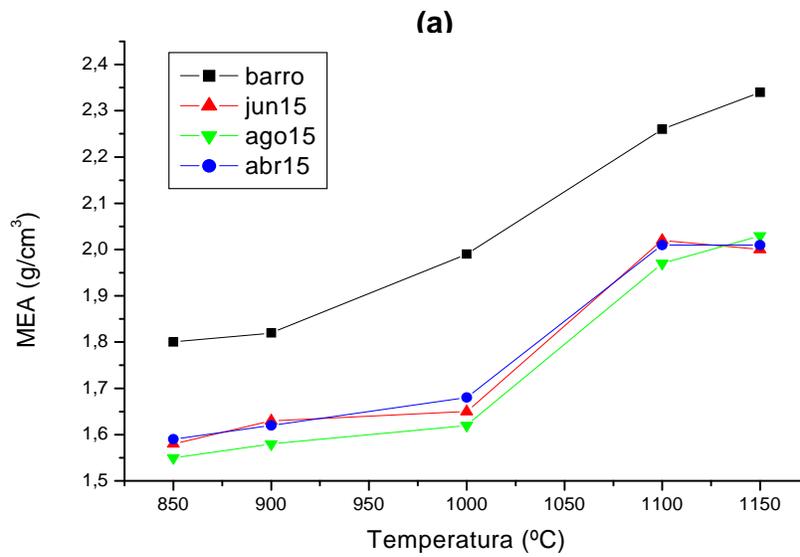
### Resistência Mecânica à Flexão

A **Figura 4.40** mostra os valores da resistência mecânica à flexão (RMF) da massa cerâmica de **(a)** outubro com 10, 15 e 20% de lodo, **(b)** outubro, dezembro e janeiro e **(c)** abril, junho e agosto, com 15 % de lodo incorporado, em função da temperatura de queima.

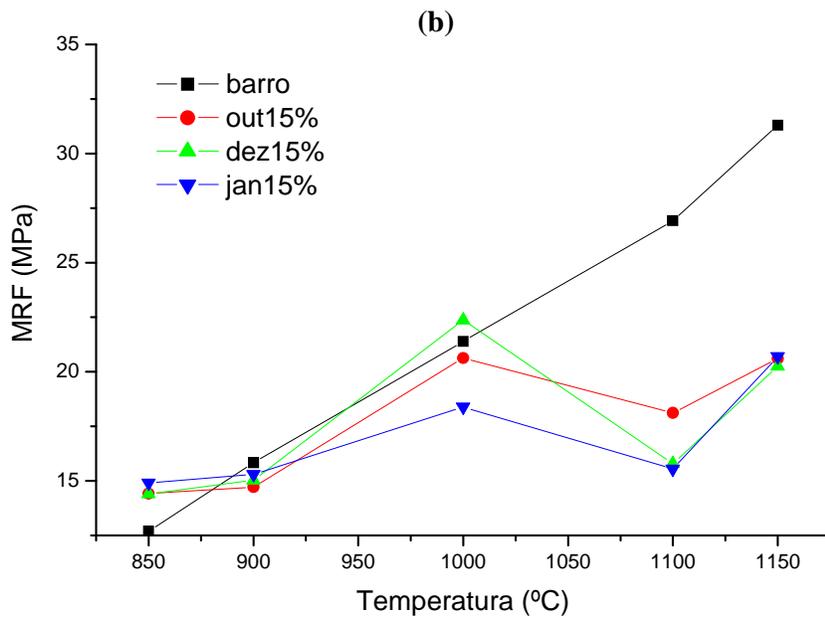
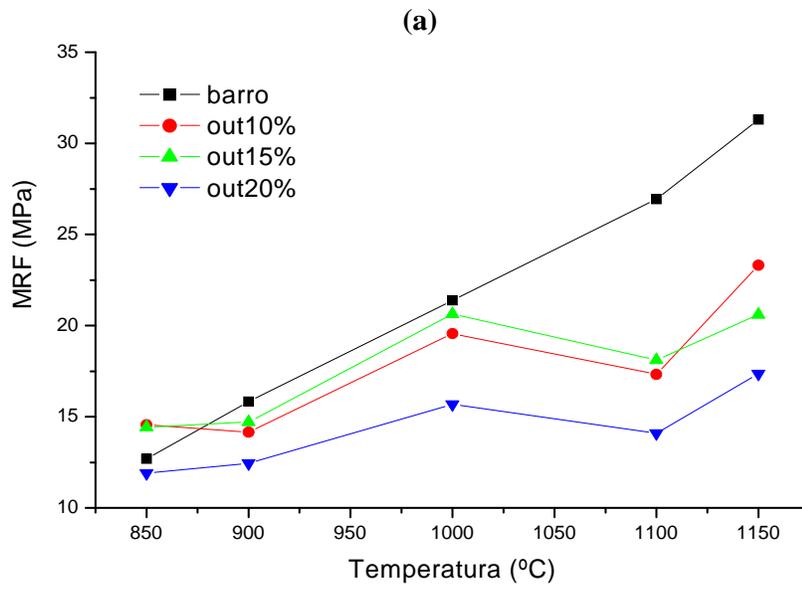
Todas as amostras com mistura de lodo apresentam resistência mecânica à flexão  $> 5$  MPa, que é maior que o valor limite para produção de tijolos maciços (2 MPa). As amostras de outubro, dezembro e janeiro apresentam RMF maiores que 10 MPa, que está dentro dos valores limites para produção de tijolo furado ( $>5,5$  MPa), telhas ( $> 6,5$  MPa) ou placas cerâmicas do Grupo A III (extrudadas) ( $\geq 8$  MPa).

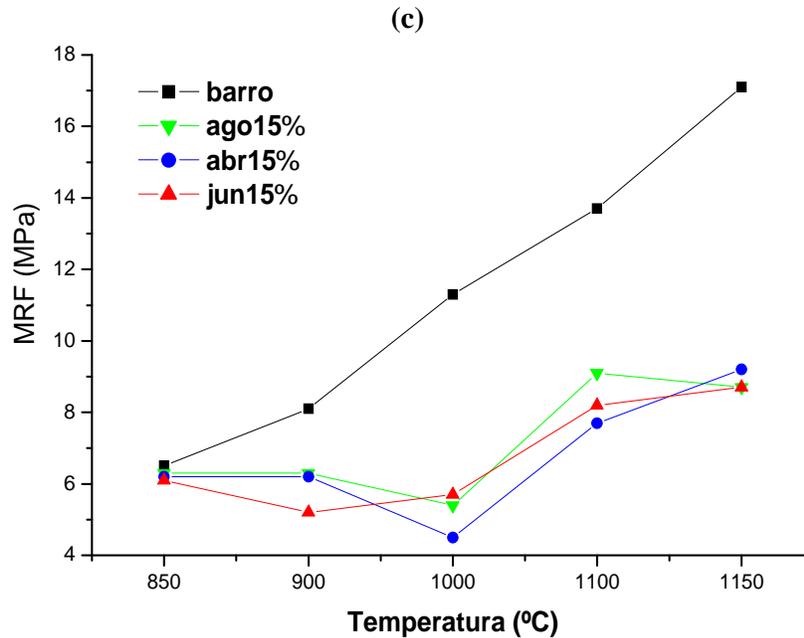
Para a temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode ser incorporado até 20 % de lodo sem mudanças significativas na resistência mecânica.

A incorporação do lodo em geral piora a RMF, entretanto ela aumenta com a temperatura de queima até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para os meses de outubro, novembro e janeiro. De  $1000$  a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  é observada uma queda (ou diminuição no crescimento) na RMF, que volta a crescer a partir de  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nas amostras de abril junho e agosto é observada uma queda na RMF, até  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com aumento de seu valor a partir desta temperatura. Esta diferença observada nos valores, para meses diferentes, deve estar associada às concentrações de argila e areia que são diferentes, apresentando mais argila e menos areia nos meses de outubro, dezembro e janeiro (**Figura 4.23**). A composição diferente do lodo também deve estar influenciando a formação de novas fases cristalinas e a temperatura de início do processo de sinterização, com formação da fase líquida.



**Figura 4.39:** Gráfico (a) da massa específica aparente e (b) da porosidade aparente, nas amostras com 15 e 10 % de lodo incorporado, para diferentes meses de coleta, em função da temperatura de queima.





**Figura 4.40:** Gráfico da resistência mecânica à flexão nas amostras **(a)** de outubro com 10, 15 e 20% de lodo, **(b)** outubro, dezembro e janeiro e **(c)** abril junho e agosto com 15 % de lodo incorporado, em função da temperatura de queima.

O principal argilomineral presente nos solos e argilas da região é a caulinita que, de acordo com a literatura (**Gomes, 1986**), forma fases meta-estáveis entre 800 e 1000 °C. As fases estáveis começam a ser formadas a partir de 950 °C e continuam a se desenvolverem até cerca de 1100 °C (mulita). Entre 1100 e 1200 °C começa a ser formada cristobalita. Essas transformações provocam alterações nas propriedades (resistência mecânica, retração, porosidade etc) e no comportamento após a queima, dos materiais cerâmicos.

### Conclusões

Foi observado que a textura do lodo varia com o nível do rio, portanto, o mês de coleta do lodo vai alterar de forma diferente as propriedades dos corpos cerâmicos devido à sua composição variável.

Embora, em geral a incorporação de lodo piore as propriedades cerâmicas dos corpos de prova, as propriedades da argila usada como receptor do lodo é que vão definir a quantidade a ser incorporada e a melhor temperatura de queima.

Os CPs queimados até 1000°C apresentam boa retração linear (< 4 %). Os valores de absorção de água, após a queima a 1000°C, se aproximam de 20 %, que é o valor recomendado para produção de telhas. Também, na temperatura de 1000°C, a massa específica aparente e a porosidade aparente estão dentro dos valores recomendados: >1,7 g/cm<sup>3</sup> e <35 %, respectivamente.

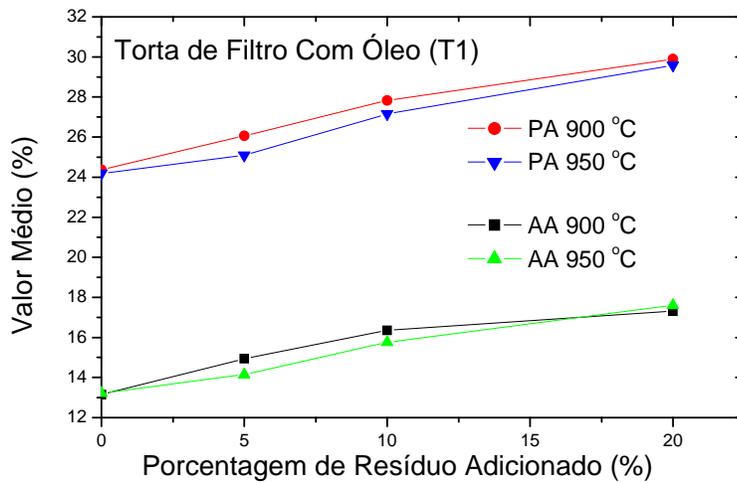
Todos os corpos de prova com lodo incorporado apresentam resistência mecânica à flexão adequada para produção de tijolos maciços (> 2 MPa).

Os resultados da RMF mostram que pode ser incorporado até 20 % de lodo à massa cerâmica, para temperatura de queima de 850° C, sem alterar de forma significativa as propriedades do barro puro. Em alguns casos o MRF pode até melhorar. Entretanto, os resultados de absorção de água e porosidade aparente, mostram que para se atingir os valores recomendados os corpos de prova devem ser queimados em temperaturas maiores do que 900 °C.

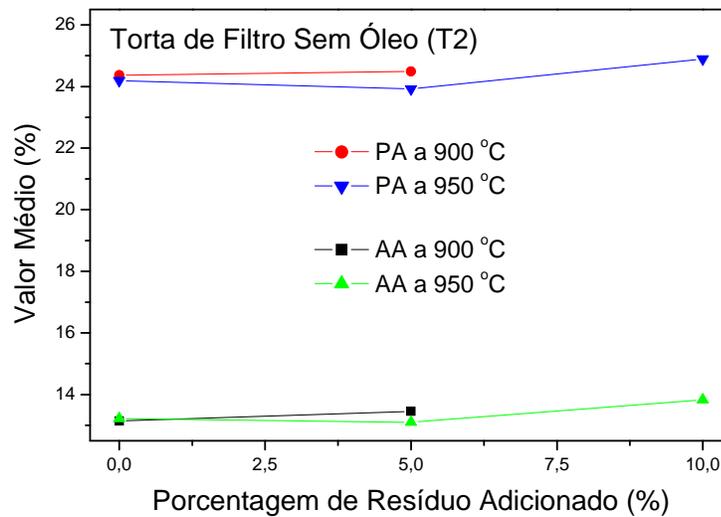
Testes de queima na cerâmica devem ser feitos tendo em vista que os resultados deste trabalho foram obtidos no laboratório, com condições e patamar de queima, diferentes dos da cerâmica.

#### **4.3.3 Argila: Com Torta de Filtro**

As **Figuras 4.41 e 4.42** mostram os valores médios da absorção de água (AA) e da porosidade aparente (PA), para as tortas T1 (*in natura*) e T2 (com parte do óleo residual extraído), em função da porcentagem de resíduo incorporado. Os resultados mostram que a adição do resíduo T1 sempre aumenta a concentração de poros, resultando numa maior absorção de água. A adição da torta T2 produz uma variação muito pequena desses dois parâmetros que esta associada à menor concentração de óleo em T2, que gera os poros. Entretanto, os valores de AA e PA (para T1) ainda são menores que os valores limites máximos (AA < 20 % e PA < 35 %) aceitos para produção de telhas (**Souza Santos, 1989**).



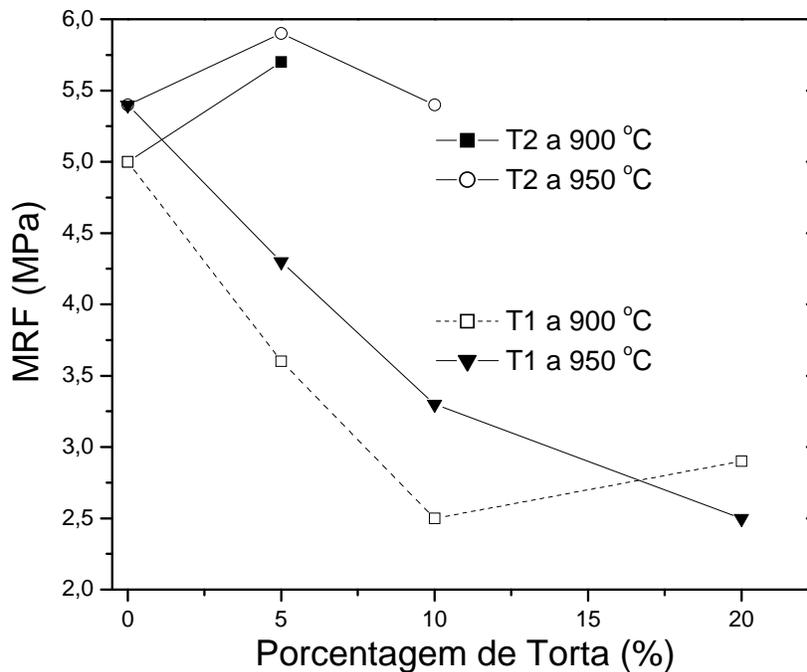
**Figura 4.41:** AA e PA para a torta T1 (*in natura*).



**Figura 4.42:** AA e PA para a torta T2 (óleo extraído).

Na **Figura 4.43**, pode-se observar que: (a) o módulo de ruptura à flexão em três pontos (MRF), para T1, sempre diminui com a porcentagem de resíduo adicionado e (b) para T2 o MRF aumenta com a porcentagem de 5% de torta adicionada e com 10% retorna ao valor inicial. Apesar destas variações, todos os valores do MRF permanecem acima do valor limite de 2 MPa para produção de tijolos maciços. Estes resultados mostram que a combinação da bentonita com

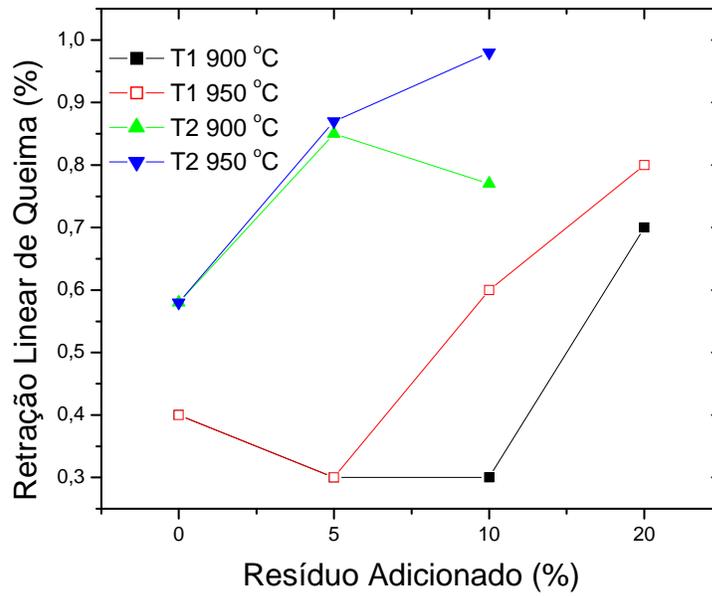
uma pequena porcentagem de óleo melhora a resistência mecânica do corpo de prova.



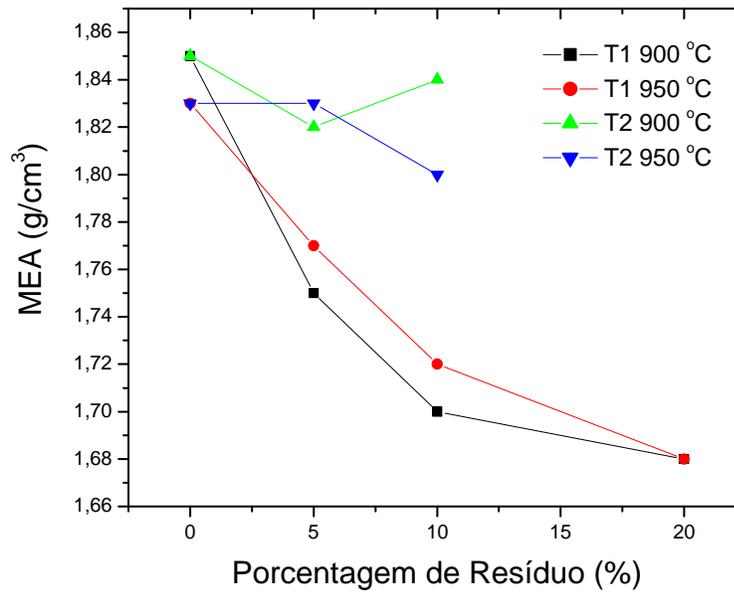
**Figura 4.43:** Resistência mecânica à flexão (RMF) em Mpa.

Embora a retração linear de queima (RL) dos corpos de prova aumente, com a adição das tortas, os valores obtidos são inferiores a 1%, mostrando que as peças sofrem pequena variação de tamanho durante a queima (**Figura 4.44**).

A massa específica aparente (MEA) sofre uma pequena diminuição com a adição da torta T1, ficando acima do valor mínimo ( $1,7 \text{ kg/cm}^3$ ) recomendado, para adição de até 10 % deste resíduo. A adição da torta T2 praticamente não altera MEA dos corpos de prova que permanecem maiores que o valor mínimo (**Figura 4.45**). A menor retração linear e menor massa específica aparente, para a torta T1, está associada com o maior volume de óleo na amostra que é queimado durante o processo de sinterização gerando poros na amostra. Este resíduo apresenta bom potencial para uso na produção de cerâmica porosa.



**Figura 4.44:** Retração Linear de queima (%) dos CPs com as tortas T1 e T2.



**Figura 4.45:** Massa específica aparente dos CPs com as tortas T1 e T2.

### Conclusões

A quantidade de óleo presente na torta incorporada é um fator determinante nas características físicas do material cerâmico.

A adição da torta in natura (T1) sempre piora as propriedades das peças cerâmicas, devido a maior concentração de óleo que resulta em maior porosidade das peças sinterizadas. Apesar disso, para a massa cerâmica usada neste trabalho, elas permanecem dentro dos limites estabelecidos para a adição de até 20 % (em massa);

A adição da torta T2 praticamente não altera algumas propriedades (MEA, AA, PA) e melhora a resistência mecânica dos corpos de prova, para adição de 10 % de torta (que foi a maior concentração usada para T2).

Do ponto de vista ambiental e econômico, a incorporação desta torta à massa cerâmica será positivo principalmente para a empresa de re-refino de óleo lubrificante, que utiliza o método ácido/argila;

A quantidade de óleo na torta, a temperatura de queima e o tipo de massa cerâmica usada como matriz, irão determinar a quantidade de resíduo a ser incorporado e as propriedades finais do material cerâmico.

#### **4.3.4 Argila: Com Pó de Vidro**

Pós de vidro com duas granulometrias diferentes, alfa (entre 0,088 e 0,125 mm) e beta (entre 0,032 e 0,088 mm), foram misturados com uma argila (4R) de Presidente Epitácio, usada para produção de telhas.

Foi observado que o pó de vidro melhora algumas das propriedades dos corpos de prova e que, estas mudanças nas propriedades dependem da quantidade de pó de vidro incorporado na argila, da temperatura de queima e do tamanho das partículas do pó. Por outro lado, estas amostras apresentam maior retração linear e muitas delas empenaram, principalmente, em 1200 °C, indicando que houve formação de fase líquida, em temperaturas menores, para as amostras com pó de vidro. Algumas amostras empenaram em 1100 °C.

O efeito da incorporação do pó de vidro foi mais expressivo para o pó alfa (com grãos maiores) que tem granulometria mais próxima da argila usada.

#### **Retração Linear de Queima**

Em 800 °C, para as três porcentagens de 5, 8 e 10% de pó-alfa, a RL não é alterada. Nesta temperatura, 5% de pó-beta (granulometria maior) diminui levemente a RL de queima. Em 900 e 1000 °C, o pó-alfa (5%) diminui a RL da

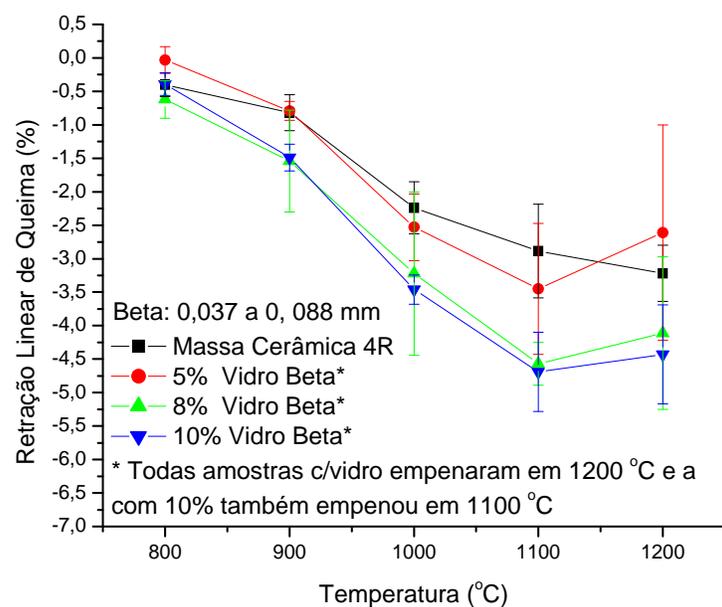
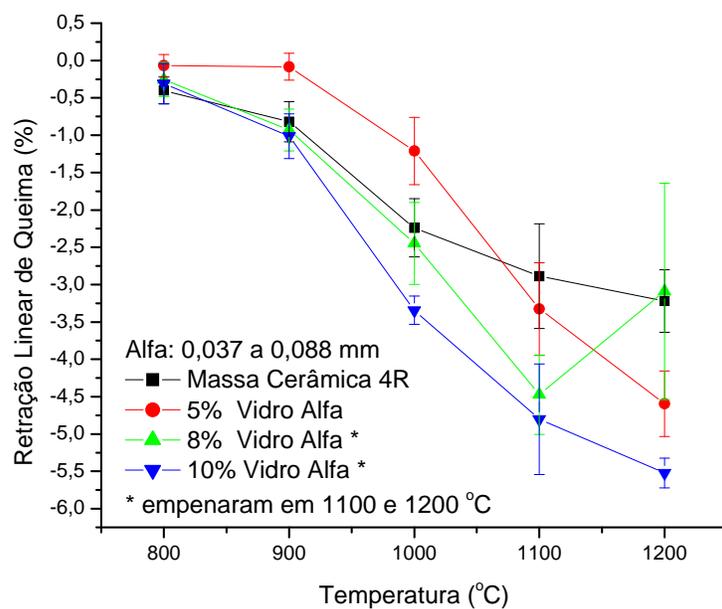
massa cerâmica. A partir de 1000 °C, embora as barras de erro estejam superpostas em alguns casos, há uma tendência de aumento da retração linear das amostras com o pó ( $\alpha$  e  $\beta$ ) de vidro **(Figuras 4.46)**.

As concentrações de 8 e 10%, para os dois pós, sempre resultam em maior retração linear para as amostras com vidro incorporado. O empenamento das amostras, principalmente as sinterizadas a 1200 °C, prejudicaram as medidas usadas na determinação da RL de queima.

Entre 950 e 1225 °C **(Souza Santos, 1989)** ocorre a vitrificação para as amostras caulínicas, devido a liberação de cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) que reage com os óxidos livres, principalmente alcalinos, alcalinos terrosos e de ferro, formando vidros. Parte destes óxidos está presente nas argilas, parte é liberado na quebra das estruturas dos argilominerais e parte, principalmente os alcalinos e alcalino terrosos, está presente no pó de vidro.

Mesmo para as amostras queimadas a 1200 °C a retração linear de queima está abaixo do valor limite máximo de 6% **(Macedo et al., 1996)**.

A retração linear de secagem dos corpos de prova, com e sem pó de vidro, é pequena, varia entre 1 e 2%. A incorporação de 5 e 8% de pó de vidro provoca um pequeno aumento e 10% praticamente não altera, a RL de secagem dos corpos de prova.



**Figura 4.46:** Retração linear de queima da massa cerâmica 4R, com 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro, alfa e beta, em função da temperatura.

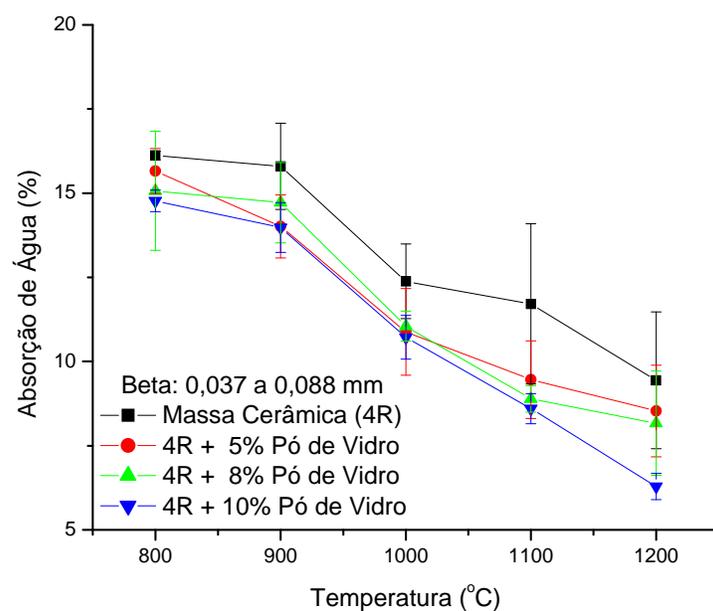
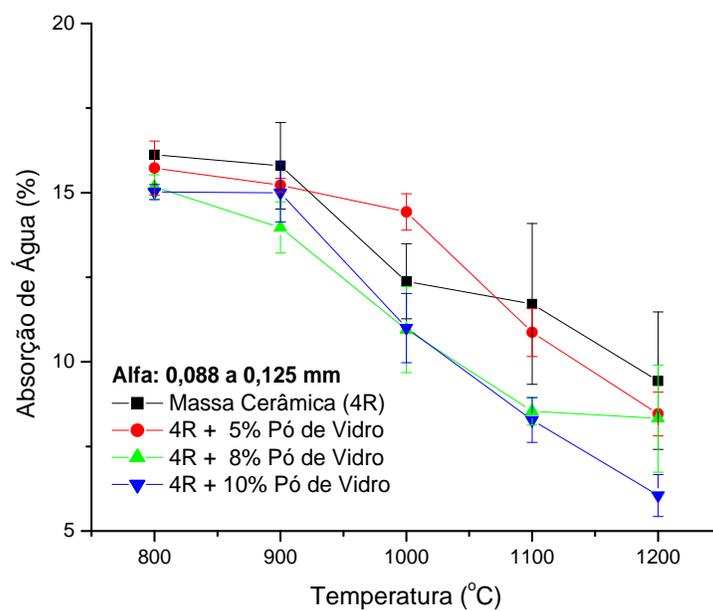
### Absorção de Água

Os gráficos de absorção de água (**Figura 4.47**) mostram que há uma tendência nos resultados que indicam uma melhora na AA, com a incorporação do

pó de vidro. A diminuição da AA é maior para maior concentração de resíduo na amostra e, também, para maiores temperaturas de queima.

Como a absorção de água pela argila 4R é baixa e o pó de vidro tende a diminuir este valor, todas as amostras apresentaram  $AA < 17\%$ . Para queima em  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a AA é menor do que  $10\%$  e, em  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as amostras com  $10\%$  de pó de vidro (alfa e beta) apresentam  $AA < 7,5\%$ . Estes valores são menores do que o valor máximo recomendado para produção de telha ( $18\%$ ) (**ABNT, 1996**), para blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação ( $8\% < AA < 22\%$ ) (**ABNT, 2004**) e estão dentro dos valores limites médios estabelecidos para produção de placas cerâmicas prensadas BIIb ( $6 < AA \leq 10\%$ ) e BIII ( $AA > 10\%$ ) (**ABNT, 1997**). Para produção de placas cerâmicas é aplicada uma pressão na conformação das peças muito maior do que a usada para preparar os corpos de prova com argilas para blocos e telhas.

O comportamento da AA, à medida que a temperatura de queima aumenta, é semelhante para  $8$  e  $10\%$ , nos dois tipos de pó de vidro (alfa e beta).



**Figura 4.47:** Absorção de água (AA) da massa cerâmica 4R com 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro, alfa e beta, em função da temperatura de queima.

### Porosidade Aparente

As curvas da porosidade aparente (PA) pela temperatura de queima apresentam comportamento semelhante às de absorção de água (AA), pois os

valores de AA e PA foram calculados a partir dos mesmos dados **(Figura 4.48)**. Portanto, à medida que a PA diminui a AA também diminui. Com o aumento da temperatura de queima, os valores de AA e PA tendem a diminuir pois ocorre uma maior densificação das amostras.

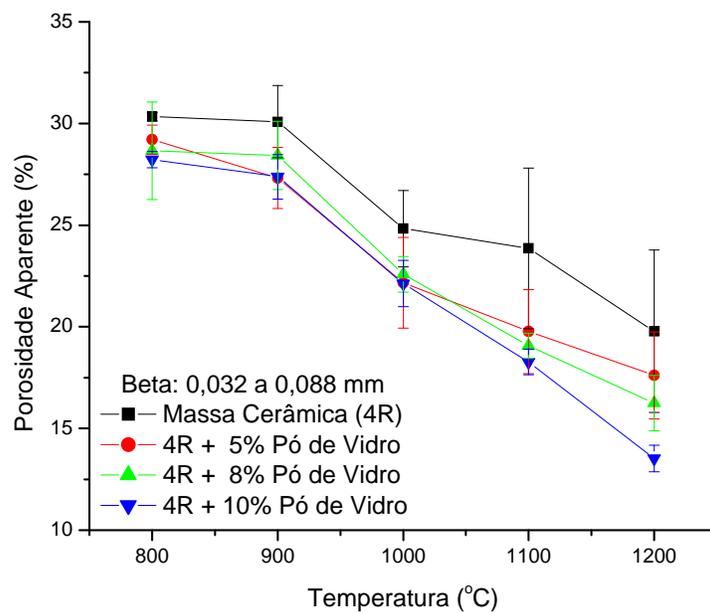
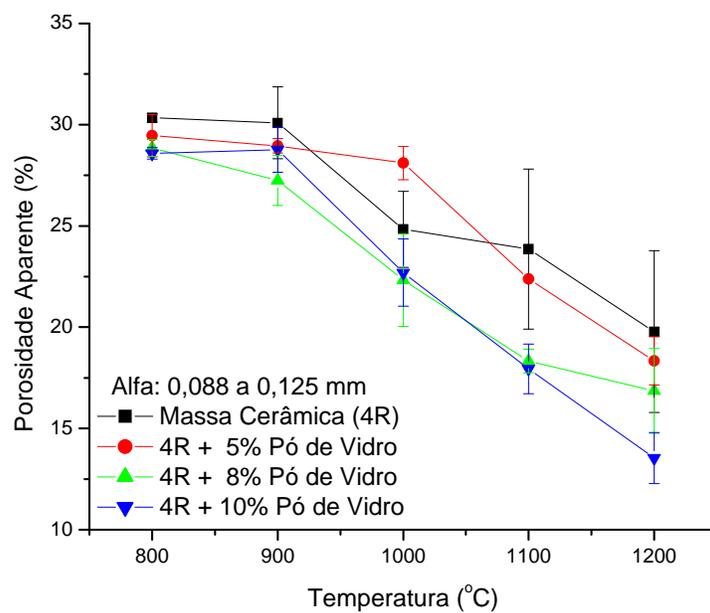
A porosidade aparente da argila 4R é de aproximadamente 30%, em 800 e 900 °C. Nestas temperaturas, a incorporação dos dois pós de vidro mostra uma tendência de pequena diminuição no valor da PA. Os valores estão abaixo daqueles para a argila 4R, com superposição de algumas das barras de erro.

A partir de 1000 °C ocorre uma queda contínua no valor da PA, para os dois vidros, até 1200 °C, onde aparece uma diferença representativa entre as porcentagens de vidro incorporado na amostra. Em 1200 °C, observa-se uma maior diminuição da PA para 10% de pó de vidro (alfa e beta).

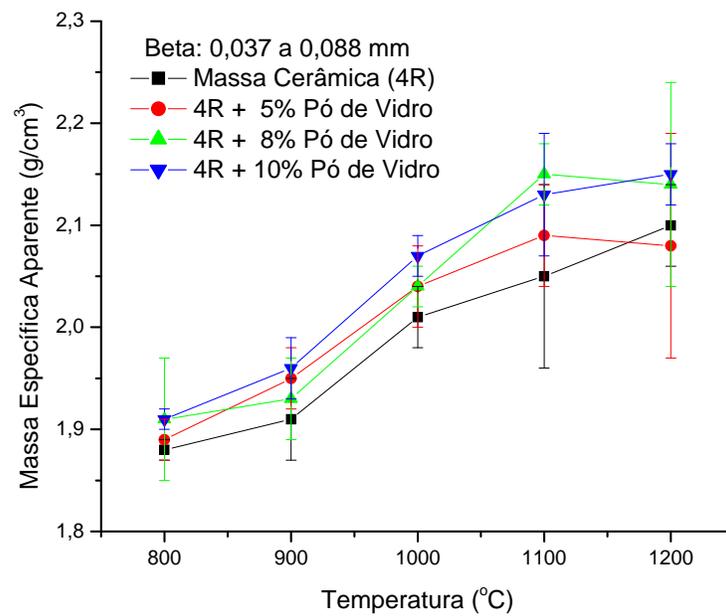
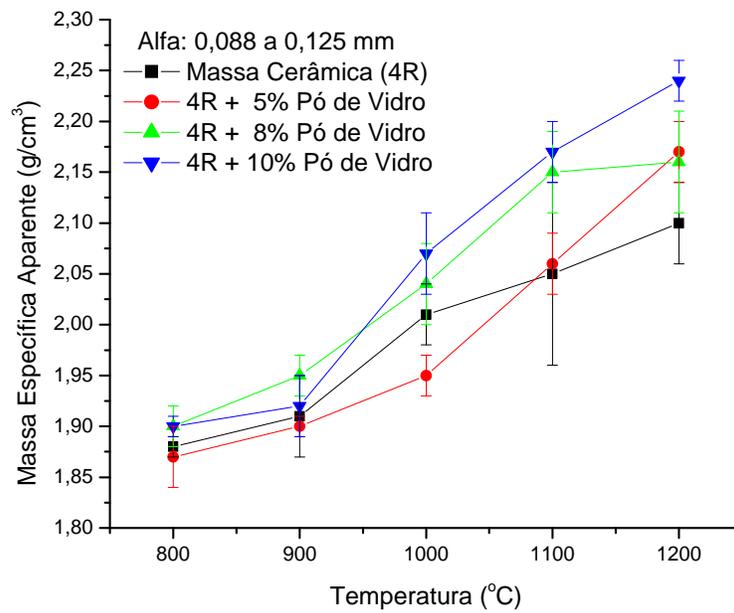
Os valores da PA, para os dois vidros e todas as amostras, são menores do que o valor limite máximo (35%) estabelecido para produção de tijolos furados.

### **Massa Específica Aparente**

As curvas **(Figura 4.49)** da massa específica aparente (MEA) também apresentam o mesmo comportamento que a PA e AA, só que invertido, quando a temperatura de queima aumenta, ou seja, ela aumenta quando as outras duas diminuem. Todas as amostras, inclusive a argila 4R, apresentam valores de MEA maiores que o valor limite mínimo ( $1,7 \text{ g/cm}^3$ ) recomendado **(Macedo et al., 1996)**. A figura mostra que ocorre um aumento na MEA à medida que a temperatura de queima aumenta.



**Figura 4.48:** Porosidade aparente (PA) da massa cerâmica 4R com 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro, alfa e beta, em função da temperatura de queima.



**Figura 4.49:** Massa específica aparente (MEA) da massa cerâmica 4R com 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro, alfa e beta, em função da temperatura de queima.

### **Resistência Mecânica à Flexão**

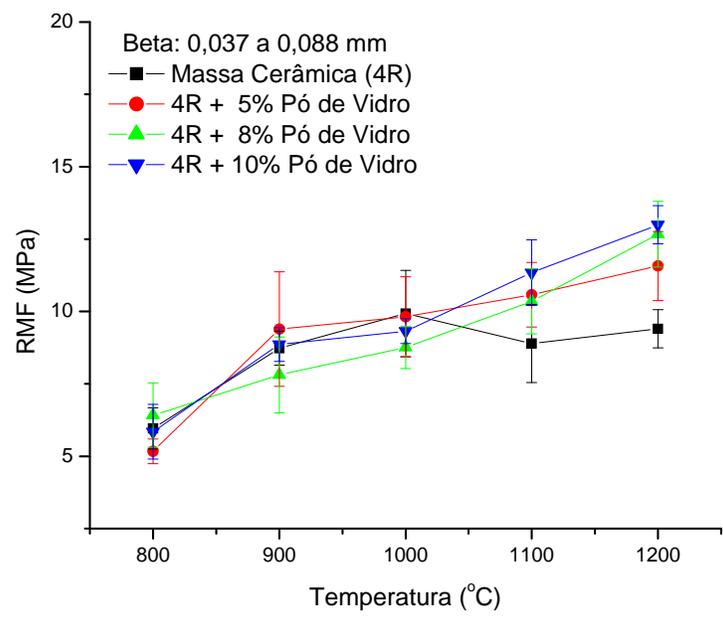
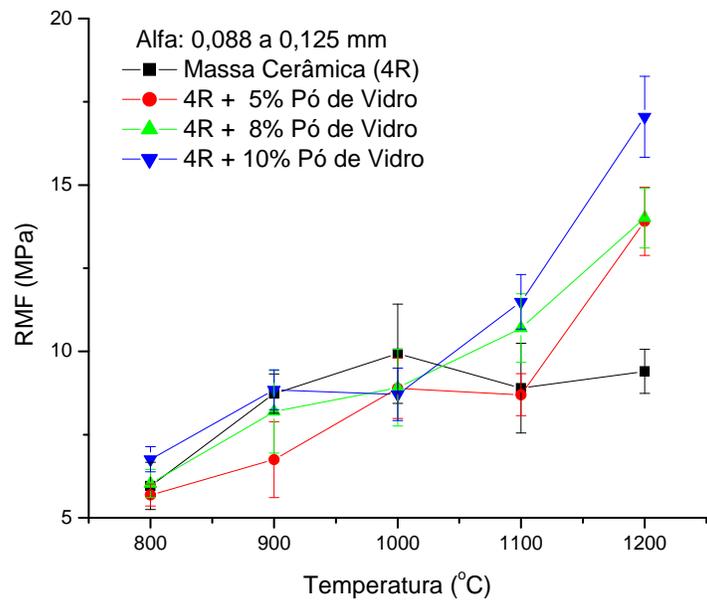
A resistência mecânica à flexão - RMF (**Figura 4.50**) é sempre maior que 5 Mpa, para todos os corpos de prova (argila 4R, vidros alfa e beta). Os valores limites mínimos para tijolos maciço, tijolos furado e telhas são de aproximadamente 2,5, 5,5 e 6,5 Mpa, respectivamente (Tabela 2.4). Para queima a partir de 900 °C, que é a temperatura de queima da indústria cerâmica Romana, todos os corpos de prova apresentam RMF maior que o valor limite para produzir telhas.

Até 1000 °C os gráficos mostram que os valores são iguais para a argila com e sem pó de vidro. De 1100 a 1200 °C é observado um aumento na RMF, principalmente para a temperatura maior. Nela, é observado que o vidro alfa produz uma RMF maior do que o vidro beta e que a adição de 10% de pó de vidro resulta no maior valor (da ordem de 17 Mpa) de RMF. Este valor de RMF e, também da absorção de água, estão dentro dos valores limites para produção de placas cerâmicas prensadas do grupo BIII (**ASTM, 1997**).

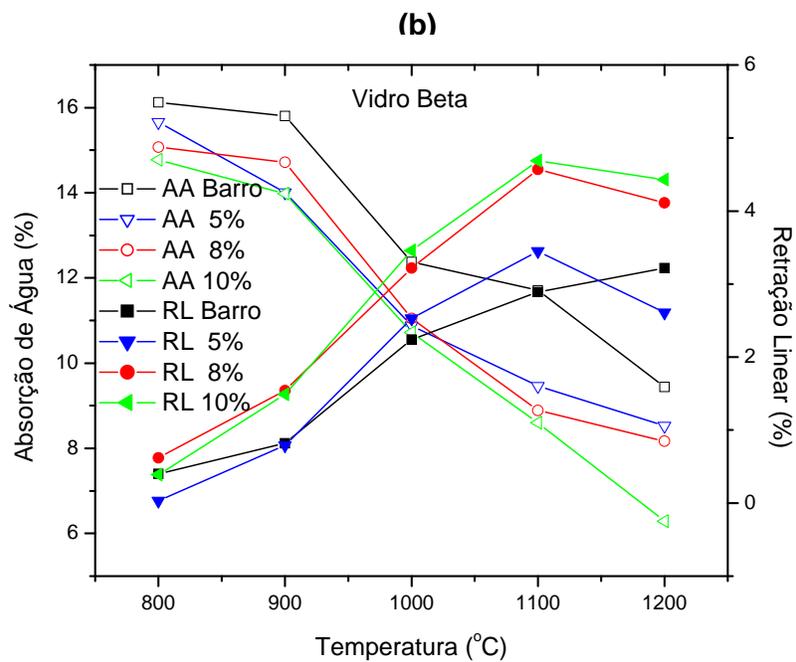
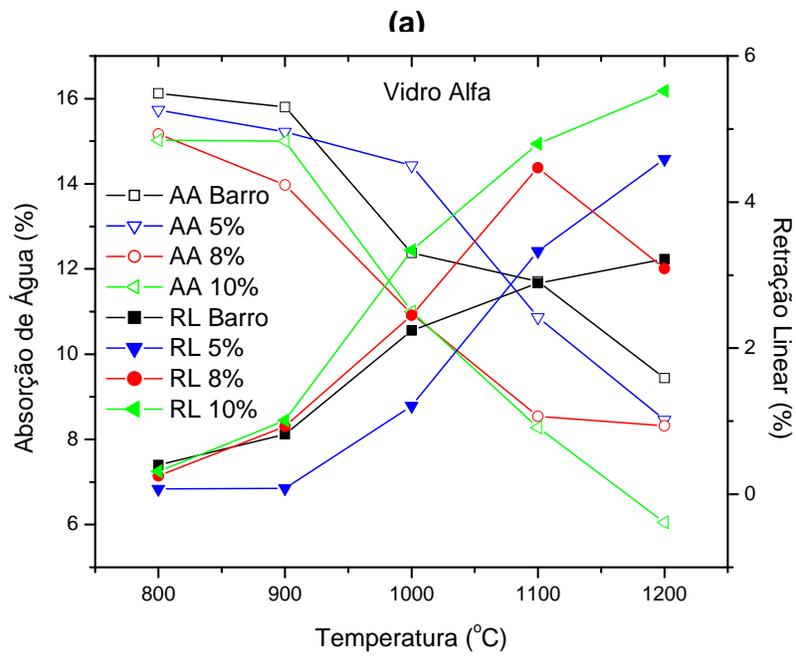
### **Curvas de Gresificação**

Os diagramas de gresificação (**Figuras 4.51a e b**) mostram o comportamento a variação da absorção de água (AA) e da retração linear (RL) em função da temperatura de queima. As duas curvas AA e RL são governadas pela porosidade da peças cerâmicas. A partir de 900 °C é observada uma acentuada diminuição na absorção de água e aumento da retração linear indicando o início da formação da fase líquida. Em 1200 °C há uma indicação de expansão dos corpos de prova, entretanto, nesta temperatura, vários CPs entortaram e prejudicaram as medidas que fornecem a retração linear.

Pode-se observar que a incorporação de pó de vidro diminui, em aproximadamente 100 °C, a temperatura para obtenção de AA da ordem de 10% e RL menor que 4%. Em temperaturas, próximas as temperaturas usadas nos fornos das cerâmicas (800 a 900 °C), o pó de vidro diminui levemente a absorção de água e altera pouco a retração linear



**Figura 4.50:** Resistência mecânica à flexão (RMF) da massa cerâmica 4R com 0, 5, 8 e 10% de pó de vidro, alfa e beta, em função da temperatura de queima.



**Figura 4.51:** Diagrama de gresificação para o “barro” puro e com pó de vidro incorporado (5, 8 e 10%). **(a)** vidro alfa (0,088 a 0,125 mm) e **(b)** vidro beta (0,037 a 0,088 mm).

## **Conclusões**

Os resultados mostram que a incorporação do pó de vidro tende a melhorar todas as propriedades tecnológicas da argila, para temperaturas de queima maiores que 1000 °C, conseqüentemente, pó de vidro pode ser usado para melhorar as propriedades tecnológicas de argilas fracas.

O módulo de ruptura à flexão sofre uma alteração significativa, nas temperaturas de 1100 e 1200 °C, devido ao pó de vidro que participa da formação da fase líquida. Este efeito é mais pronunciado para o pó mais grosso (alfa).

As curvas de gresificação mostram que a incorporação do pó de vidro diminui a temperatura de densificação das peças cerâmicas.

As incorporações de 10 e 8% de pó de vidro, em geral, apresentam melhores resultados do que a de 5%.

### **4.3.5 Argila: Com Cinza de Bagaço de Cana**

A cinza é composta basicamente de quartzo cristalino, material não plástico que, em geral, piora as propriedades físicas da massa cerâmica. Com exceção da retração linear, que diminui com a adição deste tipo de material, todas as outras propriedades tiveram seus valores prejudicados.

Ao contrário do que acontece com a massa cerâmica, a partir de 1000 °C o módulo de ruptura à flexão sempre cresce com a temperatura, nas amostras com pó de cinza. O que pode estar ocorrendo é a formação de fase líquida devido à presença de pequenas quantidades de óxidos alcalinos que, segundo a literatura, estão presentes na cinza de bagaço de cana. Os dados mostram que em 1000 °C acontecem as maiores diferenças entre os valores obtidos para a massa cerâmica com e sem pó de cinza. Em 1100 e 1200 °C, essas diferenças tendem a diminuir e as amostras com cinza apresentam valores semelhantes de MRF (**Figuras 4.52**).

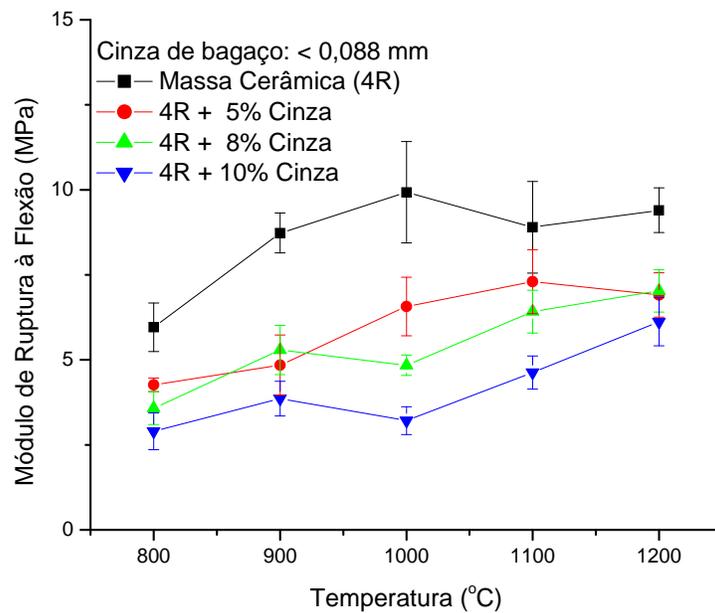
A retração linear de queima também mostra uma inversão na posição dos pontos na curva da RL pela temperatura, com relação à massa cerâmica, indicando que pode estar ocorrendo uma maior retração nas amostras com cinza de bagaço a partir de 1100 °C (**Figuras 4.53**). Esta informação confirma a hipótese acima, de ocorrência de formação de fase líquida. Embora, a retração linear, entre 1000 e 1100 °C, tenha sido maior para a amostra com cinza, ela não foi suficiente para compensar o efeito inverso provocado pela adição de cinza. Ou

seja, a PA, MEA e AA (**Figuras 4.54, 4.55 e 4.56**) se aproximam dos valores para a massa cerâmica, mas continuam piores do que estes valores para ela.

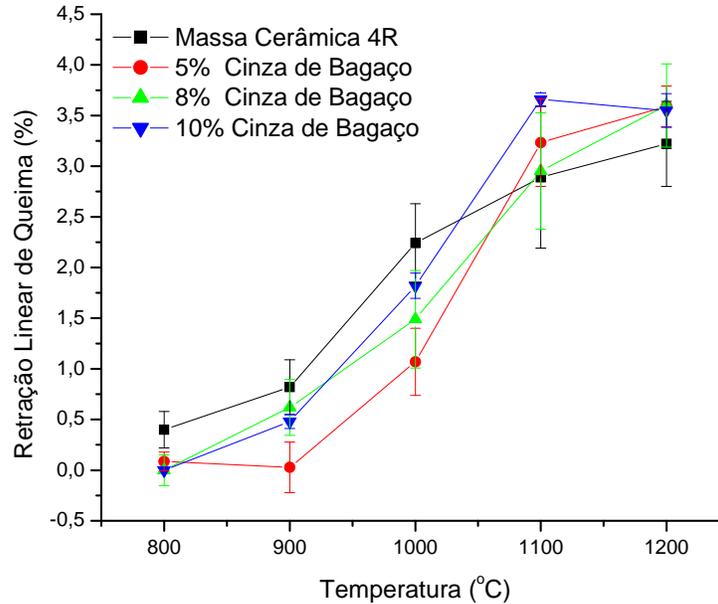
A curva de gresificação (**Figuras 4.57**) mostra que a absorção de água e a retração linear aumentam com a incorporação de cinza de bagaço de cana. Entre 1100 e 1200 °C a absorção de água é menor, ou igual, a da massa cerâmica. Nesta faixa de temperatura a presença de fundentes na cinza estão contribuindo para o processo de sinterização e densificação das amostras, melhorando algumas das suas propriedades.

### **Conclusões**

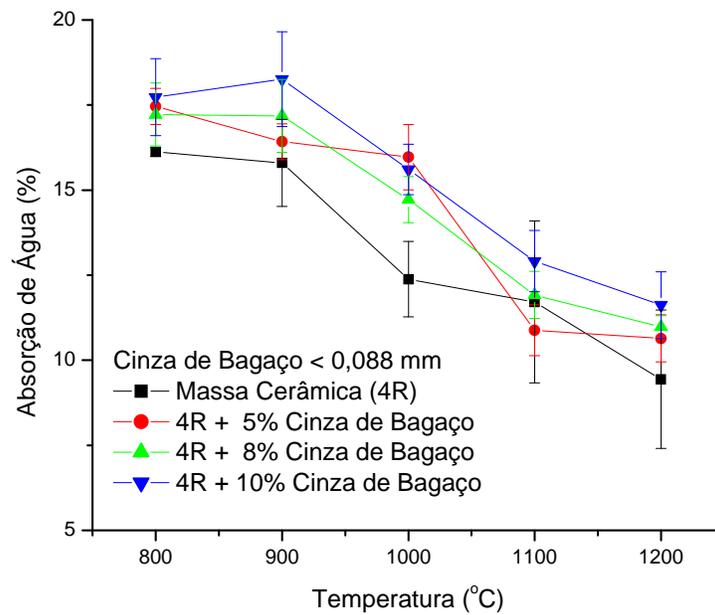
A cinza de bagaço de cana pode ser incorporada em massa cerâmica “forte” (ou gorda), com muita argila, no lugar do material menos plástico (geralmente uma argila “fraca”). Embora ela seja um material não-plástico, em temperaturas maiores que 1000 °C a formação de fase líquida diminui este efeito deletério.



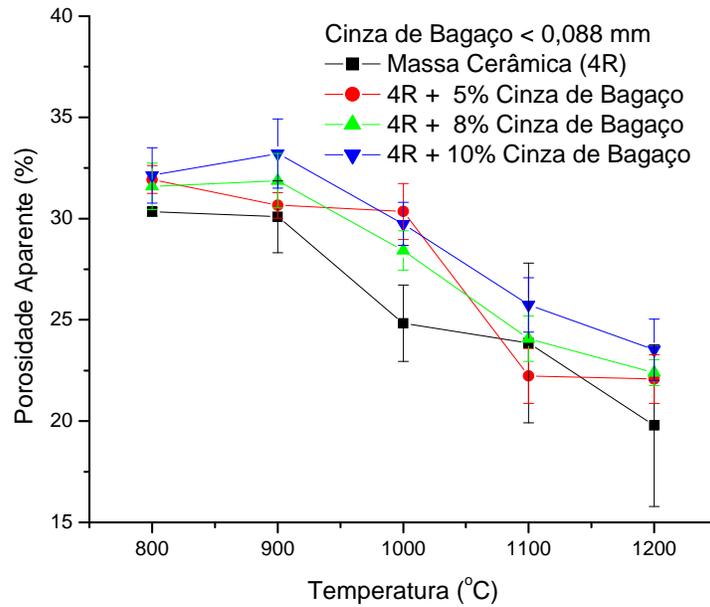
**Figura 4.52:** Módulo de ruptura à flexão da massa cerâmica com pó de bagaço de cana.



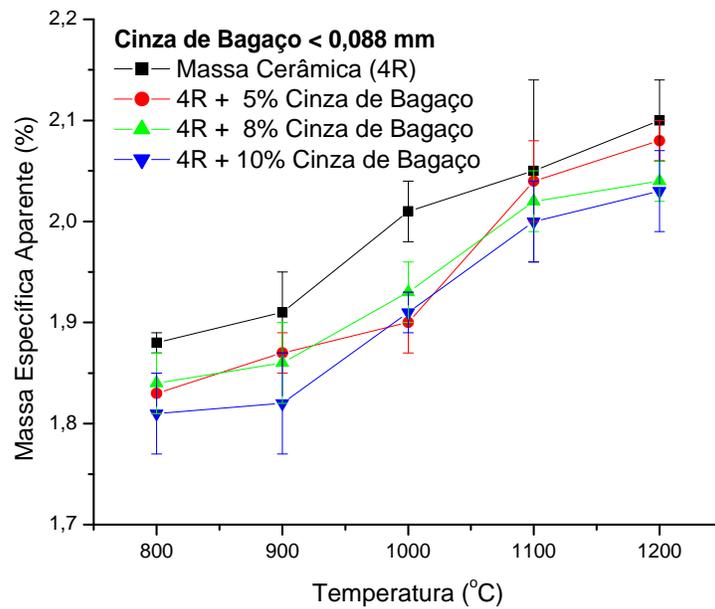
**Figura 4.53:** Retração linear de queima da massa cerâmica com pó de bagaço de cana.



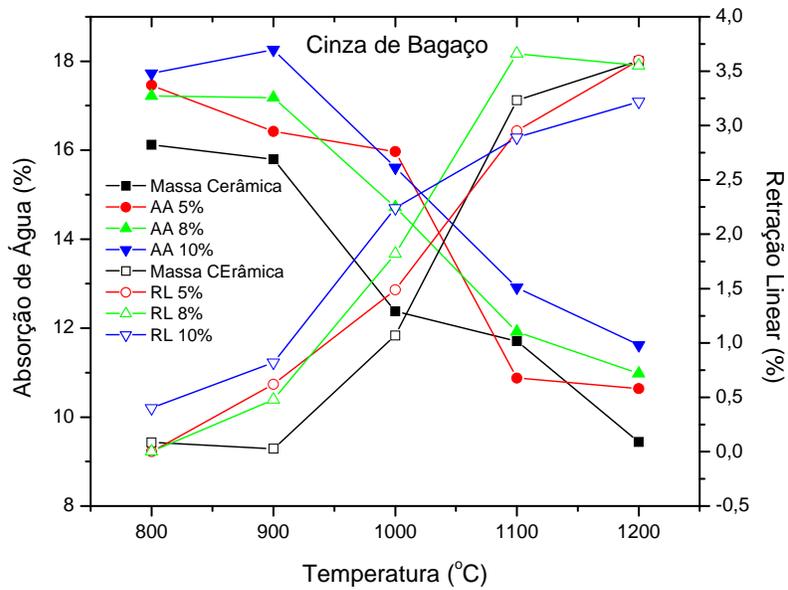
**Figura 4.54:** Absorção de água da massa cerâmica com pó de bagaço de cana.



**Figura 4.55:** Porosidade aparente da massa cerâmica com pó de bagaço de cana.



**Figura 4.56:** Massa específica aparente da massa cerâmica com pó de bagaço de cana.



**Figura 4.57:** Diagrama de gresificação da massa cerâmica com pó de bagaço de cana incorporado.

## **5. CONCLUSÕES FINAIS**

A temperatura de queima e o tipo de massa cerâmica, usada como matriz, irão determinar a quantidade de resíduo a ser incorporado.

Testes de queima na cerâmica devem ser feitos tendo em vista que os resultados deste trabalho foram obtidos no laboratório, com condições de queima (velocidade de aquecimento, temperatura dentro do forno, patamar de temperatura máxima, resfriamento) diferentes dos usuais nas cerâmicas da região.

### **Da caracterização das Argilas**

As argilas da região são de natureza cauliníticas apresentam alta plasticidade (argila forte) com concentrações variadas de silte e areia fina. É comum a presença de óxidos e/ou hidróxidos de ferro que definem a cor dos produtos da indústria cerâmica vermelha. A fração mais fina, além da caulinita, apresenta em sua composição mica, gibsita, esmectitas e minerais não-plásticos (óxidos de Ti e Fe, quartzo etc.).

Também foram encontradas argilas que não possuem ferro em sua composição mineralógica, resultando em peças queimadas de cor clara (creme ou amarelada), nas regiões de Teodoro Sampaio e Martinópolis. Estas argilas podem ser usadas para produção de material de maior valor agregado.

A composição mineralógica e os ensaios tecnológicos mostram que algumas destas matérias-prima têm potencial para produção de placas cerâmicas e de material refratário.

### **Da Caracterização do Lodo de ETA**

O lodo de ETA apresenta alta concentração de argila, que lhe confere alta plasticidade, fazendo com que ele possa ser considerado uma formulação de massa argilosa natural, de composição parecida com as das argilas usadas nas cerâmicas.

As concentrações das frações silte, areia e argila, variam de acordo com a época em que o lodo é produzido na ETA. Portanto, a sua incorporação irá alterar de forma diferente as propriedades dos corpos cerâmicos devido à sua composição variável.

Os resultados mostram que o lodo de ETA pode ser incorporado em massa cerâmica usada para produzir tijolos e telhas. A incorporação dos lodos, em geral, piora as propriedades físicas e tecnológicas do material cerâmico.

A avaliação feita, comparando o tipo de floculante (à base de alumínio ou ferro) usado, mostra que as propriedades do material cerâmico com o lodo ETA-Al foram sempre piores que os com o ETA-Fe. Esta diferença nas propriedades dos lodos se deve principalmente a maior concentração de areia no lodo ETA-Al e, provavelmente, a maior concentração de Al neste último. Eles podem ser adicionados à massa cerâmica em concentrações que dependerão da massa usada como matriz, da temperatura de queima e da composição granulométrica do lodo.

Todos os corpos de prova com lodo incorporado apresentam resistência mecânica à flexão adequada para produção de tijolos maciços (> 2 MPa).

#### **Da caracterização da Torta de Filtro**

A torta de filtro *in natura* (T1) apresenta alta concentração de óleo que prejudica as propriedades finais das peças cerâmicas devido à produção de poros. Parte deste óleo, já re-refinado, pode ser extraído quimicamente e comercializado.

Apesar da torta com parte do óleo extraído (T2) ainda apresentar uma porcentagem alta (~15%) de óleo, ela melhora as propriedades tecnológicas do material cerâmico.

As duas tortas podem ser incorporadas em massas cerâmicas em quantidades que devem ser avaliadas de acordo com a massa usada como matriz. Na massa cerâmica usada neste trabalho foi possível incorporar até 20% (em massa) da torta T1 e 10% (concentração máxima avaliada) da torta T2. No primeiro caso (T1) as propriedades tecnológicas diminuíram mas permaneceram dentro dos valores limites estabelecidos. Para T2, algumas propriedades (MEA, AA, PA) praticamente não alteram e a resistência mecânica melhora.

Do ponto de vista ambiental e econômico, a incorporação desta torta à massa cerâmica será positivo principalmente para a empresa de re-refino de óleo lubrificante, que utiliza o método ácido/argila;

### **Da Caracterização do Pó de Vidro de Vasilhame**

Dos resíduos estudados o pó de vidro de vasilhame apresentou os melhores resultados, quando incorporado à massa cerâmica. O caráter amorfo e a presença de fundentes em sua composição auxiliam o processo de sinterização formando as fases líquidas que melhoram as propriedades do material cerâmico.

Os resultados mostram que a incorporação do pó de vidro tende a melhorar todas as propriedades tecnológicas da argila, para temperaturas de queima maiores que 1000 °C. Portanto, pó de vidro pode ser usado para melhorar as propriedades tecnológicas de argilas fracas.

O módulo de ruptura à flexão sofre uma alteração significativa, nas temperaturas de 1100 e 1200 °C, devido ao pó de vidro que participa da formação da fase líquida. Este efeito é mais pronunciado para o pó mais grosso (alfa).

As incorporações de 8 e 10% de pó de vidro apresentam melhores resultados do que a de 5%.

### **Da Caracterização Cinza de Bagaço de Cana**

A cinza de bagaço tem alta concentração de sílica cristalina e prejudica a maioria das propriedades cerâmicas do material sinterizado.

A dilatação térmica é diminuída com a presença de material não-plástico como a sílica. Portanto, este material poderá ser misturado com argila forte (com alta concentração de argila) em substituição à argila fraca, para obtenção da massa cerâmica adequada.

Embora ela seja um material não-plástico, em temperaturas maiores que 1000 °C, ocorre formação de fase líquida devido à presença de fundentes em sua composição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT** (Associação Brasileira de Normas Técnicas), Telha cerâmica tipo romana, NBR 13582, Rio de Janeiro, 1996.
- ABNT** (Associação Brasileira de Normas Técnicas), Placas cerâmicas para revestimento, NBR 13818, Rio de Janeiro, 1997.
- ABNT** (Associação Brasileira de Normas Técnicas), Componentes cerâmicos - Parte 1: locos cerâmicos para alvenaria e vedação, Projeto 02:101.01-002, Rio de Janeiro, 2004.
- ACP** (Associação Brasileira de Cimento Portland), Boletim Técnico BT - 106, 7ª Edição, São Paulo – SP, 2002, 28p.
- Albers**, A. P.F., F.G. Melchades, R. Machado, J.B. BALDO, A.O. Boschi, Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x, *Cerâmica* **48(305)** 2002, 34.
- Almeida**, J. J., P. V. Silva, E. R. F. Ninelo, W. A. Carvalho, O. Freire e S. R. Teixeira (Orientador), Caracterização dos Materiais Utilizados na Produção de Tijolos e Telhas na Região de Panorama - SP, VI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Campus de Guaratinguetá - SP, 28/11 a 3/12 de 1994.
- Andreola**, F., L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, T. Manfredini, The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body, *Journal of materials Science* **36** 2001, 4869.
- Andreola**, F., L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, F. Falcone, S. Hreglich, Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses, *Waste Management* **25** (2005) 183-189.
- Andreoli**, C. V., A. I. Lara, F. Fernandes (Organizadores), *Reciclagem de Biossólidos: Transformando Problemas em Soluções*, Curitiba - PR, Sanepar, 1999.
- ANP** (Agência Nacional do Petróleo), empresas autorizadas a exercer a atividade de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado, 2005.
- Anuário Brasileiro de Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, São Paulo – SP, maio de 2002.
- Anuário Brasileiro de Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, São Paulo – SP, maio de 2004.

- Anuário Brasileiro de Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica – ABC, São Paulo – SP, maio de 2005.
- Basegio**, T. M., F. A. Berutti, C. P. Bergmann, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis – SC, CD-ROM, p. 501-511 (2001).
- Bernardo**, E., R. Castellan, S. Hreglich, Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes, *Ceramics International* **xxx** (2005) (Article in Press).
- Bertuol**, D., G. Benetti, A. M. Bernardes, C. Bergmann, Utilização de resíduo sólido gerado no processo de rebarbação de componentes de zamac como material cerâmico. Anais do 4º Congresso Regional de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cone Sul, CD ROM Ref. III-009 (2004).
- Becerra**, U.T.; Dutra, R.P.S.; Macedo, R.M.P.R.; Nascimento, R.M.; Gomes, U.U.; Martinelli, A. E., Influência da umidade higroscópica na compactação de argilas para conformação de massas cerâmicas, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, Porto Alegre RS, 28/11 a 02/12 de 2004, CD-ROM.
- Bisogenin**, J. L. M., C. N. Ide, L. M. Imolene, Secagem de lodo de ETA em leito convencional, Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, CD-ROM, Ref. II-074, 2002.
- Borlini**, M.C., J.L.C.C. Mendonça, C.M.F. Vieira, S.N. Monteiro, Efeito da granulometria da cinza de bagaço de cana de açúcar nas propriedades de uma argila caulínica, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6 a 9 de junho de 2005, São Pedro-SP.
- Bragança**, S. R., C. P. Bergmann, Utilização de pó de vidro em uma massa industrial de cerâmica branca, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, Porto Alegre RS, 28/11 a 02/12 de 2004.
- Caldas**, A., A. A. Melo Neto, V.M. John, C.W. A. Pires Sobrinho, Tecnologias alternativas para habitação: O uso de cinzas residuais para produção de novos materiais e componentes construtivos, PCC/USP, São Paulo – SP, 2002.
- Calderoni**, S., Os bilhões perdidos no lixo, Humanitas Editora, FFLCH/USP, São Paulo-SP, 4ª Edição, 2003.
- Campos**, L. F. A., R. S. Macedo, P. K. Kiyohara, H. C. Ferreira, Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural, *Cerâmica* **45(295)** (1999).

- Carreteiro**, R. P.; C. R. S. Moura (1998) Lubrificantes e Lubrificação, Makron Books, São Paulo - SP, Brasil.
- Carvalho**, W. A., O. Freire, L. A. Panoso, C. D. Renno, M. C. T. F. Godoy, H. Sudo, J. M. Suarez, S. R. Teixeira e E. M. H. Moraes, Solos da Bacia do Ribeirão Santo Anastácio na Região Oeste do Estado de São Paulo - Brasil, XII Congresso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, Salamanca - Espanha, Tomo II, p. 934-941 (1993).
- CEMPRE**, [www.cempre.org.br/fichas\\_tecnicas](http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas), Fichas técnicas: óleo lubrificante usado,.
- CEMPRE**, Reciclagem de Óleos Lubrificantes, Revista Meio Ambiente Industrial, Ano VI, ed. 31, nº 30, Maio/Junho de 2001.
- CESP** - Companhia Energética de São Paulo (1994), Usina Hidrelétrica Porto Primavera: Estudo de Impacto Ambiental, Volume III: Diagnóstico do Meio Físico, 9.3.3 Classificação das Argilas, p. 118.
- Chen**, G., H. Lee, K. L. Young, P. L. Yue, A. Wong, T. Tao, K. K. Choi, Glass recycling in cement production: an innovative approach, Waste Management **22** (2002) 747-753.
- Chiang**, Y., D. P. Birnie III, W. D. Kingery, Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering, MIT series in materials science and engineering, John Wiley & Sons, USA, 1997.
- Corinaldesi**, V., G. Gnappi, G. Moriconi, A. Montenero, Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars, Waste Management **25** (2005) 197-201.
- Cosin**, S., V. F. J. Kozievitch, D. T. Tavares, M. M. G. R. Vianna, S. M. Toffoli, P. S. Santos, F. R. V. Diaz, Incorporação de lodo de estação de tratamento de água a massa cerâmica, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 26 a 29 de maio de 2002, São Paulo - SP, CD-ROM.
- Cosin**, S., V. F. J. Kozievitch, P. S. Santos, F. R. V. Diaz, Influência de alguns aditivos na resistência após secagem de misturas taguá de Jarinu, SP/lodo de ETA, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 28/06 a 1º de julho de 2005, Curitiba – PR, CD-ROM.
- Curto**, K.A.S., R. Teixeira, V.F. Buratto, M.C. Fredel, D. Hotza, Comparação entre métodos de plasticidade em materiais argilosos, XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, Porto Alegre RS, 28/11 a 02/12 de 2004, CD-ROM.

- CWC** - Clean Washington Center, Technology Brief: Recycled Glass as a Ceramics Raw Material, [www.cwc.org](http://www.cwc.org) (1998).
- CWC** - Clean Washington Center, Technology Brief: Glass Clay Body Flux (No GL-99-1), [www.cwc.org](http://www.cwc.org) (1999).
- De Paula**, G.R., E. Quinteiro, A.O. Boschi, Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos, *Cerâmica Industrial* **2(3/4)** (1997) 28-31.
- Della**, V.P., I. Kühn, D. Hotza, Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica, *Química Nova* **24(6)** (2001) 778-782.
- Della**, V.P., I. Kühn, D. Hotza, Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica, *Cerâmica Industrial* **10(2)** (2005).
- Dias**, J. F., John, V. M., Cincotto, M. A., Diagnóstico visando a reciclagem de resíduos de cerâmica vermelha, *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis-SC, 30/05 a 02/06 de 2001, CD-ROM.
- Dias**, J. F., S. M. Toffoli, V. Agopyan, Absorção de telhas de cerâmica vermelha, *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 28/06 a 01/07 de 2004, Curitiba – PR, CD-ROM.
- Dixon**, J. B., D. Schulze (Editors), *Mineral in Soil Environments*, Soil Science Society of America Book Series: 1, Madison, Wisconsin, USA, 1989, 1244p.
- Dixon**, J. B., S. B. Weed (Editors), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Science Society of America Book Series: 7, Madison, Wisconsin, USA, 2002, 866p.
- Dixon**, J. B. and G. N. White, *Soil Mineralogy Laboratory Manual: Agronomy 626*, Soil & Crop Sciences Dept, Texas A & M University, College Station-TX, USA, 1996, 139p.
- Elbashir**, N.O., S.M. Al-Zahrani, M.I. Abdul Mutalib, A.E. Abasaeed, A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils, *Chemical Engineering and Processing* **41** (2002) p. 765-769.
- EMBRAPA** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo, *Manual de Métodos de Análise de Solos*, Rio de Janeiro – RJ, (1979).

- FIESP/CIESP**, Relatório: Ampliação da Oferta de Energia Através de Biomassa, [www.fiesp.com.br/relatório\\_dma.pdf](http://www.fiesp.com.br/relatório_dma.pdf), setembro (2001).
- Filho**, F.P.S., R.M., Engobe para telhas cerâmicas, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 28/06 a 01/07 de 2004, CD-ROM.
- Filho**, F.P.S., R.M. Gibo, Engobe para telhas cerâmicas, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 28/06 a 01/07 de 2004, CD-ROM.
- Florêncio**, R.V.S., J.A.C.C. Marques, Adição de resíduos da clarificação de óleos comestíveis em cerâmica estrutural, Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro-SP, 31/05 a 04/06 de 2000, p.48701-48713.
- Freitas**, J. G., S. S. Ferreira Filho, Desidratação mecânica de lodos de estação de tratamento de água em conjunto com lodos de estação de tratamento de esgotos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, Depto. de Engenharia Hidráulica e Sanitária, 2000.
- Gaidzinski**, R.; P. Osterreicher, J. Dualibi, L. M. M. Tavares, Estudo do processo de sazonalidade de argilas para utilização em cerâmica vermelha, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro-SP, 06 a 09/06 de 2005, CD-ROM.
- Giffoni**, P. O., L. C. Lange, A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para fabricação de tijolos, Rev Eng Sanitária Ambiental **10(2)** (2005) 128-136.
- Godinho**, K. O., T. R. Rabelo, J. N. F. de Holanda, A. G. P. da Silva, Incorporação de resíduo de vidros em cerâmica vermelha, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba - PR, CD-ROM, 2004.
- Godinho**, K. O., J. N. F. Holanda, A. G. P. Silva, Efeito da adição de vidro sobre propriedades de queima de uma argila vermelha, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro - SP, CD-ROM, 2005.
- Godinho**, K. O., J. N. F. Holanda, A. G. P. Silva, Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados, Cerâmica **51(320)** (2005)420 – 429.
- Gomes**, C. F., Argilas: O que são e para que servem, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa-Portugal, (1988).
- Grande**, F.M., Fabricação de tijolos modulares de solo-cimento por prensagem manual com e sem adição de sílica ativa, Dissertação de mestrado, Escola de

Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP, 2003, 150p.

**Guarido, C.E.M.**, [www.unilubri.com.br/ambiente](http://www.unilubri.com.br/ambiente), Rerrefino de óleos lubrificantes usados, 2001.

**Halliday, D.;** R. Resnick, J. Walker, Fundamentos de Física: Gravitação, ondas e Termodinâmica, volume 2, 6ª Edição, LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2003.

**Hamad, A., E. Al-Zubaidy, M. E Fayed,** Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents, Journal of Environmental Management **74** (2005) 153-159.

**Hellmeister Jr., Z., M. Cabral Jr.,** Pesquisa geológica e caracterização tecnológica de argilas para fins cerâmicos no município de Rosana, SP, Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CD-ROM, p. 305 – 308 (1999).

**Hernandez, J.F.M., B. Middendorf, M. Gehrke, H. Budelmann,** Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction, Cement and Concrete Research **28**, p. 1525-1536, 1998.

**Hoppen, C., K. F. Portella, A. Joukoski, O. Baron, R. Franck, A. Sales, C. V. Andreoli, V. A. Paulon,** Co-disposição de lodo centrifugado de estação de tratamento de água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental, Cerâmica **51** (2005) 85-95.

**IAC** (Instituto Agrônomo de Campinas), Método de Análise de Solos para Fins de Fertilidade, B. Van Ray & A.J.B.Quaggio, SãoPaulo, boletim nº 81, (1983).

**John, V. M.,** Reciclagem de resíduos na construção civil, Tese de Livre Docência apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, PCC, Departamento de Engenharia e Construção Civil, São Paulo – SP, Fevereiro de 2000, 102p.

**Klute, A.** (Editor), Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods (Second Edition), Soil Science Society of América, SSSA Book Series Nº 5, Madison - Wisconsin (USA) (1986).

**Lemeshev, V.G., I.K. Gubin, Yu. A. Savel'ev, D.V. Tumanov, and D.O. Lemeshev,** Utilization of coal-mining waste in the production of building ceramic materials, Glass and Ceramics, **61**, p. 308-311, 2004.

**Leshina, V. A., A. L. Pivnev,** Ceramic wall materials using glass waste, Glass and Ceramics **59(9/10)** 2002 356-358.

- Lira, C., O.E. Alarcon, M.D.M. da Silveira, J. A. A. Bianchi, E. L. Honorato, L. Costa,** Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por umidade de corpos cerâmicos, *Cerâmica Industrial* **02(01/02)** (1997) 27-30.
- Luz, A. P., S. Ribeiro,** Comportamento mecânico de amostras de grês-porcelanato contendo resíduo de vidro como fundente, *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro – SP, CD-ROM, 2005.*
- LUZ, A. P. , S. RIBEIRO,** Uso de pó de vidro como fundente na produção de grês porcelanato. *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro – SP, CD-ROM, 2005.*
- Macedo, R. M. P. R.; R. P. S. Dutra, R. M. Nascimento, U. U. Gomes, M. A. F. Melo,** Formulação de massa cerâmica para fabricação de telhas, *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6 a 9 de junho de 2005, São Pedro-SP.*
- Macedo, R. S.; A. G. S. Galdino, C. R. S. Morais, H. C. Ferreira,** Estudo preliminar de argilas do Estado da Paraíba para utilização como matéria-prima em cerâmica vermelha: Parte I, *Cerâmica* **42(275)** (1996) 259.
- Margem, J. I., A. D. Ferreira, C. M. F. Vieira, S. N. Monteiro,** Incorporação de um lodo de estação de tratamento de água em cerâmica vermelha, *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6 a 9 de junho de 2005, São Pedro-SP.*
- Melchiades F.G., E.Quinteiro., A. O. Boschi,** A curva de gresificação: Parte I, *Cerâmica Industrial* **01(04/05)** (1996) 30-31.
- Melchiades, F.G., E.Quinteiro. A. O. Boschi,** A curva de gresificação: Parte II, *Cerâmica Industrial* **02(01/02)** (1997) 23-26.
- Mello, R. M., T. S. Santos, D. C. Silva, E. P. Rodrigues,** Utilização de resíduo proveniente do acabamento de mármore e granitos como matéria prima em cerâmica vermelha, *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, CD-ROM, 2004.*
- Merino, I., L. F. Arévalo, F. Romero,** Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants, *Waste Management* **25** (2005) 1046-1054.
- Moniz, A. C., A. Carvalho,** Seqüência e evolução de solos derivados do arenito Bauru e de rochas básicas da região noroeste do Estado de São Paulo, *Bragantia* **32(17)** 309-35 (1973).
- Monteiro S.N., C.M.F. Vieira,** Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil, *Applied Clay Science*, **27** (2004) 229-234.

- Monteiro**, S. N., C. M. F. Vieira, Effect of oil waste addition to clay ceramic, *Ceramics International* **31** (2005) 353-358.
- Moore**, D. M., R. C. Reynolds Jr., X-Ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals, 2<sup>nd</sup>. Edition, Oxford University Press, New York (1997), 378p.
- Moreira**, A. H., R. M. Oliveira, P. D. S. Lima, Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção, *Cerâmica* **47(303)** (2001) 158-163.
- Mota**, S., Introdução à engenharia Ambiental, 3<sup>a</sup> Edição, Rio de Janeiro, ABES, 2003.
- Motta**, J. F. M., L. C. Tanno, M. Cabral Jr., *Revista Brasileira de Geociências*, **23(2)** (1993) 158-173.
- Oliveira**, I. R.; A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, Fazendo Arte Editorial, São Paulo-SP, 2000.
- Oliveira**, A. A.; Corrêa-Silva, R. H.; Andrade, F. R.; Cardoso, H. M.; Carrer, I. R.; Couto, J. M.; Marcello, Avaliação da incorporação de vidro de embalagem em massa cerâmica, Anais do 48<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 28/06 a 01/07 de 2004, CD-ROM.
- Payá**, J., J. Monzó, M.V. Borrachero, L. Díaz-Pinzón and L.M. Ordóñez, Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **77**, 2002, 321-325.
- Pereira Filho**, L. I., S. Cosin, T. S. Valera, S. M. Toffoli, Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha, Anais do 48<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 28/06 a 01/07 de 2004, CD-ROM.
- Pinatti**, D.G., R.A. Conte, M.C. Borlini, B.C. Santos, I. Oliveira, C.M.F. Vieira, S.N. Monteiro, incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, p. 305-310, 2006.
- Piva**, M. A., A. C. B. Pacheco, O que as indústrias de revestimento cerâmico da região de Santa Gertrudes esperam das instituições de ensino, pesquisa e desenvolvimento, *Cerâmica Industrial* **2 (5/6)** 1997, 7-10.

- Pracidelli, S., F. G. Melchiades**, Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha, *Cerâmica Industrial* **02(01/02)** (1997) 31-35.
- Prudêncio Junior, L. R., S. Santos, D. A. Dáfico**, Cinza de casca de arroz, *Coletânea Habitare v. 4, Utilização de resíduos na construção habitacional*, Porto Alegre – RS, 2003, 272p.
- Quintana, L.M.H., J.M.D. Soares, P.P. Frizzo, L.D. Bohrer**, Utilização da cinza de casca de arroz na produção de cerâmica vermelha, *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, 02 a 05/06 de 1999*, CD-ROM.
- Ramires, M. C. P., I. S. S. Santos**, Aspectos da granulometria das argilas utilizadas na cerâmica vermelha, *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia – SP, 10 a 13/06 de 1995*, 389-394.
- Ramires, M. V. V., I. S. S. Santos, C. S. Kazmierczak, H. C. Silva, A. P. Kern, S. A. Camargo**, Incorporação do resíduo (lodo) da ETA de São Leopoldo - RS nas misturas de argila para a fabricação de componentes cerâmicos conformados por prensagem. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 6º Congresso de Cerâmica do Mercosul, Florianópolis – SC, CD-ROM, 2001*.
- Ramires, M. V. V., I. S. S. Santos, C. S. Kazmierczak**, Uso de lodo de estação de tratamento de água para produção de blocos cerâmicos, *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6 a 9 de junho de 2005, São Pedro – SP, CD-ROM*.
- Rauckyte, T., D.J. Hargreaves, Z. Pawlak**, Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges, *Fuel* xx (2005) p.1-5 (article in press).
- Rawet, J; P. Souza Santos**, Estudo da variabilidade do limite de plasticidade de três argilas do estado de São Paulo pelo efeito de alguns aditivos, *Cerâmica* **26(128)** 1980, 198.
- Rocha, J.C., V.M. John**, *Coletânea Habitare, v.4, Utilização de resíduos na construção habitacional, vol4, Introdução*, Porto Alegre – RS, 2003.
- Roman, H.R., P. Gleize**, Possibilidades de utilização de resíduos pela indústria cerâmica, *VII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*, 23 a 27 de abril de 1998, Florianópolis-SC.
- Rosa, F. G., M. V. Folgueras, A. L. Longo, A. Cechenel, A. P. N. Oliveira, D. Holtza, O. E. Alarcon**, Caracterização de resíduos industriais para uso na

composição de massas cerâmicas, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2 a 5 de junho de 1999, Florianópolis – SC, CD-ROM.

**Sacan**, A., F. Sandrolini, F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, Influence of the pozzolanic fraction obtained from vitrified bottom-ashes from MSWI on the properties of cementitious composites, *Materials and Structures*, **17** (2005) 367-371.

**Sanchez**, E.; J. Garcia, F. Ginés, F. Negre, Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidade de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas, *Cerâmica Industrial* **01(03)** 1996, 13.

**Sánchez-Muñoz**, L., S. Da S. Cava, C.A. Paskocimas, E. Cerisuelo, E. Longo, J. B. Carda, Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas, *Cerâmica* **48(306)** 2002, 108.

**Sánchez-Muñoz**, L., S. Da S. Cava, C.A. Paskocimas, E. Cerisuelo, E. Longo, J. B. Carda, Modelamento de processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento, *Cerâmica* **48(308)** 2002, 217.

**Santos**, C., A. A. Lopes, V. Schalch, Aspectos relacionados à prevenção e minimização de resíduos sólidos industriais no Brasil, 4º Congresso Regional de Engenharia Sanitária e Ambiental da 4ª Região da AIDIS/Cone Sul, 3 a 6 de junho de 2003, São Paulo – SP, Ref. III-01, CD-ROM.

**Santos**, S., Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos, Dissertação de Mestrado, Depto. de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis-SC (1997).

**Santos**, I. S. S., M. V. V. Ramires, C. S. Kazmierczak, H. C. Silva, A. P. Kern, S. A. Camargo, Caracterização e identificação do resíduo: Lodo da estação de tratamento do município de São Leopoldo, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, CD-ROM, Ref. III-01, Porto Alegre – RS, 2000.

**Santos**, I. S. S., M. V. V. Ramirez, C. S. Kazmierczak, H. C. Silva, A. P. Kern, S. A. Camargo, Reciclagem do resíduo (LODO) da estação de tratamento de água do município de São Leopoldo – RS, visando a produção de componentes cerâmicos, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de maio a 2 de julho de 2001, Florianópolis – SC.

- Santos**, R. S.; G. P. Souza e J. N. F. Holanda, Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural, *Cerâmica* **48(307)** (2002) 115-120.
- Saikia**, N. J.; P. Sengupta, P. K. Gogoi, P. C. Borthakur, Physico-chemical and cementitious properties of sludge from oil field effluent treatment plant, *Cement and Concrete Research* **31**, p. 1221-1225, 2001.
- Silva**, F. A. N.; S. N. Monteiro, M. M. Ribeiro, C. M. F. Vieira, Avaliação ambiental de peças cerâmicas industriais contendo resíduo da indústria petrolífera, Anais do 57º Congresso da Associação Brasileira de Metais e Metalurgia, São Paulo, S P (2002) 1326-35.
- Silva**, L. E. G., S. Ribeiro, Microstructural Analysis of Clay Ceramics by SEM, *Acta Microscópica* **12(1)** (2003) 131-134.
- Silva Filho**, R. W., Avaliação de argilas Sul-Matogrossenses visando sua utilização na confecção de produtos cerâmicos para a construção civil, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul-UFMS, Campo Grande – MS, 1999.
- Silva**, F.A.N. e S.N. Monteiro, Avaliação ambiental de cerâmicas argilosas com resíduos oleosos, Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, São Pedro, SP (2000) 13501-13512.
- Smith**, S. A., To demonstrate commercial viability of incorporating ground glass in bricks with reduced emissions and energy savings, CERAM Building Technology, Project code GLA2-018, The Waste & Resources Action Programme WRAP, Banbury OAH, USA (2004).
- Souza** C. A., C. M. Ijichi, D. Hissayasu, E. J. Matsuda, E. S. Ribeiro, Relatório de Vidros, Universidade de São Paulo – USP, PCC-339 Materiais de Construção Civil I, 2000, 9p.
- Souza**, G. P.; J. N. F. Holanda, Propriedades Cerâmicas de Massas Argilosas Contendo Resíduo de Borra de Petróleo Encapsulada, Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, São Pedro, SP (2000) 12901-912.
- Souza**, A. E., S. R. Teixeira, G. T. A. Santos, F. C. Dias, Caracterização de argilas usadas pela indústria cerâmica vermelha de Martinópolis – SP e efeito da incorporação de resíduo sólido nas suas propriedades cerâmicas, Anais do 49º

Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro – SP, 06 a 09 de julho de 2005, CD-ROM, Ref. 5-33.

**Souza Santos**, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2ª Ed., Edgard Blücher Ltda., S. Paulo (1989).

**Sparks**, D. L. (Editor), Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods, Soil Science Society of América, SSSA Book Series Nº 5, Madison - Wisconsin (USA), 1996.

**Stucki**, J. W., D. L. Bish, F. A. Mumpton (Eds), CMS Workshop Lectures, vol. 3, Thermal Analysis in Clay Science, The Clay Mineral Society, Boulder, Colorado, USA (1990).

**Teixeira**, S. R., J. B. Dixon, G. N. White, Kaolin Mineralogy of a Red Brazilian Oxisol, Texas Journal of Microscopy **27(1)** (1996) 11.

**Teixeira**, S. R., S. A. de Souza, C. A. I. Moura, Mineralogical characterization of clays used in the structural ceramic industry in west of S. Paulo State, Brazil, Cerâmica **47(304)** (2001) 204-207.

**Teixeira**, S. R., S. A. de Souza, N. R. de Souza, A. E. Job, H. M. Gomes e J. F. Heitzmann Neto, Caracterização de Resíduos de Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE) e o Estudo da Viabilidade de seu uso pela Indústria Cerâmica, , XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, 27 a 31 de outubro, CDROM, 2002.

**Teixeira**, S. R., A. A. Paccola, E. Chesine e A. E. Job, Caracterização de Resíduos Produzidos em Usina de Re-Refino de Óleo Lubrificante Usado Visando seu Aproveitamento, XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, (CDROM) 27 a31 de outubro 2002.

**Teixeira**, S. R., S. A. Souza, N. R. Souza, Viabilidade da Utilização de Resíduos de Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE) pela Indústria Cerâmica, 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo - SP, CD-ROM, 26 a 29 de maio (2002) p. 1658 - 1671.

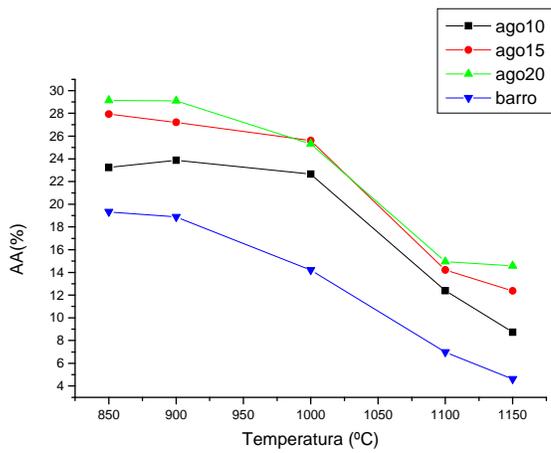
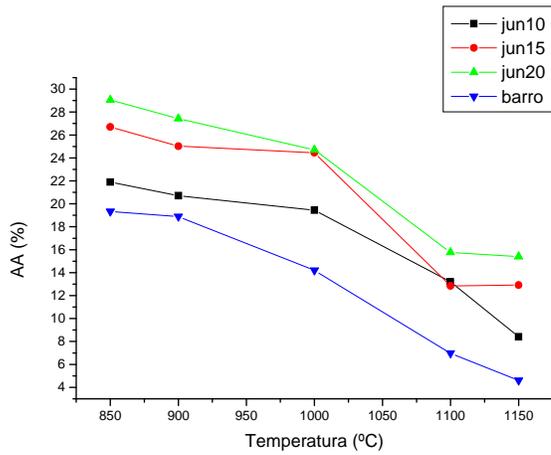
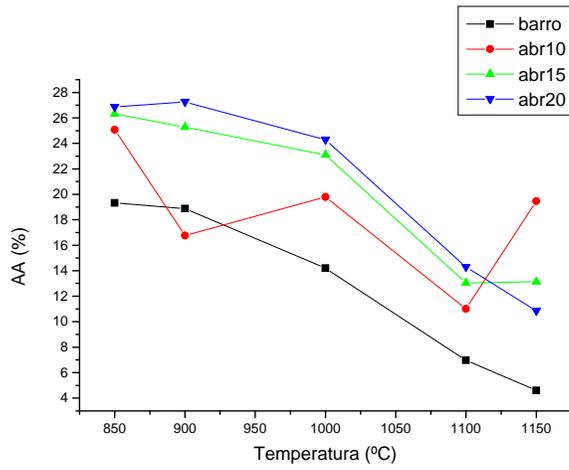
**Teixeira**. R., P. Aléssio, G. T. de Almeida Santos, F. da C. Dias, Influência da data de coleta do lodo de ETA incorporado em massas cerâmicas, nas suas propriedades tecnológicas, 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, CD-ROM (2004).

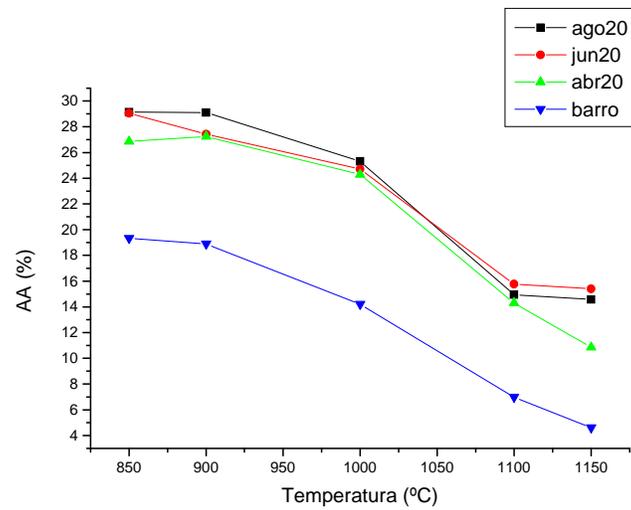
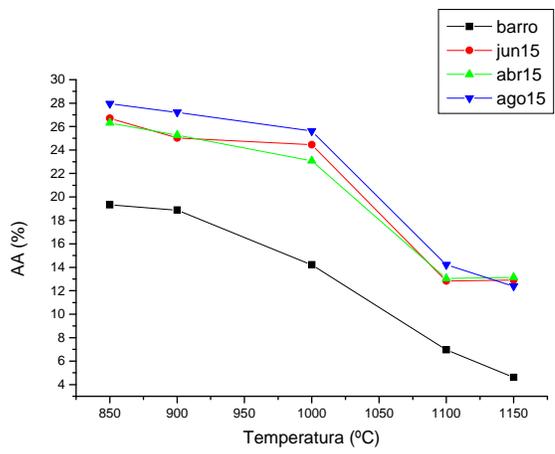
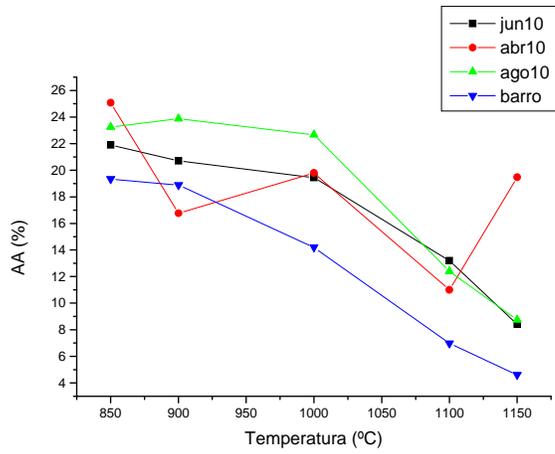
- Teixeira, S. R., S. A. Souza, M. A. L. Nobre**, Physical and mechanical properties of ceramics from clays of the west of S. Paulo State, Brazil, *Cerâmica* **50(315)** (2004) 268-273.
- Teixeira, S. R., P. Aléssio**, Efeito da data de coleta de lodo de ETA nas propriedades físicas de corpos de prova cerâmicos com lodo incorporado, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6 a 9 de junho de 2005, São Pedro-SP, 2005.
- Tyrrell, M. E., A. H. Goode**, Waste glass as a flux for brick clays, *Fluidics Quarterly* n RI 7701, U. S. Bur Mines, 1972, 12p.
- UNILUBRI**, Meio Ambiente: Reciclagem de óleos lubrificantes usados, [www.unilubri.com.br/ambiente](http://www.unilubri.com.br/ambiente), 2004.
- Vieira, C.M.F., T.M. Soares, R. Sánchez, S.N. Monteiro**, Incorporation of granite waste in red ceramics, *Materials Science and Engineering A*, **373**, p. 115-121, 2004.
- Villar-Cociña, E., E. Valencia-Morales, R. Gonzáles-Rodríguez, J. Hernández-Ruíz**, Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model, *Cement and Concrete Research* **33**, p. 517-524, 2003.
- Yagüe, A., S. Valls, E. Vázquez, F. Albareda**, Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants, *Cement and Concrete Research* **35** (2005) 106401073.
- Yang, Z., X. Hou, B. T. Jones**, Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X – ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks, *Talanta* **59** 2003, 673.
- Yoon, Soon-Do, Yeon-Hum Yun**, An advanced technique for recycling fly ash and waste glass, *Journal of Materials Processing Technology* **168** (2005) 56-61.
- Zandonari, A. R., D. D. D Souza, M. A. P. Jordão, S. Saka**, Processos de fabricação de Cerâmica Vermelha (tijolos e telhas) e ensaios cerâmicos de argilas, Curso IPT/JICA, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, Departamento de Química e Engenharia Química, Apostila (47 p.), 1988.
- Zucchini, R. R., N. Ortiz, S. Saka, A. R. Zandonadi**, Melhoramento de propriedades de cerâmica vermelha utilizando resíduo industrial argiloso, Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 22 a 25 de maio de 1993, Curitiba-PR.

**Weng, C. H., D. F. Lin, P. C. Chiang, Utilization of sludge as brick materials, Advances in Environmental Research 7 (2003) 679 – 685.**

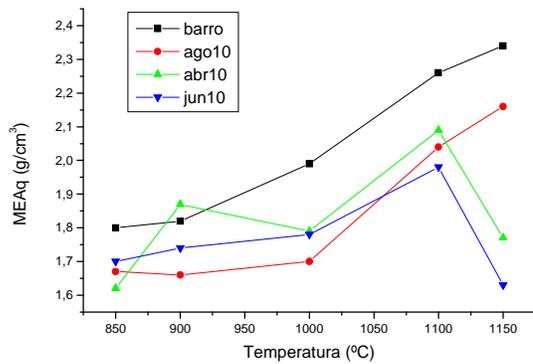
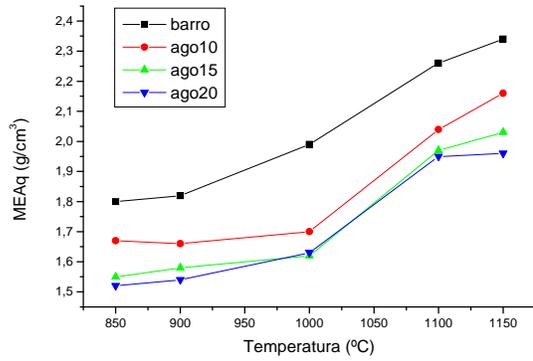
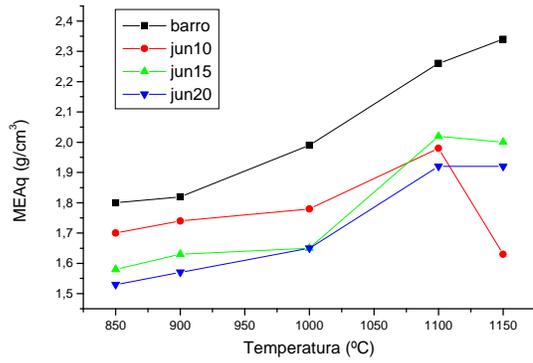
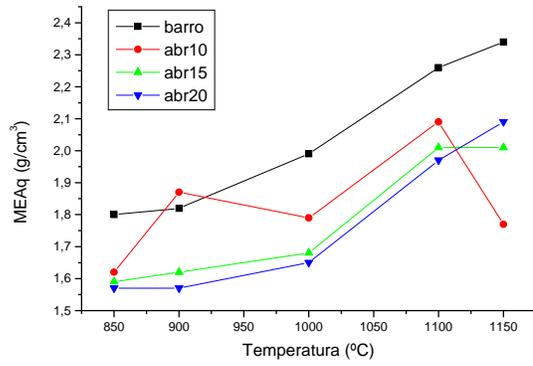
# **ANEXO**

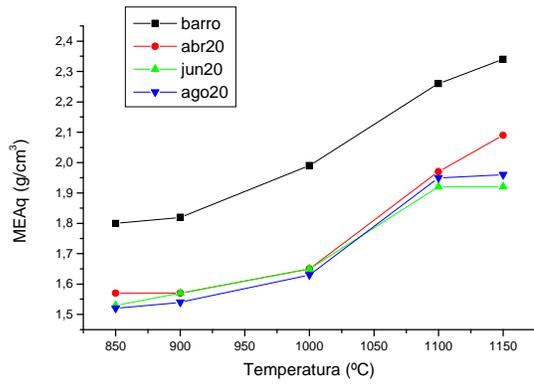
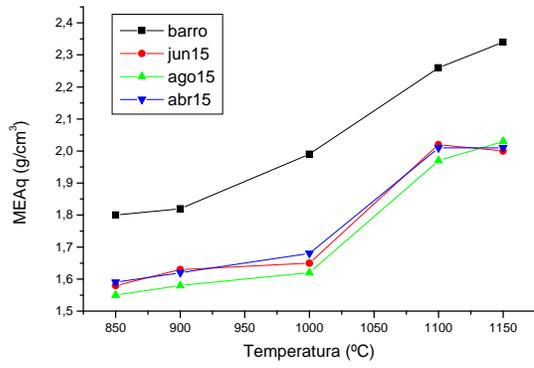
## GRÁFICOS (meses Abril, Junho, Agosto) ABSORÇÃO DE ÁGUA



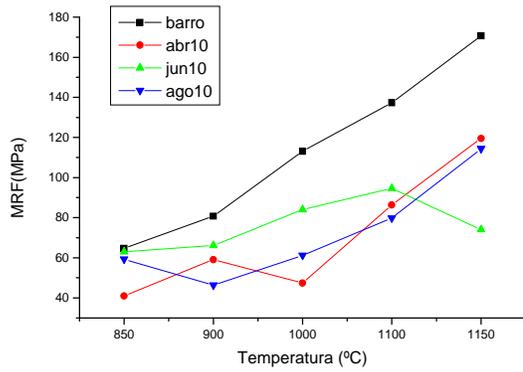
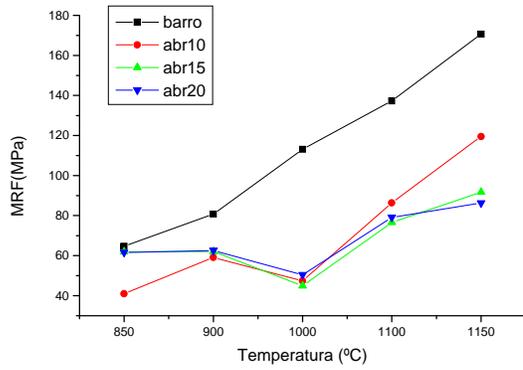
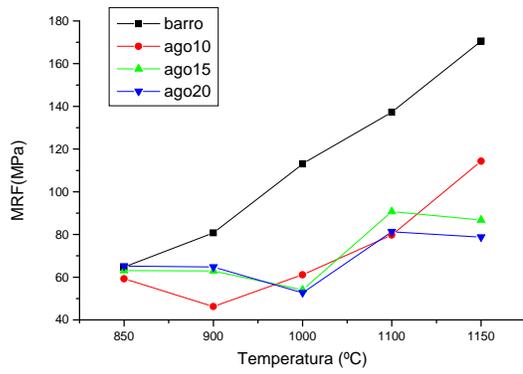
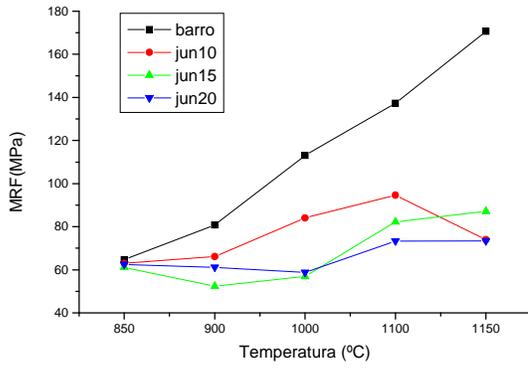


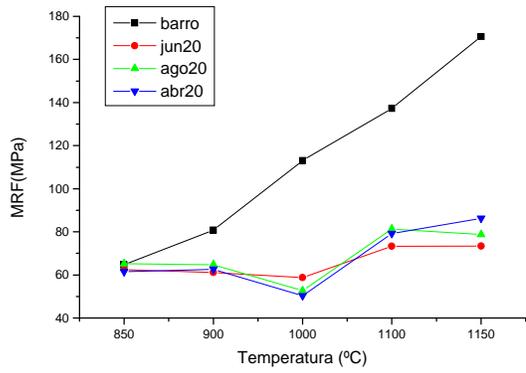
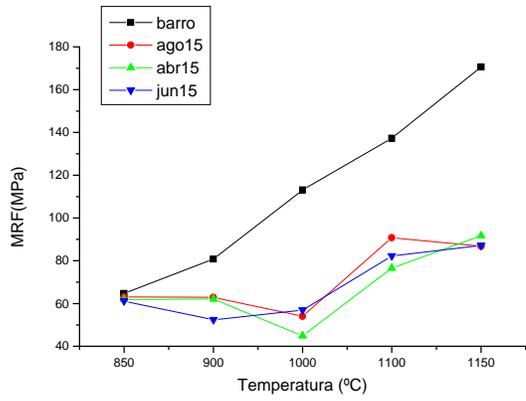
**MASSA ESPECÍFICA APARENTE**



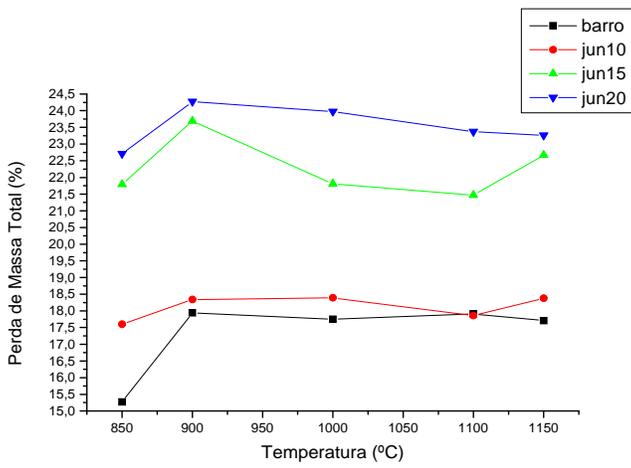
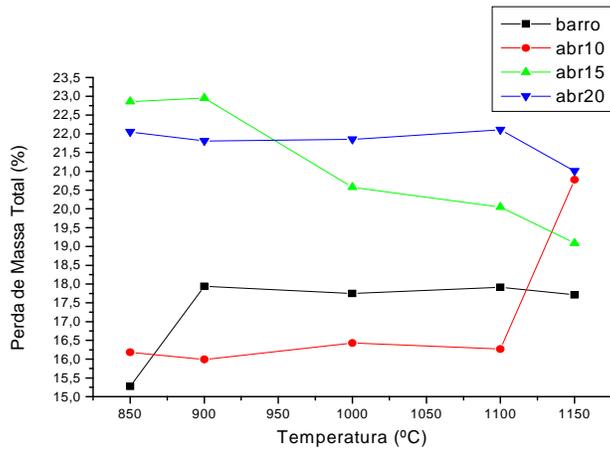


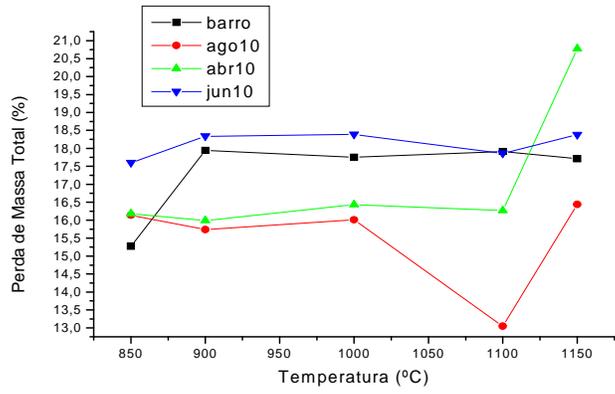
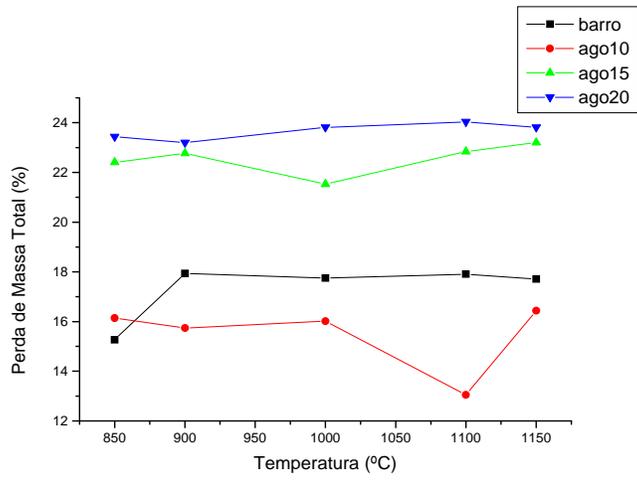
## MÓDULO DE RUPTURA A FLEXÃO

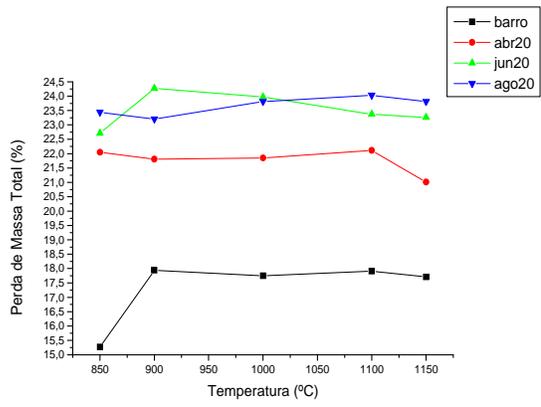
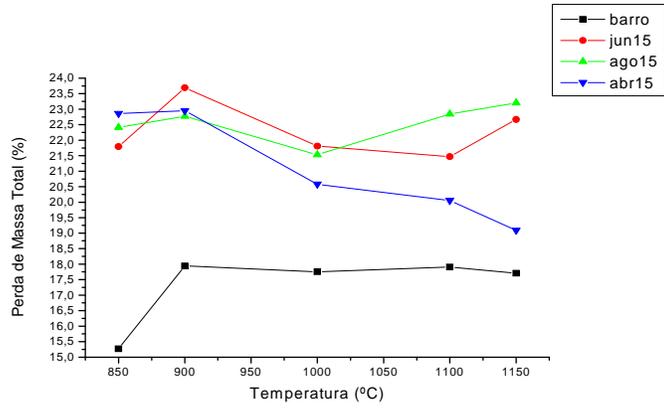




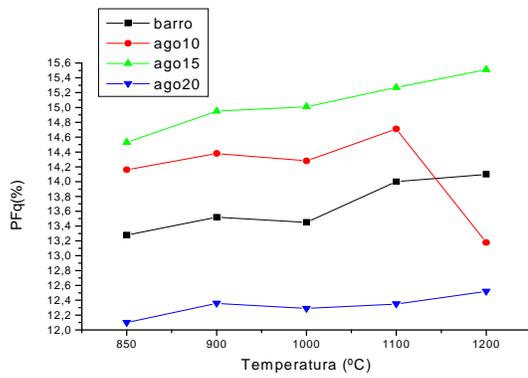
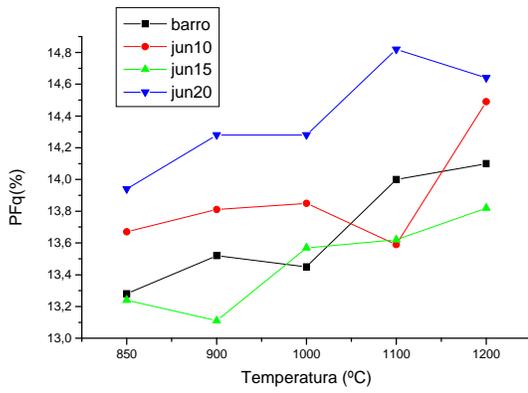
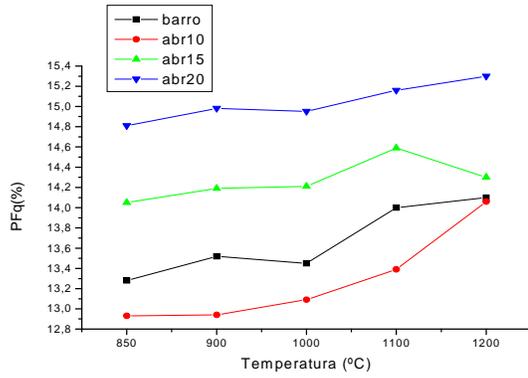
# PERDA DE MASSA TOTAL

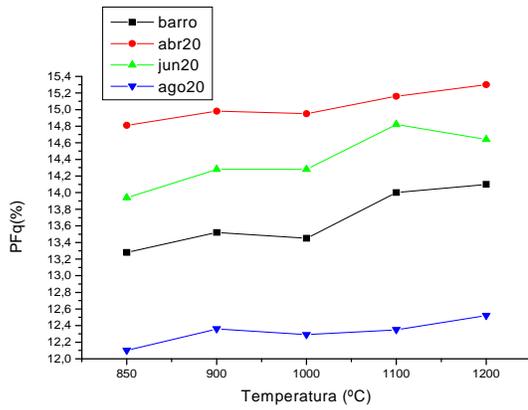
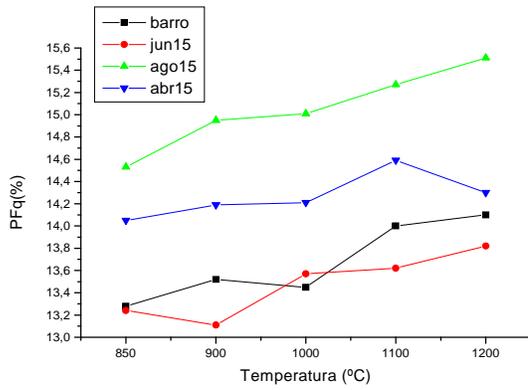
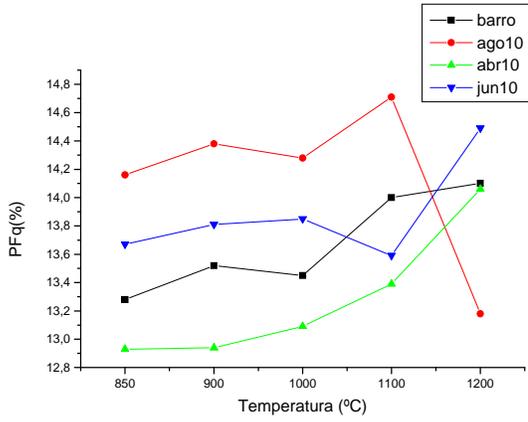




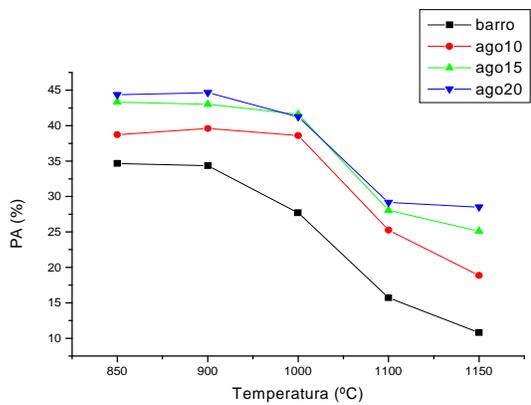
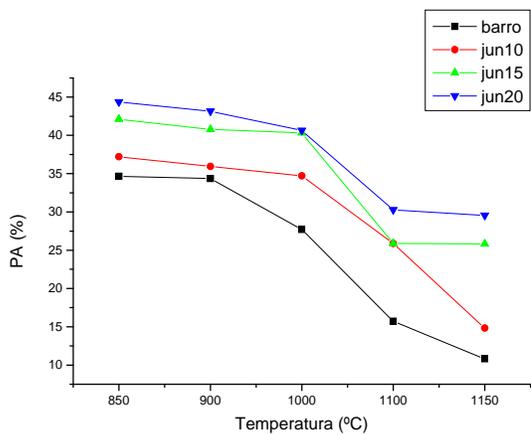
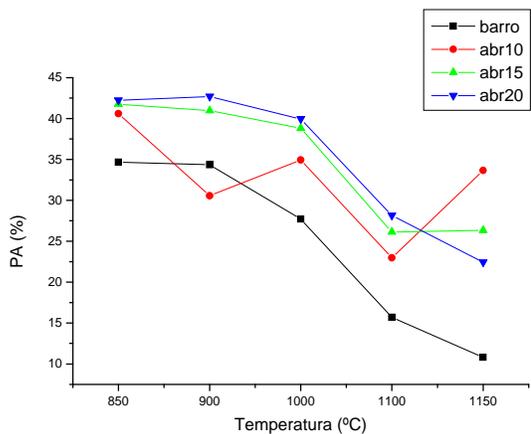


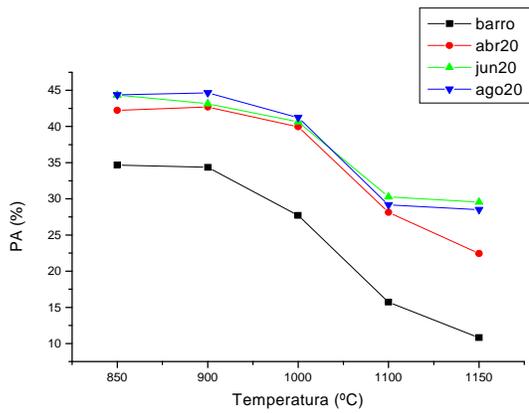
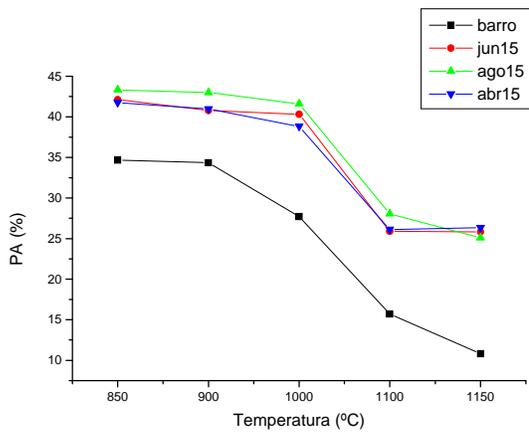
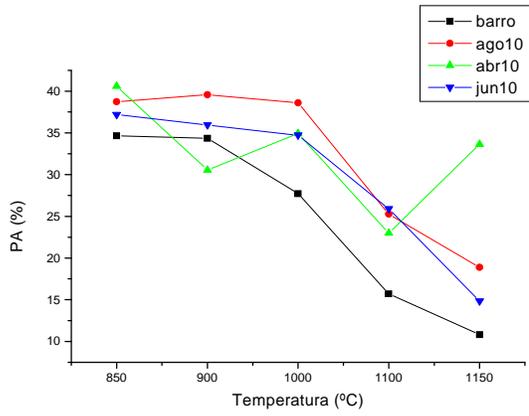
# PERDA DE MASSA AO FOGO



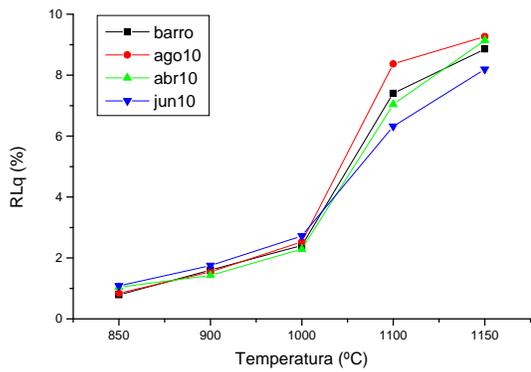
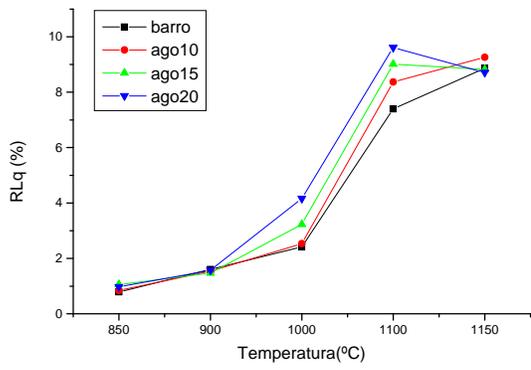
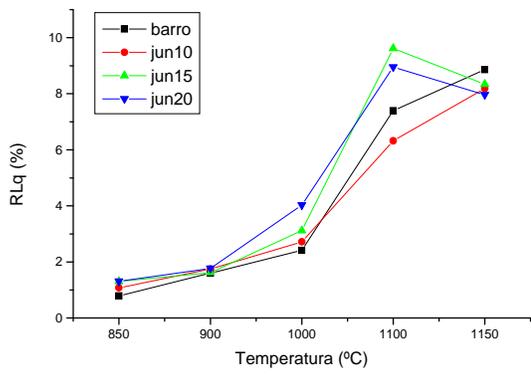
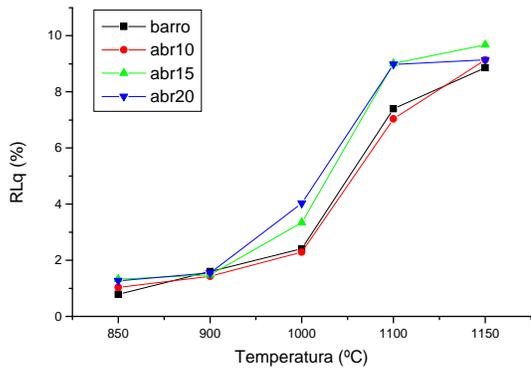


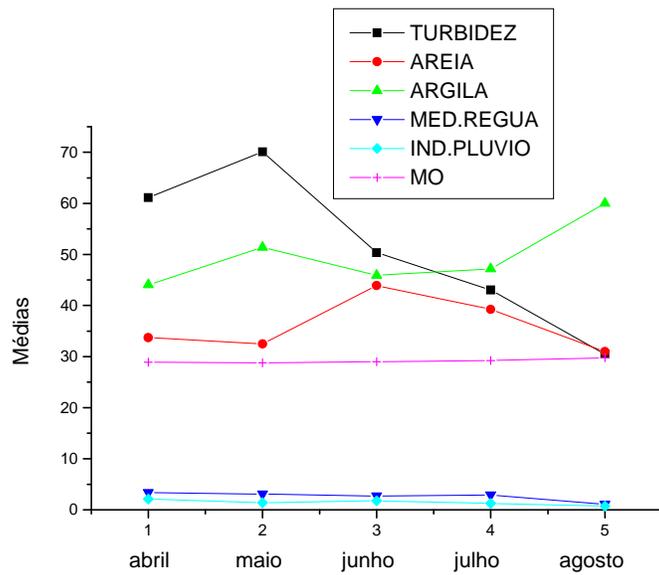
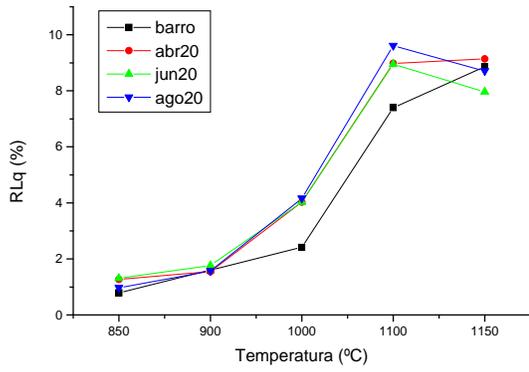
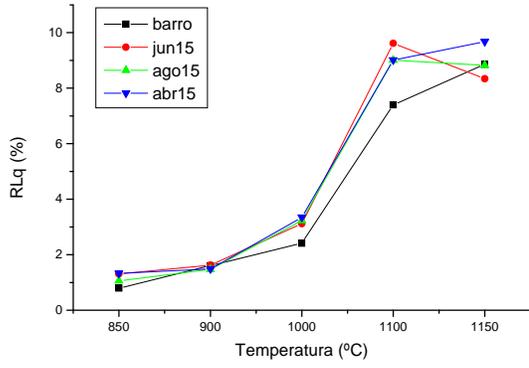
# POROSIDADE APARENTE





## RETRAÇÃO LINEAR QUEIMA

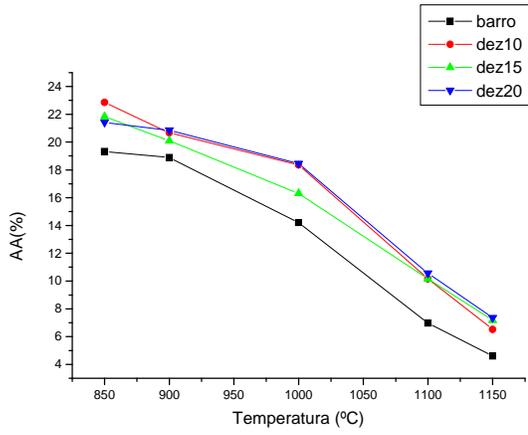
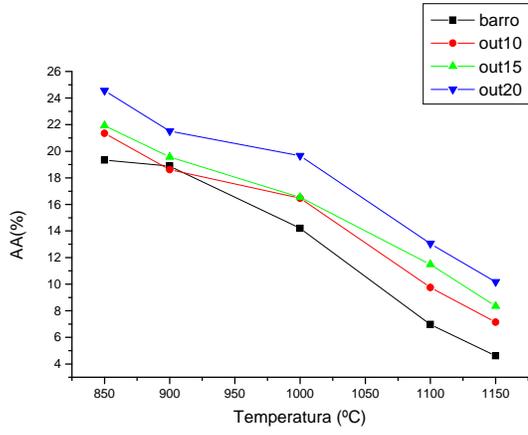


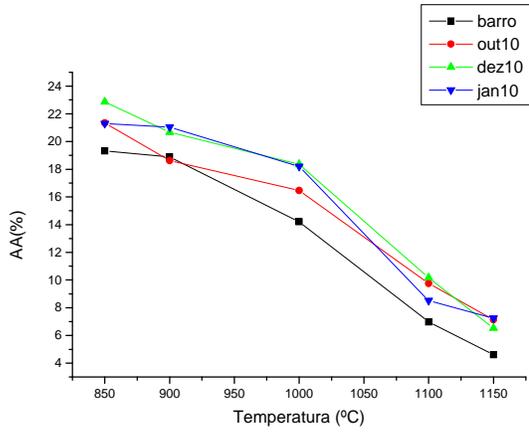
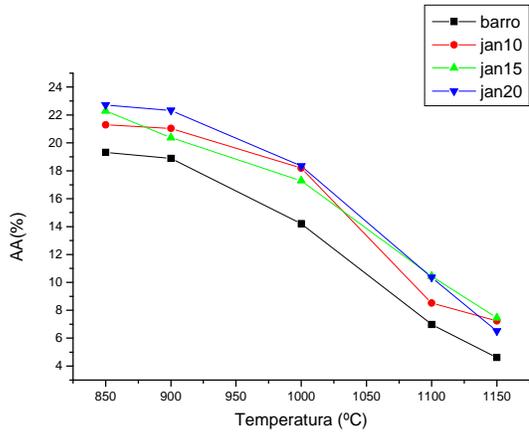


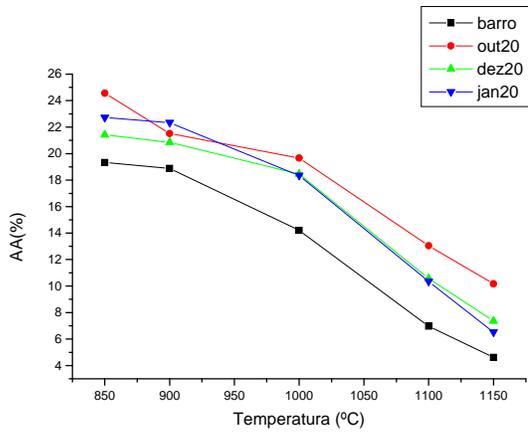
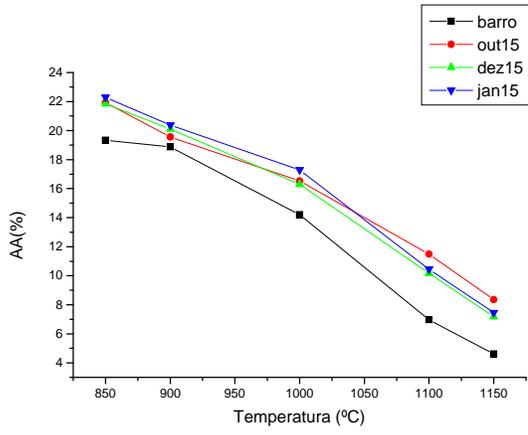


## GRÁFICOS (meses Outubro, Dezembro e Janeiro)

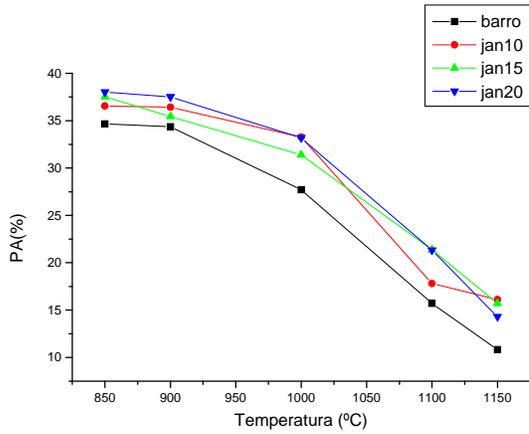
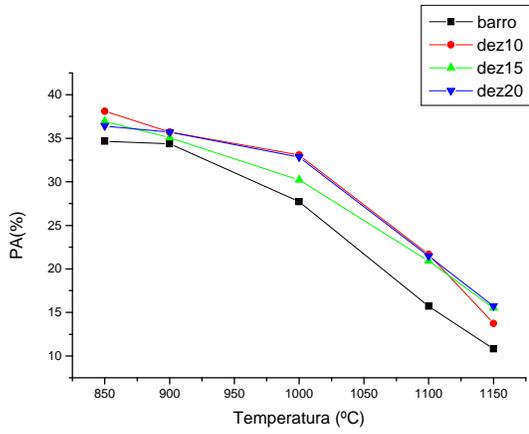
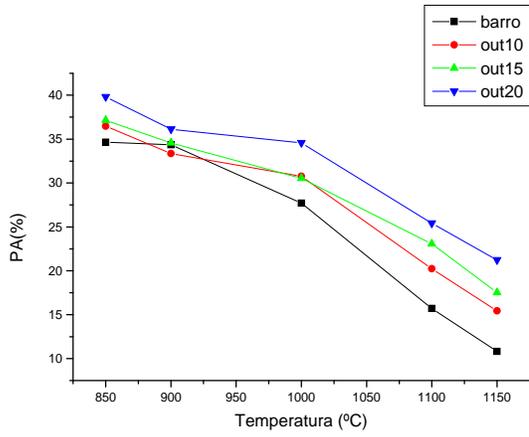
### ABSORÇÃO DE ÁGUA

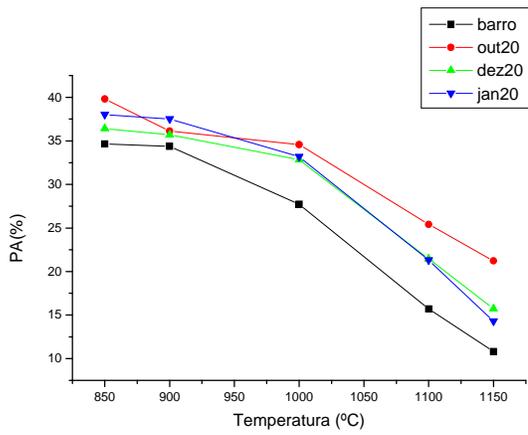
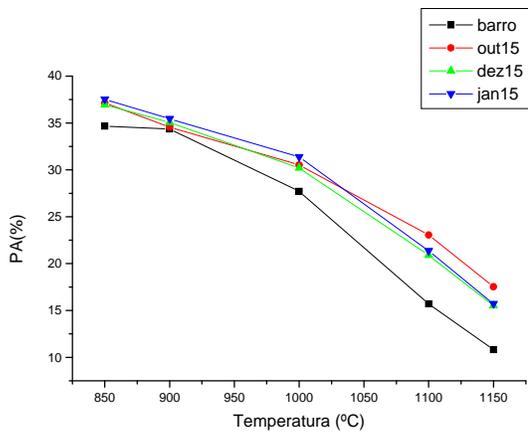
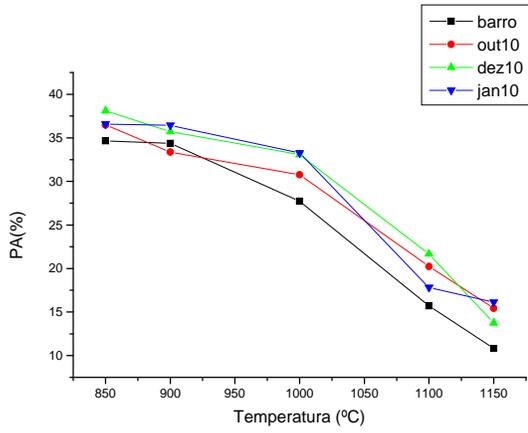




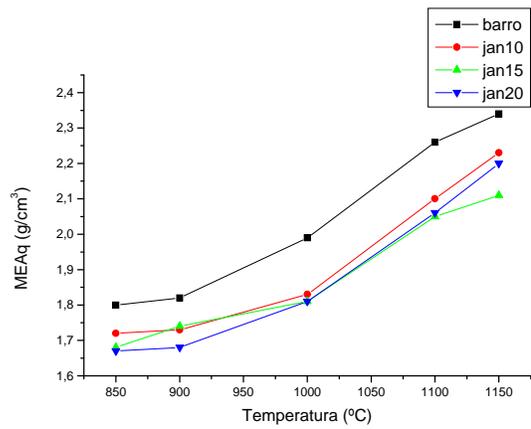
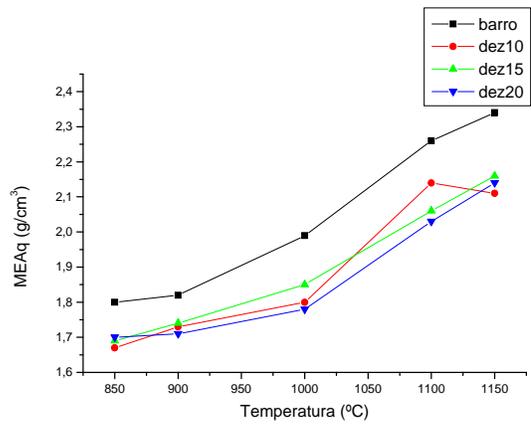
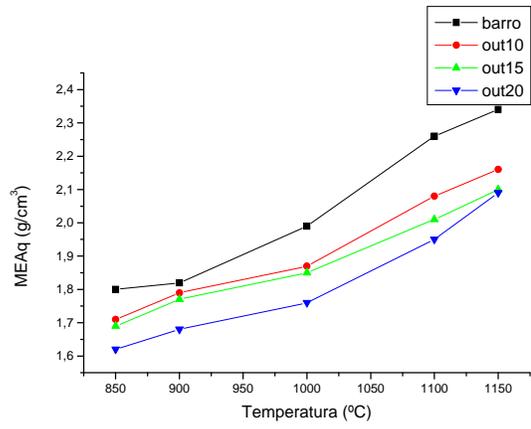


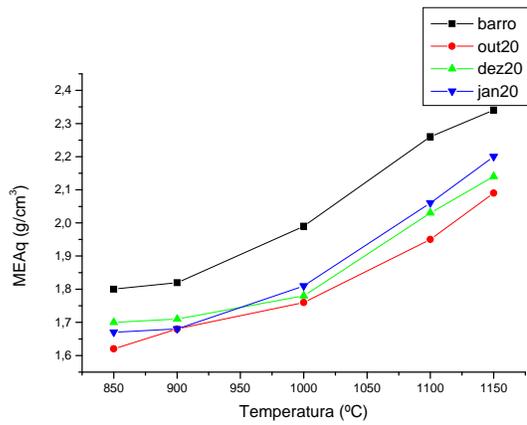
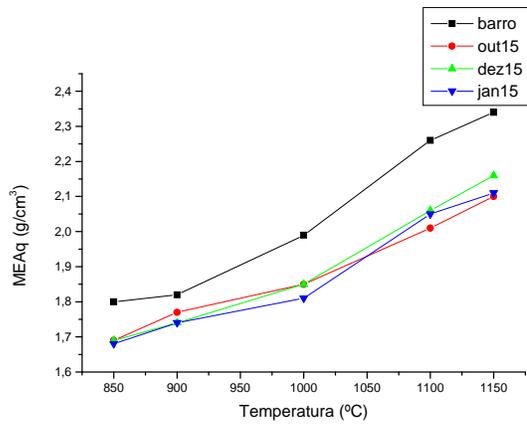
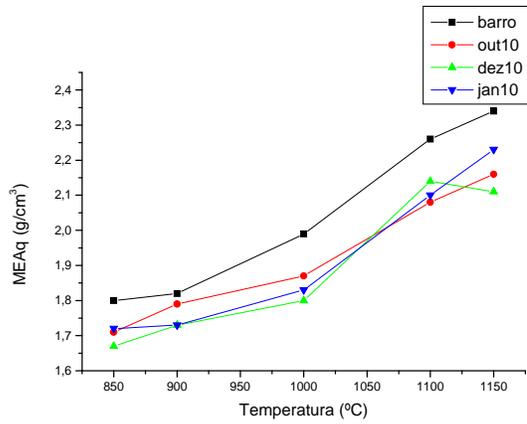
**POROSIDADE APARENTE**



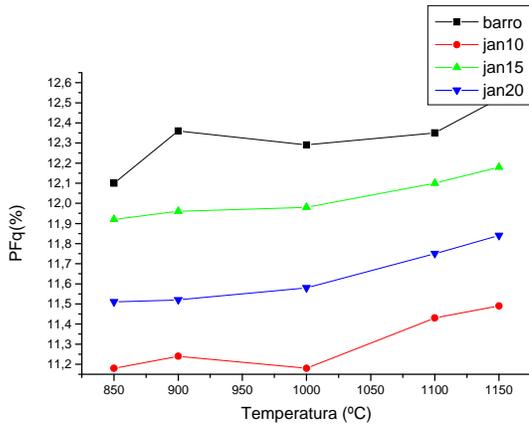
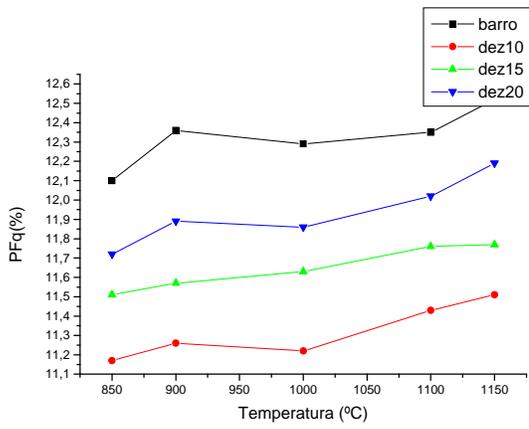
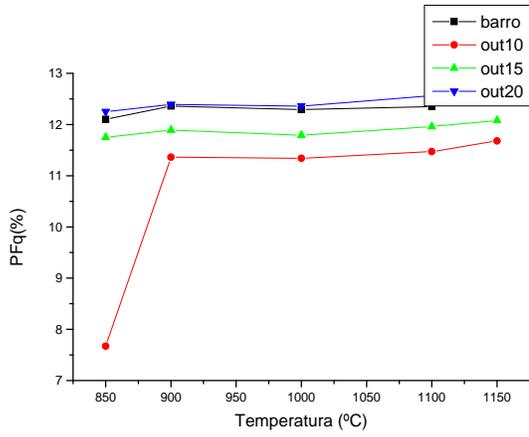


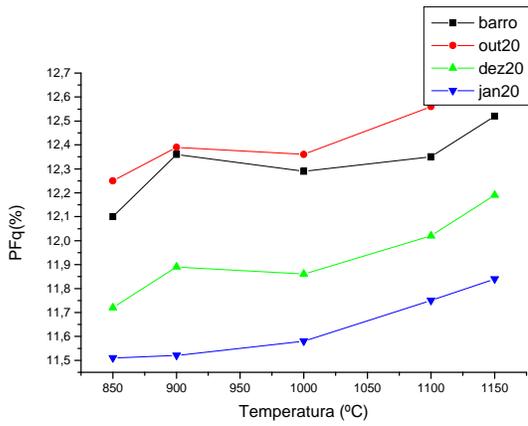
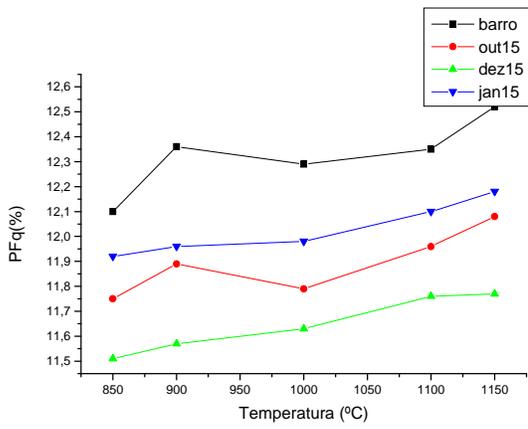
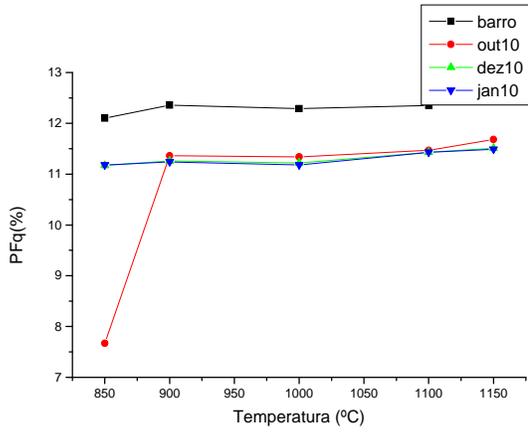
**MASSA ESPECÍFICA APARENTE**



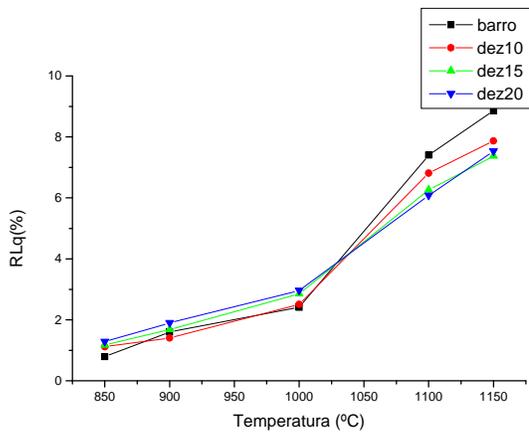
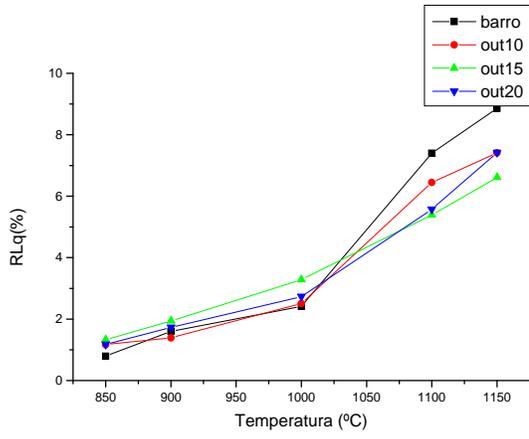


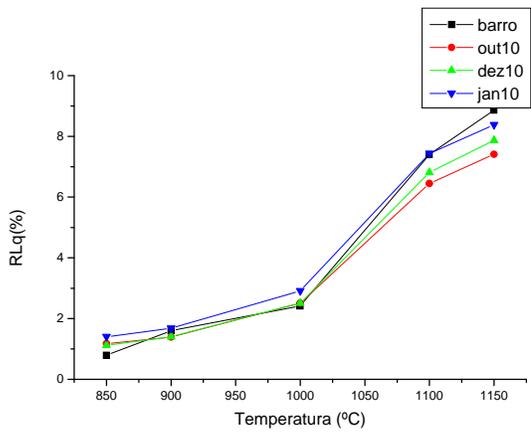
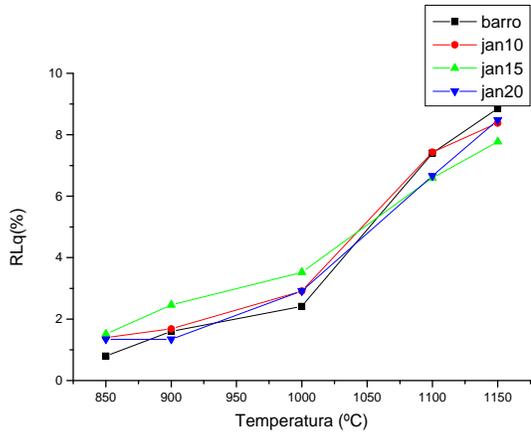
**PERDA DE MASSA AO FOGO (QUEIMA)**

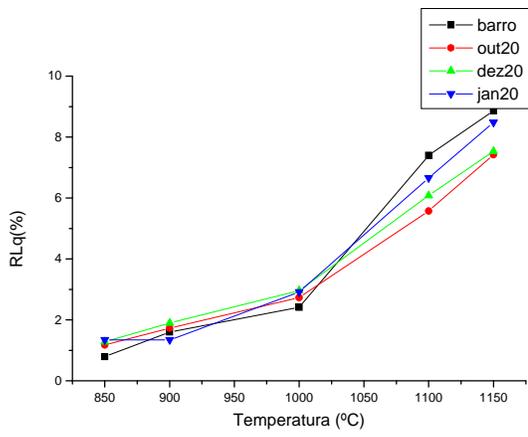
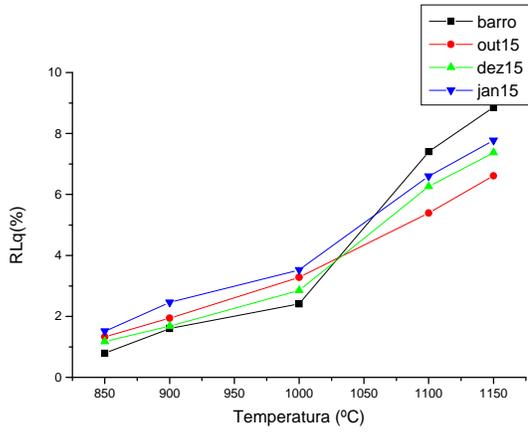




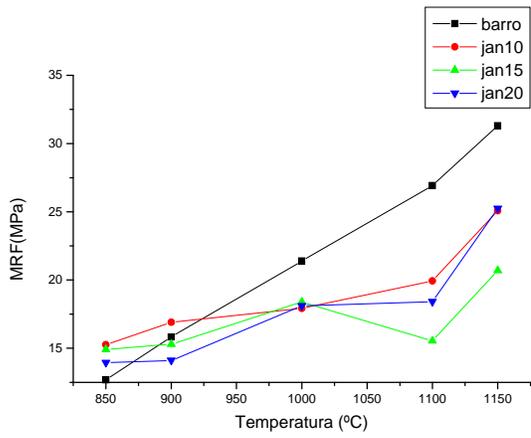
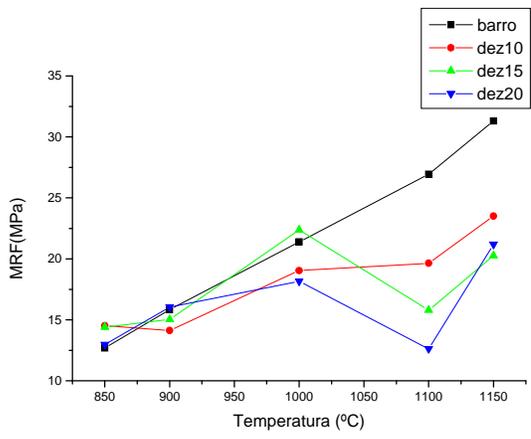
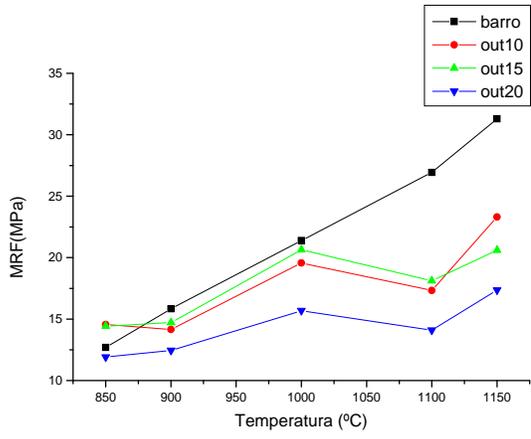
**RETRAÇÃO LINEAR (QUEIMA)**

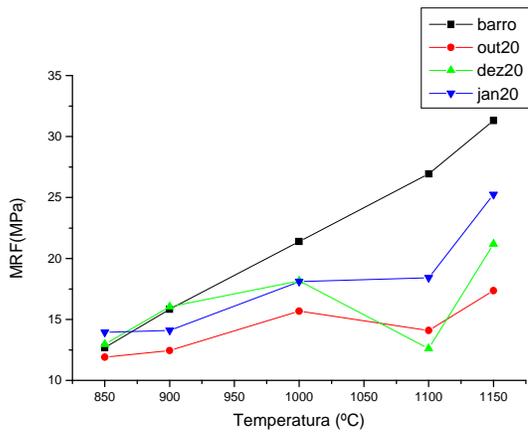
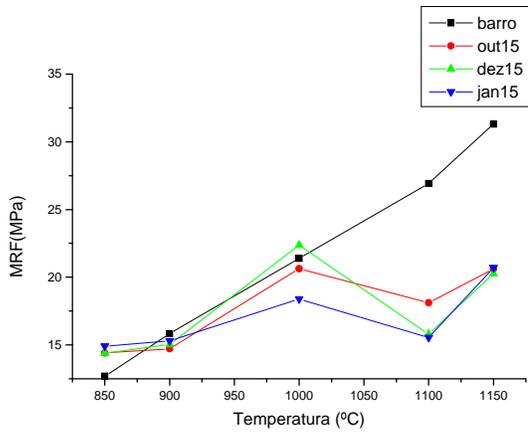
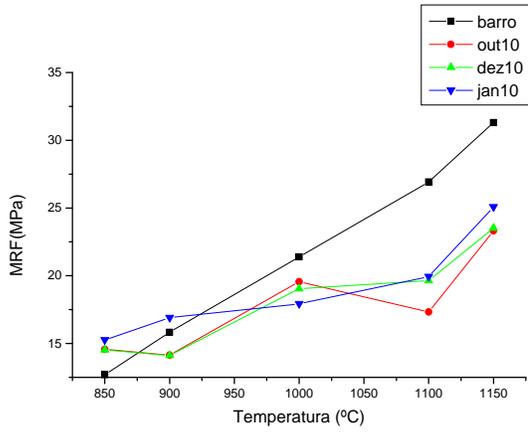






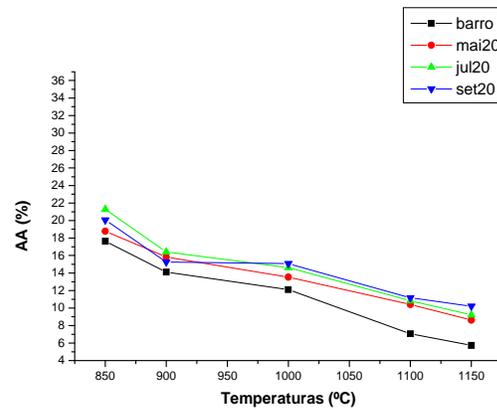
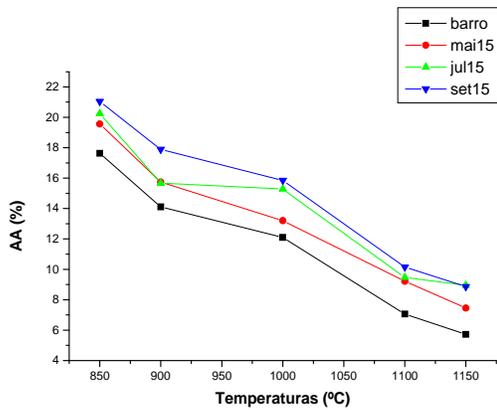
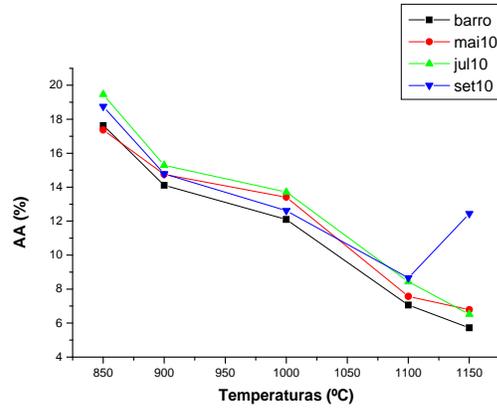
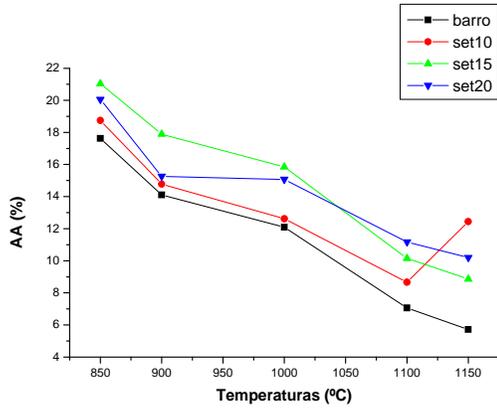
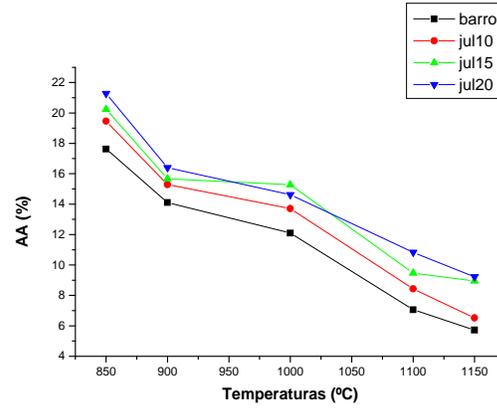
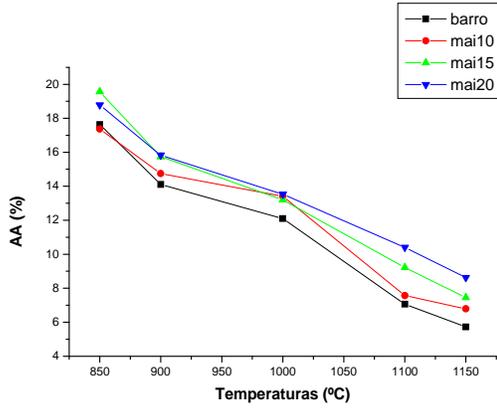
## MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO



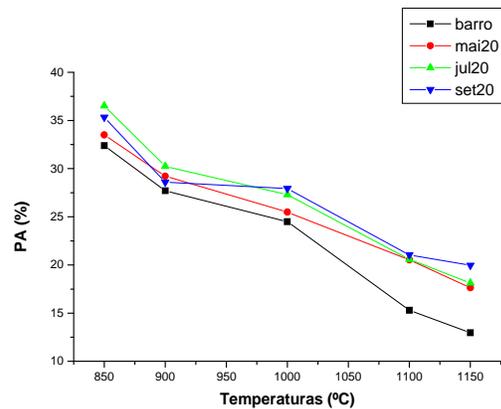
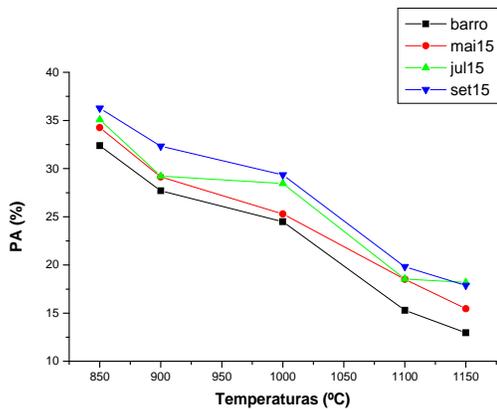
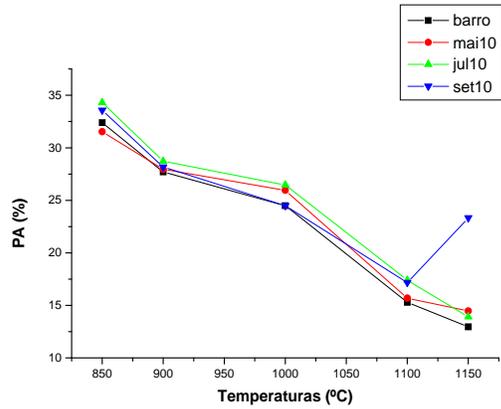
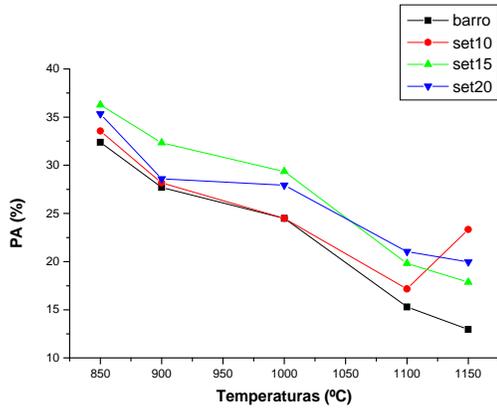
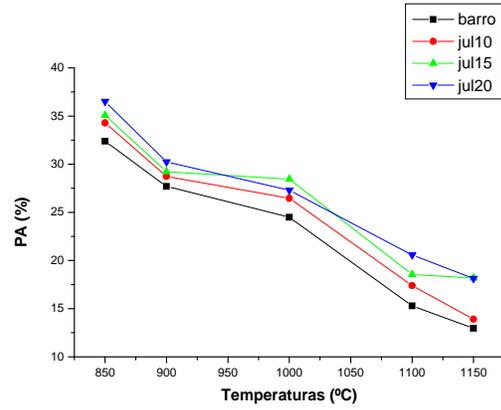
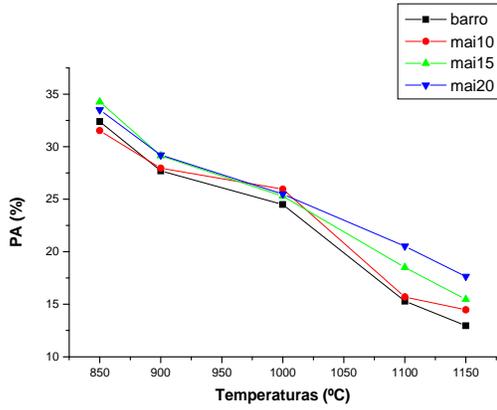


# GRÁFICOS (meses Maio, Julho, Setembro)

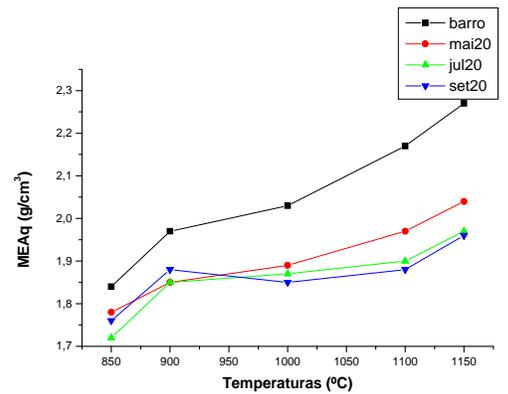
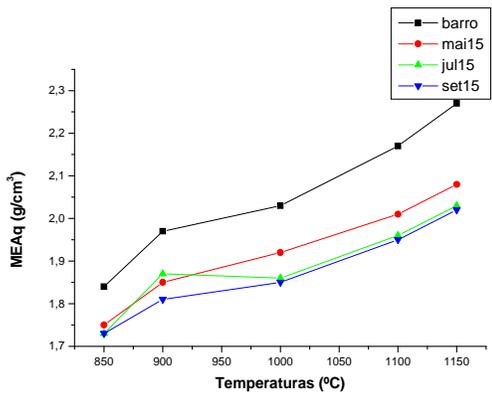
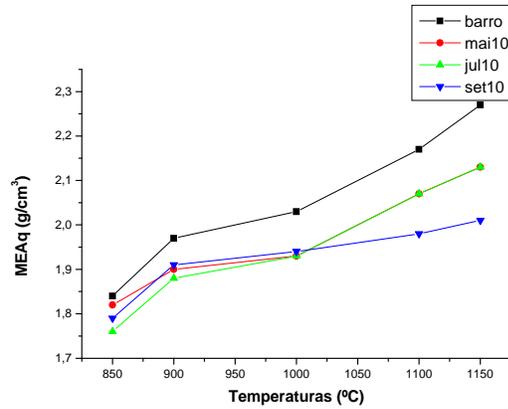
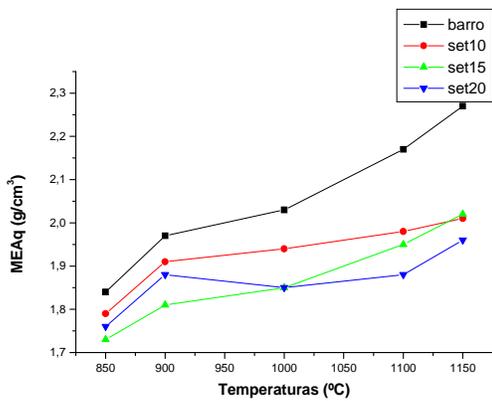
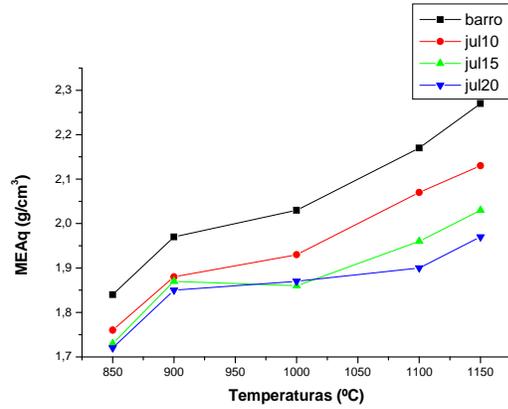
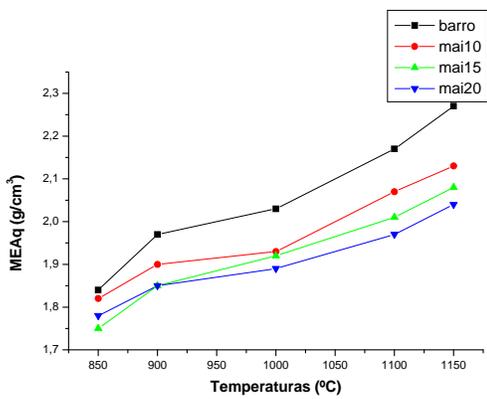
## ABSORÇÃO DE ÁGUA



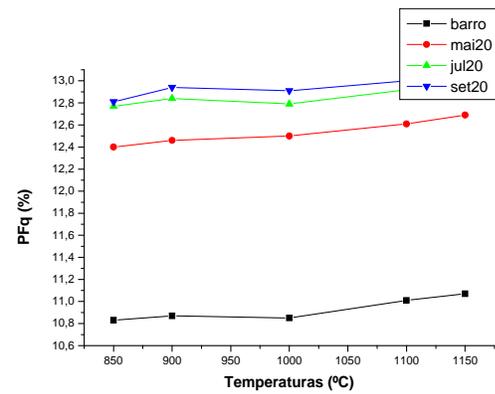
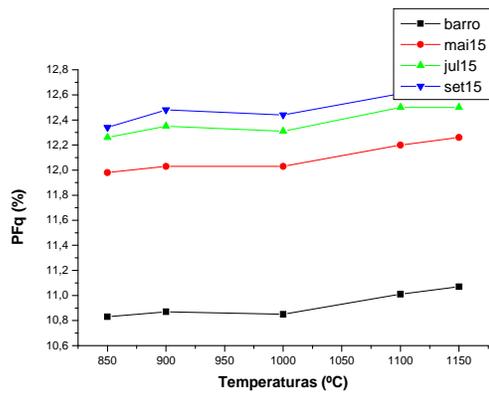
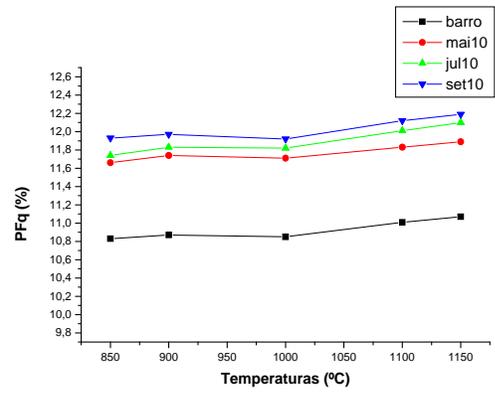
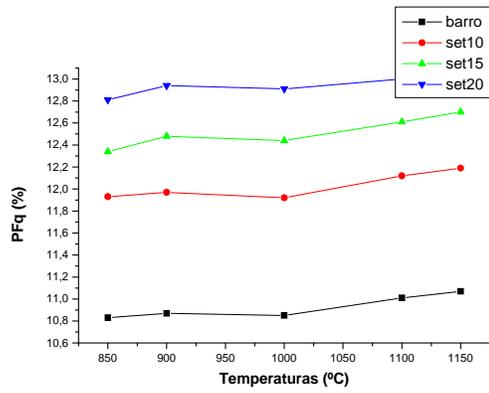
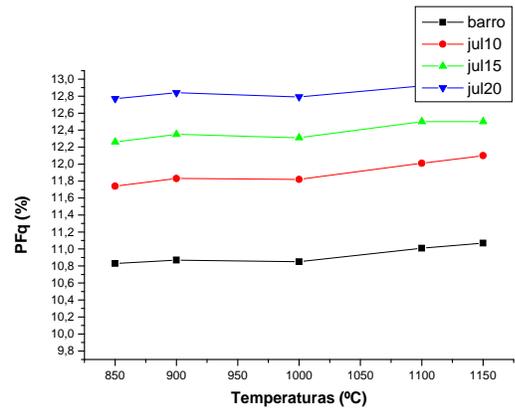
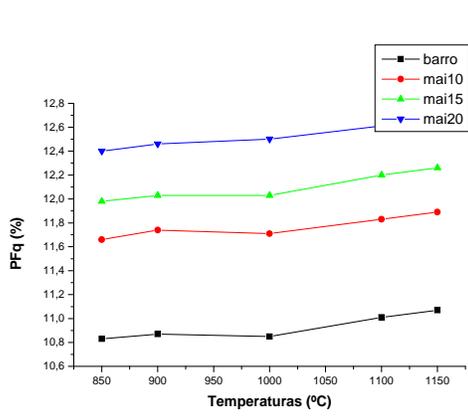
## POROSIDADE APARENTE



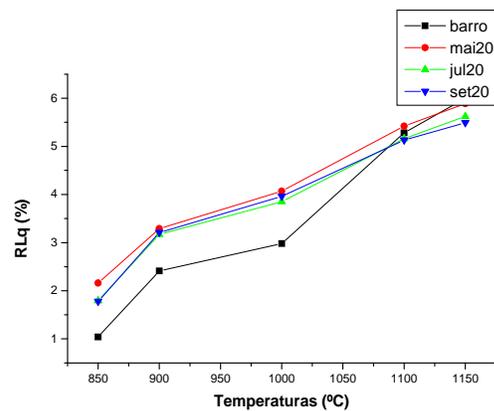
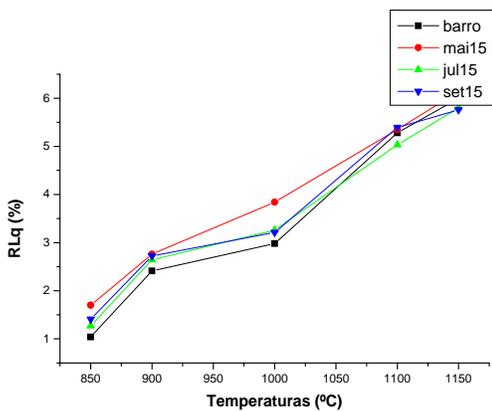
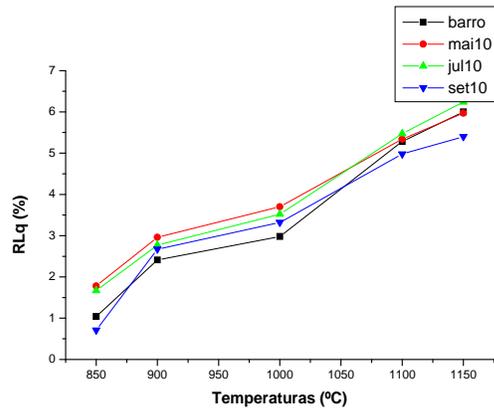
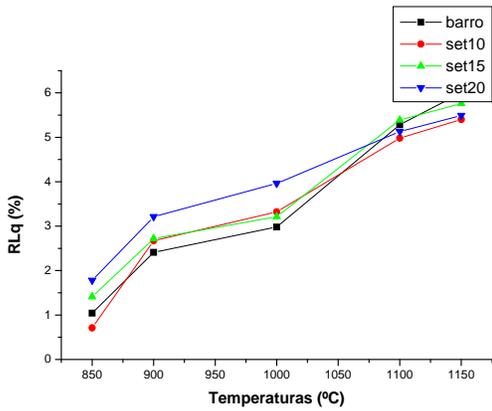
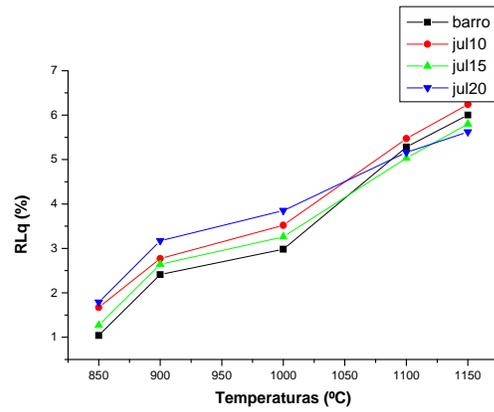
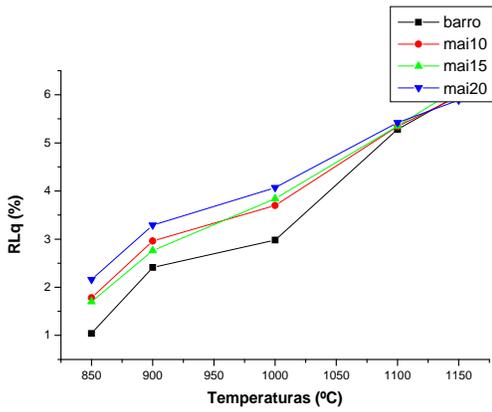
## MASSA ESPECÍFICA APARENTE



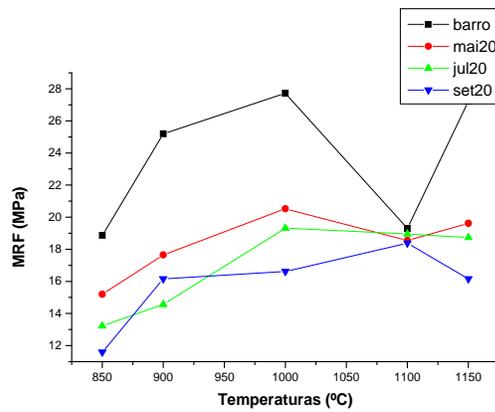
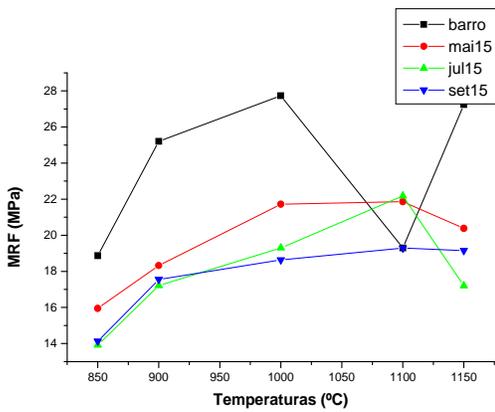
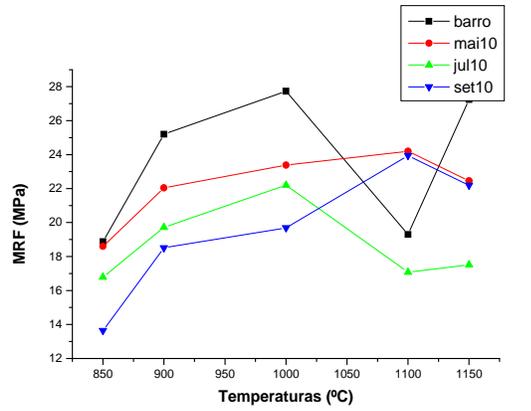
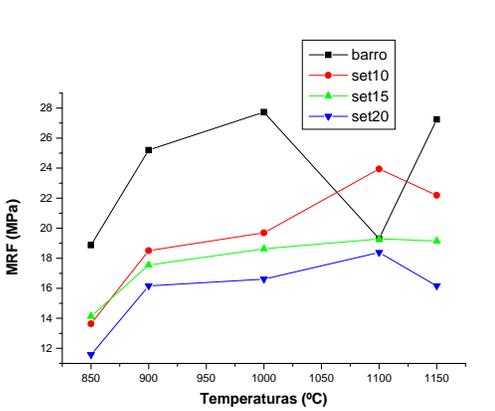
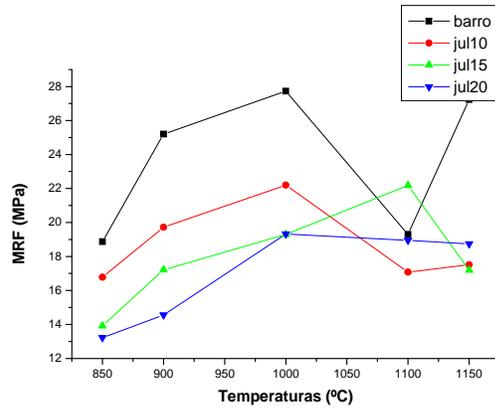
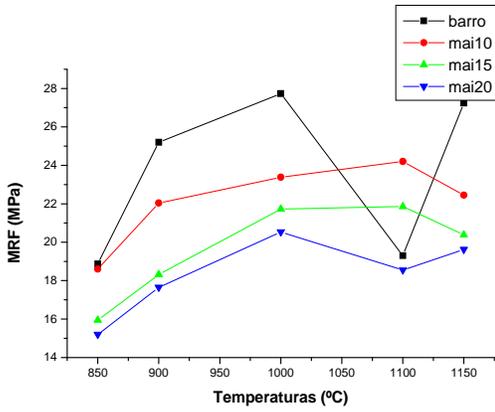
## PERDA DE MASSA AO FOGO



**RETRAÇÃO LINEAR QUEIMA**

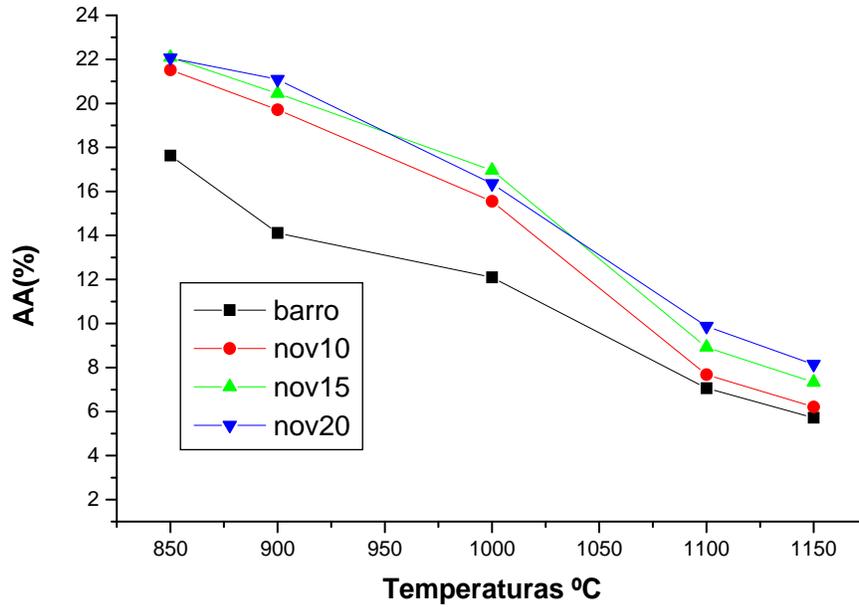


## MÓDULO DE RUPTURA A FLEXÃO

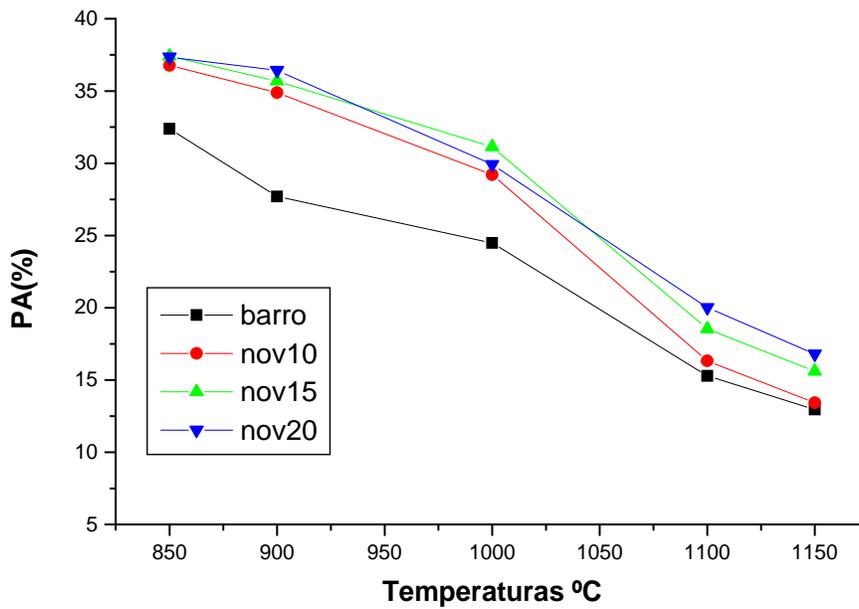


## GRÁFICOS (mês de Novembro)

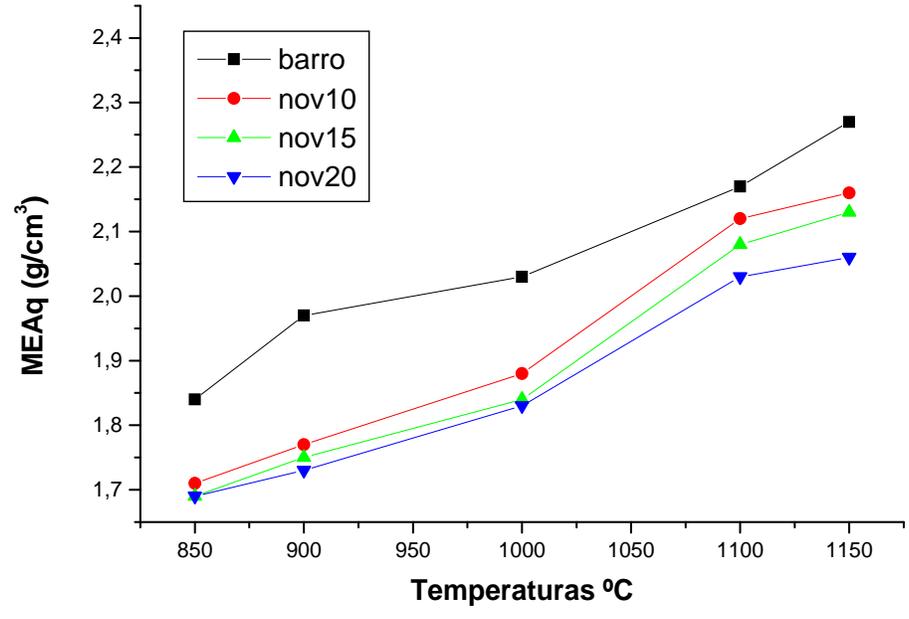
### ABSORÇÃO DE ÁGUA



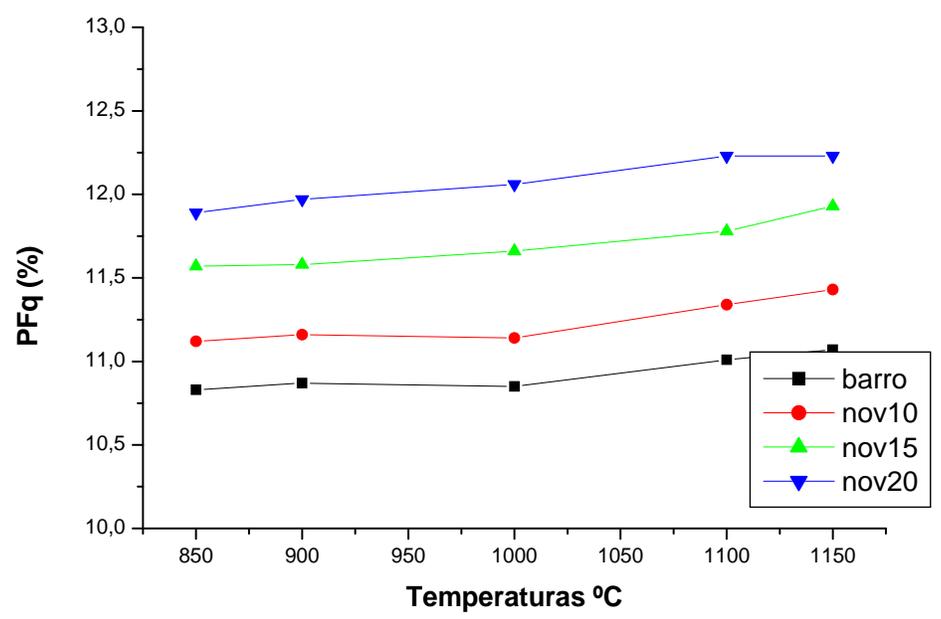
### POROSIDADE APARENTE



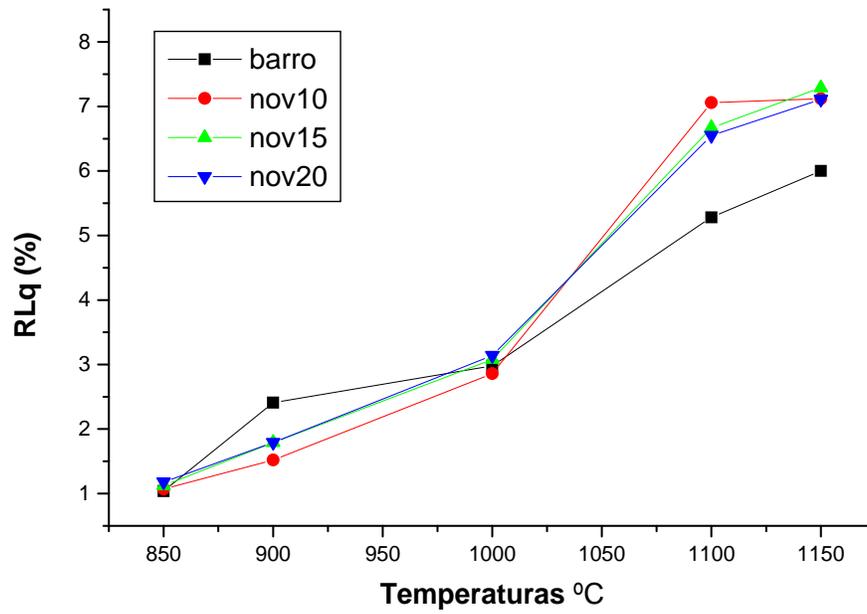
### MASSA ESPECÍFICA APARENTE



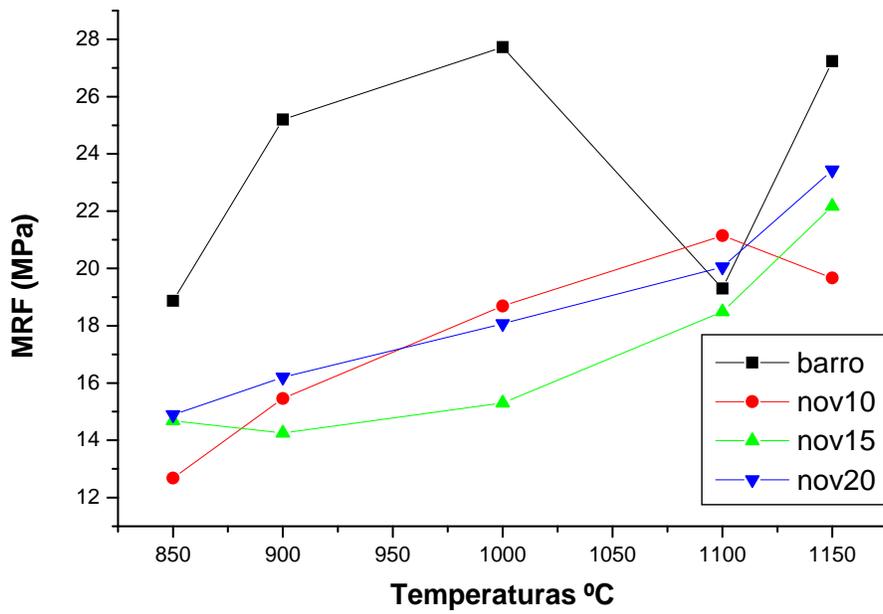
### PERDA DE MASSA AO FOGO



## RETRAÇÃO LINEAR QUEIMA



## MÓDULO DE RUPTURA A FLEXÃO



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.