

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Franklin Monteiro Brasil

**Preparação e Caracterização de Cerâmicas a partir do lodo galvânico do Polo
Industrial de Manaus**

Franklin Monteiro Brasil

**Preparação e Caracterização de Cerâmicas a partir do lodo galvânico do Polo
Industrial de Manaus**

Tese apresentada como requisito à obtenção do
título de Doutor do Programa em Ciência e
Tecnologia de Materiais, da Faculdade de
Ciências - Campus Bauru.

Orientador: Prof. Miguel Angel Ramirez Gil

Coorientador: Prof. Genilson Pereira Santana

B823p	Brasil, Franklin Monteiro Preparação e Caracterização de Cerâmicas a partir do lodo galvânico do Polo Industrial de Manaus / Franklin Monteiro Brasil. -- Bauru, 2024 131 p. : il., tabs., fotos Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru Orientador: Miguel Angel Ramirez Gil Coorientador: Genilson Pereira Santana 1. Resíduos industriais. 2. ACV ambiental. 3. Óxidos magnéticos de ferro. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FRANKLIN MONTEIRO BRASIL, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de abril do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de FRANKLIN MONTEIRO BRASIL, intitulada **Preparação e caracterização de cerâmicas a partir do lodo galvânico do polo industrial de Manaus**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia e Ciências - Unesp/ Câmpus de Guaratinguetá, Prof. Dr. JOSÉ DOMINGOS FABRIS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química - ICEx / Universidade Federal de Minas Gerais, Profa. Dra. GÉSSICA ZILÁ BATISTA DOS SANTOS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Meio Ambiente / Universidade Federal do Amapá, Prof. Dr. FRANCISCO XAVIER NOBRE (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química e Meio ambiente / Instituto Federal do Amazonas, Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL

Miguel Angel Ramirez Gil
Firmado digitalmente por Miguel Angel Ramirez Gil
Fecha: 2024.05.06
16:05:06 -03'00'

DEDICATÓRIA

*Aos meus filhos Cláudio Rodolfo e Júnior, à
minha esposa Lucilane e aos meus pais (in
memoriam).*

AGRADECIMENTOS

A Deus que em sua plenitude permitiu eu chegar até aqui.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil que pacientemente aguardou todos os resultados contribuindo com o melhor caminho.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. Genilson Pereira Santana que se dispôs em ajudar com encontros virtuais, presenciais e por telefone esclarecendo dúvidas e contribuindo para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus familiares, irmãos, primos, sobrinhos, colegas de doutorado, grupos de orações da igreja e entre outros que durante a minha hospitalização de Covid-19 direcionaram suas orações suplicando a Deus que prolongasse minha vida. E em especial a meu irmão Cláudio Brasil que torceu enquanto vivo e que está com Deus, assim como meu primo José Carlos, meu outro irmão Edson Brasil e minha irmã Maria Brasil.

À Pró-reitora de Pesquisa e Pós-graduação da UFAM (PROPESP/UFAM), especialmente na pessoa do Prof. Dr Jamal da Silva Chaar, pelo incentivo e confiança depositada.

Ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), ao Laboratório de Análises Minerais – LAMIN do Serviço Geológico do Brasil (CPRM); ao Laboratório de Materiais e Compósitos (LAMAC) da UFAM; ao Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFAM; ao Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) da Central Analítica da UFAM, a Central Analítica do IFAM — CMC, ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LAPEC) da UFAM; ao Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) da Central Analítica da UFAM; ao Laboratório de Pós-graduação em Química Analítica (LQA) do Instituto de Ciências Exatas da UFAM; ao Laboratório de Ensaio Físico-Químicos de Materiais (LFQM) da Faculdade de Tecnologia da UFAM, ao Laboratório de Materiais Avançados da Central de Laboratórios da UNESP, campus Bauru, Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento e Tecnologia Nuclear — CDTN de Belo Horizonte e ao laboratório de Pavimentação da Faculdade de Tecnologia da UFAM. Todos pelo apoio na realização dos ensaios.

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) por intermédio do Departamento de Química da UFAM (DQ — UFAM) em apoiar essa qualificação.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço imensamente à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pelo apoio financeiro através do edital #001/2019-PROPG-CAPES / FAPEAM.

Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). Código de Financiamento 001.

RESUMO

Preservar recursos naturais, diminuir custos, conscientizar ecologicamente e valorizar a economia autossustentável está reorientando ações humanas, no mundo moderno. Puderam ser, assim, encapsulados, em argilas, metais potencialmente tóxicos (MPT) de lodo galvânico (LG) industrial, para se obter materiais cerâmicos (MCs), com avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas próprias. Com esse propósito, foram testadas amostras de (i) LG do Polo Industrial de Manaus, (ii) caulim (Kao) e (iii) argila do Polo Ceramista da região Metropolitana de Manaus (BTC). Uma amostra foi especificamente preparada com LG, Kao e BTC na proporção 1:1:8, para ser moída por 15 min. Corpos de prova foram, então, preparados e tratados termicamente a 950°C (PC950) e 1200 °C (PC1200) por três horas, para identificação das fases cristalinas, avaliação da resistência à compressão, lixiviação de Fe, Ni e Cr. Além disso, as amostras LG, Kao e BTC foram também tratadas termicamente a 950 °C e 1200 °C, por três horas, obtendo-se as amostras que foram correspondentemente rotuladas LG950, LG1200, Kao950, Kao1200 e BTC950 e BTC1200. As amostras assim preparadas foram caracterizadas por FRX, DRX, incluindo refinamento cristalográfico-estrutural Rietveld, espectroscopia Mössbauer, TG/DTG/DSC, FTIR, MEV e Colorimetria. Os resultados mostraram o surgimento de uma solução sólida de ferrita do tipo espinélio $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}_{1-y}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ni}_x^{2+}, \text{Cr}_y^{3+}\}\text{O}_4$ (em que $[]$ = sítio de coordenação tetraédrica e $\{\}$ = sítio de coordenação octaédrica), na amostra LG1200, pela decomposição do sulfato. Corpos de prova cilíndricos apresentaram resistência à compressão de 23 MPa a 32 MPa; os testes de lixiviação mostraram redução da concentração dos MPT nos MCs produzidos. A 1.200 °C são formadas novas fases nos MCs (PC1200), como silicato de níquel e hematita. A Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) ambiental e comparativa mostrou valorização do LG nos MCs, com indicação de rendimento químico viável de produção, por redução com uso de argilas.

Palavras-chaves: Resíduos industriais, ACV ambiental, óxidos magnéticos de ferro.

ABSTRACT

Preserving natural resources, reducing costs, raising ecological awareness, and valuing the self-sustainable economy is reorienting human actions in the modern world. Potentially toxic metals (PTM) from industrial galvanic sludge (GS) could thus be encapsulated in clays to obtain ceramic materials (CMs), with evaluation of their own physical, chemical, and mechanical properties. For this purpose, samples of (i) GS from the Manaus Industrial Pole, (ii) kaolin (Kao) and (iii) clay from the Ceramist Pole in the Metropolitan Region of Manaus (RC) were tested. A sample was specifically prepared with GS, Kao, and RC in a 1:1:8 ratio, to be ground for 15 min. Specimens were then prepared and heat treated at 950 °C (PC950) and 1200 °C (PC1200) for three hours, to identify the crystalline phases, evaluate the compressive strength, leaching of Fe, Ni and Cr. Furthermore, the GS, Kao and RC samples were also heat treated at 950 °C and 1200 °C for three hours, obtaining samples that were correspondingly labelled GS950, GS1200, Kao950, Kao1200 and RC950 and RC1200. The samples thus prepared were characterized by XRF, XRD, including Rietveld crystallographic-structural refinement, Mössbauer spectroscopy, TGA/DTG/DSC, FT-IR, SEM and Colorimetry. The results showed the emergence of a solid solution of spinel-type ferrite $[\text{Fe}^{3+}] \{ \text{Fe}_{1-y}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ni}_x^{2+}, \text{Cr}_y^{3+} \} \text{O}_4$, (where $[]$ = tetrahedral coordination site and $\{ \}$ = octahedral coordination site), in sample GS1200, by sulfate decomposition. Cylindrical specimens presented compressive strength of 23 MPa to 32 MPa; leaching tests showed a reduction in the concentration of PTM in the CMs produced. At 1,200 °C, new phases are formed in CMs (PC1200), such as nickel silicate and hematite. The environmental and comparative Life Cycle Assessment (LCA) showed an appreciation of GS in CMs, with indication of viable chemical production yield, due to reduction with the use of clays.

Keywords: Industrial waste, environmental LCA, magnetic iron oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Divisão dos temas investigados no estudo bibliométrico	28
Figura 2. Quantidade de artigos versus ano de publicação de 2004 a 2024.....	29
Figura 3. Etapas resumidas da galvanização	30
Figura 4: Geração de LG e outros poluentes nas etapas de galvanização.	32
Figura 5. Estrutura do espinélio. (a) sítios tetraedros e octaedros, (b) normal, (c) invertido.....	34
Figura 6. Hábito cristalino octaédrico da magnetita.....	35
Figura 7. Estrutura da caulinita com folhas de tetraedros e octaedros.	39
Figura 8. Amostra bruta de lodo galvânico e estação de tratamento de LG.....	48
Figura 9. Caulim coletado na estrada BR 174, KM 40 que liga a capital Manaus a Presidente Figueiredo (AM).	49
Figura 10. Argila do Polo ceramista coletada.....	51
Figura 11. Amostras preparadas para produção de corpos de prova.	53
Figura 12. Palete produzido com lodo galvânico incorporado.....	54
Figura 13. Corpo de prova na forma cilíndrica.	54
Figura 14. Percentagem de perda ao fogo.	61
Figura 15. TG/DTG/DSC da amostra LG.	63
Figura 16. TG/DTG/DSC da amostra Kao.	64
Figura 17. TG/DTG/DSC da amostra BTC.....	65
Figura 18. TG/DTG/DSC da amostra da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem.	66
Figura 19. Média e desvio padrão dos teores de óxidos nas amostras.	70
Figura 20. Diagramas ternários de (a) SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 de caulins versus (b) diagrama de Schellmann (1983).....	71
Figura 21. Difrátogramas das amostras LG, LG950 e LG1200.	73
Figura 22. Difrátogramas das amostras Kao, Kao950 e Kao1200.	75
Figura 23. Difrátogramas das amostras BTC, BTC950 e BTC1200.....	76
Figura 24. Difrátogramas das amostras LG950, Kao950, BTC950 e PC950.....	77
Figura 25. Difrátogramas das amostras LG1200, Kao1200, BTC1200 e PC1200.....	79
Figura 26. Refinamento Rietveld para a amostra LG1200.....	81
Figura 27. Refinamento Rietveld para a amostra Kao1200.	84

Figura 28. Refinamento Rietveld para a amostra BTC1200.	85
Figura 29. Refinamento Rietveld para a amostra PC1200.	86
Figura 30. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras LG1200 e PC1200 na temperatura ambiente.	88
Figura 31. Espectroscopia FTIR das amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200.....	90
Figura 32. Micrografias das amostras LG, LG950 e LG1200.....	94
Figura 33. Micrografias das amostras Kao, Kao950 e Kao1200.....	96
Figura 34. Micrografia das amostras BTC, BTC950 e BTC1200.....	98
Figura 35. Micrografia das amostras PC950 e PC1200.	100
Figura 36. Caracterizações dos impactos ambientais das amostras de PC950, PC1200 com LG incorporados conforme o método ReCiPe Endpoint 2016.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Palavras chaves de lodo galvânico nas bases de dados	23
Tabela 2. Palavras chaves de caulinita nas bases de dados	24
Tabela 3. Palavras chaves de argilas vermelhas nas bases de dados	25
Tabela 4. Palavras chaves de material cerâmicos nas bases de dados.....	27
Tabela 5. Dados de Lixiviação da literatura	33
Tabela 6. Efeitos da adição de lodo galvânico nas propriedades mecânicos de MCs....	44
Tabela 7. Características no preparo das amostras LG Kao e BTC.	52
Tabela 8. Composição química (%) por Fluorescência de Raios-X.....	67
Tabela 9. Teores (%) de óxidos de amostras Kao da região de Manaus.	71
Tabela 10. Parâmetros Mössbauer ⁵⁷ Fe ajustados à temperatura ambiente de LG1200 e PC1200.	89
Tabela 11. Coordenadas CIEL*a*b* e atributos de cores das amostras.	101
Tabela 12. Lixiviação de MPT de LG, LG950, LG1200, Mistura, PC950 e PC1200.	104
Tabela 13. Parâmetros dos MCs versus bloco de concreto Leve.	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Espinélios encontrados em amostras de MPT.	36
Quadro 2. Aplicações da ACV em materiais cerâmicos.	46
Quadro 3. Aplicações da ACV com Ecoinvent em pesquisas de materiais	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MPT	Metais potencialmente tóxicos
LG	Amostra de lodo galvânico do Polo Industrial de Manaus
Kao	Amostra de caulim de terra firme
BTC	Amostra de argila do Polo Ceramista da região Metropolitana de Manaus
MC	Material cerâmico
FRX	Espectrometria de Fluorescência de raios X
DRX	Difratometria de raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Diferencial por Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TA	Temperatura ambiente
L* a * b *	Coordenadas cromáticas
T-O	Estrutura conjunta tetraedro-octaedro
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo geral	21
1.1.1. Objetivos específicos	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 Preparação do Lodo Galvânico.....	30
2.2 Efeito do tratamento térmico do lodo galvânico	33
2.3 Incorporação de lodo galvânico em materiais cerâmicos	36
2.3.1 Caulinitas em materiais cerâmicos.....	38
2.3.2 Argilas usadas em materiais cerâmicos.....	42
2.4 Efeito da incorporação do lodo galvânico nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos.....	44
2.5 Avaliação de ciclo de vida de materiais cerâmicos.....	45
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Amostragem de lodo galvânico, caulim de terra firme e argila do polo ceramista.....	47
3.1.1 Lodo galvânico.....	47
3.1.2 Descrição das argilas estudadas	48
3.1.2.1 Caulim de terra firme	48
3.1.2.2 Argila do polo ceramista	50
3.2 Preparações dos componentes precursores.....	51
3.3 Moldagem dos corpos de prova.....	53

	16
3.4 Batelada de experimentos com tratamento térmico.....	55
3.5 Propriedades físicas e tecnológicas dos materiais cerâmicos	55
3.6 Avaliação do ciclo vida.....	56
3.7 Métodos analíticos	57
3.7.1 Ensaios de perda ao fogo.....	57
3.7.2 Análises térmicas	58
3.7.3 Espectrometria por Fluorescência de raios X.....	58
3.7.4 Difratometria de raios X.....	58
3.7.5 Espectroscopia de Mössbauer	59
3.7.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier..	59
3.7.7 Análises colorimétricas - Parâmetros de cor L*, a* e b*	59
3.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura	60
3.7.9 Teste de lixiviação.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Efeitos do tratamento térmico na perda ao fogo	61
4.2 Análises Térmicas.....	62
4.3 Efeito do tratamento térmico na composição química das amostras .	67
4.4 Transformações cristalinas após tratamento térmico.....	73
4.4.1 Refinamento Rietveld.....	81
4.5 Espectroscopia Mössbauer	88
4.6 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	90

	17
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	93
4.7.1 Micrografias para as amostras LG, LG950 e LG1200.....	93
4.7.2 Micrografias para as amostras de Kao, Kao950 e Kao1200.	95
4.7.3 Micrografias para as amostras de BTC, BTC950 e BTC1200.....	97
4.7.4 Micrografia para as amostras de PC950 e PC1200.....	99
4.8 Análise colorimétrica - Parâmetros de cor L *, a *, b *.....	101
4.9 Teste de lixiviação.....	104
4.10 Avaliação do ciclo de vida.....	105
4.11 Propriedades físicas e tecnológicas de materiais cerâmicos.....	107
5. CONCLUSÃO	109
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	110
7. REFERÊNCIAS	112

1. INTRODUÇÃO

Promover a sustentabilidade ambiental movimenta o mundo com o objetivo de reduzir as quantidades de gases do efeito estufa, aquecimento global, resíduos tóxicos, pesticidas, inseticidas etc. Por outro lado, diversas regiões do planeta já se encontram contaminadas, sendo comum encontrarem-se altos níveis de metais potencialmente tóxicos (MPT) na atmosfera, solos, águas subterrâneas e superficiais. Devido à alta toxicidade, não biodegradabilidade, alta capacidade bioacumulativa e às doenças como câncer, doenças de Wilson, teratologias etc., altas quantidades de MPT no ambiente deve ser uma preocupação constante (LU et al., 2018).

Uma das fontes mais importantes de MPT no meio ambiente são os resíduos industriais, principalmente aqueles provenientes da indústria de metalização. Em princípio, o processo de metalização por galvanoplastia gera altas quantidades de águas residuais e lodo galvânico ricos em MPT, principalmente os íons metálicos Cr^{6+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (LOBATO; VILLEGAS; MANSUR, 2015; BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022). A literatura mostra que grandes quantidades de lodo galvânico são produzidas em muitos lugares do planeta, como (em ton/ano):

- Na comunidade Europeia 150 mil, em 2018 (VILARINHO et al., 2021);
- Nos Estados Unidos 1,3 milhão, em 2019 (PRASAD et al., 2019);
- Na China 10 milhões, de 2015 a 2020 (WENG et al., 2020);
- Na Ucrânia, especialmente em Kiev (29ª cidade mais poluídas do mundo), com 170 milhões em 2019 (ROMANUKHA et al., 2020);
- Na Argélia, um dos países mais industrializados da África, cerca de 2 milhões, em 2018 (AMRANE; BOUHIDEL, 2018).

No Brasil, de acordo com o Sistema Nacional de Informações (SNI) sobre a gestão dos resíduos sólidos, o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos (INRS), indica que foram produzidos em 2021 cerca de 1,6 milhão ton/ano. Somente no Polo Industrial de Manaus (PIM), foram produzidas 1,5 mil ton/ano de resíduos sólidos (SANTANA; ANDRADE; OLIVEIRA, 2019). Desse montante, 44 empresas do PIM que geram lodo de galvânico produziram 173,76 ton/ano, de acordo com a classificação da NBR 1004/2004 e a Resolução n.º 313/2002 do CONAMA (SILVA et al., 2022).

Além disso, a destinação final de lodo galvânico, geralmente, é o aterro sanitário, que representa alto risco de contaminação para as águas superficiais e para os lençóis freáticos (ZHANG et al., 2018). Por outro lado, os teores de MPT nesse resíduo

são cerca de 30%, em massa, o que torna sua recuperação economicamente viável. No entanto, para se recuperar um lodo galvânico, deve ser levada em conta a segurança química, em termos de toxicidade, custo-benefício e contribuição para a preservação dos recursos naturais (BAKHTIARI et al., 2008).

Diversas formas de recuperação de lodo galvânico são encontradas na literatura: pirometalurgia, hidrometalurgia, precipitação química, lixiviação combinada com eletroquímica ou ultrassom (ROSSINI; BERNARDES, 2006). A pirometalurgia é uma técnica dispendiosa, devido ao balanço energético desfavorável, além de ser ineficaz na obtenção de metais puros (PATHAK; ROY; MANNA, 2016). Por outro lado, a hidrometalurgia, implica em menor custo, por utilizar solventes para a recuperação dos MPT, porém maior produção de gases tóxicos (MISKUFOVA, A.; HAVILIK, T.; LAUBERTOVA M.; UKASIK, 2006). A precipitação química pode ser eficiente se os precipitados dos metais são obtidos e separados em poucas etapas (OL'SHANSKAYA; LAZAREVA; BULKINA, 2016). A lixiviação em conjunto com eletroquímica ou com ultrassom foi reportada ser eficiente na recuperação dos MPT; também, de baixo custo (LI et al., 2010; HUYEN et al., 2016). Uma forma sustentável e econômica, se baseia na incorporação por inertização de MPT que será a estratégia abordada e seguida neste trabalho.

A incorporação pode ser realizada em matriz cerâmica e isso impede a lixiviação dos metais (MELLO-CASTANHO et al., 2006; DE SOUZA E SILVA et al., 2006). Os MPT são encapsulados e inertizados por meio de tratamento térmico ($\geq 950^\circ\text{C}$) em argilas, para a preparação de material cerâmico (MC) (PÉREZ-VILLAREJO). A incorporação tem a vantagem de ser econômica e agrega sustentabilidade (ARSENOVIĆ et al., 2015). De acordo com dados da literatura científica, MPT são eficientemente encapsulados em outros MCs, como concreto de armações de estruturas (MATOVIC et al., 2021). Altos teores de MPT podem ser encapsulados com relativa facilidade para formar estruturas cristalinas bem definidas, durante a preparação de MCs (CHEN et al., 2021).

Por outro lado, a preparação de MC resulta em problemas ambientais. Por exemplo, no Polo Cerâmico da região de Manaus, existem algumas questões de insustentabilidade ambiental relevantes. A produção do Polo Cerâmico envolve 30 fábricas localizadas na margem direita do Rio Negro, que produzem 4,5 mil ton/ano de tijolos, telhas e blocos, sendo 93% destinadas à cidade de Manaus; os outros 7% a

outros municípios do Estado do Amazonas. Para essa produção, 59,34% dos custos são devidos ao consumo de lenha; 10,95% com a extração mineralógica; 16,12% com energia elétrica; 10,28% com pessoal e os outros 3,31% com administrativo, comércio e manutenção. Ou seja, um Polo com uma tendência poluidora e preocupante para a preservação da floresta Amazônica. Apesar disso, a produção poderia ser menos impactante, com a introdução de medidas como troca da lenha por gás natural e implantação de manejo florestal, criação de um núcleo de inovação tecnológica, desenvolvimento de novos produtos, recuperação da área degradada pela mineração, incorporação de resíduos perigosos etc. (NEAPL, 2019).

Diante da necessidade de se encontrar solução ambiental para um passivo perigoso do Polo Industrial de Manaus (PIM) e contribuir com a redução do uso de argilas da Amazônia, este trabalho de tese foi também devotado à avaliação do processo de incorporação de lodo galvânico em MCs, principalmente a combinação de caulim de terra firme (Kao) e argilas do Polo Ceramista da região Metropolitana de Manaus (BTC) para o desenvolvimento de materiais cerâmicos, além de se utilizar uma ACV ambiental comparativa, com fins de aferir o desempenho ambiental das cerâmicas desenvolvidas com um produto usado para a mesma finalidade já estabelecido no mercado consumidor como o bloco de concreto leve.

1.1. Objetivo geral

Desenvolver novos materiais cerâmicos (MCs), para aplicação como tijolos ou blocos estruturais em construção civil, a partir da incorporação de uma amostra de lodo galvânico (LG) do Polo Industrial de Manaus (PIM), em caulim de terra firme (Kao) retirado do solo e argilas do Polo Ceramista da região Metropolitana de Manaus (BTC) das cidades de Iranduba e Manacapuru do Amazonas.

1.1.1. Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente as amostras de partida LG, Kao e BTC e uma mistura simples sem prensagem de LG, Kao e BTC na proporção de 1:1:8;
- Caracterizar quimicamente as amostras derivadas e tratadas termicamente a temperaturas de 950 e 1200 °C de LG950, LG1200, Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200, separadamente;
- Desenvolver MCs a partir da proporção de mistura das amostras LG, Kao e BTC (1:1:8) prensadas e tratadas termicamente à 950 e 1200 °C, com caracterização química, física e mecânica.
- Realizar uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) ambiental comparativa para relacionar o desempenho ambiental dos MCs desenvolvidos à base de lodo galvânico com um produto comercial similar.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão foi elaborada após um minucioso estudo bibliométrico com objetivo de buscar publicações relevantes sobre a incorporação de MPT de lodo galvânico e seus efeitos em argilas para produzir tijolos e blocos estruturais. Nesse sentido, pesquisas nas bases de dados **Google Acadêmico**, **Periódicos Capes**, **Science Direct**, **Web of Science** e **Scopus** foram realizadas entre os anos de 2020 e 2024 (até maio). As citações na tese entre os anos de 1974 e 2019, são artigos específicos citados nas leituras dos últimos 5 anos. O total de trabalhos encontrados foram de 53.587 referências e após a aplicação de critérios de exclusão como: mesmos trabalhos em bases de dados diferentes; publicações em congressos (exceto três); artigos em idiomas diferentes da língua inglesa (exceto cinco); capítulos de livros; teses, dissertações e entre outros, foram empregues 238 referências científicas. Dessa forma, o estudo bibliométrico se baseou em 2.546 trabalhos com as palavras chaves contidas na Tabela 1 sobre o tema lodo galvânico.

Curiosamente, no meio das palavras chaves os temas que abrangeram resultados significativos estiveram: *Galvanic sludge*, *Galvanic sludge leaching* e *Chemical composition galvanic sludge*. Tais temas apontaram que, por ser um resíduo industrial, ainda está em estudo para melhor reaproveitamento com inertização dos efeitos como o aparecimento de sinais e sintomas prejudiciais aos seres humanos ou animais, devido ao contato com suas substâncias químicas. Essa intoxicação com seus componentes, está relacionada a seus MPT que aumentam essa possibilidade e envolve toda a biodiversidade quando não tratado ou descartado incorretamente. Como sua composição química é diversificada, a aplicação desse resíduo perigoso torna-se um desafio para mitigar problemas ambientais.

Outros temas com poucos resultados como: *Galvanic sludge phase transformations*, *Ferrite nickel sulfate calcination*, *JCPDS magnetite maghemite cards*, *Decomposition sulfates galvanic sludge*, *Sulfate iron DSC galvanic sludge*, *Magnetite DSC galvanic sludge*, *Environmental problem galvanic sludge* e *Galvanic sludge life cycle analysis*, trouxeram a informação que transformações de fases realizadas no lodo galvânico tratado termicamente, assim como o sulfato que contribuiu para essas transformações, indicou sustentabilidade e melhor desempenho ambiental, além de resolver parte dos problemas relacionados ao seu descarte nas grandes cidades

Tabela 1. Palavras chaves de lodo galvânico nas bases de dados

Ordem	Palavras chaves	Bases de dados				
		Google Acadêmico*	Periódico Capes*	Science Direct*	Web of Science*	Scopus
1	<i>Galvanic sludge phase transformations</i>	11	1	6	1	0
2	<i>Ferrite nickel sulfate calcination</i>	18	1	552	1	0
3	<i>Galvanic sludge</i>	599	70	63	35	77
4	<i>Galvanic sludge leaching</i>	293	19	42	11	19
5	<i>Chemical composition galvanic sludge</i>	214	10	40	2	10
6	<i>X-ray fluorescence galvanic sludge</i>	118	1	21	1	3
7	<i>JCPDS magnetite maghemite cards</i>	55	0	25	0	0
8	<i>Decomposition sulfates galvanic sludge</i>	37	1	28	0	1
9	<i>Sulfate iron DSC galvanic sludge</i>	19	0	4	0	1
10	<i>Magnetite DSC galvanic sludge</i>	8	0	2	0	0
11	<i>Galvanic sludge trevorite spinel</i>	3	0	1	0	0
12	<i>Trevorite isomorphic substitution</i>	2	0	3	0	0
13	<i>Spinel nickel DSC galvanic sludge</i>	1	1	1	0	1
14	<i>Spinel chromium nickel DSC galvanic sludge</i>	4	0	1	0	1
16	<i>Oxides sulfides silicates sulfates carbonates galvanic sludge</i>	3	0	20	0	1
17	<i>Thermal analysis magnetite nicromite galvanic sludge</i>	0	0	0	0	0
18	<i>X-ray diffraction spinel solid solution galvanic sludge</i>	5	1	1	1	2
19	<i>Hue angle chroma saturation green color calcined galvanic sludge</i>	2	0	0	0	0
20	<i>Environmental problem galvanic sludge</i>	22	4	15	5	5
21	<i>Galvanic sludge life cycle analysis</i>	12	1	5	1	1
Total artigos sobre lodo galvânico em cada base de dados		1426	110	830	58	122
Total artigos sobre Lodo Galvânico						2.546

*As aspas booleanas foram usadas para garantir que as caudas das palavras chaves fossem mantidas.

Fonte: O autor

Da mesma forma, esse estudo apontou um total de 46.477 referências correspondente às palavras chaves contidas na Tabela 2 sobre o tema caulinita e caulim. Dentre todas, os temas que abarcam maiores resultados foram *Thermal evolution Kaolinite*, *Diffusion ions heating Kaolinite*, *Tetrahedral octahedral structure Kaolinite*, *Loss calcination Kaolinite*, *Kaolinite transformation calcination*.

Com isso, percebeu-se que conteúdos como tratamentos térmicos, difusão de íons, transformações da estrutura durante o tratamento térmico e perda de massa são temas ainda relevantes nas pesquisas das bases de dados sobre esse argilomineral. Os outros temas, são específicos das transformações pertinentes e já muito conhecidos na literatura.

Tabela 2. Palavras chaves de caulinita nas bases de dados

Ordem	Palavras chaves	Bases de dados				
		Google Acadêmico*	Periódico Capes*	Science Direct*	Web of Science*	Scopus
1	<i>Thermal evolution kaolinite</i>	1.530	151	4.050	152	282
2	<i>Crystallography kaolin clays</i>	42	10	18	2	0
3	<i>Diffusion ions heating kaolinite</i>	8.020	1	1.645	8	0
4	<i>Kaolinite incorporation Mullite scanning electron microscopy natural kaolin</i>	5	131	6.102	118	258
5	<i>Pentavalent phenomenon aluminum oxide kaolinite heating</i>	111	13	265	4	5
6	<i>Stability hydroxyls silica tetrahedra kaolinites</i>	7	0	5	0	0
7	<i>Tetrahedral octahedral structure kaolinite</i>	50	0	235	0	0
8	<i>Kaolinite FRX analysis</i>	6.780	22	1.852	14	19
9	<i>Loss calcination kaolinite</i>	19	2	37	1	1
10	<i>Kaolinite transformation calcination</i>	6.500	7	1.754	7	15
11	<i>Kaolins chemical composition Amazonia</i>	4880	37	1.171	41	50
12		6	1	12	27	2
Total artigos sobre caulinita em cada base de dados		27.950	375	17.146	374	632
Total de artigos sobre caulinita		46.477				

*As aspas booleanas foram usadas para garantir que as caudas das palavras chaves fossem mantidas.

Fonte: O autor

Ainda no estudo bibliométrico, o tema argila vermelha, trouxe um total de 3.902 referências com as palavras chaves contidas na Tabela 3. Com relação a essas palavras chaves, notou-se que temas recorrentes e específicos no uso de argilas vermelhas não trouxeram informações tão relevantes como para a caulinita. Talvez devido a aplicação, comparada ao argilomineral anterior, que foram mais restritas.

Nesse caso, as palavras chaves relevantes foram: *Loss calcination red clays Amazon*, *CIELab red clays calcined*, *Analysis life cycle ceramics materials* e *Red Clay Crystallography*. Novamente, percebeu-se que essas palavras estão associadas ao uso de argilas na produção de materiais cerâmicos com perdas de massas, transformações de cores, tempo de uso dos materiais com argilas e a estrutura cristalina. Outras palavras chaves como: *Mass formulations red clays Amazon*, *Dry pressing test specimens clays* e *DRX standards calcined Manaus clays*, apenas confirmaram que a formulação de materiais cerâmicos, assim como transformações de fases encontradas quando tratadas termicamente e a identificação criteriosa dessas fases, são desinteressantes.

Tabela 3. Palavras chaves de argilas vermelhas nas bases de dados

Ordem	Palavras chaves	Bases de dados				
		Google Acadêmico*	Periódico Capes*	Science Direct*	Web of Science*	Scopus
1	<i>Mass formulations red clays Amazon</i>	12	1	2	1	1
2	<i>Loss calcination red clays Amazon</i>	434	0	1	0	0
2	<i>CIELab red clays calcined</i>	193	0	1	1	0
3	<i>Analysis life cycle ceramics materials</i>	287	2.573	2	0	155
3	<i>Red Clay Crystallography</i>	127	32	15	6	2
4	<i>Dry pressing test specimens clays</i>	18	0	6	2	0
4	<i>DRX standards calcined Manaus clays</i>	2	0	0	0	0
5	<i>Rietveld refinement calcined red clays Amazon</i>	27	0	1	0	0
Total artigos sobre argila vermelha em cada base de dados		1100	2606	28	10	158
Total artigos sobre argila vermelha						3.902

*As aspas booleanas foram usadas para garantir que as caudas das palavras chaves fossem mantidas.

Fonte: O autor

À vista disso, o estudo bibliométrico sobre material cerâmico e outros temas relacionados como normas de produção de materiais cerâmicos, avaliação de ciclo de vida, lixiviação e entre outros, trouxeram 662 referências contidas na Tabela 4 relacionadas às palavras chaves nas bases de dados.

Temas contidos nessas palavras chaves como: *Mechanical properties ceramic materials galvanic sludge*, *Leaching heavy metals galvanic sludge ceramic materials*, *Galvanic sludge clay ceramic material*, *Kaolinites heat treatment ceramic materials*, *OpenLCA Ecoinvent ceramic materials*, são recorrentes para produção de materiais cerâmicos com lodo galvânico e seu desempenho ambiental até então não descoberto e revelado nessa tese.

As outras palavras chaves não menos importantes foram: *Loss fire galvanic sludge ceramic material*, *Galvanic sludge clays structural blocks product life cycle assessment*, *Galvanic sludge LCA ceramic materials*, *Rietveld refinement ceramic materials galvanic sludge*, *Colour parameters ceramic materials galvanic sludge*, *Phase transformations galvanic sludge incorporation clays*, *Compression resistance galvanic sludge ceramic materials*, *Kaolinite macerated ceramic materials*, *Clays incorporated construction materials Manaus region* e *Chemical composition clays construction material Manaus region*.

Essas últimas, revelaram que pesquisas com material cerâmico com lodo galvânico e outras matérias primas, foram desinteressantes talvez por inúmeros motivos já expostos aqui como diversificados tipos de lodos galvânicos e seus componentes, suas temperaturas de sinterização, transformações de fases combinadas com outros componentes como argilas, proporções de misturas, e entre outros.

De um modo geral, de todos esses dados pesquisados, percebeu-se que a maior quantidade de referências fora sobre o tema caulinita, que solidifica um universo maior com propensão relacionada ao conteúdo. O segundo tema com menor propensão são as argilas vermelhas que apesar de formar o corpo principal dos materiais cerâmicos, não possuem maiores aplicações tanto quanto a caulinita. O terceiro ponto, também não menos importante nesse contexto, foram os dados sobre o tema lodo galvânico, que talvez, por ser um resíduo perigoso e causar problemas ambientais, pode ser remediado e proposto um melhor desempenho ambiental quando aplicado de forma correta.

Tabela 4. Palavras chaves de material cerâmicos nas bases de dados

Ordem	Palavras chaves	Bases de dados				
		Google Acadêmico*	Periódico Capes*	Science Direct*	Web of Science*	Scopus
1	<i>Mechanical properties ceramic materials galvanic sludge</i>	54	5	10	0	2
2	<i>Leaching heavy metals galvanic sludge ceramic materials</i>	38	4	7	0	2
3	<i>Galvanic sludge clay ceramic material</i>	37	5	11	0	6
4	<i>Loss fire galvanic sludge ceramic materials</i>	12	0	8	0	0
5	<i>Galvanic sludge clays structural blocks product life cycle assessment</i>	4	0	2	0	0
6	<i>Galvanic sludge LCA ceramic materials</i>	8	0	4	0	0
7	<i>Rietveld refinement ceramic materials galvanic sludge</i>	7	0	2	0	0
8	<i>Colour parameters ceramic materials galvanic sludge</i>	2	0	0	0	0
9	<i>Phase transformations galvanic sludge incorporation clays</i>	1	0	2	0	0
10	<i>Compression resistance galvanic sludge ceramic materials</i>	4	0	1	0	0
11	<i>Kaolinites heat treatment ceramic materials</i>	43	24	295	0	8
12	<i>Kaolinite macerated ceramic material</i>	4	0	4	0	0
13	<i>Clays incorporated construction materials Manaus region</i>	10	0	2	0	0
14	<i>OpenLCA Ecoinvent ceramic materials</i>	21	0	5	0	0
15	<i>Chemical composition clays construction material Manaus region</i>	6	0	2	0	0
Total artigos sobre material cerâmico em cada base de dados		251	38	355	0	18
Total artigos sobre material cerâmico						

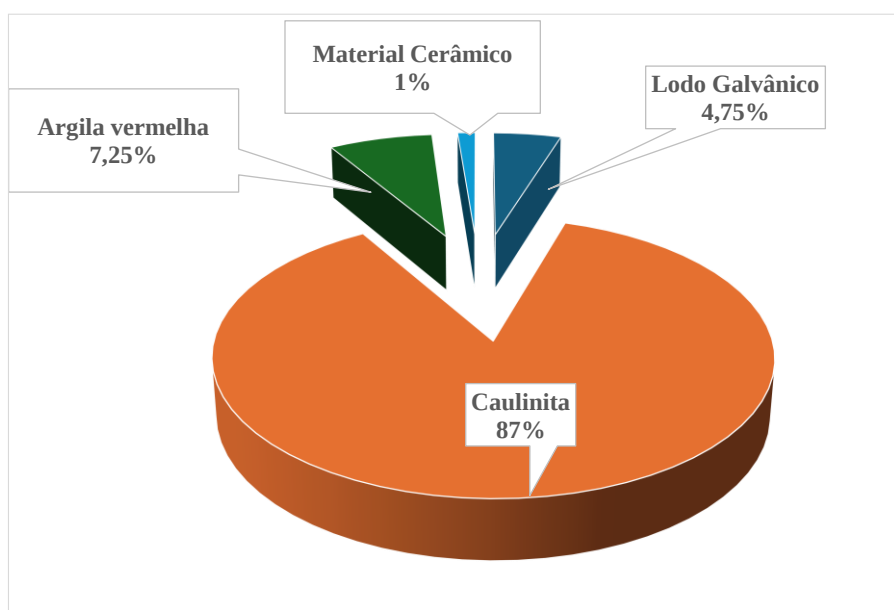
*As aspas booleanas foram usadas para garantir que as caudas das palavras chaves fossem mantidas

Fonte: o autor

Por fim, o tema material cerâmico com argilas e lodo galvânico foi de menor proporção devido as proporções de misturas, temperatura de sinterização, composição química dos lodos galvânicos e entre outras variáveis, acusam que é necessário a continuidade da pesquisa para esclarecer novos dados e encontrar novas aplicações.

A Figura 1, mostra o gráfico relativo com a divisão de todas os temas encontrados no estudo bibliométrico.

Figura 1. Divisão dos temas investigados no estudo bibliométrico



Fonte: o autor

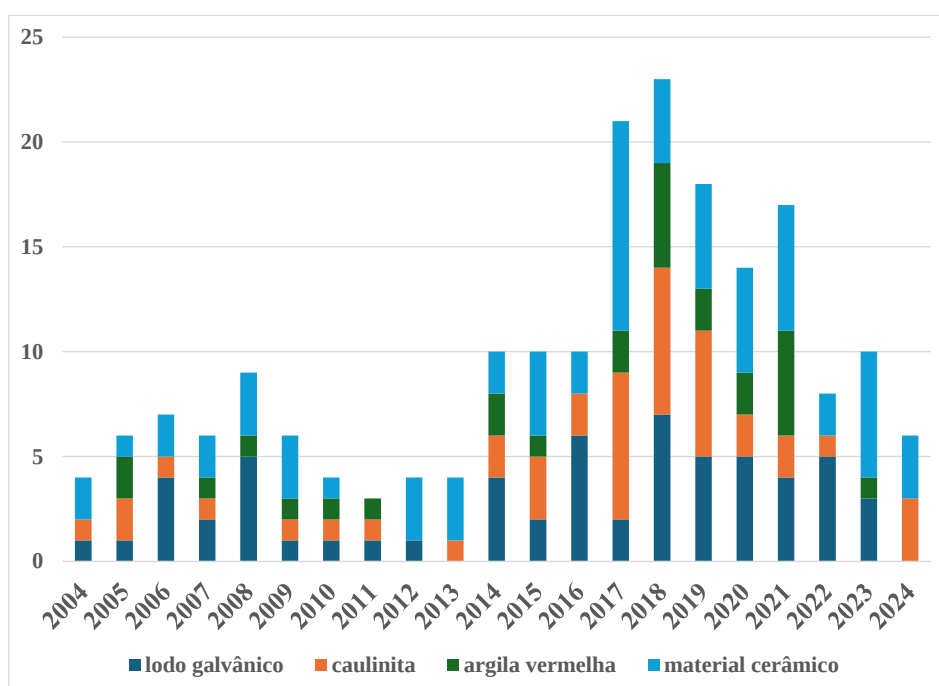
No tocante às referências utilizadas na tese, dos 238 trabalhos, considerou-se o período dos últimos 20 anos que correspondeu ao ápice de pesquisas referentes às três matérias primas de partidas para produção de materiais cerâmicos contidos no intervalo de 2004 e 2024. Trabalhos especificamente relativos ao período de 1974 a 2003, apresentaram resultados reduzidos com os refinamentos e por esse motivo como estabelecidas anteriormente, estão como citações compreendidas nas referências do período de 2004 a 2024. A Figura 2, mostra as atividades de comportamento dos artigos mais utilizados em contraste com os anos de publicações.

Nota-se que, a soma dos 4 temas que envolveram as pesquisas com as palavras chaves para buscas contidas na tese, obtiveram resultados melhores nos anos de 2017 e 2018 que está inserido no prazo específico dos últimos 5 anos quando do início do trabalho de doutoramento em 2019. Nesse caso, temas como lodo galvânico, caulinita,

argila vermelha e materiais cerâmicos são assuntos que apresentaram maiores utilizações como referências e totalizam 22 trabalhos em 2017 e 24 trabalhos em 2018.

Outro fato curioso relativo às buscas, foi que no período de 2014 a 2024, as três matérias primas junto com o material cerâmico abarcam grande parte das referências contidas na tese. Isso dá um diagnóstico que o assunto material cerâmico ainda é interessante do ponto de vista de aplicação de um passivo ambiental tóxico que tem remediação.

Figura 2. Quantidade de artigos *versus* ano de publicação de 2004 a 2024



Fonte. O autor.

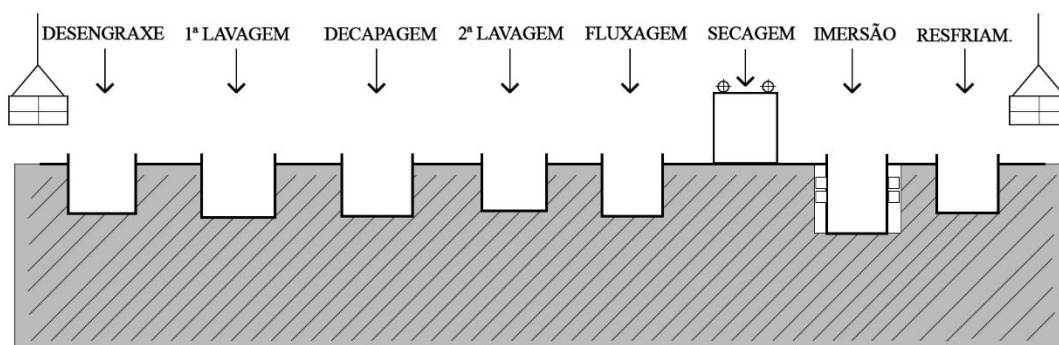
A seguir é mostrada a revisão da literatura referente ao estudo bibliométrico que obedece a seguinte ordem: i) Preparação do lodo galvânico, Efeito do tratamento térmico, Incorporação de lodo galvânico em materiais cerâmicos; ii) caulinitas em materiais cerâmicos; iii) argila em materiais cerâmicos; iv) Efeito da incorporação do lodo galvânico nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos e v) Avaliação de ciclo de vida de materiais cerâmicos. Destaca-se ainda que nenhuma citação foi referente à presença e nem formação de solução espinélicas de ferritas no lodo galvânico tendo como agente redutor de Fe^{3+} no processo de decomposição por tratamento térmico com temperaturas acima de 950 °C.

2.1 Preparação do Lodo Galvânico

Especificamente na galvanoplastia, o lodo galvânico, que é um resíduo produzido durante a metalização/galvanização, é considerado um problema de contaminação grave e os impactos ambientais concebidos pelo aumento da concentração de MPT são de grandes proporções (KAUR et al., 2019; BARRETO et al., 2020).

A etapa para preparação de lavagem do material a ser galvanizado como chapa de aço ou metalon, são apresentadas por meio da seguinte metodologia representados na Figura 3: desengraxe, 1ª lavagem, decapagem, 2ª lavagem, fluxagem, secagem, imersão e resfriamento.

Figura 3. Etapas resumidas da galvanização



Adaptado de <https://www.portaltls.com.br>

As etapas de galvanização são descritas por Hackbarth et al. (2016), em seu trabalho que trata da geração dos possíveis resíduos perigosos. Por exemplo, no desengraxe do metal a ser galvanizado (metalon ou aço galvanizado), considerado como pré-tratamento, ocorre a remoção de gorduras ou outras adiposidades, como óleos ou graxas presentes nas superfícies das peças a serem galvanizadas, que influenciam na eletrodeposição. Solventes orgânicos ou alcalinos são os mais utilizados para realizar essa etapa. Dependendo do tipo de banho, pode-se também utilizar solventes emulsionantes ou eletrólitos, assim como o ultrassom.

A próxima etapa é a 1ª lavagem que proporciona o arraste de substâncias presentes na superfície, eliminando qualquer substância presente produzindo dessa forma a primeira água de lavagem com as substâncias gasosas, que podem ser removidas por volatilização, e as líquidas.

Na decapagem, um ataque ácido (geralmente com ácido clorídrico 12%) elimina substâncias químicas oxidadas presentes, como FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

A 2ª lavagem elimina possíveis resíduos provenientes de reações químicas ocorridas na superfície das peças, durante o banho ácido, reduzindo a possibilidade de contaminação em etapas posteriores. Nessa etapa, também são gerados gases e a segunda água de lavagem.

Na fluxagem, soluções supersaturadas de cloreto de zinco (geralmente de 5% a 30%) são utilizadas na forma de borbulhamento de ar em tanques, com a finalidade de polir as peças a serem galvanizadas, aumentando assim a fixação da eletrodeposição.

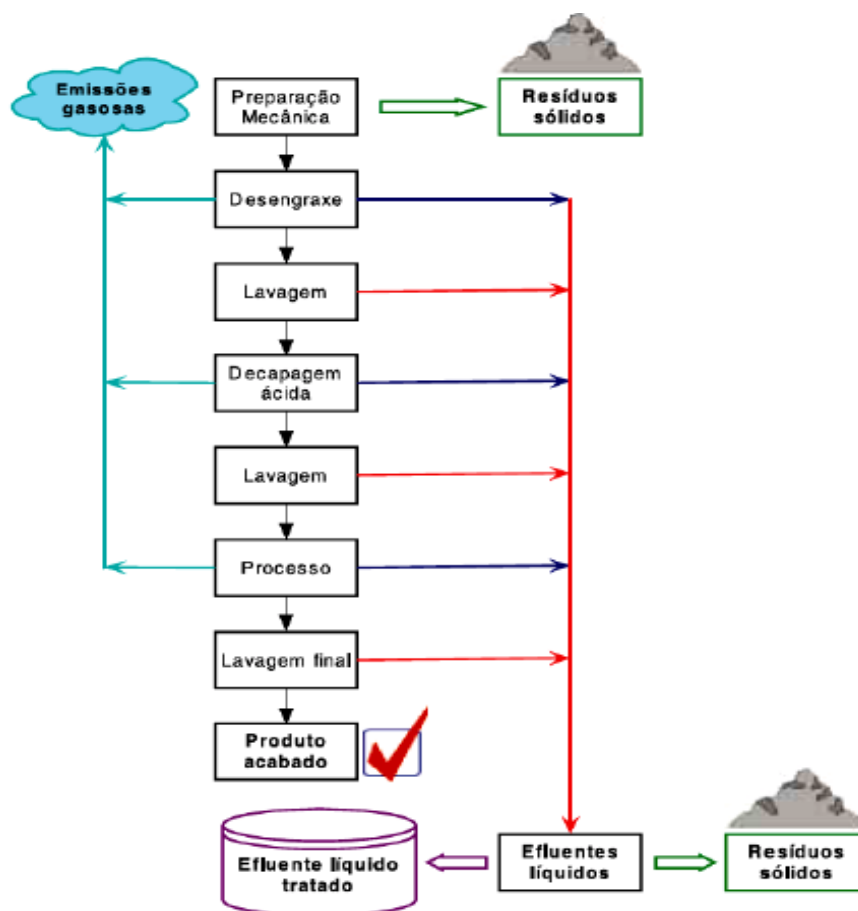
Na secagem, a redução da umidade na superfície e o aquecimento da peça têm a função de reduzir o choque térmico e volatilizar possíveis componentes ainda presentes. Essa etapa é de suma importância, pois na imersão das peças, a presença de líquidos inibe a fixação dos íons que se deseja eletrodepositar. Finalmente, o resfriamento consiste em um banho com solução de ácido crômico ou dicromato de sódio que garante melhor aparência e maior vida útil da peça galvanizada.

Nesse contexto, além do processo galvânico que é o recobrimento por eletrodeposição por cromagem, niquelagem, zincagem ou anodização, que gera água de lavagem com MPT com Cr, Cu, Ni, Zn na forma de íons, entre outros; também com neutralizantes, como íons de metais alcalinos e ânions como nitratos, sulfatos entre outros (SILVA; CASTANHO, 2004).

As águas de lavagem são descartadas após tratamento com cal, sais e hidróxidos, que formam complexos com os metais presentes como cianetos. Na oxidação do cianeto, os compostos clorados reunidos aos MPT formam substâncias insolúveis e compostos não oxidáveis, como ferrocianeto de zinco - $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, com deposição da fase sólida, quando da geração de lodo galvânico (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2022).

A Figura 4 representa esquematicamente como é a geração do lodo galvânico na rota de galvanização, além de outros poluentes em emissões gasosas, resíduos sólidos e efluentes líquidos.

Figura 4: Geração de LG e outros poluentes nas etapas de galvanização.



Fonte: COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2016

Uma das maiores fontes de contaminação ambiental é a lixiviação dos MPT, principalmente do lodo galvânico. A Tabela 5 apresenta alguns resultados encontrados na literatura, comparados com os valores estabelecidos pela resolução nº 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011). As concentrações de MPT são muito acima do preconizado pelo CONAMA e que podem ser liberadas para o meio ambiente. A propósito, a literatura registra diversos casos de intoxicação causados pelo MPT, em vários ambientes e acarretam doenças em humanos e afetam a saúde de organismos vivos (STOJKOVIĆ et al., 2023). Segundo Ilić; Golubović; Bijelić (2023), o consumo de alimentos e água contaminados por MPT acarretam: infertilidade, dores abdominais crônicas, anorexia, danos genéticos, insuficiência respiratória, dermatite de contato, descamação, lesões hiperkeratóticas na pele; conjuntivite; irritação das mucosas; fraqueza, perda de apetite, distúrbios gastrointestinais, fígado cirrose, neuropatia

periférica de mãos e pés, doenças cardiovasculares, câncer e etc. Infelizmente, o MPT do lodo galvânico pode persistir por longo período no meio ambiente.

Tabela 5. Dados de Lixiviação da literatura

Lodo galvânico	MPT	Lixiviação/mg L-1	Referências
Revestimento de Ni/Cr	Cu	70	Silva et al. (2005)
	Cr	10	
	Fe	10	
	Ni	20	
	Zn	60	
Peças automotivas	Cu	800	Makovskaya; Kostromin (2019)
	Cr	100	
	Fe	100	
	Ni	100	
	Zn	500	
Zincagem de eletrodo	Fe	4360	Drapala et al. (2022)
	Zn	13700	
Revestimento de Zn/Fe	Fe	38000	Brozová et al. (2023)
	Zn	45000	
Indústria eletrônica	Cu	45850	Khumkoa et al. (2019)
	Fe	5630	
	Ni	8400	
	Zn	32300	
	Pb	0,101	
	Mn	960	
Revestimento Cu/Zn	Cu	100	Larin et al. (2020)
	Zn	500	
CONAMA 430/2011	Cu	1	Brasil (2011)
	Cr	1	
	Fe	15	
	Ni	2	
	Zn	5	
	Pb	0,5	
	Mn	1	

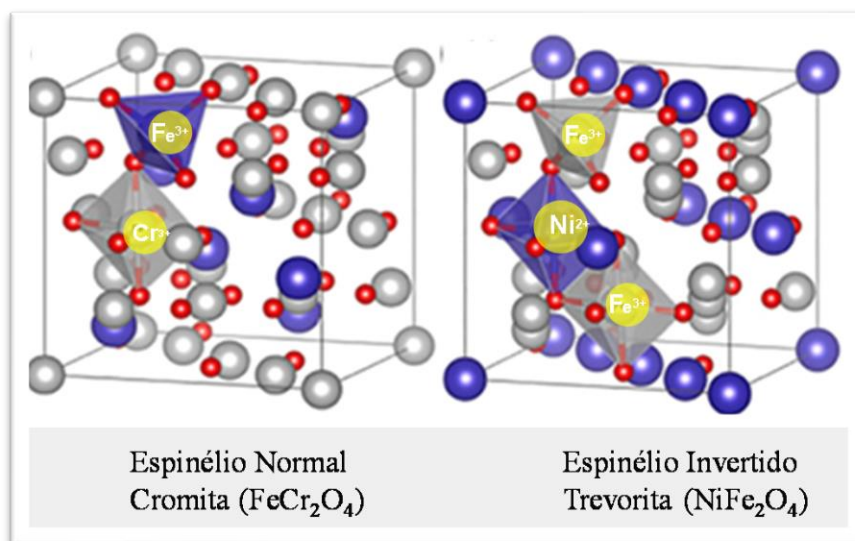
Fonte: o autor

2.2 Efeito do tratamento térmico do lodo galvânico

Uma das formas de imobilizar o MPT no lodo galvânico é o tratamento térmico, que pode levar à formação de óxidos de ferro com estrutura do espinélio. A fórmula do espinélio é $[A]\{B_2\}O_4$ em que $[]$ denotam os sítios tetraédricos e $\{ \} =$ os sítios octaédricos. Uma classificação dos espinélios é baseada em duas formas, pela distribuição dos cátions nos sítios de coordenação: (i) normal e (ii) invertida. Nos espinélios normais, os cátions divalentes $[M^{2+}]$ ocupam os sítios tetraédricos e os cátions

trivalentes [M^{3+}], ocupam parte dos sítios octaédricos. Para espinélios invertidos todos os cátions trivalentes ocupam os sítios tetraédricos e cátions divalentes e trivalentes ocupam os sítios octaédricos (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). A estrutura cristalina do espinélio é representada na Figura 5.

Figura 5. Estrutura do espinélio. (a) sítios tetraedros e octaedros, (b) normal, (c) invertido.



Adaptado de Mapossa et al. (2021)

Porém, segundo Biagioni; Pasero (2014), em espinélios com fórmula geral AB_2O_4 , o oxigênio pode ser substituído ainda por S^{2-} ou Se^{2-} . Segundo esses autores, espinélios de óxido (O^{2-}), além dos cátions A e B poderem ser divalentes e trivalentes, existem a possibilidade menos frequente de se apresentarem tetra e divalentes.

Os espinélios óxidos germanatos e silicatos são estruturas químicas de cátions metálicos. São 24 espécies de óxidos isoestruturais ao espinélio: arensita, brunogeierita, cromita, cocromita, coulsonita, cuprospinel, filipstadita, franklinita, gahnita, galaxita, hercinita, jacobsita, magnesiocromita, magnesiocoulsonita, magnesioferrita, magnetita, manganocromita, qandilita, ringwoodita, espinélio, trevorita, ülvospinel, vuorelainenite e zincocromita. Os com enxofre (sulfospinélios: S^{2-}) e selênio (selenospinélios: Se^{2-}) isoestruturais ao espinélio formam o conjunto de 21 espécies minerais, com três selenospinélios (bornhardtita, trüstedtita e tyrrellita), e 18 sulfospinélios: cadmoindita, carrolita, cuproiridsita, cuprocalininita, cuprorodsita, daubréelita, ferrorodsita,

fletcherita, florensovita, greigita, indita, kalininita, linnaeita, malanita, polidimita, siegenita, violarita e xingzhongita. (BIAGIONI; PASERO, 2014).

Diante disso, é notório que o MPT do lodo galvânico, quando tratados termicamente em temperaturas superiores a 950 °C, formam óxidos, principalmente espinélios (ANDREOLA et al., 2016). A Figura 6 mostra cristais octaédricos de um espinélio de magnetita.

Figura 6. Hábito cristalino octaédrico da magnetita.



Adaptado de Biagioni; Pasero (2014)

O Quadro 1 apresenta características estruturais de espinélios formados com MPT, presentes em lodo galvânico. De modo geral, as formações das estruturas espinélicas dependem da composição química, sendo comum encontrarem-se os elementos Cr, Ni, Zn e Fe (HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011; CASTAÑEDA; ESPEJO; CUBILLOS, 2023). Milanez et al. (2009) encontraram fases cristalinas espinélicas normais, do tipo ZnCr_2O_4 e FeCr_2O_4 . Por outro lado, Brasil; Silva; Santana (2022) prepararam, a partir de lodo galvânico com argilomineral, espinélios do tipo trevorita e obtiveram espinélios invertidos do tipo NiFe_2O_4 . A ocorrência de MPT possibilita a formação de estruturas espinélicas normais e invertidas. Mesmo assim, o processo é uma boa alternativa de acomodação e imobilização dos metais provenientes de lodo galvânico, com inertização e redução do nível de toxicidade, quando tratados termicamente para a preparação de materiais com essas estruturas.

Quadro 1. Espinélios encontrados em amostras de MPT.

MPT	Nome do Mineral	Fórmula	Tipo espinélio
Cu, Cr	Cobrecromita	CuCr_2O_4	Inverso
Zn, Cr, Ni	Zincromita	ZnCr_2O_4	Normal
	Nicromita de zinco	$(\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Parcialmente inverso
Cr, Ni, Zn, Fe	Nicromita	NiCr_2O_4	Normal
	Ferrocromita de zinco	ZnFeCrO_4	Normal
Ni, Fe, Cr	Trevorita	NiFe_2O_4	Inverso
	Ferrocromita	FeCr_2O_4	Normal

Adaptado de Brasil; Silva; Santana (2022)

Outro aspecto observado nas estruturas químicas espinélicas são as substituições isomórficas, que variam de acordo com o tipo de espinélio, além de ser bastante comum a formação de soluções sólidas. Por exemplo, a literatura apresenta ocorrências de trevorita (NiFe_2O_4), que consiste em soluções sólidas da série da magnetita-trevorita (Fe_3O_4 - NiFe_2O_4), que dependem da condição de redução do ferro e níquel e da temperatura do tratamento térmico (LA; LEE; MIN, 2021). Além disso, dependendo do ambiente sem controle atmosférico, o óxido de ferro formado pode ser hematita ou, em ambiente diferente do ar atmosférico, é possível a formação de espinélios (PICKLES; FORSTER; ELLIOTT, 2014).

2.3 Incorporação de lodo galvânico em materiais cerâmicos

O lodo galvânico pode ser incorporado para produzir MCs tradicionais como porcelanatos, tijolos, blocos estruturais, venetas dentre outros, com aplicação comercial economicamente viável (CHANGMING et al., 2018; OSMAN et al., 2019). A literatura mostra que ocorre uma melhoria das propriedades mecânicas de resistência à flexão, resistência à compressão e retração linear (PÉREZ-VILLAREJO et al., 2015; WIEMES; PAWLOWSKY; MYMRIN, 2017). Além disso, o encapsulamento de MPT em lodo galvânico durante o tratamento térmico, também promove variações nas propriedades físicas como: (i) aumento da adsorção de água; (ii) aumento da perda de massa e; (iii) diminuição na razão de porosidade (ZHANG et al., 2016; 2018). Quando o lodo galvânico é rico em ferro, o encapsulamento de MPT em argilas produzem tijolos isolantes térmicos (STAROSTINA et al., 2018).

Apesar de o intervalo de temperatura de incorporação e encapsulamento ser estabelecido, o mecanismo das transformações químicas durante aquecimento é uma incógnita que precisa ser desvendada. São reportados textos que tratam da produção de material cerâmico com lodo galvânico de forma física, mecânica e tecnológica, porém ainda existem lacunas no que tange às transformações químicas, durante a elevação da temperatura. Ou seja, existem efeitos recorrentes com a elevação da temperatura não desvendados durante as transformações, em lodo galvânico com composições químicas diferentes, o qual é objetivo de estudo deste trabalho de tese.

A literatura científica relata ainda que, durante a incorporação do lodo galvânico em argilas, durante o encapsulamento de MPT, ocorrem transformações de fases peculiares nas matrizes cerâmicas com o tratamento térmico (BRASIL; SANTANA, 2018; GARGORI et al., 2018). Esse fenômeno depende da quantidade e dos constituintes de lodo galvânico incorporado, temperatura e tempo do tratamento térmico.

Portanto, descrever esse fenômeno em associação a mudanças de cores, propriedades ópticas, mudanças nas redes cristalinas, mudanças de estado de oxidação entre outras, é importante para esclarecer mudanças nas propriedades físicas e químicas após a incorporação. Essas transformações relativas ao tratamento térmico do lodo galvânico estão ligadas ao tipo de MPT contido, assim:

- Para lodos galvânicos ricos em Cr e Ni, observa-se a formação do espinélio de nicromita (NiCr_2O_4). Há também relatos na literatura de formação de estruturas do tipo $(\text{Ni, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ (HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011);
- Para lodo galvânico rico em Fe e Ni, há formação do espinélio de trevorita (FeNi_2O_4) (HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011);
- Como o Fe está presente em todos os resíduos de lodo galvânico, observa-se a formação de hematitas isomorficamente substituídas por diferentes elementos químicos. Por exemplo, para lodos galvânicos ricos em Cr, há formação de hematita substituída, do tipo $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ (DU et al., 2017);
- Para lodo galvânico com concentração considerável de Zn, observa-se espinélios com as seguintes estruturas: ZnFe_2O_4 e $\text{Zn}(\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{1,5})\text{O}_4$ (CHEN et al., 2021; YARAS et al., 2021), entre outras;
- É comum também observar a formação de espinélios do tipo $\text{Ni}(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ quando o lodo galvânico é rico em Ni, Fe e Cr (CARNEIRO et al., 2018a).

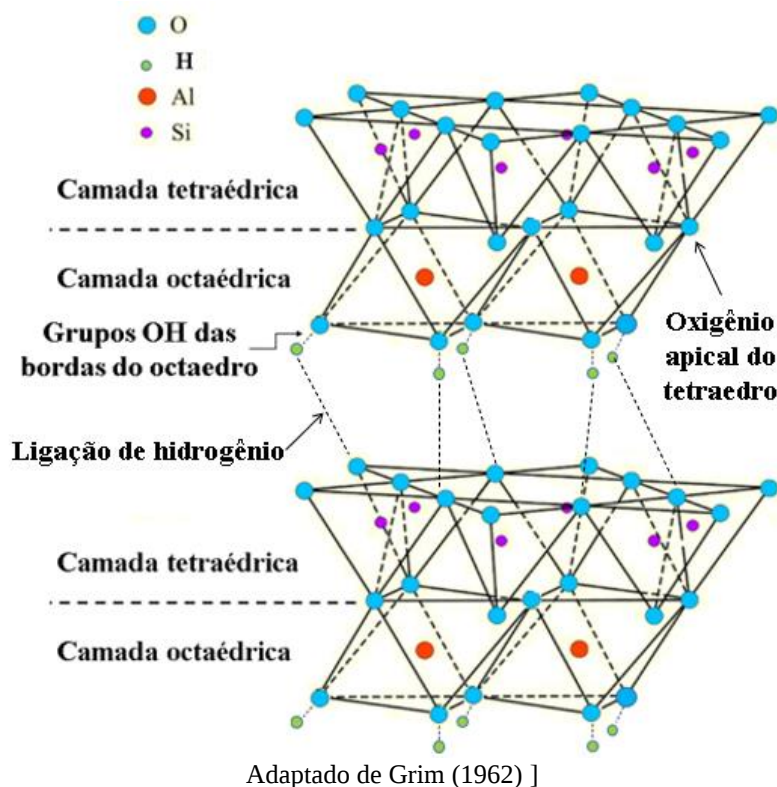
Esses espinélios podem ser divididos conforme a fórmula geral, CrM_2O_4 , para $\text{M} = \text{Ni}$, Cu , Fe e Zn (BRASIL; SANTANA, 2018).

No entanto, para a preparação de MCs, há registros apenas de argilas naturais com lodo galvânico e não o efeito da mistura dessas argilas. Assim, neste trabalho, realizou-se estudo sobre a influência de argilominerais presentes em caulim de terra firme e argila do polo ceramista da região de Manaus na formação de espinélios com o encapsulamento de MPT de lodo galvânico do polo Industrial de Manaus, através de técnicas analíticas aplicadas durante a preparação de MCs e suas propriedades físicas e mecânicas. Outrossim, foi realizada ACV comparativa com os MCs, no tocante à produção, para se verificar relações com o meio ambiente e indicadores de impactos ambientais.

2.3.1 Caulinitas em materiais cerâmicos

Caulinita é um argilomineral em que a composição mineralógica é característica de minerais do tipo caulim. Tem várias aplicações em áreas, como indústria de cerâmica, fabricação de papel, nanocompósitos de argila organofílica, em remediação de poluentes e em materiais de armazenamento de energia térmica (MOYA et al., 2024; CHENG et al., 2024). Sua estrutura esquematicamente é representada na Figura 7 e consiste em um arranjo de folhas de silicatos do tipo $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ distribuídas em tetraedros e octaedros. Os tetraedros são formados por grupos silicatos tipo SiO_4 ligados à borda de octaedros de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ (CORA; DÓDONY; PEKKER, 2014). Cada folha octaédrica está conectada ao oxigênio apical do tetraedro sendo que grupos O-H externos estão ligados ao alumínio central, que forma a estrutura conjunta tetraédrica-octaédrica (T-O), destacando-se os grupos O-H dos octaedros ligados ao oxigênio apical dos anéis hexagonais (ZHANG et al., 2021). Dessa forma, tetraedros e octaedros estão ligados entre si por átomos de oxigênio (LEI; TERTRE; PETIT, 2015).

Figura 7. Estrutura da caulinita com folhas de tetraedros e octaedros.



Uma característica importante da caulinita (Kao) é a sua transformação em função da temperatura. Assim, a Kao se transforma em metacaulinita (em temperaturas entre 500 °C e 750 °C), depois em mulita (~950 °C) e, finalmente, cristobalita (~1200 °C). Defeitos nas estruturas cristalinas podem ser causados por substituições isomórficas ou por perda de cristalinidade devido ao intemperismo (PERCIVAL; DUNCAN; FOSTER, 1974; KHALIFA et al., 2020). A modificação da estrutura cristalina altera a temperatura de formação de metacaulinita (HE et al., 2005; JOS et al., 2022). Por outro lado, sob o ponto de vista comercial, devido à presença de impurezas, como ferro, observa-se perda de qualidade óptica, com o aumento da opacidade e diminuição da resistência mecânica (PRANDEL et al., 2017). Dessa forma, a caulinita com impureza de ferro tende a escurecer durante o tratamento térmico com redução da refratariedade e dificulta a produção de MCs (JIGE et al., 2018). Geralmente, esse problema é resolvido com lavagem ácida (BHATTACHARYYA; BEHERA, 2017). Logo, a preparação de MCs com Kao impura com ferro eleva o custo de produção.

Quando tratada termicamente a 1000 °C ocorre um rearranjo da sua estrutura cristalina da caulinita. Aliado a esse fenômeno, também ocorre difusão de íons

formados durante o tratamento térmico (MARTIŠIUS; GIRAITIS, 2006) e nucleação precoce das substâncias misturadas à caulinita quando transformada em mulita (LECOMTE; BONNET; BLANCHART, 2007). Além disso, é reportada a formação de alumínio pentaedro na caulinita durante a desidroxilação proveniente da interação de Al-tetraédricos com oxigênios das folhas tetraédricas, pelo tratamento (SANZ et al., 1988; GARG; SKIBSTED, 2019). Observa-se a formação de precursores de mulita (metacaulinita, espinélios etc.) com teores elevados de alumínio. Isso ocorre até 1000 °C, quando ocorre uma neoformação de octaedros e tetraedros de alumínio e, assim forma-se a mulita (WAN; RAO; SONG, 2017). No caso de caulinitas impuras, mal cristalizadas, e destruídas por moagem, as temperaturas de transformação são alteradas, até a formação da mulita (SÁNCHEZ-SOTO et al., 1997; JOS et al., 2022). Por isso, é importante entender o mecanismo das reações químicas que ocorre durante o tratamento térmico da caulinita combinados com outras matérias.

Em consideração a isso, é possível incorporar substâncias à caulinita com aplicações diferentes. Existem diversos tipos de incorporação de substâncias em caulinitas e seus efeitos com propriedades tecnológicas. É importante destacar que as incorporações ocorreram intra ou extralamelaramente, com indicação de possibilidades de uso de caulinitas nas mais variadas funções. Por exemplo, caulinitas foram tratadas termicamente com ganhos nas propriedades mecânicas e físicas, transformando-as em subprodutos para várias aplicações tecnológicas (MARTÍNEZ-MARTÍNEZ et al., 2024). A caulinita também foi utilizada como biomaterial para incorporações de drogas, com controle de dosagens em organismos vivos (SILVA et al., 2020). Caulinitas foram maceradas à fragmentos mínimos e misturadas com outras matérias primas com fins de aumento da superfície de contato e melhor reatividade (SCRIVENER et al., 2018; SHARMA et al., 2021).

Ativações mecanoquímicas com formação de compósitos envolvendo caulinitas é outro processo de interesse técnico-científico, pois essas ativações aumentam a reatividade das substâncias, com baixo custo de energia e grande compatibilidade ambiental (TOLE; HABERMEHL-CWIRZEN; CWIRZEN, 2019). Nesses casos, caulinitas serviram para incorporação de lodo galvânico para produção de pigmentos inorgânicos sem TiO₂ (BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022). Em outros casos, caulinitas foram utilizadas como fertilizantes (AL-RAWAJFEH; ALSHAMAILEH; ALRBAIHAT, 2019). Há também casos em que caulinitas são

utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas de concreto, como resistência à compressão e resistência à flexão e propriedades físicas como refletância, rugosidade e brilho (SIDDIQUE; KLAUS, 2009; GASHTI et al., 2013). Por fim, caulinitas são também uma incorporadora de níquel em catalisadores e formação de heteroestruturas (AYODELE; ABDULLAH, 2019; CAO; WANG; CHENG, 2021). Essas ativações são realizadas com moagem em moinho rotativo ou outros moinhos com formações de novos materiais, tratamento de resíduos, preparação de minerais, agricultura, metalurgia, construção civil, farmácia e indústrias de carvão (TAKACS, 2000; BALÁŽ et al., 2013).

No tocante ao tratamento de resíduos e formações de novos materiais, durante as incorporações de substâncias em matrizes cerâmicas com tratamento térmico, a caulinita, em conjunto com outras substâncias, representa um campo de pesquisa promissor para a formação de novos materiais. Por exemplo, o ferro na maghemita/magnetita depende do ambiente e do seu potencial redox, que induz a sorção do íon num sólido, formando minerais secundários com transferência de elétrons e condução ou dissolução durante o tratamento térmico (GORSKI; SCHERER, 2011).

O comportamento térmico da caulinita é amplamente reportado, porém, quando acrescida a outros materiais, ocorrem formações de fases cristalográficas que foram pouco estudadas. Na caulinita pura, ocorre transformação endotérmica, com perda de hidroxila das bordas na forma de água, em temperaturas de aproximadamente 100 °C. Em temperaturas de aproximadamente 535 °C ocorre perda de água lamelar ou desidroxilação, com formação de metacaulinita. Com o aumento do aquecimento, a estrutura recristaliza-se em aproximadamente 980 °C, liberando energia e formando espinélios de alumínio, SiO₂ e cristais de pré-mulita, com maior difusão de massa e maior densificação. Finalmente, a aproximadamente 1200 °C, se inicia a formação da cristobalita, concluindo a etapa de transformação (CHAKRABORTY, 2014; REINOSA et al., 2019).

Porém, o mecanismo de transformação da caulinita com outros materiais não é tão simples de compreender. Sabemos que, na caulinita natural, as desidroxilações ocorrem por dois processos: (i) perda de água lamelar nas bordas e (ii) perda de água estrutural (estrutura interna), sendo que na primeira etapa existe modificação, com a saída de grupos O-H ligados por pontes de hidrogênios das camadas octaédricas Al (O, OH) e, na segunda etapa, a temperatura não causa muito efeito nos grupos O-H das

folhas de tetraedros de SiO_4 , devido à estabilidade (SPERINCK et al., 2011). Com a perda de água nas folhas octaédrica, ocorre a desidroxilação da caulinita em até 87%, mantendo grupos SiO_4 com ordenação e, por isso, a razão do fenômeno ocorrer no intervalo entre 475 e 583 °C (RIMSZA; JONES; CRISCENTI, 2017). Mas, o conjunto de transformações da caulinita com lodo galvânico durante o tratamento térmico, não está estabelecido devido infinidades de componentes químicos.

O rearranjo dos componentes presentes na caulinita após todos os intervalos de temperatura ocorre em temperaturas inferiores a 1000 °C, resultando na formação de uma mistura de componentes minerais, chamados de pré-mulita com transformações na forma de mulita tetragonal (700 °C) e mulita ortorrômbica (800 °C) (CHENG et al., 2019, REINOSA et al., 2019). Além disso, observam-se os seguintes fenômenos: i) transformações e cinéticas de outras fases cristalinas; ii) nucleação na formação da mulita; iii) influência das diferentes impurezas existentes; iv) evolução das microestruturas; v) crescimento anisotrópico (XU et al., 2015).

Portanto, nota-se que o mecanismo de transformação da caulinita produz novos sistemas cristalinos, com alteração da estrutura esperada de uma nova matriz cerâmica e esse fenômeno necessita de esclarecimento.

2.3.2 Argilas usadas em materiais cerâmicos

As argilas utilizadas em formulações de massas nas indústrias cerâmicas encontram-se, geralmente, misturadas com outros minerais, como carbonatos, feldspatos e óxido de ferro ou de alumínio, ou com matéria orgânica, entre outros componentes que influenciam diretamente a sinterização (BARRETO; DA COSTA, 2018; ZACCARON et al., 2020; NEGRÃO; PÖLLMANN; DA COSTA, 2021).

Assim, a composição da argila varia conforme a extração geográfica, que condiciona as suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas, com consequência direta nos efeitos durante o processo de aquecimento (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2017). A ocorrência de quartzo contribui para evitar a contração do material cerâmico e o aparecimento de trincas, durante o tratamento térmico entre 1000 °C e 1100 °C (PINHEIRO; HOLANDA, 2009). Aliado a isso, o quartzo também reduz a plasticidade: a gibbsita favorece a refratariedade e a transformação da goethita em hematita, a partir de 330 °C contribui para a tonalidade avermelhada dos MCs (BARRETO; COSTA, 2018b).

Quando argilas usadas em cerâmicas são tratadas termicamente, observam-se transformações de fases, cujo resultado é a formação de quartzo e haloisita tubular. Segundo Silva et al. (2019). O quartzo é geralmente proveniente da argila. A haloisita é proveniente da caulinita.

Outros autores descreveram que durante o tratamento térmico das argilas usadas em cerâmicas, além da formação de hematita, ocorre também a formação da mulita e o surgimento de quartzo e anatásio, em duas temperaturas: 1000 °C e 1200 °C (BARRETO; COSTA, 2018b). Além disso, alguns autores reportaram que calcita e dolomita se decompõem em temperaturas de 650 °C, para produzir CO₂ (NEGRÃO; PÖLLMANN; DA COSTA, 2021).

A preparação de MCs a partir da argila está diretamente ligada à sua composição mineralógica. Fato que tem influência direta na relação custo/benefício, devido os processos usados atualmente terem alto custo (NEGRÃO; PÖLLMANN; CORTINHAS ALVES, 2021). Em contrapartida, a adição de alumina ou outras substâncias faz com que essas argilas sejam potencialmente viáveis para o desenvolvimento de incorporações em MCs (BARRETO; COSTA, 2018b).

Dessa forma, há pouca aplicação envolvendo a incorporação especificamente de matérias primas na preparação de MCs, principalmente para formação de compósitos. Contribuindo para isso, foram encontrados apenas alguns relatos na literatura sobre a aplicação dessas argilas do polo caramelo da região de Manaus na produção de materiais, além do que é aplicado. Por exemplo:

- Argilas vermelhas + ligantes sulfoaluminato de cálcio (CSA) para melhorar as propriedades de cimentos Portland comuns (OPC), principalmente, para evitar a carbonatação (NEGRÃO; PÖLLMANN; COSTA, 2021);
- Uso de argilas vermelhas na síntese de geopolímeros em cerâmicas com redução de CO₂, contribuindo na redução de emissão de gases do efeito estufa (BARRETO; DA COSTA, 2021);
- Associação de argilas vermelhas com argilas ilíticas e gibbsíticas para obter cerâmicas com propriedades físicas, químicas e mecânicas adequadas (BARRETO; COSTA, 2018a) e entre outras.

Esse arcabouço de informações motiva investigar o desenvolvimento de MCs utilizando lodo galvânico do Polo Industrial de Manaus (LG), caulim de terra firme (Kao) e argilas do Polo cerâmico de região de Manaus (BTC) com possibilidade de

imobilizar MPT, com aumento, dessa forma, da proporção de alumina no compósito formado, e melhora das propriedades mecânicas.

2.4 Efeito da incorporação do lodo galvânico nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais cerâmicos

A adição dos resíduos galvânicos altera as propriedades físicas e mecânicas dos MCs. Referências científicas mostram que adição de lodo galvânico misturado em dadas proporções nas argilas pode alterar as propriedades físicas e mecânicas dos MCs (Tabela 6). Há uma relação entre a prensagem dos corpos de prova, temperatura do tratamento térmico, taxa de aquecimento, além das proporções das misturas em termos da quantidade de argila e resíduo.

Tabela 6. Efeitos da adição de lodo galvânico nas propriedades mecânicas de MCs

Proporção do lodo galvânico misturado em argilas (% em Massa)	Efeitos	Referência
1, 5 e 10	Existência de uma relação direta entre tratamento térmico e resistência à flexão.	Bocanegra; Mora; González, (2017)
2,5 + 2 % em massa de ácido bórico	Adição de ácido bórico que melhorou a vitrificação e aumentou a resistência à compressão.	Murgul (2021)
3-10% + 5-10 % em massa de resíduo de vidro	Aumento da resistência à flexão e aumento da retração linear com a elevação da temperatura de 700°C a 1000°C.	Mymrin et al. (2022)
1-5	Redução da retração linear, redução da densidade aparente, aumento da resistência à compressão comparada a tijolos de controle.	Pérez-Villarejo et al. (2015)

Fonte: O autor

Cada variável causa um efeito diferente no processo de produção e nas propriedades físicas e mecânicas dos MCs. Por exemplo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre aumento da resistência à compressão (LIN; WU; HO, 2006). Com relação à proporção da mistura lodo galvânico e argila, Karlovic et al. (2008) encontraram que o aumento da proporção de lodo galvânico e o aumento da

temperatura do tratamento térmico, diminui a resistência à compressão do MC. Outro parâmetro importante na produção de MCs é a prensagem dos corpos de prova. Por exemplo, quanto maior a pressão, maior será a resistência à compressão que, por sua vez, depende também do tempo de queima (WANG et al., 2002). Com relação ao tempo de queima, os fundentes presentes no lodo galvânico, alteram o tempo de sinterização e isso pode contribuir para a formação de um produto economicamente viável, do ponto de vista do uso de energia.

Autores mostraram que resíduos com até 10% de lodo galvânico, mudam propriedades mecânicas e físicas, como absorção de água, densidade aparente, resistência à compressão e à flexão, que podem favorecer a produção de MCs (REHMAN; AHMAD; RASHID, 2020).

2.5 Avaliação de ciclo de vida de materiais cerâmicos

Os MCs são muito utilizados e produzidos pela indústria da construção civil e por esse motivo fazem parte da economia mundial. O principal insumo para produção são argilas e devido à exploração realizada durante anos os impactos ambientais causados passaram a ser uma preocupação. Dessa forma, a produção de MCs exige avaliações dos impactos ambientais que utilizem ferramentas que oportunizem resultados confiáveis. A ACV é uma ferramenta relevante e pode apontar resultados promissores dos impactos causados na produção de MCs (GOMES; SALGADO; HOTZA, 2012). A ACV é mundialmente utilizada para considerar o ciclo de vida de todo o processo de formação do produto ou serviço e identificar áreas de melhoria com fins de reduzir dependências de recursos naturais, minimizar os impactos, manter a viabilidade e competitividade industrial (DE BENEDETTO; KLEMEŠ, 2009; XU et al., 2019; GRUBERT, 2021).

Uma ACV deverá ter diferentes unidades de processos para mapear fluxos de materiais e energia (ASDRUBALI; BALDASSARRI; FTHENAKIS, 2013). Uma ACV completa envolve o acompanhamento dos processos e etapas do desenvolvimento do produto até a disposição final (JACQUEMIN; PONTALIER; SABLAYROLLES, 2012). Oportunamente, há registros de trabalhos realizados sobre MCs com uso da ACV para avaliar os impactos da produção. O Quadro 2 apresenta algumas referências com aplicações da ACV.

Quadro 2. Aplicações da ACV em materiais cerâmicos.

Referências	Aplicações reportadas
Ros-dosdá et al. (2018)	Comparação do consumo de gás natural versus consumo de energia elétrica na destruição da camada de ozônio.
Mezquita et al. (2017)	Comparação técnica e ambiental para quantificar a energia e água na fabricação de telhas na produção via seca e úmida.
Almeida et al. (2016)	Estudo dos impactos ambientais durante a coleta, beneficiamento, fabricação, aplicação e destino final de telhas.
Han et al. (2015)]	Avaliação do ciclo de vida de painéis cerâmicos comparados com painéis de mármore, vidro e chapa de alumínio.
Lo Giudice et al. (2017)	Impacto ambiental de placas cerâmicas ornamentais desde a produção até o descarte a fim de avaliar o uso de energia no tratamento térmico.
Souza et al. (2016)	Mudanças climáticas e esgotamento de recursos naturais em concreto armado, tijolos cerâmicos, tijolos de cimento e paredes de concreto armado.
Ye et al. (2018)	Quantificação dos impactos ambientais na produção de telhas cerâmicas.
Huang; Luo; Xia, (2013)	Propor medidas econômicas de recursos naturais e redução de emissões quando da produção de telhas cerâmicas.
Ciacco; Rocha; Coutinho, (2017)	Quantificação do consumo de energia na produção de materiais cerâmicos com destaque para o processo de queima e sinterização.

Fonte: O autor

Existem diversos softwares capazes de realizar uma ACV. Um dos mais usados é o Open Source Software OpenLCA cuja base de dados é o Ecoinvent. O OpenLCA possui uma estrutura modular rápida, confiável e de alto desempenho para avaliação de sustentabilidade e modelagem de ciclo de vida para modelos sofisticados e simples, em uma linguagem de programação padrão, usando apenas software de código aberto disponível. Dessa forma, a ideia é ter avaliações do ciclo de vida com abordagens relacionadas a campos de aplicação diferentes na ciência, educação, formação e revisão por pares (NIELSEN et al., 2003).

Por outro lado, o Ecoinvent é um banco de dados global abrangente, que fornece dados de inventário de ciclo de vida para a realização de estudos de ACV. O software contém informações sobre as entradas, saídas e impactos ambientais, associados a vários processos e atividades em diferentes indústrias. A base de dados Ecoinvent é amplamente utilizada por investigadores, empresas e decisões políticas para avaliar o desempenho ambiental de produtos e sistemas. A abordagem é padronizada e transparente à ACV, fornecendo dados consistentes e atualizados sobre os fluxos de energia e materiais, emissões e consumo de recursos associados a diferentes atividades. Além disso, o Ecoinvent abrange uma ampla gama de setores, incluindo agricultura, produção de energia, manufatura, transporte, gestão de resíduos e muito mais. A base de

dados permite aos usuários ter informações confiáveis e relevantes para a realização de estudos abrangentes de ACV e para a tomada de decisões informadas relativamente à sustentabilidade ambiental (MEYER; RUIZ; HAAG, 2013). O OpenLCA e o Ecoinvent são duas ferramentas bastante utilizadas nas avaliações de ciclo de vida de MCs. O Quadro 3 mostra algumas aplicações do software OpenLCA associado ao Ecoinvent.

Quadro 3. Aplicações da ACV com Ecoinvent em pesquisas de materiais

Tipos de aplicações	Referências
Avaliação dos impactos ambientais de dois tipos de conjuntos habitacionais.	Morales et al. (2019)
Estudos de sistemas construtivos de habitação com impactos ambientais embutidos nos materiais de construção.	Domênico et al. (2021)
Identificação da linha de base de aquecimento global para quantificar Emissões de Carbono Integral de edifícios.	Izaola; Akizu-Gardoki; Oregi (2023)
Avaliação técnica, ambiental e economicamente o uso de lodo de granito na produção de material cerâmico.	Surra et al. (2023)
Estudo da sustentabilidade ambiental na vitrificação por plasma para estabilização de cinzas volantes.	Pei et al. (2020)
Comparação das frações grossas e finas e pó de resíduos de construção e demolição aplicados como materiais de construção na forma de argamassas, concretos, materiais reforçados com fibras e unidades como blocos maciços, blocos perfurados.	Robayo-Salazar; Valencia-Saavedra; Guitiérrez (2022)

Fonte: O autor

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Amostragem de lodo galvânico, caulim de terra firme e argila do polo ceramista.

3.1.1 Lodo galvânico

Aproximadamente 5 kg de lodo galvânico (LG) foram obtidos de uma empresa localizada no polo industrial de Manaus, Amazonas. Antes do transporte, foi realizada a amostragem representativa, de acordo com a NBR 1007 (ABNT, 2004), que consiste em coletar parte do resíduo em vasilhame adequado para locomoção, com as mesmas características e propriedades da massa total do resíduo. Uma amostra de LG bruto e seco e uma estação de tratamento que produz LG são mostradas na Figura 8.

Figura 8. Amostra bruta de lodo galvânico e estação de tratamento de LG.



Fonte: Lodo galvânico bruto (o autor); Estação de tratamento (<https://allonda.com/blog/gestao-de-residuo/desidratacao-e-secagem-do-lodo-o-que-sao-e-qual-a-importancia/>)

Dessa forma, a amostra LG foi exposta ao ar por uma semana – por ser uma substância higroscópica - e pulverizada em almofariz com o auxílio de um pistilo e, em seguida, levada para estufa 7 Lab modelo Bio SEAi 110L com temperatura de 105°C por 24 horas para perda de umidade. Em estudo anteriormente realizado, o mesmo método foi sugerido por Brasil; Silva; Santana (2022) quando do tratamento de lodo galvânico para produção de pigmentos inorgânicos.

3.1.2 Descrição das argilas estudadas

As amostras das argilas deste estudo têm duas fontes. A primeira é formada por processos geológicos e a segunda caracteriza-se pelo transporte de sedimentos que vêm dos Andes, principalmente, pelos rios barrentos. As argilas ao longo dos rios barrentos são do tipo em formação, expansivas, com alta capacidade de troca catiônica, que contrastam fortemente com o caulim comum que ocorre na maioria dos latossolos de terra firme com baixa capacidade de troca catiônica.

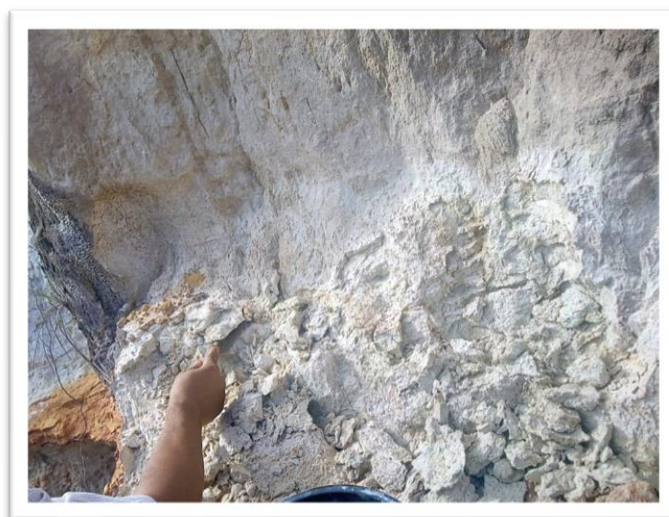
3.1.2.1 Caulim de terra firme

Solos de terra firme da Amazônia são considerados intemperados. Têm frações de argilas do grupo da caulinita, concreções argilosas e ferruginosas e matéria orgânica (COUCEIRO; SANTANA, 1999). Os constituintes principais do caulim são caulinita, quartzo e minerais acessórios, como anatásio, gibbsita entre outros. As caulinitas, por natureza, não têm estruturas cristalinas homogêneas; comumente, ocorrem defeitos

estruturais como falhas de empilhamento reportadas (ISHIDA et al., 2018). Encontram-se, comumente, caulins nos solos de toda a Amazônia sendo formado por até 18% da mistura de um sistema Ferralsol (rico em argila amarela) e Podzol (localizado em florestas com solos úmidos). Além disso, há ocorrências de latossolos que têm materiais caulíníticos e estão espalhados por toda a região (MONTES et al., 2011). Uma grande proporção desses solos é observada em parte no alto Rio Negro onde o caulim se localiza abaixo das rochas sedimentares, nas proximidades de Manaus. O caulim é encontrado também em rochas cristalinas na Guiana Francesa (CHAUVEL; LUCAS; BOULET, 1987; MONTES et al., 2011).

Cerca de 20 kg de caulim (Kao) foram coletados numa região de latossolos amarelos na estrada BR 174, KM 40 (3° 7' 24,204" S 59° 57' 42,336" W), que liga a capital Manaus à cidade de Presidente Figueiredo, no estado do Amazonas (Figura 9). A amostra foi coletada de uma profundidade de 40 cm, a partir do todo do perfil, com auxílio de balde e pá tipo jardineiro. A amostra coletada foi conduzida até o laboratório, submetida a secagem e peneirada em 325 *mesh* adicionando-se água, para separar resíduos e obter uma amostra com menor impureza.

Figura 9. Caulim coletado na estrada BR 174, KM 40 que liga a capital Manaus a Presidente Figueiredo (AM).



Fonte: O autor

3.1.2.2 Argila do polo ceramista

As amostras de argila para a produção de materiais cerâmicos do Polo Ceramista da região Metropolitana de Manaus foram coletadas nos municípios de Manacapuru e Iranduba, da região de Várzea, durante o período da seca e são geralmente extraídas na profundidade de três metros. As argilas da várzea apresentam elevada liquidez, entre de 90 a 98% (por situar-se em locais muito úmidos), e plasticidade variando de 35 a 44%. Os principais argilominerais que compõem as amostras são: caulinita, quartzo e ilita (MORENO et al., 2010). As formas de exploração comercial das argilas são consideradas rústicas. Não se controla, por exemplo, a umidade do material. Dois tipos de argilas são utilizados no processo rústico de produção local de MCs, como tijolos e telhas, com 50% de argilas vermelhas de sedimentos, com alto teor de areia e silte. Parte da argila é do tipo mosqueada de solo (CAMPELO et al., 2007).

As argilas mosqueadas são encontradas em depósitos de solos vermelhos ou amarelos e silte argilosos, com teores de sílica e alumina elevados (RIKER et al., 2008; NEGRÃO; DA COSTA; PÖLLMANN, 2018). A composição mineralógica é geralmente formada por gibbsita, hematita, goethita, caulinita e anatásio, sendo a caulinita a principal fase nos horizontes argilosos (NEGRÃO; DA COSTA; PÖLLMANN, 2018; BARRETO; DA COSTA, 2018). Essas argilas da Amazônia têm geralmente as seguintes composições químico-mineralógicas: caulinita (55,9 a 75,3%), goethita (13,8 a 17%) - com teores de alumínio de 31,5 a 33,6 mol/% - gibbsita (1,3 a 20,7%), hematita (3,7%), anatásio (2,4 a 2,9%) e quartzo (1%) (NEGRÃO; DA COSTA; PÖLLMANN, 2018)

Diante disso, cerca de 15 kg da argila do Polo Ceramista, e aqui denominada BTC, foram cedidos por uma empresa produtora de tijolos e telhas cerâmicas, localizada no km 28 da rodovia Manoel Urbano, no município de Iranduba, região metropolitana de Manaus, Amazonas. Essa amostra de argila foi transportada em vasilhame de plástico tipo balde, de aproximadamente 14 litros. A argila BTC (Figura 10) tem aparência de exposição ao intemperismo e lixiviação de seus constituintes relacionados a depósitos aluvionares, conforme descrito por Riker et al. (2008).

Figura 10. Argila do Polo ceramista coletada.



Fonte: O autor

3.2 Preparações dos componentes precursores

A amostra seca de LG foi triturada em moinho de bola marca Quimis, modelo Q298-2, a 150 rpm, por 3 h, e peneirada em 325 *mesh*. As amostras de Kao e BTC também foram secas à temperatura ambiente, por uma semana, trituradas em almofariz e pistilo e peneiradas em 325 *mesh* (cf. BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022). Após esses procedimentos, as amostras de Kao, LG, BTC foram caracterizadas usando-se técnicas analíticas como Espectrofotometria por Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises térmicas do tipo: Termogravimetria (TG), derivada da Termogravimetria (DTG) e Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC). Aliado a essas técnicas foi realizado a perda ao fogo. Uma amostra da mistura de LG, Kao, e BTC na proporção de 1:1:8 foi preparada, para a produção de corpos de prova; parte dessa mistura, sem prensagem, foi submetida às técnicas analíticas como DRX, TG/DTG/DSC para se verificar as fases cristalinas existentes e o comportamento térmico. A Tabela 7 mostra cada matéria prima durante o seu preparo.

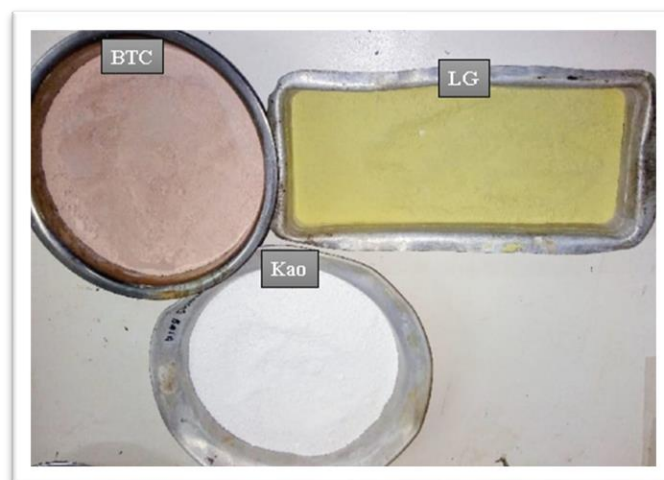
Tabela 7. Características no preparo das amostras LG Kao e BTC.

AMOSTRAS	IMAGENS DE PREPARO
LG	
Kao	
BTC	

FONTE: O autor

Os procedimentos de preparação seguiram a NBR 7181 (ABNT, 2016), que consistem em homogeneizar as partículas, por tamanho, eliminando-se as maiores, que poderiam induzir a formação de grânulos indesejáveis na massa do material. A Figura 11 mostra as amostras de BTC, LG e Kao, após o preparo e prontas para produzir os corpos de provas.

Figura 11. Amostras preparadas para produção de corpos de prova.

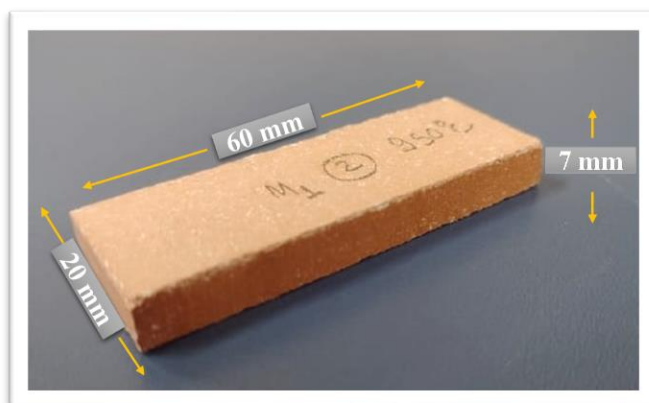


Fonte: O autor

3.3 Moldagem dos corpos de prova

Conforme sugerido por Carneiro et al. (2018a), as proporções de resíduos não devem ser superiores a 10% na produção dos corpos de prova. Assim, as propriedades físicas, químicas e mecânicas estarão com a qualidade recomendada para a sinterização (LIU et al., 2017). A quantidade de massa escolhida neste trabalho teve como critério de inclusão números inteiros para um total de 80,0 g na mistura dos componentes precursores, com 8g de LG, 8g de Kao e 64g de BTC para a conformação. Inicialmente, 10 corpos de prova foram produzidos com a mistura na proporção de 1:1:8 de LG, Kao e BTC, respectivamente. Nota-se que a quantidade da amostra BTC é maior, pois serve de base para adicionar as outras proporções das amostras de Kao e LG (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017). As misturas nas devidas proporções tiveram as umidades ajustadas para 10%, com o objetivo de se obter plasticidade e ausência de defeitos, como trincas (Zhang et al., 2018). A amostra foi comprimida na forma semisseca, sob pressão de 42 MPa em moldes prismáticos, usando-se uma prensa hidráulica P30 ST 30 Ton, modelo BOVENAU, com válvula de sobrecarga, curso hidráulico de 130 mm e ajuste do fuso de 80 mm, para produzir dez corpos de prova prismáticos com dimensões $60 \times 20 \times 7 \text{ mm}^3$ (Figura 12). As dimensões dos corpos de prova foram medidas e secos em estufa 7 Lab modelo Bio SEAi 110L, à temperatura de 105 °C, durante 24 h, de acordo com a norma M – CIENTEC - 018 (1995), para retirada de água. Após esse procedimento, os corpos de prova foram novamente medidos, para verificar a retração da secagem.

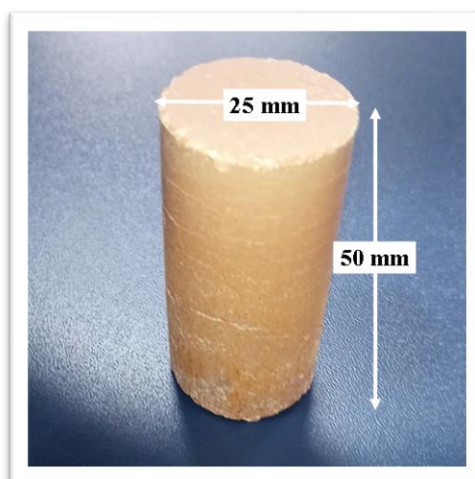
Figura 12. Paleta produzido com lodo galvânico incorporado



Fonte: O autor

Outros dez corpos de prova da mistura de LG, Kao, e BTC (1:1:8) foram conformados na forma cilíndrica com dimensões de 50 x 25 mm² (Figura 13), usando-se prensa hidráulica e pressão de 42 MPa (Zhang et al. (2018), para determinar a resistência à compressão. Após a moldagem, as dimensões dos corpos de prova cilíndricos foram medidas com o objetivo de verificar a contração e a perda de umidade. Seguindo os procedimentos de preparação, todos os corpos de prova cilíndricos também seguirão a a norma M – CIENTEC - 018 (1995).

Figura 13. Corpo de prova na forma cilíndrica.



Fonte: O autor

3.4 Batelada de experimentos com tratamento térmico

Todas as amostras de Kao, LG, BTC e corpos de prova secos, tanto prismáticos, quanto cilíndricos da mistura, foram calcinados a 950 °C e 1200 °C por 3 h, em mufla EDG modelo 3PS e foram nomeadas Kao950, Kao1200, LG950, LG1200, BTC950, BTC1200, para as três matérias-primas de partida.

Para as misturas na forma de corpos de prova prismáticos, as amostras foram nomeadas PC950 e PC1200; para os corpos de prova cilíndricos, CC950 e CC1200. As taxas de aquecimento foram, respectivamente, de 3°C/min, desde a temperatura ambiente, até 950 °C e 1200 °C e resfriadas por convecção natural, em forno, sem controle de atmosfera, seguindo o método descrito por Wiemes; Pawlowsky; Mymrin (2017) e Bocanegra; Mora; González (2019).

Algumas subamostras das amostras Kao950, Kao1200, LG950, LG1200, BTC950 e BTC1200, PC950 e PC1200 foram maceradas isoladamente, peneiradas em peneira 325 *mesh* e analisadas por técnicas analíticas, como FRX, DRX e por refinamento Rietveld, espectroscopia Mössbauer, FTIR, MEV e colorimetria, para se analisar o efeito do tratamento térmico.

3.5 Propriedades físicas e tecnológicas dos materiais cerâmicos

As amostras PC950 e PC1200 foram submetidas a medições de massa em balança com precisão $\pm 0,01$ g e medidas com um paquímetro (precisão, $\pm 0,1$ mm), para se verificar a retração linear entre as amostras brutas, de acordo com a norma M - CIENTEC 026 (1995). Os corpos de prova cilíndricos tratados termicamente a 950 °C e 1200 °C (CC950 e CC1200) foram caracterizados quanto à resistência e à compressão conforme a ASTM C1314-23 (2023), utilizando máquina de ensaios universal (Oswald Filizola, AME – 10 kN) com velocidade de acionamento de 0,5 mm/min. Os resultados de resistência à compressão foram obtidos para cada corpo de prova (CC950 e CC1200) e relacionados à carga máxima na superfície média das extremidades e expressos em MPa com incerteza de 0,1 MPa.

A absorção de água foi determinada submetendo-se às amostras a água fervente por 2 h. A porosidade aparente (A_p) é expressa em percentual segundo Hoppe Filho et al. (2021), conforme determinado pela Equação 1; a densidade aparente (g/cm^3) foi estipulada pelo método de Arquimedes, sendo a razão entre a massa seca da amostra tratada termicamente e seu volume. Todos os procedimentos seguiram a ASTM C373-

18 (2023). O objetivo foi comparar os resultados das propriedades físicas e mecânicas e determinar seu potencial para uso como tijolos de construção.

$$A_p = \frac{(M_s - M_d)}{(M_s - M_i)} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde;

M_s = Massa saturada;

M_d = Massa seca;

M_i = Massa imersa saturada.

3.6 Avaliação do ciclo vida

A avaliação do ciclo de vida quantifica os impactos ambientais de um produto ou serviço (ROMEIKO; LIN; HUANG, 2020). Para isso, neste estudo utilizou-se a metodologia aplicada no trabalho de Tyagi et al., (2022) e Moreno-González et al., (2023). A rigor, a ACV neste trabalho teve a finalidade de verificar a comparação sustentabilidade e valorizar o lodo galvânico em argilas como MCs, bem como avaliar a etapa de fabricação de acordo com a ISO 14040:2006, ISO 14044:2006 e o relatório de pesquisas de ciclo de vida (ISO 2006 e NBR 2006). Dessa forma, utilizou-se a base de dados Ecoinvent versão 3.3 e o software OpenLCA (versão 1.10.2), para se delinear os indicadores específicos de impactos ambientais, segundo o método ReCiPe 2016 Endpoint. Uma descrição detalhada do método pode ser encontrada em Huijbregts et al. (2017). No presente caso, o nível final foi escolhido porque leva em conta a saúde humana, a qualidade do ecossistema e a escassez de recursos. Também fornece melhores informações ambientalmente relevantes, conforme afirmado por Hauschild and Huijbregts (2015). O método ReCiPe 2016 foi apresentado pela primeira vez por Goedkoop et al. (2009) e foi escolhido para este estudo, porque fornece indicadores de referência harmonizados que são representativos em escala global no nível do Endpoint, que podem ser usados como referência para trabalhos futuros.

Para realizar a ACV comparativa considerou-se a produção de um tijolo de massa de 2,2kg para as amostras PC950 com os seguintes dados de entrada: resíduos químicos (MPT), caulinita, argila vermelha e calor, com a massa dos principais componentes da amostra de 0,22kg, 0,22kg e 1,76kg, respectivamente, e a energia, com

cerca de 1,804MJ. Esses dados de entrada foram mantidos para a amostra PC1200, exceto a quantidade de energia, que foi de 2,279 MJ. Os dados de entrada referentes ao bloco de concreto leve foram de 9,9 kg de massa e energia de 2,754 MJ, pois este material contém cimento em sua composição, obtido a partir do clínquer, cuja formação ocorre entre 1350 °C a 1450 °C(GONÇALVES et al., 2024).

Como indicadores de referência foram usados: formação de partículas finas; aquecimento global, ecossistemas de água doce; aquecimento global, saúde humana; aquecimento global, ecossistemas terrestres; toxicidade carcinogênica humana; toxicidade não cancerígena humana; radiação ionizante; escassez de recursos minerais; formação de ozônio, saúde humana; formação de ozônio, ecossistemas terrestres; destruição de ozônio estratosférico; acidificação terrestre e ecotoxicidade terrestre. Além disso, foi considerado tratamento térmico a 950°C e 1200°C com MCs de 2,2 kg. A ACV dos MCs foi comparada com blocos de concreto leve, um produto comercial, como referência, a fim de verificar a viabilidade de produção dos MCs com lodo galvânico e argilas e refletir a sustentabilidade de sua produção quando utilizados na fabricação de tijolos ou blocos estruturais. Este bloco de concreto leve foi escolhido devido a questões relacionadas à sustentabilidade, que vão desde a extração de matérias-primas naturais até o conforto térmico nas edificações (TO-ON; WICHAPA; KHANTHIRAT, 2023).

3.7 Métodos analíticos

3.7.1 Ensaios de perda ao fogo

Os ensaios de perda ao fogo foram realizados em mufla EDG modelo 3PS, com as amostras LG, Kao e BTC e com a razão de massas 1:1:8, para a mistura de LG:Kao:BTC, sem prensagem. Todas as amostras foram secas e tratadas termicamente a 950 °C e 1200 °C por 3 h respectivamente, de acordo com a norma M – CIENTEC - 018 (1995). Essa norma determina que as amostras sejam submetidas à pesagem antes do processo de tratamento térmico, em balança analítica ($\pm 0,0001$ g), após o tratamento térmico. Porém, antes da pesagem e do tratamento térmico, as amostras foram secas em uma estufa elétrica, modelo 7 Lab Bio SEAi 110L com a temperatura de 105 °C, por 24 h. Durante o tratamento térmico, seguiu-se até a temperatura de 950 °C, sob aquecimento constante, durante 3 horas. Da mesma forma, após determinação da perda de massa, o material foi novamente submetido a tratamento térmico à temperatura de

1200 °C, seguido por aquecimento constante por 3 h, totalizando 6 h. Ao final, desligou-se o forno e as amostras foram deixadas resfriadas à temperatura ambiente, por convecção natural em forno. Em ambos os casos, as amostras foram transferidas para um dessecador, para finalização do resfriamento e, subsequentemente, foi determinada a massa perdida, no processo.

3.7.2 Análises térmicas

O comportamento térmico das amostras individuais LG, Kao e BTC e da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8), sem compressão, foi avaliado com um analisador TGA/DSC (TA instrument, SDT Q600). As análises térmicas foram realizadas utilizando-se cadinho de α -alumina de 90 μ L, sem tampa, sob gás N₂, vazão de 30 mL/min, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, na faixa de temperatura de 10 °C/1000 °C, utilizando-se aproximadamente 10,0 mg de amostra.

3.7.3 Espectrometria por Fluorescência de raios X

A composição química elementar, foi determinada para as amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200, utilizando-se espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), com espectrômetro sequencial WDS (Malvern Panalytical, Axios), tubo de raios X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e potência máxima de 3,0 kW. As análises tiveram o objetivo de se verificar o efeito do tratamento térmico na composição química das amostras.

3.7.4 Difratometria de raios X

As fases cristalinas das amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200 e da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem e submetidas ao tratamento térmico foram identificadas por DRX, método do pó. Foi, então, utilizado um difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo 6000 LabX, D2 PHASER) com goniometria θ - θ , raio de 141,1 nm, ânodo de cobre, com característica de linha de emissão $K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$, a 8,047 keV e potência máxima de 300 W (30 kV $\times$ 10 mA), varredura de 10° a 80° (2 θ), com passos de 0,02° e contagem de 0,6 passo⁻¹. Todas as amostras foram trituradas e comprimidas em um tubo de ensaio de alumínio. O software de identificação de fases cristalinas (Malvern Panalytical, X'pert HighScore Plus, versão 3.0) foi utilizado para indexar os padrões.

Além disso, as fases cristalinas sugeridas pelo software foram comparadas com cartões de informações cristalográficas disponíveis no Crystallography Open Database, de domínio público e disponibilizado pelo Departamento de Química da Universidade de Cambridge. A quantificação das fases das amostras LG1200, Kao1200, BTC1200, PC1200 foram determinadas pelo método de Rietveld, com o programa Fullprof.

3.7.5 Espectroscopia de Mössbauer

As medidas Mössbauer das amostras de LG1200 e PC1200 à temperatura ambiente foram obtidas nas geometrias por transmissão e por conversão de elétrons (CEMS, *Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*), com um espectrômetro com fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ de atividade nominal de aproximadamente 50 mCi. A velocidade Doppler foi calibrada com uma folha de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) como absorvedor. Os valores de deslocamento isomérico são expressos em relação ao do $\alpha\text{-Fe}$.

3.7.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Com a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), se investigou as vibrações características das ligações químicas nas amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200. Foram realizadas medidas em pastilhas translúcidas, obtidas pela mistura de 1% das amostras a serem analisadas, bem trituradas, com 99% de KBr. Para esta finalidade, foi utilizado um aparelho Perkin-Elmer, modelo Spectrum 2000. As medidas foram realizadas na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , adotando-se 7 varreduras, de acordo com o recomendado por Souza; Santana (2014) e Silva; Lages; Santana (2017).

3.7.7 Análises colorimétricas - Parâmetros de cor L^* , a^* e b^*

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* do pó das amostras tratados termicamente a 950 °C e 1200 °C para LG950, LG1200, Kao950, Kao1200, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200 foram medidos de acordo com o método colorimétrico CIE- $L^*a^*b^*$ recomendado pela CIE (Commission Internationale de L'éclairage) em espectrofotômetro (Model Hunter Lab ColorQuest XE) com iluminação padrão C. L^* é o eixo de luminosidade [preto (0,0,0) $\rightarrow$ branco (1, 0, 0)], a^* é o verde (–) $\rightarrow$ eixo vermelho (+) e b^* é o eixo azul (–) $\rightarrow$ amarelo (+). A leitura das cores foi realizada com

o auxílio do software OnColor for Windows versão 5.4.7.9, assim como o croma (C), que representa o grau de pureza da cor de 0 (cinza) a 100 (cor pura) e o ângulo matiz que é expresso em graus e possui valores que variam de 0° a 360°. O ângulo matiz é definido como uma posição angular no espaço de cores cilíndrico. Para vermelho, o ângulo está entre 0° - 35°; para laranja, o ângulo está entre 35° - 70°; para amarelo, o ângulo está entre 70° - 105°; para azul, o ângulo está entre 195° e 285° e para violeta, o ângulo está entre 285° e 350° ((LUXOVÁ et al., 2014; MCGRATH; BECK; HILL, 2017). O croma (equação 2) e o ângulo matiz (equação 3) foram encontrados com as equações:

$$C = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2}$$

$$h = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Em que C = croma; h= ângulo matiz e a* e b* são os eixos de cores.

3.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície das amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200 trituradas manualmente em almofariz cerâmico e peneiradas em 325 *mesh*. As medidas foram realizadas em um microscópio eletrônico VEGA 3 TESCAN. As amostras foram depositadas em fita condutora, revestida em ouro e as imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 30,0 kV, corrente de 6,0 x10⁻¹¹A e 4,78 x10⁻⁷ torr de pressão, com modo de elétrons espalhados.

3.7.9 Teste de lixiviação

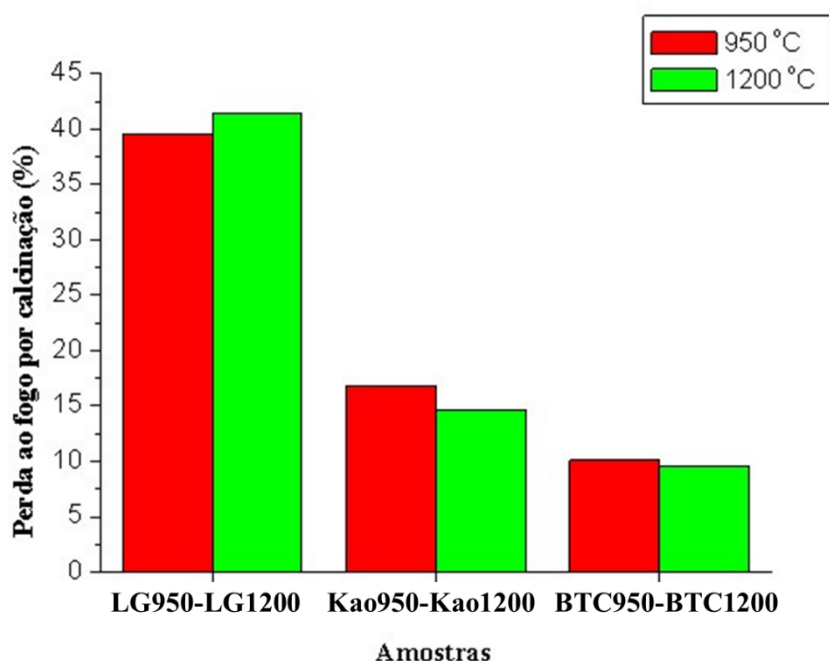
Os metais lixiviados foram determinados através da concentração tóxica e os procedimentos seguiram a norma ASTM D623-98 (1998). A amostra LG, LG950, LG1200, mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem ou tratamento térmico, PC950 e PC1200, foram misturadas individualmente com água deionizada, na proporção de 1:2, respectivamente; o pH foi ajustado para entre 4,50 e 5,00. Nas aproximadamente 18 h de extração, as amostras foram agitadas em mesa agitadora modelo ORBITAL TE – 1400, com rotação de 60 rpm. Os extratos de cada amostra foram filtrados através de milipelícula (0,45 µm) e as concentrações dos MPT foram determinadas por ICP-OES (iCE3000 SERIES, Thermo Scientific).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeitos do tratamento térmico na perda ao fogo

A Figura 14 mostra valores da perda ao fogo das amostras *in natura* de LG e tratadas termicamente LG950-LG1200, Kao *in natura* e tratadas termicamente Kao950-Kao1200 e finalmente BTC *in natura* e tratadas termicamente BTC950-BTC1200.

Figura 14. Percentagem de perda ao fogo.



Fonte: O autor

Os resultados de perda ao fogo via tratamento térmico nas temperaturas de 950 °C e 1200 °C mostraram a seguinte sequência de perda de massa: LG950-LG1200 (39,50% e 41,40%) >> Kao950-Kao1200 (16,80% e 14,74%) > BTC950-BTC1200 (10,10% e 9,60%), respectivamente. As perdas podem estar associadas à formação de gases, como enxofre e dióxido de carbono dissipados.

Para as amostras da mistura *in natura* e LG, Kao e BTC (1:1:8) sem prensagem, e calcinadas nas mesmas temperaturas de 950 °C e 1200 °C foram 12,77% e 12,75% respectivamente indicando basicamente a mesma perda de massa durante os ensaios de perda ao fogo. A neutralização do efluente galvânico para a produção de lodo galvânico implica perda de relativamente alta proporção da água de lavagem e de outros

componentes voláteis. Por isso, de acordo com a literatura, a perda fogo em lodos galvânicos varia de 20% a 42% em massa; o valor obtido neste trabalho é próximo da proporção reportada na literatura (PÉREZ-VILLAREJO et al., 2015; VLAD; ANGHEL, 2017; LI et al., 2017; WIEMES; PAWLOWSKY; MYMRIN, 2017; MYMRIN et al., 2020; VILARINHO et al., 2021), como aqui ocorreu para as amostras de LG950-LG1200.

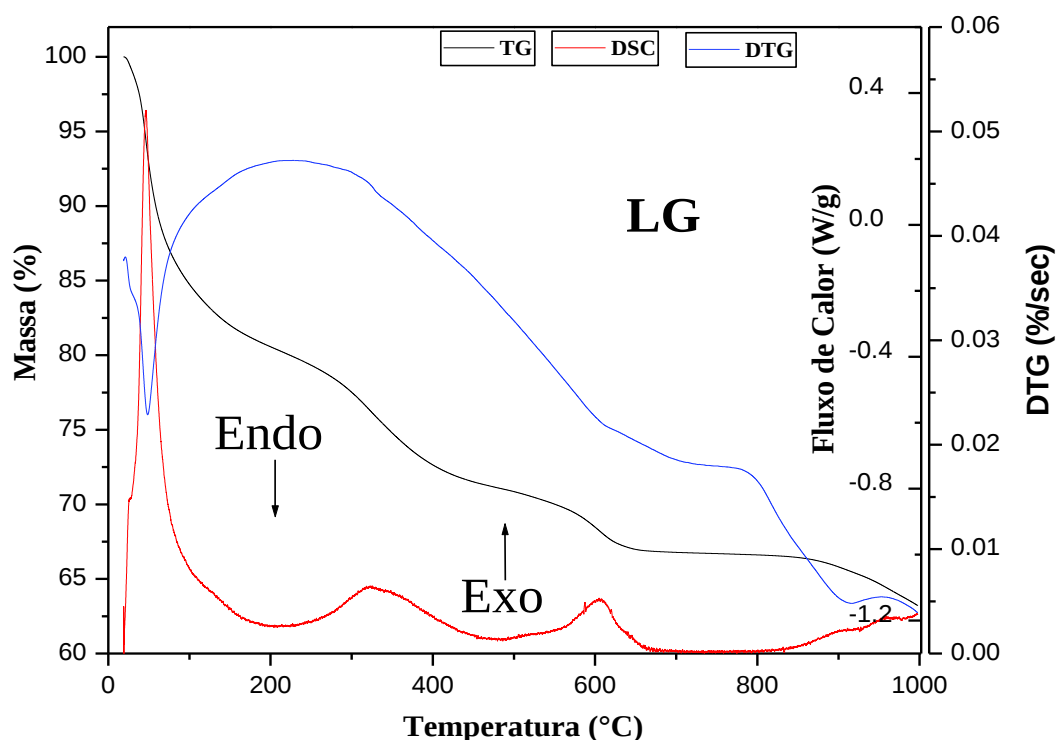
Em contrapartida, as perdas ao fogo para as amostras de Kao950-Kao1200 e BTC950-BTC1200 são relativamente baixas. De acordo com a literatura a perda ao fogo nessas argilas, varia entre 4% e 20% em massa e é baixa devido à menor quantidade de voláteis, como matéria orgânica e água (LIMA; ANGÉLICA; NEVES, 2018; BARRETO; DA COSTA, 2018b; COLOMBO et al., 2018; BARRETO; DA COSTA, 2018b; NEGRÃO; PÖLLMANN; DA COSTA, 2021; CAMPELO; CAMPOS; ARAGÃO, 2019; BARRETO; COSTA, 2021)

A perda ao fogo foi maior na amostra LG1200; nas argilas, a perda ao fogo foi maior para as argilas tratadas a 950 °C (Kao950 e BTC950). Essa diferença de perda ao fogo foi esperada para a amostra LG1200, pois existiu a possibilidade de perda de voláteis que se faziam ainda presentes; para as argilas, não existia proporção expressiva em massa de matéria orgânica e água, nas amostras de Kao950 e BTC950, com exceção de alguns carbonatos, que são comuns e ainda poderiam estar presentes.

4.2 Análises Térmicas

As análises térmicas para todas as amostras LG, Kao, BTC e mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem foram apresentados separadamente a seguir. Para a amostra LG (Figura 15), as curvas de TG/DTG/DSC, mostraram dois eventos na curva de DSC em aproximadamente 100 °C e 607 °C, que apresentam transformações cristalinas importantes. Nessa amostra LG, destacou-se o pico mais intenso abaixo de 100 °C e, aliado a isso, a DSC mostrou curvas de temperatura: i) abaixo de 100 °C, para perda de umidade, e ii) em 300 e 607 °C, com baixa definição de transformações que corresponderam à formação de espinélios a partir da decomposição do sulfato. Consequentemente, em dois pontos, com eventos endotérmicos e exotérmicos na DSC, respectivamente, esses picos corresponderam aos reportados na literatura quando sulfatos presentes (PETKOVA; PELOVSKI, 2008; MYMRIN et al., 2020; VILARINHO et al., 2021; BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022).

Figura 15. TG/DTG/DSC da amostra LG.



Fonte: O autor

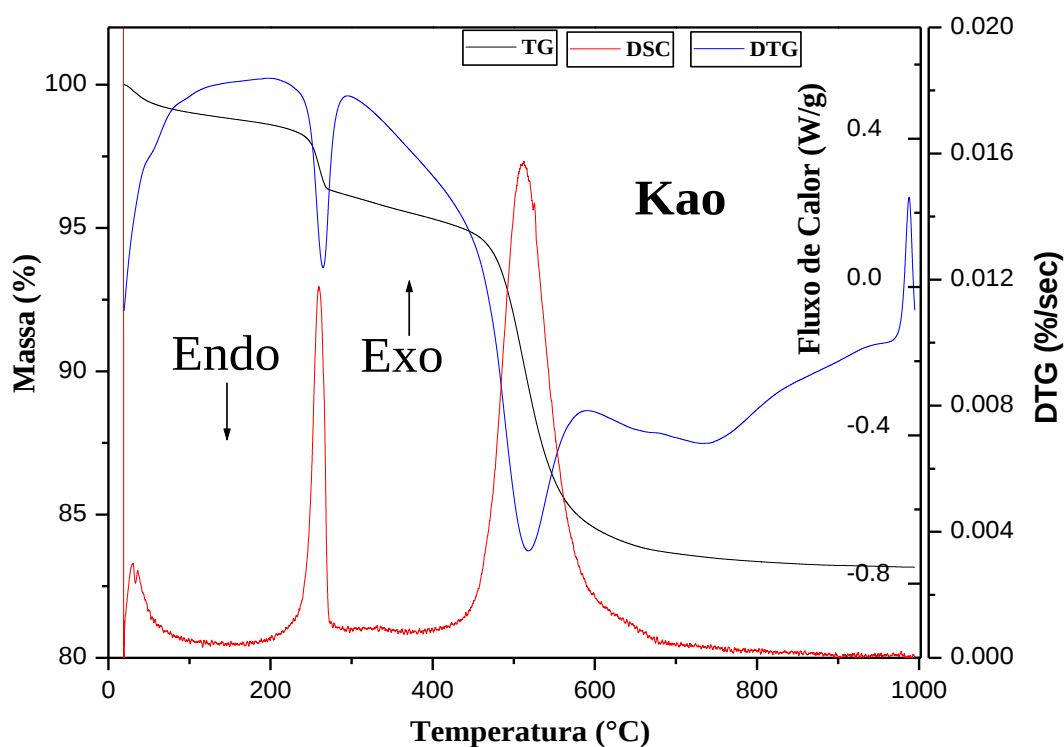
O pico exotérmico na DSC à temperatura de aproximadamente 300 °C indicam a liberação de grupos OH e o início da decomposição do SO₂ (HEREK et al., 2012; GARCIA-VALLES et al., 2007; GARGORI et al., 2018; ZHANG et al., 2018). Em 607 °C é associado às transformações da goethita em espinélio tipo ferritas, como magnetita/maghemita e corresponde a continuação da perda de SO₂. Tal fenômeno também foi reportado por Felisberto et al. (2018) e Gargori et al. (2018). De acordo com Cornell; Schwertmann (1996), o mecanismo de transformação da maghemita/magnetita em hematita no estado seco acontece no intervalo de temperatura de 300 °C a 600 °C. Tal mecanismo pode ser retardado com a presença de sulfatos e fosfatos, quando adsorvidos, estabilizando as partículas ultrafinas de maghemita, até aproximadamente 800 °C. Além disso, teores presentes menores ou iguais a 0,01 mol. mol⁻¹ de Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Al, V ou Cr também contribuem para retardar essa transformação.

A sequência de transformações de fases por meio do tratamento térmico da caulinita que sempre esteve presente em alta concentração mineralógica no caulim (Kao) foi estabelecida por muitos autores e são bastante conhecidas. Começa com a

desidroxilação intra e extralamelar, seguida da formação da metacaulinita, passando pela mulita até a formação da cristobalita, apesar de existir outros caminhos de rota de formação da cristobalita (REINOSA et al., 2019). Sendo assim, considerou-se desnecessário mostrar o comportamento térmico de fases formadas em temperaturas superiores a 1000 °C, neste trabalho.

A Figura 16 é o termograma TG/DTG/DSC da amostra Kao: as curvas apresentaram um pico exotérmico na DSC localizado em aproximadamente 50 °C, que correspondeu à perda de água.

Figura 16. TG/DTG/DSC da amostra Kao.



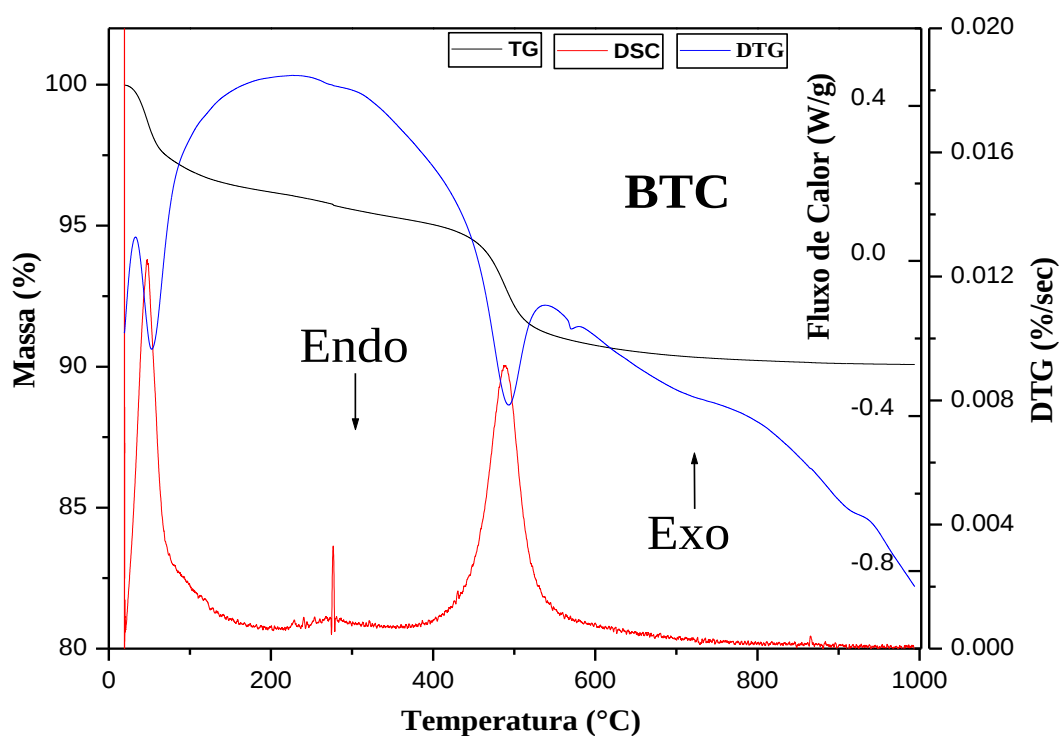
Fonte: O autor

Entre 200 °C e 600 °C, na DSC, observam-se dois picos exotérmicos típicos da perda de massa. O pico acima de 200 °C corresponde à desidratação da caulinita. Por outro lado, o pico acima de 550 °C corresponde ao processo de desidroxilação da caulinita, com formação de metacaulinita. Estes resultados são consistentes com os encontrados na literatura (REDAOUI et al., 2017; CHARGUI et al., 2018; ONDRO; TRNÍK, 2018; ELDEEB et al., 2020). O pico exotérmico em 987 °C da DTG

corresponde provavelmente à formação da mulita, com nucleação e crescimento dos grãos, fato comprovado por Schneider; Fischer; Schreuer (2015), que identificaram as transformações de fases baseadas no rearranjo estrutural da mulita com temperaturas <1000 °C. Os picos exotérmicos da DSC para a amostra Kao indicaram todas as transformações cristalinas importantes.

Para a amostra BTC, o comportamento térmico mostrado na Figura 17 das curvas TG/DTG/DSC, apresentaram basicamente dois picos nas temperaturas de aproximadamente 100 e 500 °C.

Figura 17. TG/DTG/DSC da amostra BTC.



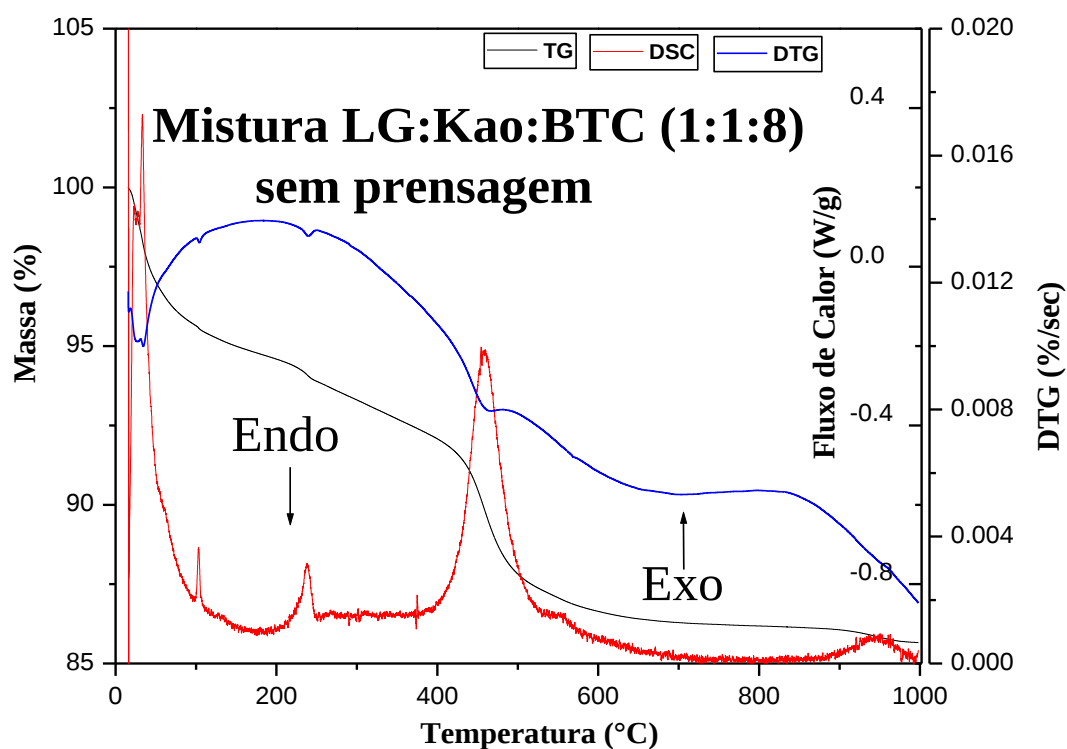
Fonte: O autor

A alta perda de água superficial em aproximadamente 100 °C da DSC sugere a inexistência de água intercalada na BTC. Uma das causas desse comportamento é possivelmente devido ao processo mecanoquímico ocorrido durante a trituração manual da BTC. Por outro lado, o pico em 500 °C da DSC, pode ser atribuído à desidroxilação, que é recorrente em argilas, conforme preconiza os experimentos de Barreto & Da Costa (2021). De modo geral, esses picos são típicos das transformações em argilas

vermelhas da Amazônia e foram encontrados em outras argilas descritas na literatura (BARRETO; DA COSTA, 2018; ZACCARON et al., 2020). Dessa forma, o primeiro pico corresponde à perda de água superficial e o segundo foi atribuído ao processo de desidroxilação da caulinita. Processo idêntico pode ser observado para a amostra Kao.

O comportamento térmico representado por meio das curvas de TG/DTG/DSC para a amostra da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem, apresentado na Figura 18, são similares aos comportamentos térmicos obtidos para as amostras de Kao e BTC.

Figura 18. TG/DTG/DSC da amostra da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem.



Fonte: O autor

Com exceção do pico exotérmico na DSC em torno de 100 °C, para essa amostra da mistura sem prensagem, os outros picos nas outras amostras de argilas e LG, possuem maior perda de água superficial em aproximadamente 50 °C. Nessa amostra de mistura sem prensagem, ocorreu menor perda de água da estrutura cristalina em aproximadamente 250 °C. Isso também foi atribuído ao processo mecânico de produção da mistura de Kao, LG e BTC (processo mecanoquímico), que destruiu parte dos núcleos compostos por água da estrutura cristalina nas caulinitas.

Diante disso, os termogramas da DSC das amostras de argilas, corroboram com os mesmos picos abaixo de 100 °C, que indicaram perda de água superficial. O mesmo fenômeno foi observado na amostra LG desse trabalho, porém em temperaturas distintas. Acima de 200 °C, a DSC apresentou picos exotérmicos, respectivamente, relativos à perda de água lamelar. A perda de massa também foi atribuída à perda de água aderida às paredes do mineral gibsitita com transformação em ρ -alumina. Além disso, ocorreu o início da transformação da Al-goethita em hematita, o que também foi fato reportado em outra referência (NEGRÃO; DA COSTA; PÖLLMANN, 2018).

Abaixo de 500 °C, a DSC apresentou um pico exotérmico semelhante aos encontrados nas amostras Kao e BTC, relativo à desidroxilação e à formação da metacaulinita com progressiva transformação da Al-goethita em Al-hematita. A DSC da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem, não demonstrou transformações de espinélios como na amostra LG. Também não evidenciou perda de sulfato como SO_2 . Esse comportamento evidencia a não formação de espinélios pela mistura da amostra LG com minerais de argila das amostras Kao e BTC. Houve formação de uma barreira física que impediu o contato do SO_2 sem promoção de ambiente redutor.

4.3 Efeito do tratamento térmico na composição química das amostras

A Tabela 8 apresenta as composições químicas em forma de óxidos obtidos por Espectrofotometria por Fluorescência de Raios X (FRX).

Tabela 8. Composição química (%) por Fluorescência de Raios-X.

Amostras	T/°C	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Si/Al*	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	SO ₃	CaO
LG	TA	0,12	3,97	33,08	17,54	2,31	ND	60,41	6,23	7,81
Kao		41,27	53,85	1,30	2,33	0,01	0,49	0,01	ND	0,42
BTC		18,98	58,92	3,10	15,82	0,02	1,95	0,01	ND	0,46
LG	950	0,11	3,99	34,18	18,85	2,41	ND	60,97	4,52	9,61
Kao		42,80	52,71	1,20	2,17	0,01	0,50	ND	ND	0,37
BTC		20,03	58,85	2,93	15,78	0,02	1,66	0,08	ND	0,42
LG	1200	0,62	7,54	12,16	19,93	2,41	ND	61,81	ND	10,61
Kao		42,79	52,73	1,20	2,16	0,01	0,43	0,01	ND	0,37
BTC		19,68	59,15	3,00	15,19	0,03	1,86	0,15	ND	0,44
PC	950	18,27	48,93	2,67	13,79	0,37	1,43	11,54	0,49	2,06
	1200	17,78	48,63	2,63	14,27	0,38	1,50	12,27	ND	2,03

Si/Al* = $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; ND = não detectado; TA = temperatura ambiente. (Fonte: O autor)

Estes resultados mostram que a amostra LG contém principalmente os metais cálcio, níquel, cromo e ferro a temperatura ambiente. Após o tratamento térmico realizado a 950 °C e 1200 °C, se observaram perdas de massa para o SO₃. Além disso, os teores de SiO₂ e CaO apresentaram alterações durante o tratamento térmico, com o aumento da concentração, o que induziu o aumento da reatividade com outros componentes. A maior redução de massa de SO₃ ocorreu em 1200 °C, com ~73% de perda e de ~27 %, a 950 °C. Teores dos óxidos NiO e Fe₂O₃, também apresentaram mudanças durante o tratamento térmico, o que possivelmente ocasionou interação com outros componentes presentes nas amostras LG950 e LG1200. Segundo Amaral; Dos Santos; Bernardes (2014) e Rossini; Bernardes (2006), os sulfatos de níquel, cromo, cálcio e ferro em temperatura >550 °C decompõem-se, para formar outros óxidos.

Devido a essas transformações, as relações Si/Al foram alteradas nas amostras LG, LG950 e LG1200. (i) Os teores dos óxidos foram alterados na ordem (i) SiO₂ > CaO > Fe₂O₃ > NiO > Al₂O₃ e (ii) houve redução de da proporção de SO₃. Em resumo, a decomposição do óxido de enxofre (SO₃) resultou em aumento da proporção dos óxidos. Esse comportamento singular representou transformações importantes na amostra LG. Os teores elevados de NiO e Fe₂O₃, foram devidos ao processo de metalização de peças realizadas durante a galvanização. As altas concentrações de CaO e SO₃, se devem ao tratamento com CaCO₃ e sulfatos, na estação de tratamento de águas residuais que consistiu na etapa de coagulação – floculação (HUYEN et al., 2016).

Há registros que reportam alterações nos teores de óxidos, como Al₂O₃ e SiO₂ no lodo galvânico, mesmo que discreta, com a elevação da temperatura. Esse comportamento foi observado e alguns autores sugerem o motivo. Por exemplo, Leal et al (2014) atribuíram a variação desses óxidos com à desidratação do lodo galvânico. Quando o lodo galvânico foi submetido a altas temperaturas com outros componentes como a sílica ou outros MPT como o ferro, durante a fase líquida, ocorreu a redução, devido à atmosfera oxidante com o O₂ livre, que formam novos compostos. Bocanegra; Mora; González (2017), afirmam que essa variação estaria associada à adsorção do MPT na superfície dos aluminatos ou por meio da interação de Lewis nos cátions dos hidróxidos presentes com os oxigênios ligados ao alumínio; e, além disso, outros autores relataram que óxidos de metais alcalinos reagiram com óxidos de MPT promovendo transformações importantes (LUO; SHEN; SHI, 2020).

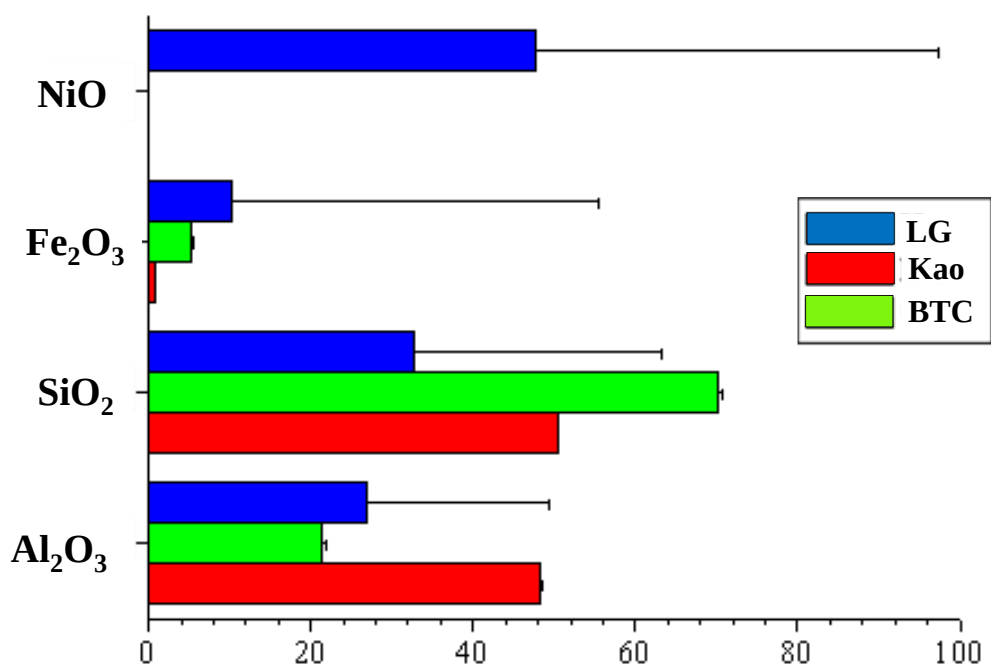
Observou-se aumento dos teores de CaO e NiO da amostra LG950, que estaria principalmente relacionado à dessulfatação. O aumento da relação Si/Al na amostra LG950, e a diminuição na amostra LG1200, deve estar relacionada à perda total de SO_3 e ao aumento de SiO_2 . Isso aponta para transformações significativas devido aos teores de SiO_2 , CaO e NiO. O aumento da relação Si/Al, com perda de massa em temperaturas acima de 900 °C, estaria relacionada à quantidade elevada de hidróxidos, à água na estrutura cristalina e à matéria orgânica, fenômeno já registrado (ZHANG et al., 2018).

Por outro lado, a composição química das amostras Kao e BTC é típica de argilas utilizadas na fabricação de MCs tendo Fe, Si e Al como componentes principais. Observou-se, pois, para as amostras de argilas, que a proporção dos óxidos Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 permaneceram essencialmente constantes e a relação Si/Al ficou inalterada, após o tratamento térmico.

Para a amostra PC950, ocorreu desaparecimento do SO_3 quando do tratamento térmico e formação da amostra PC1200, sem variação dos óxidos de Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 . Com isso, observou-se uma relação Si/Al constante, o que provou ser diferente da relação encontrada para a amostra LG1200. Os teores de NiO e Cr_2O_3 diminuíram significativamente nas amostras de material cerâmico PC950 e PC1200 quando comparadas às quantidades presentes nas amostras de GS, GS950 e GS1200. Essa observação era esperada, pois o lodo galvânico foi diluído nas argilas para formação do material cerâmico na forma de PC950 e PC1200. Além disso, a quantidade de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros (Na, Al e Ca com $\sim 9,75$), presentes na FRX e no LG, influenciam na evaporação do sulfato e transformação dos MPT, fato recorrente no trabalho de Zhang et al. (2018).

A Figura 19 mostra a média e os desvios-padrão dos teores dos óxidos como NiO, Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 das amostras LG Kao e BTC no intervalo de temperatura de ambiente a 1200 °C, com o objetivo exibir o conjunto e a dispersão dos valores encontrados.

Figura 19. Média e desvio padrão dos teores de óxidos nas amostras.



Média dos teores dos óxidos variando da temperatura ambiente a 1200 °C

Fonte: O autor

Notou-se que a variação nos desvios-padrão foi maior para a amostra LG, devido à perda de sulfato interferir nos teores dos óxidos estudados. No caso das amostras de Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200, nos resultados da FRX, não se observou mudanças nos teores de Fe₂O₃, SiO₂ e Al₂O₃ durante o tratamento térmico. Diante disso, na amostra LG, esse comportamento se caracterizou por uma redução relativa do volume de material em função da temperatura com perda de massa e nítida variação dos componentes SO₃, NiO, CaO, Al₂O₃ e SiO₂.

A composição química da amostra Kao (típico da Amazônia Central), teve Si, Al e Fe como os principais componentes. Com isso, destacou-se a relação Si/Al constante após o tratamento térmico. Diante disso, na comparação com outras amostras Kao da Amazônia, observou-se regularidades dos teores dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, porém, com maior variação dos desvios padrão para os óxidos SiO₂ e Al₂O₃ (Tabela 9). Os resultados dos óxidos da amostra Kao foram similares aos relatados na literatura. Notou-se que valores >81,59% do coeficiente de variação para o Fe₂O₃ podem ser atribuídos a impurezas de óxido de ferro na amostra Kao, também relatados no trabalho de Fritsch et al. (2002).

Tabela 9. Teores (%) de óxidos de amostras Kao da região de Manaus.

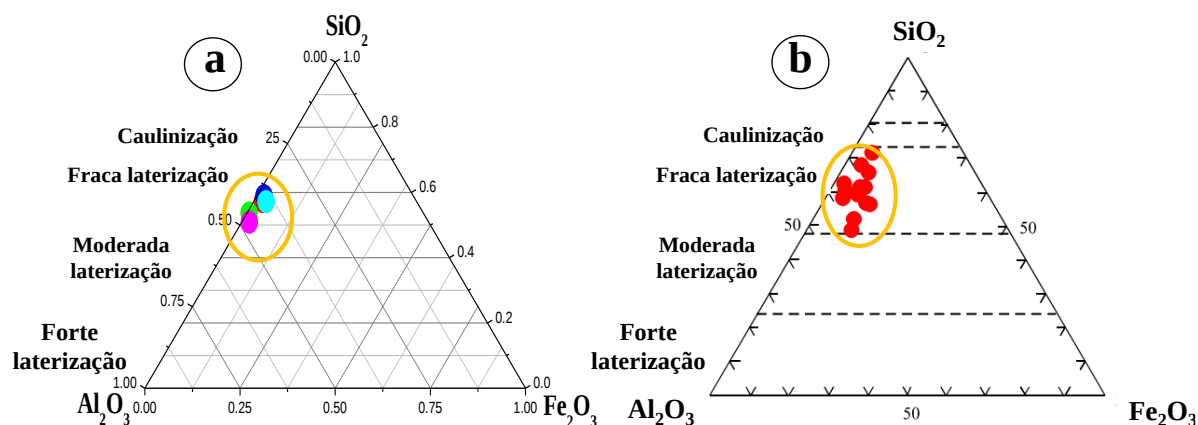
Ordem*	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Referências
1	37,00	52,20	2,30	(SILVA; LAGES; SANTANA, 2017)
2	38,59	45,15	0,67	(ZHU et al., 2016)
3	36,48	54,77	1,93	(RIKER et al., 2008)
4	31,53	45,43	2,83	(COUCEIRO; SANTANA, 1999)
5	41,27	53,85	2,33	Neste trabalho

Estatística básica destes resultados				
M	37,04	50,28	2,01	M = média
DP	7,13	9,30	1,64	DP = Desvio padrão
CV	19,25	18,50	81,59	CV = coeficiente de variação

*Ordem: 1, 2, 3, 4, 5- tipos de Kao estudadas da região de Manaus. Fonte: O autor

Na Figura 20, é apresentado um diagrama ternário de SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ produzido com os dados de caulim da região de Manaus (Figura 20a) e comparado com o diagrama de Schellmann (1983) (Figura 20b), que classifica a laterização de argilas.

Figura 20. Diagramas ternários de (a) SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ de caulins versus (b) diagrama de Schellmann (1983).



Fonte: (a)- O autor e (b)- adaptado de Riker et al. (2008).

A literatura reporta diagramas de fases com teores desses óxidos, que são similares aos obtidos neste trabalho (KLUG; PROCHAZKA; DOREMUS, 1987). Diante desta comparação, observou-se que o teor de ferro foi próximo ao da composição de fraca laterização - que é uma transformação do solo devido ao aumento de camada ferruginosa, por meio de processo de lixiviação e intemperismo de material de origem com característica caulinitica.

A fraca laterização na amostra Kao deste trabalho foi, provavelmente, proveniente do regime hidrológico recorrente na Amazônia. Em razão da natureza dos materiais de origem e dos fatores pedogenéticos da região, governados pelo clima quente e úmido, é comum ter-se transformações nos solos com diminuição de sílica e quartzo e acúmulo de minerais caulinita e óxidos de ferro, como hematita e goethita (RIKER et al., 2008).

Teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 tendem a ser constantes, para as amostras Kao, Kao950 e Kao1200, com ocorrência de álcalis de feldspatos, que contribuem para a estabilidade térmica dos óxidos, com o tratamento térmico. O mesmo fenômeno foi descrito em MCs com essas e outros tipos de argilas da Amazônia Central (FERNANDES; FERREIRA, 2007; D'ANTONA et al., 2007; RIKER et al., 2008; CABRAL et al., 2008; OLIVEIRA; LEITE, 2018). Por outro lado, a sutil variação de SiO_2 e Al_2O_3 nas amostras de BTC, BTC950 e BTC1200 é associada às transformações consecutivas da caulinita em metacaulinita e mulita, com perda de moléculas de água externa e estrutural, para, finalmente ter-se a formação de cristobalita (ALVES, 2009; SCHNEIDER; FISCHER; SCHREUER, 2015).

Os resultados da FRX para as amostras de PC950 e PC1200 mostraram comportamento semelhante para todos os óxidos, exceto para SO_3 que foi não detectado (ND) na amostra PC1200. O teor de SiO_2 permaneceu elevado, assim como o Al_2O_3 . Mesmo os óxidos metálicos que não estão na Tabela 3 existem nas amostras LG LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200, com alguns considerados, ora ND, ora muito baixo teor, é de se destacar que:

- Para LG, LG950 e LG1200: Na_2O = 1,82-0,99 e 1,35; MgO = 0,61- 0,31 e 0,74; MnO = 0,07- 0,03 e 0,07; K_2O = 0,05- 0,05 e 0,08; CuO = 0,17- 0,10 e 0,18 e o ZnO = 0,03- 0,02 e 0,05;
- Os óxidos Na_2O , MgO , MnO , K_2O , CuO e ZnO foram ND para Kao, Kao950 e Kao1200;

- Para BTC, BTC950 e BTC1200: MnO = ZnO = ND nas três temperaturas; Na₂O = ND- 0,96 e 99; MgO = 0,81- 0,84 e 0,81; K₂O = 0,92- 0,78 e 0,92 e o CuO = 0,02- ND e 0,02;

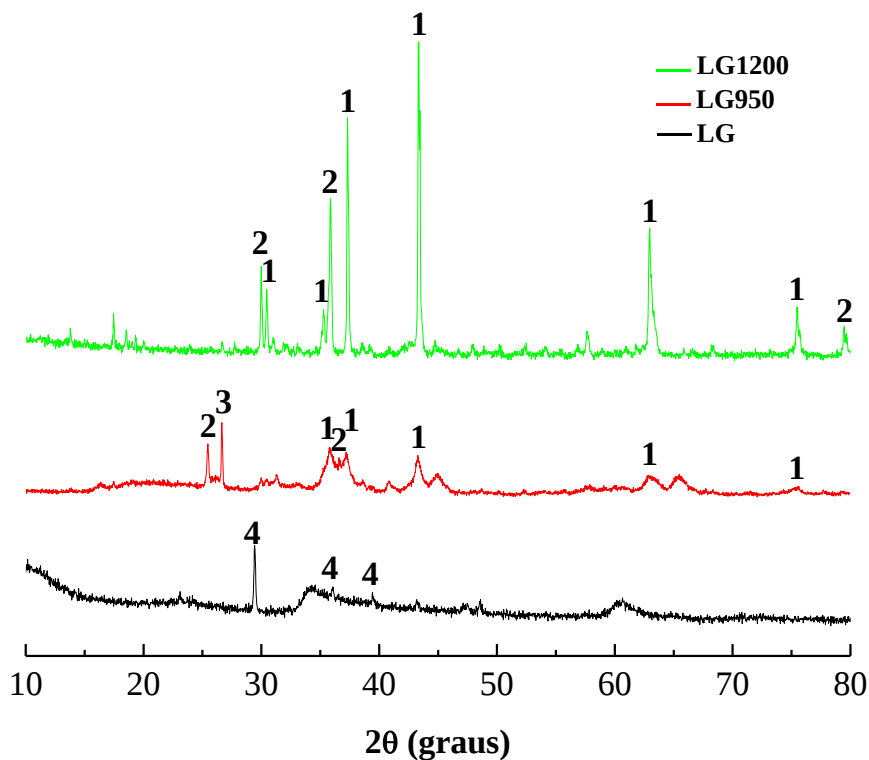
- Para o PC950 e PC1200, tivemos: Na₂O = 0,32- 0,37; MgO = 0,41- 0,38; K₂O = 0,74- 0,69; CuO = 0,41- 0,41e ZnO = 0,01- ND.

Logo, de modo geral, notou-se variação do comportamento do padrão de FRX, em níveis que foram considerados relevantes nas amostras de LG950 e se estenderam às amostras de LG200.

4.4 Transformações cristalinas após tratamento térmico

As transformações cristalinas detectadas após o tratamento térmico das amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem e PC950 e PC1200, são mostradas nos difratogramas de DRX. A Figura 21 mostra padrões de raios X das amostras LG LG950 e LG1200.

Figura 21. Difratogramas das amostras LG, LG950 e LG1200.



1= solução sólida espinélio (trevorita, nicromita, magnetita, maghemita e óxido de níquel); 2= silicato de níquel e cálcio, 3= quartzo; 4= calcita, Fonte: O autor.

O difratograma de raios X da amostra LG sem tratamento térmico é caracterizado por apresentar poucas reflexões de fases cristalinas de calcita (Ca) em um padrão difratométrico mais característico de material algo amorfo. Basicamente, essas fases cristalinas de calcita, foram relatadas no trabalho de Brasil; Silva; Santana (2022), com outra amostra LG do Polo Industrial de Manaus. Fases como calcita são bem conhecidas na literatura em LG, assim como em outras fontes (HUYEN et al., 2016; BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017; CARNEIRO et al., 2018a).

Segundo Pérez-Villarejo et al. (2015) e Zhang et al. (2018), fases de MPT não foram detectadas na amostra de LG, devido estar na forma de hidratos, que foi confirmado com a grande quantidade de material amorfo apresentado nos padrões da DRX com bandas largas, sem definições aparentes.

As reflexões de DRX para a amostra LG950 mostraram baixa número de contagens, com fases estruturalmente próximas, tipo ferritas, na forma de espinélios ou mistura de espinélios, na mesma região do difratograma. Isso comprovou a existência de hidróxidos de MPT, sugeridos anteriormente para a amostra LG. Geralmente, esses espinélios e misturas de espinélios apresentam fórmula geral $\{Me\}[Fe^{3+}]O_4$ ($\{Me = \text{sítio octaédrico}\} = Fe^{2+}, Ni^{2+} \text{ e } Cr^{2+}; [Fe^{3+}] = \text{sítio tetraédrico}$). Aliado a isso, o difratograma mostrou fases de óxido de níquel e de silicatos, que podem ser silicato de níquel ou cálcio, o que indicou o início da transformação cristalino-estrutural, na amostra LG e o desaparecimento das reflexões da calcita.

Para a amostra LG1200, houve aumento relativo da intensidade das reflexões dos espinélios de ferro, cromo e níquel e de óxido de níquel, posicionados na mesma região, o que explica o aparecimento de picos devidos a níquel, na FRX.

Diante disso, a hipótese da formação de espinélios/solução sólida espinélios foi favorecida com o processo de decomposição do sulfato, cujo SO_2 proveniente da amostra LG tem participação efetiva na formação. Fases espinélios/soluções sólidas de espinélios também foram encontradas por Brasil; Silva; Santana (2022), em que se constata coexistência de hematita/trevorita a essa temperatura. A ocorrência das fases de silicato de níquel e de silicato de cálcio explica os teores elevados desses elementos na FRX.

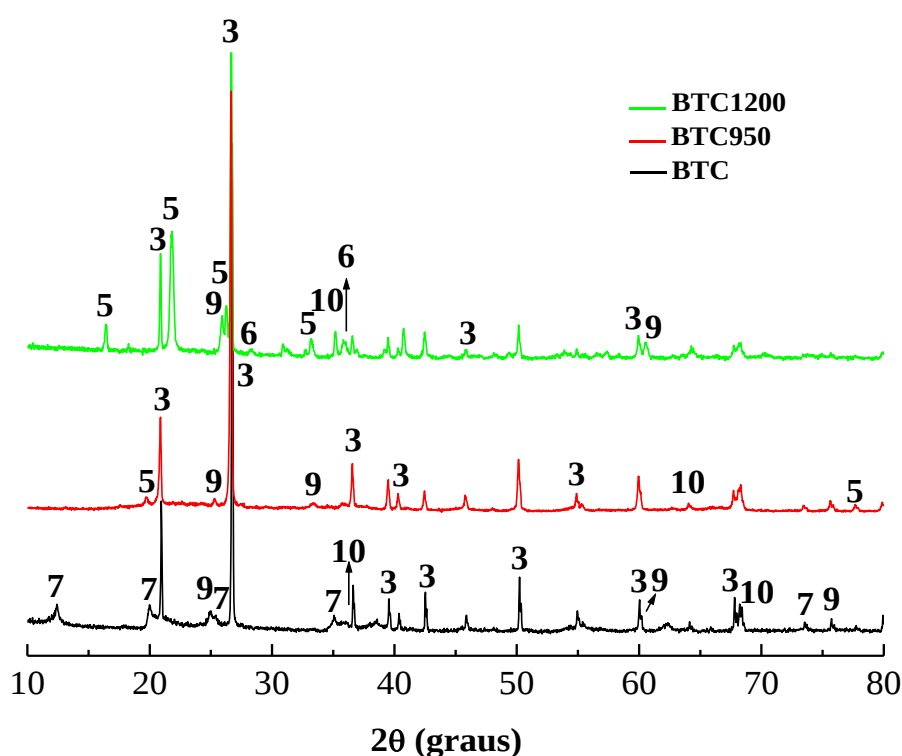
As reflexões referentes às ferritas/soluções sólidas espinélios e óxido de níquel foram observadas em razão das maiores concentrações de Fe_2O_3 e NiO , que foram evidenciadas pelos resultados da FRX. Os espinélios tipo ferritas foram oriundos das

transformação, é comum observar-se a perda de água lamelar e a formação de fases intermediárias, entre 400 °C e 650 °C (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Na amostra Kao1200, as reflexões apresentadas no difratograma foram de mulita e quartzo, idênticas às da amostra Kao950, além do aparecimento de uma fase de cristobalita. São reflexões consistentes com os teores de SiO_2 e Al_2O_3 apresentados na FRX e foram encontradas em outros trabalhos da literatura (ONDRO et al., 2019).

As reflexões da DRX para a amostra BTC estão apresentadas na Figura 23 e foram semelhantes às encontradas na literatura (BARRETO; DA COSTA, 2018a; BARRETO; DA COSTA, 2018b; NEGRÃO; PÖLLMANN; DA COSTA, 2021).

Figura 23. Difratogramas das amostras BTC, BTC950 e BTC1200.



3= quartzo; 5= mulita; 6= cristobalita; 7= caulinita; 9= anatásio; 10= hematita. Fonte: O autor

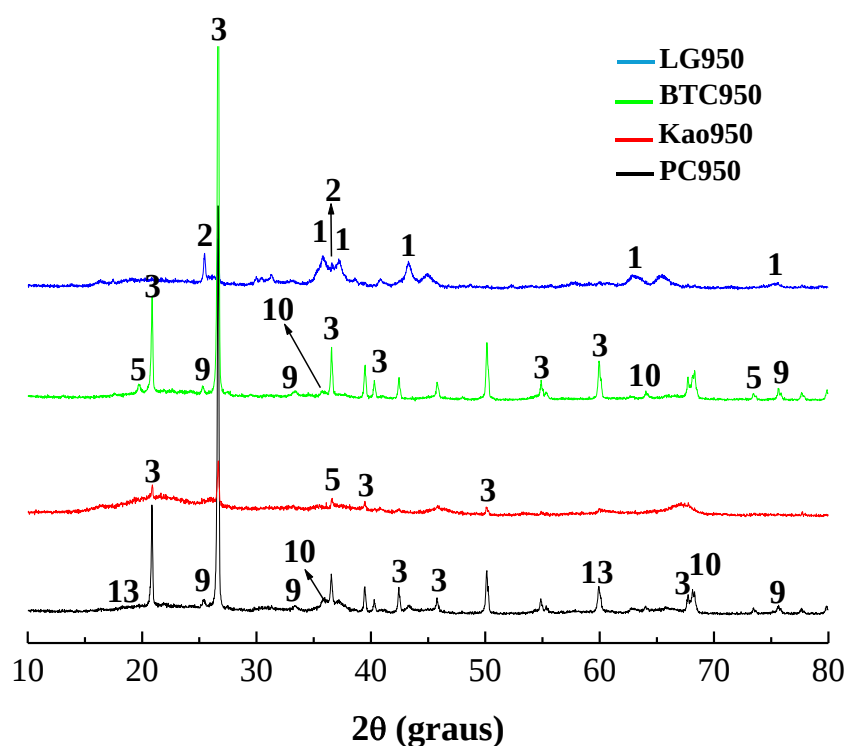
Para a amostra BTC, as reflexões apresentaram minerais como quartzo, caulinita e anatásio. A ocorrência de hematita é consistente com o teor de Fe_2O_3 , detectado por FRX. Esses minerais foram encontrados em argilas da região do Iranduba – Amazonas (SILVA et al., 2019; FRITSCH et al., 2005).

Para a amostra BTC950, as reflexões mostraram mulita, quartzo, anatásio e hematita, fases mineralógicas típicas de argilas da Amazônia (BARRETO; COSTA,

2018a). No caso das reflexões para a amostra BTC1200, evidenciaram-se as mesmas encontradas nas amostras de BTC950, com inclusão da reflexão da cristobalita. Essas reflexões refletiram minerais descritos na literatura com o tratamento térmico (D'ANTONA et al., 2007; MENDES et al., 2021).

A Figura 24 mostra as reflexões para as amostras de LG950, BTC950, Kao950 e PC950. No difratograma, verificou-se a repetição de algumas fases cristalinas encontradas nas amostras de BTC950, Kao950 e PC950, como quartzo e mulita.

Figura 24. Difratogramas das amostras LG950, Kao950, BTC950 e PC950.



1=solução sólida espinelio (trevorita, nicromita, maghemita, magnetita e óxido de níquel); 2= silicato de níquel e cálcio; 3= quartzo; 5= mulita; 9= anatásio; 10= hematita; 13= silicato de níquel. Fonte: O autor

Além disso, observaram-se as fases anatásio e hematita na amostra BTC950, que se repetiu na amostra PC950. Observou-se também uma fase de silicato de níquel na amostra PC950, que não apareceu na amostra BTC950. Todas essas reflexões estão de acordo com os teores dos óxidos apresentados no comportamento da FRX.

Na amostra LG950, notaram-se reflexões de ferritas com estrutura do espinelio, com baixa contagem, juntamente com óxido de níquel e silicato de níquel e cálcio, além de uma solução sólida espinelio, sem apresentação das mesmas reflexões na amostra PC950. Diante dessa comparação, reforça-se o papel fundamental do sulfato na

formação de espinélios na amostra LG, que não aparece na amostra PC950. Acredita-se que a ausência de espinélios - apesar da reflexão de silicato de níquel e aumento da reflexão SiO_2 na forma de quartzo – tenha sido ocasionada pela formação de uma barreira física, por meio de fases vítreas, que impediu o SO_2 , da decomposição do sulfato, de alcançar os óxidos simples de MPT da amostra LG presente. Aliado a isso, o processo mecanoquímico para a preparação da amostra PC950 dispersou a amostra LG nas argilas influenciando a formação.

Resumidamente, a comparação dos resultados da DRX entre as amostras de LG950, BTC950, Kao950 e PC950, revelou: espinélios/soluções sólidas espinélios, óxidos de níquel, mulita, quartzo, anatásio, hematita, silicato de níquel e cálcio e silicato de níquel. Algumas reflexões possivelmente ocorreram da reorganização dos MPT presentes como o níquel que se associou ao cálcio, para formar um composto da classe dos piroxênios, um tipo de inossilicato reportado noutro trabalho (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2019).

Assim, a amostra LG dispersa na amostra PC950, não levou à transformação de isoestruturas espinélicas, devido à barreira física formada com a vitrificação comum em argilas, que inviabilizou e promoveu tão somente a formação de hematitas. Zhang et al. (2018), em suas pesquisas, afirmaram que apesar de os padrões de DRX, não fornecerem evidências de espinélios ou magnetitas, essas estruturas de ferro são importantes para a imobilização de outros MPT bivalentes como Cu, Ni e Zn. Por consequência, constatou-se um ambiente oxidante ao invés de redutor quando da amostra LG950 misturadas com elevados teores de óxidos de minerais de argilas.

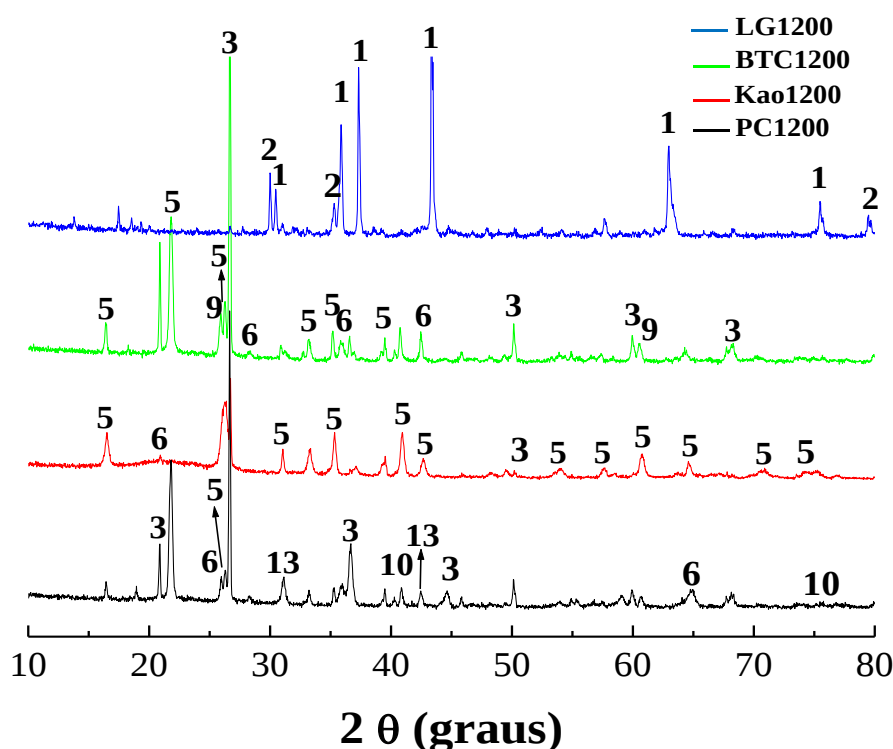
Por outro lado, com baixo teor de sulfato na amostra PC950, de acordo com o comportamento da FRX, as reflexões na DRX da amostra PC950, revelaram ausência de óxidos complexos tipo ferritas. Em outras palavras, com a perda de sulfato na amostra LG e aumento de teores de minerais de argila - que são representados pela soma das amostras LG Kao e BTC na amostra PC950 – não houve formação das isoestruturas. Ademais, é correto afirmar que: i) quando a soma dos teores de SiO_2 , NiO , Fe_2O_3 e CaO é significativa (~98%), como para a amostra LG com tratamento térmico, há formação de silicato de níquel e cálcio e espinélios/soluções sólidas espinélios. No entanto, quando teores de SiO_2 , NiO , Fe_2O_3 e CaO não são tão elevados (77%) como na amostra PC950, há formação somente de silicato de níquel e hematitas, sem formação de ferritas. O que sugere um ambiente redutor para formação de magnetita/maghemita e

outras isoestruturas nas amostras de LG950 e LG1200. Nesse contexto, a formação de fases vítreas foi uma realidade e o aumento do SiO_2 , pela adição de duas argilas, aumentou o processo de vitrificação, que contribuiu para o fenômeno.

A prevenção de contato dos produtos da decomposição do sulfato provenientes da amostra LG na amostra PC950 foi realizada por meio da vitrificação, que impediu a formação de isoestruturas. Além disso, o Al_2O_3 é responsável por mineralizar e formar rede para produzir espinélios na amostra LG, aliado à presença de álcalis como o CaO (CARNEIRO et al., 2018b). No entanto, o teor de Al_2O_3 presente na amostra LG esteve em menor quantidade do que o SiO_2 na amostra PC950 e, talvez, por esse motivo não houve o favorecimento para a formação de rede cristalina de espinélios.

A Figura 25 mostra as reflexões para as amostras de LG1200, BTC1200, Kao1200 e PC1200, típicas de transformações de fases minerais já encontradas nas mesmas amostras tratadas termicamente a 950 °C. A diferença nesse novo aspecto foram as reflexões com maiores contagens.

Figura 25. Difratomogramas das amostras LG1200, Kao1200, BTC1200 e PC1200.



1=solução sólida espinélio (trevorita, nicromita, maghemita, magnetita e óxido de níquel); 2= silicato de níquel e cálcio; 3= quartzo; 5= mulita; 6= cristobalita; 9= anatásio; 10= hematita; 13= silicato de níquel.

Fonte: O autor

As ausências das reflexões de isoestruturas espinélicas e de óxido de níquel na amostra PC1200 estavam associadas ao mesmo fenômeno encontrado na amostra PC950, e isso merece investigação aprofundada.

A literatura reporta trabalhos com a concentração de lodo galvânico de 75%, misturados em argilas vermelhas, com formação de estruturas espinélicas em conjunto com mulita e quartzo (CARNEIRO et al., 2018a). Em contrapartida, a literatura também reporta que minerais de argila da ordem de 90% inibem a formação de isoestruturas do tipo espinélios. Por isso, ocorreu a formação de óxidos simples de MPT encapsulados na matriz cerâmica. Além disso, houve formação de silicatos de ferro e outros elementos combinados com aluminatos (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017). A formação das estruturas de aluminatos com ferro talvez tenha sido indetectável nas amostras de PC950 e PC1200.

Nessas amostras, atentou-se para a ausência de espinélios e, por isso, foi recomendável investigar-se a formação de silicato de níquel e hematita. Por outra, a caracterização de isoestruturas de ferro nas amostras de LG950 e LG1200, com baixos teores de minerais de argilas, possibilita investigação em estudos posteriores, com fins de aplicações tecnológicas como biocatalisadores e dispositivos indutores com propriedades ferromagnéticas.

No tocante as fases vítreas, alguns autores afirmam que o aumento dessas fases está associado a elevados teores de Al_2O_3 e SiO_2 , que são transformados com contribuições de fundentes (REHMAN; AHMAD; RASHID, 2020). Fases vítreas formadas durante o tratamento térmico possivelmente inibiram detecção de fases de óxidos simples com MPT, ou esses óxidos estavam abaixo do limite de detecção, como nas amostras de PC950 e PC1200 expostas na DRX.

Há relatos existentes sobre reflexões de isoestruturas espinélicas, porém com concentração de lodo galvânico incorporado maior que 10% em argilas vermelhas (FELISBERTO et al., 2018).

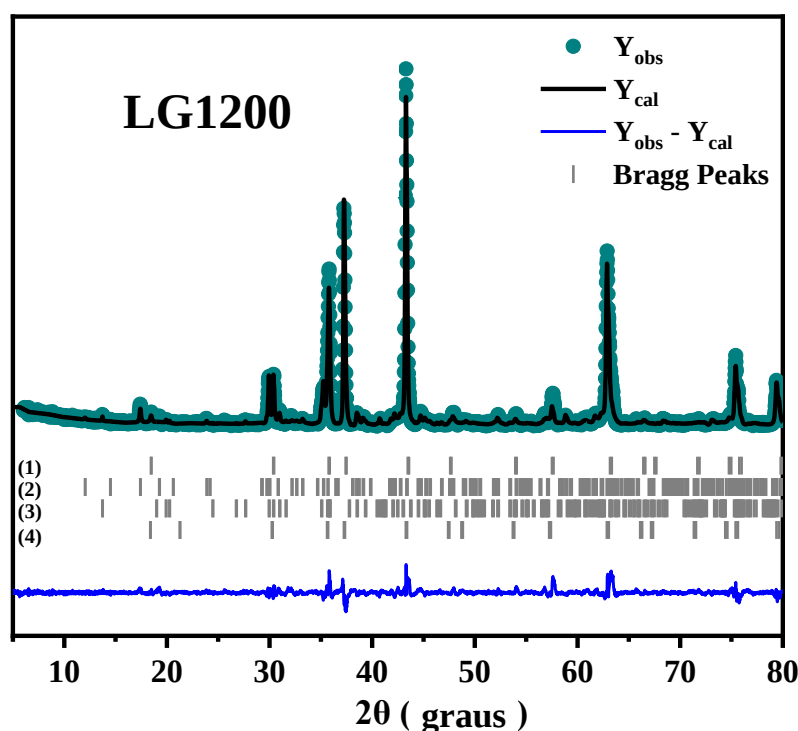
Neste trabalho, dois tipos de argila foram misturados à amostra LG a 10% com tratamento térmico, na forma de PC950 e PC1200, porém não houve a formação de espinélios/soluções sólidas espinélios.

4.4.1 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld foi realizado para as amostras de LG1200, Kao1200, BTC1200 e PC1200, na busca de se confirmar a composição mineralógica das fases formadas e avaliar a formação de espinélios/soluções sólidas espinélios. O método de refinamento de Rietveld usando dados da DRX é um método adequado para obter parâmetros estruturais como coordenadas atômicas, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, densidade e deformação de rede. Também é útil para a estimativa quantitativa de fase de um material multifásico (MANDAL; MITRA, 2020).

Para a amostra LG1200 (Figura 26), o refinamento exibiu as seguintes composições mineralógicas: 10,85% de espinélio trevorita; 21,96% de solução sólida espinélio; 19,87% de silicato de níquel e cálcio e 47,37% de óxido de níquel. O que confirmou a existência mineralógica de espinélios/soluções sólidas espinélios.

Figura 26. Refinamento Rietveld para a amostra LG1200.



(1) Trevorita ($10,85\% \pm 0,26$); (2) Solução Sólida Espinélio ($21,96\% \pm 0,47$); (3) Silicato de Níquel e Cálcio ($19,87\% \pm 0,13$); (4) Óxido de Níquel ($47,37\% \pm 0,48$). $R_w = 23,0$; $R_{wp} = 24,3$; $R_e = 12,6$ e $\chi^2 = 3,70$. Fonte: O autor.

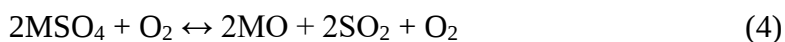
As posições de pico 2 (theta) em 34,36 (graus) a 36,52 (graus), correspondem a planos de difração indexados (311) e (313) de espinélios de óxido de ferro (magnetita e

maghemita). Isto é consistente com os dados de referência dos arquivos do Joint Committee of Powder Diffraction System (arquivo JCPDS: 19-629 e JCPDS 251402). As reflexões da DRX mostram picos de fases isoestruturais no grupo de espaço cúbico desordenado $Fd\bar{3}m$ e P4332, que corresponde à cristalografia de baixa simetria de um grupo típico de soluções sólidas de espinélio. Os picos sugerem a substituição isomorfa do Fe^{3+} por outros cátions ($M=Ni, Cr$) típicos de soluções sólidas (KEMEI et al., 2012). A substituição isomórfica de átomos de ferro em óxidos de ferro por vários cátions foi observada na natureza (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Na prática, a mudança nos parâmetros da célula unitária muitas vezes se desvia da linha de Vegard, com a extensão e a direção do desvio sendo diferentes para diferentes substituintes e diferentes parâmetros da célula unitária entre magnetita/maghemita e trevorita. Assim, reflexões obtidas na mesma posição são reais, quando do desígnio de fases cristalinas encontradas.

O refinamento da amostra LG1200 mostrou que todos os minerais formados contêm níquel e obedecem à seguinte ordem de estequiometria: óxido de níquel > silicato de cálcio e níquel > solução sólida espinélio > espinélio trevorita. A formação de espinélio/solução sólida espinélio foi atribuída por meio da decomposição do sulfato durante o tratamento térmico da amostra LG.

Segundo a literatura, quando lodos galvânicos à base de sulfatos metálicos são tratados termicamente, observam-se várias reações a partir de 500 °C com a formação de várias fases cristalinas, entre elas espinélios e outros óxidos (JAIN; DAS; AVTAR, 1976). Wei et al. (2015), afirmam que diferentes metais de transição (M), como cobalto, manganês e níquel, participam da estrutura de espinélios do tipo $Fe_{3-x}M_xO_4$.

Todavia, não existe um consenso na literatura com relação aos mecanismos de formação dessas fases cristalinas. Tiimen; Bailey (1990), propuseram dois mecanismos de decomposição de sulfatos metálicos (MSO_4) (Equação 4), com formação de óxidos (MO) (Equação 4) como visto nas reações a seguir (Equações 4-6):



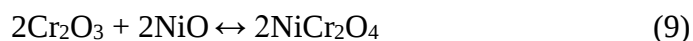
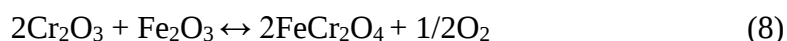
Em que, $M = Fe, Co, Cu, Ni, Zn$ entre outros metais. Em outras palavras, ocorreu a formação de óxidos metálicos (MO) e desprendimento de dióxido de enxofre

(SO₂) (Equação 6). Segundo esses autores, ocorre ainda uma reação intermediária (Equação 5) antes da formação de MO via decomposição de MSO₄.

Para Rossini; Bernardes (2006) o mesmo mecanismo não prevê a formação de outros compostos, como MS₂, M₂O₃ e M₂(SO₄)₃, que podem estar presentes. Além disso, os autores afirmam que a formação de ferritas (como espinélios), ocorre segundo a Equação 7:



Especificamente no caso de cromo e níquel, em mistura com ferro, observa-se a formação de espinélios do tipo FeCr₂O₄ (Equação 8) e NiCr₂O₄ (Equação 9):



Para Kuo et al. (2007), o processo de formação de espinélio envolveu o sulfato em sistemas catalíticos com a espécie Fe-S⁴⁺-O₂. Neste sistema, observa-se aumento da taxa de oxidação do enxofre via O₂, que é a fase limitante da formação de espinélio. Assim, os mecanismos básicos de oxirredução em cadeias, geram radicais de enxofre-oxigênio, que são causados pela participação dos redutores Fe³⁺ e S⁴⁺.

Todavia, o comportamento depende das espécies oxidativas (O₂ e Fe³⁺) e redutoras (Fe²⁺ e S⁴⁺) e a participação de outros íons metálicos presentes no meio reacional. Em contrapartida, num ambiente redutor, com a insuficiência de O₂, a oxidação de S⁴⁺ estaciona e prejudica a formação de espinélio.

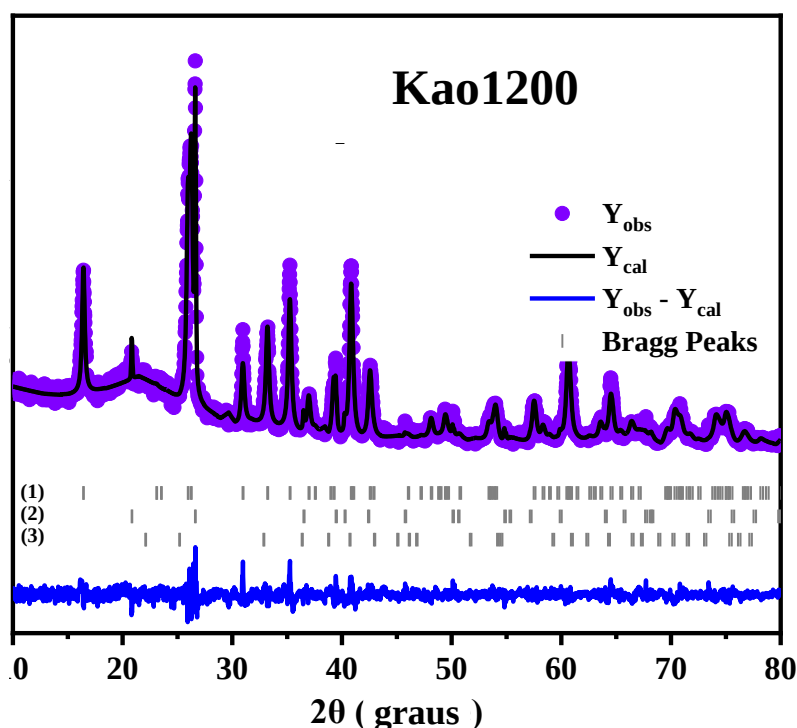
Contreras (2008) destaca que vários radicais oxi-enxofre [SO_x]⁻ provenientes de reações em cadeias de oxidação de sulfito com oxigênio geram as seguintes espécies de radicais [SO₃]⁻, [SO₄]⁻, [SO₅]⁻, [HSO₅]⁻ e [HO]⁻, que participam do sistema catalítico. Por esse motivo, observou-se a formação das fases maghemita e magnetita com o tratamento térmico na amostra LG1200. No entanto, nos ambientes de descontrole atmosférico, ocorre a formação dessas fases entre outros espinélios/soluções sólidas espinélios. Fato comprovado na literatura, que o interpreta como combinações de oxigênio com metais alcalinos, alcalinos terrosos e MPT, na forma de sulfatos, com formação de estruturas de silicatos, aluminatos entre outras estruturas (ROSSINI; BERNARDES, 2006; AMARAL; DOS SANTOS; BERNARDES, 2014).

Diante disso, a formação de óxidos simples ou complexos, depende da decomposição de sulfatos com o tratamento térmico com perda de água a 400 °C, e formação de óxidos a 800 °C, por meio da influência dos MPT com outros compostos

do LG (ZHANG et al., 2018). As fases como silicatos de cálcio e níquel possivelmente foram formadas dessa interação e estão presentes como uma classe de piroxênios como o diopsídio.

Para a amostra Kao1200 (Figura 27), os resultados do refinamento mostraram as seguintes composições mineralógicas: 38,26% de mulita; 2,95% de cristobalita e 58,79% de quartzo, que confirmaram as reflexões na DRX.

Figura 27. Refinamento Rietveld para a amostra Kao1200.



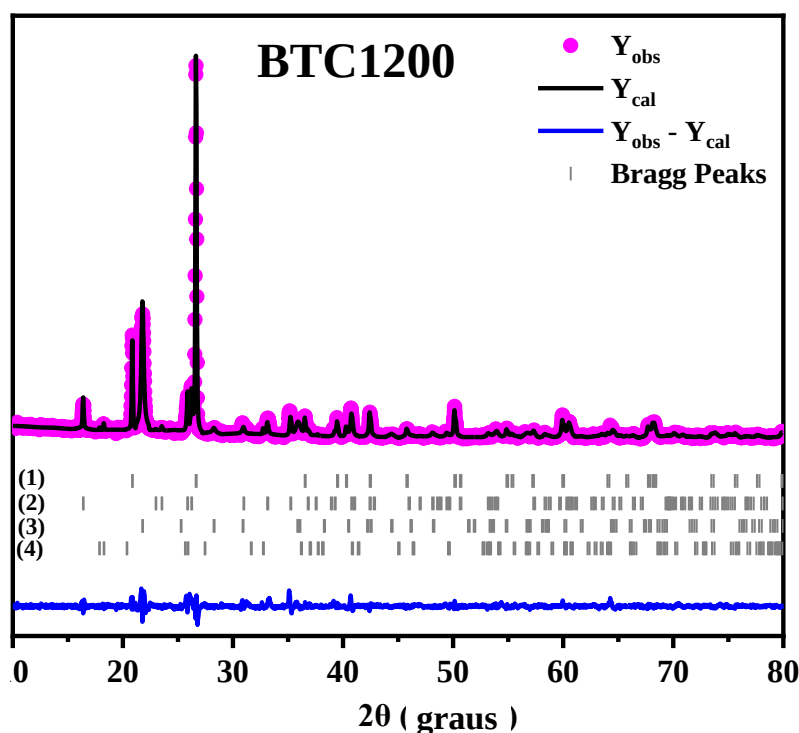
(1) Mulita ($38,26\% \pm 1,35$); (2) Cristobalita ($2,95\% \pm 0,13$); (3) Quartzo ($58,79\% \pm 3,99$). $R_w = 8,23$; $R_{wp} = 10,01$; $R_e = 9,27$ e $\chi^2 = 1,18$. Fonte: O autor.

Observou-se a conversão do mineral caulinita em mulita e o mineral quartzo com alta contagem, o que antes havia reflexão de baixa contagem. Por fim, houve pequena quantidade de mineral cristobalita, possivelmente, cristalizada do tetraedro de sílica da caulinita (BARRETO; COSTA, 2018b). O processo tratamento térmico, regula o grau de desidroxilação em argilas tipo caulins, pois depende do nível de ordem e desordem assim como da quantidade de caulinita presente (LORENTZ et al., 2018). A espectroscopia FTIR contribuiu para a identificação do grau de desordem estrutural ou transformação. O resultado é consistente com as reflexões observadas da DRX. Além disso, com a presença de outros minerais nas argilas, a reatividade do material calcinado

é afetada. Reatividade pozolânica, impurezas como Fe_2O_3 , falhas de empilhamento na estrutura das caulinitas e substituições isomórficas do íon Fe^{3+} por Al^{3+} contribuem para formação de outros minerais (LORENTZ et al., 2018). Isso justificou a mudança de formação de grande quantidade do mineral quartzo e menor quantidade de mineral mulita, cristobalita e anatásio.

Para a amostra BTC1200 (Figura 28), o refinamento apresentou a composição mineralógica: 41,99% de quartzo; 29,62% de mulita; 25,17% de sílica amorfa e cristobalita (no mesmo ponto) e 3,21% de anatásio com ferro, corroborando as reflexões da DRX.

Figura 28. Refinamento Rietveld para a amostra BTC1200.



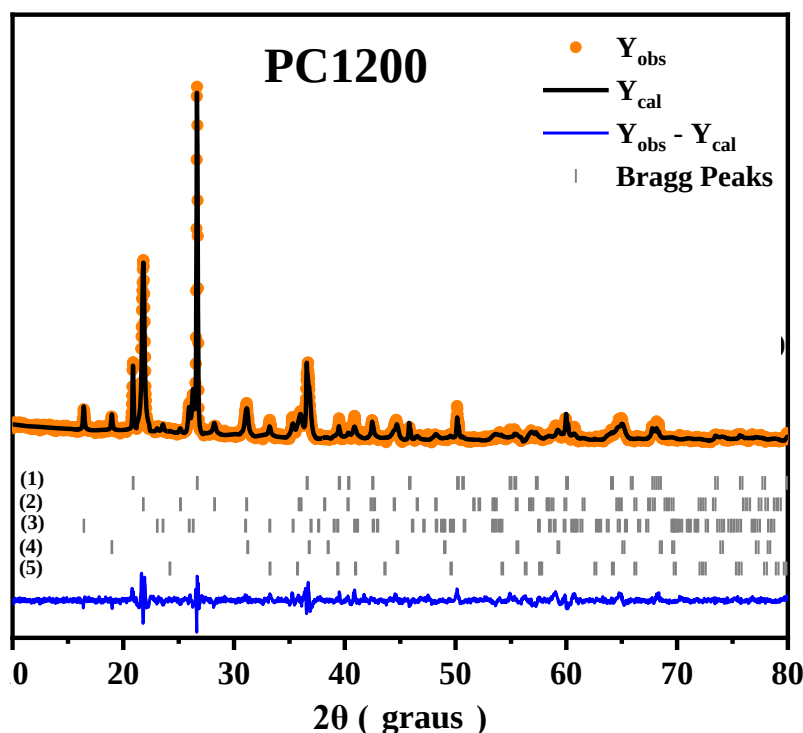
(1) Quartzo ($41,99\% \pm 0,14$); (2) Mulita ($29,62\% \pm 0,17$); (3) Cristobalita ($25,17\% \pm 0,08$); (4) Óxido de Ferro e Titânio ($3,21\% \pm 0,26$). $R_w = 32,0$; $R_{wp} = 25,9$; $R_e = 18,0$ e $\chi^2 = 2,09$. Fonte: O autor.

O mineral quartzo apresentou maior proporção estequiométrica, em razão da maior quantidade e, conseqüentemente, contagens mais altas nas reflexões, um resultado obviamente esperado. Para a mulita, observou-se que a caulinita seguiu as transformações dos minerais primários com perdas por desidroxilação. O anatásio não se transformou em rutilo devido ao tempo e à temperatura do tratamento térmico, insuficiente para causar uma cinética favorável de desestabilização estrutural no

anatásio. Por isso, constatou-se a combinação do TiO_2 com ferro em sua estrutura, que é observada através de algumas reflexões diagnósticas. Outra característica relevante foi a proporção expressiva de sílica amorfa, que caracteriza a baixa resolução do difratograma e o aumento da contagem de fundo, o que se justifica pelo aumento contínuo de materiais amorfos, como o metacaulinita, com o tratamento térmico (BARRETO; COSTA, 2018b).

Composição mineralógica para a amostra PC1200 (Figura 29): quartzo com 36,73%; mulita com 23,03%; cristobalita com 32,26%; silicato de níquel com 7,86% e hematita com 0,12%.

Figura 29. Refinamento Rietveld para a amostra PC1200.



(1) Quartzo ($36,73\% \pm 0,34$); (2) Mulita ($23,03\% \pm 0,09$); (3) Cristobalita ($32,26\% \pm 0,12$); (4) Silicato de Níquel ($7,86\% \pm 0,21$); (5) Hematita ($0,12\% \pm 0,05$). $R_w = 38,0$; $R_{wp} = 28,2$; $R_e = 20,4$ e $\chi^2 = 1,91$.

Fonte: O autor.

Estas composições estão de acordo com as descritas para as amostras Kao1200 e BTC1200, exceto para o silicato de níquel, que justificou o teor de óxido de níquel na FRX. Exatamente nessa amostra, observou-se que a proporção de quartzo foi reduzida, com relação à quantidade que se apresentou na amostra BTC1200 durante o tratamento térmico. Fato acontecido, devido parte do quartzo presente se decompor e reagir com o

MPT níquel para formar silicatos. A caulinita presente na amostra BTC1200 também se decompõe em seus minerais derivados, durante o tratamento térmico, possivelmente por combinar-se com os mesmos MPT. Geralmente, a caulinita tratada termicamente a 1200 °C transforma-se em mulita e sílica (mistura de mulita, cristobalita ou sílica amorfa) (TANG; LEE; SHIH, 2013). O encapsulamento de MPT foi relatado na literatura como óxidos metálicos via combinação com precursores de alumina, hematita e caulinita devido às mudanças de fases minerais (SHIH; WHITE; LECKIE, 2006).

Diante disso, presume-se que o níquel tenha reagido com precursores de caulinita nas argilas, durante o tratamento térmico, e promoveu a formação de silicato de níquel e aluminatos de ferro (indetectáveis). Além disso, lodos galvânicos com alto teor de níquel, quando tratados termicamente, decompõem-se em óxidos de níquel inertes e estáveis a 1960 °C. Esses MPT, quando incorporados em argilas, reagem e formam espinélio tipo NiAl_2O_4 a 1350 °C (SHIH; WHITE; LECKIE, 2006). Por esse motivo, essas reflexões não foram identificadas no difratograma de raios X.

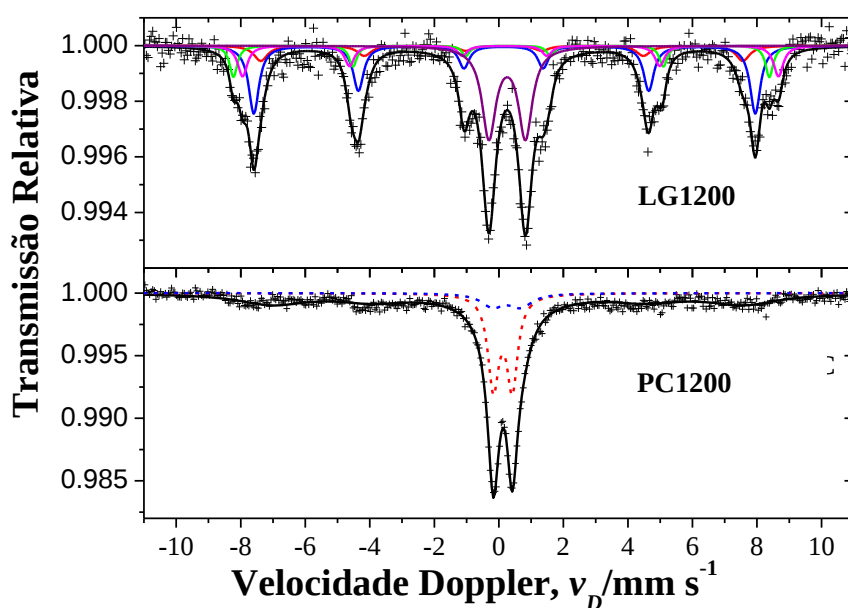
Ferritas tipo espinélio de níquel (NiFeO_4) foram encontrados como hospedeiros termicamente instáveis de níquel. Por essa razão, a formação desses espinélio foi influenciada quantitativamente, por instabilidade estrutural (SHIH; WHITE; LECKIE, 2006). Logo, a composição mineralógica na amostra PC1200 apresentou teores de hematita muito baixos, devido a concorrência de íons de MPT com vários ambientes sem controle de O_2 , CO_2 , SO_2 e ainda a formação da vitrificação com a decomposição do SiO_2 das argilas.

Apesar da falta de consenso quanto ao mecanismo de formação do espinélio em LG rico em sulfato, os resultados deste estudo mostram que os argilominerais interferem diretamente na formação dessas estruturas, quando misturados e tratados termicamente na forma da amostra PC1200. Portanto, a formação do espinélio nesta investigação considera seus reagentes limitantes, como oxigênio e sulfato, para alcançar um ambiente ideal para a redução dos íons metálicos presentes na amostra LG, porém com o acréscimo de minerais de argilas essa transformação foi impossibilitada. Em outras palavras, quando a mistura de argila (Kao+RC) é adicionada ao LG e a mistura é tratada termicamente a 1200 °C, o níquel, um metal pesado, é encapsulado na forma de silicato de níquel e não há formação de espinélio/solução sólida do tipo espinélio. Portanto, os resultados do refinamento reforçam as evidências da ocorrência de fases mineralógicas encontradas nas reflexões da DRX para todas as amostras.

4.5 Espectroscopia Mössbauer

A fim de se identificar e comprovar a existência de espinélio de ferro, as medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas para as amostras LG1200 e PC1200. O espectro Mössbauer do ^{57}Fe para a amostra LG1200 mostra a formação de compostos de ferro, principalmente a ferrita tipo espinélio. Os resultados respectivos são apresentados na Figura 30.

Figura 30. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras LG1200 e PC1200 na temperatura ambiente.



Fonte: O autor

Aliado a isso, ocorreram soluções sólidas espinélios como ferritas no LG1200, com fórmula: $[\text{Fe}^{3+}] \{ \text{Fe}_{1-y}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ni}_x^{2+}, \text{Cr}_y^{3+} \} \text{O}_4$, em que $[]$ = sítio tetraédrico, $\{\}$ sítio octaédrico. A Tabela 10 apresenta os parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe ajustados para espectros coletados na temperatura ambiente.

Os espectros Mössbauer para a amostra LG1200 mostraram quatro conjuntos de campo hiperfino (B_{Hf}), deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar típicos de Fe^{3+} .

Além disso, os espectros de Mössbauer mostraram uma distribuição de tamanhos de partículas dos óxidos de ferro com comportamento paramagnético ou superparamagnético, para a amostra PC1200. Os resultados indicam que o processo de formação do espinélio ocorreu de forma muito rápida e com distribuição heterogênea

dos gases formados pela decomposição do sulfato. A existência da fase (super)paramagnética de Fe^{3+} indicou que a transformação da amostra LG1200 formam um composto como solução sólida contendo Fe^{3+} , fato comprovado também nos resultados da DRX e refinamento para a amostra LG1200.

Tabela 10. Parâmetros Mössbauer ^{57}Fe ajustados à temperatura ambiente de LG1200 e PC1200.

Amostra	Sítio de ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon_Q/\text{mm s}^{-1}$ ou $\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	RA/% (*)
LG1200	$^1\text{Fe}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}(\text{Oct})$	0.22(2)	-0.06(5)	0.5(1)	46.3(3)	12.0
	$^1\text{Fe}^{3+}(\text{Tet})$	0.261(7)	0.03(1)	0.38(4)	48.19(7)	31.1
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.28(2)	-0.21(4)	0.28(7)	51.5(1)	7.7
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.37(2)	0.18(5)	0.35(7)	51.5(1)	11.8
	$^2\text{Fe}^{3+}$	0.358(5)	1.131(9)	0.52(1)		37.4
PC1200	$^2\text{Fe}^{3+}$	0.224(4)	0.585(8)	0.41(2)		62.7
	$^2\text{Fe}^{3+}$	0.35(3)	0.88(7)	0.85(5)		37.3

δ = deslocamento do isômero em relação à folha de αFe ; $2\varepsilon_Q$ = deslocamento quadrupolar; Δ = divisão de quadrupolos; Γ = largura da linha de ressonância; B_{hf} = campo magnético hiperfino; RA = área subspectral relativa. Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, conforme estimado pelo algoritmo de ajuste de mínimos quadrados. (*) As incertezas para RA são de $\pm 8\%$ sobre os valores ajustados. $^1\text{Fe}^{3+}$ e $^1\text{Fe}^{2+}$ = espinélio rico em Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, $^2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ em fase (super) paramagnética.

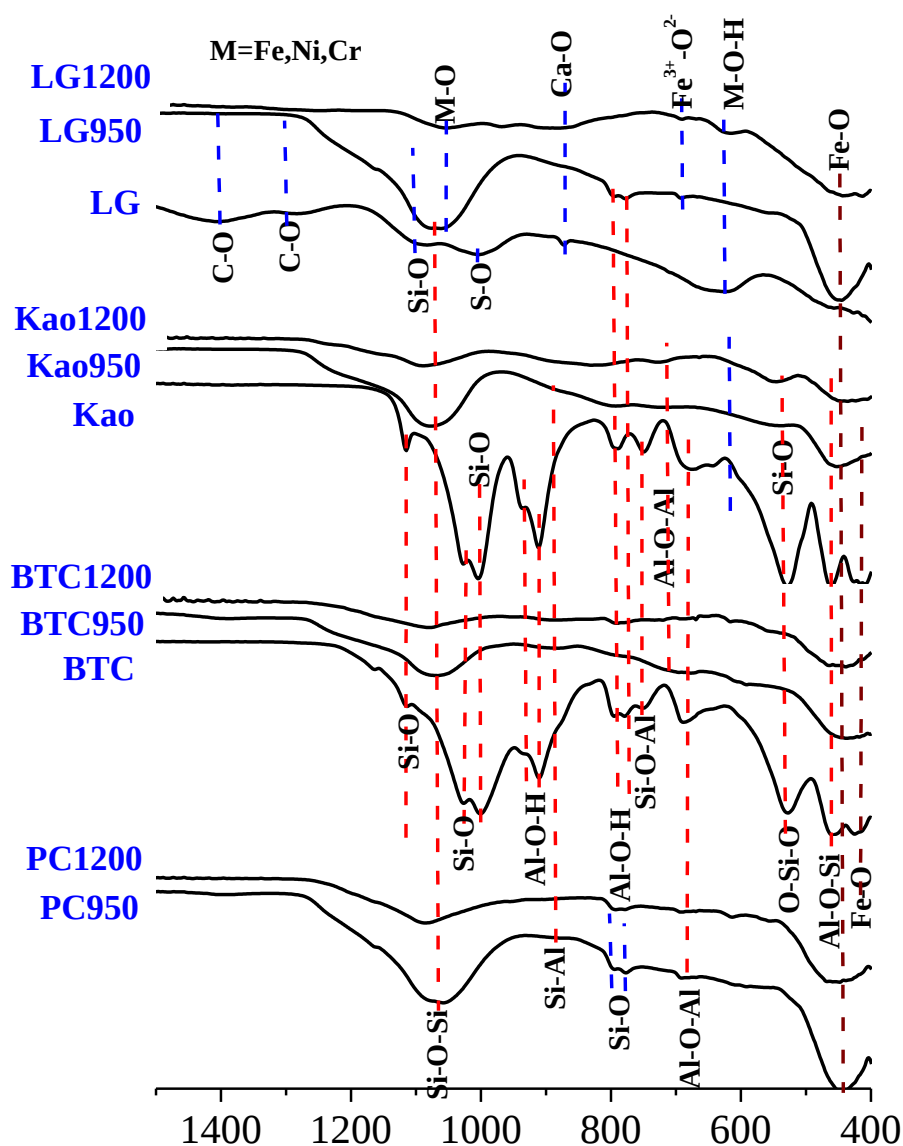
Por outro lado, os espectros de Mössbauer de PC1200 mostraram dois dupletos de fases (super)paramagnéticas de Fe^{3+} , que seriam esperadas, da distribuição de partículas menores e quase todas em conjunto, provavelmente de hematitas. A ausência de Fe^{2+} octaédrico típico de sítios de espinélio também sugere que a formação da solução sólida espinélio foi impedida pela adição de minerais argilosos (Kao e RC) que estavam presentes em concentrações maiores e comprometeu a formação de isoestruturas.

Em resumo, a adição dos argilominerais teve um efeito diluidor, no qual a probabilidade de formação de espinélio/solução sólida foi reduzida, por decomposição do sulfato, em que os gases se dispersaram pela mistura e reduziu a possibilidade de formação do espinélio. Esta afirmação é suportada pela técnica de Difractometria de raios X, para os quais a formação de espinélio/solução sólida espinélio na amostra LG depende da decomposição do sulfato e contato com metais.

4.6 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 31 dispõem os espectros de FTIR para as amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200. No caso das amostras LG os espectros FTIR apresentaram inicialmente duas bandas em 1425 e 1307 cm^{-1} localizadas na amostra LG, referentes as ligações C–O típicas de carbonatos. Bandas semelhantes foram encontradas na mesma região e foram descritas na literatura (MARTINS; NETO; CUNHA, 2008).

Figura 31. Espectroscopia FTIR das amostras LG, LG950, LG1200, Kao, Kao950, Kao1200, BTC, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200.



Fonte: O autor

Além disso, foi localizada uma banda de deformação em 1098 cm^{-1} da ligação Si–O de silicato e na amostra LG950, essa banda transformou-se na banda de 1079 cm^{-1} . Na amostra LG1200 a banda encontrada na amostra LG950 foi transformada na banda em 1071 cm^{-1} das ligações Si–O–Si. Em 1019 cm^{-1} foi encontrada uma banda da ligação S–O que indica a presença de sulfatos e desaparece com o tratamento térmico na amostra LG950. Essa banda também foi encontrada no trabalho de Martins; Neto; Cunha (2008). Diante disso, foi constatado que as bandas das ligações C–O e S–O desaparecem com a continuidade do tratamento térmico na amostra LG1200 e indicaram perda por volatilização de CO_2 e SO_2 (GOTIĆ; MUSIĆ, 2007; DE OLIVEIRA et al., 2018; MARTINS; NETO; CUNHA, 2008).

Em 887 cm^{-1} , ocorreu uma banda de deformação da ligação Ca–O e com o tratamento térmico, essa banda desapareceu na amostra LG950 e reapareceu na amostra LG1200 na mesma região. Diante desse comportamento, e com o desaparecimento das bandas em 1425 e 1307 cm^{-1} , possivelmente ocorreu à transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio ou silicato de níquel e cálcio, que justifica as reflexões na Difractometria de raios X.

Em 644 cm^{-1} , na amostra LG, foi detectada uma banda de deformação da ligação tipo M–O–H que correspondeu aos hidróxidos de MPT com $M = \text{Fe}, \text{Ni}$ e Cr . Na amostra LG950, essa banda desapareceu e reapareceu no mesmo ponto na amostra LG1200. Em 1090 cm^{-1} , na amostra LG1200, foi detectada uma banda referente a ligação de óxidos de MPT do tipo M–O. Essa banda sugeriu espinélios com os metais Fe, Ni e Cr. Bandas referentes a espinélios foram encontradas no trabalho de Brasil; Silva; Santana (2022).

As transformações relativas às amostras de Kao e BTC foram caracterizadas pelos mesmos modos vibracionais. Nas regiões de 1114 , 1026 e 1001 cm^{-1} , foram detectadas três bandas com modos de estiramento apical relativo à ligação Si–O. Essas bandas já foram encontradas em argilominerais e indicaram ligações de silicatos presentes na caulinita e quartzo (BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022). Diante do tratamento térmico, os espectros de FTIR mostraram transformações e formações das bandas em 1070 e 1066 cm^{-1} nas amostras de Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200. Essas bandas seguem a formação de mulita e/ou presença de quartzo (ZHU et al., 2016; KRÓL; MINKIEWICZ; MOZGAWA, 2016; CHARGUI et al., 2018; BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022).

Em 935 e 909 cm^{-1} ocorreram duas bandas de flexão nos espectros das amostras de Kao e BTC referentes às ligações Al–OH. Bandas dessa ligação corroboraram com as bandas das ligações de água referentes ao grupo –OH ligados a esses hidróxidos em argilas.

Já nas regiões de 793 a 771 cm^{-1} , nas amostras de Kao e BTC, ocorreram bandas de vibrações referentes às ligações Al–O–H e que se transformam na banda em 709 cm^{-1} da ligação Al–O–Al, típicas de multa. Isso tanto para as amostras de Kao950 e Kao1200, quanto para as amostras de BTC950 e BTC1200 (CAPONI et al., 2017). Isso corroborou com o desaparecimento da banda nas amostras de Kao e BTC em 753 cm^{-1} da ligação Si–O–Al. Em resumo, os espectros de FTIR mostraram que ocorreu quebra das ligações de Al–OH e desaparecimento das ligações Si–O–Al, com distorções das camadas tetraédricas e octaédricas (PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2010).

Em 683 cm^{-1} , na Kao e BTC, foram detectadas bandas de deformações translacionais das ligações Al–O–Al. Já nas amostras de Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200, não se observaram transformações dessas bandas, o que provavelmente ocorreu quebra dessas ligações que contribuiu para formação da mulita (KRÓL; MINKIEWICZ; MOZGAWA, 2016; ZHU et al., 2016; CHARGUI et al., 2018).

Em 530 cm^{-1} , para a Kao e BTC, ocorreram bandas de vibrações de flexão, típicas de ligações O–Si–O relativa à caulinita ou quartzo. Essas bandas se transformaram em bandas das ligações Si–O nas amostras de Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200. Além delas, observaram-se bandas entre 461 cm^{-1} típicas de vibração das ligações Al–O–Si e deformação nas ligações de Fe–O respectivamente. Com o tratamento térmico a FTIR apresentou bandas da ligação Fe–O comum em Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200 e em 439 cm^{-1} com indicação de óxidos de ferro. (RIKER et al., 2008; CHARGUI et al., 2018).

Para as amostras PC950 e PC1200, a FTIR apresentou as mesmas bandas das amostras de Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200. Em 1066 cm^{-1} , os espectros de FTIR apresentaram banda de vibrações de alongamento assimétrico de Si–O–Si de estruturas tetraédricas de silicatos (DAMASCENO et al., 2020). Além disso, nas mesmas amostras, em 797 e 782 cm^{-1} foram encontradas bandas de ligações Si–O de mulita e/ou quartzo (KRÓL; MINKIEWICZ; MOZGAWA, 2016).

Em 683 cm^{-1} ocorreu uma banda na amostra PC950 que corroborou com a banda localizada na mesma posição para a amostra PC1200 e foram referentes às

ligações de Al–O–Al típicas de mulita. Assim como em 443 cm^{-1} ocorreu uma banda da ligação de Fe–O, já encontrada nas amostras de Kao950, Kao1200, BTC950 e BTC1200 e em outros trabalhos (BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022). Entretanto, bandas de vibração referente à espinélios não foram identificadas.

De modo geral, as bandas de vibração observadas de todas as amostras, corroboraram com as reflexões observadas nos difratogramas. Logo, deve-se atentar a banda em 1090 cm^{-1} que indicou ligações de espinélios na amostra LG1200 com os metais Fe, Ni e Cr que não apareceram nas amostras de PC950 e PC1200.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

4.7.1 Micrografias para as amostras LG, LG950 e LG1200

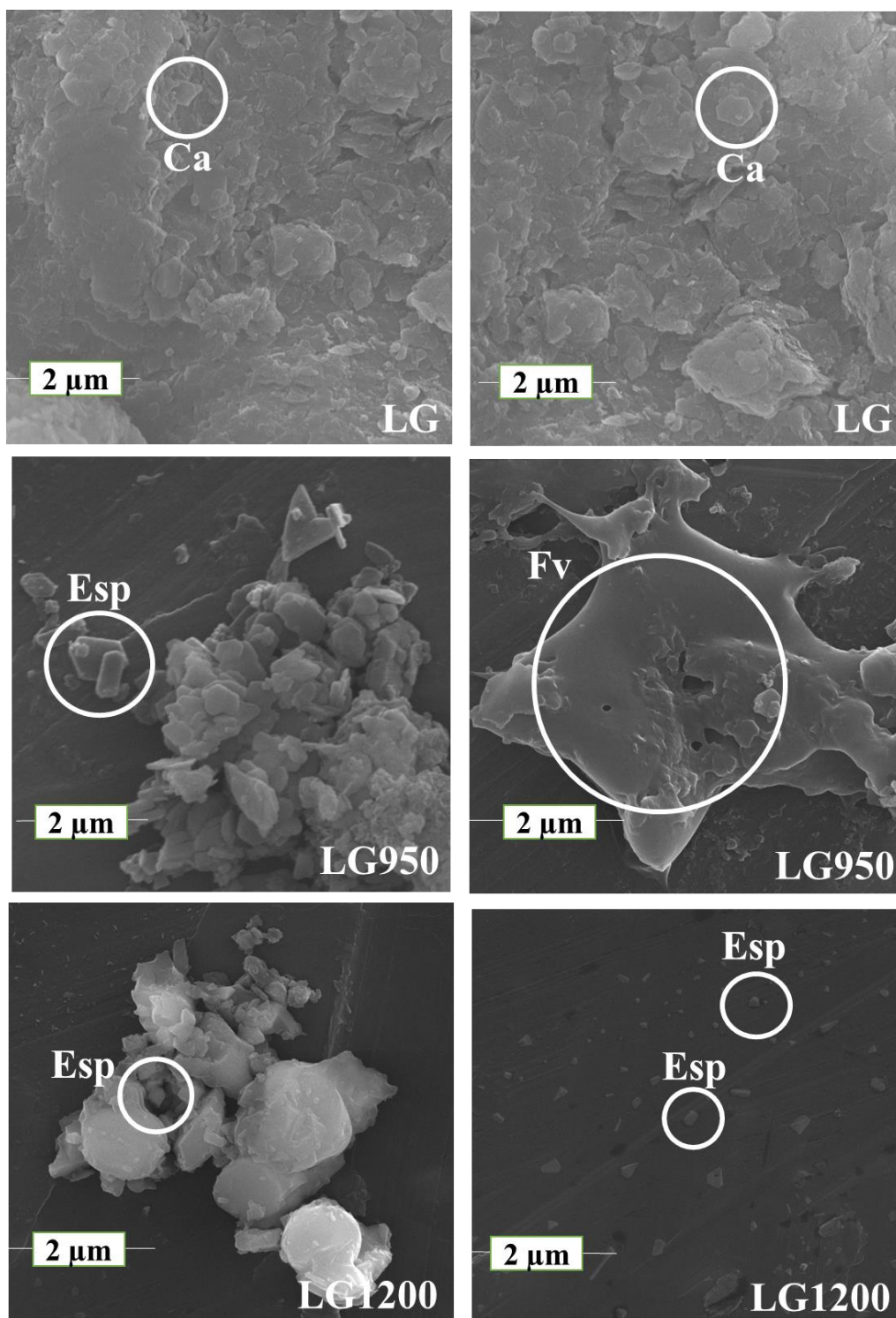
As micrografias para as amostras LG, LG950 e LG1200, obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), são mostradas na Figura 32. A micrografia do LG apresentou partículas com diferentes tamanhos e morfologias, com superfícies irregulares, e está de acordo com o relatado previamente na literatura (Mymrin et al. (2020)). Além disso, observaram-se a presença de poucos cristais com geometrias típicas de calcita, que foram descritas no trabalho de Li et al. (2017).

A morfologia para a amostra LG950 se caracterizou por ter micrografia constituída por fase vítrea e cristais com formas hexagonais, folheadas, alongadas e como flocos agregados. Outra observação relevante nesse contexto e também descoberto por Aydin; Aydin (2014), foi com relação ao aumento da temperatura. As estruturas se organizam em formas geométricas irregulares devido às reações de estado sólido e a sinterização. As formas hexagonais foram atribuídas à formação de espinélios e estão de acordo com a descrição micrográfica de Favero et al. (2021). Por outro lado, a formação de fase vítrea na amostra LG950, foi devido à decomposição de sulfato e carbonato, considerados dois fundentes muito conhecidos.

A micrografia para o LG1200 mostrou a mesma morfologia encontrada na amostra LG950, porém com cristais regulares e geometrias definidas. A mesma morfologia foi encontrada nos trabalhos de Andreola et al. (2008) e Favero et al. (2021). Diante disso, notou-se que o efeito do tratamento térmico foi evidente nas micrografias de LG1200. Nessa amostra, apesar da morfologia não mudar, o tamanho dos espinélios foi alterado com o aumento da temperatura, o que se percebeu claramente na morfologia. Em alguns casos ocorrem aglomerações de partículas que são atribuídas à

imobilização dos MPT de lodo galvânico. Logo, aglomerações observadas com o aumento da temperatura induzem a alteração da área superficial específica dos espinélios e esse fenômeno foi descrito no trabalho de Ovčáčíková et al. (2017).

Figura 32. Micrografias das amostras LG, LG950 e LG1200.



Ca=calcita; Esp=espinélio; Fv=fases vítreas. Fonte: O autor

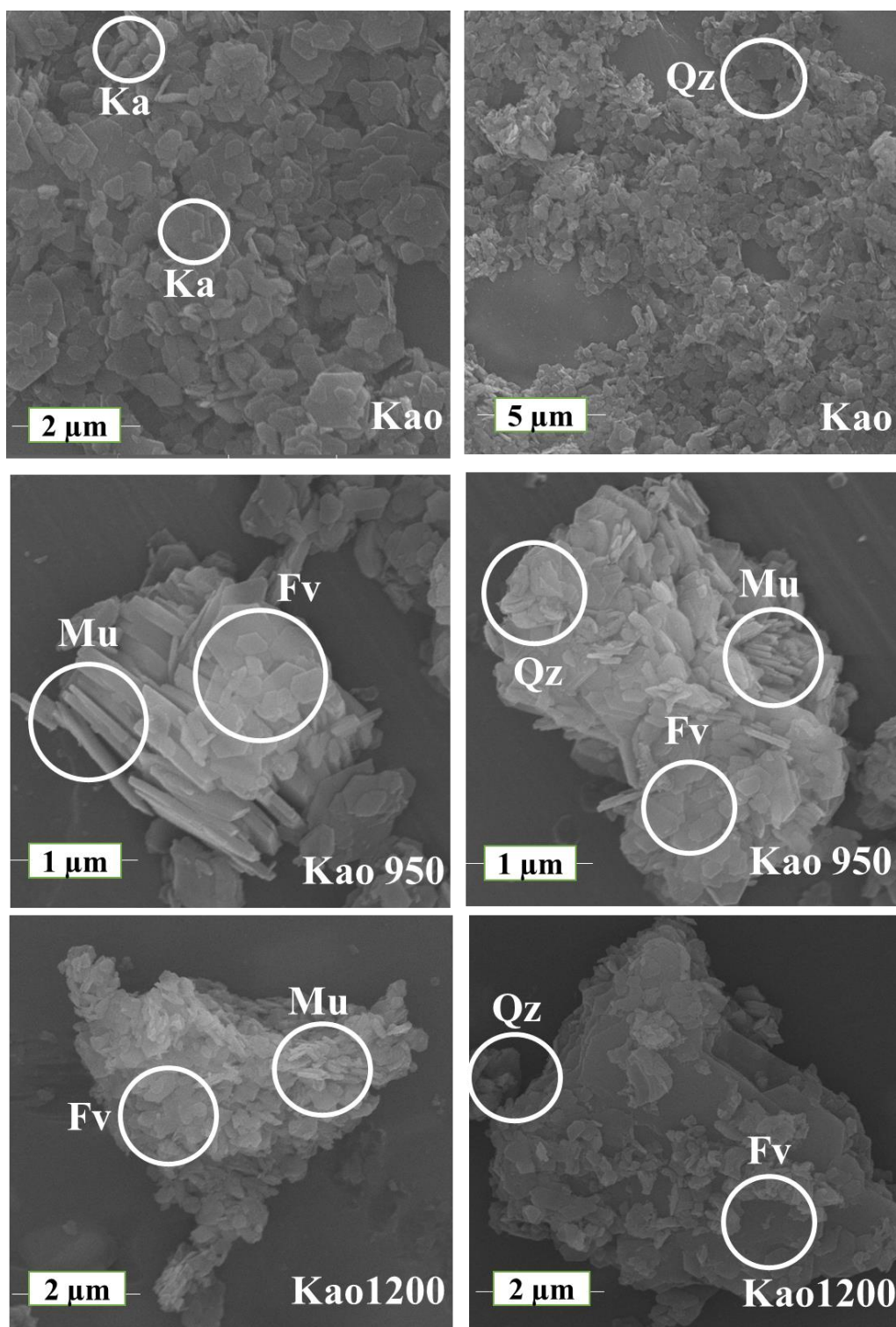
4.7.2 Micrografias para as amostras de Kao, Kao950 e Kao1200.

A Figura 33 apresenta as micrografias por MEV para as amostras de Kao, Kao950 e Kao1200. Nessas micrografias notaram-se formações esperadas para a transformação da caulinita durante o tratamento térmico. Antes do tratamento térmico e com a trituração mediante almofariz e pistilo cerâmicos, a micrografia da amostra Kao apresentou morfologia de estruturas compactas, folheadas, não alongadas, pseudo-hexagonais com lamelas e bordas sobrepostas com ângulos entre 90 e 120° e aparência de livretos que caracteriza as caulinitas (SILVA; LAGES; SANTANA, 2017). Nesse contexto, observaram-se também estruturas quebradiças nas caulinitas em meio a outras estruturas, que comparadas a outros trabalhos, foi possível a identificação do argilomineral (CHARGUI et al., 2018; WIEMES; PAWLOWSKY; MYMRIN, 2017; SILVA; LAGES; SANTANA, 2017). Diante disso, notou-se que essa micrografia corrobora com perfis encontrados por Horbe; Da Costa (2005), com bordas de corrosão indicativas de transformações mineralógicas.

Para a amostra Kao950, a micrografia apresentou morfologia que identificou a desidroxilação do mineral caulinita para formar metacaulinita. Além disso, percebeu-se o início da formação de fases vítreas sobrepostas na superfície da amostra. A amostra Kao950 apresentou ainda a morfologia de bastões não circulares que provavelmente são de mulita. Essa identificação foi possível via comparação com outro trabalho descrito na literatura que mostra a mulita secundária descrita por Schneider; Fischer; Schreuer (2015).

Para a amostra Kao1200, a micrografia apresentou a mesma morfologia da amostra Kao950, exceto para a formação inicial da mulita. Geralmente a temperatura de 1200 °C o mineral mulita está consolidado e visualmente na amostra Kao1200 identificou-se pouco a presença desse mineral. Além disso, percebeu-se um aumento da formação de fases vítreas com o tratamento térmico. Segundo Bocanegra; Mora; González (2017) durante a transformação da caulinita em mulita é possível identificar fases vítreas oriunda de quartzo e nessa amostra exclusivamente, notou-se excessiva identificação desse ligante em meio a fases cristalinas sólidas que possivelmente garantiu resistência mecânica durante testes físicos.

Figura 33. Micrografias das amostras Kao, Kao950 e Kao1200.



Ka=caulinita; Qz=quartzo; Mu=mulita; Fv=fases vítreas. Fonte: O autor

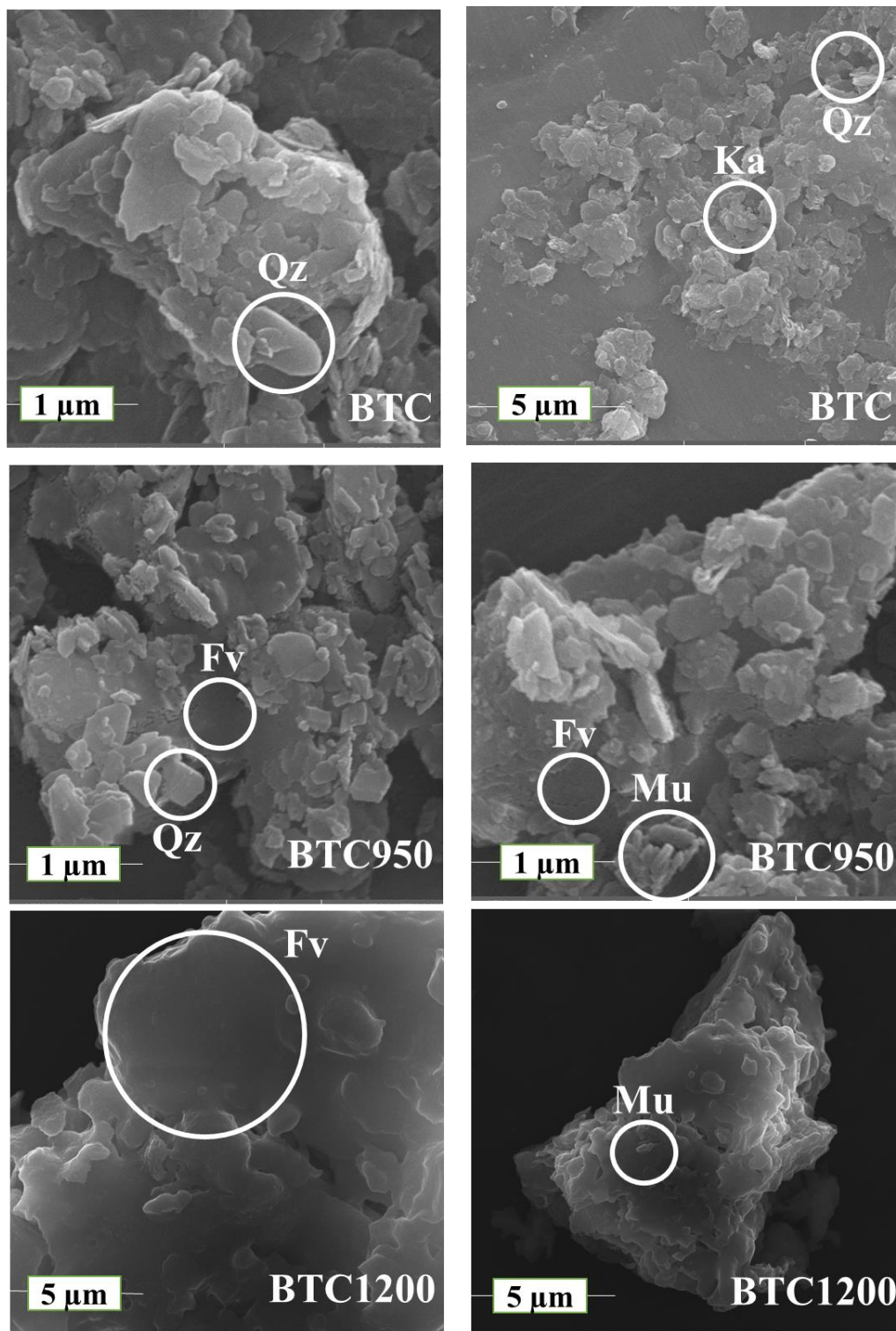
4.7.3 Micrografias para as amostras de BTC, BTC950 e BTC1200.

As micrografias das amostras de BTC, BTC950 e BTC1200, são apresentadas na Figura 34. A amostra BTC macerada apresentou cristais com as mesmas morfologias observadas para amostra Kao, exceto para as formas aglomeradas e compactadas que possivelmente indicaram filossilicatos com lamelas quebradas. Essa morfologia somente foi possível de identificação devido a comparação dos mesmos filossilicatos encontrados na literatura (SANTANA et al., 2017). De acordo com a identificação de fases via DRX e a confirmação via refinamento Rietveld, a amostra BTC possui caulinita. Todavia devido a maceração, as lamelas quebraram e aumentou a carga superficial com absorção de impurezas. Esse fenômeno também foi descrito na literatura por Mohsen; El-Maghraby (2010). Minerais caulinitas quando apresentam bordas e lamelas quebradiças possuem a propriedade de absorção ainda maior de impurezas na superfície ou em seu interior. Essa característica de existência de impurezas recorrentes nesse tipo de argila mostra alterações na forma física das lamelas e isso é potencializado com o intemperismo da região Amazônica que está associado ao regime hidrológico. Toda essa alteração é recorrente no trabalho de Prandel et al. (2017) que descreve processos de interações desse mineral com o intemperismo Amazônico. A maioria dos minerais encontrados em argilas vermelhas descritos na literatura foram caulinita, quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, hematita (HEREK et al., 2012). No entanto, nem todos foram apresentados na identificação de fases apresentadas no DRX desse trabalho e no refinamento Rietveld.

A micrografia da amostra BTC950 se caracterizou por ter fases vítreas e formação de pequenos bastonetes na superfície que segundo Bocanegra; Mora; González (2017), são identificadas como mulita. Além disso, por ser uma amostra argila também coletada na região da Amazônia Central, os minerais identificados seguem as mesmas morfologias das amostras de Kao950 e Kao1200, com exceção de alto teor de óxido de ferro demonstrado de acordo com o comportamento da FRX dessa amostra. Foi identificada morfologia características de quartzo, mulita e fases vítreas em meio ao corpo cerâmico dessa amostra. As fases vítreas identificadas nessa amostra ocupam espaços vazios e promovem contração que está relacionada ao início da decomposição da sílica na forma de quartzo. Por isso, quando das medidas das dimensões dos corpos cerâmicos com tratamento térmico a essa temperatura a retração linear foi significativa, demonstrando maior valor de perda de massa e contração comparada a amostra sem

tratamento térmico. Essas morfologias são similares às encontradas em outro trabalho com argila vermelha da Amazônia Central (BARRETO; COSTA, 2018a).

Figura 34. Micrografia das amostras BTC, BTC950 e BTC1200.



Ka=caulinita; Qz=quartzo; Fv=fases vítreas; Mu=mullita Fonte: o autor

Na micrografia da amostra BTC1200, se notou fendas e orifícios com tamanhos variados. Nessa amostra também se identificou fases vítreas, além de formas agulhadas não circulares e alongadas presentes na superfície que caracterizaram a formação de mulita. Essa morfologia de mulita está de acordo com as composições mineralógicas identificadas nas fases cristalinas da DRX e do refinamento Rietveld. As fendas e orifícios recorrentes na superfície da amostra BTC1200 foram devido a presença de carbonatos que se decomporam na forma de CO_2 .

4.7.4 Micrografia para as amostras de PC950 e PC1200

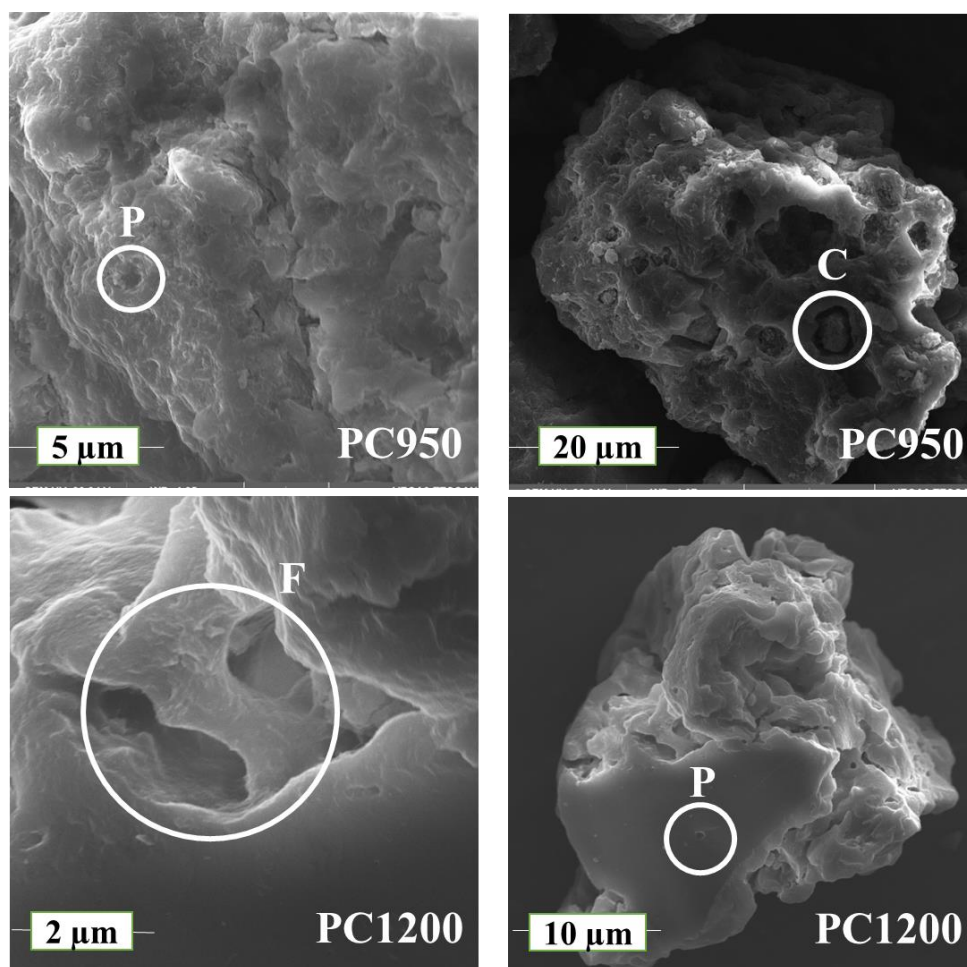
As micrografias das amostras de PC950 e PC1200 são apresentadas na Figura 35. Essas micrografias se caracterizaram por um modelo composto da amostra LG disperso nas amostras de Kao e BTC na proporção 1:1:8, respectivamente, todas submetidas à maceração em almofariz e pistilo cerâmicos, prensados e com tratamento térmico nas temperaturas de 950 e 1200 °C.

Após o tratamento, as amostras de PC950 e PC1200, foram novamente maceradas, peneiradas e finalmente submetidas a leitura de microscopia eletrônica de varredura com a caracterização das suas morfologias.

A micrografia para a amostra PC950, apresentou morfologia cristalina compacta com poros originados por possivelmente desprendimento de gases oriundos de impurezas orgânicas, carbonatos e sulfatos. De acordo com a FRX aliada com as análises térmicas e a FR-IR, essas técnicas analíticas mostraram a liberação de SO_2 por meio de sulfatos. Logo, a formação dos poros também se deu por meio da liberação desse gás. A presença de poros provocados por desprendimento de gases como o CO_2 foi recorrente no trabalho de Bocanegra; Mora; González (2017).

A morfologia de cristalitos incrustados em poros na amostra PC950 é uma característica importante, pois comprovou o desprendimento de gases e parte do material formador do material cerâmico não interagiu com as fases vítreas. Existe a possibilidade de formação de fases cristalinas menores e não detectáveis a capacidade da DRX e que podem ser óxidos de MPT simples, mistos ou espinélios do tipo FeAl_2O_4 , fases curiosamente não detectadas neste trabalho. Esses cristalitos ocorreram em diversos tamanhos, porém, cristalitos menores foram encontrados no material cerâmico de Wiemes; Pawlowsky; Mymrin (2017) em meio a fases vítreas com argilas vermelhas tratadas termicamente.

Figura 35. Micrografia das amostras PC950 e PC1200.



P=poros; C=cristalitos; F=fendas. Fonte: O autor

Para a amostra PC1200, a micrografia apresentou partes de estruturas aplainadas e compactadas com menor quantidade de poros superficiais/fendas e fases vítreas. Esse resultado era esperado devido à composição química apresentada na FRX ser basicamente a mesma da amostra PC950. Por esse motivo, quando do tratamento térmico a 1200 °C as transformações de fases descritas na DRX da amostra PC1200, não apresentaram mudanças em relação às fases cristalinas detectadas na amostra PC950. Essa especificidade morfológica também foi encontrada nos experimentos de Magalhães et al. (2005b) ao realizar tratamento térmico em argilas vermelhas misturadas com lodo galvânico. Aspectos de menos quantidade de poros e mais fases vítreas são relativos à presença de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos do lodo galvânico e argilas (WIEMES; PAWLOWSKY; MYMRIN, 2017).

4.8 Análise colorimétrica - Parâmetros de cor L^* , a^* , b^*

Nos parâmetros de cores, fases encontradas na DRX das amostras de LG950, LG1200, Kao950, Kao1200, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200, promoveram colorações com resultados do tratamento térmico semelhantes aos encontrados na literatura (ANDREOLA et al., 2008; BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022). Esses resultados foram apresentados na Tabela 11.

Cada coordenada cromática (parâmetro de cores) tem seu significado. Por exemplo, o parâmetro de cor CIEL*, é uma medida de luminosidade com variação do mais luminoso (valor positivo) e menos luminoso (valor negativo). O parâmetro de cor CIEa*, é uma medida da cor vermelha (valor positivo) ou verde (valor negativo) e o parâmetro CIEb*, é uma medida da cor amarelo (valor positivo) ou azul (valor negativo) (AHN; LEE, 2008).

Tabela 11. Coordenadas CIEL*a*b* e atributos de cores das amostras.

Amostras	Coordenadas cromáticas			Atributos de cores	
	L^*	a^*	b^*	C	H°
LG950	51,91	3,12	8,95	9,48	70,78
LG1200	21,77	13,66	11,95	18,15	41,18
Kao950	92,96	0,34	4,52	4,53	85,69
Kao1200	69,58	9,75	16,97	19,57	60,12
BTC950	65,97	12,70	23,20	26,45	61,30
BTC1200	65,28	12,07	24,00	26,86	63,30
PC950	54,68	10,18	18,19	20,85	60,76
PC1200	40,57	8,94	14,50	17,03	58,34

C = croma; H° = ângulo matiz. Fonte: O autor

Para as amostras de LG950, LG1200, observou-se aumento da intensidade da cor vermelha (a^*) e da cor amarela (b^*), respectivamente. Aliado a isso, ocorreu perda de luminosidade (L^*). Além disso, foi constatado que a mesma perda recorreu também para as amostras de Kao950, Kao1200, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200, o que mostrou que em materiais cerâmicos de argilas esse fenômeno é esperado (FARAHNAKY; DADFAR; SHAHBAZI, 2014).

Os parâmetros de cores a^* e b^* para as amostras de LG950, LG1200, Kao950, Kao1200, PC950 e PC1200 mostraram variações distintas de cores como resultado do tratamento térmico. Por exemplo, entre nas amostras de LG950, LG1200, Kao950 e Kao1200, observam-se aumento dos parâmetros a^* (mudança de cor verde para vermelho) e b^* (aumento da intensidade da cor amarela). Isso demonstrou que essas amostras perderam luminosidade e parcialmente escureceram, o que visualmente foi percebido nas amostras de LG950 e LG1200. Porém esses efeitos visuais foram imperceptíveis nas amostras de Kao950 e Kao1200.

Para as amostras de PC950 e PC1200 os efeitos do tratamento térmico com relação aos parâmetros de cores a^* e b^* foram contrários dos efeitos obtidos nas amostras de LG950, LG1200, Kao950 e Kao1200. Esses parâmetros diminuíram com perda das cores vermelho e amarelo, o que constatou presença de cromóforos diferentes.

Para as amostras de BTC950 e BTC1200 os parâmetros de cores a^* e b^* permaneceram constantes. Os efeitos do tratamento térmico não apresentaram diferença elevada de cores, o que indicou formação dos mesmos compostos com mesmos tipos de cromóforos. Esse fato foi comprovado nas fases cristalinas detectadas com DRX e consolidadas nas fases mineralógicas identificadas no refinamento Rietveld. Geralmente, a intensidade da cor vermelho-amarelada ou laranja-escuro nesse tipo de material tratado termicamente é proveniente da formação de hematitas (SCRIVENER; FAVIER, 2015).

Com relação a todas as amostras, as que apresentaram maior diferença de luminosidade, foram LG950 e LG1200 com grande variação ($\Delta L^* = L^*_{1200\text{ }^{\circ}\text{C}} - L^*_{950\text{ }^{\circ}\text{C}} = 30,14$), e maior variação de intensidade da cor vermelho ($\Delta a^* = a^*_{1200\text{ }^{\circ}\text{C}} - a^*_{950\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10,54$). Essa observação coincide com a composição química dos MPT formados por óxi-hidróxi e transformados em espinélios. Resultados semelhantes referentes a parâmetros de cores foram encontrados em outro trabalho contido na literatura (BRASIL; SILVA; SANTANA, 2022).

Por outro lado, sabendo que cores seguem outros atributos que auxiliam em suas descrições e identificam com melhor precisão suas reflexões, do croma (C) e o ângulo matiz (H°). Essas variáveis contribuem para entender o comportamento do tratamento térmico das amostras de LG950, LG1200, Kao950, Kao1200, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200 (LUXOVÁ et al., 2014). Notou-se que o tratamento térmico proporcionou um aumento da saturação para as amostras de LG950, LG1200 e

Kao950, Kao1200, ou seja, as cores ficaram mais vivas. Para as amostras de BTC950 e BTC1200, notou-se que o croma permaneceu basicamente constante com indicação do mesmo cromóforo. No entanto, para as amostras de PC950 e PC1200 observou-se que o croma diminuiu, e esse fato indica cores esmaecidas ou apagadas, típicas de MCs.

Além disso, observou-se também, resultados importantes comparativamente ao croma das amostras de LG950, LG1200, PC950 e PC1200. Para as duas primeiras amostras ocorreu um aumento do croma e nas duas últimas uma diminuição. Com isso, confirma-se a existência de cromóforos diferentes que constituem a estrutura dos espinélios como pigmentos inorgânicos nas amostras de LG950 e LG1200.

Por outro lado, observou-se diminuição do croma nas amostras de PC950 e PC1200, o que foi atribuído à formação de óxido de ferro, porém sem a formação de espinélios. Esse resultado corresponde aos resultados obtidos com as fases cristalinas detectadas na DRX e confirmadas no refinamento Rietveld, onde foi observado a existência de fases como hematita. Logo, afirma-se que o croma mostrou diferenciação entre as amostras de LG950, LG1200, PC950 e PC1200.

Para o ângulo matiz de cada amostra LG950, LG1200, Kao950, Kao1200, BTC950, BTC1200, PC950 e PC1200, se percebeu variações correspondentes a perda de luminosidade ou escurecimento, por exemplo, para as amostras de LG950 e LG1200, percebeu-se que as mesmas estavam na cor amarelo e migraram para a cor laranja como resultado do tratamento térmico e essa mudança pode indicar a formação de substâncias diferentes.

Para as amostras de Kao950 e Kao1200, também ocorreu perda de luminosidade ou escurecimento com a transformação da cor do amarelo para laranja. Porém diferentemente das amostras de LG950 e LG1200 que continham outros MPT, nas amostras de partida de Kao inicialmente havia apenas impurezas de óxidos de ferro que possivelmente causaram o efeito de escurecimento. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos tanto nos parâmetros de cores CIEL*a*b* quanto no atributo de cor croma e obviamente consolidam resultados obtidos para as amostras de Kao950 e Kao1200.

Para as amostras de BTC950 e BTC1200, a cor laranja evidentemente permaneceu. Consequentemente comparado aos resultados obtidos pelo parâmetro de cor e croma, o ângulo matiz para amostras de argilas vermelhas também não apresentaram mudanças maiores, pois ocorreu a formação do mesmo cromóforo.

Para as amostras de PC950 e PC1200 os resultados tanto do croma quanto do ângulo matiz foram próximos aos encontrados nas amostras de BTC950 e BTC1200, pois as amostras de PC950 e PC1200 foram produzidas com a mistura das amostras de partida que tiveram em sua maioria a amostra BTC e por esse motivo pode ter causado a formação do mesmo cromóforo. Diante disso, é possível desvendar parte da microestrutura das amostras, principalmente LG1200 e PC1200, notou-se formação de óxidos diferentes.

4.9 Teste de lixiviação

Os resultados de lixiviação mostraram redução da concentração dos MPT com maior concentração na amostra LG, LG950 e LG1200 comparativamente antes e após o tratamento térmico (Tabela 12). Com isso, notou-se a redução da concentração dos MPT na extração realizada nas amostras apresentadas. Para o ferro, na amostra LG os resultados foram de níveis não detectados, devido o metal estar presente na forma de óxi-hidróxi precipitado. Esse fenômeno geralmente acontece quando na solução sobrenadante é reduzido o nível de acidez que ocasiona precipitação dos metais, haja vista que íons metálicos são considerados ácidos de Lewis. Nesse método aplicado para determinar a extração, utilizou-se a neutralização ácida, procedimento recorrente na literatura (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2019).

Tabela 12. Lixiviação de MPT de LG, LG950, LG1200, Mistura, PC950 e PC1200.

MPT	Dados de lixiviação de MPT (mg/L)							
	LG	LG950	LG1200	Mistura*	PC950	PC1200	950 °C*	1200 °C
Fe	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	0,04
Ni	0,52	0,05	0,01	0,51	0,04	0,01	0,55	0,04
Cr	0,07	0,01	ND	0,05	0,01	ND	0,17	0,01

ND = Não detectado; Mistura*= mistura (1:1:8) sem prensagem, Ref* Brasil; Silva; Santana (2022)

A concentração dos MPT encontrada na solução foi relativamente baixa. Quando as amostras de LG foram calcinadas, o Fe imobilizou na forma de óxidos simples e solução sólida espinélios e por isso não extraído. O resultado é consubstanciado com os resultados da DRX que apresentou estruturas como $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}_{1-y}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ni}_x^{2+}, \text{Cr}_y^{3+}\}\text{O}_4$ e NiO. O fenômeno de não extração do Fe, também

se repetiu para a amostra da mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) sem prensagem. Para as amostras calcinadas de PC950 e PC1200, ocorreu a mesma repetição, porém sem formação de estruturas espinélicas.

Para os metais Cr e Ni, o tratamento térmico reduziu a concentração dos MPT, pois, níveis máximos recomendados de metais extraídos são para o cromo até 1 mg/L e para o níquel valores de até 2 mg/L de acordo com CONAMA 430/2011. Para as amostras de PC950 e PC1200, que continha a amostra LG, os resultados contribuíram na redução dos impactos ambientais, pois os valores de metais detectados estavam inferiores aos reportados pela literatura (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2019). Esses resultados encontrados nas amostras de PC950 e PC1200 sugerem que os MPT foram retidos no interior das argilas via mecanismo de barreira como imobilização quando sinterizados. Aliado a isso, o processo mecanoquímico facilitou a dispersão dos metais nas argilas com promoção da imobilização via formação de monólitos. O MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), apresentou a formação de cristalitos incrustados em meio a superfície do material formado.

De acordo com Zhang et al. (2018), MCs como as amostras de PC950 e PC1200, são adequados para inertizar e neutralizar MPT de lodos de galvanoplastia imobilizando-os na matriz cerâmica. Para Magalhães et al. (2004), a temperatura apropriada para imobilizar o metal é acima de 1000 °C e isso foi observado na temperatura em torno de ≥ 1000 °C, que com o aumento também aumentou a eficácia do nível de inertização dos principais MPT contidos.

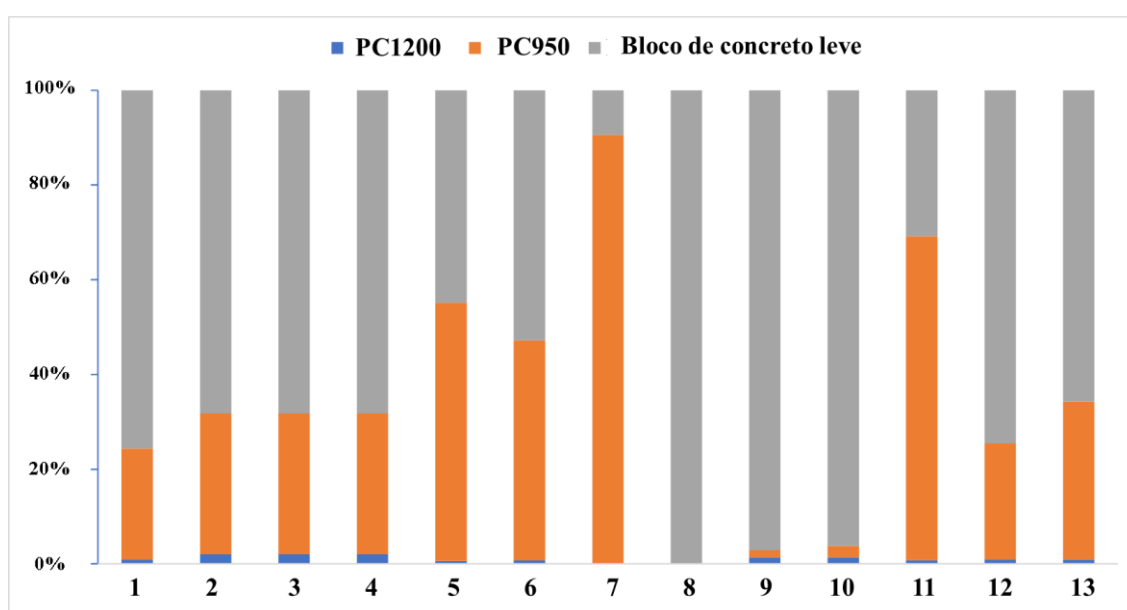
4.10 Avaliação do ciclo de vida

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que a produção de material cerâmico é uma alternativa de destinação viável e ambientalmente adequada para o lodo gerado nos processos de galvanoplastia realizados no Polo Industrial de Manaus (PIM).

As categorias de impactos relacionadas ao lodo galvânico foram associadas ao seu descarte em aterros sanitários, contaminação de lençóis freáticos por lixiviação, contaminação de águas superficiais e intoxicação humana na forma de diversas doenças, com possível extinção de animais silvestres. Vale ressaltar que a produção das amostras PC950 e PC1200, com potencial utilização na fabricação de tijolos e blocos estruturais, pouco contribuiu para o aumento de impactos ambientais, uma vez que os MPT foram imobilizados nas matrizes cerâmicas, como demonstrado no teste de lixiviação.

Os resultados da ACV comparativa, que constam na Figura 36, revelaram que os MCs produzidos com lodo galvânico têm melhor desempenho ambiental que o produto comercial comparado. Deve-se chamar a atenção para o fato de que a energia de produção do bloco de concreto leve, que contém cimento, é acima daquela usada para produzir os MCs deste trabalho. Portanto, no que tange à energia usada na produção dos MCs, o impacto ambiental é relativamente menor.

Figura 36. Caracterizações dos impactos ambientais das amostras de PC950, PC1200 com LG incorporados conforme o método ReCiPe Endpoint 2016.



Categorias de Impactos: 1 – Formação de partículas finas; 2 - Aquecimento global, ecossistemas de água doce; 3 - Aquecimento global, saúde humana; 4 - Aquecimento global, ecossistemas terrestres; 5 - Toxicidade humana cancerígena; 6 - Toxicidade humana não cancerígena; 7 - Radiação ionizante; 8 - Escassez de recursos minerais; 9 - Formação de ozônio, saúde humana; 10 - Formação de ozônio, ecossistemas terrestres; 11 - Destruição do ozônio estratosférico; 12 - Acidificação terrestre e 13 - Ecotoxicidade terrestre.

Um resultado inesperado foi a menor carga ambiental para o MC tratado termicamente a 1200 °C, em relação ao tratado a 950 °C. Era esperado um menor impacto ambiental da amostra PC950, em cuja produção se adotou uma temperatura de queima inferior à da amostra PC1200. No entanto, quando se trata de processos que envolvem a queima de resíduos, é importante enfatizar que temperaturas abaixo de 1000 °C são consideradas danosas por estarem associadas à emissão de dioxinas e furanos, substâncias tóxicas para o ser humano e que se acumulam no meio ambiente. Talvez por esse motivo a amostra PC1200 teve a menor carga ambiental.

Contrariando a expectativa, a amostra de PC1200, quando comparada às amostras PC950 e do bloco de concreto leve, teve melhor desempenho ambiental em categorias como formação de partículas finas e ecotoxicidade de água doce (Tabela 13). Além disso, considerando as categorias relacionadas ao aquecimento global (categorias 2 a 4, Figura 35) é possível notar que estes tijolos produzidos com lodo galvânico podem reduzir significativamente impactos ambientais.

Tabela 13. Parâmetros dos MCs versus bloco de concreto Leve.

Parâmetros	PC950	PC1200	BCL*
Formação de partículas finas	$2,06336.10^{-6}$	$7,78221. 10^{-8}$	$6,63619.10^{-6}$
Ecotoxicidade de água doce	$7,19725. 10^{-12}$	$4.35032.10^{-15}$	$1,71910.10^{-13}$

BCL*=Bloco de concreto leve. Fonte: O autor.

Portanto, a ACV comparativa evidenciou que a produção de MCs à base de lodo galvânico é uma alternativa viável e ambientalmente adequada para esse resíduo, uma vez que as amostras de MCs, ao serem comparadas, apresentaram melhor desempenho ambiental que o produto comercial estabelecido no mercado.

4.11 Propriedades físicas e tecnológicas de materiais cerâmicos

Os resultados apresentados nesta seção mostram a influência do LG nas propriedades mecânicas de MCs. Observou-se a ausência de defeitos, como expansão ou eflorescências, nas amostras PC950 e PC1200. No entanto, as cores das amostras antes do tratamento térmico eram laranja-avermelhadas e após o tratamento térmico tornaram-se marrom-avermelhadas, que é típico de óxidos de ferro como a hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; ZHANG et al., 2018). Além disso, foi observada retração linear a 950 °C (2,9%) e 1200 °C (5,95%) e perda de massa a 950 °C (17,3%) e 1200 °C (18,5%).

O aumento da retração linear está associado à quantidade de material fundido. Por exemplo, com a elevação da temperatura, ocorreu um favorecimento da formação de fases vítreas, que se depositou nos espaços vazios dos corpos de prova e se contraiu. Esse fenômeno geralmente é recorrente ao alto teor de sílica presentes em argila (DAS

et al., 2005; BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017). O teor de quartzo explica a vitrificação e retração observada nos corpos de provas em forma de placas calcinadas. Resumidamente, isso foi causado por desidroxilações, decomposições de sulfatos e carbonatos das amostras Kao, LG e BTC misturadas como amostras de partida (ZHANG et al., 2018). Em contrapartida, conforme registros, ocorre uma pequena expansão causada pelos gases, seguida de uma retração dos materiais cerâmicos à base de argilas (ELICHE-QUESADA et al., 2017b; ZHANG et al., 2018).

As amostras CC950 e CC1200 produzidas apresentaram aumento da resistência à compressão de 23,4 MPa para 31,8 MPa, respectivamente. De acordo com ASTM C1314-23 (2023b), a resistência mínima em condições climáticas normais é de 10 MPa; para condições climáticas severas, o valor é de 20 MPa. Logo, as amostras de CC950 e CC1200, atenderam os padrões exigidos em resistência à compressão e podem ser utilizados como tijolos ou blocos estruturais na construção civil.

De acordo com ASTM C1314-23 (2023a), comparativamente tijolos não estruturais devem ter resistência à compressão de 2 MPa e absorção de água inferior a 20%. Portanto, diversas pesquisas têm sido realizadas sobre o desenvolvimento de tijolos ecológicos que não necessitam de queima ou adição de cimento (GONÇALVES; BALESTRA; RAMIREZ, 2023). Por esse motivo, esses resultados, por serem corpos tratados termicamente, apresentam maior resistência à compressão e possuem maior potencial para serem aplicados como tijolos estruturais. Além disso, se observou adensamento do material durante a formação da fase líquida com ocupação de poros e fendas. De fato, os resultados do teste de porosidade houve redução de 33,6% de 950 °C para 31,0% para 1200 °C, quando as amostras de CC950 e CC1200 resfriaram. A fase fundida solidificou-se e a matriz vitrificada aumentou a resistência à compressão, conforme resultado apresentado e comparado com a literatura (ELICHE-QUESADA et al., 2017).

Para os resultados de absorção de água, observou-se uma redução de 18,7% para 17,0%. O aumento da formação de fases vítreas nas amostras de PC1200 reduziu o número de poros interno e superficial - o que provavelmente aconteceu na amostra CC1200 com a prensagem - e reduziu as microfissuras, que densificam os MCs. Na verdade, a diminuição de absorção de água está ligada diretamente ao processo de sinterização, esse aspecto foi atribuído a porosidade aberta gerada durante o tratamento

térmico por meio da decomposição da calcita e do sulfato que liberam CO_2 e SO_2 (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017).

Para as amostras CC1200 foram constatadas reduções da porosidade com diminuição de emissões de gases CO_2 e SO_2 nas amostras de CC950. Salvo relatar que a calcita (CaCO_3) se decompõem em temperaturas acima de 850°C (BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2019). Aliado a isso, este fato também foi atribuído à formação de fases líquidas que aproximam as partículas umas das outras e assim reduziram a porosidade e a absorção de água. Segundo a literatura, fundentes presentes em argilas como Fe_2O_3 , K_2O , MgO e Na_2O contribuem para esse fenômeno (REHMAN; AHMAD; RASHID, 2020). Casos semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Eliche-Quesada et al. (2017b). Esses resultados definiram o comportamento da densidade aparente nas amostras de CC950 ($1,8 \text{ g/cm}^3$) e CC1200 ($1,9 \text{ g/cm}^3$).

5. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a possibilidade de se encapsular MPT lodo galvânico em matrizes cerâmicas através de tratamento térmico, a 950°C e a 1200°C . Foram realizados análises de FRX, DRX, refinamento Rietveld, medidas Mössbauer do ^{57}Fe , TG/DTG/DSC, FTIR, imagens de MEV, teste de lixiviação e ACV, mostrando que quando apenas tratado termicamente, em amostras de LG, são obtidas, basicamente, a formação de óxido de níquel e uma solução sólida de espinélio do tipo $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}_{1-y}^{3+}, \text{Fe}_{1-x}^{2+}, \text{Ni}_x^{2+}, \text{Cr}_y^{3+}\}\text{O}_4$ (em que $[]$ = sítio tetraédrico, $\{\}$ sítio octaédrico), que é causada pela decomposição do sulfato em SO_2 na amostra LG1200. Por outro lado, quando a amostra Kao ou a RC é tratada termicamente, ocorre a formação de quartzo, cristobalita, anatásio e mulita. A mistura de LG:Kao:BTC (1:1:8) tratada termicamente a 1200°C (PC1200) apresentou fases típicas dos MCs (quartzo, mulita e cristobalita), juntamente com MPT encapsulado nas fases de silicato de níquel e hematita. Com relação às propriedades mecânicas, físicas e químicas, a amostra PC1200 apresentou maior resistência à compressão, baixa retração e baixas concentrações de MPT nos testes de lixiviação, mostrando seu potencial para ser utilizada como tijolo cerâmico de construção. A ACV mostrou o caminho que a produção de MCs nas formas PC950 e PC1200 são viáveis, com ganho no desempenho ambiental, pois reduz minimamente o uso de argilas e reaproveita um passivo ambiental altamente tóxico de

forma não prejudicial. Diante disso, a mistura LG:Kao:BTC (1:1:8) tratada termicamente a 1200 °C (PC1200) foi a forma mais eficiente para encapsular MPT, a partir de lama galvânica para o desenvolvimento de tijolos estruturais, para a construção civil. Este estudo mostrou também que incorporar lodo galvânico em argilas contribui para estabilização dos MPT sem toxicidade e pode ser uma boa alternativa de produção de materiais cerâmicos em substituição aos convencionais.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho motivam a continuar esta linha de pesquisa, principalmente para se avaliar o efeito das proporções de lodo galvânico e de argilas, na qualidade de materiais cerâmicos. Outro ponto importante dos resultados que pode ser desenvolvido é sobre a avaliação do ciclo de vida (ACV) de outros materiais cerâmicos (cerâmica, tijolos de diversos tamanhos e formas), produzidos a partir de lodo galvânico e vários tipos de argilas. Além disso, a adição do lodo galvânico na mistura reduz a proporção de argilas na produção de materiais cerâmicos com qualidade tecnológica própria para aplicações diversas, como na construção civil. Em outras palavras, os resultados deste trabalho mostraram que é possível produzir material cerâmico na forma de tijolos ou blocos estruturais, juntamente com a imobilização dos metais potencialmente tóxicos, que são ordinariamente lançados ao ambiente natural.

Por outro lado, observou-se que, durante o tratamento térmico do lodo galvânico, os metais níquel, cromo e ferro formam uma solução sólida de espinélios. No entanto, se o lodo galvânico é misturado com as argilas em razão de massas LG:Kao:BTC equivalente a 1:1:8, não ocorre a formação da solução sólida. Ou seja, existem perguntas sobre a formação de solução sólida a responder, que este trabalho não pôde contemplar:

- Qual proporção de argila e lodo galvânico impede a formação de ferritas do tipo espinélio?
- Qual a proporção mínima de lodo galvânico que pode ser acrescentada à argila para imobilizar os metais potencialmente tóxicos dos rejeitos industriais, no corpo material cerâmico?

Estas dúvidas são pertinentes, pois neste trabalho realizou-se somente uma proporção de mistura. Em outros termos, é necessário saber também até que proporção

de lodo galvânico pode ser adicionada na mistura com argilas, para produzir material, cerâmico sem interferir nas propriedades tecnológicas e físicas que assegurem a qualidade dos materiais produzidos. As informações da literatura sugerem que a faixa de lodo galvânico que deve ser acrescentado na produção de materiais cerâmicos varia de 8-10%, sem comprometer as propriedades tecnológicas. No entanto, o que se apresenta como resultado da literatura nem sempre corresponde às diferentes composições químicas dos lodos galvânicos. Diante disso, é necessário estudar os diferentes tipos de lodos produzidos pelas empresas que tenham a etapa de galvanização na linha de produção.

Foram produzidos materiais cerâmicos como tijolos ou blocos estruturais, porém não foi produzido um protótipo para realização de testes mais específicos, como resistividade, ataque ácido ou básico, resistência à flexão, quando aplicada a telhas e, entre outros, para mostrar que a produção é viável, do ponto de vista comercial. Deve ser realizado um estudo mais completo sobre os efeitos das proporções de argila e lodo galvânico para se estabelecer a razão ótima em massa, na mistura dos dois componentes de partida.

Restam ainda muitas dúvidas a esclarecer, com projeções de pesquisas futuras, para continuar o estudo em uma linha de pesquisa promissora, onde esta tese mostrou o caminho racionalmente possível, sobretudo nas razões do desenvolvimento tecnológico industrial conciliado ao desempenho ambiental.

7. REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 10007/2004 - Amostragem de resíduos sólidos**, 2004. Disponível em: <<http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf>>
- ABNT. **NBR 7181/2018: Solo - Análise granulométrica**, 2016. Disponível em: <<https://pdfcoffee.com/abnt-nbr-71812018-3-pdf-free.html>>
- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications. **Ceramica**, v. 63, n. 366, p. 253–262, 2017.
- AHN, J. S.; LEE, Y. K. Color distribution of a shade guide in the value, chroma, and hue scale. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 100, n. 1, p. 18–28, 2008.
- AL-RAWAJFEH, A. E.; ALSHAMAILEH, E. M.; ALRBAIHAT, M. R. Clean and efficient synthesis using mechanochemistry: Preparation of kaolinite–KH₂PO₄ and kaolinite–(NH₄)₂HPO₄ complexes as slow released fertilizer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 73, n. 02, p. 336–343, 2019.
- ALMEIDA, M. I. et al. Environmental profile of ceramic tiles and their potential for improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 583–593, 2016.
- ALVES, M. E. Improving Rietveld-Based Clay Mineralogic Quantification of Oxisols Using Siroquant. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 6, p. 2191–2197, 2009.
- AMARAL, F. A. D.; DOS SANTOS, V. S.; BERNARDES, A. M. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching. **Minerals Engineering**, v. 60, n. 2, p. 1–7, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure - ASTM D6234-98**, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Compressive Strength of Masonry Prisms - ASTM C1314**, 2023a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determination of Water Absorption and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products - ASTM C373 - 18**, 2023b.
- AMRANE, C.; BOUHIDEL, K. Hydrometallurgy Integrated diffusion dialysis precipitation – Cementation for selective recovery of leaching chemicals and metal

values from electroplating sludge. **Hydrometallurgy**, v. 177, n. December 2017, p. 34–40, 2018.

ANDREOLA, F. et al. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 466–471, 2008.

ANDREOLA, F. et al. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13333–13338, 2016.

ARSENOVIĆ, M. et al. Mathematical approach to application of industrial wastes in clay brick production - Part I: Testing and analysis. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4890–4898, 2015.

ASDRUBALI, F.; BALDASSARRI, C.; FTHENAKIS, V. Life cycle analysis in the construction sector: Guiding the optimization of conventional Italian buildings. **Energy and Buildings**, v. 64, n. April 2013, p. 73–89, 2013.

AYDIN, A. A.; AYDIN, A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, n. 04, p. 35–44, 2014.

AYODELE, O. B.; ABDULLAH, A. Z. Exploring kaolinite as dry methane reforming catalyst support: Influences of chemical activation, organic ligand functionalization and calcination temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 576, n. December 2018, p. 20–31, 2019.

BAKHTIARI, F. et al. Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors. **International Journal of Mineral Processing**, v. 86, n. 1–4, p. 50–57, 2008.

BALÁŽ, P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7571–7637, 2013.

BARRETO, I. A. R.; COSTA, M. L. Sintering of red ceramics from yellow Amazonian latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay. **Applied Clay Science**, v. 152, n. May 2017, p. 124–130, 2018a.

BARRETO, I. A. R.; COSTA, M. L. Viability of Belterra clay, a widespread bauxite cover in the Amazon, as a low-cost raw material for the production of red ceramics. **Applied Clay Science**, v. 162, n. June, p. 252–260, 2018b.

BARRETO, I. A. R.; DA COSTA, M. L. Use of the clayey cover of bauxite deposits of the Amazon region for geopolymer synthesis and its application in red ceramics. **Construction and Building Materials**, v. 300, n. February, p. 124318, 2021.

- BARRETO, L. S. S. et al. Reuse of ornamental rock solid waste for stabilization and solidification of galvanic solid waste: Optimization for sustainable waste management strategy. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, n. 3, p. 122996, 2020.
- BHATTACHARYYA, S.; BEHERA, P. S. Applied Clay Science Synthesis and characterization of nano-sized α -alumina powder from kaolin by acid leaching process. **Applied Clay Science**, v. 146, n. April, p. 286–290, 2017.
- BIAGIONI, C.; PASERO, M. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. **American Mineralogist**, v. 99, n. 7, p. 1254–1264, 2014.
- BOCANEGRA, J. J. C.; MORA, E. E.; GONZÁLEZ, G. I. C. Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3834–3843, 2017.
- BOCANEGRA, J. J. C.; MORA, E. E.; GONZÁLEZ, G. I. C. Galvanic sludges: Effectiveness of red clay ceramics in the retention of heavy metals and effects on their technical properties. **Environmental Technology and Innovation**, v. 16, n. 03, p. 100459, 2019.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/2011, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, v. 01, n. 92, p. 89, 2011.
- BRASIL, F. M.; SANTANA, G. P. O uso do Lodo Galvânico como Pigmento Inorgânico : Uma revisão. **Scientia Amazonia**, v. 7, n. 2, p. C1–C9, 2018.
- BRASIL, F. M.; SILVA, H. D. S.; SANTANA, G. P. Inorganic Pigment Produced from Galvanic Sludge and Kaolinite. **Scientia Amazonia**, v. 11, n. 1, p. C52–C65, 2022.
- BROŽOVÁ, S. et al. Innovative Hydrometallurgy for Galvanic Sludge Sustainable Recovery. **System Safety: Human - Technical Facility - Environment**, v. 5, n. 1, p. 46–56, 2023.
- CABRAL, E. M. et al. Utilização de massas cerâmicas na produção de agregado sintético de argila calcinada para uso em concreto. **Cerâmica**, v. 54, n. 332, p. 404–410, 2008.
- CAMPELO, N. DE S.; CAMPOS, A. M. L. DA S.; ARAGÃO, A. F. Comparative analysis of asphalt concrete mixtures employing pebbles and synthetic coarse aggregate of calcined clay in the Amazon region. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 20, n. 5, p. 507–518, 4 May 2019.
- CAMPELO, N. S. et al. Análises laboratoriais de cerâmica vermelha do pólo oleiro dos

municípios de Iranduba e Manacapuru, no estado do Amazonas. **Anais do 48o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1, n. July 2004, p. 1–12, 2007.

CAO, Z.; WANG, Q.; CHENG, H. Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 9, p. 2617–2628, 2021.

CAPONI, N. et al. **Use of brazilian kaolin as a potential low-cost adsorbent for the removal of malachite green from colored effluents** **Materials Research**, 2017.

CARNEIRO, J. et al. Synthesis of ceramic pigments from industrial wastes: Red mud and electroplating sludge. **Waste Management**, v. 80, p. 371–378, 2018a.

CARNEIRO, J. et al. Red mud and electroplating sludge as coloring agents of distinct glazes: The influence of heat treatment. **Materials Letters**, v. 223, p. 166–169, 2018b.

CASTAÑEDA, J. J.; ESPEJO, E.; CUBILLOS, G. I. Evaluation of industrial shaping processes and firing cycles for the encapsulation of galvanic sludge in ceramics. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 62, n. 1, p. 77–87, 2023.

CHAKRABORTY, A. K. **Phase transformation of kaolinite clay**. 1a. ed. New Delhi Índia: Springer, 2014. v. 1

CHANGMING, D. et al. Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste. **Waste Management**, v. 77, n. April 2018, p. 373–387, 2018.

CHARGUI, F. et al. Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 57, n. 4, p. 169–177, 2018.

CHAUVEL, A.; LUCAS, Y.; BOULET, R. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus. **Experientia**, v. 43, n. 01, p. 234–241, 1987.

CHEN, D. T. et al. Elemental and mineralogical composition of metal-bearing neutralisation sludges, and zinc speciation – A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, n. February, p. 125676, 2021.

CHENG, H. et al. Kaolinite-based form-stable phase change materials for thermal energy storage. **Journal of Energy Storage**, v. 87, n. March, p. 111349, 2024.

CHENG, Y. et al. Dehydroxylation and structural distortion of kaolinite as a high-temperature sorbent in the furnace. **Minerals**, v. 9, n. 10, p. 587, 2019.

CIACCO, E. F. S.; ROCHA, J. R.; COUTINHO, A. R. The energy consumption in the ceramic tile industry in Brazil. **Applied Thermal Engineering**, v. 113, p. 1283–1289, 2017.

COLOMBO, A. L. et al. Evaluation of kaolin and bauxite from the Amazonian region addition on mechanical, physical, chemical properties and microstructural

characterization of red ceramic industry clay of Manaus metropolitan region. **Revista Materia**, v. 23, n. 3, p. 01–11, 2018.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia**. RECIFE: CPRH/GTZ, , 2016.

CONTRERAS, E. M. Stoichiometry of Sulfite Oxidation by Oxygen during the Determination of the Volumetric Mass Transfer Coefficient. **Industrial & Engineering Chemistry Research - ACS Publications**, v. 47, n. 2, p. 9709–9714, 2008.

CORA, I.; DÓDONY, I.; PEKKER, P. Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal. **Applied Clay Science**, v. 90, n. 01, p. 6–10, 2014.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. 1. ed. New York, NY, USA: VCH, Verlagsgesellschaft mbH, 1996.

COUCEIRO, P. R. C.; SANTANA, G. P. Caulinita em solo da amazônia: Caracterização e Permutabilidade. **Acta Amazônia**, v. 29, n. 2, p. 267–275, 1999.

D'ANTONA, R. J. G. et al. **Projeto Materiais De Construção Na Área Manacapuru – Iranduba – Manaus – Careiro (Domínio Baixo Solimões)**. 2a. ed. Manaus - AM: Série Rochas e Minerais Industriais, 2007.

DAMASCENO, F. A. et al. Vibrational spectroscopy and analysis of galvanoplasty retention capacity in ceramic matrices. **Vibrational Spectroscopy**, v. 110, n. April, p. 103099, 2020.

DAS, S. K. et al. Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions. **Applied Clay Science**, v. 29, n. 2, p. 137–143, 2005.

DE BENEDETTO, L.; KLEMEŠ, J. The Environmental Performance Strategy Map: an integrated LCA approach to support the strategic decision-making process. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, n. 10, p. 900–906, 2009.

DE OLIVEIRA, C. L. M. et al. Characterization of galvanic sludges waste derived of the metal plating industry from cariri region, northeastern of brazil. **Materials Science Forum**, v. 930, n. 09, p. 541–545, 2018.

DE SOUZA E SILVA, P. T. et al. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 1, p. 39–43, 2006.

DOMÊNICO, M. D. et al. Life Cycle Assessment: Embedded and Maintenance Environmental Impacts of Social Interest Housing Construction Systems. **Journal of**

Civil Engineering and Architecture, v. 15, n. 01, p. 408–418, 2021.

DRÁPALA, J. et al. Processing of Metal Waste—Sludge from the Galvanizing Plants. **Metals**, v. 12, n. 11, p. 1–27, 2022.

DU, M. et al. Synthesis and characterization of black ceramic pigments by recycling of two hazardous wastes. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 123, n. 9, p. 1–7, 2017.

ELDEEB, A. B. et al. Solid state and phase transformation mechanism of kaolin sintered with limestone for alumina extraction. **Applied Clay Science**, v. 196, n. October 2019, p. 105771, 2020.

ELICHE-QUESADA, D. et al. Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 135, n. 04, p. 333–346, 2017.

FARAHNAKY, A.; DADFAR, S. M. M.; SHAHBAZI, M. Physical and mechanical properties of gelatin-clay nanocomposite. **Journal of Food Engineering**, v. 122, n. 1, p. 78–83, 2014.

FAVERO, B. M. et al. Treatment of galvanic effluent through electrocoagulation process: Cr, Cu, Mn, Ni removal and reuse of sludge generated as inorganic pigment. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 01, n. 01, p. 1–14, 2021.

FELISBERTO, R. et al. Assessment of environmental compatibility of glass – ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda – lime glass residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 120, n. 04, p. 72–78, 2018.

FERNANDES, H. R.; FERREIRA, J. M. F. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4657–4663, 2007.

FRITSCH, E. et al. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brazil. **European Journal of Soil Science**, v. 53, n. 2, p. 203–217, 2002.

FRITSCH, E. et al. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). **European Journal of Soil Science**, v. 56, n. 5, p. 575–588, 2005.

GARCIA-VALLES, M. et al. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1946–1953, 2007.

GARG, N.; SKIBSTED, J. Dissolution kinetics of calcined kaolinite and

montmorillonite in alkaline conditions: Evidence for reactive Al(V) sites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 12, p. 7720–7734, 2019.

GARGORI, C. et al. Recycling of Cr/Ni/Cu plating wastes as black ceramic pigments. **Materials Letters**, v. 218, n. 2, p. 341–345, 2018.

GASHTI, M. P. et al. SiO₂-Kaolinite Affecting the Surface Properties of Ternary Poly (vinyl chloride)/Silica/Kaolinite Nanocomposites. **FIBERS AND POLYMERS**, v. 14, n. 11, p. 1870–1876, 2013.

GOEDKOP, M. et al. ReCiPe 2008. **Potentials**, v. 1, n. January, p. 1–44, 2009.

GOMES, J. M.; SALGADO, A. L. F.; HOTZA, D. Life cycle assessment of ceramic bricks. **Materials Science Forum**, v. 727–728, n. August 2024, p. 815–820, 2012.

GONÇALVES, J. P. et al. Toward smart and sustainable cement manufacturing process: Analysis and optimization of cement clinker quality using thermodynamic and data-informed approaches. **Cement and Concrete Composites**, v. 147, n. December 2023, p. 105436, 2024.

GONÇALVES, L. F. DA C.; BALESTRA, C. E. T.; RAMIREZ, M. A. Evaluation of mechanical, physical and chemical properties of ecological modular soil-alkali activated bricks without Portland cement. **Environmental Development**, v. 48, n. September, p. 1–18, 2023.

GORSKI, C. A.; SCHERER, M. M. Fe²⁺ sorption at the Fe oxide-water interface: A revised conceptual framework. **ACS Symposium Series**, v. 1071, n. 01, p. 315–343, 2011.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834–836, n. SPEC. ISS., p. 445–453, 2007.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. 1. ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1962.

GRUBERT, E. Beyond carbon in socioenvironmental assessment: Life cycle assessment as a decision support tool for net-zero energy systems. **Energy and Climate Change**, v. 2, n. October 2021, p. 100061, 2021.

HACKBARTH, F. V. et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, n. 01, p. 477–489, 2016.

HAJJAJI, W.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Evaluation of metal-ions

containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 619–625, 2011.

HAN, B. et al. Life cycle assessment of ceramic façade material and its comparative analysis with three other common façade materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, n. March 2015, p. 86–93, 2015.

HAUSCHILD, M. Z.; HUIJBREGTS, M. A. J. **Life Cycle Impact Assessment. LCA Compendium – The Complete World of Life Cycle Assessment**. 1a. ed. Lyngby, Denmark: Springer, Dordrecht, 2015.

HE, H. et al. The influence of random defect density on the thermal stability of kaolinites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 1017–1019, 2005.

HEREK, L. C. S. et al. Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 951–959, 2012.

HOPPE FILHO, J. et al. Evaluation of sample drying methods to determine the apparent porosity and estimation of degree of hydration of portland cement pastes. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2021.

HORBE, A. M. C.; DA COSTA, M. L. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. **Geoderma**, v. 126, n. 3–4, p. 225–239, 2005.

HUANG, Y.; LUO, J.; XIA, B. Application of cleaner production as an important sustainable strategy in the ceramic tile plant-a case study in Guangzhou, China. **Journal of Cleaner Production**, v. 43, n. December 2012, p. 113–121, 2013.

HUIJBREGTS, M. A. J. et al. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 2, p. 138–147, 2017.

HUYEN, P. T. et al. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. **Hydrometallurgy**, v. 164, n. 03, p. 295–303, 2016.

ILIĆ, S.; GOLUBOVIĆ, T.; BIJELIĆ, A. Heavy Metals: Impact on the Environment and Human Health. **Facta Universitatis**, v. 20, n. 2, p. 99–109, 2023.

ISHIDA, D. A. et al. Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. **Applied Clay Science**, v. 162, n. June, p. 435–442, 2018.

IZAOLA, B.; AKIZU-GARDOKI, O.; OREGI, X. Setting baselines of the embodied, operational and whole life carbon emissions of the average Spanish residential building. **Sustainable Production and Consumption**, v. 40, n. June, p. 252–264, 2023.

- JACQUEMIN, L.; PONTALIER, P. Y.; SABLAYROLLES, C. Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: A review. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 17, n. 8, p. 1028–1041, 2012.
- JAIN, G. C.; DAS, B. K.; AVTAR, R. A calcination study of spray dried Mn Zn ferrite powder. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 14, n. January 1976, p. 796, 1976.
- JIGE, M. et al. Fe-kaolinite in granite saprolite beneath sedimentary kaolin deposits : A mode of Fe substitution for Al in kaolinite. **American Mineralogist**, v. 103, n. 11, p. 1126–1135, 2018.
- JOS, P. et al. Study of a Waste Kaolin as Raw Material for Mullite Ceramics and Mullite Refractories by Reaction Sintering. **Materials**, v. 583, n. 15, p. 1–22, 2022.
- KARLOVIC, E. S. et al. Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 43, n. 5, p. 528–537, 2008.
- KAUR, A. et al. Bioelectrochemical treatment and recovery of copper from distillery waste effluents using power and voltage control strategies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. 11, p. 18–26, 2019.
- KEMEI, M. C. et al. Evolution of magnetic properties in the normal spinel solid solution $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 4, p. 1–8, 2012.
- KHALIFA, A. Z. et al. Advances in alkali-activation of clay minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 132, n. October 2019, p. 106050, 2020.
- KHUMKOA, S. et al. Study on Recycling of Galvanic Sludge containing Copper for Pure Copper Production. **Journal of Material Sciences & Engineering**, v. 8, n. 5, p. 1–5, 2019.
- KLUG, F. J.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. Alumina-Silica Phase Diagram in the Mollite Region. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 10, p. 750–759, 1987.
- KRÓL, M.; MINKIEWICZ, J.; MOZGAWA, W. IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1126, n. 2, p. 200–206, 2016.
- KUO, D. T. F. et al. The chemistry of aqueous $\text{S(IV)}\text{-Fe-O}_2$ system : state of the art.

Journal of Sulfur Chemistry, v. 5993, n. 4, p. 461–530, 2007.

LA, G. H.; LEE, S. H.; MIN, D. J. Fundamental study on preferential reduction of Ni in NiFe_2O_4 . **Minerals Engineering**, v. 164, n. July 2020, p. 1–7, 2021.

LARIN, V. et al. Physical and chemical properties of copper-zinc galvanic sludge in the process of thermal treatment. **French-Ukrainian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 67–75, 2020.

LEAL, A. et al. Inertization of Heavy Metals Present in Galvanic Sludge by DC Thermal Plasma. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. February 7, 2014, p. 2853–2861, 2014.

LECOMTE, G. L.; BONNET, P. J.; BLANCHART, P. A study of the influence of muscovite on the thermal transformations of kaolinite from room temperature up to 1 , 100 ° C. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 42, n. 06, p. 8745–8752, 2007.

LEI, L.; TERTRE, E.; PETIT, S. Journal of Colloid and Interface Science Effect of the morphology of synthetic kaolinites on their sorption properties. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 443, n. 12, p. 177–186, 2015.

LI, C. et al. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 823–833, 2010.

LI, M. et al. Effects of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 on leachability of Zn, Cu and Cr in ceramics incorporated with electroplating sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3143–3150, 2017.

LIMA, P. E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in nitric acid. **Ceramica**, v. 64, n. 369, p. 86–90, 2018.

LIN, C. F.; WU, C. H.; HO, H. M. Recovery of municipal waste incineration bottom ash and water treatment sludge to water permeable pavement materials. **Waste Management**, v. 26, n. 9, p. 970–978, 2006.

LIU, S. et al. Sintered bayer red mud based ceramic bricks: Microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 13004–13008, 2017.

LO GIUDICE, A. et al. Life cycle assessment for highlighting environmental hotspots in the Sicilian traditional ceramic sector: the case of ornamental ceramic plates. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 225–239, 2017.

LOBATO, N. C. C.; VILLEGAS, E. A.; MANSUR, M. B. Management of solid wastes

from steelmaking and galvanizing processes: A brief review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 102, n. 05, p. 49–57, 2015.

LORENTZ, B. et al. Characterization of Florida kaolin clays using multiple-technique approach. **Applied Clay Science**, v. 161, n. May, p. 326–333, 2018.

LU, Y. et al. A comparative study of different natural palygorskite clays for fabricating cost-efficient and eco-friendly iron red composite pigments. **Applied Clay Science**, v. 167, n. June 2018, p. 50–59, 2018.

LUO, J. Z.; SHEN, B. X.; SHI, Q. Q. A review on the migration and transformation of heavy metals influence by alkali/alkaline earth metals during combustion. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 48, n. 11, p. 1318–1326, 2020.

LUXOVÁ, J. et al. Study of thermal behaviour and stability of Co-doped malayaite ceramic pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 2, p. 571–580, 2014.

M - CIENTEC 026. **Determinação de contração linear de queima**, 1995.

M – CIENTEC - 018. **Argilas - Preparação de corpos de prova por prensagem a seco**, 1995.

MAGALHÃES, J. M. et al. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 2–3, p. 169–176, 2004.

MAGALHÃES, J. M. et al. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, n. 1–3, p. 69–78, 2005.

MAKOVSKAYA, O. Y.; KOSTROMIN, K. S. Leaching of Non-Ferrous Metals from Galvanic Sludges. **Materials Science Forum**, v. 946, n. February 2019, p. 591–595, 2019.

MANDAL, B.; MITRA, P. Grain growth correlated complex impedance spectroscopy, modulus spectroscopy and carrier hopping mechanism in MnCo₂O₄: Influence of sintering temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 251, n. December 2019, p. 123095, 2020.

MAPOSSA, A. B. et al. Removal of organic dyes from water and wastewater using magnetic ferrite-based titanium oxide and zinc oxide nanocomposites: A review. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1–32, 2021.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. et al. Preparation of Geopolymeric Materials from Industrial Kaolins, with Variable Kaolinite Content and Alkali Silicates Precursors.

Materials, v. 17, n. 8, 2024.

MARTINS, F. M.; NETO, J. M. DOS R.; CUNHA, C. J. DA. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 417–425, 2008.

MARTIŠIUS, T.; GIRAITIS, R. Diffusion of copper ions into kaolinite layers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1653–1661, 2006.

MATOVIC, L. et al. Designing of technological scheme for conversion of Cr-rich electroplating sludge into the black ceramic pigments of consistent composition, following the principles of circular economy. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.

MCGRATH, J. R.; BECK, M.; HILL, M. E. Replicating Red: Analysis of ceramic slip color with CIELAB color data. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 14, n. April, p. 432–438, 2017.

MELLO-CASTANHO, S. R. H. et al. Vidrios de silicato a partir de resíduos galvânicos con alto contenido en Cr y Ni. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 45, n. 1, p. 52–57, 2006.

MENDES, T. A. A. et al. Spatiotemporal constraints on the western Cauaburi Belt tectonics – northwestern Amazon. **International Geology Review**, v. 63, n. 11, p. 1342–1365, 2021.

MEYER, N.; RUIZ, E. M.; HAAG, N. **Ecoinvent**. Disponível em: <<https://ecoinvent.org/life-cycle-assessment/>>. Acesso em: 9 feb. 2024.

MEZQUITA, A. et al. How to reduce energy and water consumption in the preparation of raw materials for ceramic tile manufacturing: Dry versus wet route. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1566–1570, 2017.

MILANEZ, K. W. et al. Obtaining of the Ceramics Pigments (Fe, Zn)Cr₂O₄ Using Waste of Electroplating as Raw Material. **Materials Science Forum**, v. 498–499, p. 654–657, 2009.

MISKUFOVA, A.; HAVILIK, T.; LAUBERTOVA M.; UKASIK, M. Hydrometallurgical Route for Copper, Zinc and Chromium Recovery From Galvanic Sludge. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 12, n. 1, p. 293–302, 2006.

MOHSEN, Q.; EL-MAGHRABY, A. Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 271–277, 2010.

- MONTES, C. R. et al. Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. **Biogeosciences**, v. 8, n. 1, p. 113–120, 2011.
- MORALES, M. et al. Regionalized inventory data in LCA of public housing: A comparison between two conventional typologies in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, n. August 2019, p. 117869, 2019.
- MORENO-GONZÁLEZ, R. et al. Life cycle assessment of management/valorisation practices for metal-sludge from treatment of acid mine drainage. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 99, n. March 2022, p. 107038, 2023.
- MORENO, M. M. T. et al. O Polo Ceramista do Estado do Amazonas e sua contribuição para a degradação ambiental. **54o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 54, n. 1, p. 36–48, 2010.
- MOYA, J. S. et al. Significance of the formation of pentahedral aluminum in the reactivity of calcined kaolin/metakaolin and its applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 1, p. 1329–1340, 2024.
- MURGUL, V. **22nd International Scientific Conference on Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies, EMMFT 2020E3S Web of Conferences**, 2021.
- MYMRIN, V. et al. Galvanic Cr-Zn and spent foundry sand waste application as valuable components of sustainable ceramics to prevent environment pollution. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 107, n. 3–4, p. 1239–1250, 2020.
- MYMRIN, V. et al. Environmentally clean ceramics manufacture with the application of hazardous car production sludge and galvanic process glass waste. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 119, n. 5–6, p. 3607–3616, 2022.
- NEAPL, N. E. DE A. P. L. Arranjo Produtivo Local de Base Mineral Cerâmico-Oleiro da região de Manaus. **Plano de Desenvolvimento de Base Mineral do Governo do Amazonas.**, v. 01, n. 01, p. 01–47, 2019.
- NEGRÃO, L. B. A.; DA COSTA, M. L.; PÖLLMANN, H. The Belterra Clay on the bauxite deposits of Rondon do Pará, Eastern Amazon. **Brazilian Journal of Geology**, v. 48, n. 3, p. 473–484, 2018.
- NEGRÃO, L. B. A.; PÖLLMANN, H.; CORTINHAS ALVES, T. K. Mineralogical appraisal of bauxite overburdens from Brazil. **Minerals**, v. 11, n. 7, p. (677) 1-14, 2021.

NEGRÃO, L. B. A.; PÖLLMANN, H.; COSTA, M. L. Clinkering design of sulfobelite cements using clay overburden residue from bauxite mining. **Advances in Cement Research**, v. 01, n. 01, p. 1–36, 2021.

NEGRÃO, L. B. A.; PÖLLMANN, H.; DA COSTA, M. L. Production of low-CO₂ cements using abundant bauxite overburden. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 29, n. May 2021, p. e00299, 2021.

NIELSEN, P. H. et al. **LCA data**. Disponível em: <<https://www.openlca.org/lca-data/>>. Acesso em: 9 feb. 2024.

OL'SHANSKAYA, L. N.; LAZAREVA, E. N.; BULKINA, L. A. Recycling of Heavy Metals and Their Compounds from Galvanic Sludges to Produce Pigments and Fillers and the Active Species of Nickel–Iron (Cadmium) Battery Cathodes. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 52, n. 1–2, p. 138–142, 2016.

OLIVEIRA, E. A. DE; LEITE, J. C. Use of Clay Sludge Water Treatment Plant Sludge to Produce Ceramic Brick. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, v. 5, n. 12, p. 281–293, 2018.

ONDRO, T. et al. Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 678, n. April, p. 178312, 2019.

ONDRO, T.; TRNÍK, A. Kinetic behaviour of thermal transformations of kaolinite. **AIP Conference Proceedings**, v. 1988, n. 1, p. 020033–1 a 020033–6, 2018.

OSMAN, A. I. et al. Reusing, recycling and up-cycling of biomass: A review of practical and kinetic modelling approaches. **Fuel Processing Technology**, v. 192, n. 5, p. 179–202, 2019.

OVČAČÍKOVÁ, H. et al. Metallurgy dusts as a pigment for glazes and engobes. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7789–7796, 2017.

PATHAK, A.; ROY, A.; MANNA, M. Recovery of zinc from industrial waste pickling liquor. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 161–166, 2016.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. D. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579–583, 2010.

PEI, S. L. et al. Addressing environmental sustainability of plasma vitrification technology for stabilization of municipal solid waste incineration fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, n. 1, p. 122959, 2020.

PERCIVAL, H. J.; DUNCAN, J. F.; FOSTER, P. K. Interpretation of the Kaolinite-

- Mullite Reaction Sequence from. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, n. February, p. 57–61, 1974.
- PÉREZ-VILLAREJO, L. et al. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. **Applied Clay Science**, v. 105–106, p. 89–99, 2015.
- PETKOVA, V.; PELOVSKI, Y. Comparative DSC study on thermal decomposition of iron sulphates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 3, p. 847–852, 2008.
- PICKLES, C. A.; FORSTER, J.; ELLIOTT, R. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of a nickeliferous limonitic laterite ore. **Minerals Engineering**, v. 65, n. June 2014, p. 33–40, 2014.
- PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 15–16, p. 5606–5610, 2009.
- PRANDEL, L. V. et al. Characterization of kaolinite in the hardsetting clay fraction using atomic force microscopy, X-ray diffraction, and the Rietveld method. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, n. 8, p. 2144–2155, 2017.
- PRASAD, M. N. V. et al. Industrial and Municipal Sludge: Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery. **Industrial and Municipal Sludge: Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery**. **Buthersworth-Heinemann**, p. 30–0797, 2019.
- RAJORIA, S.; VASHISHTHA, M.; SANGAL, V. K. Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 02, n. 01, p. 1–51, 2022.
- REDAOUI, D. et al. Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 27, n. 8, p. 1849–1855, 2017.
- REHMAN, M. U.; AHMAD, M.; RASHID, K. Influence of fluxing oxides from waste on the production and physico-mechanical properties of fired clay brick: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 27, n. July 2019, p. 100965, 2020.
- REINOSA, J. J. et al. A step ahead on efficient microwave heating for kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 168, n. June 2018, p. 237–243, 2019.
- RIKER, S. R. L. et al. **PROGRAMA GEOLOGIA DO BRASIL CONSTRUÇÃO NO DOMÍNIO MÉDIO AMAZONAS**. 3a. ed. Manaus/ AM: Série Rochas e Minerais Industriais, 2008.

- RIMSZA, J. M.; JONES, R. E.; CRISCENTI, L. J. Surface Structure and Stability of Partially Hydroxylated Silica Surfaces. **Langmuir**, v. 33, n. 15, p. 3882–3891, 2017.
- ROBAYO-SALAZAR, R.; VALENCIA-SAAVEDRA, W.; GUTIÉRREZ, R. M. Reuse of Powders and Recycled Aggregates from Mixed Construction and Demolition Waste in Alkali-Activated Materials and Precast Concrete Units. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 15, p. 1–24, 2022.
- ROMANUKHA, D. P. et al. Valuation of the impact of urbanization on the geoeological problems of the megapolis. **Geoinformatics 2020 - XIXth International Conference ‘Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects’**, v. 01, n. 01, p. 1–5, 2020.
- ROMEIKO, X. X.; LIN, S.; HUANG, G. Life cycle assessment of preserved plum production in Southern China. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 22, n. 1, p. 197–209, 2020.
- ROS-DOSDÁ, T. et al. Environmental profile of Spanish porcelain stoneware tiles. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, n. 8, p. 1562–1580, 2018.
- ROSSINI, G.; BERNARDES, A. M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 210–216, 2006.
- SÁNCHEZ-SOTO, P. J. et al. Influence of Grinding in Pyrophyllite - Mullite Thermal Transformation Assessed by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Spectroscopies. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 3, p. 677–684, 1997.
- SANTANA, L. N. L. et al. Microstructure development in clays upon heat treatment: Kinetics and equilibrium. **Applied Clay Science**, v. 135, n. 08, p. 325–332, 2017.
- SANTANA, S. S. .; ANDRADE, J. C. S. .; OLIVEIRA, M. F. **Characterization of galvanic waste generated in the Industrial Pole of Manaus for application in ceramic composites**. Camboriu, SC (Brazil): Library of the Brazilian Nuclear Energy Commission, 2019.
- SANZ, J. et al. Aluminum-27 and Silicon-29 Magic- Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 10, p. C418–C421, 1988.
- SCHELLMANN, W. A new definition of laterite. **Natural resources and development.**, v. 18, n. 1, p. 7–21, 1983.
- SCHNEIDER, H.; FISCHER, R. X.; SCHREUER, J. Mullite: Crystal Structure and

Related Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 10, p. 2948–2967, 2015.

SCRIVENER, K. et al. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. March 2017, p. 49–56, 2018.

SCRIVENER, K.; FAVIER, A. Calcined Clays for Sustainable Concrete. **RILEM Bookseries**, v. 10, n. 1, p. 479–480, 2015.

SHARMA, M. et al. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, n. March 2021, p. 106564, 2021.

SHIH, K.; WHITE, T.; LECKIE, J. O. Nickel stabilization efficiency of aluminate and ferrite spinels and their leaching behavior. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5520–5526, 2006.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Applied Clay Science Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete : A review. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009.

SILVA, A. C.; CASTANHO, S. R. H. M. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, n. 01, p. 211–217, 2004.

SILVA, D. R. et al. INVENTÁRIO ANUAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS 2012 - (DADOS DE 2011) DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS. **Superintendência da Zona Franca de Manaus - SUFRAMA**, v. 01, n. 01, p. 1–20, 2022.

SILVA, J. E. et al. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 121, n. 1–3, p. 195–202, 2005.

SILVA, M. C. C. et al. Kaolinite/cashew gum bionanocomposite for doxazosin incorporation and its release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, n. 03, p. 927–935, 2020.

SILVA, M. P. DA S. et al. Shear strength of a typical soil from Manaus, Brazil, stabilized with ceramic residue additive. **Revista Materia**, v. 24, n. 2, p. 01–12, 2019.

SILVA, M. S.; LAGES, A. S.; SANTANA, G. P. Physical and chemical study of lattice kaolinites and their interaction with orthophosphate. **International Journal of Drug Development and Research**, p. No Prelo, 2017.

SOUZA, D. M. DE et al. Comparative life cycle assessment of ceramic brick, concrete

brick and cast-in-place reinforced concrete exterior walls. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 70–82, 2016.

SOUZA, W. B. DE; SANTANA, G. P. Mineralogy , zinc kinetic adsorption and sequential extraction of contaminated soil in Manaus , Amazon. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 5, p. 788–793, 2014.

SPERINCK, S. et al. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin - A molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 2118–2125, 2011.

STAROSTINA, I. et al. The usage of iron-containing sludge wastes in ceramic bricks production. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 365, p. 032066, 2018.

STOJKOVIĆ, A. S. et al. Comparative physicochemical analysis of galvanic sludge wastes. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 58, n. 5, p. 459–468, 2023.

SURRA, E. et al. Technical, Environmental, and Cost Assessment of Granite Sludge Valorisation. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 13, n. 7, p. 1–19, 2023.

TAKACS, L. The First Documented Mechanochemical Reaction? **Journal of Metals**, v. 52, n. January, p. 12–13, 2000.

TANG, Y.; LEE, P. H.; SHIH, K. Copper sludge from printed circuit board production/recycling for ceramic materials: A quantitative analysis of copper transformation and immobilization. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8609–8615, 2013.

TIIMEN, F.; BAILEY, N. T. Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite. **Hydrometallurgy**, v. 25, n. 1, p. 317–328, 1990.

TO-ON, P.; WICHAPA, N.; KHANTHIRAT, W. A novel TOPSIS linear programming model based on response surface methodology for determining optimal mixture proportions of lightweight concrete blocks containing sugarcane bagasse ash. **Heliyon**, v. 9, n. 7, p. e17755, 2023.

TOLE, I.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; CWIRZEN, A. Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review. **Mineralogy and Petrology**, v. 113, n. 4, p. 449–462, 2019.

TYAGI, G. et al. Kiln-fired clay bricks synergizing nickel–chromium plating sludge and fly ash: mechanical characteristics and cradle-to-gate life cycle assessment. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 25, n. 3, p. 825–843, 2022.

- VILARINHO, I. S. et al. Development of coloured stoneware bodies through the incorporation of industrial Cr/Ni electroplating sludge. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 4, p. 1–13, 2021.
- VLAD, M.; ANGHEL, A.-M. Recovery of galvanic sludge by physicochemical mechanisms. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, v. 18, n. 3, p. 1117–1126, 2017.
- WAN, Q.; RAO, F.; SONG, S. Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 460, n. Janeiro de 2017, p. 74–80, 2017.
- WANG, W. et al. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 7, p. 1045–1049, 2002.
- WEI, G. et al. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites Fe₃ – x M x O₄ (Cr , Mn , Co , Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH. **‘Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical’**, v. 398, n. 4, p. 86–94, 2015.
- WENG, C. et al. Targeted conversion of Ni in electroplating sludge to nickel ferrite nanomaterial with stable lithium storage performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. January, p. 122296, 2020.
- WIEMES, L.; PAWLOWSKY, U.; MYMRIN, V. Incorporation of industrial wastes as raw materials in brick’s formulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n. 4 July 2016, p. 69–77, 2017.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. 1a. ed. Curitiba-PR: Elsevier, 2004.
- XU, C. et al. Progress on environmental and economic evaluation of low-impact development type of best management practices through a life cycle perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, n. December 2018, p. 1103–1114, 2019.
- XU, X. et al. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 76–86, 2015.
- YARAS, A. et al. Recycling and immobilization of zinc extraction residue in clay-based brick manufacturing. **Journal of Building Engineering**, v. 41, n. 03, p. 102421, 2021.
- YE, L. et al. Life cycle environmental and economic assessment of ceramic tile

production: A case study in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, n. April 2018, p. 432–441, 2018.

ZACCARON, A. et al. Characterization and use of clays and argillites from the south of Santa Catarina State, Brazil, for the manufacture of clay ceramics. **Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 172–183, 2020.

ZHANG, L. L. et al. Nanoscale mechanical behavior of kaolinite under uniaxial strain conditions. **Applied Clay Science**, v. 201, n. December 2020, p. 105961, 2021.

ZHANG, M. et al. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation. **Construction and Building Materials**, v. 159, n. 04, p. 27–36, 2018.

ZHANG, Y. M. et al. Fabrication, microstructure and properties of bricks fired from lake sediment, cinder and sewage sludge. **Construction and Building Materials**, v. 121, n. 26 May 2016, p. 154–160, 2016.

ZHU, X. et al. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 127–136, 2016.