

VÍVIAN ANE LOPES CABRAL

**MANEJO DE LODOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA:  
TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS NA COMPOSIÇÃO DE  
MASSA PARA CERÂMICA ARTÍSTICA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2018

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C117m  
2018

Cabral, Vívian Ane Lopes, 1989-

Manejo de lodos de estações de tratamento de água:  
tratamento e valorização de resíduos na composição de massa  
para cerâmica artística / Vívian Ane Lopes Cabral. – Viçosa,  
MG, 2018.

1 tese eletrônica (xxi, 305 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Engenharia Civil, 2018.

Referências bibliográficas: f. 244-262.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.040>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Lodo residual - Reaproveitamento. 2. Cerâmica. 3. Água  
- Estações de tratamento. I. Bastos, Rafael Kopschitz Xavier,  
1958-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Civil. III. Título.

CDD 22. ed. 628.362

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578

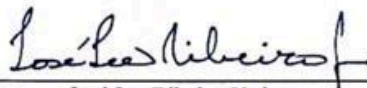


VÍVIAN ANE LOPES CABRAL

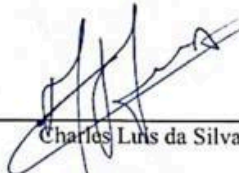
**MANEJO DE LODOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA:  
TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS NA COMPOSIÇÃO DE  
MASSA PARA CERÂMICA ARTÍSTICA DE ALTA TEMPERATURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

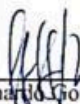
APROVADA: 27 de julho de 2018.



José Ivo Ribeiro Júnior



Charles Luis da Silva



Leonardo Gonçalves Pedroti



Cali Laguna Achon



Zandra Coelho de Miranda Santos  
(Presidente)

*À minha querida vó Lia*

## AGRADECIMENTOS

---

Agradecimento especial ao orientador, Prof. Rafael Bastos, pela compreensão, ajuda e incentivo para, finalmente, realizar este trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa, através do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, pela oportunidade de cursar o doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado e bolsa de doutorado-sanduíche.

Ao Departamento de Engenharia Civil (DEC) da UFV por disponibilizar a infraestrutura para a realização da pesquisa.

À coorientadora do trabalho, Prof<sup>a</sup> Zandra Coelho, por aceitar o nosso inusitado convite para coorientação fora de sua área de atuação (Artes) e por participar da banca.

Aos demais membros da banca, por terem aceitado o nosso convite: Prof. José Ivo, Prof<sup>a</sup> Cali Achon, Prof. Leonardo Pedroti e Prof. Charles Silva.

Agradeço à Prof<sup>a</sup> Virgínia Fróis, coordenadora do trabalho em Portugal, por ter aceitado nossa proposta de trabalho, pela atenção e suporte para realização do trabalho na FBA e no VICARTE e também por ter me recebido de braços e coração aberto.

À Marcia Vilarigues, coordenadora da unidade de investigação VICARTE, por ter aceitado o nosso pedido de intercâmbio na unidade de investigação e por me proporcionar as condições para realizar o trabalho.

Agradeço ao CENCAL - Caldas da Rainha, em especial aos funcionários Pedro Pacheco, Manuela Baroso e Dulce Santos, pela colaboração com o trabalho e pelo carinho.

Aos estagiários que participaram deste projeto, pela disposição em contribuir com a pesquisa: Matheus Sales, Matheus Madureira, Matheus Quintão e Dirceu Silva.

Aos técnicos do LMC-UFV, José Carlos, Wellington e José Dias e ao técnico do LCQA-UFV, Janderson Badin, pela atenção e ajuda.

À Prof<sup>a</sup> Marta Castelo, da FBA, por sua disposição em colaborar com o trabalho, pela atenção e carinho.

Ao investigador do VICARTE Prashant Dabas, pelo auxílio com as análises DSC.

À administração do SAAE-Viçosa e da ETA Rio das Velhas, COPASA - MG, por terem cedido, gentilmente, amostras de lodo do decantador para a realização desta pesquisa.

Ao SENAI Mario Amato, na figura do Adriano Lanes e do Ricardo Gibo, pelo conhecimento transmitido.

Ao prof. Jaime Melo e ao pesquisador Renato Veloso do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da UFV, pelo auxílio com as análises de metais.

À escultora Marta Lucas pela ajuda durante minha estada no CENCAL – Caldas da Rainha.

Aos companheiros da pós-graduação pelo carinho e alegria, importante fonte de energia para o trabalho.

À minha mãe, Renir, por ser um exemplo de força e determinação, e ao meu pai, Narciso, pelo exemplo de compromisso e serenidade. A eles e aos meus irmãos, pelo apoio incondicional.

Sem a contribuição de todos vocês este trabalho não existiria.

Muito obrigada.

## BIOGRAFIA

---

Vívian Ane Lopes Cabral, filha de Narciso Lopes Cabral e Renir Aparecida Lopes Cabral, nasceu em 26 de fevereiro de 1989, em Barbacena - MG.

Em Março de 2007, iniciou o curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em 2011.

Em Março de 2012, ingressou no Mestrado em Engenharia Civil – área de concentração Sanitária e Ambiental – na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa em outubro de 2013 e tendo obtido o título de mestre em janeiro de 2014.

Em Agosto de 2013 ingressou no doutorado em Engenharia Civil – área de concentração Sanitária e Ambiental – na Universidade Federal de Viçosa, na modalidade doutorado direto, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2018.

Entre março e julho de 2014 esteve em intercâmbio interinstitucional na Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ), onde acompanhou disciplinas do curso de Artes Aplicadas com ênfase em Cerâmica e cursou disciplina (“Materiais Cerâmicos”) no Programa de Pós-graduação em Física e Química de Materiais da UFSJ.

Em Setembro de 2016 saiu para temporada de estudos do doutorado em Portugal (doutorado-sanduíche), no grupo de investigação VICARTE – Vidro e Cerâmica para as Artes – uma parceria entre as Faculdades de Belas-Artes da Universidades de Lisboa e de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, tendo regressado em junho de 2017.

## RESUMO

---

CABRAL, Vívian Ane Lopes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Manejo de lodos de estações de tratamento de água: tratamento e valorização de resíduos na composição de massa para cerâmica artística.** Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos. Coorientadora: Zandra Coelho de Miranda.

Neste trabalho foram avaliadas técnicas para o manejo integrado (tratamento e aproveitamento) de lodo de estação de tratamento de água (ETA), na perspectiva de preservação ambiental e de valorização de resíduo. Foram investigadas duas opções de tratamento – tratamento térmico e químico – bem como o uso do lodo na produção, por via líquida, de massa cerâmica artística destinada à queima em alta temperatura (grês). Após tratamento térmico do lodo, rico em hidróxido de alumínio e matéria orgânica, como todo lodo gerado no tratamento de água com turbidez baixa e cor elevada utilizando coagulante a base de alumínio, obteve-se um produto com alto teor de alumina. A incorporação em massa cerâmica desse lodo tratado, como substituto do quartzo, foi capaz de aumentar a resistência mecânica das peças cerâmicas em até 50%, em média, atingindo valores de resistência à flexão acima de 60MPa. Por sua vez, o tratamento químico, baseado na técnica de recuperação de coagulante de lodo de ETA, teve como objetivo reduzir os teores de hidróxido de alumínio / ferro e de matéria orgânica presentes nos lodos de ETA, componentes estes que interferem na qualidade da cerâmica. O condicionamento por via alcalina, utilizando 10% em volume de NaOH 1N, reduziu cerca de 50% de matéria orgânica e de 60% de hidróxido de alumínio dos lodos gerados no tratamento da água utilizando sulfato de alumínio ou PAC. O lodo tratado quimicamente pode ser incorporado à barbotina cerâmica, sem necessidade de etapa de desaguamento, na proporção de 40% (peso úmido) para produção de peças artísticas com resistência à flexão típica de louça de mesa (entre 30 e 50 MPa) e absorção de água abaixo de 10% (cerâmica semi-vitrificada). O alto teor de umidade (94%) do lodo dispensa a adição de água à massa cerâmica; além disso, devido ao sódio residual do tratamento químico, o lodo substitui o defloculante químico convencionalmente usado. No entanto, é necessário manter o teor de sólidos da barbotina abaixo de 60% para controle de tixotropia excessiva.

## ABSTRACT

---

CABRAL, Vívian Ane Lopes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Water treatment plant sludge management: treatment and waste valorization by incorporation in artistic ceramics mass.** Advisor: Rafael Kopschitz Xavier Bastos. Co-advisor: Zandra Coelho de Miranda.

In this work techniques for the integrated management (treatment and recovery) of water treatment plant (WTP) sludge were evaluated from the perspective of environmental preservation and waste valorization. Two treatment options were investigated – thermal and chemical treatment –, as well as the use of the sludge in the production of liquid artistic ceramic mass for high-temperature firing (stoneware). After thermal treatment of the sludge, rich in aluminum hydroxide and organic matter, like any sludge produced in the treatment of water with low turbidity and high color using aluminum-based coagulant, a product with high alumina content was obtained. The incorporation in ceramic mass of this treated sludge, as a substitute for quartz, was able to increase the mechanical strength of ceramic pieces by up to 50% on average, reaching flexural strength values above 60MPa. The chemical treatment, based on WTP sludge coagulant recovery technique, aimed at reducing the levels of aluminum / iron hydroxide and organic matter present in WTP sludge, components that interfere in the quality of the ceramics. Alkaline conditioning, using 10% by volume of 1N NaOH, reduced about 50% of organic matter and 60% of aluminum hydroxide in the sludge produced from water treatment with aluminum sulfate or CAP. The chemically treated sludge can be incorporated into ceramic slip, without the need for a dewatering step, in the proportion of 40% (wet weight) for the production of artistic pieces with resistance to bending typical of tableware (between 30 and 50 MPa) and absorption of water below 10% (semi-glazed ceramic). The high moisture content (94%) of the sludge makes it unnecessary to add water to the ceramic mass; in addition, due to residual sodium from the chemical treatment, the sludge replaces the conventionally used chemical deflocculant. However, it is necessary to keep the slip solids content below 60% in order to control excessive thixotropy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

---

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Ilustração esquemática de uma ETA convencional, com indicação de locais de geração dos resíduos .....                                                                                                         | 9  |
| Figura 2 – Lodo acumulado em decantador convencional .....                                                                                                                                                               | 10 |
| Figura 3 – Frações de água constituintes dos lodos de ETA .....                                                                                                                                                          | 13 |
| Figura 4 – Lodo de ETA: (a) adensado – 2 a 4% sólidos; (b) após filtro-prensa – 30% de sólidos .....                                                                                                                     | 14 |
| Figura 5 – Linhas de geração, tratamento e recirculação de resíduos de ETAs .....                                                                                                                                        | 23 |
| Figura 6 – Defeitos (furos e bolhas) em cerâmica incorporada com 15% de lodo de ETA .....                                                                                                                                | 25 |
| Figura 7 – Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita .....                                                                                            | 29 |
| Figura 8 – Sequência de transformações térmicas do hidróxido de alumínio .....                                                                                                                                           | 30 |
| Figura 9 – Esquema de um processo de tratamento dos efluentes gerados em uma instalação de anodização .....                                                                                                              | 34 |
| Figura 10 – Vista aérea da cidade de Peniche, Portugal .....                                                                                                                                                             | 36 |
| Figura 11 – Represa de São Domingos sobre carta geológica da bacia Lusitaniana Central, com indicação do ponto de captação de água para tratamento na ETA Peniche e detalhe da captação na represa de São Domingos ..... | 37 |
| Figura 12 – Decantador da ETA Peniche, fora de operação; no destaque, camada de lodo remanescente no fundo do decantador .....                                                                                           | 39 |
| Figura 13 – Difrátograma de raios-X do lodo da ETA Peniche .....                                                                                                                                                         | 41 |
| Figura 14 – Curva termogravimétrica, em vermelho, e curva de análise térmica diferencial, em preto, do lodo da ETA Peniche .....                                                                                         | 43 |
| Figura 15 – Curvas de difração de raios X do lodo da ETA Peniche após os testes de calcinação em bancada e da amostra de alumina calcinada comercial (identificação abaixo do gráfico) .....                             | 44 |
| Figura 16 – Amostra de lodo calcinada a 1000°C por 2 h .....                                                                                                                                                             | 45 |
| Figura 17 – Lodo da ETA Peniche antes (a esquerda) e após o tratamento térmico (a direita) .....                                                                                                                         | 46 |
| Figura 18 – Difrátograma de raios X do lodo da ETA Peniche tratado a 1200°C por 2 h, com indicação dos picos de alumina alfa .....                                                                                       | 47 |
| Figura 19 – Diagramas pC-pH para espécies de alumínio (a) e ferro (b), em equilíbrio com os hidróxidos precipitados .....                                                                                                | 52 |
| Figura 20 – Processo de recuperação de coagulantes por via ácida proposto por Fulton .....                                                                                                                               | 55 |
| Figura 21 – Etapas do estudo de condicionamento químico de lodo de ETA com vistas à produção de massa cerâmica artística .....                                                                                           | 60 |



|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22 – Estação de tratamento de água da Universidade Federal de Viçosa –vista área da estação (esquerda) e destaques para o floculador e o decantador circular (direita) .....                                              | 62 |
| Figura 23 – Descarga de fundo (a) e operação de limpeza (b) do decantador da ETA UFV .....                                                                                                                                       | 62 |
| Figura 24 – Decantador circular (ao fundo) e floculador (a frente) da ETA I do SAAE – Viçosa-MG .....                                                                                                                            | 63 |
| Figura 25 –Decantador da estação Rio das Velhas da Cia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA MG .....                                                                                                                           | 64 |
| Figura 26 – Equipamento <i>Jar test</i> utilizado nos ensaios de condicionamento químico do lodo em bancada .....                                                                                                                | 65 |
| Figura 27 – Detalhe da coleta de amostras do sobrenadante dos ensaios em bancada de condicionamento químico do lodo.....                                                                                                         | 66 |
| Figura 28 – Esquema ilustrativo do procedimento para extração sequencial de matéria orgânica do lodo de cloreto férrico .....                                                                                                    | 68 |
| Figura 29 – Unidade piloto para condicionamento químico dos lodos .....                                                                                                                                                          | 69 |
| Figura 30 – Detalhes da unidade de condicionamento químico do lodo: (a) tubulação de retirada do sobrenadante (coagulante recuperado); e (b) lodo residual na unidade após o tratamento .....                                    | 69 |
| Figura 31 – Leitos de secagem piloto: (a) vista lateral dos leitos; e (b) detalhe esquemático do leito filtrante.....                                                                                                            | 70 |
| Figura 32 – Arranjo das unidades piloto para estudos de tratamento dos lodos – condicionamento químico e secagem .....                                                                                                           | 71 |
| Figura 33 – Aparato para teste de resistência específica dos lodos.....                                                                                                                                                          | 77 |
| Figura 34 – Gráfico típico do ensaio de filtração .....                                                                                                                                                                          | 79 |
| Figura 35 – Dosagem de ácido (a) e base (b) para ajuste de pH do lodo de PAC.....                                                                                                                                                | 85 |
| Figura 36 – Dosagem de ácido (a) e base (b) para ajuste do pH do lodo de cloreto férrico ....                                                                                                                                    | 85 |
| Figura 37 – Aspecto final do conteúdo dos jarros dos ensaios de condicionamento químico do lodo de sulfato de alumínio.....                                                                                                      | 88 |
| Figura 38 – Aspecto final do conteúdo dos jarros dos ensaios de condicionamento químico do lodo de cloreto férrico.....                                                                                                          | 88 |
| Figura 39 – Remoção de alumínio do lodo de sulfato de alumínio em função do pH: (a) tratamento ácido e (b) tratamento alcalino .....                                                                                             | 89 |
| Figura 40 – Remoção de alumínio do lodo de PAC em função do pH: (a) tratamento ácido no intervalo de $1,03 < \text{pH} < 1,91$ ; (b) tratamento ácido no intervalo de $1,03 < \text{pH} < 3,90$ ; e (c) tratamento alcalino..... | 90 |
| Figura 41 – Remoção de ferro do lodo de cloreto férrico em função do pH para o tratamento ácido.....                                                                                                                             | 90 |
| Figura 42 – Remoção de carbono orgânico (CO) do lodo de sulfato de alumínio em função do pH: (a) tratamento ácido e (b) tratamento alcalino .....                                                                                | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 43 – Remoção de carbono orgânico (CO) do lodo de PAC em função do pH: (a) tratamento ácido e (b) alcalino .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 94  |
| Figura 44 – Remoções de alumínio – marcadas com ♦ no gráfico – e de matéria orgânica — marcadas com ■ no gráfico – em função do pH dos ensaios em bancada para condicionamento químico do lodo de sulfato de alumínio (a esquerda) e do lodo de PAC (a direita); em vermelho, região escolhida para o tratamento químico dos lodos (na forma de carbono orgânico) ..... | 98  |
| Figura 45 – Sobrenadante do tratamento químico do lodo de PAC em escala piloto .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 101 |
| Figura 46 – Teor de sólidos ao longo do tempo em leito de secagem piloto – lodo de PAC tratado quimicamente (■) e não tratado (♦) .....                                                                                                                                                                                                                                 | 102 |
| Figura 47 – Teor de sólidos ao longo do tempo em leito de secagem piloto – lodo de sulfato de alumínio tratado quimicamente (■) e não tratado (♦) .....                                                                                                                                                                                                                 | 103 |
| Figura 48 – Lodo de PAC não tratado quimicamente após 28 dias de secagem (a), e lodo tratado quimicamente em secagem no leito piloto (b) .....                                                                                                                                                                                                                          | 103 |
| Figura 49 – Curvas de distribuição granulométricas dos lodos de sulfato de alumínio tratado (a) e não tratado (b) .....                                                                                                                                                                                                                                                 | 105 |
| Figura 50 – Curva de distribuição granulométrica do lodo de PAC tratado .....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 106 |
| Figura 51 – Curva de distribuição granulométrica do lodo de cloreto férrico .....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 106 |
| Figura 52 – Unidade cristalográfica da caulinita, mostrando o conjunto 1:1 .....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 108 |
| Figura 53 – Diferentes feições estruturais de solos .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 111 |
| Figura 54 – Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica branca .....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 118 |
| Figura 55 – Ilustração da etapa de moldagem por colagem de barbotina em molde de gesso .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 119 |
| Figura 56 – Partículas de caulinita em meio aquoso: (a) distribuição de carga na partícula; (b) suspensão defloculada com pH > ponto isoeletrico; (c) suspensão floculada com pH < ponto isoeletrico .....                                                                                                                                                              | 121 |
| Figura 57 – Curvas de defloculação de argilas com diferentes concentrações de defloculantes .....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 122 |
| Figura 58 – Sinterização por fase líquida .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 124 |
| Figura 59 – Características de corpos cerâmicos queimados à 1250-1300°C, do sistema caulim-feldspato-quartzo: D – corpo denso compacto (porcelana); P – corpo poroso; Q – corpo quebradiço; V – corpo vítreo ou muito vítreo; M – corpo mole, deformando-se com facilidade .....                                                                                        | 125 |
| Figura 60 – Curva de gresificação de uma massa ideal .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 128 |
| Figura 61 – Sistema de coordenada simplex para mistura de três componentes .....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 138 |
| Figura 62 – Delineamento combinado centroide-simplex para mistura de três componentes e fatorial 2 <sup>2</sup> para as variáveis de processo .....                                                                                                                                                                                                                     | 139 |
| Figura 63 – Fluxograma com as etapas do estudo para incorporação do lodo da ETA Peniche em cerâmica artística de alta temperatura .....                                                                                                                                                                                                                                 | 147 |
| Figura 64 – Agitador de bancada utilizado para homogeneização dos ingredientes das massas cerâmicas com lodo da ETA Peniche .....                                                                                                                                                                                                                                       | 150 |

|                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 65 – Processo de produção das massas plásticas e dos corpos de prova produzidos com lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> .....                                                                                                     | 152 |
| Figura 66 – Processo de produção das barbotinas e dos corpos de prova produzidos com lodo da ETA Peniche calcinado.....                                                                                                                   | 153 |
| Figura 67 – Exemplo de teste de formação de parede da barbotina em molde de gesso (calota esférica).....                                                                                                                                  | 155 |
| Figura 68 – Prensa utilizada nos ensaios de resistência à flexão de massas cerâmicas preparadas com lodo da ETA Peniche.....                                                                                                              | 156 |
| Figura 69 – Produção da massa cerâmica com lodo da ETA Peniche .....                                                                                                                                                                      | 162 |
| Figura 70 – Processo de queima Raku: peças sendo retiradas a 1000°C do forno e lançadas em contentor com serragem.....                                                                                                                    | 162 |
| Figura 71 – Corpos de prova do ensaio de retração linear após sinterização a 1200°C.....                                                                                                                                                  | 163 |
| Figura 72 – Resistência à flexão das argilas: valores médios e desvio-padrão .....                                                                                                                                                        | 165 |
| Figura 73 – Corpos de prova pós-queima para leitura de retração linear – LB: grês com lodo <i>in natura</i> ; LC: grês com lodo calcinado; e G: grês padrão.....                                                                          | 166 |
| Figura 74 – Resistência à flexão das massas cerâmicas dos testes para incorporação do lodo da ETA Peniche: valores médios e desvio-padrão .....                                                                                           | 167 |
| Figura 75 – Esquema ilustrativo do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> em massa plástica para cerâmica artística de alta temperatura .....                                                                | 169 |
| Figura 76 – Esquema ilustrativo do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche calcinado em barbotina para cerâmica artística de alta temperatura .....                                                                            | 170 |
| Figura 77 – Espaço simplex de mistura para três componentes e localização dos pontos (misturas) dos delineamentos: (a) experimento para incorporação de lodo <i>in natura</i> e (b) experimento para incorporação de lodo calcinado ..... | 173 |
| Figura 78 – Corpos de prova dos experimentos com lodo da ETA Peniche antes (esquerda) e após (direita) queima a 1000°C.....                                                                                                               | 174 |
| Figura 79 – Corpos de prova dos experimentos com lodo da ETA Peniche sinterizados a 1300°C e rompidos no ensaio de flexão, revelando o interior negro (defeito conhecido como “coração negro”).....                                       | 175 |
| Figura 80 – Detalhe de um corpo de prova produzido com a massa com lodo <i>in natura</i> que apresentou defeitos (falhas) em sua estrutura interna, observados após rompimento no ensaio de resistência à flexão .....                    | 175 |
| Figura 81 – Efeitos dos componentes sobre a resistência à flexão (RF) da cerâmica para incorporação do lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> .....                                                                                         | 178 |
| Figura 82 – Gráficos de efeitos dos componentes sobre a absorção de água (AA) da cerâmica para incorporação do lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> .....                                                                                 | 179 |
| Figura 83 – Gráficos de efeitos dos componentes sobre a retração linear total (RT) da cerâmica para incorporação do lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> .....                                                                            | 179 |
| Figura 84 – Incorporação de lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> : gráficos de contorno das propriedades cerâmicas a 1300°C – da esquerda para direita, resistência à flexão, absorção de água e retração linear total .....              | 182 |

|                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 85 – CPs sinterizados a 1200°C .....                                                                                                                                                                                                          | 184 |
| Figura 86 – Efeitos dos componentes sobre a resistência à flexão (RF) da cerâmica com lodo calcinado .....                                                                                                                                           | 186 |
| Figura 87 – Efeitos dos componentes sobre a absorção de água (AA) da cerâmica com lodo calcinado .....                                                                                                                                               | 187 |
| Figura 88 – Gráficos de contorno com linhas de isoresistência, à esquerda, e isoabsorção de água, à direita, para incorporação do lodo da ETA Peniche calcinado em cerâmica artística de alta temperatura (1200 °C).....                             | 188 |
| Figura 89 – Composições possíveis (em branco) para produção de massa cerâmica grês para cerâmica artística de alta temperatura com incorporação do lodo da ETA Peniche: a esquerda, com lodo <i>in natura</i> e, a direita, com lodo calcinado ..... | 190 |
| Figura 90 – Mostra de peças produzidas com barbotina com lodo calcinado e esmaltadas com esmalte de alta temperatura e sinterizadas a 1200°C .....                                                                                                   | 192 |
| Figura 91 – Peças produzidas pelos alunos da FBA para o trabalho de pesquisa de uso do lodo da ETA Peniche na composição de massa cerâmica artística.....                                                                                            | 193 |
| Figura 92 – Peças produzidas pela autora do relato 3 .....                                                                                                                                                                                           | 195 |
| Figura 93 – Registro do processo de produção das esculturas de um grupo de alunas .....                                                                                                                                                              | 195 |
| Figura 94 – Resultados do conjunto “Estouro” .....                                                                                                                                                                                                   | 196 |
| Figura 95 – Da esquerda para a direita: a fonte de inspiração, peça recém- produzida e peça finalizada .....                                                                                                                                         | 196 |
| Figura 96 – Detalhe dos trabalhos em exposição no CENCAL, Caldas da Rainha .....                                                                                                                                                                     | 197 |
| Figura 97 – Etapas do estudo de incorporação de lodo de sulfato de alumínio tratado em barbotina para cerâmica artística de alta temperatura.....                                                                                                    | 200 |
| Figura 98 – Aparência das amostras de lodo .....                                                                                                                                                                                                     | 201 |
| Figura 99 – Curvas de defloculação de argilas usadas na produção cerâmica para diferentes concentrações de sólidos .....                                                                                                                             | 204 |
| Figura 100 – Registros dos testes preliminares para produção de barbotina com lodo.....                                                                                                                                                              | 204 |
| Figura 101 – Molde (aberto) utilizado na produção dos corpos de prova de barbotina .....                                                                                                                                                             | 206 |
| Figura 102 – Exemplos de defeitos em corpos de prova .....                                                                                                                                                                                           | 206 |
| Figura 103 – Fluxograma do processo de produção das barbotinas e dos corpos de prova...                                                                                                                                                              | 207 |
| Figura 104 – Viscosímetro Copo Ford nº 4 utilizado no experimento – vista lateral (esquerda) e vista superior (direita) mostrando o orifício por onde o líquido escoia .....                                                                         | 209 |
| Figura 105 – Prensa manual (a) e detalhes da colocação do corpo de prova cerâmico na máquina para o ensaio de flexão (b) .....                                                                                                                       | 210 |
| Figura 106 – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas comerciais plásticas da barbotina: argila São Simão (a) e caulim (b).....                                                                                                     | 212 |
| Figura 107 – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas comerciais não plásticas da barbotina: feldspato potássico (a) e quartzo (b) .....                                                                                            | 213 |

|                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 108 – Curva de defloculação: suspensão com lodo de sulfato de alumínio não tratado ou <i>in natura</i> (a) e tratado quimicamente (b).....                                                                                          | 215 |
| Figura 109 – Curva de defloculação da barbotina com lodo de cloreto férrico não tratado ..                                                                                                                                                 | 215 |
| Figura 110 – Curva de defloculação da barbotina padrão – viscosidade aparente em função da porcentagem de adição de defloculante silicato de sódio, em peso seco .....                                                                     | 215 |
| Figura 111 – Barbotina produzida com lodo de cloreto férrico após uma semana de armazenamento: problemas de acúmulo de substâncias húmicas e de proliferação de fungos .....                                                               | 219 |
| Figura 112 – Defeito (enrugamento) na superfície de peça produzida com a barbotina com lodo de sulfato de alumínio tratado devido à tixotropia excessiva .....                                                                             | 220 |
| Figura 113 – Esquema ilustrativo do experimento de incorporação de lodo de sulfato de alumínio tratado em barbotina para cerâmica artística de alta temperatura .....                                                                      | 223 |
| Figura 114 – Corpos de prova produzidos para ensaios de qualidade do experimento para incorporação de lodo de sulfato de alumínio quimicamente tratado em barbotina para cerâmica artística .....                                          | 226 |
| Figura 115 – Defeito em corpo de prova sinterizado a 1200°C (esquerda) e jarra com esmalte de soda (soda glaze) de Lee Dalby (direita) .....                                                                                               | 227 |
| Figura 116 – Efeitos dos componentes sobre o módulo de resistência à flexão (RF) da cerâmica, a 1000°C e 1200°C .....                                                                                                                      | 232 |
| Figura 117 – Efeitos dos componentes sobre a absorção de água (AA) da cerâmica, a 1000°C e 1200°C .....                                                                                                                                    | 232 |
| Figura 118 – Gráficos de contorno para as respostas de qualidade cerâmica do experimento de mistura após sinterização a 1200°C: (a) resistência à flexão, (b) absorção de água e (c) retração linear total .....                           | 235 |
| Figura 119 – Composições possíveis (área em branco) para produção de cerâmica vitrificada – 0 a 3% de absorção de água (limitada pela linha verde) e resistência à flexão acima de 30 MPa (limitada pela linha em vermelho) .....          | 236 |
| Figura 120 – Composições possíveis (área em branco) para produção de cerâmica semi-vitrificada – 3 a 10% de absorção de água (limitada pelas linhas verdes) e resistência à flexão acima de 30 MPa (limitada pela linha em vermelho) ..... | 237 |
| Figura 121 – Triaxial da cerâmica branca com localização (em vermelho) da composição indicada para produção de barbotina de grês para cerâmica artística com lodo de ETA tratado quimicamente .....                                        | 238 |
| Figura 122 – Cor de queima da massa com lodo de sulfato de alumínio em função da temperatura de sinterização .....                                                                                                                         | 239 |
| Figura 123 – Peça produzida com lodo de sulfato de alumínio, esmaltada com esmalte produzido com lodo de cloreto férrico e sinterizada a 1200°C .....                                                                                      | 239 |
| Figura 124 – Proposta de manejo do lodo da ETA Peniche .....                                                                                                                                                                               | 242 |
| Figura 125 – Proposta de manejo do lodo de sulfato de alumínio ou de lodo de PAC .....                                                                                                                                                     | 243 |

## LISTA DE TABELAS

---

|                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Distribuição granulométrica de lodos de ETA obtida com o método de análise da norma técnica ABNT NBR 7181:1984 (ABNT, 1984) .....                                | 16  |
| Tabela 2 – Limites de Liquidez (LL), Limites de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP) de lodos de ETA, determinados com base nas normas NBR 6459 e NBR 7180 ..... | 17  |
| Tabela 3 – Organismos patogênicos encontrados em lodo de quatro ETAs e em solos da RMC .....                                                                                | 21  |
| Tabela 4 – Composição química e perda ao fogo (P.F.) do lodo da ETA Peniche .....                                                                                           | 40  |
| Tabela 5 – Composição química do lodo da ETA Peniche após tratamento térmico .....                                                                                          | 47  |
| Tabela 6 – Características dos lodos utilizados nos ensaios em bancada.....                                                                                                 | 81  |
| Tabela 7 – Dados dos ensaios em bancada: valores de dose do ácido ou da base e de pH (planejados e medidos) para os três lodos .....                                        | 87  |
| Tabela 8 – Resultados dos ensaios em bancada para o condicionamento químico dos lodos, segunda fase .....                                                                   | 96  |
| Tabela 9 – Condicionamento químico recomendado para os lodos de ETA.....                                                                                                    | 98  |
| Tabela 10 – Características dos lodos de PAC e de sulfato de alumínio antes e após tratamento químico em unidade piloto .....                                               | 100 |
| Tabela 11 – Diâmetro médio (D50) e diâmetro máximo de 90% das partículas (D90) dos lodos de sulfato de alumínio, PAC e de cloreto férrico .....                             | 105 |
| Tabela 12 – Composição mineralógica dos lodos de sulfato de alumínio, PAC e de cloreto férrico.....                                                                         | 107 |
| Tabela 13 – Composição química e perda ao fogo dos lodos de sulfato de alumínio, de PAC e de cloreto férrico .....                                                          | 110 |
| Tabela 14 – Classificação, critérios de qualidade (NBR 13818:1997) e correspondência com nomenclatura tradicional de placas cerâmicas para revestimento .....               | 133 |
| Tabela 15 – Requisitos de qualidade de alguns produtos da cerâmica vermelha (NBR 15270-1:2017; NBR 15310:2009) .....                                                        | 133 |
| Tabela 16 – Requisitos de qualidade para aparelho sanitário de material cerâmico (NBR 15097-1:2011).....                                                                    | 133 |
| Tabela 17 – Propriedades exigidas para massas de louça de mesa e sanitária na indústria de cerâmica branca.....                                                             | 134 |
| Tabela 18 – Retração típica de algumas massas cerâmicas e respectivas faixas de temperatura de queima.....                                                                  | 135 |
| Tabela 19 – Terminologia ASTM C242-15 para produtos cerâmicos em função da absorção de água.....                                                                            | 135 |
| Tabela 20 – Receita de massa cerâmica tipo grês .....                                                                                                                       | 149 |

|                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 21 – Retração linear total das argilas .....                                                                                                                                                                                  | 164 |
| Tabela 22 – Características das massas cerâmicas produzidas nos testes preliminares .....                                                                                                                                            | 166 |
| Tabela 23 – Delineamento do experimento para incorporação de lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> em massa plástica.....                                                                                                             | 171 |
| Tabela 24 – Delineamento do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche calcinado em barbotina .....                                                                                                                          | 171 |
| Tabela 25 – Experimento mistura-variável de processo para incorporação de lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> em massa cerâmica artística de alta temperatura.....                                                                  | 176 |
| Tabela 26 – Modelos mistura-variável de processo do experimento para incorporação do lodo da ETA Peniche <i>in natura</i> em cerâmica artística: termos, coeficientes e $R^2$ .....                                                  | 177 |
| Tabela 27 – Características das barbotinas do delineamento de mistura e barbotina padrão .....                                                                                                                                       | 183 |
| Tabela 28 – Experimento mistura-variável de processo para incorporação de lodo calcinado em barbotina cerâmica artística de alta temperatura: composições, temperaturas e respostas de qualidade .....                               | 185 |
| Tabela 29 – Modelos do experimento para incorporação de lodo calcinado da ETA Peniche em cerâmica artística de alta temperatura: termos, coeficientes e $R^2$ .....                                                                  | 185 |
| Tabela 30 – Experimento mistura-variável de processo: composições e propriedades estimadas para massas cerâmicas tipo grês com lodo da ETA Peniche, tratado e não tratado, e massa de grês utilizada como padrão de comparação ..... | 191 |
| Tabela 31 – Características dos produtos minerais utilizados no experimento para produção de barbotina com lodo.....                                                                                                                 | 202 |
| Tabela 32 – Receita do esmalte de alta temperatura utilizado no teste de esmaltação de peças produzidas com lodo de sulfato de alumínio .....                                                                                        | 211 |
| Tabela 33 – Diâmetro médio (D50) e diâmetro máximo para 90% das partículas (D90) das matérias-primas comerciais da barbotina .....                                                                                                   | 212 |
| Tabela 34 – Composição das barbotinas do teste de produção .....                                                                                                                                                                     | 214 |
| Tabela 35 – Potencial zeta e pH das suspensões antes e após ensaio de defloculação .....                                                                                                                                             | 216 |
| Tabela 36 – Delineamento do experimento de mistura – valores originais e codificados .....                                                                                                                                           | 221 |
| Tabela 37 – Composições e características das barbotinas do delineamento de misturas e da barbotina padrão (BP) .....                                                                                                                | 224 |
| Tabela 38 – Experimento para incorporação do lodo de sulfato de alumínio quimicamente tratado em barbotina para cerâmica artística: misturas e respostas de qualidade cerâmica .....                                                 | 229 |
| Tabela 39 – Modelos do experimento para incorporação de lodo de sulfato de alumínio quimicamente tratado em barbotina para cerâmica artística.....                                                                                   | 230 |
| Tabela 40 – Composição da barbotina de grês com incorporação de lodo de ETA tratado quimicamente indicada para cerâmica artística .....                                                                                              | 238 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

|         |                                                           |
|---------|-----------------------------------------------------------|
| ABNT    | Associação Brasileira de Normas Técnicas                  |
| ANOVA   | análise de variância                                      |
| ASTM    | American Society for Testing and Materials                |
| AWWA    | American Water Works Association                          |
| CO      | carbono orgânico                                          |
| CP      | corpo de prova                                            |
| DIC     | delineamento inteiramente casualizado                     |
| DQO     | demanda química de oxigênio                               |
| DSC     | Differential Scanning Calorimetry                         |
| EDS     | energy-disperse x-ray spectroscopy                        |
| US EPA  | United State Environmental Protect Agency                 |
| ETA     | estação de tratamento de água                             |
| FBA     | Faculdade de Belas Artes                                  |
| IBGE    | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística           |
| ICP-AES | Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry |
| IP      | índice de plasticidade                                    |
| LL      | limite de liquidez                                        |
| LMC     | Laboratório de Materiais de Construção                    |
| LP      | limite de plasticidade                                    |
| LTDA    | limitada                                                  |
| MEV     | microscopia eletrônica de varredura                       |
| MO      | matéria orgânica                                          |
| MS      | Ministério da Saúde                                       |
| PCA     | Portland Cement Association                               |



|         |                                                                      |
|---------|----------------------------------------------------------------------|
| PIXE    | Particle-induced X-ray emission                                      |
| PNSB    | Pesquisa Nacional de Saneamento Básico                               |
| SA      | Sociedade Anônima                                                    |
| SENAI   | Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial                          |
| UASB    | upflow anaerobic sludge blanket                                      |
| UFSJ    | Universidade Federal de São João del Rei                             |
| UL      | Universidade de Lisboa                                               |
| UNESCO  | Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura |
| UNL     | Universidade Nova de Lisboa                                          |
| VICARTE | Vidro e Cerâmica para as Artes                                       |

## SUMÁRIO

---

|                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>                                                                                 | <b>1</b>  |
| <b>Hipóteses e Objetivos .....</b>                                                                            | <b>6</b>  |
| <b>Hipóteses .....</b>                                                                                        | <b>6</b>  |
| <b>Objetivos .....</b>                                                                                        | <b>7</b>  |
| <b>CAPÍTULO 1. GERAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E MANEJO DE LODO DE ETA .....</b>                                     | <b>8</b>  |
| <b>1.1. Clarificação da água e geração de resíduos em ETAs convencionais.....</b>                             | <b>8</b>  |
| <b>1.2. Características do lodo de ETA .....</b>                                                              | <b>12</b> |
| <b>1.2.1. Granulometria .....</b>                                                                             | <b>15</b> |
| <b>1.2.2. Limites de Liquidez e de Plasticidade .....</b>                                                     | <b>16</b> |
| <b>1.2.3. Composição química e mineralógica .....</b>                                                         | <b>18</b> |
| <b>1.2.4. Patógenos .....</b>                                                                                 | <b>20</b> |
| <b>1.3. Manejo de lodo de ETA .....</b>                                                                       | <b>21</b> |
| <b>1.3.1. Aproveitamento do lodo de ETA em fins produtivos.....</b>                                           | <b>24</b> |
| <b>CAPÍTULO 2. TRATAMENTO TÉRMICO DE LODO DE ETA VISANDO O APROVEITAMENTO EM CERÂMICA ARTÍSTICA .....</b>     | <b>27</b> |
| <b>2.1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                  | <b>27</b> |
| <b>2.2. OBJETIVOS .....</b>                                                                                   | <b>28</b> |
| <b>2.3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                                                                         | <b>29</b> |
| <b>2.3.1. Processo Bayer de obtenção de alumina.....</b>                                                      | <b>29</b> |
| <b>2.3.2. Tratamento térmico e aproveitamento de resíduo aluminoso (lama de anodização) em cerâmica .....</b> | <b>33</b> |
| <b>2.4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                                                                           | <b>36</b> |
| <b>2.4.1. Descrição geral .....</b>                                                                           | <b>36</b> |
| <b>2.4.2. Origem, coleta e caracterização do lodo.....</b>                                                    | <b>36</b> |
| <b>2.4.3. Testes de calcinação em bancada .....</b>                                                           | <b>39</b> |

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.4. Tratamento térmico e caracterização do lodo tratado.....                                                   | 39        |
| 2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                 | 40        |
| 2.5.1. Características do lodo.....                                                                               | 40        |
| 2.5.2. Definição do tratamento térmico .....                                                                      | 43        |
| 2.5.3. Tratamento térmico do lodo da ETA Peniche para uso em cerâmica artística .....                             | 46        |
| 2.6. CONCLUSÕES .....                                                                                             | 48        |
| <b>CAPÍTULO 3. CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE LODO DE ETA<br/>VISANDO O APROVEITAMENTO EM CERÂMICA ARTÍSTICA.....</b> | <b>49</b> |
| 3.1.INTRODUÇÃO .....                                                                                              | 49        |
| 3.2.OBJETIVOS .....                                                                                               | 50        |
| 3.3.REFERENCIAL TEÓRICO .....                                                                                     | 51        |
| 3.3.1.Coagulação no tratamento da água .....                                                                      | 51        |
| 3.3.2.Recuperação de coagulantes de lodo de ETA .....                                                             | 52        |
| 3.4.MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                       | 59        |
| 3.4.1.Descrição geral .....                                                                                       | 59        |
| 3.4.2.Origem, coleta e caracterização dos lodos.....                                                              | 60        |
| 3.4.3.Ensaio em bancada para o condicionamento químico dos lodos.....                                             | 64        |
| 3.4.4.Tratamento em escala piloto .....                                                                           | 68        |
| 3.4.5.Ensaio de desaguamento em leito de secagem piloto .....                                                     | 70        |
| 3.4.6.Análises de metais.....                                                                                     | 71        |
| 3.4.7.Análises de matéria orgânica .....                                                                          | 73        |
| 3.4.8.Análise de teor de sólidos.....                                                                             | 76        |
| 3.4.9.Análise de resistência específica à filtração .....                                                         | 77        |
| 3.4.10.Caracterização dos lodos como matéria-prima cerâmica.....                                                  | 79        |
| 3.5.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                  | 80        |
| 3.5.1.Ensaio em bancada para o condicionamento químico de lodo de ETA .....                                       | 80        |
| 3.5.2.Condicionamento químico dos lodos de ETA como preparo para uso em massas<br>cerâmicas.....                  | 97        |

|                                                                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5.3. Condicionamento químico e desaguamento em escala piloto – lodo de sulfato de alumínio e lodo de PAC ..... | 99         |
| 3.5.4. Caracterização dos lodos como matéria-prima cerâmica.....                                                 | 104        |
| 3.6. CONCLUSÕES .....                                                                                            | 112        |
| <b>CAPÍTULO 4. APROVEITAMENTO DE LODO DE ETA EM CERÂMICA ARTÍSTICA .....</b>                                     | <b>114</b> |
| 4.1. INTRODUÇÃO .....                                                                                            | 114        |
| 4.2. REFERENCIAL TEÓRICO .....                                                                                   | 116        |
| 4.2.1. Produção de massa cerâmica .....                                                                          | 116        |
| 4.2.2. Conformação por colagem e defloculação de barbotina.....                                                  | 118        |
| 4.2.3. Transformações termoquímicas em massas cerâmicas.....                                                     | 123        |
| 4.2.5. Principais defeitos pós-queima.....                                                                       | 129        |
| 4.2.6. Critérios de qualidade de produtos cerâmicos .....                                                        | 131        |
| 4.2.7. Incorporação de resíduos em massa cerâmica artística.....                                                 | 135        |
| 4.2.8. Modelagem experimental de misturas na formulação de massas cerâmicas .....                                | 137        |
| 4.3. ESTUDO I – INCORPORAÇÃO DO LODO DA ETA PENICHE EM CERÂMICA ARTÍSTICA.....                                   | 145        |
| 4.3.1. Objetivos .....                                                                                           | 145        |
| 4.3.2. Material e Métodos.....                                                                                   | 145        |
| 4.3.3. Resultados e Discussão.....                                                                               | 163        |
| 4.3.4. Conclusões.....                                                                                           | 197        |
| 4.4. ESTUDO II – INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE LODO DE ETA EM CERÂMICA ARTÍSTICA DE ALTA TEMPERATURA ..... | 198        |
| 4.4.1. Objetivos .....                                                                                           | 198        |
| 4.4.2. Material e Métodos.....                                                                                   | 198        |
| 4.4.3. Resultados e Discussão.....                                                                               | 211        |
| 4.4.4. Conclusões.....                                                                                           | 240        |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS .....                                                                                       | 241        |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                                                 | 244        |

|                                                                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>APÊNDICE A – Resultados das análises de metais em amostras dos lodos e dos sobrenadantes dos ensaios de condicionamento químico em bancada .....</b> | <b>263</b> |
| <b>APÊNDICE B – Resultados das análises de matéria orgânica nos lodos e nos sobrenadantes dos ensaios de condicionamento químico em bancada .....</b>   | <b>267</b> |
| <b>ANEXO A – Dados Meteorológicos .....</b>                                                                                                             | <b>271</b> |
| <b>ANEXO B – Relatórios dos ensaios de caracterização cerâmica dos lodos de ETA .....</b>                                                               | <b>277</b> |

## INTRODUÇÃO GERAL

---

O tratamento da água superficial captada para consumo humano é indispensável e visa adequar a qualidade da água ao padrão de potabilidade. No Brasil, o padrão de potabilidade é definido pela Portaria de Consolidação n.º 5/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017).

Nas estações de tratamento de água (ETAs) que operam em ciclo completo (coagulação-floculação-decantação-filtração-desinfecção) – a maioria das 6.040 ETAs em operação no Brasil (IBGE, 2010) – a matéria-prima (água bruta) recebe produtos químicos (por exemplo, coagulantes, cal, cloro) e, mediante várias operações e processos, é transformada em água potável. Como em todo processo industrial de transformação de matéria-prima, há geração de resíduos no tratamento da água, principalmente a água de lavagem dos filtros (resíduo líquido) e o lodo acumulado no fundo dos decantadores (resíduo sólido). O lodo do decantador é o principal resíduo gerado, corresponde a cerca de 60 a 95% da quantidade total de resíduos produzidos na ETA (SILVA JR; ISAAC, 2002), e é composto principalmente por água (95 % a 99 %, em massa), por material sólido presente na água superficial (areia, argila, silte, partículas orgânicas em suspensão, microrganismo, etc.) e por hidróxidos de coagulantes utilizados no tratamento (RICHTER, 2001).

De forma ambientalmente incorreta, lodos de ETAs brasileiras têm sido lançados no corpo d'água mais próximo à estação, frequentemente no próprio manancial onde é feita a captação da água para tratamento na estação, à jusante desta. Segundo resultados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) de 2008 (IBGE, 2010a), dentre os 2098 municípios brasileiros que relataram geração de resíduos de ETAs, 90% lançavam em rios ou terreno, 4% em aterro sanitário e somente 6% dos municípios registravam algum tipo de aproveitamento do material. Em 1999 estimava-se que cerca de 2000 toneladas de sólidos eram lançados diariamente nos rios (CORDEIRO, 1999).

O lançamento de resíduos de ETAs em corpos d'água pode provocar demanda de oxigênio, aumento da turbidez da água com diminuição da penetração de luz, impacto na biota aquática e aumento da mortalidade de peixes, más condições estéticas e assoreamento devido ao aumento da concentração de sólidos; pode ainda provocar contaminação da água com substâncias químicas (AWWA, 1996; CORDEIRO, 1993; REALI, 1999).

Além das perspectivas ambiental e econômica, há também o contorno legal do problema. No Brasil, o lodo de ETA é classificado pela NBR 10004 (ABNT, 2004a) como resíduo sólido, o qual deve receber tratamento e destinação final adequados. A Lei nº

12.305/2010 (BRASIL, 2010b) que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, proíbe a disposição final de resíduos sólidos em corpos hídricos ou o lançamento *in natura* a céu aberto. No caso do lançamento no corpo hídrico, aplica-se ainda o padrão de lançamento de efluentes estabelecido na Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011). Os responsáveis por ETAs devem atentar ainda ao dispositivo da Lei Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, que prevê a necessidade de outorga para o lançamento de resíduos em cursos d'água (BRASIL, 1997). Portanto, o lançamento do lodo de ETA no curso d'água, quando não autorizado pelo poder público, constitui crime ambiental e o poluidor estará sujeito às sanções penais e administrativas dispostas na Lei nº 9.605/98 (lei de crimes ambientais; BRASIL, 1998).

Alguns fatores realçam a preocupação atual quanto à geração de resíduos de ETAs no Brasil, como, por exemplo: (i) o aumento de demanda de água, aliada à necessidade de tratamento – em 2010 houve aumento de 7,1 % no consumo *per capita* diário médio em relação a 2009, alcançando 159 litros por habitante, de acordo com dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) (BRASIL, 2011b; (ii) a deterioração da qualidade da água dos mananciais de abastecimento, o que repercute em aumento da quantidade de produtos químicos adicionados à água para potabilizá-la e, assim, em aumento na geração de resíduos; (iii) como já delineada, a situação de descaso generalizado com a destinação final dos resíduos, com inegáveis impactos ambientais. Há ainda, na maioria das vezes, total desconhecimento da quantidade de resíduo gerado na ETA ou de suas características, o que dificulta a gestão adequada desses resíduos (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013).

Portanto, o manejo (tratamento e destinação final) dos resíduos de ETAs é algo que deve ser reconsiderado, de forma adequada, e isso tem justificado a realização de estudos com vistas à minimização e aproveitamento de resíduos do tratamento da água, contemplando aspectos de geração e de destinação final.

Alternativas de destinação final de lodo de ETA, como as citadas a seguir, vêm sendo estudadas, sendo que as características quali-quantitativas do lodo, variáveis de lodo para lodo, influenciam consideravelmente a escolha da melhor solução: disposição em aterros sanitários, tratamento em conjunto nas estações de tratamento de esgoto, aplicação no solo, recuperação de áreas degradadas ou incorporação em materiais de construção (por exemplo, cerâmica, cimento, concreto, argamassa). Em contraste com os lodos de esgotos, os resíduos de ETA possuem pouco valor nutricional ou calorífico, tornando o aproveitamento na agricultura ou a incineração impraticáveis. As altas concentrações de metais (principalmente alumínio) limitam a aplicação no

solo; por sua vez, as grandes quantidades de água tornam o desaguamento e o transporte difíceis e caros (BABATUNDE; ZHAO, 2007). A disposição em aterro sanitário mantém a perspectiva do “resíduo a ser descartado” e representa mais um rejeito a ser acondicionado em aterros sanitários, muitas vezes já saturados ou próximos da saturação. A disposição na rede coletora de esgotos deve ser investigada com cuidado, tanto para não comprometer a capacidade de transporte da própria rede, quanto para não alterar as propriedades de secagem do lodo de ETE.

Na Europa a prática predominante é a disposição em aterro sanitário ou no sistema de esgotos (KEELEY et al. 2014). No entanto, esse cenário deve mudar, pois, de acordo com estratégia da União Europeia (Directiva 1999/31/CE), a deposição em aterro apenas deverá ser feita em situações excepcionais ou temporárias. No Reino Unido, por exemplo, um aumento de 10 vezes nas taxas para aterro de resíduos (de £ 8 para £ 80 por tonelada) entre 1996 e 2020 foi prometido pelo governo, o que deverá obrigar as concessionárias de água a adotar estratégias alternativas de destinação final (reutilização ou reciclagem) ou enfrentar as consequências econômicas (KEELEY et al. 2014). No Japão não há mais descarga de lodo ou efluentes de ETA em cursos d'água e em 2011 o aproveitamento do lodo já era praticado em 55% das ETAs (FUJIWARA, 2011).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (lei 12.305/2010; BRASIL, 2010), assim como a diretiva europeia (Diretiva 1999/31/CE), preconiza a seguinte hierarquia para a gestão de resíduos sólidos: (i) prevenção ou redução; (ii) reutilização, reciclagem ou valorização; e (iii) disposição ambientalmente adequada. Claramente, privilegia-se a reutilização e reciclagem, a partir do momento em que a prevenção de geração e redução de resíduos já foram esgotadas. Algumas vantagens dessa abordagem são: menor demanda de áreas, redução dos custos de disposição final dos resíduos e diminuição do consumo de matérias-primas naturais. Porém, como visto nas estatísticas citadas da PNSB, a reutilização e reciclagem ainda são pouquíssimo exercidas no Brasil.

Entre as opções com potencial de reutilização / reciclagem de lodo de ETA, destaca-se o aproveitamento em cerâmica vermelha, devido ao fato das massas argilosas utilizadas como matéria-prima serem, por natureza, heterogêneas e, por sua vez, dos lodos de ETA brasileiras possuírem composições química e mineralógica semelhantes às das argilas usadas em cerâmica vermelha (DIAS et al. 2004; OLIVEIRA et al. 2004; TARTARI, 2008; MARGEM et al. 2006; TEIXEIRA et al. 2011). No entanto, a incorporação do material em matrizes cerâmicas, bem como em outras matrizes para construção civil, sem tratamento (apenas secagem) pode levar a alterações



importantes nas propriedades físicas e mecânicas do produto e, por isso, a incorporação é, em geral, feita em baixas proporções – menos de 10% (peso seco).

Os efeitos da incorporação de lodo de ETA em cerâmica, principalmente o aumento de porosidade e de incidência de “coração negro”<sup>1</sup> na peça, apontam para a necessidade de beneficiamento do lodo antes do uso. A forma de incorporação do resíduo também parece ser um desafio. Na maioria das pesquisas é feita a secagem completa do lodo antes da incorporação na matriz cerâmica, o que por si só já é um problema, devido à característica de difícil desaguentamento de lodos de ETA conferida pelo coagulante químico utilizado no tratamento da água; além disso, a secagem leva à formação de torrões de lodo altamente estáveis e de difícil desagregação.

Sob a hipótese de apresentar vantagens comparativas em relação a outros usos já bem explorados, no presente trabalho avaliou-se a incorporação de lodo de ETA na composição de massa cerâmica artística de alta temperatura (temperatura de queima acima de 1200°C). Uma vantagem dessa aplicação, comparativamente à cerâmica vermelha, seria o maior potencial em agregar valor ao resíduo como matéria-prima, pois, em geral, estes produtos apresentam maior valor de mercado. Além disso, acredita-se que as proporções de incorporação possam ser maiores do que na cerâmica para construção civil, onde os produtos apresentam requisitos de qualidade bastante restritivos.

Na perspectiva de manejo integrado (geração, tratamento e uso), foram avaliadas técnicas de tratamento de lodo de ETA com propósitos não de redução de umidade, como convencionalmente é feito, mas de beneficiamento para remoção de matéria orgânica e de subprodutos dos coagulantes químicos (alumínio ou ferro), considerados componentes deletérios ao uso em cerâmica.

Este trabalho é fruto de sete anos de pesquisas, desenvolvidas pela mesma equipe (orientador e orientanda), sobre tratamento e aproveitamento de resíduos de ETA. A busca aqui é de uma nova abordagem para o manejo do lodo de ETAs de pequeno porte – segundo IBGE (2010), 79% das ETAs em operação no Brasil estão localizadas em municípios com menos de 50.000 habitantes – na perspectiva do aproveitamento em fins produtivos. Espera-se que a produção de massa cerâmica com o resíduo incentive o desenvolvimento da produção de cerâmica artística como fonte de renda para comunidades locais. Trata-se, portanto, de um uso que representa, além da proteção ambiental, ao evitar o descarte do resíduo em cursos d’água e reduzir pressões de extração de matéria-prima em jazidas (argila, por exemplo), uma forma de contribuir com a

---

<sup>1</sup> Coração negro é um defeito muito conhecido na cerâmica vermelha; caracteriza-se por manchas negras ao longo da seção transversal da peça, que aparecem após a queima, e que podem comprometer qualidade técnica (resistência mecânica) e estética da cerâmica.

comunidade (tecnologia social), estreitando os laços desta com o setor do saneamento e, ainda, desenvolvendo a consciência ambiental da população.

O trabalho é apresentado em capítulos – quatro, além desta introdução geral. O primeiro capítulo inclui uma revisão da literatura sobre geração, características e manejo de lodos de ETA, com foco no aproveitamento em fins produtivos, mais especificamente em cerâmica artística. O objetivo é apresentar as condições de geração e os fatores que influenciam na quantidade e na qualidade do lodo gerado, bem como os tipos de lodo (em função do coagulante químico utilizado no tratamento da água) e algumas de suas características, de interesse ambiental e para incorporação em material cerâmico. Em suma, são discutidos aspectos que interferem na escolha do manejo adequado do lodo de ETA – tratamento e na destinação final do lodo de ETA, em especial no uso em cerâmica artística.

Nos dois próximos capítulos têm-se alternativas para o tratamento (beneficiamento) do lodo visando o uso em cerâmica artística. Nestes capítulos também se faz uma pré-avaliação do potencial de uso em cerâmica, que será explorado no capítulo 4.

No capítulo 2 é apresentado o estudo para o tratamento térmico do lodo para obtenção de alumina alfa (ou coríndon). Trata-se de uma opção para uso em cerâmica artística de alta temperatura para o caso de lodo aluminoso e não argiloso. Os fundamentos deste estudo foram o processo de obtenção de alumina na indústria – a calcinação do hidróxido de alumínio obtido no processo Bayer – e trabalhos da literatura sobre tratamento de resíduo aluminoso (lama de anodização) para utilização como fonte de alumina para cerâmica refratária. Este estudo foi desenvolvido durante período de estágio sanduíche no grupo de investigação VICARTE – Vidro e cerâmica para as Artes, em Portugal. Os resultados obtidos neste capítulo se aplicam aos lodos gerados em ETAs brasileiras que tratam água com baixa turbidez e cor elevada, utilizando como coagulante químico um sal de alumínio – por conseguinte, lodos com alto teor de alumínio.

O terceiro capítulo é dedicado a outro estudo para tratamento de lodo de ETA: um tratamento químico baseado na técnica de recuperação de coagulantes (via ácida ou alcalina). O propósito aqui também é o uso na produção de massa cerâmica artística, mais especificamente, remover matéria orgânica e subprodutos resultantes da aplicação de coagulantes químicos na água. Neste estudo foram utilizados três tipos de lodo, gerados com os principais coagulantes químicos utilizados no tratamento de água no Brasil – sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio (PAC, do inglês *polyaluminum chloride*) e cloreto férrico.

Os estudos técnicos para a incorporação de lodo de ETA em massa cerâmica artística são apresentados no último capítulo desta tese. O primeiro estudo é a continuação do capítulo 2, e pretendeu avaliar a incorporação do lodo aluminoso da ETA da cidade de Peniche, Portugal, em cerâmica artística de alta temperatura. Este estudo inclui também uma componente artística, desenvolvida na Faculdade de Belas Artes da Universidade de Lisboa com alunos do curso de licenciatura em Escultura. O segundo estudo, continuação do capítulo 3, avaliou a incorporação de três lodos de ETAs brasileiras em barbotina cerâmica também para produção de cerâmica artística (decorativa e utilitária) de alta temperatura.

Ao final apresentam-se as propostas para o manejo dos lodos investigados e são tecidas algumas considerações gerais com base nos resultados obtidos. Além disso, ficam recomendações para futuros trabalhos que percorram esta linha de aproveitamento de lodo de ETA.

## **Hipóteses e Objetivos**

### ***Hipóteses***

Visando delinear opções para o manejo de lodos de ETA que integrem tratamento e aproveitamento, neste trabalho se quer testar as seguintes hipóteses:

- (i) o aproveitamento de lodo de ETA na produção de massa cerâmica artística de alta temperatura é viável e apresenta vantagens comparativas em relação a outros usos já estudados;
- (ii) esse uso só é possível após tratamento do lodo para remoção de matéria orgânica e dos subprodutos (hidróxidos de alumínio ou ferro) do coagulante químico adicionado no tratamento da água e presentes, em grandes quantidades, no lodo;
- (iii) lodo de ETA rico em alumínio pode substituir totalmente o quartzo da massa cerâmica artística;
- (iv) com a calcinação do lodo rico em alumínio é possível obter alumina alfa, termodinamicamente estável, o que torna o lodo apropriado para produção de cerâmica de alta resistência mecânica;
- (v) o processo de tratamento de lodo de ETA via ácida ou alcalina, usualmente empregado para recuperação de coagulantes, pode simultaneamente remover matéria orgânica, alumínio ou

ferro e contribuir para dispersão das partículas, produzindo lodo com características adequadas ao aproveitamento em cerâmica artística;

(vi) lodos gerados com três dos principais coagulantes utilizados no Brasil – sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio (PAC, do inglês *polyaluminum chloride*) e cloreto férrico – apresentam respostas diferenciadas ao processo de condicionamento químico e são mais ou menos adequados ao aproveitamento em cerâmica artística.

## ***Objetivos***

### **Geral**

Investigar opções de tratamento e o uso de lodo de ETA na produção de massa cerâmica artística do tipo grês para sinterização à alta temperatura.

### **Específicos**

(i) Avaliar o tratamento térmico de lodo rico em hidróxido de alumínio para obtenção de alumina alfa.

(ii) Avaliar comparativamente o condicionamento de lodos de ETA por via ácida e alcalina, na perspectiva multiobjetiva de remoção de matéria orgânica, remoção de alumínio ou ferro e dispersão das partículas.

(iii) Avaliar comparativamente o aproveitamento de lodo rico em alumínio, submetido ou não ao tratamento térmico, como componente de massa cerâmica para produção de artefatos artísticos.

(iv) Avaliar comparativamente o aproveitamento de lodos, gerados com uso de diferentes coagulantes (sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico) e submetidos ou não a tratamento (condicionamento químico), como componentes de massa cerâmica para produção de artefatos artísticos.

## **CAPÍTULO 1. GERAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E MANEJO DE LODO DE ETA**

---

Apresenta-se a seguir revisão da literatura nacional sobre lodo de ETA – geração, características, exemplos de tratamento natural de lodos e de alternativas de uso, com foco no aproveitamento em fins produtivos.

### **1.1. Clarificação da água e geração de resíduos em ETAs convencionais**

A maioria das ETAs brasileiras utiliza a técnica de tratamento em ciclo completo, também denominada convencional, com vistas à clarificação e desinfecção de água captada em mananciais superficiais (IBGE, 2010). A clarificação visa, essencialmente, à remoção de partículas em suspensão ou em dispersão coloidal (responsáveis pela turbidez da água) e de compostos em solução, incluindo substâncias húmicas (responsáveis pela cor). A desinfecção tem por objetivo a inativação de microrganismos patogênicos.

Em uma ETA convencional, as operações unitárias envolvidas na clarificação da água são: coagulação, floculação, decantação (ou flotação) e filtração. A coagulação é a desestabilização eletrostática de partículas coloidais (com diâmetro entre 0,1 e 0,001  $\mu\text{m}$ ) pela adição de agentes químicos coagulantes à água, sendo que os mais utilizados são: sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, sulfato férrico e cloreto férrico. Essas partículas desestabilizadas passam a não mais se repelirem, permitindo a aproximação e aglomeração, sendo posteriormente removidas da fase líquida por sedimentação (ou flotação) e filtração.

Os fenômenos envolvidos no processo de coagulação são de natureza química e física. Os químicos são decorrentes da reação do coagulante com a água e a consequente formação de espécies hidrolisadas com carga positiva e do precipitado de hidróxido do metal (ferro ou alumínio), e dependem da concentração do metal e do pH da mistura. Os fenômenos físicos influem no transporte das espécies químicas recém formadas, para que haja o contato com as impurezas presentes na água e a desestabilização eletrostática ou o arraste de partículas (hidróxido precipitado).

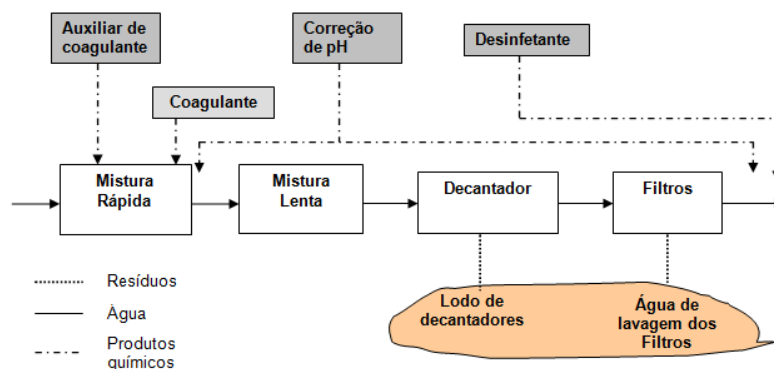
A fase de floculação tem a função de promover a aglomeração das partículas coloidais desestabilizadas. Isso é induzido pelos movimentos devidos aos gradientes de velocidade criados na água por fenômenos hidráulicos (floculadores hidráulicos) ou por meios mecânicos, como pás giratórias (floculadores mecânicos). Na floculação, as partículas coaguladas ganham

maiores dimensões e peso suficiente para serem removidas nas etapas subsequentes – por decantação, pela ação da gravidade, no decantador, e por filtração, nos filtros de areia.

A filtração é um processo de separação sólido-líquido que envolve fenômenos físicos, químicos e, às vezes, biológicos. Consiste em se passar a água, condicionada quimicamente, por um meio poroso. Devido à saturação do meio poroso por impurezas retidas, o processo de filtração é periodicamente paralisado para limpeza dos filtros por retrolavagem, utilizando água já tratada e armazenada na ETA especificamente para este fim.

Assim, para a clarificação da água, são adicionados na unidade de mistura rápida agentes químicos coagulantes ou auxiliares de floculação (por exemplo, polímeros) que promovem, nos floculadores, a formação de flocos com características adequadas para sua posterior remoção nos decantadores e nos filtros. As impurezas retidas nas unidades de decantação (ou flotação) e nos filtros dão origem aos resíduos do tratamento (Figura 3.1).

**Figura 1** – Ilustração esquemática de uma ETA convencional, com indicação de locais de geração dos resíduos



Fonte: adaptado de Cordeiro (2001).

Em geral, o volume de lodo gerado em ETAs representa de 0,2 a 5 % do volume tratado de água (ANDREOLI, 2001) e a quantidade de lodo originária dos decantadores representa cerca de 60 a 95% da quantidade total de resíduos produzidos na ETA, sendo o restante oriundo do processo de filtração. A limpeza dos filtros consome de 4 a 10% do volume de água tratado por dia (DI BERNARDO; CARVALHO; SCALIZE, 1999).

O lodo acumulado no fundo dos decantadores é constituído, basicamente, pelos materiais presentes na água bruta (concentrados no lodo) e por subprodutos da reação dos

agentes químicos coagulantes na água (REALI, 1999). A Figura 2 mostra um exemplo de lodo acumulado no fundo de um decantador convencional.

**Figura 2** – Lodo acumulado em decantador convencional



Fonte: Cordeiro (2002).

A quantidade, bem como a qualidade do lodo gerado, dependem, fundamentalmente, da frequência de limpeza dos decantadores (GRANDIN; ALÉM SOBRINHO; GARCIA JR., 1993), da qualidade física e química da água bruta, bem como dos coagulantes e outros produtos utilizados durante o processo de tratamento, sendo o volume de lodo gerado diretamente proporcional à dose de coagulante utilizada (RICHTER, 2001).

O descarte do lodo acumulado no fundo do decantador é feito em periodicidade variada, dependendo do sistema de remoção, se manual ou mecanizado, e do tipo de decantador, se convencional ou de alta taxa. Quando os decantadores convencionais dispõem de remoção mecanizada, o descarte pode ser realizado em intervalos regulares de tempo, de forma semicontínua. Porém, a maioria das ETAs no Brasil não possui sistemas mecanizados, sendo a descarga de lodo realizada por batelada em periodicidade usualmente ampla – meses. Nos decantadores de alta taxa a remoção é feita em frequência bem menos espaçada, muitas vezes, diariamente. Sendo assim, o lodo gerado em decantadores convencionais com remoção mecanizada ou em decantadores de alta taxa é bem menos denso que o de decantadores com remoção não mecanizada (LIBÂNIO, 2010). Por sua vez, a limpeza dos filtros é, geralmente, feita de forma bem mais frequente, praticamente cotidiana, em operações rápidas (cerca de 10 a 20 minutos), porém com utilização de grandes volumes de água tratada (DI BERNARDO; CARVALHO; SCALIZE, 1999).

Quando aplicado na água como coagulante, o sulfato de alumínio gera lodos predominantemente com hidróxido de alumínio hidratado  $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , mas também com diversas formas de monômeros, polímeros e óxidos em equilíbrio com o hidróxido (RICHTER, 2001). Cordeiro (1993) acrescenta que, com o uso do sulfato de alumínio, a formação dos compostos derivados irá depender do pH, da presença de ligantes e hidróxidos na água. Estes compostos podem ser gerados pela hidrólise simples com formação de  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ , processo mais comum, ou até mesmo pela formação de complexos orgânicos de alumínio ou substâncias alumino-fluoradas, em condições de pH baixo e grande concentração de complexos ligantes. Porém, como o pH do lodo de ETA permanece acima de 5, este possui, predominantemente, formas de hidróxido de alumínio, não indicando a existência de  $\text{Al}^{3+}$  na forma trocável (ANDREOLI, 2006).

De acordo com Reali (1999), o lodo de sulfato de alumínio apresenta coloração marrom, com viscosidade e consistência que lembram chocolate líquido, sendo de difícil sedimentação ou flotação em seu estado natural. Segundo Richter (2001), a sedimentabilidade desse lodo é alta, porém, sua compactação é baixa, resultando em grande volume com baixo teor de sólidos. Ainda segundo este autor, lodos com menor proporção de hidróxido de alumínio são mais fáceis de desaguar. Luciano *et al.* (1998) afirma que se for diminuído o conteúdo de  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a desidratação do lodo melhora e, conseqüentemente, há redução de volume. Por isso, em alguns casos, a remoção/recuperação de coagulantes do lodo de ETA, por meio da ressolubilização do alumínio é tida também, ou principalmente, como forma de condicionamento do lodo e de redução de volume de resíduo (AWWA, 1991).

Os lodos originados do uso de sais de ferro são similares aos lodos de alumínio, porém de mais fácil desaguentamento (RICHTER, 2001) e, segundo Reali (1999), possuem coloração marrom avermelhada. Do mesmo modo que o sulfato de alumínio, o cloreto férrico sofre processo de hidrólise e, devido aos valores de pH e ao tamponamento pelos bicarbonatos da água, forma compostos de hidróxidos de Fe, comuns também aos solos muito intemperizados (ANDREOLI, 2006).

Segundo Richter (2001), cada  $\text{mg.L}^{-1}$  de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) contém 17% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e forma  $0,26 \text{ mg.L}^{-1}$  de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); já cada  $\text{mg.L}^{-1}$  de cloreto férrico produz de 0,40 a  $0,54 \text{ mg.L}^{-1}$  de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), enquanto que o sulfato férrico forma  $0,56 \text{ mg.L}^{-1}$  desse hidróxido. Assim, o cloreto férrico e o sulfato férrico geram mais sólidos para cada mg de coagulante aplicado por litro de água tratada do que o



sulfato de alumínio. Isso é traduzido em maior geração de lodo no tratamento com sais de ferro dependendo da dose de coagulante aplicada.

Outro composto de alumínio que vem ganhando destaque no tratamento da água é o poli(cloreto de alumínio) ou PAC (FERREIRA FILHO; WAELENS, 2009). O PAC é um sal de alumínio pré-polimerizado, de fórmula genérica  $Al_n(OH)_nCl_{3n-m}$ , com alta basicidade e estabilidade das substâncias poliméricas formadas (PERNITSKY; EDZWALD, 2006). Uma vantagem da utilização do PAC em substituição ao sulfato de alumínio é a possibilidade de tratar a água utilizando menores doses de coagulantes e em faixa mais ampla de pH (CONSTANTINO; YAMAMURA, 2009; FERRARI; DE JULIO; DE JULIO, 2011; SELHORST FILHO et al. 2011).

Andreoli (2006) pontua que a participação das impurezas da água e dos produtos químicos na formação do lodo pode ser muito variável e cita dois estudos para exemplificar tal afirmação: (i) Demattos et al. (2001), na região metropolitana de Belo Horizonte, observaram que 92% do volume do lodo foi originário de coagulante e apenas 8% de resíduos provenientes de impurezas removidas da água; e (ii) Bidone, Silva e Marques (2001), na cidade de Porto Alegre-RS, verificaram que 5% da massa do lodo era constituída por alumínio (coagulante), havendo, também, predominância de material inorgânico sobre o orgânico.

## **1.2. Características do lodo de ETA**

O lodo é constituído, basicamente, por água e partículas sólidas inorgânicas e orgânicas provenientes da água bruta, tais como: algas, bactérias, vírus, partículas orgânicas em suspensão, areia, argila, silte, cálcio, magnésio, ferro, manganês. Complementam a composição do lodo os hidróxidos dos metais coagulantes e, eventualmente, polímeros adicionados para o tratamento da água. Desse modo, as características do lodo variam com a natureza da água bruta, os processos de tratamento e produtos químicos aplicados. Entretanto, algumas generalizações podem ser feitas de modo a antecipar características esperadas para o resíduo de ETA (RICHTER, 2001).

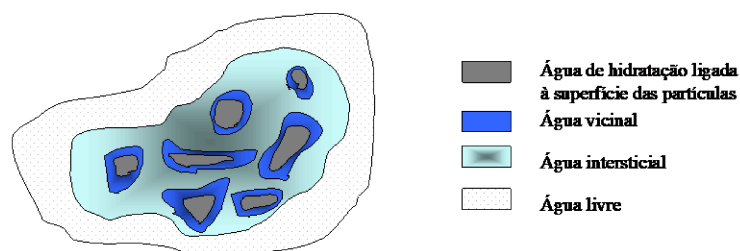
O conhecimento das características dos resíduos gerados em ETAs é de fundamental importância para definir possíveis métodos de tratamento, destinação final ou aproveitamento. Cordeiro (2001) sugere que as características de lodos de ETAs podem ser classificadas em ambientais e geotécnicas. Dentre as variáveis ambientais podem ser citadas aquelas tradicionalmente utilizadas no saneamento, tais como: teor de sólidos, turbidez, pH,

alcalinidade, indicadores do teor de matéria orgânica (DBO, DQO, COT, SV), indicadores microbiológicos (coliformes totais, coliformes termotolerantes, *E. coli*, cistos de *Giardia*, oocistos de *Cryptosporidium*), concentração de metais pesados (manganês, chumbo, alumínio, ferro, etc.). Ainda segundo Cordeiro (2001), a caracterização geotécnica do lodo permite avaliar possíveis formas de remoção de água e de utilização dos sólidos resultantes, devendo ser analisadas variáveis tais como: tamanho e distribuição das partículas, limite de plasticidade e limite de liquidez, resistência específica, respostas ao aquecimento e ao resfriamento e sedimentabilidade.

De maneira geral, lodos de ETA têm como importantes características o baixo conteúdo de sólidos totais, geralmente entre 1.000 e 40.000 mg.L<sup>-1</sup> (0,1 a 4%), e alta concentração de hidróxidos metálicos (principalmente de alumínio e ferro), o que os torna resistentes à desidratação e ao adensamento e altamente compressíveis. Podem ser classificados como fluido não-newtoniano, volumoso e tixotrópico, apresentando-se em estado gel quando em repouso e relativamente líquido quando agitado (ANDREOLI, 2001).

Há diversos modelos que procuram definir as frações de água presentes nos lodos. Smollen e Kafaar (1994) apresentam um modelo geral, o qual define as camadas de água presente no lodo, esquematizadas na Figura 3 e descritas na sequência.

**Figura 3** – Frações de água constituintes dos lodos de ETA



Fonte: adaptado de Smollen e Kafaar (1994).

*Água livre* – água não associada aos sólidos e que pode ser facilmente separada por sedimentação ou filtração.

*Água intersticial ou capilar* – água presente no interior ou intimamente ligada aos flocos; pode ser liberada quando há quebra do floco, mediante aplicação de força mecânica, por exemplo, por meio de centrífugas.

*Água vicinal* – fortemente associada às partículas sólidas, através de ligações de hidrogênio.

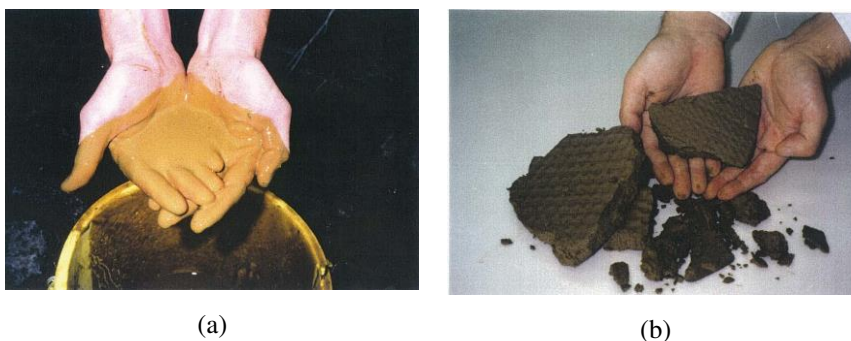
*Água de hidratação* – água quimicamente ligada às partículas sólidas e que pode ser liberada somente por destruição termoquímica das partículas.

As quantidades relativas das diferentes frações de água determinam as condições para remoção de água dos resíduos e, conseqüentemente, o desempenho dos sistemas de desaguamento (REALI, 1999). Verifica-se que os lodos com menor proporção de hidróxido de alumínio são mais fáceis de adensar e, portanto, também de mais fácil desaguamento posterior (RICHTER, 2001).

Segundo Andreoli (2006) o teor de matéria orgânica no lodo de ETA é, em geral, ligeiramente superior ao teor originalmente presente no solo. Geralmente, o teor de matéria orgânica varia de 12 a 25%, a DBO varia entre 30-300 mg.L<sup>-1</sup> e a DQO 30-5000 mg.L<sup>-1</sup>; o teor de sólidos fixos varia entre 35 a 70% e o de sólidos voláteis entre 15 a 25% (RICHTER, 2001). Ou seja, predomina a matéria inorgânica sobre a orgânica e o lodo apresenta baixa biodegradabilidade.

Segundo Richter (2001), a aparência do lodo varia em função da concentração de sólidos: aparência líquida com concentrações de 0-5% (ou seja, em estado natural, acumulado em decantadores); esponjoso ou semissólido com 8-12% (lodo adensado) e de argila ou barro suave com 18-25% (lodo desaguado). Na Figura 4, a título de exemplo, apresenta-se o aspecto de lodo de ETA adensado e após remoção de água em filtro-prensa. Nota-se que o lodo ainda com 70% de umidade já apresenta consistência sólida, ou seja, não há mais porção de água livre, toda ela está associada (quimicamente) aos sólidos.

**Figura 4** – Lodo de ETA: (a) adensado – 2 a 4% sólidos; (b) após filtro-prensa – 30% de sólidos



Fonte: WSC (1998).

A massa específica varia de acordo com o conteúdo de sólidos no lodo, ou seja, com seu estágio de desidratação: desde  $1002 \text{ Kg.m}^{-3}$  para lodos com teor de sólidos de 1%, até  $1236 \text{ kg.m}^{-3}$  após desaguentamento e com teor de sólidos de 30% (RICHTER, 2001).

O potencial tóxico dos resíduos de ETAs depende da presença de substâncias tóxicas na água bruta, da composição e impureza dos coagulantes e outros produtos químicos utilizados no tratamento da água, de reações ocorridas durante o processo de tratamento, da forma e tempo de retenção dos resíduos em unidades da ETA – nos decantadores, por exemplo (BARROSO; CORDEIRO, 2001). Assim, essa é uma questão específica de cada água e ETA e deve ser analisada caso a caso.

Quando o coagulante primário utilizado é um sal de alumínio, os resíduos dos decantadores terão em sua composição grandes quantidades de alumínio. Segundo Cordeiro (1999), esse material, quando disposto em rio com baixa velocidade ou lagos, poderá causar problemas, principalmente à camada bentônica e a pequenos peixes.

A seguir são apresentadas e discutidas informações de literatura sobre algumas características dos lodos de ETAs.

### ***1.2.1. Granulometria***

Para a análise granulométrica do lodo, em geral, são utilizados os ensaios consolidados para determinação da fração granulométrica de solos, como, por exemplo, peneiramento (no caso de material granular como areia e pedregulho), sedimentação (no caso de material argiloso), combinação de ambos, ou difração a laser (SOARES; PINHEIRO; TAVARES, 2006). Entretanto, alguns autores (SARTORI; NUNES, 2000; BARROSO, 2007; CABRAL, 2013) têm chamado atenção para o fato de que a constituição e o comportamento físico dos lodos de ETA afastam esse material dos modelos tradicionalmente usados na geotecnia e concluem pela inadequação dos ensaios rotineiros de solos. Sartori e Nunes (2000) citam como grande dificuldade na caracterização dos lodos de ETA a desagregação do material quando seco. Barroso (2007) ressalta que a metodologia convencional pode apresentar problemas de tendência à aglomeração. Cabral (2013) identificou através de MEV agregados de argila de tamanho silte (pseudosilte), portanto argila quantificada como silte, na amostra de lodo submetida ao ensaio de granulometria.

Assim, resultados de análises granulométricas de lodos de ETAs nem sempre serão prontamente comparáveis e sua interpretação requer a explicitação da técnica empregada. Na

Tabela 1 são apresentados alguns resultados dos diversos trabalhos na literatura que estudaram a granulometria do lodo, empregando os métodos propostos na norma brasileira para análise granulométrica de solos, a NBR 7181 (ABNT, 1984) (SARTORI; NUNES, 2000; SANTOS et al. 2000; CORDEIRO, 2002; DIAS et al. 2004; OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004; ANDRADE, 2005; WOLFF et al, 2005; MARGEM et al. 2007; PAIXÃO et al. 2008; PORRAS; ISAAC; MORITA, 2008; FADANELLI; WIECHETECK, 2010; CABRAL, 2013) e pelo método EMBRAPA (1997) (TEIXEIRA et al. 2002; SOUZA, 2010).

**Tabela 1** – Distribuição granulométrica de lodos de ETA obtida com o método de análise da norma técnica ABNT NBR 7181:1984 (ABNT, 1984)

| Referência                            | Pedregulho | Areia |        |        | Silte  | Argila |
|---------------------------------------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                                       |            | Fina  | Média  | Grossa |        |        |
| Margem et al. (2007) <sup>(1)</sup>   | 0%         | 13%   | 4%     | 3%     | 50%    | 30%    |
| Santos et al. (2000)                  | 0%         | 21%   | 58%    | 0%     | 15%    | 6%     |
| Sartori e Nunes (2000) <sup>(2)</sup> | 0%         | 4%    | 0,4%   | 0%     | 58%    | 38%    |
| Oliveira et al. (2004) <sup>(2)</sup> | 0%         |       | 14%    |        | 41%    | 45%    |
| Dias et al. (2004) <sup>(2)</sup>     | 0%         | 8-18% | 24-43% | 0%     | 4-19%  | 34-49% |
| Porras et al. (2008) <sup>(2)</sup>   | 0%         | 5-22% | 12-21% | 2-60%  | 15-66% | 0-10%  |
| Andrade (2005) <sup>(2)</sup>         | 0%         | 21%   | 2%     | 11%    | 34%    | 32%    |
| Tartari (2008) <sup>(2)</sup>         | 0%         |       | 73%    |        | 22%    | 5%     |
| Cabral (2013) <sup>(2)</sup>          | 1%         |       | 34%    |        | 46%    | 19%    |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Classificação USCS ou Unificada. (2) Classificação NBR 6502 (ABNT, 1995).

Apesar da dificuldade de se determinar a composição granulométrica dos lodos, devido à presença de agregados, analisando as distribuições granulométricas apresentadas na Tabela 1 é possível verificar, na maioria dos trabalhos, a predominância de material fino (frações silte e argila) sobre a fração de areia. A variabilidade dos resultados é atribuída a fatores intrínsecos ao material (características do solo do manancial de captação, tipo da captação, etc.) e a dificuldades na desagregação, individualização das partículas, ou seja, a dificuldade de análise do material pelos métodos tradicionais.

### ***1.2.2. Limites de Liquidez e de Plasticidade***

A plasticidade é a propriedade de alguns materiais, como os solos finos (solos argilosos), de serem submetidos a grandes deformações permanentes, sem sofrer ruptura, fissuramento ou variação apreciável de volume (ABNT, 1982). A plasticidade de uma argila está relacionada às

forças de atração entre partículas, forma das partículas (lamelares) e à ação lubrificante da água (SANTOS, 1975). Esta característica importa, particularmente, para o uso do lodo de ETA em cerâmica.

A plasticidade pode ser avaliada por meio dos limites de Atterberg – limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade. O limite de liquidez (LL) é o teor de umidade que separa o estado de consistência líquido do plástico, a partir do qual a massa flui como um líquido, quando ligeiramente agitada e para o qual o solo apresenta pequena resistência ao cisalhamento. O limite de plasticidade (LP) é o teor de umidade acima do qual a massa pode ser enrolada em cilindros de cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. O índice de plasticidade (IP) representa a quantidade de água que seria necessário acrescentar a um solo para que este passasse do estado plástico ao líquido; é dado pela diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade (SANTOS, 1975; SOARES; PINHEIRO; TAVARES, 2006).

Na Tabela 2 são apresentados resultados de LL e LP e IP de lodos de ETAs obtidos por diversos autores (SARTORI; NUNES, 1997; SANTOS et al. 2000; DIAS et al. 2004; OLIVEIRA et al. 2004; WOLFF et al. 2005; TARTARI, 2008; FADANELLI; WIECHETECK, 2010; SOUZA, 2010), determinados com base nas normas NBR 6459 (ABNT, 1984) e NBR 7180 (ABNT, 1984).

**Tabela 2** – Limites de Liquidez (LL), Limites de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP) de lodos de ETA, determinados com base nas normas NBR 6459 e NBR 7180

| Referência                    | LL (%)        | LP (%)        | IP (%) |
|-------------------------------|---------------|---------------|--------|
| Santos et al. (2000)          | 43,70         | 27,94         | 15,76  |
| Sartori e Nunes (2000)        | 59,60         | 43,79         | 15,81  |
| Fadanelli e Wiecheteck (2010) | 75,32         | 70,73         | 4,59   |
| Wolff et al. (2005).          | 79            | 57            | 22     |
| Oliveira et al. (2004)        | 73            | 53            | 20     |
| Dias et al. (2004)            | 55,10 a 68,80 | 40,30 a 50,70 | -      |
| Souza (2010)                  | 66            | 48            | 18     |
| Tartari (2005)                | 62,50         | 55,10         | 7,40   |
| Cabral (2013)                 | 72,80         | 60,60         | 12,20  |

Fonte: elaborada pela autora.

Pesquisadores como Margem et al. (2007), Andrade (2005) e Tartari (2008) observaram comportamento não plástico do lodo. Por sua vez, Oliveira et al. (2004) classificaram um lodo de ETA como pertencente ao grupo de siltes inorgânicos de alta compressibilidade e apontaram

problemas quanto à retração excessiva do material após secagem e queima devido ao elevado limite de plasticidade (53%), quando comparado à faixa recomendada para cerâmica vermelha (LP = 18 a 30%). O valor de IP do lodo de ETA está dentro da faixa indicada para as massas argilosas para cerâmica vermelha:  $10 < IP < 35\%$  (SANTOS, 1975). Pelo valor de IP e de acordo com classificação de Jenkins, citado por Almeida (2005), o lodo de ETA é classificado como moderadamente plástico. Apesar de ter constituição predominantemente caulínica, como será visto no próximo item, a forma e arranjo das partículas do lodo, bem como a presença dos óxidos de ferro e alumínio (amorfo ou mal-cristalizados), não favorecem o desenvolvimento de plasticidade.

### ***1.2.3. Composição química e mineralógica***

A determinação da composição química de lodos de ETA importa para efeito de comparação com materiais afins tradicionalmente utilizados em aplicações tais como argamassa, cimento, cerâmica vermelha (por exemplo, telhas e tijolos) ou cerâmica artística. Além disso, indica a proporção dos hidróxidos metálicos provenientes da coagulação, e, portanto, passíveis de solubilização pelo tratamento via ácida ou alcalina. Importa também desde o ponto de vista de impactos ambientais e risco à saúde humana, nesse caso em relação à presença de elementos tóxicos. Em análise de metais feita por Cordeiro (1993), no lodo da ETA do município de São Carlos - SP, foi observado que a concentração de metais predomina na fração sólida do lodo.

Sílica, alumínio e ferro são elementos dos mais abundantes em solos, enquanto sais de alumínio e ferro são coagulantes de ampla utilização em tratamento de água. Assim sendo, estes elementos tendem também a se fazer presentes em grandes proporções em lodos de ETAs e em formas variadas, tais como óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro e argilas silicatadas (ANDREOLI, 2006). Segundo Portella et al. (2003), os principais elementos detectados em lodos de ETA são os óxidos de: alumínio ( $Al_2O_3$ ), silício ( $SiO_2$ ), ferro ( $Fe_2O_3$ ), titânio ( $TiO_2$ ), magnésio ( $MgO$ ), cálcio ( $CaO$ ), sódio ( $Na_2O$ ), potássio ( $K_2O$ ) e pentóxido de difósforo ( $P_2O_5$ ).

Nestes e outros estudos, dependendo dos objetivos, a caracterização química foi realizada com recursos variados em termos de técnicas analíticas: fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) (OLIVEIRA et al. 2004; MARGEM et al. 2007; VITORINO et al. 2009; CABRAL, 2013); espectrofotometria de fluorescência de raios X (SANTOS et al. 2000; HOPPEN et al. 2005b; JUNIOR et al. 2006; WOLFF et al. 2005; PAIXÃO et al. 2008;

FADANELLI; WIECHETECK, 2010); espectrofotometria de absorção atômica (PORTELLA et al. 2003), difratometria de raios X (SANTOS et al. 2000; OLIVEIRA et al. 2004; ANDRADE, 2005; HOPPEN et al. 2005a; WOLLF et al. 2005; TEIXEIRA et al. 2011; MARGEM et al. 2007; TARTARI, 2008; PAIXÃO et al. 2008).

Tartari (2008) verificou que os óxidos majoritários (74%) na composição do lodo foram:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Margem et al. (2007) associaram a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à de aluminossilicatos, quartzo e hematita, enquanto outros óxidos foram associados à impurezas presentes na estrutura da argila. Ainda segundo esses autores, o elevado teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estaria associado à presença de caulinita, de gibsita (hidróxido de alumínio –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e em menor quantidade, à utilização de sulfato de alumínio na ETA em questão

Wolff et al. (2005), estudando a composição química de lodo de ETA em uma empresa no interior de Minas Gerais, identificaram altos teores de O, Al e Si, teores menores de Fe e Ti, e traços de Cu, Ni, Cr, Mn, Cl, Ca, K, P, Mg, e Na.

A difratometria de raios-X constitui uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Utilizando essa técnica, Margem et al. (2007) analisaram a presença de minerais em amostras de lodo para as três faixas granulométricas (areia, silte, argila), observando forte presença de caulinita, além de serem detectadas as fases cristalinas de gibsita, muscovita, goethita e quartzo.

Ao estudarem a composição mineralógica de lodo de ETA, Santos et al. (2000) constataram a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), argilominerais do grupo da caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), de feldspato e traços de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Wolff et al. (2005) constaram a predominância de caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), e a ocorrência de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), muscovita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) no lodo. Teixeira et al. (2006) obtiveram resultados semelhantes ao constatar a presença de caulinita e mica (principais argilominerais presentes), além das fases montmorilonita, quartzo, óxido de titânio e gibsita. Oliveira et al. (2004) verificaram picos de difração característicos das fases cristalinas referentes à caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), e ainda indícios da presença da mica moscovita detectada por picos menos intensos. Hoppen et al. (2005a) identificaram mulita, silimanita, sílica, caulinita, magnetita, silicatos de Al e Fe, e hematita. Junior et al. (2006) identificaram quartzo, caulinita e montmorilonita. Paixão et al. (2008) identificaram a presença de gipsita, goethita, hematita e sulfato de alumínio hidratado. Vitorino et al. (2009) verificaram a presença de quartzo, mica e caulinita. Andrade (2005) constatou a



presença de quartzo, goethita, hematita, caulinita, muscovita, illita e calcita. Tartari (2008) identificou como principais componentes do lodo o quartzo, a caulinita e a hematita.

Enfim, todos esses trabalhos revelam composição químico-mineralógica de certa forma semelhante entre as diversas amostras de lodo analisadas, bem como similar à composição apresentada por argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica. Por exemplo, Margem et al. (2006) e Teixeira et al. (2011) encontraram composição similar entre lodos de ETA e argilas de várzea utilizadas em cerâmica vermelha. Oliveira et al. (2004) encontraram composição similar entre lodo de ETA e massa cerâmica argilosa industrial usada na fabricação de cerâmica vermelha na região de Campos dos Goytacazes-RJ, com predominância em ambas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; no entanto, observaram também diferenças consideradas pequenas mas importantes, tais como: (i) a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  no lodo e na massa padrão foram de, respectivamente, 1,13 e 1,66; (ii) o lodo de ETA contém menos óxidos fundentes ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$ ), exceto óxido de ferro.

Segundo Ferreira et al. (1999), os óxidos de Al e Fe (notadamente gibsitita, goethita e hematita) e matéria orgânica, nessa ordem, tendem a desorganizar as partículas em escala microscópica. Assim, ao maior teor desses constituintes corresponderá maior grau de desorganização e, conseqüentemente, estrutura mais próxima do tipo granular, como a observada para o lodo.

#### **1.2.4. Patógenos**

Os lodos de ETA podem incorporar microrganismos presentes na água bruta, alguns patogênicos, principalmente os (oo)cistos de protozoários e ovos de helmintos, que devido a características tais como dimensão, densidade e carga elétrica superficial, se comportam como partículas em suspensão (coaguláveis e floculáveis) e podem ser removidos na etapa de sedimentação.

A caracterização microbiológica do lodo é importante para efeito de avaliação de riscos associados à exposição durante o manejo desse resíduo, tanto em atividades de tratamento na ETA quanto de aproveitamento do lodo para fins produtivos. Entretanto, informações consistentes sobre as características sanitárias de lodos de ETA são escassas, tanto na bibliografia nacional quanto na internacional. Em um dos poucos estudos disponíveis na literatura nacional, Andreoli (2006), apresentam resultados de ensaios microbiológicos realizados em lodos de ETAs da Região Metropolitana de Curitiba (Tabela 3): destacam que os

valores encontrados foram, em geral, baixos, e ponderam que as características microbiológicas de lodos de ETAs irão depender das condições socioambientais e econômicas locais. Pereira (2011) avaliou parâmetros microbiológicos de lodos das lagoas da ETA Gramame e obteve resultados semelhantes aos relatados por Andreoli (2006): coliformes totais e termotolerantes abaixo de 0,3 NMP/g.

**Tabela 3** – Organismos patogênicos encontrados em lodo de quatro ETAs e em solos da RMC

| ETA          | Ovos helmintos / g ST | Ovos viáveis de helmintos / g ST | Cistos de protozoários / g ST | Coliformes fecais NMP/g ST | Salmonella sp. /25g ST |
|--------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------|
| ETA Iguaçu   | 0                     | 0                                | 0                             | <3                         | Ausência               |
| ETA Itaquí   | 1,87                  | 0,68                             | 0                             | <3                         | Ausência               |
| ETA Irai     | 0                     | 0                                | 0,4                           | <3                         | Ausência               |
| ETA Passaúna | 0,48                  | 0,05                             | 0                             | 15                         | Ausência               |

Fonte: Andreoli (2006).

RMC: Região Metropolitana de Curitiba.

### 1.3. Manejo de lodo de ETA

Para minimizar impactos ambientais, os resíduos produzidos em ETAs devem ser tratados e destinados adequadamente. A destinação ou disposição final ambientalmente adequada pode ser do lodo líquido ou desaguado. Se a opção for a destinação na forma líquida, é necessário implantar na ETA sistema apropriado de equalização de vazões e de transporte. Optando pelo desaguamento (em geral, indispensável quando é feita disposição em aterro), deve ser incluída a seleção do sistema de desaguamento, o que depende, primordialmente, das características do lodo a ser desaguado, das condições de armazenamento e das características requeridas para o uso ou disposição final. Porém, destaca-se que o desaguamento do lodo é um processo dispendioso e pouco eficiente, devido às características do resíduo, conforme mencionado no item 1.2.

O desaguamento do lodo pode ser realizado de forma mecanizada ou não mecanizada. Como opções não mecanizadas podem ser citadas as lagoas de lodo ou os leitos de secagem. Entre as opções mecanizadas estão as centrífugas, os filtros prensa, filtros a vácuo e prensas desaguadoras.

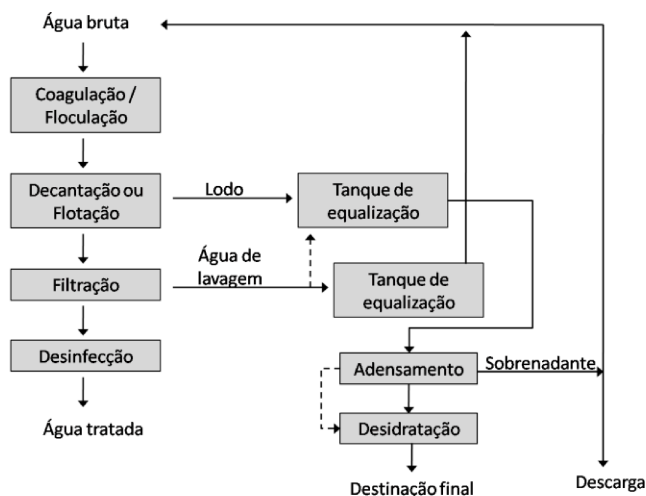
O emprego do método de desaguamento estará associado à disponibilidade de grandes áreas para implantação e condições climáticas favoráveis (no caso dos métodos naturais), à questão de custo e complexidade operacionais, mas também à própria técnica de tratamento da água e das características do lodo gerado na ETA. Os métodos mecânicos requerem lodo com teores mais elevados de sólidos e, assim, pode ser necessária uma etapa de adensamento do lodo prévia ao desaguamento. Quando a ETA emprega a flotação, o adensamento pode ser dispensável, mas para a maioria dos lodos gerados em decantadores, bem como para a água de lavagem de filtros, não. O adensamento pode ser realizado por gravidade, por flotação por ar dissolvido ou por espessadores mecânicos.

No que diz respeito à água de lavagem dos filtros, uma alternativa interessante é a recirculação. Para isso, uma etapa prévia de clarificação / adensamento é mais recomendável, por minimizar o retorno à ETA de substâncias ou organismos associados aos sólidos suspensos da água de lavagem. Nesse caso, o lodo acumulado no fundo do clarificador / adensador pode ser reunido ao lodo proveniente dos decantadores para serem submetidos (conjuntamente) ao tratamento e disposição final.

O adensamento pode produzir lodo com até 8% de sólidos e o desaguamento com até 20 a 40%, dependendo se o processo for não mecanizado ou mecanizado e se com condicionamento químico para pré-desaguamento com polímeros e / ou cal (RICHTER, 2001). Acima disso, somente com leitos com secagem prolongada ou métodos de secagem térmica. Os valores de teor de sólidos alcançados em lodos de ETAs com as tecnologias usuais de desaguamento são baixos, se comparados, por exemplo, aos lodos de esgoto, que devem atingir teor de sólidos de até 90% em leitos de secagem (PEDROZZA et al., 2006). O que é devido, como já foi dito, às características do lodo de ETA, principalmente o alto teor de hidróxidos metálicos em sua composição e baixo teor de sólidos totais (ANDREOLI, 2001).

Os sistemas de desidratação mecanizados, principalmente o filtro prensa, produzem lodo com maior teor de sólidos em curto espaço de tempo, porém, com alto consumo de energia elétrica e custo elevado de implantação (ANDREOLI, 2006).

A Figura 5 ilustra, esquematicamente, opções para o manejo e tratamento de resíduos de ETAs. Outras etapas podem ser adicionadas a estas, como remoção de matéria orgânica e recuperação do coagulante químico (após a equalização), proposta do capítulo 3 deste trabalho.

**Figura 5** – Linhas de geração, tratamento e recirculação de resíduos de ETAs

Fonte: adaptado de Richter (2001).

Segundo De Julio et al. (2009) dentre as práticas racionais para descarte do lodo de ETA está a recuperação do coagulante e aproveitamento do lodo remanescente. Segundo Richter (2001), esse processo conduz à grande redução no volume do lodo de ETA, com consequente minimização dos custos associados à disposição final. Como grande parte do volume de lodo gerado em uma ETA é composta por produtos químicos (hidróxidos) adicionados ao tratamento da água, a solubilização do coagulante (por acidificação ou alcalinização) pode reduzir o volume final de lodo em até 80% (DEMATOS et al. 2001), dependendo da participação do coagulante na formação do lodo – o que pode variar consideravelmente de lodo para lodo, sendo função, principalmente, da qualidade da água tratada e do tipo de coagulante químico utilizado. Além disso, o teor de matéria orgânica no lodo pode também ser diminuído consideravelmente, principalmente, com o tratamento alcalino, como será visto no capítulo 3 deste trabalho.

No que tange à escolha da alternativa de disposição final, possibilidades de mercado existentes que possam viabilizar a utilização do lodo como insumo, verificando a geração de benefícios tanto para as prestadoras de serviços de saneamento quanto para os demais produtores interessados em utilizar o lodo devem ser levantadas (CORNWELL et al. 1999).

Segundo Andreoli (2001) a viabilidade financeira é fundamental em todas as etapas do processamento do lodo de ETA. Para esses autores, no que diz respeito ao aproveitamento do resíduo, a avaliação econômica deve considerar o valor de mercado do produto sem o resíduo, os custos do processo de reciclagem e o custo da disposição final adequada (em aterro sanitário). Outro aspecto que geralmente é menosprezado na avaliação de produtos reciclados é o risco à

saúde dos usuários do novo produto, e dos próprios trabalhadores que irão manipular o material (LUCAS; BENATTI, 2008). Daí a importância de se proceder à classificação ambiental do produto final, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004a), e da avaliação de riscos à saúde.

Enfim, o tipo e a qualidade dos lodos gerados, bem como os custos envolvidos em seu tratamento e destino final pretendido, influenciam consideravelmente a escolha da alternativa mais adequada de manejo do lodo. Ressalta-se a necessidade de promover uma investigação do melhor manejo do lodo visando adequá-lo ao uso em fins produtivos, a fim de viabilizar esta prática. Nesta perspectiva, apresentam-se nos capítulos 3 e 4 tentativas de tratamento visando o aproveitamento do lodo de ETA em cerâmica artística, que serão verificadas quanto à adequação ao uso e ao tipo de lodo.

### **1.3.1. Aproveitamento do lodo de ETA em fins produtivos**

O aproveitamento de lodos de ETA confere a esse material conotação de matéria-prima para fins produtivos. Tem, portanto, apelo econômico e ambiental, ao agregar valor ao material, visto como mero rejeito, descartado, na maioria das vezes, de forma inadequada.

Mais ou menos promissoras, algumas aplicações têm sido estudadas com mais atenção, principalmente na manufatura de materiais de construção substituindo parcialmente a matéria-prima principal, podendo ser citadas: incorporação em matrizes de argamassa (SALES; CORDEIRO, 2001) e concreto (SALES; CORDEIRO, 2001; HOPPEN et al. 2006; DA COSTA, 2011), utilização conjunta com agregados de resíduos da construção (SALES; CORDEIRO; SOUZA, 2004; SOUZA, 2006a; PORRAS et al. 2008), aplicação em pavimentação de estradas (FADANELLI; WIECHETECK, 2010), incorporação em barreiras impermeabilizantes de aterro sanitário (GONÇALVES et al. 2017), utilização como material em reaterro de valas (FORTES et al., 2008; CARVALHO; ROQUE, 2009), incorporação em matrizes cerâmicas – cerâmica artística (POZZOBON et al. 2010a) e cerâmica vermelha (SANTOS et al. 2000; DIAS et al. 2004; OLIVEIRA et al. 2004; MARGEM et al. 2006; TEIXEIRA et al. 2011; UENO; LEITE, 2007; PAIXÃO et al. 2008; TARTARI, 2008; VITORINO; MONTEIRO; VIEIRA, 2009; SILVA et al. 2015) e para produção de tijolos prensados a frio (PORRAS et al. 2008; PEREIRA, 2008; SILVA, 2009, SILVA, 2011; CABRAL, 2013; LARA; HOLANDA, 2015).

Uma opção de aproveitamento de lodo de ETA no setor cerâmico, porém ainda pouco explorada, é a incorporação a massas cerâmicas para confecção de peças artísticas, decorativas

ou utilitárias. No próximo item são apresentados os (poucos) estudos e indícios que levaram a considerar esta aplicação do lodo no presente trabalho.

#### ***1.3.1.1. Aproveitamento de lodo de ETA em cerâmica artística***

Uma opção de aproveitamento de lodo de ETA no setor cerâmico, porém menos explorada, é a incorporação a massas cerâmicas para confecção de peças artísticas, decorativas ou utilitárias, em substituição parcial à argila utilizada. Uma vantagem é que esta aplicação não está submetida à normatização e controle de qualidade rigorosos (POZZOBON et al. 2010a), o que, em tese, permite incorporar maiores proporções de lodo à massa argilosa. Outra vantagem desse uso, do ponto de vista econômico, é o valor agregado que esses artigos cerâmicos apresentam, o que pode viabilizar o uso do lodo neste segmento.

Este é o foco principal dessa proposta de manejo de lodo de ETA, ainda muito pouco explorado na literatura. Na presente revisão foi encontrado apenas um grupo de pesquisa e extensão (<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/publiclodo.html>) com publicações sobre o tema (POZZOBON; LUCAS; MORA, 2009a e b; POZZOBON; LUCAS; MORA 2010a, b, c e d; POZZOBON et al. 2010; POZZOBON; LUCAS; MORA, 2013) trazendo contribuições preliminares importantes para a avaliação do uso de lodo em cerâmica artística.

Os resultados sugerem, por exemplo, a necessidade de tratamento do lodo antes do uso para evitar defeitos estéticos (Figura 6), devido à dificuldade de homogeneização no estado natural (com 83% de umidade) e à presença de matéria orgânica. Sugere-se também que a incorporação deve ser limitada à 12 a 15% de lodo beneficiado (seco e moído) devido ao incremento de porosidade causada pela matéria orgânica presente no lodo.

**Figura 6** – Defeitos (furos e bolhas) em cerâmica incorporada com 15% de lodo de ETA



Fonte: Pozzobon et al. (2010a)

Pozzobon et al (2010a) verificaram que a adição de lodo de ETA, com ou sem tratamento, promoveu aumento na porosidade das peças (em relação à massa comercial). Para a melhor condição identificada no referido estudo – 15% de adição de lodo seco e em pó –, a absorção de água ficou em 35% e a retração em 8%, valores estes que foram considerados aceitáveis “pela artista”. Ainda houve alteração da cor com a incorporação de lodo, mas não foram mais observados defeitos (como da Figura 9) com o tratamento. O tratamento utilizado pelos pesquisadores foi secagem completa do lodo em estufa a  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 h, seguida de moagem manual e tamisação em peneira com abertura de malha de 0,297 mm.

Segundo Pozzobon et al. (2010a), com base em ensaios de lixiviação (NBR 10005:2004), as peças cerâmicas contendo lodo seriam impróprias para a confecção de utensílios que fiquem em contato com alimentos ou bebidas, e, portanto, os autores sugerem o uso do lodo em peças decorativas.

Outros trabalhos (POZZOBON; LUCAS; MORA, 2009a; POZZOBON et al., 2010; POZZOBON; LUCAS; MORA, 2010c) foram desenvolvidos com o objetivo de obter técnicas simplificadas de secagem e de avaliar a qualidade microbiológica do lodo. Foi avaliado o desempenho da secagem sobre piso de concreto e suspenso em tela, optando-se pelo primeiro. No lodo *in natura* foi identificada a presença de bactérias (*Citrobacter* sp., *Providencia* sp., *Proteus vulgaris* e *Staphylococcus aureus*) e fungos (*Mucor* sp, *Aspergillus* sp, *Aspergillus niger*, *Penicilium* sp. e *Candida* sp.), indicando a necessidade de cuidados na manipulação do lodo, pois alguns dos organismos identificados podem ser responsáveis por infecções respiratórias (ex.: *Aspergillus niger*) ou cutâneas (ex.: *Staphylococcus aureus*). Entretanto, no lodo após secagem as bactérias estiveram ausentes e não foram encontrados fungos patogênicos.

## CAPÍTULO 2. TRATAMENTO TÉRMICO DE LODO DE ETA VISANDO O APROVEITAMENTO EM CERÂMICA ARTÍSTICA

---

Neste capítulo apresenta-se o estudo para tratamento térmico de lodo de ETA rico em alumínio, visando uso em cerâmica artística de alta temperatura.

### 2.1. INTRODUÇÃO

Como visto no capítulo 1, a constituição do lodo de ETAs convencionais é resultado, basicamente, das impurezas presente na água bruta e das substâncias químicas adicionadas no tratamento da água na etapa de clarificação, principalmente do coagulante químico e, eventualmente, auxiliares de coagulação/floculação. Os coagulantes mais utilizados no mundo são a base de alumínio – nomeadamente, sulfato de alumínio ou cloreto de polialumínio (PAC, do inglês *polyaluminium chloride*) – por seu bom desempenho e preço. As doses aplicadas podem variar consideravelmente, dependendo da qualidade da água que está sendo tratada. Quando há cor elevada na água, decorrente da presença de matéria orgânica (substâncias húmicas) dissolvida, e turbidez (partículas em suspensão) baixa é necessário doses mais elevadas de coagulante no tratamento em ciclo completo (DI BERNARDO, 1983). Com isso, são geradas grandes quantidades de lodo com alto teor de alumínio e matéria orgânica. Este é o cenário que se apresenta na ETA da cidade de Peniche, região centro-oeste de Portugal, mas também é de boa parte das ETAs brasileiras, que possuem bacias de captação desprotegidas e que captam água superficial em lagoas (IBGE, 2010).

Como o lodo da ETA Peniche apresentou composição altamente aluminosa (cerca de 70%), a calcinação do lodo para obter  $\alpha$ -alumina apresentou-se como opção interessante. O alumínio na forma de óxido (alumina) não interfere na agregação das partículas, sendo facilmente desagregado. A substituição do quartzo da massa cerâmica pelo lodo calcinado (rico em alumina alfa) pode aumentar a qualidade da cerâmica, principalmente a resistência mecânica, como acontece nas porcelanas aluminosas onde o quartzo é substituído pela alumina.

O óxido de alumínio possui elevado ponto de fusão – acima de 2.000 °C – além de elevada dureza, sendo por isso muito utilizado em produtos refratários (construção de fornos e mobílias dos fornos, por exemplo). Além da produção de refratários, a alumina tem sido empregada em cerâmica na produção de porcelana (porcelana aluminosa) técnica (isoladores elétricos e peças para componentes eletroeletrônicos), dentária e louça, conferindo maior



resistência mecânica e maior resistência ao choque térmico (GOMES, 1988; NORTON, 1988; CHINELATTO; SOUZA, 2004; GRALIK; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014). O ganho de resistência é devido ao fato da alumina não apresentar transição de fase no resfriamento (CHINELATTO; SOUZA, 2004).

No entanto, a substituição do quartzo pela alumina aumenta os custos de produção, devido pois ao preço da alumina em comparação ao do quartzo e, por isso, outras fontes de alumina vêm sendo investigadas (CHINELATTO; SOUZA, 2004; GRALIK; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014).

A hipótese deste trabalho é que com a calcinação de lodo rico em hidróxido de alumínio é possível obter alumina alfa, termodinamicamente estável, o que torna o lodo apropriado para produção de massa cerâmica e pode aumentar a resistência mecânica da peça cerâmica. O tratamento térmico do lodo da ETA Peniche teve por fundamento os processos de produção de alumina a partir da calcinação do hidróxido de alumínio (processo Bayer) e do tratamento térmico de resíduo de anodização de alumínio. Como no caso do lodo da ETA Peniche, esse tratamento se aplicaria aos lodos de estações de tratamento de água brasileiras que tratam água de baixa turbidez e cor elevada, utilizando coagulantes à base de alumínio.

## **2.2. OBJETIVOS**

### Geral

Avaliar o tratamento térmico de lodo rico em hidróxido de alumínio para obtenção de alumina alfa visando sua aplicação na produção de massa cerâmica artística de alta temperatura como substituto do quartzo.

### Específicos

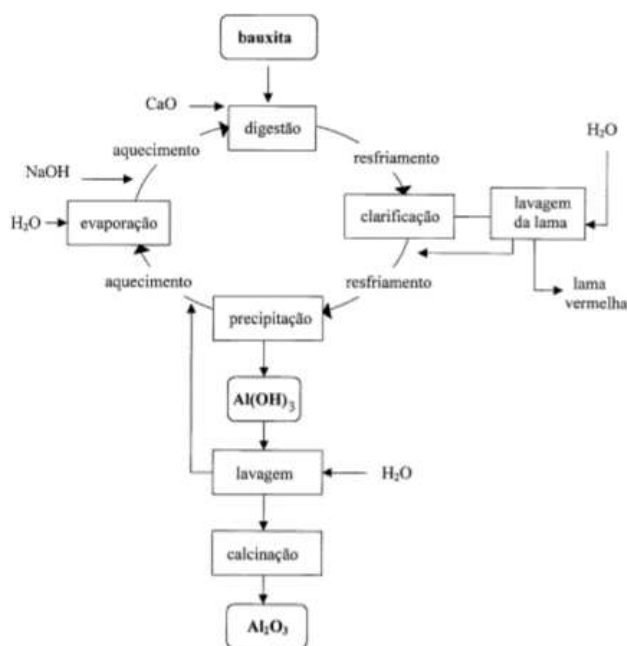
- (i) Definir o tratamento térmico (temperatura e patamar de calcinação) do lodo para obtenção de alumina alfa ou coríndon.
- (ii) Verificar a composição química e mineralógica do lodo tratado quanto à presença de alumina e outros óxidos.
- (iii) Avaliar comparativamente a qualidade do lodo tratado com um produto comercial de alumina calcinada.

## 2.3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.3.1. Processo Bayer de obtenção de alumina

Na Figura 7 tem-se esquema simplificado do processo industrial Bayer de produção de alumina a partir do hidróxido de alumínio. Conforme explicam Constantino et al. (2002), neste processo é explorada uma importante propriedade química comum à gibbsita, à bohemita e ao diásporo: diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita, esses compostos se dissolvem em solução de soda cáustica, sob condições moderadas de pressão e temperatura (temperaturas entre 106°C e 260°C e concentração de NaOH entre 150 e 260 g.L<sup>-1</sup>). Ainda segundo a descrição desses autores, a adição de CaO, na etapa de digestão, tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio. Na etapa seguinte, denominada clarificação, promove-se a separação, por filtração, do resíduo sólido rico em ferro (lama vermelha) da solução rica em aluminato de sódio. A obtenção de Al(OH)<sub>3</sub> se dá por precipitação com adição de partículas (germes de cristalização) de hidróxido de alumínio na solução. A maior parte do hidróxido de alumínio é então calcinada para produzir óxido de alumínio (alumina), enquanto apenas uma pequena fração é submetida à secagem. (CONSTANTINO et al. 2002).

**Figura 7** – Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita



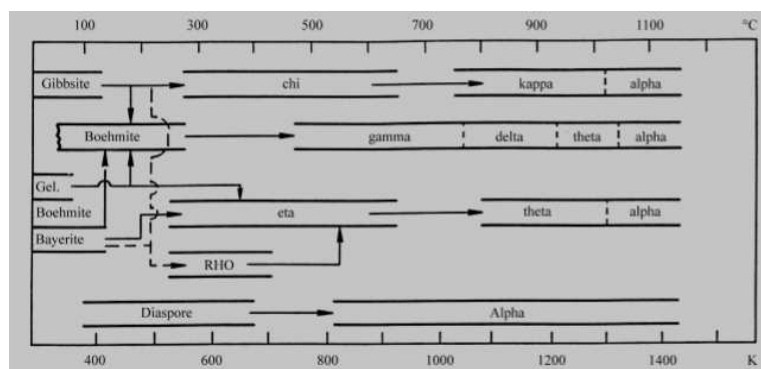
Fonte: Buchner et al. (1989) apud Constantino et al. (2002)

Segundo Evans (1995) apud Constantino et al. (2002), mais de 90% do hidróxido de alumínio produzido no mundo com o processo Bayer é convertido em alumina e a maior parte é usada na indústria do alumínio metálico, sendo o restante usado na fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cerâmicas e outros. O  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que não é calcinado é destinado à manufatura de produtos químicos, particularmente zeólitas, sulfato de alumínio “livre de ferro”, fluoreto de alumínio, nitrato de alumínio, poli(cloreto de alumínio), poli(sulfatossilicato de alumínio), aluminato de sódio, catalisadores e pigmentos a base de titânio.

De acordo com Santos, Santos e Toledo (2000), a alfa alumina foi definida, em 1916, como a alumina formada após aquecimento do precipitado branco gelatinoso de hidróxido de alumínio acima de  $1200^\circ\text{C}$ , sendo que após este procedimento a alumina poderia ser pesada a baixa temperatura (a alumina que não passou pelo processo de aquecimento acima de  $1200^\circ\text{C}$  absorve vapor de água rapidamente, não sendo possível a pesagem). Segundo esses autores, outras sete formas metaestáveis de polimorfos de alumina podem se formar a temperaturas abaixo de  $1100^\circ\text{C}$ , que recebem o nome de aluminas de transição e são identificadas por letras gregas: *gamma*, *delta*, *theta*, *kappa*, *chi*, *eta* e *rho*. Portanto, antes de chegar a alfa alumina outras formas de alumina mal cristalizadas devem aparecer.

A Figura 8 ilustra algumas das possíveis rotas de obtenção de alumina alfa, passando ou não por aluminas de transição. A via de obtenção de alumina a partir da desidroxilação do hidróxido cristalino gibbsita é o processo industrial (processo Bayer) que passa por todas as aluminas de transição. Essas formas de transição também são encontradas durante a pirólise de sais de alumínio hidratados como sulfatos, nitratos, alumínio amonioso, cloreto, formato e hidróxiacetato.

**Figura 8** – Sequência de transformações térmicas do hidróxido de alumínio



Fonte: Wefers e Misra (1987) apud Santos, Santos e Toledo (2000)

Além das aluminas de transição, existe mais uma forma de alumina:  $\beta$ -alumina, que apresenta a composição  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ou outra, quando se forma com outro cátion da família I e II e com razão molar aluminas por óxido do cátion entre 1:5 e 1:9. (SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000).

Etapas adicionais ao processo Bayer podem ser realizadas para obter maior pureza ou para remover contaminações importantes (como o sódio). Por exemplo, no caso da alumina calcinada (ACP) produzida pela Alcoa Alumínio S.A., após o processo de calcinação do hidróxido de alumínio é feita lixiviação com ácido clorídrico e nova calcinação relativamente intensa. Segundo o fabricante, suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais de alumina alfa, com baixa área superficial, baixo teor de sódio (0,11%) e 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A síntese de alumina a partir do processo Bayer gera um pó de alumina agregado com grande tamanho de partículas, que necessita passar por etapas subsequentes de moagem (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014). Outras desvantagens desse processo são: a necessidade de múltiplas etapas, problemas de corrosão, a possibilidade de outros hidróxidos de alumina se dissolverem durante o processo e dificuldades no controle de pureza. Assim, uma alternativa de obtenção de pó de alumina é a calcinação de sais de alumínio passando pelas fases de transição da alumina, até chegar a fase estável alfa alumina (ou coríndon) próximo de  $1200^\circ\text{C}$ .

Outras vias têm sido estudadas para obtenção de alfa alumina de alta pureza e tamanho de partículas reduzido, na menor temperatura de sinterização, para uso em cerâmica avançada, temperaturas de calcinação (KNISS; PROBST, 1998; HORITA; THOMÁS; YOSHIMURA, 1999; RAJENDRAN; BHATTACHARYA, 1999; FREITAS et al. 2005; LI et al. 2006; SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014). Porém, como este não é escopo do trabalho, apenas alguns estudos serão a seguir comentados, com enfoque no processo de calcinação.

Uma rota usual é a utilização de sais, envolvendo precipitação (cristalização); por exemplo, Kniess e Probst (1998) utilizaram nitrato de alumínio, NaOH como agente precipitante e diferentes temperaturas de calcinação ( $300^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ ). Os melhores resultados foram obtidos com pH 10,25 e calcinação a  $1000^\circ\text{C}$  por 6 h.

Horita, Thomás e Yoshimura (1999) estudaram a viabilidade de produção de alumina de alta pureza (acima de 99,9%) para finalidades de uso em cerâmica avançada a partir do hidróxido de alumínio comercial com 98% de pureza, utilizando processo de cristalização como alúmen de amônio através da supersaturação, como forma de minimizar impurezas. O processo envolveu a dissolução do hidróxido em ácido, a remoção dos insolúveis por filtração e adição

do sulfato de amônio ao filtrado, sob aquecimento, para obtenção da solução de alúmen de amônio. Amostras do alúmen de amônio foram desidratadas em forno micro-ondas, desagregadas em almofariz de alumina e calcinadas a 1000°C por 4 h, a taxa de aquecimento de 10°C/min. para obtenção de pó de alumina.

Rajendran e Bhattacharya (1999) obtiveram pós finos de alumina a partir de solução de formoacetato de alumínio e carboxilato à temperatura de calcinação de 975°C por 7 h. Li et al. (2006) obtiveram um pó de alumina ultrafino (abaixo de 200 nm) a partir do nitrato de alumínio comercial, utilizando método de dissolução sol-gel com citrato polimérico e temperatura de calcinação relativamente baixa (1000°C por 2 h).

Cartaxo et al. (2011) estudaram a síntese de alfa alumina a partir de acetato de alumínio. Primeiro, o precursor (acetato de alumínio) foi decomposto a 600°C para ataque ácido com ácido nítrico; em seguida, o produto do ataque foi calcinado a 1000°C e 1100 °C para obtenção de alfa alumina. Nesse estudo, foi observada presença de aluminato de sódio após a sinterização, sendo o sódio atribuído à contaminação do acetato, que retardou a formação de alumina alfa. Segundo Gitzen apud Cartaxo et al. (2011), o sódio retarda a formação de alfa alumina tornando inviável sua obtenção a baixas temperaturas. Com o tratamento e temperaturas de calcinação, no trabalho de Cartaxo et al. (2011) foram obtidas fases de alumina gama e alumina alfa, sendo que o tempo de contato com o ácido acelerou a formação de alumina alfa.

Castro e Gouvêa (2003) estudaram o efeito da adição do íon Mn como aditivo na transição de fase da alumina, da fase  $\gamma$  para  $\alpha$ . Segundo esses autores o íon Mn provoca diminuição notável da temperatura de transição: que foi observada à 1012°C com 10% mol de Mn.

Flores e Neves (1997) avaliaram a obtenção de alumina para uso cerâmico a partir do rejeito de caulim contendo 35,63% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O processo envolveu, inicialmente, a formação do alúmen de amônio a partir da calcinação (650°C por 1 h) e lixiviação sulfúrica da caulinita, com 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acima do balanço estequiométrico para formação de sulfato de alumínio; em seguida, neutralização/cristalização da solução de sulfato de alumínio com  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado e pH=0,0. A alumina, com elevada pureza (acima de 99%), é então obtida a partir da calcinação do alúmen de amônio sintetizado, à temperatura de 1200 °C  $\pm$  10°C por 1 h.); o rendimento em alumina foi de 92,79% em relação ao alumínio contido no rejeito.

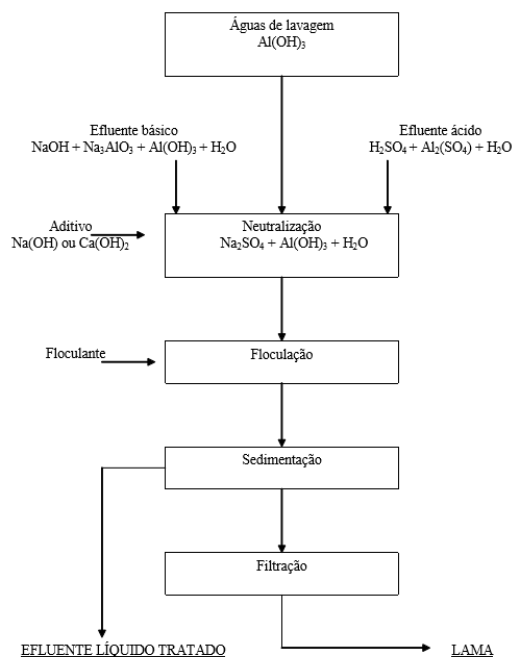
### 2.3.2. Tratamento térmico e aproveitamento de resíduo aluminoso (lama de anodização) em cerâmica

A anodização é um tratamento de superfície por oxidação forçada, com parâmetros eletroquímicos controlados; é aplicado ao alumínio e suas ligas para protegê-lo contra ação de agentes oxidantes externos e eliminar imperfeições na superfície, conferindo maior resistência à abrasão, corrosão e intempéries, além de melhor aspecto estético ao produto (PERNIK, 1987).

A anodização é realizada em ácido sulfúrico a 20°C. As peças a serem anodizadas funcionam como anodo, formando uma película controlada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A reação redox gera uma solução de sulfato de alumínio com excesso de ácido sulfúrico (PEREIRA, 2002). Outras etapas estão envolvidas: *desengraxe* com solução alcalina a quente; *fosqueamento*, para promover um acabamento acetinado e homogêneo, feito com solução de hidróxido de sódio a quente; e *neutralização*, com solução de ácido nítrico. Esses processos geram efluentes que devem ser tratados antes de serem lançados no ambiente; porém, alguns subprodutos podem ser obtidos desses efluentes, como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e outros produtos comerciais (PEREIRA, 2002).

A Figura 9 apresenta o esquema de tratamento de efluentes numa instalação de anodização. O resíduo sólido desse processo é a lama de anodização, cujo aproveitamento como fonte de alumínio ou em materiais à base de alumina vem sendo estudado em fins produtivos, dentre os quais a incorporação para produção de cerâmica, principalmente cerâmica refratária (LABRINCHA et al. 2001; FERREIRA et al. 2002; RIBEIRO et al. 2002).

**Figura 9** – Esquema de um processo de tratamento dos efluentes gerados em uma instalação de anodização



Fonte: Pereira (2002)

A lama de anodização é um resíduo considerado não tóxico, com elevado teor de água (aproximadamente 85%) e consistência gelatinosa; é constituído principalmente por hidróxido de alumínio (chegando a 85%), mas também por sódio ou cálcio gerado nas soluções de neutralização (RIBEIRO et al. 2002; PEREIRA, 2002).

Pesquisas têm mostrado a eficiência do uso desse resíduo combinado a matérias-primas tradicionais ou a outros resíduos para a produção de componentes cerâmicos, apresentando propriedades tecnológicas de grande interesse como elevada resistência elétrica, mecânica e refratariedade (RIBEIRO et al. 2002; FERREIRA; OLHERO, 2002; VIEIRA; RAMOS; VIEIRA, 2007; COSTA et al. 2015).

No entanto, a incorporação do resíduo em cerâmica da forma como sai do filtro-prensa dificulta a homogeneização com os demais componentes cerâmicos (argila e outros componentes não plásticos), aumenta muito a retração do corpo cerâmico, diminui a resistência mecânica e aumenta a absorção de água do corpo cerâmico (FERREIRA; OLHERO, 2002). Outro problema está relacionado à emissão de gases poluentes durante a queima da cerâmica proveniente do resíduo (como  $\text{SO}_x$ ). Portanto, a incorporação desse resíduo em cerâmica implicaria necessidade de pré-tratamento. O tratamento consolidado neste caso é a calcinação, que pode seguida ou não de lavagens do resíduo calcinado para retirada de sais solúveis,

dependendo da temperatura de calcinação – temperaturas mais altas (1400°C) dispensam este processo (RIBEIRO et al. 2002; FERREIRA; OLHERO, 2002; RIBEIRO et al. 2004; RIBEIRO; LABRINCHA, 2008; MORAES, 2010).

Ribeiro et al. (2002) estudaram a incorporação da lama de anodização de alumínio na composição de cerâmica, utilizando o resíduo: (i) como recebido, ou seja, com alta umidade (conteúdo de água em torno de 85%); e (ii) previamente seco (110°C por 24 h) ou calcinado (a 1400°C por 2 h). O lodo seco era constituído basicamente por hidróxido de alumínio, sulfatos de alumínio; cálcio e sódio também estavam presentes como constituintes menores. Segundo os autores, a calcinação a 1400°C decompõe todos os sais solúveis e aditivos orgânicos, prevenindo possíveis problemas e dificuldades tecnológicas de processamento, tais como níveis altos de retração, formação de eflorescências ou pontos de cor e deterioração da qualidade mecânica. O lodo calcinado apresentou 87% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na forma de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Ferreira e Olhero (2002) estudaram a calcinação do resíduo a diferentes temperaturas – 500°C, 800°C e 1400°C – utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min. e tempo de permanência na temperatura final de 4 h, seguida de resfriamento natural da amostra dentro do forno. Além da calcinação, estudou-se também a lavagem, após calcinação, com água destilada com pH 4,0 (ajustado com solução HCl 1 N), repetida quatro vezes. Foram monitorados os teores de Na, K, Mg e Ca no lodo e nas águas de lavagem. Os autores concluíram que a calcinação a 800°C seguida de sucessivas lavagens para retirar sais solúveis, pode ser um bom método para tratamento visando a reciclagem em cerâmica refratária de alta alumina. Com o tratamento houve melhora na capacidade de dispersão e diminuição dos agregados de partículas do resíduo, além de possibilitar a retirada dos sais solúveis (antes da calcinação não era possível).

Moraes (2010) estudou a produção de espuma cerâmica obtida a partir de lama de anodização. Antes do uso, a lama passou por processo de calcinação a 1200°C por 2 h e taxa de aquecimento de 10°C/min para decomposição dos sais solúveis presentes. O resfriamento foi realizado no interior do forno.

Diversos outros trabalhos utilizaram calcinação a 1400°C por 1 h com o intuito de decomposição térmica de substâncias indesejáveis, como sais solúveis que interferem nas propriedades da cerâmica (RIBEIRO; LABRINCHA, 2008; COSTA, 2009; COSTA et al. 2015).



## 2.4. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.4.1. Descrição geral

O estudo foi desenvolvido em duas etapas: (i) testes de calcinação em bancada para definição do tratamento; e (ii) tratamento propriamente dito, realizado com os parâmetros (temperatura e tempo de patamar) definidos nos testes em bancada. Nesta etapa verificou-se a eficiência do tratamento na produção de alumina e foi gerado lodo calcinado para os estudos do capítulo 4 de aplicação em cerâmica artística. Essas etapas são descritas em detalhe na sequência.

Esse estudo foi realizado na unidade de investigação VICARTE, localizada na Universidade Nova de Lisboa, costa da Caparica, Portugal.

### 2.4.2. Origem, coleta e caracterização do lodo

De início, descreve-se, sucintamente, o sistema de tratamento da ETA Peniche e, a seguir, apresentam-se os procedimentos de coleta e caracterização do lodo.

Peniche é uma cidade portuguesa do distrito de Leiria, região centro-oeste de Portugal, com menos de 30.000 habitantes; limitada a leste pelo município de Óbidos, ao sul por Lourinhã, a oeste e norte pelo Oceano Atlântico; é a cidade mais ocidental da Europa Continental.

**Figura 10** – Vista aérea da cidade de Peniche, Portugal



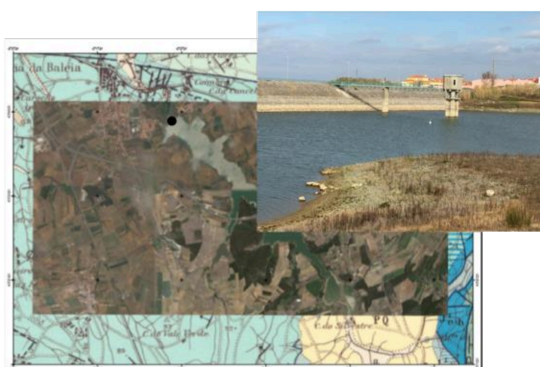
Fonte: Peniche (2018)

A ETA Peniche é uma estação de pequeno porte – na maior parte do tempo, trata 100 L.s<sup>-1</sup> de água; no entanto, com o aumento da população nos meses de verão, a vazão de água tratada chega a triplicar (dados de operação da estação). A ETA é administrada pelos Serviços

Municipalizados (SMAS) da Câmara Municipal de Peniche, está localizada na freguesia de Autoguia da Baleia e trata água coletada na represa de São Domingos. A captação de água para tratamento é feita por torre implantada na represa, com três tomadas de água em cotas diferentes (Figura 11).

A represa está inserida na Bacia Lusitaniana Central, formação geológica “Camadas de Abadia”, formada durante o Jurássico Tardio (ALVES et al. 2003) e rica em rochas sedimentares (*siltstones*) e margas (calcários argilosos). A bacia de captação é desprotegida, com atividades agrícolas relativamente intensas próximas das margens da represa, havendo registros de elevada poluição / contaminação da água com matéria orgânica e pesticidas.

**Figura 11** – Represa de São Domingos sobre carta geológica da bacia Lusitaniana Central, com indicação do ponto de captação de água para tratamento na ETA Peniche e detalhe da captação na represa de São Domingos



Fonte: GoogleEarth®

O tratamento da água na ETA Peniche é realizado em ciclo completo. O coagulante utilizado é o cloreto de polialumínio (PAC) e como auxiliar de floculação dosa-se uma poliacrilamida aniônica. Para auxiliar na remoção de matéria orgânica e outros poluentes (como agrotóxicos), aplica-se carvão ativado em pó, em ponto a jusante da dosagem do PAC e do polímero, ainda na unidade de mistura rápida. Os decantadores (quatro) são do tipo *pulsator* (patente da Dégremont - Suez Environment), retangulares, com capacidade nominal de 180 m<sup>3</sup>/h, que são colocados em funcionamento de acordo com a necessidade (o consumo aumenta bastante durante o verão, devido ao turismo). Os decantadores são munidos de um dispositivo de pulsação que permite a entrada e saída de água em intervalos de tempo ajustados, sendo que a floculação ocorre no interior do decantador. A descarga de lodo é feita de forma praticamente contínua – de 5 em 5 minutos – e é direcionada, através da rede de esgotos da cidade, à estação

de tratamento de esgotos (ETE). No entanto, uma parte do lodo fica no fundo do decantador, formando o depósito de lodo que pode ser visto na Figura 12.

Entre os meses de novembro de 2016 e janeiro de 2017 foram coletadas três amostras de, aproximadamente, 1 L para caracterização do lodo dos decantadores da ETA Peniche e para os testes de calcinação em bancada. A repetição da coleta de amostras em três datas visou diminuir possíveis interferências dos procedimentos de coleta propriamente dita e cobrir, minimamente, variações decorrentes de oscilações no tratamento da água ou alterações da qualidade da água bruta. Reconhece-se, no entanto, que o período de coleta pode não ter sido amplo o suficiente para captar tais variações (e eventualmente outras), por exemplo, entre períodos de chuva e de seca e entre os meses de verão, quando a população na cidade aumenta devido ao turismo, e os demais meses do ano. As amostras foram coletadas na tubulação de descarte de lodo dos decantadores e apresentavam teor de umidade acima de 99%. Portanto, antes da caracterização, foram secas ao ar e posteriormente em estufa à  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas.

O lodo foi caracterizado em termos de: (i) composição química, utilizando a técnica PIXE – *Particle-induced X-ray emission*; (ii) composição mineralógica, por difração de raios X em equipamento difratômetro de raios X de bancada RIGAKU MiniFlex II com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , velocidade de varredura de  $1^{\circ}/\text{min.}$  e varredura de  $10^{\circ}$  a  $75^{\circ}$ ; e (iii) comportamento térmico, por termogravimetria (TGA) em equipamento Setaram Labsys Evo, em atmosfera de argônio, e análise térmica diferencial ou DSC (*Differential scanning calorimetry*), em equipamento Setaram DSC 13.

Volume maior de lodo (1 tonelada) foi coletado posteriormente, em março de 2017, no fundo de um dos decantadores da estação quando este se encontrava fora de operação e sem água (Figura 12), aguardando limpeza. Estima-se que o período de acúmulo de lodo neste decantador tenha sido superior a 120 dias. A camada de lodo já estava adensada e em processo de secagem ao sol, conforme pode ser visto na Figura 12. Esta amostra apresentou teor de sólidos de 11%. Foi utilizada também nos estudos de incorporação em cerâmica, que será descrito no capítulo 4.

**Figura 12** – Decantador da ETA Peniche, fora de operação; no destaque, camada de lodo remanescente no fundo do decantador



Fonte: acervo da autora.

### 2.4.3. Testes de calcinação em bancada

Inicialmente, o tratamento térmico do lodo foi definido a partir de testes de calcinação em bancada variando-se a temperatura e o tempo de permanência na temperatura final (patamar). Esses testes foram realizados com amostras do lodo seco (100 g, aproximadamente), em forno mufla e taxa de aquecimento de 10°C/min. Com base em estudos da literatura sobre obtenção de alumina, foram testados sete tratamentos (temperatura e tempo de patamar): T1: 800°C por 1 h; T2: 800°C por 2 h; T3: 1000°C por 1 h; T4: 1000°C por 2 h; T5: 1000°C por 4 h; T6: 1200°C por 2 h; e T7: 1400°C por 2 h.

A verificação das fases minerais presentes inicialmente e após os tratamentos térmicos foi realizada por difração de raios X, utilizando o mesmo equipamento usado na caracterização inicial do lodo (vide item anterior), velocidade de varredura de 0,5°/min. e varredura de 3° a 100°. Também foi feita análise de difração de raios X de uma alumina comercial, utilizando os mesmos parâmetros da análise de DRX dos lodos calcinados. Este foi o padrão de comparação para escolha do tratamento – quanto mais próximo do padrão de difração da alumina comercial mais apropriado seria o tratamento térmico.

### 2.4.4. Tratamento térmico e caracterização do lodo tratado

O tratamento térmico do lodo seco foi feito em forno elétrico da marca Induzir, modelo nº 280, utilizando a temperatura e tempo de calcinação definidos nos testes em bancada.

Antes do tratamento térmico, o volume de lodo coletado conforme item 2.4.2, no fundo do decantador que estava fora de operação (aguardando limpeza), com teor de umidade de 89% de umidade, foi deixado secar ao ar e depois em estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. A desagregação do material foi realizada apenas após a calcinação, quando os agregados se tornaram menos resistentes.

Visando conferir a eficiência do tratamento em obter alumina alfa o lodo calcinado também foi caracterizado em termos de composição química, utilizando as técnicas PIXE e DRX e os mesmos equipamentos da caracterização inicial.

## 2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.5.1. Características do lodo

A Tabela 4 apresenta a composição química e o valor de perda ao fogo do lodo da ETA Peniche. Chamam atenção o elevado teor de alumínio (acima de 70%) e o baixo teor de óxido de silício ( $< 12\%$ ), o que, em conjunto com o difratograma de raios-X apresentado na Figura 13, confirma a ausência de argila (aluminossilicatos) no lodo. Trata-se de difratograma típico de matéria onde predomina matéria amorfa – praticamente ausência de picos de difração expressivos e elevada defasagem basal. Outros autores também reportaram teores baixos de argila em lodos de ETA portuguesas (LABRINCHA et al. 2000; BOAVENTURA et al. 2004; PEREIRA, 2006; SANTOS, 2010; FERREIRA, 2010), diferentemente de lodos de ETA brasileiras, que apresentam composição argilosa (OLIVEIRA et al. 2004; DIAS et al. 2004; MARGEM et al. 2006; TEIXEIRA et al. 2006). A explicação para essa diferença pode estar nas características (constituição) dos solos do local onde é feita a captação de água para tratamento – solos jovens em Portugal, pouco argilosos; e solos velhos, profundos e bastante intemperizados no Brasil, por isso, argilosos.

**Tabela 4** – Composição química e perda ao fogo (P.F.) do lodo da ETA Peniche

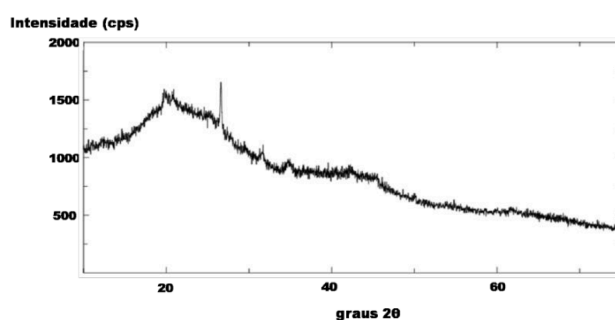
|                         |            | (continua) |
|-------------------------|------------|------------|
| Elemento                | Percentual |            |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 2,8        |            |
| $\text{MgO}$            | 1,7        |            |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 73,9       |            |
| $\text{SiO}_2$          | 8,7        |            |
| S                       | 4,5        |            |

**Tabela 4** – Composição química e perda ao fogo (P.F.) do lodo da ETA Peniche

|                                |            | (conclusão) |
|--------------------------------|------------|-------------|
| Elemento                       | Percentual |             |
| Cl                             | 3,1        |             |
| K <sub>2</sub> O               | 0,8        |             |
| CaO                            | 2,8        |             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,14       |             |
| MnO                            | 0,3        |             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,7        |             |
| CuO                            | 0,1        |             |
| P.F. <sup>(1)</sup>            | 69         |             |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Perda de massa durante queima a 1.000 °C por 1 hora.

**Figura 13** – Difratoograma de raios-X do lodo da ETA Peniche

Fonte: acervo da autora.

Além do alumínio e silício, que são constituintes básicos das massas cerâmicas, estão presentes no lodo óxidos que atuam como fundentes na cerâmica – CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém em baixa proporção.

A perda ao fogo do lodo da ETA Peniche é muito alta (69%), provavelmente como resultado da queima da matéria orgânica e do carvão ativado (utilizado no tratamento da água) e da desidroxilação do alumínio presentes no lodo em grandes quantidades. Essa elevada perda ao fogo pode vir a ser traduzida em porosidade na cerâmica com a incorporação do lodo, porém a calcinação do lodo antes do uso deve solucionar o problema.

O alumínio presente no lodo pode ser assumido como proveniente do coagulante químico (PAC) utilizado no tratamento da água e presente no lodo na forma de hidróxido de alumínio amorfo – o que pode ser confirmado pelo DRX do lodo. O silício deve advir do solo

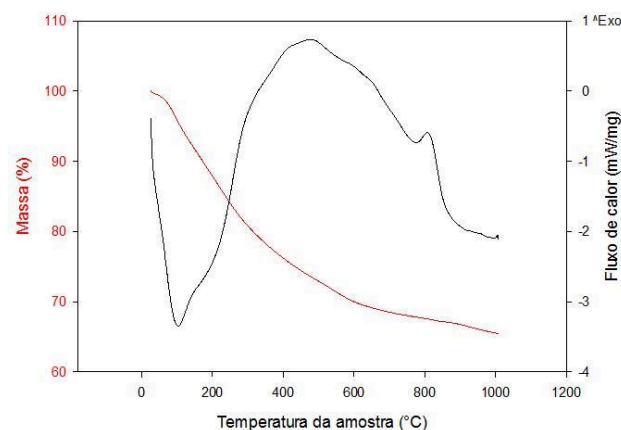
do manancial de captação. Já os outros elementos podem ser associados às impurezas presentes na água bruta e ao coagulante químico; principalmente, o cloro, já que o coagulante utilizado é um cloreto de polialumínio.

A porcentagem de alumínio presente no lodo é bem alta ( $\approx 74\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – acima da porcentagem usual de alumínio na bauxita (mineral de onde se extrai alumínio industrialmente) e tão alta quanto no resíduo de anodização de alumínio; por isso a investigação do uso desse lodo como fonte de alumina para cerâmica. A justificativa encontrada para o teor elevado de alumínio neste lodo foi a baixa turbidez da água tratada na estação (coletada na represa de São Domingos) e a elevada concentração de matéria orgânica (dado não disponível); portanto, o principal objetivo do tratamento da água foi remover matéria orgânica da água bruta, o que é dificultado pela baixa turbidez e exige maiores doses de coagulantes para o tratamento da água.

De toda forma, este resultado se apresenta em consonância com outros, de estudos de caracterização de lodos de ETAs portuguesas da região sul do grande Porto visando a valorização em cerâmica; as concentrações de alumínio encontradas nos lodos foram: 51,6% na ETA Lever, 33,7% na ETA Ferreira e 37,7% na ETA Ferro (FERREIRA, 2010).

Na Figura 14 apresentam-se os resultados das análises térmicas do lodo, na forma de curvas que relacionam a perda de massa (ATG) e a calorimetria (DSC) da amostra com a temperatura (no aquecimento). O pico endotérmico na curva DSC observado a  $160^\circ\text{C}$  é atribuído à desidratação (perda de água química) e tem correspondência com a primeira perda de massa observada na curva ATG. O primeiro pico exotérmico dessa curva, aproximadamente aos  $500^\circ\text{C}$ , pode ser associado à oxidação da matéria orgânica e do carvão ativado presentes no lodo. Provavelmente houve um evento endotérmico entre  $300^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  – desidroxilação do alumínio – que foi sobreposto pelo efeito exotérmico da pirólise de matéria orgânica. Esses dois eventos térmicos complementam a perda de massa verificada na curva ATG e confirmam o que foi dito sobre as fontes de perda ao fogo no lodo: matéria orgânica e hidróxido de alumínio. O segundo pico exotérmico (bem menor que o primeiro) é característico de transição de fases (talvez de alumina) ou, possivelmente, liberação de dióxido de enxofre (já que o lodo possui enxofre em sua composição e o gás pode ser formado à temperatura de  $800^\circ\text{C}$ ).

**Figura 14** – Curva termogravimétrica, em vermelho, e curva de análise térmica diferencial, em preto, do lodo da ETA Peniche



Fonte: elaborado pela autora.

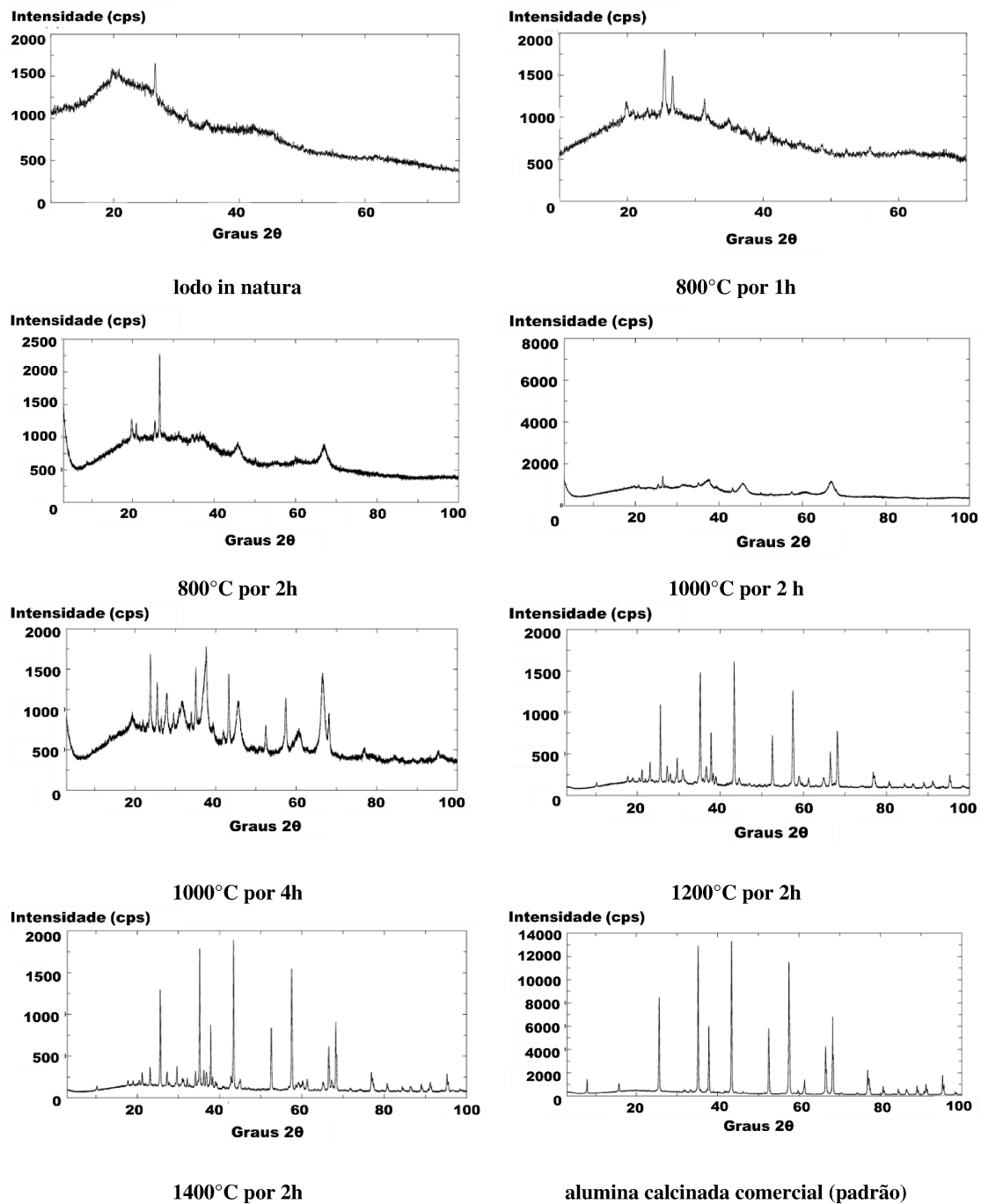
Os eventos de perda de massa durante a queima, evidenciados pelas análises térmicas, são responsáveis pela porosidade na peça cerâmica. O que já havia sido previsto com a perda ao fogo, e são devidos, principalmente, a matéria orgânica e carvão ativado, além do hidróxido de alumínio, e também justificam o tratamento térmico do lodo antes do uso em cerâmica artística (para diminuir porosidade). Além da perda de massa, as análises térmicas indicam faixas de temperaturas críticas para queima, devido à liberação de gases – parte inicial da queima, até 600°C.

### 2.5.2. Definição do tratamento térmico

Os difratogramas de raios-X dos testes de calcinação em bancada estão apresentados na Figura 15. O tratamento T3 (1000 °C por 1 h) não foi analisado porque o tempo de calcinação foi considerado insuficiente – nem mesmo a matéria orgânica foi calcinada completamente. Na Figura 16 tem-se o aspecto do lodo após a calcinação – a cor branca é devida à alumina, e a avermelhada, provavelmente, devido ao óxido de ferro III.



**Figura 15** – Curvas de difração de raios X do lodo da ETA Peniche após os testes de calcinação em bancada e da amostra de alumina calcinada comercial (identificação abaixo do gráfico)



Fonte: acervo da autora.

**Figura 16** – Amostra de lodo calcinada a 1000°C por 2 h



Fonte: acervo da autora.

Como referido em Material e Métodos, a avaliação dos tratamentos foi feita com base na comparação visual dos picos de difração das amostras de lodo tratadas (a diferentes temperaturas e tempos de patamar) com os picos de difração da amostra de alumina comercial (padrão). Com esta análise é possível acompanhar a evolução da cristalinidade das amostras de lodo com o aumento da temperatura de calcinação, com surgimento de cada vez mais picos de difração de fases cristalinas, com maiores intensidade, até se obter picos característicos de  $\alpha$ -alumina (coríndon) – o que parece acontecer a partir dos 1200°C. Nota-se também diminuição na defasagem basal (área abaixo da curva de difração), característica de matéria amorfa, com o aumento da temperatura de calcinação. Às temperaturas de 1200°C e 1400°C praticamente não restou matéria amorfa na amostra.

Não só os picos de difração de  $\alpha$ -alumina aparecem nas amostras de lodo calcinadas a 1200°C e 1400°C; aparecem outros picos, no entanto, bem mais discretos e que podem ser atribuídos aos residuais de fases intermediárias de alumina e a outros materiais recalcitrantes (CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo). Quanto ao tamanho (intensidade) dos picos, como a quantidade de alumina é menor nas amostras de lodo calcinado quando comparada à alumina comercial, menor intensidade dos picos foi observada.

O óxido de alumínio é conhecido por existir em diversas formas polimórficas metaestáveis antes da transformação completa para a fase  $\alpha$ , que é termodinamicamente estável. Segundo Salem, Chinelatto e Chinelatto (2014), a formação de  $\alpha$ -alumina a partir da  $\gamma$ -alumina ocorre, durante o aquecimento, na seguinte sequência de transformações polimórficas:  $\gamma$ -alumina  $\rightarrow$   $\delta$ -alumina  $\rightarrow$   $\beta$ -alumina  $\rightarrow$   $\alpha$ -alumina, com a formação de  $\alpha$ -alumina em temperaturas próximas a 1200 °C; este foi o padrão observado no caso do lodo da ETA Peniche, com fases de gama e sigma alumina identificadas a 1000°C.

Com estes resultados, o tratamento térmico escolhido foi: 1200°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 2 h na temperatura final. A esta temperatura a transição de alumínio

amorfo a cristalino ( $\alpha$ -alumina) deve ser atingida. Este também foi o tratamento definido em diversos trabalhos para lamas de anodização, como visto no item 4.3.2.

### 2.5.3. Tratamento térmico do lodo da ETA Peniche para uso em cerâmica artística

A Figura 17 apresenta o aspecto do lodo da ETA Peniche imediatamente antes e logo após o tratamento. Nota-se cor avermelhada no lodo calcinado, que pode atribuída ao ferro oxidado durante a calcinação e que se mantém no lodo. Essa cor também já tinha sido observada nos testes em bancada (Figura 16).

**Figura 17** – Lodo da ETA Peniche antes (a esquerda) e após o tratamento térmico (a direita)



Fonte: acervo da autora.

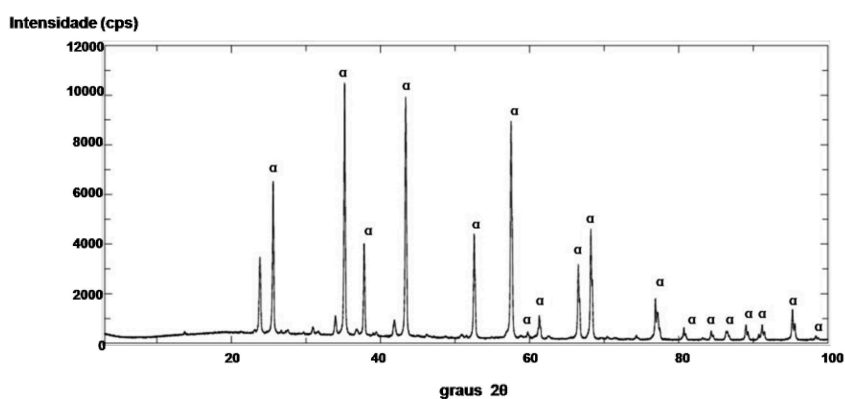
Na Tabela 5 é possível verificar a alta concentração de alumina no lodo (76%). Além disso, comparando com a composição inicial do lodo (Tabela 4), nota-se que sais solúveis de Na, Mg, P, S, Cl, K foram drasticamente reduzidos ou perdidos durante a calcinação. Apenas CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por terem maior temperatura de vaporização, permaneceram no lodo calcinado. Como acima referido, a contaminação com ferro provavelmente foi responsável pela cor observada, e isto exclui a possibilidade de incorporação do lodo na produção de porcelana e pode interferir na temperatura de queima do grês, principalmente devido ao efeito fundente (como será visto no capítulo 4, interferiu na temperatura de queima da massa cerâmica).

**Tabela 5** – Composição química do lodo da ETA Peniche após tratamento térmico

| Elemento                       | Percentual |
|--------------------------------|------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,07       |
| MgO                            | 0,6        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 75,9       |
| SiO <sub>2</sub>               | 11,1       |
| S                              | 0,1        |
| Cl                             | -          |
| K <sub>2</sub> O               | 0,03       |
| CaO                            | 3,9        |
| TiO <sub>2</sub>               | -          |
| MnO                            | -          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,2        |
| CuO                            | -          |

Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 18 encontra-se o resultado da análise de DRX do lodo tratado, confirmando-se a presença de alumina alfa no lodo tratado. Os picos de difração que não são de  $\alpha$ -alumina podem ser atribuídos à sílica (SiO<sub>2</sub>) e demais óxidos recalcitrantes (Tabela 19).

**Figura 18** – Difratoograma de raios X do lodo da ETA Peniche tratado a 1200°C por 2 h, com indicação dos picos de alumina alfa

Fonte: acervo da autora.

## 2.6. CONCLUSÕES

A partir dos objetivos propostos neste capítulo e de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

- (1) O tratamento térmico do lodo da ETA Peniche a 1200°C por 2 h se mostrou adequado para transformar o hidróxido de alumínio do lodo em alumina alfa (ou coríndon) e produzir lodo isento de matéria orgânica.
- (2) Comprova-se, portanto, a hipótese do potencial de uso de lodo rico em alumínio, calcinado, na produção de massa cerâmica artística de alta temperatura.
- (3) Entretanto, esse uso pode se ver limitado pela presença de ferro, que manteve-se no lodo após a calcinação, ainda que em baixas concentrações.

## **CAPÍTULO 3. CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE LODO DE ETA VISANDO O APROVEITAMENTO EM CERÂMICA ARTÍSTICA**

---

Apresenta-se aqui alternativa para beneficiamento – remoção de subprodutos do coagulante químico e matéria orgânica – do lodo de ETA, visando uso em cerâmica artística. O tratamento proposto tem como referência a técnica explorada, principalmente, no Japão e Estados Unidos nas décadas de 1970 e 1980 para recuperação de coagulantes de lodo de ETA.

### **3.1. INTRODUÇÃO**

O principal tratamento que se dá ao lodo de ETA é o adensamento e desaguamento, visando reduzir volume e facilitar o transporte e a destinação ou disposição final da fração sólida, pois, como visto no capítulo 1, o lodo é composto majoritariamente por água (96,0 a 99,8%). No entanto, essa não é uma tarefa trivial, pois mesmo com as melhores tecnologias disponíveis no mercado a secagem do lodo de ETA é limitada, não alcançando, em geral, teor de sólidos acima de 25%.

No caso do aproveitamento em cerâmica, o tratamento do lodo para remoção de constituintes deletérios pode ser necessário. A presença de matéria orgânica na massa cerâmica, em proporções elevadas, é responsável por defeitos pós-queima, como “coração negro”, porosidade excessiva e queda de resistência mecânica das peças. Alumínio e ferro, apesar de apresentarem-se como constituintes naturais das argilas (na estrutura de aluminosilicatos e na forma de óxidos) e desempenharem papel importante nas transformações termoquímicas da cerâmica, na forma de hidróxidos amorfos podem interferir na defloculação das argilas e, conseqüentemente, na homogeneidade da massa e nas propriedades tecnológicas da cerâmica. Como visto no item 1.2, esses metais estão presentes em grandes proporções no lodo de ETA, provenientes dos sais de ferro e alumínio utilizados como coagulante no tratamento da água.

No presente trabalho estudou-se o condicionamento químico do lodo de ETA com base no processo de recuperação de coagulantes<sup>2</sup>, só que neste caso com outro objetivo: preparar o lodo para o uso em cerâmica – mais especificamente, remover matéria orgânica e subprodutos

---

<sup>2</sup> A recuperação de coagulante do lodo de ETA é um processo conhecido desde o início do século XX nos Estados Unidos, tendo sido aplicado em escala real nas décadas de 1970 e 1980 em países como Japão, Estados Unidos e Reino Unido (AWWA, 1991). No entanto, este processo acabou não alcançando grande aceitação devido à qualidade do coagulante recuperado (presença de impurezas, como matéria orgânica) e a fatores econômicos (AWWA, 1991; GONÇALVES; BRANDÃO; BARRETO, 1999; USEPA, 2011).

do coagulante químico (na forma de hidróxidos de alumínio ou ferro). Apesar do tratamento por via ácida ser reconhecidamente o mais eficiente na recuperação de coagulantes (AWWA, 1991), a via alcalina também foi investigada sob o pressuposto de ser mais eficaz na remoção de matéria orgânica do lodo de ETA. Os estudos foram realizados com lodos gerados no tratamento da água utilizando os três principais coagulantes químicos empregados no país: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.

A hipótese a ser verificada aqui é que a técnica de condicionamento químico (via ácida ou alcalina) constitui, simultaneamente, oportunidade efetiva de remoção de matéria orgânica, de ferro e/ou de alumínio<sup>3</sup> e de melhoria da dispersão das partículas do lodo. Adicionalmente, avaliou-se o impacto do tratamento sobre a secagem em leito de secagem e sobre as características do lodo de interesse para uso em cerâmica.

Cabe comentar que o tratamento proposto vai ao encontro das estratégias nacionais (Lei 12.305/2010) e internacionais para a gestão de resíduos – redução e reutilização: contribui para a redução da geração de resíduos do tratamento de água, na medida em que se passa a gerar um produto (coagulante recuperado) com potencial de uso em outras aplicações, por exemplo no tratamento de esgotos para remover fósforo (REALI, 1999) e no pós-tratamento de UASB (NAIR; AHAMMED, 2015).

### **3.2.OBJETIVOS**

#### Geral

Avaliar o condicionamento químico de lodos de ETA por via ácida e alcalina, na perspectiva multiobjetiva de remoção de matéria orgânica, remoção de alumínio ou ferro e dispersão de partículas, visando o aproveitamento do lodo na produção de massa cerâmica artística de alta temperatura.

#### Específicos

- (i) Identificar a dose de ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N) ou base ( $\text{NaOH}$  1 N) para ajuste do pH dos lodos;
- (ii) Estudar o efeito do pH sobre a remoção de hidróxido de alumínio e/ou de ferro e de matéria orgânica dos lodos;

---

<sup>3</sup> Alumínio/ferro na forma de hidróxido, subproduto da hidrólise do coagulante químico (um sal de ferro ou alumínio) na água.

- (iii) Efeito do teor de sólidos dos lodos sobre a remoção de alumínio e/ou ferro e de matéria orgânica dos lodos;
- (iv) Definir o tratamento químico mais adequado para uso do lodo em cerâmica, selecionando o tipo (via ácida ou alcalina) e a dose do produto químico a ser aplicada em cada caso (lodo).
- (v) Verificar a eficiência do tratamento em escala piloto.
- (vi) Avaliar a contaminação (química e microbiológica) do lodo após tratamento.
- (vii) Avaliar o impacto do tratamento sobre o desaguamento do lodo em leito de secagem piloto.
- (viii) Avaliar o efeito do condicionamento químico dos lodos sobre a distribuição granulométrica, composição química e mineralógica e comportamento térmico, características importantes para uso em cerâmica.

### **3.3.REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.3.1. Coagulação no tratamento da água**

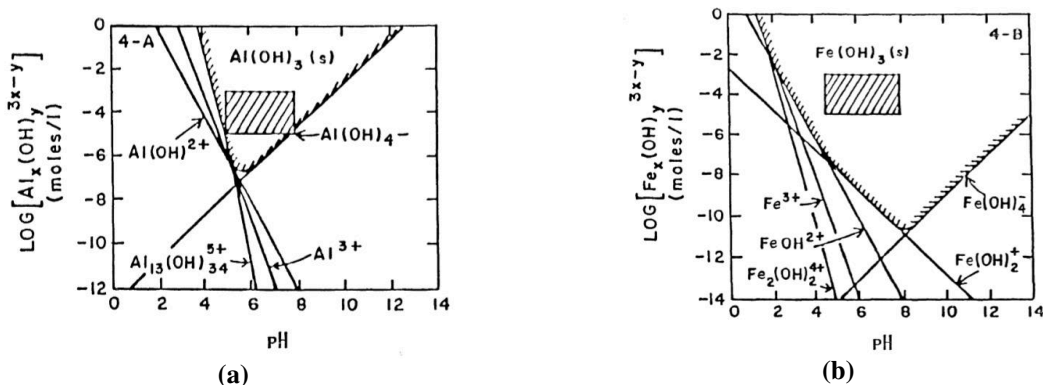
A coagulação é o condicionamento químico da água com vistas à remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas, dissolvidas e em dispersão coloidal das águas superficiais. Usualmente são empregados coagulantes inorgânicos, como sais de alumínio e ferro, que atuam na desestabilização de cargas das partículas presentes na água bruta, favorecendo a aglomeração (formação de flocos) e a remoção das partículas nas etapas de clarificação (sedimentação e filtração). Substâncias húmicas e outros constituintes orgânicos presentes naturalmente nas águas superficiais são também removidos pela formação de complexos metálicos com as espécies coagulantes que são adsorvidos nos flocos, já que estas substâncias apresentam grande afinidade pelos metais coagulantes – Al e Fe (SNOEYINK; JENKINS,1980).

Em geral, a neutralização de cargas pelos cátions resultantes da hidrólise do coagulante e, ou a “varredura” pelo hidróxido formado são considerados os mecanismos de coagulação primária. Assim, para entender o processo de coagulação é necessário o conhecimento da química dos coagulantes – Al e Fe – na água. A Figura 19 apresenta os diagramas pC-pH dessas espécies químicas. Os diagramas pC-pH são ferramentas úteis para distinguir as espécies químicas em solução após a adição da dose do coagulante em água. Trata-se de um método gráfico de logaritmo duplo – log da concentração da espécie química e do pH – para cálculo do



equilíbrio de um sistema (SNOEYINK; JENKINS,1980); neste caso, equilíbrio em água a 25°C entre as espécies solúveis e as precipitadas (hidróxidos) de alumínio e ferro.

**Figura 19** – Diagramas pC-pH para espécies de alumínio (a) e ferro (b), em equilíbrio com os hidróxidos precipitados



Fonte: AWWA (1991)

Com base nos diagramas pC-pH, nota-se que o alumínio é bem mais solúvel que o ferro. Assim, no tratamento de águas superficiais, o ferro atuaria como coagulante pelo mecanismo de “varredura” em faixa de pH mais ampla do que aquela para o sulfato de alumínio.

### 3.3.2. Recuperação de coagulantes de lodo de ETA

Segundo Gonçalves et al. (1999) os hidróxidos metálicos são os principais constituintes de lodo de ETAs, representando entre 35 e 50% dos sólidos. Esses hidróxidos possuem boa solubilidade em meios ácidos e alcalinos, possibilitando, com o simples ajuste de pH, a recuperação de coagulantes. Segundo esses mesmos autores e também Cordeiro (2001), essa opção promove redução drástica do volume e da massa de lodo, facilita o posterior desaguamento e possibilita a reutilização dos coagulantes recuperados.

Segundo Gonçalves, Piotto e Resende (1997), somente a fração do lodo que está sob a forma de hidróxido tri-hidratado (gerado a partir da coagulação da água bruta pelo mecanismo de varredura) é passível de solubilização, sendo que as frações de alumínio e ferro presentes no lodo sob outras formas (na estrutura dos materiais argilosos e silicosos contidos na água bruta) dificilmente serão solubilizados nas condições usualmente utilizadas na regeneração de coagulantes. Assim, valores menores que 100% de recuperação não indicam que houve

desempenho insatisfatório do processo, apenas que o alumínio em outras formas (além do hidróxido) não foi solubilizado. Assim, apenas lodos gerados a partir do mecanismo de varredura seriam passíveis de regeneração.

Existem, basicamente, quatro opções para recuperação de coagulantes do lodo: (i) via ácida, a partir da adição de ácido sulfúrico ao lodo, de maneira a transformar os hidróxidos de alumínio presentes em espécies químicas solúveis de alumínio; (ii) via básica, que consiste na solubilização dos hidróxidos com a adição de hidróxido de sódio, obtendo compostos denominados aluminatos; (iii) via extração por solvente, que consiste na extração seletiva do alumínio previamente solubilizado, com extrator orgânico e solventes; e (iv) via quelação, com adsorção do alumínio em membranas orgânicas compostas de esferas de polímeros quelantes. Os dois últimos são processos adicionais aos dois primeiros, ou seja, ocorre a solubilização, geralmente por via ácida, seguida de uma etapa que visa melhoria da qualidade (pureza) do coagulante recuperado.

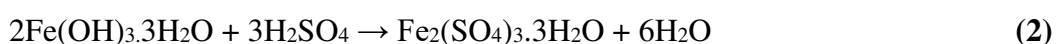
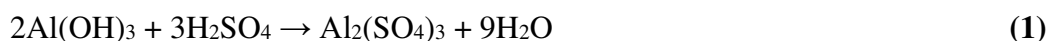
A opção que alcançou maior desenvolvimento industrial foi a recuperação pela via ácida, com experiências nos Estados Unidos (Jersey City) e no Japão (15 estações) no final da década de 1960 até meados da década de 1970 (AWWA, 1991). Entretanto, essa prática foi abandonada por fatores técnicos (pureza do coagulante recuperado) e econômicos (custo de produção do coagulante recuperado comparado ao custo de aquisição de coagulante comercial).

A seguir são apresentados os processos de recuperação de alumínio pelas vias ácida e alcalina e de ferro pela via ácida. Não foram encontrados estudos sobre recuperação de ferro de lodo de ETA pela via alcalina.

#### **3.1.1.1. Via ácida**

Apesar do amplo uso do ácido sulfúrico no processo de recuperação por via ácida, outros ácidos, como o ácido clorídrico, têm sido avaliados (KING et al. 1975), apresentando eficiências comparáveis ao primeiro, no entanto, com custos elevados (AWWA, 1991).

As reações de solubilização do hidróxido de alumínio e do hidróxido de ferro utilizando ácido sulfúrico para recuperação de coagulante estão apresentadas nas Equações 1 e 2.



A demanda estequiométrica de ácido sulfúrico para dissolução de  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Al}^{3+}$  é de 1,5 mols/mol de Al, 1,11  $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ou 5,45  $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Al. No entanto, para esta dose, a dissolução completa do Al geralmente não é alcançada, por duas razões principais. Primeiramente, porque existem outros materiais no lodo que demandam ácido. Óxidos e hidróxidos de ferro podem estar presentes no lodo em concentrações equivalentes às de alumínio, além de manganês e outros metais. Assim, se a adição de ácido é baseada apenas no conteúdo de alumínio, apenas uma fração do alumínio total pode ser dissolvida se outros materiais que demandam ácido estiverem presentes. Em segundo lugar, a forma de alumínio presente,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pode ter um efeito drástico na recuperação de alumínio quando a concentração de sólidos em suspensão na água bruta é alta (AWWA, 1991).

No caso do ferro, a dose estequiométrica de ácido é 1,5 mols/mol Fe, equivalente a 2,63  $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Fe ou 0,91  $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Assim como observado para a recuperação do alumínio, a recuperação ácida do ferro tende a não seguir a estequiometria e a dose ótima de ácido pode variar de lodo para lodo, assim como o pH ótimo e a porcentagem de recuperação, conforme observado por Pigeon (1976). Seguir ou não a dose estequiométrica nos dois casos parece estar relacionado à contribuição ou não de outras impurezas provenientes da água bruta na constituição dos lodos (além dos coagulantes), o que é fonte de consumo do ácido ou base adicionado.

Cheng et al. (2012) estudaram a dinâmica da solubilização do alumínio de lodo de ETA com ácido sulfúrico, buscando ajustar um modelo cinético que permitisse avaliar a correlação entre a taxa de reação e os seguintes parâmetros: temperatura, tempo de mistura e concentração do ácido. Os resultados de ensaios laboratoriais revelaram que quando a velocidade de mistura excedeu 80 rpm, aumentos na velocidade de mistura não afetaram a taxa de recuperação de alumínio. O mesmo aconteceu com o tempo de mistura, sendo que para valores acima de 20 min. não houve incremento da recuperação do alumínio. Adicionalmente, o aumento da temperatura ou da concentração de ácido (até 1 N) provocou aumento da taxa de solubilização de Al.

Fulton (1974) apud Guimarães (2005) descreve a recuperação de sulfato de alumínio de resíduos de ETA por via ácida em três etapas: (i) espessamento do lodo para concentração de sólidos acima de 2%; (ii) reação do lodo com o ácido sulfúrico e, para isso, recomenda a acidificação do lodo em pH 2 de modo a se conseguir melhor sedimentação do resíduo; (iii) separação da solução de sulfato de alumínio do material em suspensão por sedimentação, ou



a dose estequiométrica de ácido. Testes em escala piloto apresentaram resultados ainda melhores – 83% de redução de volume e recuperação total do coagulante.

Resultados de literatura de porcentagem, ou eficiência, de recuperação de Fe (como no caso do alumínio) são variados. Como no lodo de alumínio, nem todo o Fe está na forma de hidróxido, portanto, passível de solubilização pela acidificação. Por isso, um lodo com maior teor de ferro proveniente do coagulante químico (um sal de ferro), como o de Demattos *et al.* (2001), apresentará resultado de recuperação superior a um lodo em que o Fe está aprisionado em estruturas cristalinas, proveniente das partículas que estavam dispersas na água bruta. Assim, além dos parâmetros da recuperação, a composição do lodo, ou seja, a origem do ferro (ou alumínio) que está no lodo, definirá a eficiência da recuperação.

Como limitação da recuperação por via ácida pode ser citado o fato de que esse processo não permite solubilização seletiva do coagulante. Junto aos hidróxidos de Al e Fe serão também solubilizados outros metais, que podem influenciar negativamente no tratamento de água quando os coagulantes recuperados são aplicados na ETA. O processo também solubiliza matéria orgânica natural (MON), resultando em aumento de carbono orgânico dissolvido e na formação de trihalometanos (THM) e outros subprodutos orgânicos indesejados, caso a estação realize a pré-cloração ou a desinfecção com cloro (PRAKASH, 2004). Porém, como preparação para o uso em cerâmica, a solubilização da MON é desejável e será avaliada no presente trabalho. Em condições extremamente ácidas, além da matéria orgânica coloidal, alguns metais pesados, como cádmio, cobre, chumbo e outros, podem também ser solubilizados junto com o alumínio. Sengupta e Shi (1992), utilizando membranas seletivas compostas trocadoras de íons, obtiveram resultados de alta eficiência de recuperação de Al (III) do lodo sem presença conjunta de matéria orgânica, metais pesados ou manganês.

Em estudo recente, Keeley *et al.* (2016) examinaram o desempenho, individual ou consorciado, de técnicas novas e já existentes para a recuperação e purificação de ferro coagulante de lodo de ETA, visando alcançar níveis de pureza de coagulantes virgens. A nova abordagem, de alcalinização do lodo antes da extração ácida do coagulante, para retirar a matéria orgânica dissolvida (um contaminante do coagulante recuperado), teve o mesmo efeito do processo de purificação com ultrafiltração – relação de 14:1 ou 874 mg.L<sup>-1</sup> Fe vs. 61 mg.L<sup>-1</sup> de matéria orgânica. O uso de membrana de troca catiônica também foi avaliado para purificação do coagulante recuperado, obtendo seletividade alta, de 88 Fe : 1 MO. Aplicação de carvão ativado em pó no coagulante recuperado com o pré-tratamento alcalino também foi avaliado, resultando na redução da contaminação com MO dissolvida para menos de 1 mg.L<sup>-1</sup>.

No entanto, segundo os autores, a aplicação de carvão ativado elevaria muito os custos. O desempenho dos coagulantes recuperados no tratamento da água foi comparável ao coagulante virgem.

Alguns (poucos) estudos avaliaram o efeito da acidificação do lodo sobre suas características de desaguamento. King et al. (1975) reportaram redução acentuada da resistência específica do lodo de alumínio acidificado para a faixa de 60 a 80 % de alumínio recuperado. Porém, a resistência específica do lodo aumentou drasticamente para percentagens de recuperação de alumínio acima de 80%, indicando deterioração da filtrabilidade do lodo sob essas condições. Vahidi (1961) reportaram queda da resistência específica do lodo de alumínio com a redução do pH do lodo de 7 para 5. Li et al. (2004) também verificaram que a acidificação reduziu a resistência específica do lodo facilitando o desaguamento.

Com base em um estudo sobre a viabilidade econômica da recuperação de coagulante por via ácida, Gonçalves et al. (1999) sugerem que os custos de instalação da unidade de recuperação se paguem em poucos anos, em decorrência da economia com produtos químicos, sendo que este tempo depende do porte da ETA.

### **3.1.1.2. Via alcalina**

Diferentemente da extração ácida, investigações utilizando extração alcalina para recuperação de coagulante de lodo de ETA são mais escassas. Hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e cal (CaO) têm sido avaliados como condicionantes do lodo, por aumentar o pH da suspensão de e promover a dissolução do alumínio presente no lodo predominantemente na forma de  $\text{Al(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Não foram encontrados estudos utilizando alcalinização para a extração de ferro, provavelmente devido à baixa solubilidade em pH neutro e alcalino (ver Figura 19b). De acordo com o diagrama pC-pH do alumínio apresentado na Figura 19a, na faixa de pH alcalino, alumínio solúvel estará presente no meio na forma de  $\text{Al(OH)}_4^-$ .

Como vantagem em relação à extração ácida, Masschelein et al. (1985) citam a compatibilidade do tratamento alcalino com a caleação (dosagem de cal) do lodo de ETA, utilizada algumas vezes para melhorar o desaguamento do lodo em prensas desaguadoras; citam também o menor teor de metais pesados no coagulante recuperado.

O processo de extração alcalina é semelhante ao da extração ácida apresentado na Figura 20. O lodo adensado é colocado em contato com o álcali em uma unidade de mistura rápida e,

na sequência, transferido para o tanque de sedimentação. O líquido sobrenadante é recuperado para uso como coagulante e o lodo da descarga de fundo do tanque (lodo residual) é desaguado e transportado para a destinação final.

Segundo a AWWA (1991), as variáveis que determinam a recuperação de coagulantes por via alcalina são: (i) a estequiometria para a adição do álcali; (ii) o pH da suspensão de lodo após a adição do alcalinizante; e (iii) a cinética da extração alcalina.

As equações envolvidas na extração alcalina do alumínio usando hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio são apresentadas nas Equações 3 e 4.



O balanço estequiométrico indica demanda de NaOH de 1 mol/mol Al ou 1,48 kg.kg<sup>-1</sup> Al, e demanda de Ca(OH)<sub>2</sub> de 0,5 mol.mol<sup>-1</sup> Al ou 1,37 kg.kg<sup>-1</sup> Al. Na maioria dos estudos que utilizaram o hidróxido de sódio ou de cálcio, a adição de doses maiores que a estequiométrica tem sido requerida para a extração adequada do alumínio (AWWA, 1991). No estudo de Masschelein et al. (1985), uma demanda de hidróxido de sódio de 1,78 moles/mol Al (1,48 kg.kg<sup>-1</sup> Al) foi necessária para extração de 80% de alumínio de um lodo com teor de sólidos na faixa de 1 a 1,5 %, resultando em pH da suspensão de 11,6. Para o hidróxido de cálcio, essa demanda foi bem maior, na faixa de 7 a 8 moles/mol Al para o mesmo lodo, com recuperação de apenas 25% do alumínio.

Holmes (1982) apud AWWA (1991) estudou o efeito de íons de cálcio, adicionados na forma de CaCl<sub>2</sub>, na dissolução do alumínio e concluiu que a formação de aluminatos de cálcio pouco solúveis causou diminuição de alumínio solúvel no meio e aumentou o volume do lodo residual. Isso pode explicar os insucessos da extração alcalina com o Ca(OH)<sub>2</sub>.

Wang e Yang (1975) observaram maior sucesso na recuperação de Al com NaOH do que com cal, que apresentou remoção máxima de apenas 7,4% de Al. Já com o NaOH a recuperação chegou a 100% utilizando doses de 32 a 91 kg.kg<sup>-1</sup> Al recuperado. No entanto, essas doses são 22 a 61 vezes maior que a demanda estequiométrica. Assim, o uso do hidróxido de sódio parece ser o mais indicado para a extração alcalina de Al, podendo alcançar teores elevados de alumínio recuperado, no entanto, em geral, com demanda de altas doses (até 60

vezes maior que a estequiométrica). Ainda segundo esses autores, o tempo de reação de 5 min. mostrou-se adequado para a recuperação de alumínio.

Quanto à qualidade do coagulante recuperado, a solubilização da matéria orgânica presente no lodo é consideravelmente maior na extração alcalina do que na ácida, o que aumenta a concentração de matéria orgânica natural (MON) no coagulante recuperado (AWWA, 1991; GONÇALVES et al. 1999). Este fato é particularmente interessante para o presente trabalho, já que um dos objetivos é a remoção de matéria orgânica do lodo pensando no uso do material em cerâmica artística de alta temperatura.

### **3.4. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.4.1. Descrição geral**

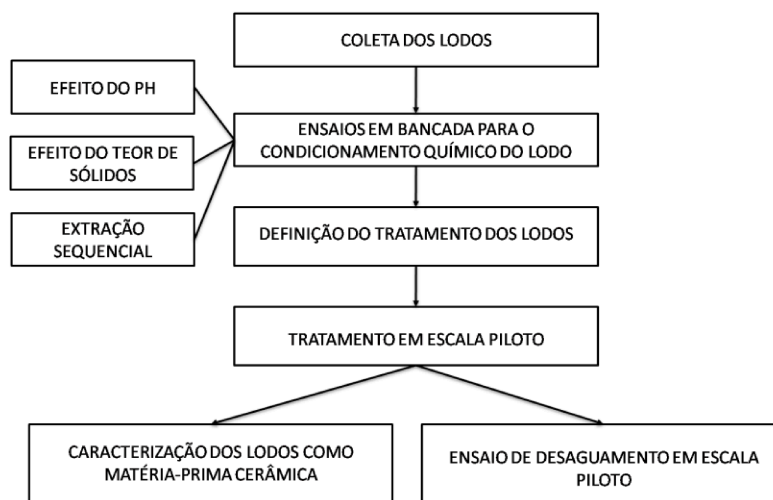
Os estudos aqui desenvolvidos podem ser divididos em duas etapas: (i) estudos para avaliar a remoção de alumínio, ferro e matéria orgânica do lodo, utilizando tratamentos ácidos e alcalinos; e (ii) produção de lodo tratado para investigações subsequentes: (i) caracterização dos lodos condicionados quimicamente ou não como matéria-prima cerâmica, para avaliação preliminar do uso cerâmico dos lodos; (ii) avaliação do impacto do tratamento sobre o desaguamento do lodo em leito de secagem convencional em escala piloto; (iii) estudo de aproveitamento na produção de massa cerâmica artística (o que será visto no capítulo 4, especificamente, no item 4.4).

Como o tipo de coagulante utilizado no tratamento da água poderia interferir nos resultados, foram utilizados lodos de diferentes ETAs contemplando os três tipos de coagulantes mais comumente utilizados no tratamento da água no Brasil – sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico. Estes lodos serão identificados ao longo do texto como lodo de sulfato de alumínio, lodo de PAC e lodo de cloreto férrico.

As etapas dos trabalhos que compõem este capítulo estão apresentadas no fluxograma apresentado na Figura 21.



**Figura 21** – Etapas do estudo de condicionamento químico de lodo de ETA com vistas à produção de massa cerâmica artística



Fonte: elaborado pela autora.

Os estudos foram realizados no Laboratório de Controle e Qualidade da Água (LCQA) (ensaios em bancada) e nas dependências da Estação de Tratamento de Água (ensaios em escala piloto), ambos vinculados à Divisão de Água e Esgotos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). As análises de caracterização para uso em cerâmica foram realizadas pelo Laboratório de Ensaio em Revestimentos, Núcleo de Tecnologia Cerâmica, da Escola SENAI Mario Amato.

### 3.4.2. Origem, coleta e caracterização dos lodos

Como o objetivo do presente trabalho é estudar opções para tratamento de lodos de ETA visando o uso em cerâmica, com o intuito de melhor representá-los foram utilizadas amostras de lodos gerados em três ETAs com os coagulantes mais comumente empregados no tratamento de água no Brasil: (i) lodo da ETA da Universidade Federal de Viçosa (UFV), que utiliza sulfato de alumínio como coagulante – **lodo de sulfato de alumínio**; (ii) lodo de uma ETA operada pelo Serviço Autônomo de Água e Esgotos de Viçosa (SAAE - Viçosa), conhecida como ETA I; utiliza PAC como coagulante – **lodo de PAC**; e (iii) lodo de uma ETA da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA - MG), ETA Rio das Velhas, pertencente ao sistema de abastecimento de água de Belo Horizonte - MG e região metropolitana; utiliza cloreto férrico como coagulante – **lodo de cloreto férrico**.

A ETA I SAAE e a ETA UFV captam água no mesmo manancial (aliás, praticamente no mesmo ponto) e são muito similares em termos de configuração. O que permitiu isolar outras fontes de confundimento, para avaliar a resposta do tratamento em função do coagulante apenas.

Através de sistema de sifão feito com mangueira de 1", a amostra de lodo da ETA UFV foi coletada diretamente do fundo do decantador e em diferentes pontos, configurando amostragem representativa do volume total de lodo do decantador. A amostra do lodo da ETA I SAAE Viçosa também foi coletada diretamente do fundo do decantador e em diferentes pontos: em um primeiro momento, para os estudos em escala de bancada, utilizando um coletor de amostras; posteriormente, para condicionamento químico em escala piloto, com sistema de sucção e caminhão pipa. Na ETA Rio das Velhas, o lodo foi coletado na tubulação de transporte de lodo do decantador primário para o adensador.

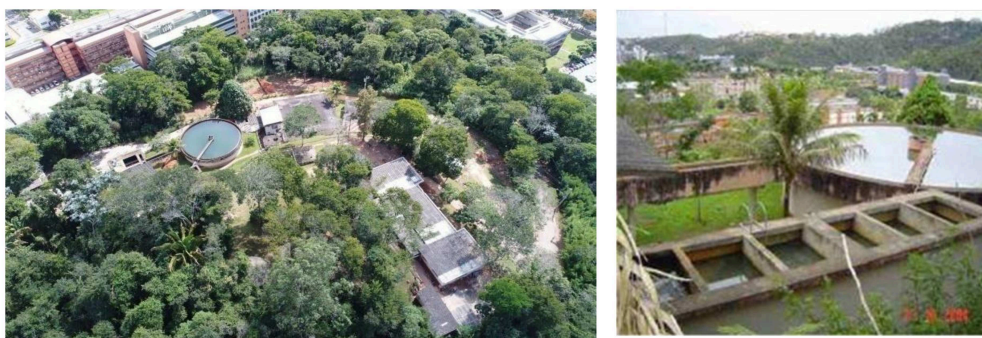
Os lodos foram caracterizados quanto a: pH, temperatura, teor de carbono orgânico (indicador de matéria orgânica) e concentrações de metais coagulantes (Al ou Fe), conforme metodologias descritas mais a frente.

A seguir são apresentadas descrições sucintas dos sistemas de tratamento das ETAs de onde os lodos foram coletados.

### ETA UFV

A ETA UFV (Figura 22) é abastecida por manancial superficial de reduzida vazão – ribeirão São Bartolomeu ( $<100 \text{ L.s}^{-1}$  e  $\cong 200 \text{ L.s}^{-1}$  em épocas de estiagem e chuvas, respectivamente), com dois represamentos consecutivos (reservatórios de acumulação) à montante do ponto de captação. A bacia de captação é desprotegida, com ocupação urbana crescente e atividades agropecuárias relativamente intensas. A ETA trata cerca de 13 a 15  $\text{L.s}^{-1}$  com períodos de operação médios diários de 12 horas, sendo empregado o tratamento em ciclo completo: coagulação com sulfato de alumínio, mistura rápida hidráulica em calha Parshall, floculação hidráulica, decantador circular, dois filtros rápidos descendentes e desinfecção com cloro gás.

**Figura 22** – Estação de tratamento de água da Universidade Federal de Viçosa –vista área da estação (esquerda) e destaques para o floculador e o decantador circular (direita)



Fonte: acervo da autora.

Na maior parte do tempo de operação da ETA a turbidez da água bruta apresenta valores reduzidos, mesmo em períodos de chuvas. Entretanto, ocasionalmente chuvas mais fortes provocam elevações substanciais da turbidez. No período de 2012 a 2016 a turbidez da água bruta conheceu a seguinte variação: média = 13,6 uT, mediana = 5,6uT, mínimo = 0,20 uT, máximo = 1062 uT, 1º quartil = 4,3 uT, 3º quartil = 9,3 uT.

A limpeza do decantador é realizada por descarga hidráulica de fundo (Figura 23a) e lavagem manual (Figura 23b) em frequência bastante reduzida, em geral a cada 6 meses. A carreira de filtração média dos filtros é de 36 horas, sendo a retrolavagem efetuada a partir de um reservatório elevado com capacidade de 100 m<sup>3</sup>. Os resíduos são lançados na rede de água pluvial, tendo como destino final outro represamento do ribeirão São Bartolomeu, à jusante do ponto de captação.

**Figura 23** – Descarga de fundo (a) e operação de limpeza (b) do decantador da ETA UFV



Fonte: Freitas e Oliveira (2005).

## ETA I SAAE

A ETA I SAAE compõe o sistema de abastecimento do município de Viçosa-MG, com capacidade de produção de  $100 \text{ L.s}^{-1}$ . A captação de água para abastecer a estação é feita no mesmo ponto da captação para a ETA UFV. Assim, a qualidade da água bruta nestas duas estações é a mesma, ou seja, com turbidez baixa na maior parte do tempo. Além disso, o tratamento empregado é também em ciclo completo e o projeto da estação é bem semelhante ao da ETA UFV: mistura rápida hidráulica em calha Parshall, floculação hidráulica, decantador circular, dois filtros rápidos de fluxo ascendente (aqui reside uma diferença importante), desinfecção com cloro gerado *in situ*. Mas a diferença que mais importa aqui é quanto ao coagulante utilizado, neste caso o cloreto de polialumínio (PAC).

A Figura 24 apresenta o floculador e o decantador da estação. A limpeza do decantador é feita manualmente, assim como na ETA UFV, com período entre limpezas variável. No momento da primeira coleta haviam decorridos três meses desde a última limpeza; na segunda coleta, aproximadamente, dois meses. Os resíduos são lançados em uma vala escavada nas margens de uma represa à jusante do ponto de captação, sem nenhuma preparação prévia ou posterior.

**Figura 24** – Decantador circular (ao fundo) e floculador (a frente) da ETA I do SAAE – Viçosa-MG



Fonte: página do SAAE-Viçosa na web<sup>4</sup>

## ETA Rio das Velhas

Esta estação capta água no Rio das Velhas (captação superficial a fio d'água, ou no curso do rio), no município de Nova Lima/MG, e trata cerca de 40% de toda a água consumida

<sup>4</sup> Disponível em <http://www.saaevicosa.com.br>. Acesso em dezembro de 2017.

na Região Metropolitana de Belo Horizonte. Considerando apenas o município de Belo Horizonte, esse percentual sobe para 63% (COPASA, 2016).

A ETA apresenta capacidade nominal de  $8000 \text{ L.s}^{-1}$  e também emprega o tratamento convencional: (i) ajuste de pH com cal e coagulação com cloreto férrico ou sulfato ferroso, sendo que no momento da coleta do lodo o coagulante utilizado era o cloreto férrico; (ii) seis floculadores; (iii) seis decantadores com remoção mecanizada de lodo em ciclo de duas horas (Figura 25); (iv) 24 filtros de areia de fluxo descendente; (v) desinfecção com cloro; e (vi) ajuste final de pH com cal. A estação conta também com linha para tratamento dos resíduos, o que a ETA UFV e SAAE ainda não possuem. A unidade de tratamento de resíduos (UTR) da ETA Rio das Velhas possui três decantadores secundários para a água de lavagem dos filtros, dois adensadores para concentração de sólidos do lodo removido mecanicamente nos decantadores da estação e dois “desidratadores” mecânicos de lodo do tipo filtro-prensa de rosca contínua. Todo o sistema de controle operacional e monitoramento é automatizado.

No momento da coleta da amostra de lodo, a turbidez da água bruta registrada no sistema de monitoramento era 21,4 uT, a dose de coagulante aplicada era  $44,15 \text{ mg.L}^{-1}$  (dose alta), a de cal para a coagulação era de  $26,49 \text{ mg.L}^{-1}$  e o pH da água decantada igual a 9,5.

**Figura 25** –Decantador da estação Rio das Velhas da Cia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA MG



Fonte: acervo da autora.

### 3.4.3. Ensaios em bancada para o condicionamento químico dos lodos

Os ensaios em escala de bancada foram realizados em equipamento *Jar test*, marca Nova Ética, modelo 218 / LDB (Figura 26). O equipamento consiste de seis jarros, com capacidade de 2 L cada, pás agitadoras, controladores de rotação das pás (ajuste grosso e fino) e visor digital com a velocidade ajustada (em rpm). O *Jar test* permite simular as condições do processo de recuperação de coagulantes – velocidade de agitação e tempo de reação – necessárias para o

contato dos produtos químicos (ácido ou base) com os sólidos do lodo (onde se encontram os hidróxidos metálicos e a matéria orgânica que se deseja remover do lodo).

**Figura 26** – Equipamento *Jar test* utilizado nos ensaios de condicionamento químico do lodo em bancada



Fonte: acervo da autora.

Para ajuste de pH dos lodos utilizou-se solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 N e solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 1 N, por reconhecidamente apresentarem bom desempenho na recuperação de coagulantes do lodo de ETA, além de baixo custo (AWWA, 1991; CHENG; CHEN; YU, 2012).

Antes de iniciar os ensaios em bancada, foi necessário estimar a dose de ácido ou base para alcançar determinado valor de pH. Para tal, foram realizados testes de dosagem, que consistiram na adição de doses sucessivas da solução de ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N) ou de base ( $\text{NaOH}$  1 N) em béquer contendo 150 mL do lodo e aferição do pH, com pHmetro Digimed modelo DM-2P. Ao final desses testes foi possível construir gráficos que relacionavam as doses do ácido e da base com os valores de pH.

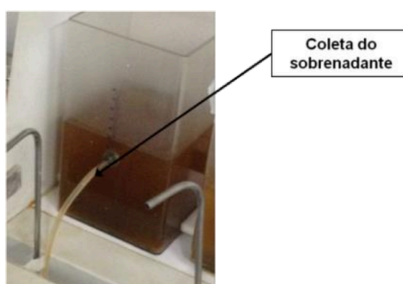
Os ensaios em bancada para o condicionamento químico dos lodos seguiram a seguinte sequência:

- i. Preenchia-se cada um dos jarros do *Jar test* com 1 L de lodo;
- ii. Adicionava-se, a cada jarro, da esquerda para a direita, a dose de solução de ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N) ou de base ( $\text{NaOH}$  1 N) conforme delineamento.
- iii. Ligava-se a rotação das pás, ajustada para 100 rpm, e deixava-se, sob agitação constante, pelo tempo de reação (20 min.). Cabe esclarecer que esses parâmetros de operação – tempo



- e velocidade de agitação – foram adotados (os mesmos para via ácida e alcalina) após revisão em literatura (AWWA, 1991; FREITAS et al. 2005; CHENG; CHEN; YU. 2012).
- iv. Após o tempo de reação (20 min), a agitação era desligada para sedimentação dos sólidos. Nesta etapa o pH do lodo era medido.
  - v. Após sedimentação completa dos sólidos, o sobrenadante era coletado através do orifício de coleta dos jarros (detalhe da Figura 27) e filtrado em filtro de papel. Coletavam-se duas amostras do sobrenadante filtrado, cerca de 30 mL cada, as quais eram armazenadas sob refrigeração à 10 °C. Essas amostras foram submetidas a análises de metais e matéria orgânica, conforme itens 3.4.6 e 3.4.7.
- O lodo residual também era coletado e armazenado sob refrigeração (10 °C). Adicionalmente, o lodo residual dos ensaios com sulfato de alumínio a pH 13 e pH 1 foi submetido à análise de teor de sólidos, conforme método descrito no item 3.4.8.

**Figura 27** – Detalhe da coleta de amostras do sobrenadante dos ensaios em bancada de condicionamento químico do lodo



Fonte: acervo da autora.

Os ensaios em bancada, realizados conforme acima descrito, foram executados em duas fases, cada uma com os seguintes objetivos específicos:

- **1ª fase – efeito do pH:** ensaios para avaliar o efeito do pH (na faixa de 1 a 4 para acidificação e de 8 a 13 para a alcalinização) sobre as variáveis de interesse (respostas) – porcentagem de remoção de matéria orgânica, de ferro ou alumínio do lodo –, mantendo o teor de sólidos dos lodos em valor fixo (0,4%). Essas variáveis foram calculadas conforme as Equações 5 e 6, respectivamente. Os objetivos desses ensaios foram escolher o tipo de tratamento (ácido ou alcalino) e a dose a ser aplicada. Foram avaliados, em média, 12 níveis da variável de interesse (pH) para cada um dos lodos.

Os valores de pH foram planejados com base nos diagramas de solubilidade pC-pH do alumínio e ferro (Figura 19) e de acordo com resultados de literatura sobre recuperação de coagulantes de lodo de ETA (MASSCHELEIN et al. 1985; AWWA, 1991; CHENG; CHE; YU, 2012; NAIR; AHAMMED, 2014). Para determinação da ordem dos ensaios, considerou-se o princípio da casualização, ou seja, foi feito o sorteio aleatório dos níveis da variável independente (valores de pH) às unidades experimentais (jarros do *Jar test*). O sorteio aleatório foi feito no programa Minitab 16.

Nesta fase testou-se também a extração sequencial (tratamento ácido seguido de tratamento alcalino), descrita mais a frente, como tentativa de incrementar a remoção de matéria orgânica do lodo de cloreto férrico, visto que a remoção foi muito baixa (praticamente insignificante) apenas com a extração simples (ácida ou alcalina) (vide item 3.5.3.2). A hipótese era que a remoção do ferro com o tratamento ácido possibilitaria a extração alcalina da matéria orgânica antes complexada com o ferro.

○ **2ª fase – efeito do teor de sólidos do lodo:** Foram realizados ensaios de jarros (conforme descrito anteriormente) para avaliar o efeito da concentração de sólidos dos lodos antes do tratamento sobre as mesmas variáveis de interesse da primeira fase: remoção de matéria orgânica e de alumínio; foram testados quatro níveis de teor de sólidos: 0,4 %, 1,4 %, 2,5 % e 4 %, sem repetição; o pH foi mantido constante no melhor valor determinado na primeira fase. O objetivo desses ensaios foi avaliar a necessidade de ajuste do teor de sólidos do lodo na estação antes do tratamento proposto.

Nesta fase foram realizados apenas ensaios com o lodo de sulfato de alumínio, devido às respostas obtidas na fase anterior: análogas com lodo de PAC e insatisfatórias no caso do lodo de cloreto férrico. Os valores de teor de sólidos testados foram escolhidos de acordo com a faixa de variação usual em lodos de ETAs, de 0 a 4% (RICHTER, 2001).

A relação entre as variáveis preditivas (pH e teor de sólidos) e as variáveis resposta (remoção de matéria orgânica e de alumínio) foi verificada por regressão linear. A significância ( $\alpha = 5\%$ ) dos parâmetros da equação de regressão ajustada aos dados experimentais, por conseguinte do efeito dos tratamentos (diferentes níveis de pH e teor de sólidos), foi avaliada com o teste F da ANOVA utilizando o programa Minitab 16. Os gráficos foram feitos no programa Excel (MICROSOFT®).

$$\text{Recuperação do coagulante (\%)} = \frac{\text{Al ou Fe no sobrenadante (mg/gde lodo seco)}}{\text{Al ou Fe no lodo bruto (mg/gde lodo seco)}} \quad (5)$$

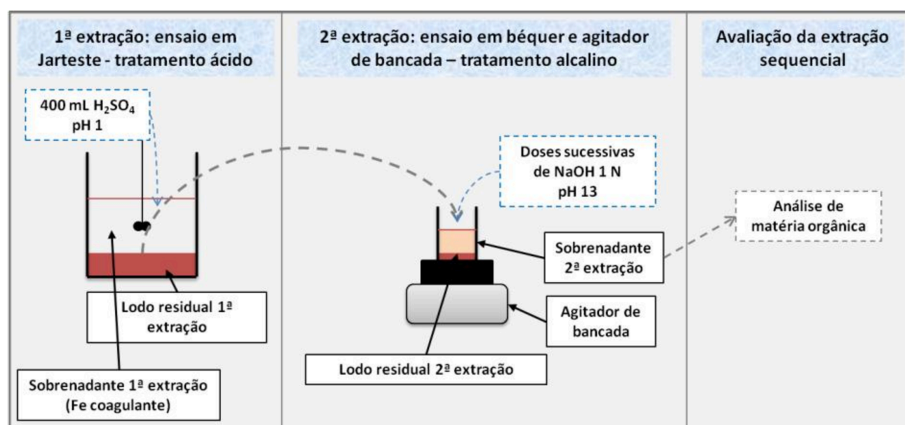


$$\text{Remoção de matéria orgânica (\%)} = \frac{\text{CO ou DQO no sobrenadante (mg/L de lodo)}}{\text{CO ou DQO lodo bruto (mg/L de lodo)}} \quad (6)$$

### *Extração sequencial*

A extração sequencial foi testada apenas com o lodo de cloreto férrico, por meio de um ensaio completo em equipamento *Jar test*. O tratamento ácido com pH 1 (dose de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N = 400 ml) foi aplicado em quatro jarros contendo 1 L de lodo. Dessa forma obtinha-se cerca de 150 ml de lodo residual, que era coletado e subsequentemente tratado com solução de NaOH 1 N, em doses sucessivas até pH próximo de 13. Esta segunda extração foi feita em béquer de 250 ml, sob agitação, em agitador de bancada (não foi possível registrar a velocidade de agitação). Após sedimentação por 24 h, tal como nos ensaios em bancada descritos anteriormente, coletou-se o sobrenadante para análise de matéria orgânica (conforme método descrito no item 3.4.7). Considerou-se que não houve remoção de matéria orgânica durante a etapa de acidificação. A Figura 28 ilustra o procedimento de extração sequencial.

**Figura 28** – Esquema ilustrativo do procedimento para extração sequencial de matéria orgânica do lodo de cloreto férrico



Fonte: acervo da autora.

### **3.4.4. Tratamento em escala piloto**

Como unidade piloto para o condicionamento químico foi utilizada uma caixa d'água de fibra de vidro com capacidade de 5.000 L, equipada com haste giratória munida de pás

instalada no centro da caixa (Figura 29). Como o tratamento indicado para os lodos foi a alcalinização (vide item 3.5.6), a solução alcalina foi preparada a partir da soda cáustica marca Escorpião, com 96 a 98% de pureza, conforme indicação do fabricante (não foi verificado), e “água de torneira”. Foram utilizados os mesmos parâmetros (agitação, tempo de reação e tempo de sedimentação) dos ensaios em bancada e a dose indicada no item 3.5.6.

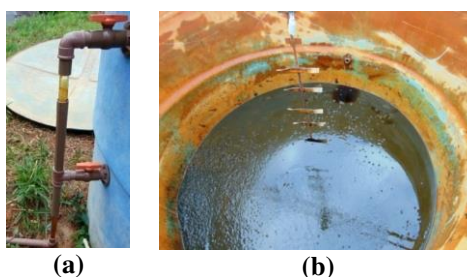
O sobrenadante foi retirado através de válvulas de saída instaladas em vários pontos ao longo da altura da unidade, abertas sequencialmente (da mais alta até a mais baixa) – através de um cano transparente era possível visualizar se apenas o sobrenadante estava sendo descartado (Figura 30a).

**Figura 29** – Unidade piloto para condicionamento químico dos lodos



Fonte: acervo da autora.

**Figura 30** – Detalhes da unidade de condicionamento químico do lodo: (a) tubulação de retirada do sobrenadante (coagulante recuperado); e (b) lodo residual na unidade após o tratamento



Fonte: acervo da autora.

As seguintes análises foram realizadas, antes e após o tratamento: pH; matéria orgânica (DQO), conforme metodologia descrita no item 3.4.7; potencial zeta, como indicador da dispersão das partículas, em equipamento *Zetasizer Nano ZS90* da Malvern Panalytical®; resistência específica, conforme descrito no item 3.4.9, para avaliar a resistência à remoção de água do lodo de PAC com o tratamento; *E. coli* e bactérias heterotróficas conforme *Standard*

*Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), para avaliar a descontaminação microbiológica do lodo de PAC com o tratamento.

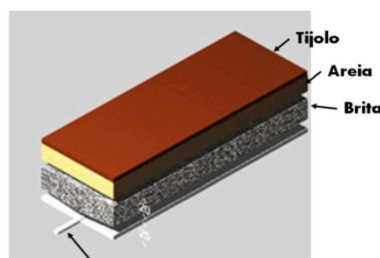
### 3.4.5. Ensaios de desaguamento em leito de secagem piloto

Os ensaios de desaguamento dos lodos tiveram como objetivo avaliar o impacto do tratamento sobre a desaguabilidade do lodo em leito de secagem e foram realizados nos leitos de secagem piloto instalados nas dependências da ETA UFV (Figura 31). São duas unidades iguais e paralelas, em parede de alvenaria, com comprimento de 2,7 m, largura de 1,0 m e piso com declividade de 2%. O meio filtrante, no fundo dos leitos, é constituído por uma camada de tijolo, assentado sobre uma camada de areia e posteriormente uma camada de brita (Figura 31b). Os drenos, executados com tubos PVC de diâmetro de 2”, conduzem o líquido percolado para uma caixa de passagem. Para evitar a entrada de folhas e galhos ou outros contaminantes do lodo, os leitos foram cobertos com telas (Figura 31a). Um dos leitos foi preenchido com lodo não tratado e o outro com o lodo tratado e procurou-se manter a altura da camada de lodo nos leitos próxima de 30 cm. A Figura 32 apresenta o arranjo das unidades pilotos para os testes de condicionamento químico e secagem dos lodos de alumínio.

**Figura 31** – Leitos de secagem piloto: (a) vista lateral dos leitos; e (b) detalhe esquemático do leito filtrante



(a)



(b)

Fonte: acervo da autora.

**Figura 32** – Arranjo das unidades piloto para estudos de tratamento dos lodos – condicionamento químico e secagem



Fonte: acervo da autora.

A secagem do lodo foi acompanhada por meio de análises do teor de sólidos (TS), conforme item 3.4.8, dos lodos dispostos nos leitos, no início e durante o período de secagem. As coletas para cada análise foram realizadas ao longo do comprimento e profundidade dos leitos e reunidas – amostragem composta.

### 3.4.6. Análises de metais

Estas análises foram realizadas em amostras (sólidas) dos lodos coletados (conforme item 3.4.2), após secagem em estufa, e nos sobrenadantes do tratamento ácido e alcalino (amostras líquidas) dos lodos. Primeiro foi feita a extração (ácida) dos metais e, na sequência, a leitura de alumínio e ferro nos extratos, por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento Agilent Technologies 200 Series AA Modelo 240 FS. Esta análise foi feita no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica do Departamento de Solos (DPS) da UFV. As porcentagens de remoção de ferro e alumínio foram calculadas conforme as equações 5 e 6.

Além do Al e Fe, também foi feita determinação de metais totais nos três lodos (amostras sólidas). O objetivo foi avaliar a presença de metais pesados nos lodos. A determinação de metais totais (incluindo metais pesados) nos extratos obtidos dos lodos foi feita por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente ou ICP-AES

(*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*), aparelho Optima 7300 DV, Perkin Elmer, no Laboratório de Elementos Traços do DPS / UFV.

A preparação das amostras sólidas para leitura consistiu em: (i) secagem em estufa a 105°C e destorroamento da amostra em almofariz de ágata e beneficiamento em peneira 200 mesh (abertura de 0,075 mm); e (ii) digestão segundo método EPA 3050 B – *Acids digestion of sediments, sludges and soils* (US EPA, 1996). Trata-se de uma digestão ácida forte, que irá digerir os elementos “ambientalmente disponíveis”, ou seja, não se trata de digestão total – normalmente elementos que estão dentro da estrutura de silicatos não são quantificados (US EPA, 1996). Ao invés de 1 g de amostra, como sugerido no método, foi utilizada massa menor (0,1g) para os três lodos, devido à reatividade (presença de matéria orgânica) das amostras. Também foi digerida e analisada uma amostra apenas com água deionizada (branco), para verificar possíveis contaminações. Além disso, para efeito de validação da análise de Fe e Al, foi digerida e analisada amostra certificada (US NIST – *National Institute of Standards & Technology*) “Montana II Soil”, com concentrações conhecidas dos elementos investigados – Fe: 1,5 a 1,8%; e Al: 1,0 a 1,5%. As extrações foram feitas em triplicata.

A preparação das amostras líquidas (sobrenadantes dos ensaios em bancada) consistiu em: (i) filtração em membrana de éster de celulose com abertura de 0,45 µm, a fim de quantificar apenas metais em solução; (ii) digestão das amostras, para evitar a precipitação dos metais em solução (principalmente ferro) e remover a matéria orgânica presente nas amostras (interferente na análise por absorção atômica), segundo o método EPA 3015 – *Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts* (US EPA, 2007). As extrações, neste caso, foram feitas em duplicata (processo mais controlado, menor variabilidade entre réplicas). Também foram digeridas e analisadas amostras contendo apenas água deionizada (branco).

O limite de detecção para cada um dos metais analisados foi determinado conforme Equação 7.

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \quad (7)$$

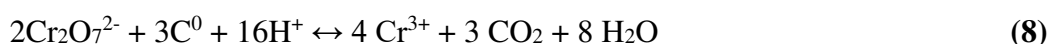
Onde:

$s$  = desvio-padrão da resposta;

$S$  = coeficiente angular da curva de calibração.

### 3.4.7. Análises de matéria orgânica

Foram empregados dois métodos para avaliar a concentração inicial e remoção de matéria orgânica dos lodos: (i) o método de Walkley-Black ou Carbono Orgânico do solo, descrito em Mendonça e Matos (2005), utilizado para análise de amostras de solos e sedimentos; e (ii) o método de análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012 – *Method 5220D. Closed Reflux, Colorimetric Method*), para análise de água, esgotos domésticos e industriais e lodos. Esses dois métodos são baseados na oxidação por via úmida do carbono presente na amostra com um oxidante forte, o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Cr VI), em meio ácido e sob aquecimento. A reação de oxidação considerada é a apresentada na Equação 8.



Primeiro, assume-se que todo o carbono está no estado de oxidação zero e que se trata de carbono da estrutura de compostos orgânicos e, ainda, que esta seria a única fonte de consumo de dicromato. A quantificação é feita de forma indireta, sendo que o que diferencia os dois métodos é justamente a forma de quantificação. No método Walkley-Black quantifica-se o cromato ( $\text{Cr}^{6+}$ ) remanescente, por titulação com uma solução de ferro reduzido ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), quando este é colocado em excesso; o resultado é dado em termos do carbono oxidado. Na análise de DQO, a quantificação é feita por meio da determinação colorimétrica do  $\text{Cr}^{3+}$  formado – faixa de alta concentração, acima de 90 mg/L – ou do íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) remanescente – faixa de baixa concentração, abaixo de 90 mg/L –, em espectrofotômetro de luz visível; a quantidade do oxidante consumido é expressa em termos do oxigênio equivalente (APHA, 2012).

Cabe esclarecer que estas análises, efetivamente, expressam a quantidade de matéria orgânica consumida, não constituindo, porém, determinação quantitativa direta da matéria orgânica presente. No entanto, como o objetivo é apenas comparar, sob as mesmas condições o tratamento, isto não constitui problema. Cumpre ainda esclarecer que nos primeiros estudos com os dois lodos de alumínio foi realizada a análise de carbono orgânico. Nestes casos, as estimativas de concentração de matéria orgânica a partir do valor de carbono orgânico foram feitas multiplicando-se este indicador pelo fator de conversão de 1,742, o mesmo utilizado na determinação de matéria orgânica do solo (CARMO; SILVA, 2012). Já para a amostra de lodo

de ferro, como não foi possível detectar carbono orgânico no sobrenadante das extrações (abaixo do limite de detecção do método), utilizou-se análise de DQO para faixa de baixas concentrações (abaixo de 90 mg/L).

#### **3.4.7.1. Análise de Carbono Orgânico (CO)**

Como mencionado, esta análise foi realizada conforme metodologia descrita em Mendonça e Matos (2005).

Para as amostras líquidas (lodo utilizado nos ensaios em bancada e coagulante recuperado) adicionou-se um volume conhecido de amostra (entre 1 mL e 10 mL) nos tubos de digestão. Quando todo o íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) não é consumido, o excesso é quantificado por titulometria. O consumo do íon dicromato é observado com base na coloração da solução: coloração amarela (devido à presença do íon dicromato) indica que a análise ocorre dentro do esperado (com excesso de íon dicromato), já coloração verde intenso indica que houve consumo de todo o dicromato, indicando “estouro” da amostra. Neste caso, nova análise era realizada, agora com volume menor de amostra.

O mesmo vale para a quantificação do teor de carbono orgânico nas amostras sólidas de lodo. A amostra do lodo seco era pesada (0,1 a 0,05 g) e, na sequência, em capela de digestão, adicionava-se 5 mL da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,066 \text{ mol.L}^{-1}$  e 8 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado às amostras nos tubos de digestão.

O conteúdo dos tubos era homogeneizado e estes eram então levados ao bloco digestor, mantido à temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde ficavam por 30 minutos (um dos brancos não foi aquecido). Em seguida, deixou-se esfriar por, aproximadamente, 15 minutos. O conteúdo dos tubos era transferido para Enlemeyer de 250 mL até volume aproximado de 150 mL; o volume era completado com água destilada para titulação com solução de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , previamente padronizada. Antes da titulação adicionava-se 3 gotas da solução indicadora Ferroin ao conteúdo dos Enlemeyers. O ponto de viragem da titulação é nítido, passando de verde para vermelho escuro.

Esta análise foi realizada em duplicata. Foram preparadas, também, amostras referência, ou brancos, apenas com os reagentes da análise (dicromato e o ácido), sem adição de amostra.

As concentrações de carbono orgânico foram calculadas conforme as Equações 9 e 10 ou 11.

$$A = \left[ \frac{(Vba - Vam)(Vbn - Vba)}{Vbn} \right] + (Vba - Vam) \quad (9)$$

Onde:

$Vba$  = volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento, ml;

$Vbn$  = volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento, ml;

$Vam$  = volume gasto na titulação da amostra, ml.

$$CO(mg/L) = \frac{A \times (molaridadesulf.ferroso) \times 3 \times 1000}{vol.amostra, mL} \quad (10)$$

Onde:

$CO$  = concentração de carbono orgânico na amostra de sobrenadante (coagulante recuperado), em mg/L de lodo úmido;

$A$  = fator de correção da titulação da amostra e dos brancos calculado, conforme Equação 9;

$3$  = resultado da relação entre o número de mols de  $Cr_2O_7^{2-}$  que reage com  $Fe^{2+}$  (1/6), multiplicado pelo número de mols de  $Cr_2O_7^{2-}$  que reage com o  $C^0$  (3/2), multiplicado pela massa atômica do carbono (12).

$1000$  = fator de conversão de unidades.

$$CO(\%) = \frac{A \times (molaridadesulf.ferroso) \times 3}{amostra, g \times 10} \quad (11)$$

Onde:

$CO$  = concentração de carbono orgânico na amostra de lodo (coagulante recuperado), em % ou g/100 g de lodo seco;

$A$  = fator de correção da titulação da amostra e dos brancos calculado, conforme Equação 9;

$3$  = resultado da relação entre o número de mols de  $Cr_2O_7^{2-}$  que reage com  $Fe^{2+}$  (1/6), multiplicado pelo número de mols de  $Cr_2O_7^{2-}$  que reage com o  $C^0$  (3/2), multiplicado pela massa atômica do carbono (12).

$10$  = fator de conversão de unidades.



### 3.4.7.2. Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Esta análise seguiu a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012 – *Method 5220D Closed Reflux, Colorimetric Method*).

Com auxílio de uma pipeta, transferia-se 2,5 mL da amostra para o tubo de ensaio. Adicionava-se 1,5 mL da solução digestora da faixa de baixa concentração (pois eram esperadas concentrações abaixo de 90 mg.L<sup>-1</sup> nas amostras analisadas) e, cuidadosamente, mais 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico / sulfato de prata (para preparação das soluções ver APHA, 2012 – *Method 5220D. Closed Reflux, Colorimetric Method*). Tampava-se o tubo para homogeneização. Os tubos eram levados ao termoreator mantido à 150 ± 2 °C por duas horas. Após a digestão no termoreator, aguardava-se esfriar até temperatura ambiente e procedia-se à homogeneização das amostras nos tubos, e no caso da presença de sedimentos, aguardava-se a sedimentação antes da leitura. A leitura era feita em espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR 2800, a 420nm (faixa para baixas concentrações) e comparada com a curva de calibração previamente preparada. O espectrofotômetro era zerado com água destilada.

### 3.4.8. Análise de teor de sólidos

Utilizou-se a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012 – *Method 2540G. Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid Samples*).

Pesa-se determinada massa da amostra de interesse ou adiciona-se determinado volume de amostra em cadinho de porcelana, com peso conhecido. Esta massa ou volume de amostra deve fornecer resíduo seco representativo – para análise de amostras semi-sólidas e sólidas indica-se 20 a 50 g de amostra (APHA, 2012). Primeiramente, a amostra é colocada em banho-maria para evaporar uma parcela de água da amostra. Após evaporação da água, o conjunto é levado para secar em estufa à 105 °C até peso constante (diferença de peso entre pesagens sucessivas < 4% ou 50 mg). Para amostras semi-sólidas e sólidas a etapa em banho-maria é desnecessária.

Para a análise das amostras de lodo com baixo teor de sólidos, abaixo de 1% (amostras líquidas), foi adotado volume de 10 mL; para amostras de lodo semi-sólido ou sólido foi adotada massa inicial de 20 g. O tempo de secagem em estufa variou também com a consistência da amostra (e assim a faixa de teor de sólidos). Conforme APHA (2012), para amostras líquidas a

secagem em estufa à 105 °C ocorreu após 2 horas; para amostras semi-sólidas o tempo foi de 6 horas e para amostras sólidas a secagem foi feita *overnight*. O teor de sólidos da amostra foi então calculado, conforme Equação 12 ou 13 para amostras líquidas ou semi-sólidas e sólidas, respectivamente.

$$TS(\%, g / 100mL) = \frac{P_s - P_c}{v_a} \times 100 \quad (12)$$

$$TS(\%, g / 100 g) = \frac{P_s - P_c}{m_a} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

$TS$  = teor de sólidos, em %;

$p_s$  = peso da amostra e cadinho secos a 105°C, em g;

$p_c$  = peso do cadinho, em g;

$v_a$  = volume de amostra, em mL;

$m_a$  = massa de amostra, em g.

#### 3.4.9. Análise de resistência específica à filtração

A resistência específica do lodo, ou teste do funil de Buchner, foi determinada com base no teste do Tempo de Filtração descrito no método 2710H APHA (2012), seguindo metodologia descrita por Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011). O objetivo do teste é avaliar a passagem do líquido através de uma massa sólida, no caso, a água presente no lodo através da “torta” de sólidos do lodo. Quanto maior o valor da resistência específica, mais difícil será a retirada de água do lodo. O aparato utilizado nos testes é apresentado na Figura 33.

**Figura 33** – Aparato para teste de resistência específica dos lodos



Fonte: acervo da autora.

O teste foi realizado utilizando 25 mL de amostra de lodo de PAC condicionado (na unidade piloto) e não condicionado (*in natura*), conforme o seguinte procedimento:

1. Papel de filtro Whatman 42 é recortado em forma de círculo com diâmetro igual ao diâmetro interno do funil de Buchner, lavado com água destilada e colocado em estufa, dentro de cadinho de porcelana, à 100°C por 2 h. Após secagem, o filtro é pesado e colocado no interior do funil.
2. Para fixar o papel ao fundo do funil, é utilizado um pouco de água destilada e liga-se o vácuo (também para retirar a água adicionada). Após passagem de toda água, desliga-se o vácuo e a água é descartada.
3. Coloca-se a amostra de lodo (25 mL) no funil, aplica-se vácuo (380 mm Hg) e registra-se o volume de filtrado ao longo do tempo – intervalo entre valores registrados, aproximadamente, de 5 em 5 mL – até o término da filtração.
4. Por fim, para cálculo dos sólidos por unidade de volume da amostra (descontando a massa do filtro), o filtro de papel com os sólidos que ficaram retidos após filtração é retirado cuidadosamente do funil e levado para secagem em estufa à 105°C por 2 h).

A Equação 14 foi utilizada para cálculo da resistência específica. O valor de “*b*” desta equação é calculado a partir da curva construída plotando-se valores de quociente do tempo de filtração e velocidade de filtração (*t/v*) e de velocidade de filtração (*v*), conforme Figura 34. Os valores obtidos nas fases inicial e final do ensaio são descartados, conforme está representado esquematicamente na figura.

$$r = \frac{2 \times b \times P \times A^2}{\mu \times C} \quad (14)$$

Onde:

*r*: resistência específica (cm.g<sup>-1</sup>);

*P*: pressão de filtração (g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>);

*A*: área filtrante (cm<sup>2</sup>);

*μ*: viscosidade do filtrado (g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>);

*C*: massa de sólidos por unidade de volume filtrado (g.cm<sup>-3</sup>);

*b*: coeficiente (s/cm<sup>6</sup>), dado pela Equação 15.

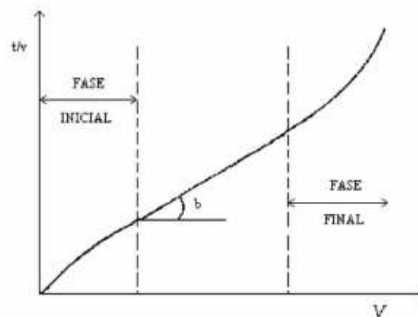
$$b = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\left( \frac{t_2}{v_2} \right) - \left( \frac{t_1}{v_1} \right)}{v_2 - v_1} \quad (15)$$

Onde:

$v$ : velocidade (cm/s);

$t$ : tempo (s);

**Figura 34** – Gráfico típico do ensaio de filtração



Fonte: Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011).

#### 3.4.10. Caracterização dos lodos como matéria-prima cerâmica

As análises de caracterização dos lodos como matéria-prima cerâmica foram realizadas conforme recomendado por SANTOS (1975) para caracterização de argilas para uso cerâmico. Essas análises foram realizadas em amostras do lodo de PAC e de lodo de sulfato de alumínio antes e após condicionamento químico (tratamento) e do lodo de cloreto férrico sem nenhum tratamento. As amostras foram secas em estufa à  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  e enviadas ao Laboratório de Ensaaios em Revestimentos, Núcleo de Tecnologia Cerâmica, da Escola SENAI Mario Amato. As análises realizadas foram as seguintes:

- análise de composição química por fluorescência de raios-X (NBR ISO 12677:2014), que fornece os componentes principais e de interesse para cerâmica, em porcentagem de óxidos;
- análise de composição mineralógica por difração de raios-X, para determinação das fases minerais presentes na amostra e porcentagens relativas;
- análise dilatométrica e análise térmica diferencial (ATD) até  $1000^{\circ}\text{C}$ , para avaliar o comportamento do material durante sinterização.

Além dessas análises, foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partículas dos lodos por espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS) em equipamento *Zetasizer* Nano ZS90 da Malvern Panalytical. Esta análise foi feita no Laboratório de Controle e Qualidade da Água (LCQA) da UFV. Segundo o manual do fabricante, essa técnica é ideal para medida de tamanho na faixa de coloides, sem necessidade de se manter agitação da amostra, e consiste na determinação da velocidade do movimento Browniano das partículas, por espalhamento do laser que incide sobre a amostra, sendo que partículas menores tem velocidade de difusão maior. A faixa de leitura para este equipamento é de 0,3 nm a 10 µm. Amostras líquidas dos lodos (tratados e não tratados) foram diluídas 50 vezes, em balão volumétrico, antes da leitura no equipamento. Foram gerados, com o *Zetasizer Software* da Malvern Instruments®, gráficos de distribuições granulométricas dos lodos em termos do volume porcentual (ou fração) de partículas com um dado diâmetro equivalente.

### **3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.5.1. Ensaios em bancada para o condicionamento químico de lodo de ETA**

##### ***3.5.1.1. Características dos lodos***

A Tabela 6 apresenta as características das amostras de lodos coletadas para os ensaios de condicionamento químico em bancada. Os resultados das determinações dos metais presentes nos lodos encontram-se no Apêndice A.

Como os lodos foram coletados antes de qualquer processo de concentração de sólidos, apresentaram teor de sólidos baixo e, coincidentemente, para os lodos de PAC e ferro os teores foram os mesmos (0,4%). No entanto, como o tempo de acúmulo dos sólidos nos decantadores foi diferente, a geração de lodo nas duas ETAs pode ser considerada bastante distinta, como será visto na sequência.

Apesar da limpeza mecanizada do decantador da ETA Rio das Velhas, resultando em tempo de residência do lodo no decantador de apenas 2 h, a elevada vazão de água tratada, a qualidade da água bruta, a dosagem de cal na coagulação e o coagulante cloreto férrico – responsável por maior geração de sólidos dentre os principais coagulantes empregados no tratamento da água (RICHTER, 2001) –, são fatores que contribuem para elevada produção de sólidos neste caso.

Na ETA I SAAE, apesar do tempo de residência do lodo no decantador de 90 dias, a qualidade da água bruta (baixa turbidez), a coagulação com o PAC e uma diluição no momento da coleta são explicações possíveis para o baixo teor de sólidos deste lodo. O teor de sólidos do lodo de sulfato de alumínio (1,3%), foi mais alto dos três; porém, considerando o elevado período de acúmulo do lodo no decantador da ETA UFV (no momento da coleta – 180 dias), ainda é relativamente baixo; isso pode ser atribuído, como foi para o lodo de PAC, à qualidade da água bruta, e ao coagulante, que interfere no (baixo) adensamento.

**Tabela 6** – Características dos lodos utilizados nos ensaios em bancada

| Variáveis                                          | Lodos                       |             |                         |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|-------------|-------------------------|
|                                                    | Lodo de sulfato de alumínio | Lodo de PAC | Lodo de cloreto férrico |
| <b>pH</b>                                          | 7,0                         | 6,9         | 8,5                     |
| <b>Teor de sólidos (%)<sup>1</sup></b>             | 1,3                         | 0,4         | 0,4                     |
| <b>Teor de matéria orgânica (%)<sup>2, 3</sup></b> | 14,1                        | 16,2        | 6,9                     |
| <b>Teor de alumínio (%)<sup>2</sup></b>            | 9,8                         | 9,7         | 3,1                     |
| <b>Teor de ferro (%)<sup>2</sup></b>               | 9,2                         | 8,3         | 29,7                    |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Porcentagem massa / volume, ou g / 100 mL. (2) Porcentagem massa / massa sólidos secos, ou g / 100 g. (3) 1,724CO (carbono orgânico).

Outro dado que chama a atenção na Tabela 6 é o pH alcalino do lodo de cloreto férrico, diferentemente do pH neutro do lodo de PAC e de sulfato de alumínio, que, segundo RICHTER (2001) é o valor normalmente observado para lodos provenientes de coagulação com sais de alumínio. O pH elevado desse lodo pode ser atribuído à dosagem de cal para a coagulação da água na ETA Rio das Velhas – correção da alcalinidade da água para que ocorram as reações para a coagulação com Fe. De toda forma, este valor está dentro da faixa de valores de pH esperados para lodos gerados na coagulação com sais de ferro (RICHTER, 2001) e é próximo ao do lodo da ETA Rio Manso, também da COPASA, localizada em Brumadinho, região metropolitana de Belo Horizonte, e que também utiliza cloreto férrico como coagulante e cal para ajuste de alcalinidade da água (DEMATTOS et al. 2001).

Como esperado, os teores de alumínio foram mais elevados nos lodos gerados no tratamento da água com PAC ou sulfato de alumínio (dois coagulantes de alumínio) e a concentração de ferro foi bem superior no lodo gerado no tratamento com cloreto férrico. Estes metais são provenientes do coagulante químico utilizado no tratamento da água e dos sólidos

presentes na água bruta, ou seja, do solo do manancial de captação de água para tratamento. No caso da ETA Rio das Velhas, além do coagulante ser um sal de ferro, o solo do manancial de captação, dentro da formação “Quadrilátero Ferrífero”, é um solo bastante rico em ferro (SHINZATO; CARVALHO FILHO, 2008).

Quanto ao teor de matéria orgânica, foi maior nos lodos onde a captação de água é feita com barramento do curso d'água, caso do lodo de sulfato de alumínio e de PAC; o que pode ser explicado pelo regime lântico de escoamento, que favorece desenvolvimento de plâncton e macrófitas e o acúmulo de restos vegetais. A falta de proteção deste manancial e as características de uso e ocupação do solo na bacia também favorecem a presença de matéria orgânica na água e, conseqüentemente, no lodo (bacia pequena, com pressão de ocupação urbana e presença de atividades agropecuárias).

Comparar o teor de matéria orgânica e de metais entre lodos de ETA é um exercício difícil, pois os métodos de determinação nem sempre são os mesmos ou não são indicados nas respectivas publicações. O método mais utilizado para estimativa de matéria orgânica é calcinação da amostra a 550°C. Entretanto, devido à interferência de outras perdas durante a calcinação, principalmente de água química de hidróxidos, esse método pode superestimar o teor de matéria orgânica da amostra e, assim, optou-se por não utilizá-lo. Quanto à determinação de metais, geralmente é feita por espectrometria de absorção atômica, o que difere é o método de extração dos metais da amostra – em geral, são utilizadas extrações ácidas, com diferentes ácidos, doses e procedimento de extração (tempo de reação e temperaturas de extração).

Comparando com teores de matéria orgânica (MO) registrados em outros trabalhos que utilizaram o mesmo método, nota-se grande variabilidade dos resultados, o que pode estar associado à qualidade da água captada para tratamento ou, seja, ao grau de contaminação/proteção do manancial onde é feita a captação. Oliveira, Machado e Holanda (2004), encontraram teor de apenas 0,95% de MO no lodo investigado. Já em Gonçalves et al. (2017) os teores de MO no lodo foi bem maior: 31%.

Segundo Richter (2001) o teor de MO de lodos de ETA está compreendido entre 12 e 25%. Os teores de matéria orgânica dos lodos de alumínio estão dentro da faixa indicada; já o do lodo de cloreto férrico está abaixo. Sendo este constituinte indesejável na cerâmica, quanto menor a concentração no lodo melhor.

O método que foi utilizado na extração dos metais dos lodos (EPA 3050 B) é um método de extração parcial – segundo texto do método, determinam-se apenas elementos “ambientalmente disponíveis”, fora das estruturas cristalinas de aluminossilicatos. No caso do

alumínio ou ferro, entende-se que houve extração (e, portanto, quantificação) apenas do proveniente do coagulante químico aplicado no tratamento da água, presente no lodo, majoritariamente, na forma de hidróxido; eventualmente, algum óxido de alumínio ou ferro mal cristalizado proveniente do solo do manancial de abastecimento pode também ter sido quantificado.

Wang e Yang (1975) encontrou 15,6% de alumínio e 5,75% de ferro no lodo utilizando extração com 500 ml de NaOH 1 N para 5 g de lodo úmido. Boaventura et al. (2000) obtiveram teor de 12,6% de alumínio e 2,07% de ferro, utilizando digestão ácida da amostra – 2,5 g amostra + 12 ml HCl concentrado + 4 ml HNO<sub>3</sub> concentrado, a 140 °C por 120 min. Demattos et al. (2001) determinaram teor de 0,68% a 0,88% de ferro, sem referência ao método de extração. Nair e Ahamed (2014) obtiveram teor de 11,24% de alumínio e 4,83% de ferro em lodo gerado com coagulante PAC e 12,84% de alumínio e 9,56% de ferro em outro lodo, gerado com sulfato de alumínio. No estudo de Nair e Ahamed (2014) o método de extração foi o mesmo utilizado no presente trabalho – método EPA 3050B – o que possibilita a comparação dos resultados. Os valores de Al e Fe nos lodos estudados por Nair e Ahamed (2014) ficaram relativamente próximos aos dos lodos aqui estudados; as diferenças podem ser associadas à qualidade da água tratada naquela estação e ao tipo (constituição) do solo do manancial onde é feita coleta de água para tratamento na estação.

Quanto à presença de metais pesados nos lodos, conforme tabela apresentada no Apêndice A (item A.1.2), chama atenção a concentração de As (0,18 mg.L<sup>-1</sup>) e Pb (0,17 mg.L<sup>-1</sup>) no lodo de cloreto férrico, provavelmente associado a atividades de mineração que ocorrem na região. Também chamam atenção as concentrações de cromo (Cr) – 0,18 mg.L<sup>-1</sup> no lodo de PAC, 0,67 mg.L<sup>-1</sup> no lodo de sulfato de alumínio e 1,20 mg.L<sup>-1</sup> no lodo de cloreto férrico –, de cobre (Cu) – 0,21 mg.L<sup>-1</sup> no lodo de PAC, 0,35 mg.L<sup>-1</sup> no lodo de sulfato de alumínio e 0,07 mg.L<sup>-1</sup> no lodo de cloreto férrico –, vanádio (V) – 0,89 mg.L<sup>-1</sup>, 1,14 mg.L<sup>-1</sup> e 0,47 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente – e de zinco (Zn) – 0,81 mg.L<sup>-1</sup>, 1,0 mg.L<sup>-1</sup> e 6,22 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Entretanto, a presença desses metais nos lodos pode ser considerada baixa, por exemplo, abaixo do permitido para o uso agrícola de lodos de esgoto – ou seja, abaixo de 41 mg/kg de As, 300 mg/kg de Pb, 1500 mg/kg de Cu, 1000 mg/kg de Cr e 2800 mg/kg de Zn (BRASIL, 2006). Quanto à classificação ambiental, conforme norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004), as concentrações dos metais também ficaram abaixo do limite máximo permitido no lixiviado do resíduo (As: 1,0 mg.L<sup>-1</sup>; Pb: 1,0 mg.L<sup>-1</sup>; Cr: 5,0 mg.L<sup>-1</sup>), o que leva a classificar os lodos como resíduos sólidos não perigosos, ou classe II.



Em trabalho desenvolvido por Medeiros (2010) o lodo de ETA estudado foi classificado como Classe II A (não inerte), pois os valores de ferro, cromo, cádmio, manganês e chumbo estavam acima do limite máximo permitido no extrato solubilizado. Hoppen et al. (2006) realizaram análise ambiental em matriz de concreto com incorporação de lodo de ETA e encontraram apenas o alumínio como metal importante na lixiviação.

Por sua vez, Pozzobon et al. (2010a) realizaram ensaio de lixiviação em peças de cerâmica artística (não esmaltadas) contendo lodo de ETA e desaconselharam o uso do lodo na produção de cerâmica utilitária. De fato os valores de metais obtidos no extrato lixiviado de cerâmica com 12% e 15% do lodo da ETA Tamanduá (Foz do Iguaçu-PR) foram altos – 0,9 e 1,2 mg As.L<sup>-1</sup>; 2,5 e 3,4 mg Ba.L<sup>-1</sup>; 0,01 mg Cd.L<sup>-1</sup>; 0,31 e 0,34 mg Pb.L<sup>-1</sup>; 0,02 mg Cr.L<sup>-1</sup>; 0,15 mg Se.L<sup>-1</sup> – porém, conforme já ponderado no item 1.3.2.1, o método de extração utilizado (NBR 10005:2004) para esta avaliação foi muito rigoroso, completamente fora da realidade do uso dos utensílios. Mesmo o ensaio para avaliar extração de chumbo e cádmio de superfícies cerâmicas esmaltadas – ASTM C738-94 (2016), feito com solução de ácido acético 4% a temperatura ambiente, é considerado um método de extração severo, que não corresponde à realidade de uso, ou seja, conservador. A solubilização em água, conforme a norma NBR10006:2005, seria a medida mais acertada.

Além disso, acrescenta-se a possibilidade de imobilização de elementos ambientalmente tóxicos na matriz cerâmica, principalmente aquelas vitrificadas ou esmaltadas (WANG et al. 1998; BASEGIO, 2004; FELISBERTO et al. 2016) – caso das cerâmicas artísticas utilitárias e de alta temperatura, que quase sempre são esmaltadas para não absorver água durante o uso.

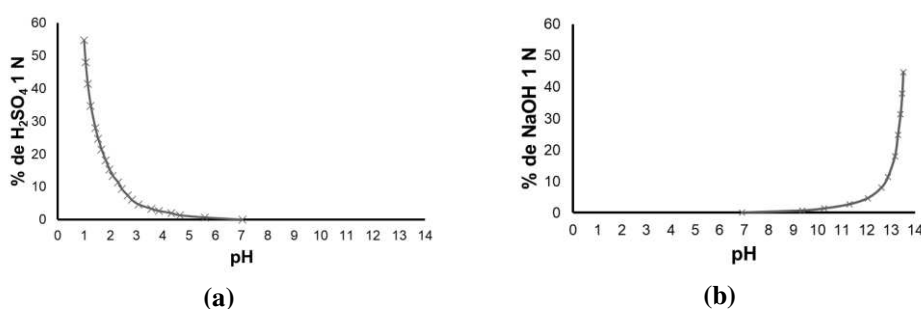
Para complementar a classificação ambiental (não inerte ou inerte) dos lodos estudados aqui, deveria ter sido feito ensaio de solubilização conforme norma NBR10006:2004, para avaliar a solubilização dos metais em água e comparar com os máximos permitidos na norma NBR10004:2004 – 0,01 mg As.L<sup>-1</sup>; 2,0 mg Cu.L<sup>-1</sup>; 0,05 mg Cr.L<sup>-1</sup>; 5,0 mg Zn.L<sup>-1</sup>; 0,1 mg Mn.L<sup>-1</sup>; 0,3 mg Fe.L<sup>-1</sup>; 0,2 mg Al.L<sup>-1</sup>. Neste caso, as concentrações de alumínio, ferro e manganês no extrato solubilizado dos lodos, muito provavelmente, excederiam os máximos permitidos, devido às altas concentrações destes metais nos lodos. O que levaria a classificá-los como classe II A (não perigosos e não inertes), o que geralmente ocorre com lodos de ETA (HOPPEN et al. 2006; MEDEIROS, 2010). Entretanto, a classificação da cerâmica com incorporação de lodo de ETA provavelmente seria diferente, pois acredita-se que o alumínio, ferro e manganês ficariam imobilizados na matriz cerâmica após queima, enquanto os demais metais, se não forem imobilizados também, ficariam abaixo do limite máximo permitido, dada à incorporação

limitada de lodo na cerâmica e as baixas concentrações dos metais nos lodos. Portanto, acredita-se que a adição de lodo de ETA em cerâmica utilitária não constituirá problema ambiental ou toxicológico.

### 3.5.1.2. Ajuste de pH

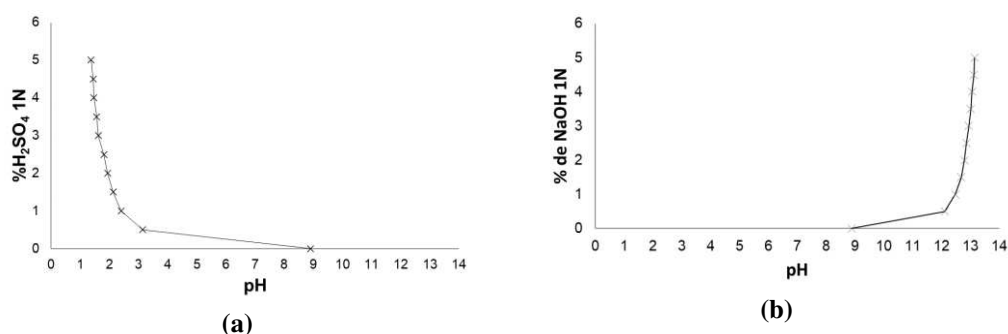
Nas Figuras 35 e 36 são apresentadas as curvas de dose (da solução de ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N e base  $\text{NaOH}$  1 N) e os valores resultantes de pH dos lodos de PAC e de cloreto férrico, respectivamente. Como o lodo de sulfato de alumínio tem origem semelhante à do lodo de PAC, foram adotadas as mesmas doses estimadas para ajuste de pH do lodo de PAC, como pode ser visto na Tabela 11 no item seguinte (item 3.5.3).

**Figura 35** – Dosagem de ácido (a) e base (b) para ajuste de pH do lodo de PAC



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 36** – Dosagem de ácido (a) e base (b) para ajuste do pH do lodo de cloreto férrico



Fonte: elaborado pela autora.

Como esperado, as doses de ácido e base para atingir valores de pH extremos (de interesse na recuperação de coagulantes) foram elevadas, visto que pH é medido em escala logarítmica. Porém, as doses para atingir esses valores extremos no lodo de cloreto férrico

foram bem menores (uma ordem de grandeza) que as observadas com o lodo de PAC, o que demonstra maior facilidade de alterar o pH desse lodo, ou menor poder tampão, provavelmente devido à baixa alcalinidade natural da água bruta.

### ***3.5.1.3.Efeito do pH***

Como mencionado na seção Material e Métodos (item 3.4.3), nesta primeira etapa o teor de sólidos inicial dos lodos foi mantido num mesmo valor em todos os ensaios e foi o mesmo para os três lodos, para não interferir nos resultados e para permitir a comparação dos resultados entre lodos. Adotou-se o teor de sólidos de 0,4% por ser este o valor encontrado nas amostras coletadas do lodo de PAC e do lodo de cloreto férrico (vide Tabela 6) e devido ao fato de alguns autores relatarem porcentagem de recuperação maiores para baixas concentrações de sólidos – abaixo de 0,5% (NAIR; AHAMMED, 2014; BOAVENTURA et al. 2000). Com isso, apenas o teor de sólidos do lodo de sulfato de alumínio teve que ser ajustado por meio de diluição, utilizando água do decantador da ETA UFV.

Na Tabela 7 apresenta-se os valores de dose e de pH (planejados e medidos após o tempo de reação), seguindo a ordem dos ensaios. As doses de ácido ou base utilizadas para ajuste de pH dos lodos de sulfato de alumínio e PAC (as mesmas) foram as obtidas dos ensaios para ajuste de pH do lodo de PAC (item 3.5.2), apostando que obter-se-iam valores de pH semelhantes. Isso de fato aconteceu – os valores de pH final foram bastante semelhantes entre si e também próximos ao planejado – na maioria dos casos, exceto para valores não tão baixos na faixa ácida – pH 3 e 4 – e no penúltimo ensaio com o lodo de PAC – o pH planejado era 10 e devido à dosagem de ácido ao invés da base foi para 3,9. O que acreditou-se, de antemão, não ser um problema, já que o interesse eram os valores de pH extremos.

Em geral, as doses da solução de ácido aplicadas foram, em média, duas vezes maiores que as da base, variando entre 2 e 55%, enquanto que as doses da base ficaram na faixa de 0,5 a 20%. A demanda de base e ácido para ajuste de pH do lodo de cloreto férrico foi diferente dos outros dois lodos, como visto no item 3.5.2. As demandas de produto químico foram mais baixas para esse lodo (0,5 a 40%) e os valores de pH medidos e planejados foram diferentes em alguns casos, devido à alteração do pH do lodo com o tempo de armazenamento – ao entrar em contato com o gás carbônico do ar ( $\text{CO}_2$ ) forma-se ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que provavelmente consumiu a alcalinidade do lodo (na forma de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e reduziu o pH. Isso ficou claro no segundo ensaio, em que o pH planejado era 9, próximo ao pH inicial do lodo, por isso não foi feita dosagem de base, porém o pH registrado foi bem menor (próximo de 7). Assim, para os

valores extremos de pH procurou-se corrigir isso e, como pode ser observado na tabela, os valores medidos ficaram bem próximos dos planejados.

**Tabela 7** – Dados dos ensaios em bancada: valores de dose do ácido ou da base e de pH (planejados e medidos) para os três lodos

| pH <sup>(1)</sup> | Lodo de sulfato de alumínio              |                        | Lodo de PAC                              |                        | Lodo de cloreto férrico                  |                        |
|-------------------|------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|------------------------|
|                   | Dose do ácido ou base (%) <sup>(2)</sup> | pH real <sup>(3)</sup> | Dose do ácido ou base (%) <sup>(2)</sup> | pH real <sup>(3)</sup> | Dose do ácido ou base (%) <sup>(2)</sup> | pH real <sup>(3)</sup> |
| 2                 | 16                                       | 1,35                   | 16                                       | 1,32                   | 10                                       | 1,55                   |
| 9                 | 0,7                                      | 10,95                  | 0,7                                      | 10,49                  | 0                                        | 6,92                   |
| 1                 | 55                                       | 0,91                   | 55                                       | 1,03                   | 40                                       | 0,86                   |
| 3                 | 6                                        | 1,96                   | 6                                        | 1,91                   | 1,5                                      | 4,98                   |
| 11,5              | 5                                        | 12,48                  | 5                                        | 12,69                  | 0,6                                      | 11,31                  |
| 1,5               | 25                                       | 1,17                   | 23,5                                     | 1,06                   | 20                                       | 1,18                   |
| 4                 | 2,7                                      | 2,77                   | 2,7                                      | 2,69                   | 0,5                                      | 6,89                   |
| 11                | 3                                        | 12,39                  | 3                                        | 12,61                  | 0,4                                      | 10,95                  |
| 12                | 8                                        | 12,88                  | 8                                        | 13,07                  | 1                                        | 11,89                  |
| 2,5               | 9,5                                      | 1,68                   | 9,5                                      | 1,71                   | 2,5                                      | 2,51                   |
| 8                 | 0,5                                      | 10,59                  | 0,5                                      | 10,25                  | -                                        | -                      |
| 10                | 1,4                                      | 11,63                  | 1,4                                      | 3,9 <sup>(4)</sup>     | 0,3                                      | 10,56                  |
| 13                | 20                                       | 13,37                  | -                                        | -                      | 10                                       | 13,06                  |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) pH planejado. (2) Em volume (mL / 100 mL de lodo). (3) pH medido após tempo de reação (20 minutos). (4) Neste ensaio foi feita, de forma equivocada, dosagem da solução de ácido.

O tempo necessário para a completa sedimentação dos sólidos dos lodos (verificado visualmente) após tratamento ácido foi de 2 horas, bem menor que o requerido para o tratamento alcalino, 24 h, no mínimo.

Na Figura 38 apresenta-se uma foto dos ensaios com o lodo de sulfato de alumínio após o tempo de sedimentação, muito semelhante ao aspecto final do ensaio com lodo de PAC. Observa-se uma cor marrom escura, característica da presença de substâncias húmicas, principalmente nos sobrenadantes dos jarros onde foi aplicado o tratamento alcalino (3º, 4º e 6º jarros, da esquerda para a direita). A Figura 39 apresenta a mesma situação para o lodo de cloreto férrico. Neste caso, a coloração do sobrenadante, contendo o coagulante em solução, variou de incolor a amarelada e translúcida, indicando ausência de substâncias húmicas (matéria orgânica) em solução e de material em suspensão.

**Figura 37** – Aspecto final do conteúdo dos jarros dos ensaios de condicionamento químico do lodo de sulfato de alumínio



Fonte: acervo da autora

**Figura 38** – Aspecto final do conteúdo dos jarros dos ensaios de condicionamento químico do lodo de cloreto férrico



Fonte: acervo da autora

Houve aumento na concentração de sólidos dos lodos residuais – sedimento retirado dos jarros ao final dos ensaios. Por exemplo, o teor de sólidos dos lodos residuais dos ensaios com o lodo de sulfato de alumínio a pH 13 e pH 1 foram, respectivamente: 3,8 e 4,5 %. Estes valores são dez vezes maiores que a concentração inicial de sólidos no lodo. Tal aumento na concentração dos sólidos com a remoção do hidróxido de alumínio do lodo já era esperado e foi um indicativo da eficiência do tratamento. Richter (2001) afirma que os lodos com menor proporção de hidróxido de alumínio são mais fáceis de adensar. Isso porque a remoção do hidróxido favorece a dispersão das partículas e a liberação de moléculas de água de coordenação. Assim, as partículas podem se depositar (sedimentar) em um arranjo mais compacto que o anterior, portanto, com maior teor de sólidos por volume.

A seguir será discutido, em detalhes, o efeito do pH sobre as variáveis resposta: remoção de alumínio e ferro e remoção de matéria orgânica, nesta ordem.

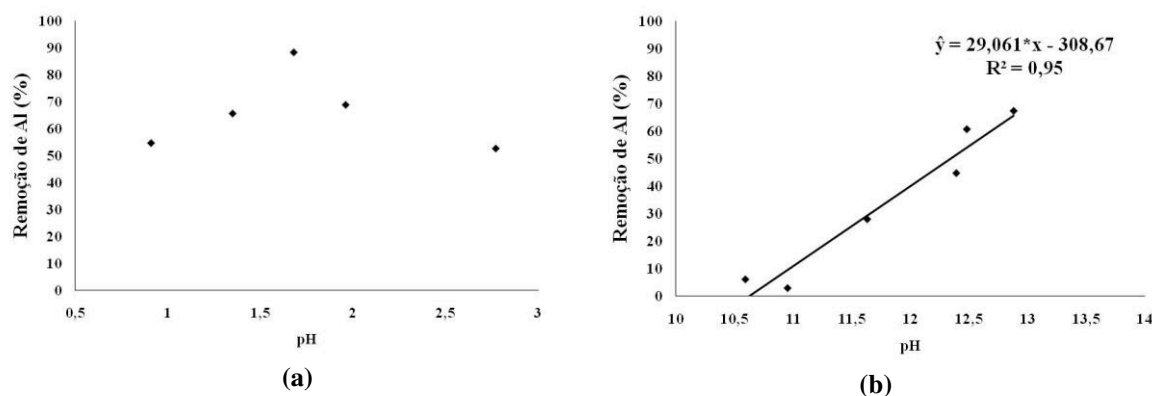
### 3.5.1.3.1. Efeito do pH sobre a remoção de alumínio e de ferro dos lodos

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os gráficos com o comportamento da remoção de alumínio / ferro acompanhados, quando possível, da reta e da equação de regressão ajustada e estatisticamente significativa ao nível de 5% de confiança.

O efeito do pH sobre a remoção de alumínio / ferro, com base na solubilidade destas espécies em água (Figura 19), tanto pela via ácida quanto pela alcalina, foi confirmado para o lodo de PAC em algumas faixas de pH (Figura 40 b e c), com  $\alpha$  de 0,05. No caso do lodo de sulfato de alumínio, o efeito do pH sobre a remoção de alumínio, para  $\alpha$  de 0,05, só foi verificado no tratamento alcalino. A Figura 40a e 40b indicam que a redução no intervalo estudado teve impacto sobre a inferência estatística. Em geral, os resultados comprovam o esperado, que há relação entre a recuperação de coagulantes dos lodos e o pH, o que no caso do tratamento ácido dependeu do intervalo avaliado.

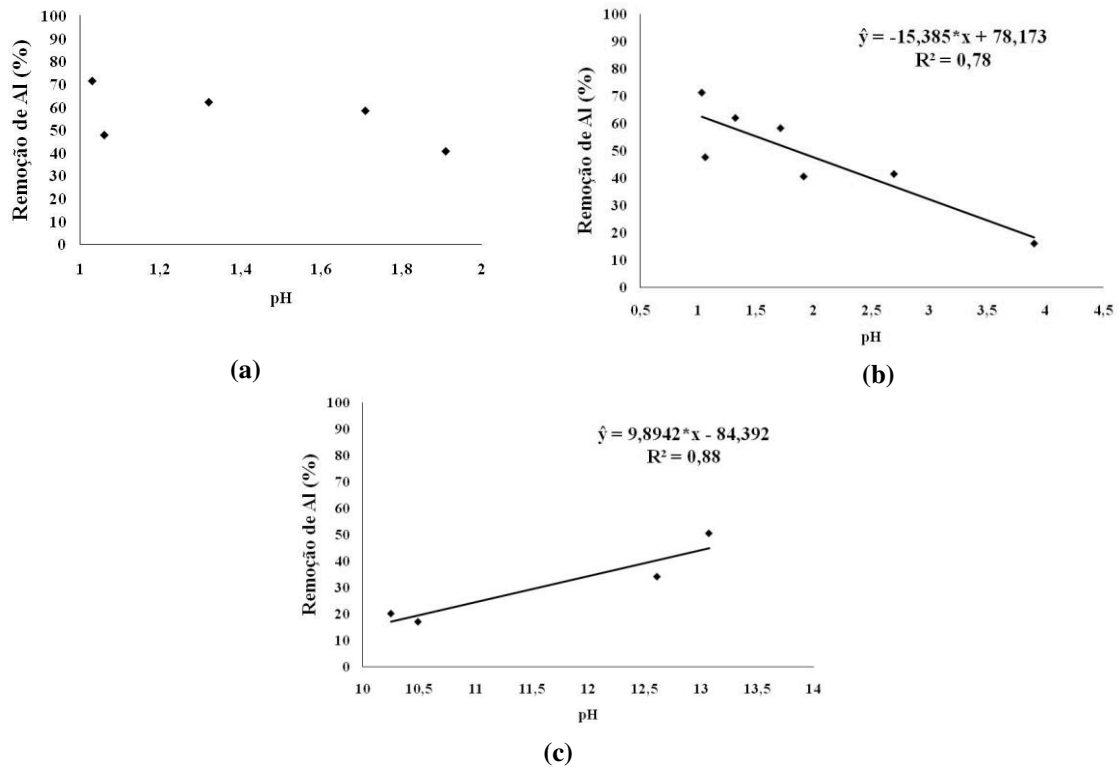
Portanto, apesar de aparentemente inconclusivos os resultados do tratamento ácido dos lodos de sulfato de alumínio e de cloreto férrico indicam não haver diferença significativa na remoção de alumínio / ferro quando o pH ficou abaixo de 2. Indica-se o tratamento ácido a pH 2, o que pode ser traduzido em doses relativamente baixas (vide Tabela 7), para os três lodos. No caso do tratamento alcalino, dentro dos intervalos estudados –  $10,59 < \text{pH} < 12,88$  para o lodo de sulfato de alumínio e  $10,25 < \text{pH} < 13,07$  para o lodo de PAC –, quanto maior o pH maior foi a remoção de alumínio, e, assim, o tratamento indicado foi pH 13 para os dois lodos. Não foi possível remover ferro com o tratamento alcalino.

**Figura 39** – Remoção de alumínio do lodo de sulfato de alumínio em função do pH: (a) tratamento ácido e (b) tratamento alcalino



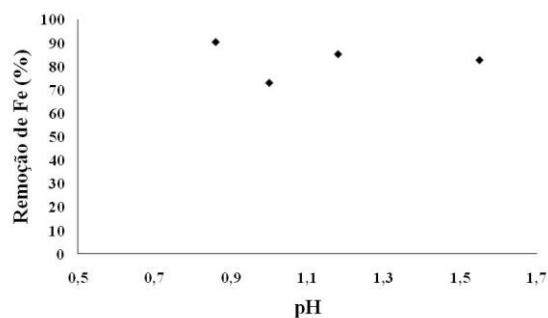
Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 40** – Remoção de alumínio do lodo de PAC em função do pH: (a) tratamento ácido no intervalo de  $1,03 < \text{pH} < 1,91$ ; (b) tratamento ácido no intervalo de  $1,03 < \text{pH} < 3,90$ ; e (c) tratamento alcalino



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 41** – Remoção de ferro do lodo de cloreto férrico em função do pH para o tratamento ácido



Fonte: elaborado pela autora.

O valor de pH indicado para a recuperação de alumínio e ferro dos lodos com o tratamento ácido é coincidente com o recomendado por outros autores (AWWA, 1991; GONÇALVES et al. 1999; NAIR; AHAMED, 2014). Já para tratamento alcalino o resultado

situa-se entre os valores recomendados por Masschlein et al. (1985) – pH entre 11,4 a 11,8 para NaOH – e Wang e Yang (1975) – acima de 13,5.

Como visto, a solubilização de ferro se deu apenas em pH ácido. O que já era esperado devido à baixa solubilidade do ferro em pH alcalino (conforme diagrama pC-pH apresentado na Figura 19b). Apenas uma das espécies solúveis aparece nos valores de pH praticados –  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  –, mas em baixíssimas concentrações (da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$  mol/L), não detectáveis. A julgar pela coloração dos sobrenadantes dos ensaios com o lodo de cloreto férrico, apresentados na Figura 38, a solubilização do ferro com o tratamento alcalino pareceu mesmo não ocorrer – se nota cor amarelada para tratamento ácido (jarros da extremidade), indicando a presença de ferro solúvel, e incolor para valores de pH alcalinos. A solubilização de ferro pela via alcalina a partir dos lodos de alumínio também foi muito baixa (vide Apêndice A, item A.2). Keeley et al. (2016) inclusive propõem a alcalinização como pré-tratamento para remover matéria orgânica antes do tratamento ácido para recuperar ferro coagulante do lodo de ETA, devido justamente à essa solubilidade diferencial do ferro e da matéria orgânica em meio alcalino.

Quanto às eficiências de remoção de alumínio, algumas observações devem ser feitas. Segundo Gonçalves (1999) lodos de estações que tratam água com baixa turbidez e alta concentração de matéria orgânica, com coagulação pelo sistema de varredura, respondem melhor ao tratamento – quanto menor a relação entre turbidez e dosagem de coagulante maior será a remoção de coagulantes. Este é o caso dos três lodos em questão, no que diz respeito à turbidez e mecanismo de coagulação favorecido (varredura).

Além disso, conforme colocado no item 3.3.2 e 3.5.1, o alumínio presente no lodo de ETA é proveniente de duas fontes: do coagulante químico adicionado no tratamento da água e dos sólidos presentes na água bruta. O alumínio proveniente dos sólidos da água bruta, provavelmente na estrutura de aluminossilicatos (argilas) ou na forma de óxido cristalino (gibbsita), não é passível de extração nas condições estudadas (tratamento ácido ou alcalino), mas apenas o alumínio proveniente do coagulante químico. No entanto, a extração com ácido nítrico e outros métodos de digestão ácida de amostras sólidas ou semi-sólidas, geralmente utilizadas nas determinações de metais presentes nos lodos, também podem solubilizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proveniente da água bruta, devido à elevada temperatura e doses de ácido praticadas nas extrações.

Assim, menos de 100% de remoção de coagulante com os tratamentos já era esperada, pois, além do mecanismo de coagulação favorecido (neutralização de cargas ou varredura), a



contribuição de cada fonte (coagulante ou água bruta) para o teor de metais e o método de determinação também interferem nos resultados.

Conforme mencionado no item 3.5.1, o método EPA 3050 B que foi utilizado para extração de metais dos lodos é considerado um método de extração “parcial”. Ainda assim, trata-se de digestão ácida forte que irá dissolver a maioria dos elementos que podem se tornar “ambientalmente disponíveis” (EPA 3050B). Portanto, acredita-se que, além do alumínio na forma de hidróxido de alumínio amorfo proveniente do coagulante químico, outras formas de alumínio (óxido e hidróxido) provenientes dos sólidos da água bruta também tenham sido quantificadas. Isso justificaria as remoções abaixo de 80% em valores de pH extremos, onde era esperada recuperação total de coagulante. Portanto, acredita-se que, nestes casos, o tratamento ácido ou alcalino tenha removido praticamente todo o alumínio proveniente do coagulante.

Embora a recuperação de coagulantes não tenha sido o objeto da presente investigação, apresentam-se a seguir alguns comentários a respeito.

Com o tratamento ácido ( $\text{pH} < 2$ ), a concentração de alumínio recuperado no sobrenadante dos lodos de alumínio girou em torno de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  (mínimo de  $215 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $350 \text{ mg.L}^{-1}$ ) no lodo de sulfato de alumínio e de  $220 \text{ mg.L}^{-1}$  (mínimo  $160 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $242 \text{ mg.L}^{-1}$ ) no lodo de PAC. Com o tratamento alcalino ( $\text{pH}$  acima de 12), a concentração de alumínio se apresentou em torno de  $226 \text{ mg.L}^{-1}$  (mínimo  $175 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $269 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para o lodo de sulfato de alumínio e em torno de  $164,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (mínimo  $133 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $196 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para o lodo de PAC. A recuperação de alumínio com o tratamento ácido é mais eficaz e parece que a solubilização do hidróxido do lodo de sulfato de alumínio também é maior do que do lodo de PAC.

Comparações entre concentrações dos metais coagulantes nos extratos removidos de lodos de ETA são difíceis de se fazer, pois, além da eficiência do método de extração, dependem também da concentração do metal presente inicialmente no lodo, o que, por sua vez, depende da dose de coagulante aplicada no tratamento da água, do mecanismo de coagulação e da qualidade da água bruta. De Julio et al. (2009) obtiveram concentração de  $130 \text{ mg.L}^{-1}$  de alumínio no coagulante regenerado do lodo da ETA Pitangui, próxima do valor encontrado por Weber e Torres (2007) –  $103 \text{ mg.L}^{-1}$ ; já Petruzeli et al. (2009) obtiveram concentrações maiores, entre  $300$  e  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de alumínio no coagulante recuperado com tratamento ácido em  $\text{pH} 3,5$  com ácido sulfúrico. Segundo AWWA (1991), a concentração de alumínio obtida no coagulante recuperado de lodo de ETA pode variar de  $58$  a  $3700 \text{ mg.L}^{-1}$ .

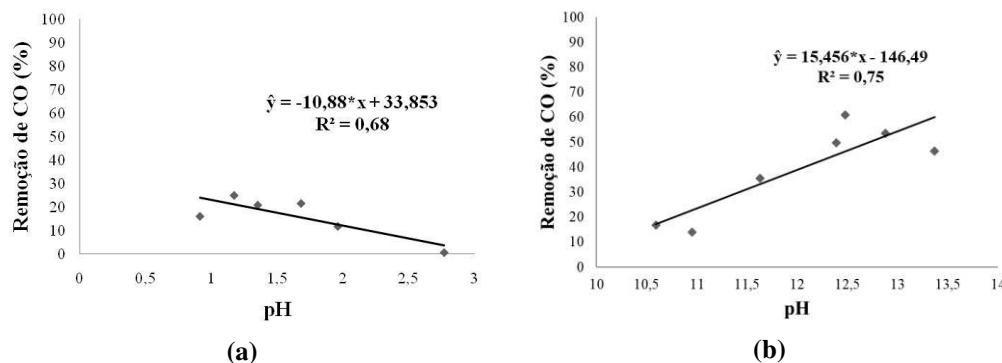
A concentração de ferro recuperado do lodo de cloreto férrico com o tratamento ácido ( $\text{pH} < 2$ ) ficou em torno de  $985 \text{ mg.L}^{-1}$  (mínimo  $866 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $1076 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Freitas et al. (2005) obtiveram concentrações de ferro parecidas com as aqui obtidas: mínima  $238 \text{ mg.L}^{-1}$ , máxima  $1382 \text{ mg.L}^{-1}$  e média  $710 \text{ mg.L}^{-1}$ . Essas são 100 vezes menores que a concentração de ferro usualmente presente nos coagulantes comerciais. Keeley et al. (2016) sugerem o uso de uma membrana de troca de cátions para melhorar a qualidade (pureza e concentração de ferro) do coagulante recuperado de lodo de ETA.

#### 3.5.1.3.2. Efeito do pH sobre a remoção de matéria orgânica

Por uma questão de similitude, apresenta-se e discute-se primeiro os resultados dos ensaios com os lodos de alumínio. Assim, as Figuras 42 e 43 apresentam o comportamento da remoção de matéria orgânica, na forma de carbono orgânico (CO), em função do pH dos ensaios para condicionamento químico pelas vias ácida e alcalina dos lodos de sulfato de alumínio e de PAC, respectivamente; são apresentadas também as equações de regressão ajustadas, estatisticamente significativas ao nível de 5% de confiança. Esses resultados comprovam a existência de relação significativa entre o pH e a remoção de carbono orgânico nos lodos.

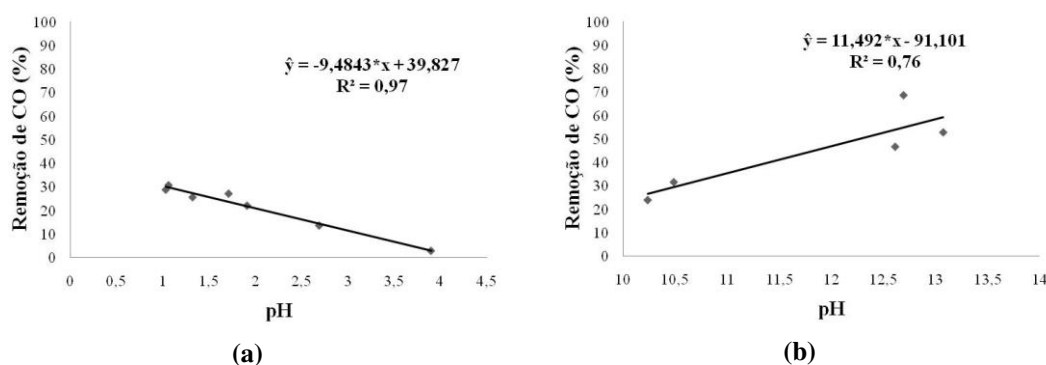
A remoção de carbono orgânico para os lodos de PAC e de sulfato de alumínio, assim como foi observado para o comportamento da solubilização de alumínio em função do pH, foi maior em valores extremos de pH. Porém, diferentemente da remoção de Fe e Al, o tratamento alcalino apresentou-se nitidamente mais eficaz e também mais eficiente – menores doses são requeridas para o tratamento alcalino – do que o tratamento ácido. Assim, os resultados sugerem que o tratamento mais adequado para os lodos de alumínio visando uso em cerâmica seja alcalinização com NaOH 1 N a pH 13, com remoção média de 47% de CO no caso do lodo de sulfato de alumínio e de 58% no caso do lodo de PAC.

**Figura 42** – Remoção de carbono orgânico (CO) do lodo de sulfato de alumínio em função do pH: (a) tratamento ácido e (b) tratamento alcalino



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 43** – Remoção de carbono orgânico (CO) do lodo de PAC em função do pH: (a) tratamento ácido e (b) alcalino



Fonte: elaborado pela autora.

Acredita-se que os mecanismos que contribuíram para a remoção de matéria orgânica dos lodos tenham sido: (i) solubilização do hidróxido metálico, que liberou a matéria orgânica adsorvida (SNOEYINK; JENKINS, 1980); e (ii) solubilização, em pH alcalino, da matéria orgânica (substâncias húmicas) complexada com argila. Portanto, era esperado que a remoção de matéria orgânica fosse favorecida no tratamento alcalino, o que foi confirmado para os dois lodos de alumínio.

O hidróxido de sódio diluído é utilizado na extração de substâncias húmicas do solo (STEVENSON, 1982; MENDONÇA; MATOS, 2005). Também há relatos de maior “contaminação” com matéria orgânica do coagulante recuperado no tratamento por via alcalina (AWWA, 1991; GONÇALVES et al. 1999). No estudo de Keeley et al. (2016) avaliou-se a remoção de matéria orgânica de lodo de sulfato férrico utilizando tratamento alcalino com

NaOH em pH 12 antes do tratamento ácido, para diminuir a contaminação do coagulante recuperado. A eficiência de remoção de matéria orgânica com este tratamento foi de 57%, próxima à obtida aqui para os lodos de alumínio. Stevenson (1982) citam que há, em geral, extração de dois terços da matéria orgânica dos solos utilizando soluções diluídas de NaOH. Segundo esse autor, formas de matéria orgânica mais recalcitrantes e de maior peso molecular, como as huminas, não são passíveis de solubilização com o tratamento alcalino.

Já para o lodo de cloreto férrico as remoções foram muito baixas – abaixo de 10%, vide Apêndice B (item B.2.1). A coloração do sobrenadante dos ensaios – amarelada a incolor (Figura 38), diferente do tom marrom escuro, característico das substâncias húmicas, já indicava isso.

Os mecanismos conhecidos de retenção da matéria orgânica nos solos são: (i) como complexo polimérico insolúvel de ácidos húmicos e fúlvicos; (ii) como complexos poliméricos de ácidos húmicos e fúlvicos ligados por cátions di e trivalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ; (iii) como substâncias aderidas à superfície dos minerais de argila, ligada em sítios de trocas de cátions ou ânions, através de pontes com cátions polivalentes (argila-metal-humus), pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, entre outras; ou (iv) como substâncias aderidas entre camadas de argilas do tipo 2:1. Nos solos um ou outro mecanismo deve prevalecer, dependendo do tipo de solo. Nos solos onde os minerais de argila estão associados a óxidos e hidróxidos, a adsorção da matéria orgânica na fração argila é maior que nos demais, principalmente no caso de óxidos de Fe, formando complexos de alta afinidade (STEVENSON, 1982). Entende-se que estes mesmos mecanismos atuem na retenção da matéria orgânica em lodos de ETA e são estes, portanto, que devem ser “quebrados” para efeito de remoção.

Segundo Stevenson (1982) a solubilização de substâncias húmicas do solo com tratamento alcalino acontece pela conversão de componentes ácidos a íons, que ficam em solução. Este autor recomenda que o procedimento seja repetido para se aumentar a eficiência de extração. Além disso, o tratamento prévio do solo com HCl diluído, para remoção de cátions di e trivalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) aumentaria a eficiência da extração de matéria orgânica com agentes alcalinos (STEVENSON, 1982).

Assim, na busca de remoção satisfatória de matéria orgânica e ferro, foi proposta a extração sequencial. O pressuposto foi que a remoção de ferro com tratamento ácido (primeira extração), “liberaria” matéria orgânica para solubilização com o tratamento alcalino (segunda extração). Os resultados destes ensaios não são apresentados aqui, mas ainda assim a remoção de matéria orgânica foi muito baixa (abaixo de 10%).

A baixa remoção de matéria orgânica do lodo de cloreto férrico em pH alcalino não era esperada. Comparando com o trabalho já mencionado de Keeley et al. (2016), onde houve remoção de 57% de MO de lodo de sulfato férrico com tratamento alcalino, uma diferença, que pode ser a justificativa para a baixa remoção encontrada aqui, foi o tempo de reação, bem maior no estudo citado – 24 h. Segundo Stevenson (1982) a quantidade de matéria orgânica removida do solo com solução cáustica aumenta com o tempo de extração, provavelmente devido à despolimerização lenta dos complexos de alto peso molecular. Essa pode ser uma explicação para baixa remoção de MO do lodo de cloreto férrico.

Portanto, acredita-se que o tratamento alcalino de lodo de ferro para extração de matéria orgânica ainda não deva ser descartado. O efeito do tempo de reação na remoção de matéria orgânica com o tratamento alcalino deve ser estudado.

#### **3.5.1.4. Efeito do teor de sólidos**

A Tabela 8 apresenta os valores de teor de sólidos do lodo de sulfato de alumínio, a dose de NaOH 1 N aplicada, o pH em cada um dos jarros dessa segunda etapa dos ensaios em bancada e as respectivas respostas: remoção de matéria orgânica (na forma de carbono orgânico – CO) e remoção de alumínio (como explicado no item 3.4.3, nesta fase foram realizados apenas ensaios com o lodo de sulfato de alumínio).

É importante observar que o pH ficou próximo de 13 em praticamente todos os ensaios (vide Tabela 8), que foi o pH definido para o tratamento dos lodos de alumínio na primeira fase dos ensaios em bancada – o que será discutido no item 3.5.2.

**Tabela 8** – Resultados dos ensaios em bancada para o condicionamento químico dos lodos, segunda fase

| Teor de sólidos <sup>(1)</sup><br>(%) | Dose de NaOH 1 N<br>(mL) | pH <sup>(2)</sup> | Remoção de CO (%) | Remoção de Al<br>(%) |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 4                                     | 100                      | 12,3              | 32                | 42                   |
| 2,5                                   | 100                      | 12,7              | 38                | 56                   |
| 1,4                                   | 100                      | 12,9              | 36                | 69                   |
| 0,4                                   | 80                       | 12,9              | 48                | 62                   |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Massa / volume, ou g / 100 mL. (2) Medido após o tempo de reação.

Os resultados tanto de remoção de CO quanto de alumínio parecem aumentar com a diminuição do teor de sólidos do lodo, entretanto, as variações podem ser consideradas pequenas frente aos erros experimentais e analíticos, ou não significativas, nos dois casos, conforme teste F da ANOVA da regressão no Apêndice C. Portanto, não houve efeito significativo do teor de sólidos sobre a remoção de alumínio e matéria orgânica do lodo de sulfato de alumínio dentro da faixa estudada – 0,4 a 4% de teor de sólidos – e nas condições do estudo.

Alguns trabalhos sugerem influência do teor de sólidos sobre a recuperação de coagulantes pela via ácida (BOAVENTURA et al. 2000; NAIR; AHAMED, 2014). Entretanto, no presente trabalho, apesar da aparente tendência, não houve efeito significativo da variável teor de sólidos nas remoções de matéria orgânica e de alumínio com o tratamento alcalino do lodo de sulfato de alumínio, nas condições estudadas.

Conclui-se, assim, que o único fator que influenciou significativamente a remoção de matéria orgânica do lodo de sulfato de alumínio foi o pH e que o tratamento químico poderá ser feito sem necessidade de ajuste de teor de sólidos do lodo do decantador. Apesar de não ter sido avaliado o efeito desta variável independente (teor de sólidos) sobre o tratamento do lodo de PAC, devido às características similares dos dois lodos, acredita-se que esta conclusão possa ser estendida a este lodo.

No entanto, conforme estudo de Masschelein et al. (1985), o teor de sólidos do lodo pode interferir na separação de fases por sedimentação e deve ser, no máximo, 2%. Assim, se a separação de fases for feita apenas por sedimentação e coleta do sobrenadante, pode ser necessário limitar o teor de sólidos antes do tratamento. Cabe esclarecer, entretanto, que essa limitação não está associada à eficiência da extração do metal coagulante ou de matéria orgânica, mas sim com a eficiência de separação de fases por sedimentação, o que pode ser resolvido com filtração do lodo tratado.

### **3.5.2. Condicionamento químico dos lodos de ETA como preparo para uso em massas cerâmicas**

Na Tabela 9 estão os tratamentos indicados para os lodos. Além da dose da base, complementa o tratamento a mistura a 100 rpm por 20 minutos (dados fixados a partir de informações de literatura). O teor de sólidos não é apresentado porque não interferiu significativamente na remoção de matéria orgânica e de metais (Fe e Al).

**Tabela 9** – Condicionamento químico recomendado para os lodos de ETA

| Lodo                        | Tipo de tratamento | pH | Dose da base (NaOH 1 N) <sup>(1)</sup> |
|-----------------------------|--------------------|----|----------------------------------------|
| Lodo de sulfato de alumínio | Alcalino           | 13 | 10 %                                   |
| Lodo de PAC                 | Alcalino           | 13 | 10 %                                   |
| Lodo de cloreto férrico     | -                  | -  | -                                      |

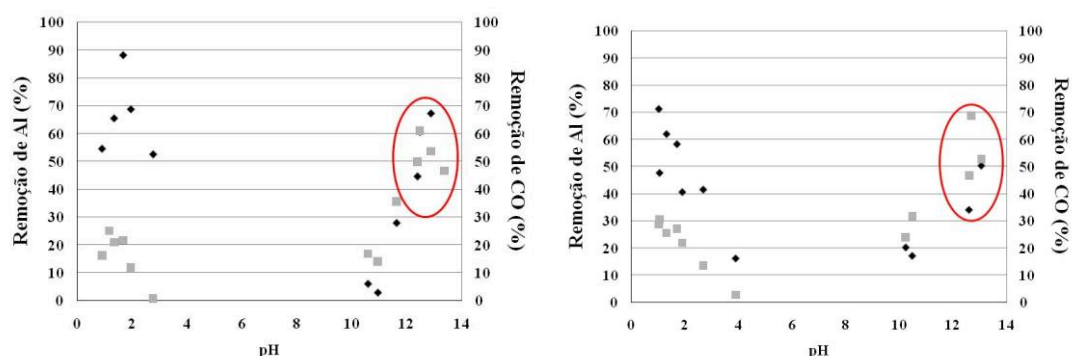
Fonte: elaborada pela autora.

(1) Em volume (mL / 100 mL de lodo).

O tratamento escolhido foi aquele que resultou, simultaneamente, em boa remoção de coagulante e de matéria orgânica (carbono orgânico), mas a remoção de matéria orgânica foi o que de fato determinou esta escolha. O tipo de coagulante de alumínio – sulfato de alumínio ou PAC – não influenciou na escolha, sendo indicado o mesmo tratamento nos dois casos. No caso do lodo de cloreto férrico não se conseguiu remoção satisfatória com os tratamentos e, por isso, nenhum tratamento foi indicado para este lodo. Neste caso, o tratamento apenas para remoção de ferro seria a acidificação em pH menor que 2, que deve resultar em 80% de remoção de ferro, no entanto, acredita-se que este tratamento não seja apropriado para preparação do lodo para aplicação em cerâmica.

Espera-se que as remoções tanto de alumínio quanto de matéria orgânica do lodo com o tratamento alcalino alcancem valores acima de 50% (regiões assinaladas nos gráficos da Figura 44).

**Figura 44** – Remoções de alumínio – marcadas com ♦ no gráfico – e de matéria orgânica — marcadas com ■ no gráfico – em função do pH dos ensaios em bancada para condicionamento químico do lodo de sulfato de alumínio (a esquerda) e do lodo de PAC (a direita); em vermelho, região escolhida para o tratamento químico dos lodos (na forma de carbono orgânico)



Fonte: elaborado pela autora.

As doses sugeridas foram superiores às utilizadas para ajustar o pH para as faixas recomendadas nos testes em bancada (conforme item 3.5.2). Considerando eficiência de remoção de 50% e teor de sólidos do lodo de 1,0%, a dose sugerida (8 kg NaOH / kg de Al removido) é 5,3 vezes maior do que a dose estequiométrica (1,48 kg NaOH / kg Al removido). Entretanto, como descrito a seguir, comparativamente a doses sugeridas em outros trabalhos, esta não é uma dose elevada.

No estudo de Masschelein et al. (1985), uma demanda de hidróxido de sódio de 1,78 moles/mol Al (1,48 kg/kg Al) foi necessária para a extração de 80% de alumínio de um lodo com teor de sólidos na faixa de 1 a 1,5 %, resultando em pH da suspensão de 11,6. Wang e Yang (1975) encontraram doses 22 a 61 vezes maiores que a demanda estequiométrica para remoção satisfatória de coagulante do lodo com o tratamento alcalino. Parece que outras demandas (reações com matéria orgânica, por exemplo) aumentam a dose de álcali requerida para a reação com o hidróxido de alumínio liberando aluminato de sódio em solução (conforme Equação 3).

Comparando ainda com o tratamento ácido, além da menor demanda de produto químico para ajuste de pH (o tratamento ácido a pH 2 implicaria dose duas vezes maior nos dois casos), o tratamento alcalino gera lodo e coagulante menos “agressivo”.

No presente trabalho, aumentar a dose (em relação às doses dos ensaios em bancada) foi uma escolha, a favor da segurança. Como os valores extremos favorecem a remoção de matéria orgânica e de metais, então, supostamente, não haveria problema com sobredoses.

Por fim, apesar deste aspecto não ter sido aqui avaliado, vale destacar que com a solubilização de hidróxidos metálicos e de matéria orgânica há redução de volume de lodo. Freitas et al. (2005) e AWWA (1991) sugerem que a concentração de coagulante recuperado e a redução de massa do lodo são variáveis correlacionadas (correlação linear). Portanto, quanto maior a porcentagem de recuperação de coagulante maior a redução de massa de lodo, em proporções lineares.

### **3.5.3. Condicionamento químico e desaguamento em escala piloto – lodo de sulfato de alumínio e lodo de PAC**

Na Tabela 10 apresentam-se algumas características físicas, químicas e microbiológicas dos lodos antes e após o condicionamento químico na unidade piloto.



A remoção de matéria orgânica (carbono orgânico) estimada pelas equações obtidas dos ensaios em bancada (Figuras 42b e 43b) seria 38 % para o lodo de sulfato de alumínio e 53 % para o lodo de PAC. Os valores de remoção de DQO alcançados na unidade piloto foram superiores: 51% (sulfato de alumínio) e 57% (PAC) (Tabela 10).

**Tabela 10** – Características dos lodos de PAC e de sulfato de alumínio antes e após tratamento químico em unidade piloto

| Características                                  | Lodo de PAC           |                       | Lodo de sulfato de alumínio |         |
|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|---------|
|                                                  | Não tratado           | Tratado               | Não tratado                 | Tratado |
| pH                                               | 6,7                   | 12,5                  | 7,0                         | 12,2    |
| Potencial zeta, mV                               | 4                     | -33,2                 | -11                         | -38,3   |
| Tamanho médio de partícula, $\mu\text{m}$        | 3,97                  | 1,12                  | 7,26                        | 0,70    |
| Resistência à filtração, $\text{cm.g}^{-1}$      | $4,15 \times 10^{12}$ | $8,17 \times 10^{12}$ | NR                          | NR      |
| Teor de sólidos (TS), %                          | 1,0                   | 1,5                   | 1,4                         | 5,0     |
| Bactérias heterotróficas, UFC.g ST <sup>-1</sup> | $2,94 \times 10^3$    | $4,6 \times 10^2$     | NR                          | NR      |
| <i>E. coli</i> , NMP.g ST <sup>-1</sup>          | 1                     | ND                    | NR                          | NR      |
| Remoção de DQO, %                                |                       | 57                    |                             | 51      |
| DQO (sobrenadante), $\text{mg.L}^{-1}$           |                       | 1585                  |                             | 1147    |

Fonte: elaborada pela autora.

ND: não detectado. NR: não realizado.

Na Figura 45 é possível observar a coloração bastante escura do sobrenadante retirado da unidade após o tratamento do lodo de PAC. Essa cor é associada à presença de substâncias húmicas. A DQO desse sobrenadante é alta. Caso a opção seja o descarte, deve-se atentar ao padrão de lançamentos de efluentes (CONAMA 430, 2011), em que não só a demanda de oxigênio devido à matéria orgânica será um limitante, mas também o pH alcalino. Assim, se por um lado este efluente não pode ser lançado em corpos receptores sem tratamento, por outro apresenta potencial de uso em tratamento terciário de águas residuárias (para remoção de fósforo, por exemplo), em substituição aos coagulantes químicos comerciais.

**Figura 45** – Sobrenadante do tratamento químico do lodo de PAC em escala piloto



Fonte: acervo da autora

O incremento do teor de sólidos nos lodos tratados foi menor do que o esperado, particularmente no caso do lodo de PAC. Com base nos resultados em bancada, esperava-se aumento de cerca de 10 vezes com o tratamento. Isso pode estar relacionado à ineficiência do sistema utilizado para retirada de sobrenadante / separação de fases e, sendo assim, acredita-se que com processos mais eficiente de separação de fases – sobrenadante e lodo – este possa sair mais adensado da unidade de tratamento. Não obstante, o lodo de sulfato de alumínio tratado apresenta características típicas de lodo adensado.

Por sua vez, o potencial zeta dos lodos se elevou com o tratamento (mais negativo), o que indica que houve dispersão das partículas. Provavelmente, devido à retirada de Al e ao aumento do pH houve aumento da carga das partículas de argila presentes no lodo, aumentando a barreira energética e provocando dispersão das partículas. A redução no tamanho médio de partícula com o tratamento (vide Tabela 10) confirma que houve dispersão das partículas (antes na forma de agregados).

Segundo Reali (1999), devido ao pequeno tamanho das partículas os lodos de ETA apresentam elevada resistência específica à filtração, dificultando a remoção de água livre por processos de filtração. Ainda segundo Reali (1999), normalmente lodos de decantadores apresentam resistência específica entre  $5 \times 10^{12}$  e  $70 \times 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$ , enquanto nos lodos gerados a partir da água de lavagem de filtro valores se situam na faixa de 0,1 a  $15 \text{ m.kg}^{-1}$ . De modo geral, lodos com resistência específica abaixo de  $1 \times 10^{12}$  apresentam boas características de filtração, mas acima desse valor a filtração é dificultada; lodos com resistência específica maior que  $10 \times 10^{12}$  são de difícil desaguamento (RICHTER, 2001).

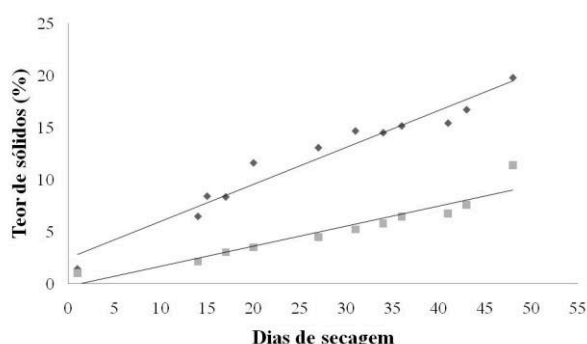
Portanto, os valores de resistência à filtração do lodo de PAC aqui testado estão dentro da faixa usual de resistência de lodos de decantadores apontada por Reali (1999), no entanto, segundo o critério sugerido por Richter (2001), indicam alguma dificuldade para filtração,

principalmente no caso do lodo tratado. De fato, o tratamento causou sérios impactos no desaguamento dos lodos em leito de secagem, como será visto na sequência – praticamente não houve percolação de água pelo leito filtrante, o que tornou inviável a utilização dos leitos de secagem como unidade de desaguamento dos lodos tratados. Entende-se que isso possa ser explicado pela dispersão e diminuição do tamanho das partículas do lodo, dificultando a percolação de água pela torta de lodo.

Os dados de *E.coli* podem sugerir que a elevação do pH promovida pelo tratamento químico exerceu efeito bactericida; porém, é de se observar que a contagem de *E. coli* no lodo pré-tratamento já era extremamente baixa. Quanto a toxicidade, em tese, o tratamento poderia solubilizar metais pesados que antes não estavam disponíveis; no entanto, a concentração de metais tóxicos nos três lodos ficou abaixo do limite tolerável da norma (NBR10004:2005).

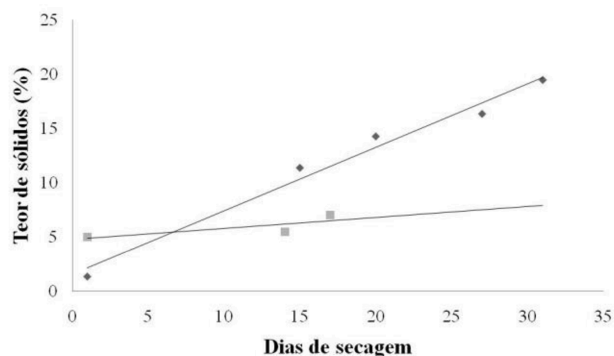
As Figuras 46 e 47 apresentam, respectivamente, a evolução do teor de sólidos nos lodos de PAC e de sulfato de alumínio, não tratados e tratados quimicamente, ao longo dos dias de secagem no leito. Maior número de dados foi registrado para o lodo de PAC, que foi o primeiro a ser descarregado nos leitos. No segundo ensaio, com o lodo de sulfato de alumínio, assim que se verificou tendência semelhante à do ensaio com o lodo de PAC – menor eficiência na redução de umidade do lodo tratado –, deu-se por encerrado o monitoramento. A Figuras 48 apresenta imagens dos lodos durante o período de secagem.

**Figura 46** – Teor de sólidos ao longo do tempo em leito de secagem piloto – lodo de PAC tratado quimicamente (■) e não tratado (◆)



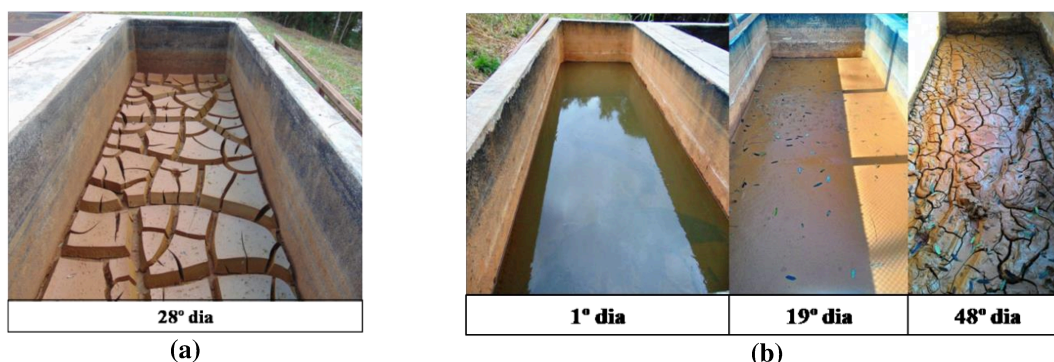
Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 47** – Teor de sólidos ao longo do tempo em leito de secagem piloto – lodo de sulfato de alumínio tratado quimicamente (■) e não tratado (♦)



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 48** – Lodo de PAC não tratado quimicamente após 28 dias de secagem (a), e lodo tratado quimicamente em secagem no leito piloto (b)



Fonte: acervo da autora

Estes resultados confirmam o que foi previsto com o ensaio de resistência específica: devido ao menor tamanho de partículas e à formação de uma estrutura mais densa no leito, o lodo condicionado quimicamente apresenta maior resistência à passagem de água pela “torta” de lodo formada. A camada mais uniforme do lodo tratado, vista na Figura 48b, em contraponto ao aspecto do lodo não tratado (canais entre blocos) na Figura 48a, reforça essa ideia.

Portanto, nos casos dos lodos tratados, a secagem parece ter ocorrido preponderantemente por evaporação de água, praticamente não havendo percolação de água pelo leito filtrante – verificou-se que a saída de percolado dos leitos com lodo tratado foi bem menor do que do lodo não tratado. Em suma, o tratamento químico comprometeu consideravelmente o desempenho da secagem.

Apesar de não terem sido encontrados estudos dos efeitos do condicionamento do lodo com NaOH a pH 12 sobre o desaguamento, em estudo de King et al. (1975) foi verificado que valores extremos de pH (ácido) causaram deterioração da filtrabilidade dos lodos de sulfato de alumínio e de sulfato ferroso. Por outro lado, Bishop et al. (1987) reportaram redução de 62% na área do leito filtrante requerida para desaguamento do lodo, devido à redução de volume de lodo a ser desaguado após acidificação do lodo. Porém, nesse estudo, assim como em outros sobre o mesmo tema, foi feita dosagem de polímero no lodo quimicamente tratado antes do desaguamento.

Possivelmente sistemas mecanizados de remoção de água, como filtro-prensa, seriam mais adequados para os lodos tratados. Outra opção seria a adição de polímero, para atuar sobre a agregação das partículas, como foi feito na maioria dos estudos reportados em literatura para desaguamento de lodo condicionado quimicamente (AWWA, 1991). Entretanto, esta solução é desaconselhada para o aproveitamento do lodo em cerâmica, já que um dos objetivos do tratamento é justamente a dispersão das partículas.

Assim, neste caso (sem um sistema adequado para desaguamento do lodo tratado), o tratamento do lodo para uso em cerâmica artística (capítulo 4) consistiu apenas no condicionamento químico, realizado na unidade piloto, que também atuou na concentração dos sólidos do lodo. Portanto, como matéria-prima, obteve-se um material (lodo condicionado quimicamente), com pH alcalino, conteúdo reduzido de hidróxido de alumínio, de matéria orgânica e adensado (TS = 5%).

#### **3.5.4. Caracterização dos lodos como matéria-prima cerâmica**

A seguir apresenta-se a discussão dos resultados da caracterização dos lodos como matéria-prima cerâmica, mais especificamente argilosa. Essa discussão tem como base as orientações de Santos (1975) sobre características de argilas para usos cerâmicos e também de resultados de estudos que avaliaram o aproveitamento de lodo de ETA em cerâmica. Os relatórios com os resultados dos ensaios encontram-se no Anexo B.

### 3.5.4.1. Distribuições granulométricas

Dentre os fatores determinantes para boa qualidade da cerâmica se destaca a distribuição granulométrica das matérias-primas, pois essa variável interfere na densidade a seco e na sinterização da cerâmica.

Na sequência são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos cinco lodos estudados – lodo de PAC não tratado (Figura 49a) e tratado (Figura 49b), lodo de sulfato de alumínio não tratado (Figura 50a) e tratado (Figura 50b) e lodo de cloreto férrico (Figura 51). Na Tabela 11 são apresentados os dados de diâmetro médio ( $D_{50}$ ) e diâmetro máximo de 90% das partículas dos lodos ( $D_{90}$ ).

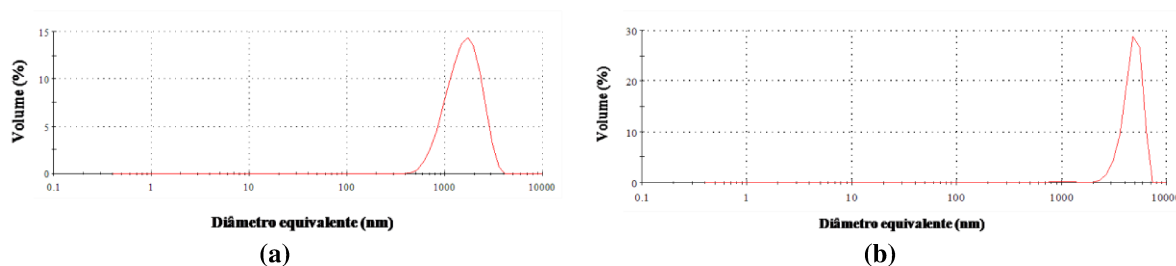
**Tabela 11** – Diâmetro médio ( $D_{50}$ ) e diâmetro máximo de 90% das partículas ( $D_{90}$ ) dos lodos de sulfato de alumínio, PAC e de cloreto férrico

| Parâmetro/Amostra          | Lodo de sulfato de alumínio |         | Lodo de PAC      |         | Lodo de cloreto férrico |
|----------------------------|-----------------------------|---------|------------------|---------|-------------------------|
|                            | Não tratado                 | Tratado | Não tratado      | Tratado |                         |
| $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 3,97                        | 1,12    | 7,26             | 0,70    | 5,68                    |
| $D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 6,44                        | 2,30    | – <sup>(1)</sup> | 2,00    | 6,44                    |

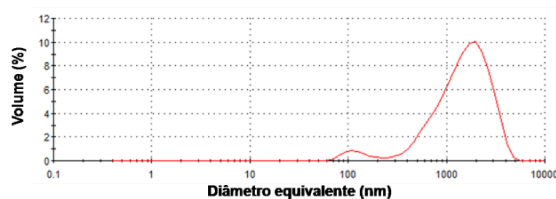
Fonte: elaborada pela autora.

(1) Acima do limite superior de trabalho do equipamento.

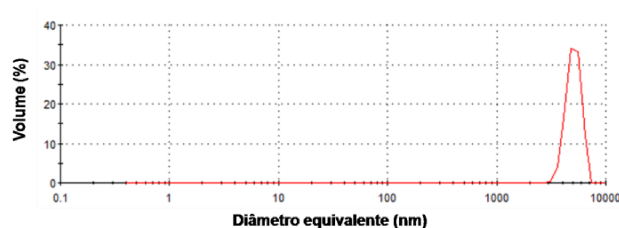
**Figura 49** – Curvas de distribuição granulométricas dos lodos de sulfato de alumínio tratado (a) e não tratado (b)



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 50** – Curva de distribuição granulométrica do lodo de PAC tratado

Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 51** – Curva de distribuição granulométrica do lodo de cloreto férrico

Fonte: elaborado pela autora.

Como não foi utilizado nenhum meio de moagem (redução física do tamanho das partículas), a redução no tamanho de partícula dos lodos ocorrida com o tratamento químico foi, provavelmente, devida à dispersão dos agregados. Com a alteração do pH do meio e a solubilização dos hidróxidos de Fe e Al, as partículas deflocularam e mantiveram-se dispersas. Assim, observa-se nos lodos tratados granulometria fina, típica de material argiloso.

Segundo a classificação granulométrica de solos (NBR 6502:1995), antes do tratamento os lodos seriam classificados como material siltoso, quando, na verdade, apresentam granulometria de argila, com diâmetro equivalente das partículas abaixo de 2,0  $\mu\text{m}$ . Entretanto, essa determinação é dificultada pela tendência à agregação das partículas do lodo de ETA *in natura* (associado à presença de hidróxidos de alumínio ou ferro) ou pela dificuldade de desagregação do material seco. Por isso, o lodo de ETA é geralmente classificado, erroneamente, como siltoso ou silte-argiloso (SARTORI; NUNES, 2000; OLIVEIRA et al. 2004; MARGEM et al. 2007; TARTARI, 2008; CABRAL, 2013). Reitera-se, portanto, o registro já feito no item 1.2.1 sobre relatos na literatura acerca de dificuldades de classificação granulométrica do lodo de ETA utilizando métodos convencionais de análise (SARTORI; NUNES, 2000; BARROSO, 2007; CABRAL, 2013).

Tomando como exemplo o lodo de sulfato de alumínio, este mesmo lodo (naturalmente coletado em momentos distintos) havia sido classificado em outro trabalho como “franco

siltoso”, com tamanho médio de partícula de 30  $\mu\text{m}$  (CABRAL, 2013), ou seja, dez vezes maior do que o  $D_{50}$  do lodo antes do tratamento. Cabral (2013) já mencionava dificuldade na análise granulométrica de lodo de ETA utilizando metodologia de solos, como convencionalmente é feito (conforme visto no item 1.2.1). Problemas de agregação (presença de argila em agregados de tamanho silte, ou pseudo-silte) e um possível erro da classificação granulométrica do material foram levantados. Se comprovado (análise do mesmo material utilizando as duas técnicas), a análise granulométrica de lodo deve ser feita com material *in natura*, portanto, úmido, para não haver interferência de agregação e, assim, na leitura de tamanho médio de partícula/classificação granulométrica.

Acredita-se que a incorporação de lodo tratado na composição da massa cerâmica, como material fino (argiloso), possa contribuir no empacotamento da massa, preenchendo vazios, bem como na etapa de conformação e secagem, conferindo resistência mecânica à peça antes da queima. No entanto, o lodo pode interferir na umidade de conformação e na retração de secagem e queima, aumentando-as. Além disso, para barbotina, a presença de matéria fina em grandes quantidades pode interferir na conformação por aumentar a resistência à passagem de água da massa para o molde de gesso (camada mais “fechada”). Tudo isso deve ser considerado no momento da avaliação da quantidade de lodo tratado a ser incorporada à massa cerâmica.

### 3.5.4.2. Composições mineralógica e química

Conforme a composição mineralógica apresentada na Tabela 12, nota-se que os lodos de alumínio são cauliníticos, com presença minoritária de óxidos de ferro (hematita e goethita) e de alumínio (gibbsita) – composição semelhante a de lodos de outras ETAs (SANTOS et al. 2000; OLIVEIRA et al. 2004; WOLFF et al. 2005; MARGEM et al. 2007; TARTARI, 2008).

**Tabela 12** – Composição mineralógica dos lodos de sulfato de alumínio, PAC e de cloreto férrico

(continua)

| Amostra                                 | Fase mineral (%)                                                 |                                         |                                         |                                          |                                                                      |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                                         | Caulinita<br>( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) | Hematita<br>( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | Goethita<br>( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) | Gibbsita<br>( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) | Muscovita<br>( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) |
| Lodo de sulfato de alumínio tratado     | 77,15                                                            | 0,08                                    | 14                                      | 8,17                                     | -                                                                    |
| Lodo de sulfato de alumínio não tratado | 73,29                                                            | 11,6                                    | -                                       | 15,11                                    | -                                                                    |
| Lodo de PAC tratado                     | 82,57                                                            | -                                       | 15,67                                   | 12,74                                    | -                                                                    |
| Lodo de PAC não tratado                 | 82,55                                                            | 9,06                                    | -                                       | 8,38                                     | -                                                                    |



**Tabela 12** – Composição mineralógica dos lodos de sulfato de alumínio, PAC e de cloreto férrico

(conclusão)

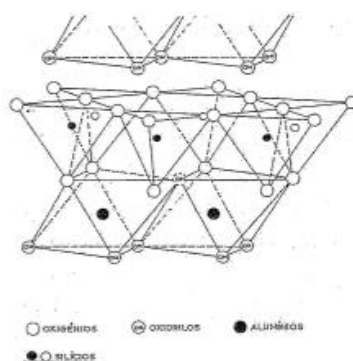
| Amostra                 | Fase mineral (%)                                                 |                                         |                                         |                                          |                                                                      |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                         | Caulinita<br>( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) | Hematita<br>( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | Goethita<br>( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) | Gibbsita<br>( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) | Muscovita<br>( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) |
| Lodo de cloreto férrico | 27,06                                                            | 12,74                                   | 27,23                                   | -                                        | 33,38 <sup>(1)</sup>                                                 |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Provavelmente hematita quantificada, duplamente, como muscovita (picos de difração coincidentes).

Devido à composição predominantemente caulinitica dos lodos de alumínio, seu comportamento físico-químico na cerâmica deve ser fortemente influenciado por este mineral. A maioria das argilas utilizadas em cerâmica branca e de alta temperatura são cauliniticas, com características refratárias devidas a este argilomineral. Além disso, a caulinita da argila é responsável pela formação da mulita durante a queima.

A caulinita é um mineral secundário do tipo 1:1, ou seja, formado pelo empilhamento de duas lâminas – tetraédrica e octaédrica – uma no topo da outra, ligadas por uma forte ligação iônica entre o oxigênio apical da lâmina de tetraedros e o alumínio da lâmina octaédrica, que as mantém fortemente unidas (Figura 52). As principais características desse mineral são seu formato laminar, expansibilidade nula – devido às pontes hidrogeniônicas entre as unidades cristalográficas – e baixa CTC (FONTES, 2006).

**Figura 52** – Unidade cristalográfica da caulinita, mostrando o conjunto 1:1

Fonte: Fontes (2006)

A análise mineralógica do lodo de cloreto férrico (Tabela 12) revelou a composição ferrífera deste lodo, com predomínio de goethita e hematita, conforme observados nos solos da região do Quadrilátero Ferrífero (CARVALHO FILHO, 2008). Acredita-se que as fases de

quartzo e alguma hematita tenham sido quantificadas como muscovita no momento de avaliar a correspondência dos picos de difração da amostra, o que justificaria a presença de muscovita, pois este não é um mineral típico do solo da região onde é feita a captação da água (CARVALHO FILHO, 2008). Isso porque as fases minerais citadas apresentam alguns picos de difrações idênticos.

Hematita e goethita são os minerais de ferro mais frequentemente encontrados nas argilas (juntamente com magnetita, limonita, lepidocrita e pirita) e seus efeitos são sentidos na alteração da cor e na redução de refratariedade. Por isso, a maioria das argilas vermelhas queima a baixa temperatura. A presença de apenas 1% de óxido de ferro já altera a cor da cerâmica para amarela (SANTOS, 1975).

Na Tabela 13 encontra-se a composição química dos lodos. No caso dos lodos de alumínio, devido à presença de caulinita em grandes proporções as composições são semelhantes às de argilas cauliníticas (SANTOS, 1975). Porém, os lodos não tratados se mostraram mais aluminosos, devido ao alumínio proveniente do coagulante; apresentaram também maior teor de ferro, maior, inclusive, do que o usualmente presente em argilas para cerâmica vermelha (SANTOS, 1975). Em resumo, a composição desses lodos é consistente com a composição do solo onde é feita captação de água: latossolo intemperizado com presença de óxido de alumínio e ferro. Em geral, trabalhos que utilizaram lodos provenientes da coagulação da água com sais de alumínio apontaram composição do lodo próxima a de argilas, porém, com maior teor de alumínio e menor teor de fundentes (TARTARI, 2008; MARGEM et al. 2007).

No caso do lodo de cloreto férrico, o teor elevado de óxidos de ferro (na forma de hematita e goethita) pode interferir na temperatura de maturação da cerâmica, reduzindo-a, além de alterar a cor de queima (de avermelhada a marrom em oxidação e negra em redução). Como já mencionado, o conteúdo de ferro desse lodo (acima de 50%) tem, certamente duas origens: (i) o tratamento da água com um sal de ferro (cloreto férrico) e (ii) o solo do manancial onde é feita a coleta de água para tratamento é rico em ferro – quadrilátero ferrífero, em Minas Gerais. Portanto, esse lodo tem grande potencial para utilização como pigmento em cerâmica (em engobes, esmaltes e mesmo em massas cerâmicas), substituindo o óxido de ferro comercial.

Além do óxido de ferro, são considerados agentes fundentes os óxidos de cálcio, magnésio, sódio e potássio, que, com exceção do sódio do lodo tratado, apresentaram-se em baixíssimas proporções nos lodos. Baixo teor de fundentes (exceto ferro) já havia sido apontado

por Oliveira et al. (2004) no estudo de caracterização do lodo da ETA de Campos dos Goytacazes para aproveitamento em cerâmica vermelha.

**Tabela 13** – Composição química e perda ao fogo dos lodos de sulfato de alumínio, de PAC e de cloreto férrico

| <b>Tipo de lodo</b>                     | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>CaO</b> | <b>MgO</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>MnO</b> | <b>P.F.<sup>(1)</sup></b> |
|-----------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|------------|---------------------------|
| Lodo de sulfato de alumínio tratado     | 34,20                  | 35,53                              | 22,39                              | 1,21                   | 0,46       | 0,20       | 4,92                   | 0,30                  | 0,42       | 19                        |
| Lodo de sulfato de alumínio não tratado | 30,67                  | 43,72                              | 22,55                              | 1,04                   | 0,63       | 0,20       | <0,01                  | 0,15                  | 0,28       | 32                        |
| Lodo de PAC tratado                     | 27,56                  | 38,43                              | 25,34                              | 1,01                   | 0,56       | 0,21       | 4,92                   | 0,20                  | 1,14       | 20                        |
| Lodo de PAC não tratado                 | 24,31                  | 49,69                              | 21,63                              | 0,96                   | 0,46       | 0,20       | 0,62                   | 0,20                  | 0,84       | 34                        |
| Lodo de cloreto férrico                 | 19,18                  | 11,08                              | 55,88                              | 0,42                   | 9,79       | 1,05       | 0,06                   | 0,85                  | 1,17       | 21                        |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Perda ao fogo à 950°C ± 50 °C.

A perda ao fogo dos lodos se mostrou elevada, principalmente dos lodos não tratados. Isso também foi verificado por outros autores (OLIVEIRA et al. 2004, MEDEIROS, 2010), que inclusive sugerem ser isto um limitante para o uso do lodo de ETA em cerâmica.

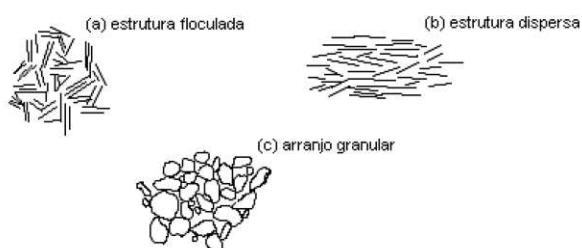
A perda ao fogo de argilas é devida às águas quimicamente ligadas às placas de argila (águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas), aos hidróxidos de alumínio e ferro, à matéria orgânica, sulfatos, sulfetos e carbonatos. A maior perda ao fogo dos lodos não tratados pode ser explicada pelos maiores teores de matéria orgânica e de hidróxido de alumínio. Por sua vez, a perda ao fogo dos lodos tratados se mostrou semelhante à de argilas plásticas utilizadas em cerâmica branca (14%; SANTOS, 1975), apesar de um pouco superior. Enfim, a incorporação de lodo não tratado, com elevada perda ao fogo pode impactar na qualidade da cerâmica, com aumento de absorção de água e retração.

O sódio detectado no lodo tratado é, muito provavelmente, devido ao residual do tratamento com o hidróxido de sódio. Caso a separação de fases seja feita por filtração é bem provável que se encontre menor quantidade de sódio no lodo – já que o sódio encontra-se em solução e pode ser retirado com o sobrenadante. O sódio tem temperatura de ebulição relativamente baixa (próxima de 900°C) em relação às temperaturas de queima de cerâmica e, assim, deve ser liberado na forma de gás durante a queima.

Considerando que o tratamento (condicionamento químico com NaOH 1 N a pH > 12) tenha removido todo o alumínio na forma de hidróxido, as diferenças entre os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dos lodos tratados e não tratados – 8,19% para o lodo de sulfato de alumínio e 11,26% para o lodo de PAC – seriam estimativas dos teores de alumínio na forma de hidróxido amorfo nos lodos. Estes valores são relativamente próximos aos teores de alumínio quantificados nos dois lodos por extração ácida: 9,8% e 9,7% de Al, respectivamente (vide Tabela 6).

Uma importante característica das argilas é a plasticidade quando umedecida, resultado das forças de atração entre as partículas lamelares carregadas eletricamente e a ação lubrificante da água entre partículas. Porém, quando o arranjo das partículas é perturbado, por exemplo, pela presença de agentes cimentantes minerais (óxidos de ferro e hidróxido de alumínio), como é o caso dos lodos não tratados, altera-se a estrutura da argila orientada e dispersa para outra, floculada ou até mesmo granular (Figura 53), com queda de comportamento plástico. Pelo que já foi discutido sobre o aumento da dispersão das partículas do lodo com o tratamento químico, acredita-se que com a incorporação do lodo tratado a estrutura se aproxime mais da estrutura dispersa, favorecendo a plasticidade.

**Figura 53** – Diferentes feições estruturais de solos



Fonte: adaptado de Mitchell (1976).

Em suma, as características apresentadas dos lodos de ETA indicam aspectos favoráveis à incorporação em cerâmica artística. Porém, cabem cuidados em relação aos possíveis efeitos sobre a temperatura de queima da cerâmica, devido ao elevado teor de ferro (fundente), e sobre o aumento de porosidade da peça com possível comprometimento de resistência. Provavelmente o lodo irá baixar a temperatura de sinterização da cerâmica e alterar a cor de queima (amarelo, vermelho, marrom ou preto). Mesmo para uso em cerâmica vermelha os teores de ferro encontrados são altos; no entanto, a porcentagem de óxido de alumínio (refratário) pode interferir na suposta redução da temperatura de queima provocada pelo ferro.

### **3.5.4.3. Análises térmicas**

Os gráficos resultantes das análises térmicas encontram-se no Anexo B. A seguir é feita uma previsão do comportamento de queima dos lodos, entre outras informações, a partir da interpretação destes gráficos.

O primeiro pico endotérmico nos três lodos é devido à perda de água adsorvida nas partículas. Nos casos dos lodos não tratados aparecem picos endotérmicos mais intensos acima de 300°C até 600°C, associados à desidroxilação do alumínio. A perda de matéria orgânica dos lodos parece que foi encoberta pelos picos de perdas de água e desidroxilação. O pico exotérmico acima dos 600°C é associado à nucleação de mulita, que, com a continuidade do aquecimento, formará a mulita a temperaturas acima de 1000°C. No caso dos lodos tratados, a nucleação de mulita parece ser precoce – aos 600°C.

Com as análises térmicas confirmou-se a presença de caulinita nos três lodos e de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nos lodos não tratados. Além disso, foram localizados os eventos de perdas de massa dos lodos, sendo este um aspecto importante para controle da queima. Assim, sugere-se que a queima da cerâmica com lodo deve ser lenta até os 600°C, devido à liberação de gases que ocorre nessa fase da queima, a fim de evitar bolhas e rompimento das peças no forno por aumento da pressão de ar.

## **3.6. CONCLUSÕES**

A partir dos objetivos propostos neste capítulo e de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

- (1) O tipo de coagulante se sulfato de alumínio ou PAC não interfere no tratamento químico.
- (2) Agora comparando entre lodos gerados com coagulantes a base de alumínio e lodo de cloreto férrico, o metal coagulante foi determinante para remoção de matéria orgânica. A remoção de matéria orgânica nos lodos de alumínio com tratamento alcalino foi satisfatória (em torno de 50%), enquanto no caso do lodo de cloreto férrico foram surpreendentemente muito baixas – abaixo de 10% com o tratamento ácido e nula com o tratamento alcalino. Portanto, o condicionamento químico só pode ser indicado para os lodos de alumínio.
- (3) Apesar da semelhança quanto à remoção de alumínio com tratamento ácido ou alcalino, o tratamento alcalino apresentou-se nitidamente mais eficaz e também mais eficiente – menores

doses são requeridas para o tratamento alcalino – do que o tratamento ácido na remoção de matéria orgânica.

(4) Indica-se o condicionamento químico dos lodos de alumínio pela via alcalina, empregando dose de 10%, em volume, de NaOH 1 N, para redução da ordem dos 50% de matéria orgânica e 60% de hidróxido de alumínio.

(5) A variação no teor de sólidos do lodo de sulfato de alumínio, dentro da faixa estudada (0,4 a 4%), não interferiu no tratamento. Portanto, o lodo do decantador da ETA UFV (lodo de sulfato de alumínio) pode ser submetido ao tratamento sem necessidade de diluição.

(6) A caracterização dos lodos confirmou a qualidade do lodo tratado, aparentemente mais apropriado para o uso em cerâmica: (i) menor tamanho de partícula; (ii) partículas defloculadas, o que favorece a homogeneização com os demais componentes; (iii) menor concentração de matéria orgânica, o que diminui defeitos na cerâmica; e (iv) ausência de patógenos.

(7) A melhoria do desaguamento do lodo com a retirada do hidróxido de alumínio ou ferro, uma das premissas iniciais do trabalho, não se concretizou. O tratamento na verdade piorou as propriedades de resistência à filtração, devido à diminuição do tamanho de partículas com a dispersão química. Portanto, não é indicado desaguamento do lodo tratado em leito de secagem convencional.

## CAPÍTULO 4. APROVEITAMENTO DE LODO DE ETA EM CERÂMICA ARTÍSTICA

---

Completando as propostas de manejo de lodos de ETAs, neste capítulo são apresentados dois estudos dedicados a avaliar a incorporação de lodo de ETA em massa cerâmica artística após os tratamentos apresentados nos capítulos 2 e 3.

### 4.1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento de lodo de ETA tem sido estudado em diversas aplicações, com destaque para os materiais de construção civil e, particularmente, a cerâmica vermelha. Isso pelo fato das massas argilosas utilizadas como matéria-prima serem, por natureza, heterogêneas e, por sua vez, dos lodos de ETA possuírem composição física, química e mineralógica semelhante às dos materiais utilizados em cerâmica. Por outro lado, a incorporação de lodo de ETA sem tratamento (apenas secagem) em matrizes cerâmicas, bem como em outras matrizes, pode levar a alterações importantes nas propriedades físicas e mecânicas do produto.

Apesar da disponibilidade de grande número de estudos sobre incorporação de lodo de ETA em cerâmica vermelha para construção civil (tijolos e telhas), pouca atenção tem sido dada até o momento à cerâmica artística (ornamental ou utilitária), apesar de, em tese, existir aí um grande potencial a ser explorado, devido aos menores requisitos de resistência desses produtos e maior valor agregado ao lodo neste uso. Assim, a tese (hipótese) a ser defendida nessa parte do trabalho é que o aproveitamento de lodo de ETA na produção de massa para cerâmica artística é viável e apresenta vantagens comparativas em relação ao uso em outras aplicações já mais estudadas.

Os lodos utilizados nos estudos deste capítulo foram submetidos a um dos tratamentos descritos nos capítulos 2 e 3, ou foram incorporados à massa cerâmica sem tratamento, na forma como foi coletado nas ETAs (*in natura*). Em resumo, procurou-se avaliar a necessidade de tratamento, sua influência sobre propriedades técnicas da cerâmica e a viabilidade de uso de lodo de ETA na produção de massa cerâmica artística de alta temperatura.

Foi feita opção pela produção de massa cerâmica pela via úmida e sua utilização na forma líquida (barbotina), dispensando a etapa onerosa de secagem de lodo e como solução para o problema de homogeneização do lodo com os demais ingredientes da massa. Sabe-se

que a barbotina pode, por redução de umidade em filtro-prensa, ser convertida em massa plástica (como é feito na produção de massa plástica pela via úmida).

As massas cerâmicas para alta temperatura geralmente são formuladas a partir de três ingredientes (por isso, também chamadas massas triaxiais): argila caulinítica, feldspato e quartzo. A composição é planejada de forma a se obter as melhores propriedades em relação à plasticidade, secagem, queima e propriedades do produto cerâmico (NORTON, 1973). Os principais exemplos são a porcelana e o grês (“stoneware”). As porcelanas são produzidas a partir de argilominerais (argila plástica e caulim), quartzo e feldspato bastante puros, que são queimados a temperaturas superiores a 1250 °C, atingindo porosidade próxima a zero. O grês é feito a partir de matérias-primas menos puras, podendo incluir rochas cerâmicas como granito, pegmatito e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Os produtos são queimados por volta de 1250 °C e apresentam absorção de água reduzida (geralmente entre 0,5% e 3%). Devido às características dos lodos de ETAs (principalmente composição química), a aposta foi que este poderia substituir um dos componentes da massa cerâmica tipo grês.

Como não existem critérios técnicos (normas ou especificações) para produtos de cerâmica artística, foi necessário se apropriar de critérios de qualidade de outros produtos cerâmicos. Para isso, foram eleitos produtos da indústria de revestimento e da cerâmica branca de mesa ou sanitária (louça), que mais se aproximam do que se espera de produtos de cerâmica artística de alta temperatura, em termos de produção (ingredientes, conformação e temperatura de sinterização) e de uso (principalmente no caso dos utilitários). Outra estratégia utilizada, para efeito de comparação, foi produzir também massa cerâmica com todos os outros ingredientes menos o lodo, seguindo receitas conhecidas de massas cerâmicas artística.

Para delineamento dos estudos foi utilizada técnica de planejamento experimental de misturas. Como a temperatura de queima também interfere nos resultados técnicos da cerâmica, esta variável independente foi incluída nos experimentos de mistura como variável de processo (CORNELL, 2002). Assim, foi possível avaliar os efeitos da incorporação do lodo e da temperatura de queima, indicar o teor a ser incorporado à massa cerâmica e a temperatura de sinterização adequada.



## 4.2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.2.1. Produção de massa cerâmica

Segundo Motta, Tanno e Cabral Junior (1993), as matérias-primas para massas cerâmicas devem apresentar, isolada ou conjuntamente, materiais com função reológica durante o processo de conformação das peças (agentes de ligação, suspensão e plasticidade) e com função química no processo de queima (elementos estabilizadores, fundentes e inertes). Esses componentes podem ser agrupados em materiais plásticos e não plásticos, representados por três matérias-primas: argila, quartzo e feldspato.

As massas podem ser utilizadas na consistência plástica, na consistência líquida (barbotina) ou seca, dependendo do método de conformação de peças adotado, e isso poderá influenciar sua composição. As massas plásticas, utilizadas para modelagem manual, extrusão ou torneamento, devem ter maior quantidade de argilas plásticas (tipo *ball clay*) de forma a alcançar a plasticidade exigida para conformação. Já as barbotinas para colagem em moldes de gesso (ver item 4.2.2) podem apresentar maior conteúdo de não plásticos (caulim, quartzo e feldspato), que favorece a conformação – acelera o processo de transferência de água para o molde formando a peça. Também é comum deflocular a barbotina para reduzir o teor de água e obter peças mais resistentes, utilizando defloculantes químicos (NORTON, 1973).

Sendo a argila o componente utilizado em maior quantidade é, portanto, o “corpo” da cerâmica; o quartzo, por seu alto ponto de fusão mantém-se praticamente inalterado nas temperaturas de queima da cerâmica, sendo, portanto, o “esqueleto” da peça; e o feldspato, por incorporar álcalis que atuam como fundentes, reduz a temperatura de queima do corpo cerâmico.

As matérias-primas plásticas (argilas) conferem características importantes na fase de conformação, como plasticidade (trabalhabilidade) e resistência mecânica a cru; no processo de queima, conferem estrutura e cor às peças. As matérias-primas não plásticas (quartzo e feldspato) também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem; na fase do processamento térmico desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações, deformações e a sinterização (MOTTA et al. 2002).

Extraídas sempre perto da região de produção (devido aos grandes volumes e, conseqüentemente, ao alto custo de transporte), as argilas, após a extração, são deixadas sob ação das intempéries em processo de “envelhecimento” ou maturação, que pode durar semanas,

meses ou até anos. Os antigos ceramistas chineses faziam massas de porcelana em quantidade suficiente para que seus filhos usassem durante a vida. Acredita-se que o “envelhecimento” confere plasticidade à argila.

Segundo Norton (1973), a prática de maturação (*aging*) de argila, com períodos intermediários de remanejamento (*reworking*), depende de dois fatores: (i) o completo molhamento ou umedecimento da argila e (ii) um efeito causado por bactérias, o qual é pouco conhecido. Ainda segundo esse autor, o uso do tratamento a vácuo (em equipamento maromba), às vezes, substitui o amadurecimento.

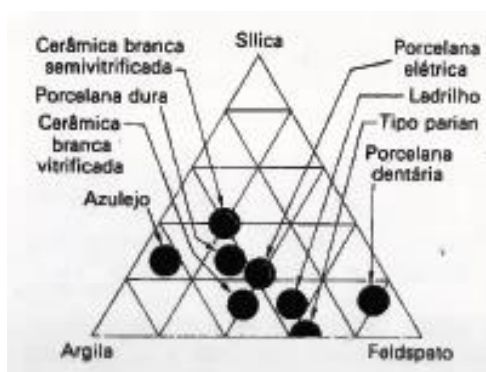
A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas (quartzo, por exemplo), pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação; daí a razão de se eliminar, por processos físicos, os minerais indesejáveis, processo este chamado de beneficiamento.

A preparação das massas pode ser dividida em três etapas: (i) escolha das matérias-primas e formulação (proporção das matérias-primas na massa final); (ii) preparação das matérias-primas (extração, beneficiamento e, algumas vezes, cominuição ou moagem); (iii) mistura e homogeneização dos componentes, a seco ou a úmido (neste último caso pode também servir como etapa de moagem das matérias-primas, sendo realizada em moinho de bolas). No caso de massas plásticas, adicionalmente, tem-se: (iv) redução de umidade em filtro-prensa de placas, caso o beneficiamento das matérias-primas tenha sido a úmido; e/ou (v) tratamento a vácuo em maromba para retirada do ar da massa.

Vários métodos são utilizados para desenvolver formulações de massas cerâmicas, sendo que a maioria utiliza técnicas empíricas. No entanto, como as propriedades finais do produto dependem principalmente da proporção das matérias-primas, se pode fazer uso de técnica experimental de misturas para prever o comportamento da cerâmica em função da composição da massa e assim chegar a mistura ideal para cada produto. O emprego dessa técnica resulta, conforme relatos de literatura, em aumento na abrangência, eficiência e na confiabilidade dos resultados obtidos, bem como em menor demanda de tempo, recursos humanos e de materiais, contribuindo, assim para reduzir o custo de pesquisa e desenvolvimento (CORREIA, 2003; GOMES et al. 2005; ZAUBERAS; BOSCHI, 2005; GOMES et al. 2006; MACEDO, 2007; SILVA et al. 2009). No item 4.2.8 é feita uma breve explanação da técnica de mistura e são apresentados estudos que fizeram uso dessa metodologia para formulação de massas cerâmicas.

Na Figura 54 é apresentado diagrama triaxial com composições típicas de massas para cerâmica branca, conforme Norton (1973). Segundo esse mesmo autor, se são usados três componentes, um empacotamento mais fechado pode ser obtido, pois a fração fina preenche os poros da fração média, a qual enche os poros da fração grossa. Este diagrama pode ser utilizado como referência na formulação de novas massas cerâmicas.

**Figura 54** – Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica branca



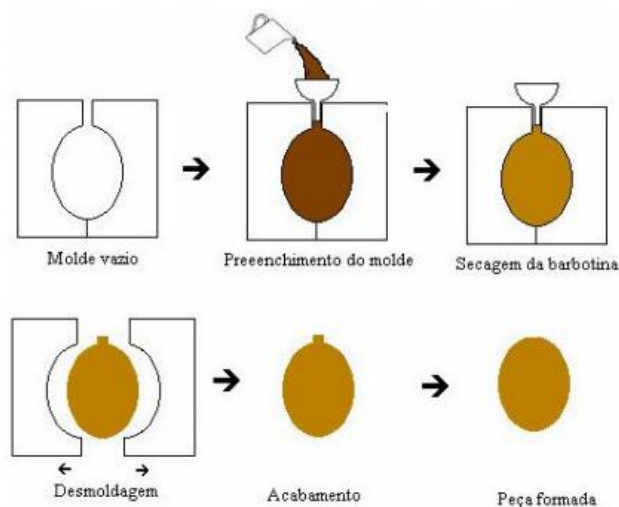
Fonte: Norton (1973).

#### 4.2.2. Conformação por colagem e defloculação de barbotina

Uma vez que se estudou o uso de lodo em barbotina, incluem-se aqui algumas informações importantes sobre essa massa cerâmica líquida: propriedades da barbotina, defloculação e conformação por colagem em moldes de gesso.

Segundo Norton (1973), a colagem é uma técnica antiga, utilizada desde 1700 na Europa. A barbotina utilizada para colagem é uma suspensão de materiais cerâmicos em água suficientemente fluida para ser vertida (NORTON, 1973). Daí o nome “colagem”, associado ao método de moldagem, do francês “*coulée*” ou fluir: derrama-se a barbotina em moldes de gesso, que absorve a água da barbotina por capilaridade enquanto as partículas sólidas vão-se acomodando contra a superfície do molde (Figura 55). A absorção da água pelo molde e a formação da parede prosseguem enquanto houver barbotina no molde, mas tornam-se mais lentas à medida que a parede fica mais espessa. Para se obter uma peça cerâmica oca, despeja-se o excesso de barbotina assim que a parede atingir a espessura desejada. A peça assim formada apresentará uma configuração externa que reproduz a forma interna do molde.

**Figura 55** – Ilustração da etapa de moldagem por colagem de barbotina em molde de gesso



Fonte: Colla Junior (2004).

A seguir são listadas algumas propriedades desejáveis para as barbotinas de colagem, segundo Norton (1973).

- Viscosidade suficientemente baixa para poder ser vertida com facilidade no molde.
- Baixa velocidade de sedimentação quando em repouso.
- Habilidade para drenar uniformemente, para a passagem de água da barbotina para o gesso, formando a “parede” da peça.
- Resistência para a colagem de peças grandes.
- Estabilidade de suas propriedades quando armazenada.
- Não deve aderir ao molde.
- Velocidade de colagem adequada.
- Baixa retração de secagem após colagem.
- Livre de ar aprisionado.
- Tixotropia e dilatância adequadas.

Uma das características que as barbotinas podem apresentar, devida às argilas, é a tixotropia. Um fluido newtoniano é um fluido cuja viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não varia com o tempo. Já os fluidos não-newtonianos, como as barbotinas, sofrem alteração da sua viscosidade com a variação do tempo e do esforço aplicado. Quando a viscosidade aparente diminui com aplicação de tensão o fluido é dito tixotrópico. Essa é uma

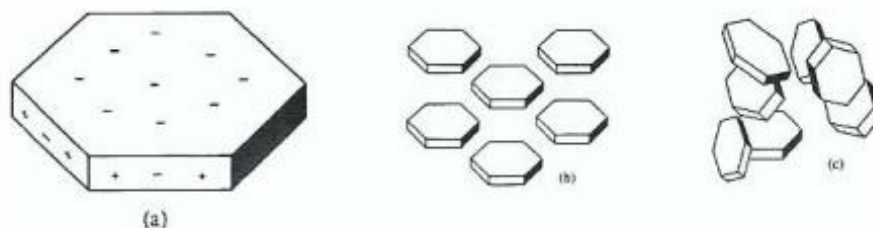
transformação reversível e, assim, em um dado tempo após cessar o esforço a viscosidade volta a subir. A tixotropia também pode ser definida como uma transformação sol-gel isotérmica e reversível de uma suspensão – a suspensão torna-se menos viscosa pela agitação e mais espessa (gelifica) com o repouso (SANTOS, 1975).

Devido à elevada área superficial das partículas das matérias-primas cerâmicas, esses sistemas são bastante influenciados por forças superficiais entre partículas, como as forças atrativas de van der Waals, que tendem a tornar os sistemas floculados (PANDOLFELLI et al. 2000). Isso dificulta a trabalhabilidade das massas, principalmente das barbotinas (a floculação dificulta o escoamento para a colagem) e impede a mistura eficiente das matérias-primas. Assim, torna-se necessária a defloculação desses sistemas em meio líquido; para isso são utilizados defloculantes, sendo que os mais utilizados são sais de sódio, com destaque para o silicato de sódio (REED, 1995).

Segundo Norton (1973), os objetivos da defloculação de barbotinas para colagem são os seguintes: (i) permitir a formação de uma camada firme de material argiloso (parede) sobre o molde de gesso; (ii) reduzir o teor de água (e assim aumentar o de sólidos) da camada “colada”; (iii) diminuir a tendência à sedimentação das argilas, de forma a obter uma parede de espessura uniforme do topo ao fundo da peça colada. Com a defloculação é possível controlar a viscosidade e a tixotropia da barbotina.

A Figura 56 ilustra o comportamento de partículas de caulinita, principal argilomineral presente nas massas cerâmicas, em meio aquoso (FONSECA, 2000 apud MIRANDA, 2008). As partículas apresentam carga elétrica negativa nas faces basais, sendo que nas bordas a carga pode ser positiva ou negativa, dependendo do valor do pH do meio líquido. Se o pH for inferior ao ponto isoelétrico, a carga nas bordas é positiva, o que gera atração eletrostática entre as bordas e as bases (Figura 56c) e dá lugar à formação de agregados de grande volume, que retêm no seu interior grandes quantidades de líquido. Neste caso, a suspensão apresenta viscosidade elevada e necessita de grandes quantidades de água para poder fluir. Quando o pH é superior ao ponto isoelétrico, as bases e as bordas das partículas apresentam carga negativa, criando efeito de repulsão eletrostática (Figura 56b) e originando suspensões com viscosidade e tixotropia baixas.

**Figura 56** – Partículas de caulinita em meio aquoso: (a) distribuição de carga na partícula; (b) suspensão defloculada com  $\text{pH} > \text{ponto isoeletrico}$ ; (c) suspensão floculada com  $\text{pH} < \text{ponto isoeletrico}$



Fonte: Fonseca (2000) apud Miranda (2008).

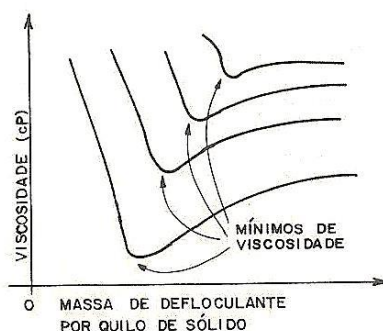
Pandolfelli et al. (2000) citam como mecanismos de dispersão química e estabilização de suspensões de argilas: (i) o ajuste de pH, que aumenta a densidade de cargas na superfície das partículas e assim a repulsão eletrostática; ou (ii) a adsorção de polieletrólitos ou moléculas ionizadas (dispersantes) na superfície das partículas (mecanismo conhecido como eletroestérico).

De acordo com Norton (1973) os agentes químicos defloculantes devem apresentar duas características: reação alcalina e fornecer cátions monovalentes. A adição de sais alcalinos a suspensões de argila produz defloculação pela elevação do pH e consequente formação de cargas negativas nas bordas das partículas de argila (CHEN; BLUTER; STUMM, 1973). Geralmente utiliza-se sais de sódio, pois o cátion sódio ( $\text{Na}^+$ ), com elevado raio hidratado e em excesso no meio, irá se adsorver na superfície das partículas carregadas negativamente aumentando a espessura da nuvem de elétrons (dupla camada elétrica) ao redor das partículas. Isso amplia a distância em que as forças eletrostáticas de repulsão entre partículas atuam – a distâncias onde as forças de atração são negligenciáveis (DERJAGUIN et al. 1983). Nestes casos, diz-se que estes tipos de defloculantes atuam preferencialmente pelo mecanismo de estabilização eletrostática, uma vez que a estabilização da suspensão é produzida pela alteração do potencial elétrico efetivo das partículas.

O ensaio de defloculação é realizado em viscosímetros, medindo-se a viscosidade a cada adição de dispersante à suspensão de materiais cerâmicos. Ao separarem as partículas aglomeradas os defloculantes liberam água, o que contribui para aumentar a fluidez. Assim, a viscosidade aparente diminui progressivamente com adições sucessivas de defloculante, até se atingir um valor mínimo. Adições posteriores conduzem, em muitos casos, à nova subida da viscosidade aparente, por efeito de reaglomeração, associada ao aumento da força iônica

(Figura 57). O ponto mínimo da curva de defloculação (Figura 57) é o que corresponde à máxima dispersão dos agregados de partículas (SANTOS, 1975).

**Figura 57** – Curvas de defloculação de argilas com diferentes concentrações de defloculantes



Fonte: Santos (1975).

Para verificar o aumento da repulsão das partículas, ou seja, a dispersão, pode-se utilizar também medidas de potencial zeta, antes e após a adição do dispersante. De maneira bastante sucinta, a medida de potencial zeta é um indicativo da carga superficial da partícula, sendo que valores elevados indicam que o sistema está disperso e com estabilidade cinética, devido à repulsão eletrostática; já valores baixos sugerem aproximação das partículas, que não mais se repelem, ou seja, floculação. Segundo Reed (1995), uma barreira de repulsão correspondente a um potencial zeta de 25 mV é requisito para minimizar a coagulação. Outro indicador da dispersão é a redução da viscosidade da suspensão, como já foi dito.

É importante esclarecer que o valor ótimo de defloculação não corresponde ao mínimo de viscosidade e tixotropia, mas sim a um ponto em que ainda se tem certa viscosidade e tixotropia (SENAI-SP, 2004). A tixotropia adequada mantém a homogeneidade da suspensão, evitando que as partículas dos componentes não argilosos (mais pesados) depositem, além de “organizar” as partículas no depósito formado na parede do molde de forma a diminuir a resistência à passagem de água, aumentando a velocidade de colagem (MIRANDA, 2008). Entretanto, uma viscosidade abaixo de 1000 mPa.s é necessária para evitar problemas com bolhas (ORTEGA, s.d. apud MIRANDA, 2008).

#### 4.2.3. Transformações termoquímicas em massas cerâmicas

Segundo Norton (1973), quando a mistura ideal dos três componentes – argila, feldspato e quartzo – é aquecida lentamente ocorrem, grosso modo, as seguintes transformações: (i) abaixo de 950 °C, o quartzo  $\alpha$  inverte à quartzo  $\beta$ , de maior volume, e há decomposição dos argilominerais (desoxidrilação da caulinita, passando a metacaulinita), com uma pequena retração; (ii) a 1000 °C a mulita começa a se formar nos grãos de argilominerais desidroxilados e a formação de fase líquida leva à contração do corpo cerâmico e o quartzo começa a inverter a cristobalita; (iii) a 1100 °C, forma-se ainda mais fase líquida pela dissolução dos bordos dos grãos de feldspato, os poros decrescem em número e adquirem forma esférica; (iv) a 1150 °C, os poros são ainda menores, há alguma dissolução dos grãos de sílica com a formação de mais fase líquida; (v) a 1200 °C, o corpo deve estar amadurecido ou estabilizado, tendo porosidade nula. Nesse estágio podem ser vistas grandes agulhas de mulita dentro das pseudoformas dos grãos de feldspato, formadas pela difusão de alumina proveniente do argilomineral através do líquido vítreo, que conferem resistência à cerâmica. (NORTON, 1973).

Durante resfriamento, aproximadamente a 573 °C, o quartzo  $\beta$  volta a quartzo  $\alpha$ , diminuindo o volume dos grãos de quartzo em 2 %, o que produz tensionamentos suficientes para trincar a matriz ou o próprio grão (CHINELATTO; SOUZA, 2004). Alguns desses processos podem ser alterados em função da composição das massas cerâmicas e das condições de queima.

Melchiades, Quintero e Boschi (1996) descreveram as mudanças nas propriedades da cerâmica durante a queima da seguinte forma: nas temperaturas mais elevadas do ciclo de queima, parte da massa se transforma em um líquido vítreo viscoso que ocupa progressivamente os espaços vazios entre as partículas mais refratárias, reduzindo a porosidade e a distância entre partículas; esse líquido atua como uma “cola”, devido às forças de capilaridade, o que causa retração (diminuição de tamanho), diminuição de porosidade (também medida como absorção de água) e também aumento da resistência mecânica do que antes era apenas um amontoado de partículas (MELCHIADES; QUINTERO; BOSCHI, 1996). Portanto, o processo de queima da cerâmica leva à formação de um reticulado de ligações ou pontes entre as partículas sólidas por meio da fase líquida, que promove a aproximação das partículas e a sinterização ou aumento de dimensão das partículas com consequente redução da área superficial específica.

A sinterização é definida como o processo em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência



mecânica, podendo inclusive tornar-se totalmente denso (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007). A sinterização sempre implica diminuição da área superficial do sistema, que ocorre para reduzir energia. Como diminuir a área superficial das partículas implica diminuir área de interfase sólido-vapor, fechando os poros, deve ocorrer a contração (retração) da estrutura.

Segundo German (1985), a sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura, causada pela fusão de um dos componentes do sistema ou o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. No caso da cerâmica de alta temperatura, o feldspato (fundente) presente na massa diminui o ponto de fusão do quartzo, que funde parcialmente durante a queima, originando assim a fase líquida. Ainda segundo German (1985), a ocorrência de líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada, tornando a sinterização mais rápida e ocorrendo fechamento da estrutura mais facilmente quando comparada à sinterização por fase sólida.

Existem três estágios da sinterização por fase líquida: (i) rearranjo ou fluxo líquido – marcado inicialmente pelo espalhamento do líquido recém formado ao redor das partículas sólidas, o que conduz ao rearranjo dessas partículas e à densificação da estrutura; (ii) solução-precipitação, que somente ocorrerá se houver solubilidade da fase sólida no líquido; e (iii) sinterização em estado sólido, que só ocorre se a estrutura ainda não estiver completamente densa – consiste no crescimento de pescoço entre as partes sólidas que estão em contato (ABREU; SKURY, 2015). A Figura 58 ilustra os estágios da sinterização por fase líquida.

**Figura 58** – Sinterização por fase líquida



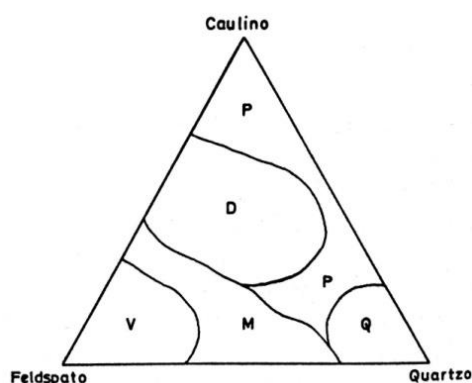
Fonte: German (1998) apud Abreu e Skury (2015)

#### 4.2.3.1. Fatores interferentes

O efeito do calor sobre um corpo cerâmico é função não somente da temperatura, mas também do tempo de exposição ao calor (GOMES, 1988). À combinação dos fatores temperatura e tempo chama-se “trabalho térmico”; para registrar o trabalho térmico que as peças foram submetidas durante a queima faz-se uso de cones e anéis pirométricos (MELCHIADES et al. 1997).

Além do trabalho térmico, as transformações que ocorrem no corpo cerâmico estão relacionadas à constituição da massa cerâmica, ou à proporção relativa das três matérias-primas principais: argila, quartzo e feldspato. Isso fica evidenciado na Figura 59, para o caso da porcelana. A região D é a ideal para produção de porcelana, que resulta em um corpo com praticamente ausência de poros e sem excesso de vidro.

**Figura 59** – Características de corpos cerâmicos queimados à 1250-1300°C, do sistema caulim-feldspato-quartzo: D – corpo denso compacto (porcelana); P – corpo poroso; Q – corpo quebradiço; V – corpo vítreo ou muito vítreo; M – corpo mole, deformando-se com facilidade



Fonte: Gomes (1988)

Outro fator que interfere na sinterização é o estado de agregação (floculado ou defloculado) das partículas. Segundo Gomes (1988), as massas cerâmicas defloculadas resultam em corpos cerâmicos que, depois de secos, têm maior resistência do que aqueles resultantes de argila floculada; isso se deve ao fato da microestrutura ser aberta nas massas cerâmicas floculadas, dificultando a sinterização. Ainda segundo este autor, corpos cerâmicos à base de massa defloculada podem apresentar resistência mecânica superior em 100% à de corpos cerâmicos à base da mesma massa, porém floculada.

Ainda sobre fatores que interferem nas transformações termoquímicas da cerâmica, especificamente sobre a formação de mulita, importa saber que esta é uma fase mineral formada em alta temperatura e que confere resistência mecânica à cerâmica; portanto, quanto mais mulita estiver presente, maior será a resistência mecânica da cerâmica. Isto porque com o entrelaçamento dos cristais finos de mulita, em forma de agulhas, cria-se uma espécie de rede que reforça a estrutura da cerâmica.

Os cristais de mulita formados na sinterização de matérias-primas cerâmicas costumam ser denominados de acordo com sua origem: a mulita formada pelas reações caulinita-mulita é chamada de mulita primária; mulita secundária é aquela formada a partir da nucleação e crescimento de cristais na região do líquido feldspático e se apresenta na forma de longos cristais; há ainda um outro tipo de mulita, denominada mulita terciária, que aparece em porcelanas aluminosas ao redor dos grãos de alumina devido à dissolução desses grãos no líquido feldspático (CHINELATTO; SOUZA, 2004).

Na porcelana triaxial a mulita secundária é formada a partir da superfície da argila caulínica e cresce em direção ao líquido originado do feldspato; como este líquido é mais fluido que o líquido proveniente da argila, devido à alta quantidade de íons alcalinos e alcalinos terrosos, os cristais de mulita secundária são maiores que os da mulita primária (LEE; IQBAL, 2001). Portanto, o tamanho e a forma dos cristais de mulita são controlados pela viscosidade do líquido onde se formam e crescem, que, por sua vez, é controlada pela composição e temperatura do líquido (CHINELATTO; SOUZA, 2004).

A mulita é um silicato-aluminoso ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), com 71,8 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 28,2% de  $\text{SiO}_2$ . Segundo Monteiro, Sabioni e Costa (2004), por apresentar excelentes propriedades físicas e mecânicas à altas temperaturas, como alto ponto de fusão, baixa expansão e condutividade térmica, boa resistência à fratura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, excelente estabilidade térmica, baixa densidade e baixa constante dielétrica, a mulita tem tido uso cada vez mais crescente em corpos cerâmicos.

A mulita pode ser obtida à alta temperatura a partir de matérias-primas que apresentem em sua composição óxido de silício e óxido de alumínio, sendo que as argilas e os minerais são algumas das matérias-primas utilizadas. Gonçalves *et al.* (2009) obtiveram mulita a partir da  $\alpha$ -alumina comercial e de sílica obtida da calcinação da casca de arroz; Menezes *et al.* (2008) obtiveram mulita também a partir da casca de arroz e do acetato de alumínio, mostrando que se pode obter mulita de alta pureza, com pouca fase vítrea e alta porosidade.

#### 4.2.3.2. Métodos para medir as transformações termoquímicas

Para medir as transformações que ocorrem durante a queima da cerâmica, se pode utilizar algumas das propriedades finais dos corpos cerâmicos (retração linear e absorção de água), como já foi dito, além de medidas realizadas durante o processo de queima, chamadas genericamente de análises térmicas. Dois métodos podem ser utilizados para as análises térmicas: (i) método diferencial (análise térmica diferencial – ATD), em que se registra a diferença de temperatura entre o material que está sendo analisado e um material inerte; ou (ii) método gravimétrico (análise termogravimétrica – ATG), onde se registra a perda de massa em função da temperatura. Geralmente são utilizadas as duas análises para avaliar o comportamento do material durante a queima. Além dessas, a análise de difração de raios-X, para identificação das fases minerais presentes também ajuda a interpretar o processo de sinterização.

Duas das principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a sinterização são a diminuição da porosidade, que pode ser caracterizada pela absorção de água, e a contração, que é geralmente caracterizada pela retração linear. Com medidas de absorção de água e de retração linear à diferentes temperaturas de queima se pode montar curvas de gresificação, utilizadas no setor de revestimento cerâmico para formulação de massas e escolha da temperatura de queima (MELCHIADES et al. 1996 e 1997). A Figura 60 apresenta um exemplo de curva de gresificação, da qual, como descrito a seguir, muitas informações podem ser retiradas.

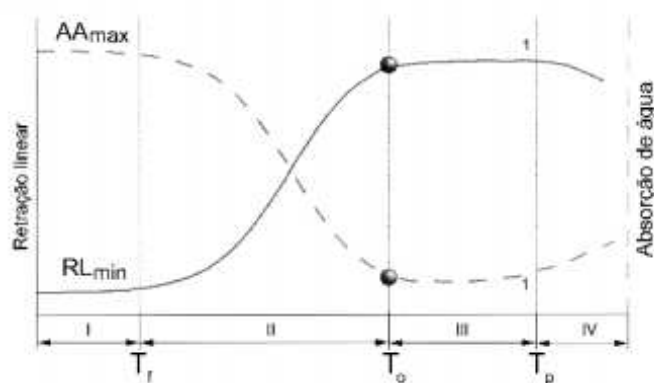
Sanchez-Muñoz et al. (2002) explicam o que ocorre idealmente (quando há adição correta de fundentes e não plásticos à argila) durante a sinterização de revestimentos cerâmicos a partir da curva de gresificação apresentada na Figura 60:

- Na região I, antes de  $T_f$ , ocorrem todas as transformações das argilas, como desidratação, desidroxilação e transformação parcial da fração caulínica em mulita (mulita primária). Contudo, os fundentes ainda não são afetados (o feldspato só começa a atuar acima de uma temperatura específica – a 1150 °C no caso do feldspato potássico) e, portanto, a peça cerâmica apresenta, neste ponto, máxima porosidade aberta e, consequentemente, máxima absorção de água.
- Na região II, em que  $T_f < T < T_o$ , formam-se os primeiros fundidos que podem ser de dois tipos: alta viscosidade (proveniente do material argiloso) e baixa viscosidade (provém dos feldspatos). O fundido de alta viscosidade é responsável por fechar progressivamente os poros do material cerâmico sem, no entanto, formar porosidade fechada; dessa forma, como sua propagação é lenta, os gases conseguem escapar pelos

poros abertos da peça cerâmica. Já o fundido de baixa viscosidade, tende a formar porosidade fechada. Quando  $T = T_o$ , atinge-se o ponto ótimo do processo de queima onde há máxima retração linear e mínima absorção de água e quando se consome todos os fundentes, o processo de sinterização chega ao seu final.

- Na região III, para  $T_o < T < T_p$ , o material começa a sofrer problemas de estabilidade dimensional, devido à presença de gases de decomposição dos feldspatos que permanecem presos nos poros fechados. Com o aumento da temperatura os gases tendem a expandir, enquanto a peça cerâmica tende a retrair pela densificação, o que pode gerar deformação pirolástica em  $T_p$ .
- Na região IV, com o aumento da temperatura e também da pressão interna dos gases, a porosidade, que até então era fechada, começa a se comunicar formando uma porosidade grosseira na forma de bolhas superficiais visíveis, causando expansão da peça. Apesar dos autores não mencionarem no texto, os processos que ocorrem na região IV são característicos de *overfiring* (super queima). Para retardar o comportamento observado na região IV deve-se controlar a adição de fundente e optar por fundentes que tenham baixo ponto de fusão e viscosidade não muito baixa, de forma a evitar ao máximo a expansão dos gases, caso surjam (SANCHEZ-MUÑOS et al., 2002). Portanto, confirmando que o binômio temperatura e composição da massa cerâmica (neste caso, o equilíbrio entre elementos fundentes e refratários) determina a qualidade da cerâmica.

**Figura 60** – Curva de gresificação de uma massa ideal



Fonte: Sánchez-Muñoz et al. (2002).

Por fim, cabe registrar que existe relação entre porosidade e a resistência mecânica da peça cerâmica. É fácil deduzir que defeitos na estrutura da cerâmica causam redução de resistência. Quando a porosidade é elevada o suficiente para se tornar o defeito crítico (ou seja,

o defeito de maior tamanho e proporção) passa a ser responsável pela redução da carga suportada antes da ruptura; mesmo no caso em que o tamanho dos poros é bem menor que o defeito crítico da estrutura (poros pequenos), a diminuição do módulo de ruptura seria provocada pela diminuição da área seccional efetiva de aplicação de carga e pela diminuição da energia efetiva de fratura (ZANOTO; MIGLIORI JR, 1991).

Portanto, um produto com maior resistência mecânica, ou seja, com qualidade técnica superior, deve apresentar absorção de água tendendo a zero ou a menor possível, o que geralmente é conseguido com aumento de temperatura. Portanto, a porosidade de um corpo cerâmico é uma excelente medida de “grau de maturação” da massa em função da temperatura de queima.

#### **4.2.5. Principais defeitos pós-queima**

São descritos a seguir os principais defeitos observados após a queima da cerâmica artística, apresentando as possíveis causas e mecanismos para evitá-los.

##### ***4.2.5.1. Lascas e bolhas***

Lascas e bolhas são causadas por aumento de pressão no interior do material em consequência da geração de gases durante a queima. Com a elevação da temperatura ocorre liberação de gases; quando a quantidade de gases que se forma é superior àquela que pode ser liberada através dos poros, ou quando a pressão supera as forças de coesão, são formadas bolhas na superfície ou lascas, e pode até ocorrer a quebra (“estouro”) da peça. Lascamentos e bolhas são favorecidos por: baixa porosidade das peças, velocidade de aquecimento elevada, desenvolvimento de grandes quantidades de gases, e em peças com paredes muito espessas.

Além disso, as bolhas e lascas podem ser formadas na peça quando há super queima, ou seja, quando a temperatura de sinterização for maior do que a temperatura máxima de queima suportada pela massa cerâmica. Nesse caso, as bolhas ocorrem porque a fase vítrea líquida contendo bolhas de vapor formadas durante a queima torna-se mais fluida, ao mesmo tempo em que a pressão dentro da bolha aumenta devido ao aumento da temperatura, o que faz com que a bolha expanda. Se a temperatura continuar a aumentar a tendência é o aumento do número e expansão das bolhas, o que pode levar à ruptura da superfície da peça.

Portanto, são sujeitos a esses fenômenos os materiais que contenham maiores teores de argila com granulometria fina, pouco resistentes à temperatura (terracotas, por exemplo), com água residual, carbonatos ou substâncias orgânicas finamente dispersas e quando a queima não é controlada – a velocidade de queima é elevada e a temperatura de queima da massa não é conhecida. As principais prevenções contra esses problemas são a redução da velocidade e da temperatura de queima, a adição de substâncias não plásticas e redução de fundentes na massa (se possível).

#### **4.2.5.2. Coração negro**

São manchas negras que podem ser observadas após a queima ao longo da seção transversal da peça. Aparecem quando há matéria orgânica, e essa não sofreu combustão total, e óxido de ferro. O coração negro não representa necessariamente um defeito estético. Entretanto, conforme salientado por Damiani *et al.* (2001), a presença do coração negro pode levar a outras consequências danosas (e que justificam os esforços para evitá-lo), tais como: inchamento das peças, deformações pirolásticas e deterioração das características técnicas (resistência mecânica). Segundo Damiani *et al.* (2001), as principais reações responsáveis pelo coração negro são: (i) a carbonização ou pirólise da matéria orgânica, formando coque (C), catalizada pelo silicato de alumínio presente nos argilominerais; (ii) C e CO resultantes da queima incompleta da matéria orgânica, com alta capacidade redutora, reduzem o ferro presente nas argilas; e (iii) o ferro reduzido ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ ) com coloração mais escura (negra) e mais fundente do que no estado oxidado, aumenta a vitrificação na região, levando ao aprisionamento dos gases gerados e ao inchamento da peça, além de outros defeitos (deformação pirolástica e deterioração das características técnicas).

A adição de substâncias não plásticas frequentemente evita a formação do coração negro, pois aumenta a porosidade e, assim, favorece a liberação de matéria orgânica durante a queima. Também se pode promover a completa queima da matéria orgânica por meio da redução da velocidade de queima, principalmente até 600°C.

#### **4.2.5.3. Empenamento**

Os empenamentos podem ser provocados por diferentes fatores, entre os quais: (i) secagem diferencial, causada, principalmente, pela diminuição da espessura ao longo da peça

(nas bordas, por exemplo); (ii) pelo local onde foi feita secagem (não plano); (iii) durante a extrusão da peça, se a velocidade (pressão) não for controlada; e (iv) devido à redução da viscosidade do líquido formado durante a sinterização da massa, causando a chamada deformação piropilástica. Em geral, este defeito é notado na etapa de secagem, podendo aumentar na queima.

Para evitar tal defeito recomenda-se uma secagem lenta e uniforme (controlada), em local apropriado (à sombra) e com devido controle da composição da massa (principalmente de fundentes) e da queima.

#### **4.2.5.4. Trincas**

As trincas de secagem são pequenas fissuras causadas por secagem rápida. As trincas de queima caracterizam-se por serem pouco sinuosas, abertas e de bordas dentadas, enquanto que as de resfriamento caracterizam-se por serem muito finas de bordas fechada e lisas, normalmente em forma de “S”.

Podem ser formadas por excesso de matérias-primas plásticas ou secagem diferencial e, assim como no caso do empenamento, as trincas formadas durante a secagem da peça tendem a aumentar na queima. As trincas podem ser evitadas com a secagem lenta e uniforme da peça e a adição de matérias-primas não plásticas (quartzo e chamote, por exemplo).

#### **4.2.6. Critérios de qualidade de produtos cerâmicos**

Como referido na introdução deste capítulo, não existe normalização para cerâmica artística; talvez porque não seja possível prever as condições a que as peças estariam sujeitas ou talvez porque não seja mesmo necessária, assim como é para outros produtos cerâmicos (por exemplo, revestimentos, sanitários, telhas e tijolos cerâmicos) os quais são submetidos a situações específicas de uso/desgaste e para os quais se faz necessária a garantia de condições mínimas de qualidade, que atendam às exigências de uso.

As propriedades cerâmicas estão relacionadas aos componentes da massa e ao processo de queima, e definem as possibilidades de uso dos produtos; neste sentido, as principais características são: resistência mecânica (geralmente à flexão, por ser a situação mais crítica para cerâmica), absorção de água (porosidade) e retração linear (REED, 1995; NORTON, 1973). Os ensaios que determinam cada um destes parâmetros de qualidade também são normalizados



e podem ser realizados em peças retiradas de um lote de produtos ou em peças produzidas (com alguma padronização) especificamente para os ensaios, as quais são chamadas corpos de prova.

Ainda que não sejam critérios necessariamente aplicáveis aos produtos cerâmicos em questão no presente estudo, a título de exemplo ou de comparação, na sequência são apresentados os requisitos de qualidade de produtos cerâmicos normalizados, além de trabalhos que reportaram algum tipo de padronização de produtos cerâmicos afins com o uso pretendido aqui. Nas Tabelas 14, 15 e 16, são apresentados, respectivamente, os requisitos de qualidade das normas de placas cerâmicas para revestimento (NBR 13818:1997), de telhas (NBR 15310:2009), tijolos e blocos (NBR 15270-1:2017) e de aparelho sanitário de material cerâmico (NBR 15097-1:2011). Na Tabela 17, são apresentadas características de massas (barbotina) exigidas pela indústria cerâmica (MORELLI; BALDO, 2003). No Quadro 1 são apresentadas composições e características típicas de massas cerâmicas produzidas na Escola Senai Mario Amato, São Paulo-SP, pelo Núcleo de Cerâmica, como mais uma referência para o trabalho. Por fim, na Tabela 18 encontram-se valores típicos de retração de massas cerâmicas artística, queimadas em faixas de temperatura específicas (FRIGOLA, 2006).

Comparando os critérios de qualidade de cerâmica branca (Tabelas 14, 16 e 17) e cerâmica vermelha (Tabela 15), fica demonstrada a superioridade técnica da primeira em relação à segunda. Isso está relacionado à composição triaxial das massas e à temperatura de sinterização superior empregada na cerâmica branca – que interfere nas propriedades cerâmicas, principalmente densificação e resistência mecânica. Essas mesmas observações valem para comparação de qualidade entre produtos de cerâmica artística de alta e baixa temperatura. A porcelana, que está sujeita à maior temperatura de queima e maior grau de sinterização, tem, portanto, a maior retração linear dentre as massas da cerâmica artística.

No caso da nomenclatura conforme a faixa de absorção de água, no presente trabalho foi adotada a nomenclatura descrita na Tabela 19; cabe, entretanto, esclarecer que há variações a respeito na literatura, principalmente em relação aos limites superiores das classes.

**Tabela 14** – Classificação, critérios de qualidade (NBR 13818:1997) e correspondência com nomenclatura tradicional de placas cerâmicas para revestimento

| Grupos | Absorção de água (%) | Módulo de resistência à flexão (MPa) | Nomenclatura <sup>(1)</sup> |
|--------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Ia     | $AA \leq 0,5$        | $\geq 35$                            | Porcelanato                 |
| Ib     | $0,5 < AA \leq 3,0$  | $\geq 30$                            | Grês                        |
| IIa    | $3,0 < AA \leq 6,0$  | $\geq 22$                            | Semigrês                    |
| IIb    | $6,0 < AA \leq 10,0$ | $\geq 18$                            | Semiporoso                  |
| III    | $> 10$               | $\geq 15$                            | Poroso                      |

Fonte: ABNT (1997).

(1) Correlação das classes da norma NBR 13818:1997 com a nomenclatura tradicional (CERÂMICA PORTO FERREIRA LTDA, 2000).

**Tabela 15** – Requisitos de qualidade de alguns produtos da cerâmica vermelha (NBR 15270-1:2017; NBR 15310:2009)

| Características                                  | Produto       |                         |         |                         | Telhas <sup>(1)</sup> |
|--------------------------------------------------|---------------|-------------------------|---------|-------------------------|-----------------------|
|                                                  | Tijolo maciço |                         | Bloco   |                         |                       |
|                                                  | vedação       | Estrutural              | Vedação | estrutural              |                       |
| Resistência à flexão mínima pós-queima (N)       | -             | -                       | -       | -                       | 130                   |
| Resistência à compressão mínima pós-queima (MPa) | 4,0           | 6,0-14,0 <sup>(2)</sup> | 1,5     | 4,0-20,0 <sup>(2)</sup> | -                     |
| Absorção de água pós-queima (%)                  |               | 8 < AA < 25             |         | 8 < AA < 21             | < 20%                 |

Fonte: compilado pela autora.

(1) Telhas compostas de encaixe (telhas romanas) com dimensões padrões NBR 15310:2009, determinada após imersão em água por 24 h conforme NBR 15310:2009. (2) Valor depende da classe do tijolo.

**Tabela 16** – Requisitos de qualidade para aparelho sanitário de material cerâmico (NBR 15097-1:2011)

| Características dos aparelhos sanitários | Produto                   |                      |
|------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
|                                          | Bacias sanitárias e bidês | Lavatórios e tanques |
| Resistência mecânica <sup>(1)</sup>      | 2,2 kN                    | 1,3 kN               |
| Absorção de água                         | < 0,75 %                  |                      |

Fonte: ABNT (2011).

(1) Apesar da norma NBR 15097-1:2011 não especificar, de acordo com método de ensaio descrito na referida norma, trata-se, muito provavelmente, de carga mínima de ruptura à compressão.

**Tabela 17** – Propriedades exigidas para massas de louça de mesa e sanitária na indústria de cerâmica branca

| Características da massa cerâmica            | Louça de mesa | Louça sanitária |
|----------------------------------------------|---------------|-----------------|
| Temperatura de queima (°C)                   | 1180°C        | 1250°C          |
| Absorção de água (%)                         | 4-6           | 0               |
| Módulo de ruptura a flexão após queima (MPa) | 30-50         | > 50            |
| Densidade da barbotina (g/cm³)               | 1,72-1,75     | 1,77-1,80       |

Fonte: adaptado de Morelli e Baldo (2003)

**Quadro 1**– Composições e características típicas de massas cerâmicas produzidas na Escola SENAI Mario Amato – Núcleo de Tecnologia Cerâmica

| Tipo de massa cerâmica       | Composição básica                                                                                                                                                  | Queima <sup>(1)</sup>     | Absorção de água (%) | Outras características                                                    |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Faiança calcário feldspática | Argila branca 28 a 36%<br>Caulim 16 a 24%<br>Quartzo 15 a 23%<br>Dolomita 4,5 a 9,5%<br>Feldspato 15 a 20%                                                         | 1050°C a 1150°C/10 a 12 h | 20                   | Corpo cerâmico não vitrificado                                            |
| Faiança feldspática          | Argila branca 40 a 48%<br>Caulim 15 a 22%<br>Quartzo 18 a 25%<br>Dolomita 4,5 a 9,5%<br>Feldspato 7 a 12%<br>Pegmatito ou granito 17 a 38%                         | 1100°C a 1150°C/10 a 12 h | 4 a 10               | Corpo cerâmico semi-vitrificado                                           |
| Grês                         | Argila plástica refratária 12 a 20%<br>Caulim 6 a 18%<br>Filito 12 a 25%<br>Quartzo 8 a 14%<br>Feldspato 10 a 23%<br>Pegmatito ou granito 32 a 40%<br>Talco 6 a 8% | 1200°C a 1250°C/16 a 24 h | 4 a 10               | Corpo cerâmico semi-vitrificado a vitrificado e cor de queima acinzentada |
| Porcelana                    | Caulim 50 a 70%<br>Quartzo 8 a 25%<br>Feldspato 15 a 25%<br>Calcita 0 a 6%                                                                                         | 1200°C a 1400°C/16 a 24 h | < 0,3                | Corpo cerâmico vitrificado, com cor de queima branco                      |

Fonte: adaptado de SENAI-SP (2004).

(1) Temperatura de queima/duração da queima.

**Tabela 18** – Retração típica de algumas massas cerâmicas e respectivas faixas de temperatura de queima

| Massa                              | Retração típica (%) | Temperatura de queima (°C) |
|------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| Massa vermelha (terracota)         | 6 a 8               | 1.000-1.020                |
| Massa para louça (cerâmica branca) | 8 a 10              | 1.000-1.020                |
| Massa de grês                      | 10 a 15             | 1.250-1.280                |
| Massa de porcelana                 | 15 a 20             | 1.350-1.400                |

Fonte: Frigola (2006).

**Tabela 19** – Terminologia ASTM C242-15 para produtos cerâmicos em função da absorção de água

| Absorção de água, %     | Classificação                   |
|-------------------------|---------------------------------|
| >10 <sup>(1)</sup>      | não vítreo ou não vitrificado   |
| 0,5 a 10 <sup>(2)</sup> | semi vítreo ou semi vitrificado |
| < 0,5 <sup>(3)</sup>    | vítreo ou vitrificado           |

Fonte: ASTM (2015).

(1) Exceto para revestimentos, para os quais são considerados não vítreos quando absorção de água excede 7%. (2) Neste caso também há exceção para revestimentos, a faixa vai de 3,0 a 7,0%. (3) Para revestimentos e porcelana elétrica de baixa-voltagem, abaixo de 3,0%.

#### 4.2.7. Incorporação de resíduos em massa cerâmica artística

A seguir são apresentados alguns (poucos) trabalhos encontrados sobre incorporação de resíduos em massas cerâmicas para arte ou artesanato.

Silva et al. (2014) avaliaram propriedades físicas e mecânicas de massas cerâmicas com incorporação de resíduos de indústria de sanitários (incorporados à argila *in natura*) como matéria-prima alternativa para os ceramistas de Cabo de Santo Agostinho, em Pernambuco. Com os resultados obtidos até o momento (pesquisa em andamento) os autores constataram que a argila utilizada pelos artesãos era apropriada para produção de tijolos, telhas e artefatos de decoração. No entanto, para a produção de utilitários artesanais de mesa, a resistência mecânica era baixa (2,5 MPa). Com a incorporação do resíduo (30%) e outros ajustes na massa (adição de quartzo e feldspato, ambos 10%), a resistência subiu para 8,9 MPa (ganho de mais de 200%).

Neste mesmo estudo também foram desenvolvidas massas para conformação por colagem (barbotinas) para produção de utilitários, pensando em ampliar o leque de opções para

os ceramistas. Os autores avaliaram a incorporação de 15 e 30% do resíduo à argila, além de outras matérias-primas cerâmicas (quartzo, feldspato, caulim e calcita); a temperatura de sinterização foi de 1100°C. Nestes casos, os resultados ainda não se mostraram satisfatórios (de acordo com critério para louça de mesa da indústria – vide Tabela 24): a resistência à flexão foi de 27,7 MPa e 28,0 MPa e a absorção de água 15% e 18%, para as duas formulações estudadas.

Carlos et al. (2012) avaliaram a incorporação de rejeitos de granito e pegmatito em massa para faiança composta por matérias-primas do estado do Rio Grande do Norte. Esses resíduos já veem sendo utilizados na composição de massas na indústria cerâmica – caso da escola SENAI Mario Amato (vide Quadro 1). Os autores avaliaram também a esmaltação das peças. Foram preparadas duas formulações com 50% de resíduo: 40% de um e 10% do outro; a argila e a dolomita entraram com participação de 35% e 15% nas duas massas, respectivamente. Os ensaios tecnológicos foram feitos em corpos de prova retangulares sinterizados a 1000°C e 1050°C, temperaturas típicas de faiança. Os esmaltes foram aplicados em peças biscoitadas a 1000°C, que foram queimadas a 1050°C. A retração linear dos corpos cerâmicos ficou abaixo de 0,3%, a absorção ficou entre 25,5% a 26% e a porosidade entre 44,9% e 45,6%. Porosidade e absorção de água elevadas favoreceram a aplicação do esmalte. De acordo com os autores, “as formulações apresentaram resultados dentro dos valores aceitáveis para fabricação de objetos artísticos esmaltados do tipo faiança, mostrando o potencial do uso de matérias primas do estado do Rio Grande do Norte”.

Yeşilaya, Çakı e Ergun (2017) estudaram a incorporação de resíduo de mármore na fabricação de massa cerâmica de grês (*stoneware*) para cerâmica artística. Os autores partiram de uma receita padrão utilizada pelos ceramistas e propuseram novas formulações: (i) com o resíduo substituindo parcialmente o caulim da receita original em uma delas (R1); (ii) substituindo completamente o caulim (R2) e, (iii), como substituto do caulim e do feldspato de potássio (R3), incorporando-se até 27% de resíduo (em peso seco). Corpos de prova retangulares para os ensaios de retração e absorção de água com dimensões 200x20x15 mm foram produzidos em moldes de gesso e sinterizados a 1160°C. Nas condições estudadas, os autores constataram que a incorporação do resíduo aumentou a absorção de água (porosidade), mas reduziu a retração linear de queima, creditando isso à incorporação de carbonato de cálcio (proveniente do resíduo). Concluiu-se que adição de 27% de resíduo não comprometeu a qualidade do trabalho ou a estabilidade dimensional da peça.

#### 4.2.8. Modelagem experimental de misturas na formulação de massas cerâmicas

A título de exemplo, serão apresentados alguns estudos que utilizaram como ferramenta metodológica o planejamento experimental de misturas para formulação de massa cerâmica. Antes, é feita uma breve explanação conceitual sobre experimentos de mistura e sobre modelagem de experimentos mistura-variável de Processo (MVP), uma abordagem particular de experimentos com mistura utilizada neste capítulo.

##### 4.2.8.1. Experimentos de mistura e modelagem experimental mistura-variável de processo

Formulações de misturas são problemas encontrados rotineiramente na indústria, e, nesses casos, como em outros, se pode lançar mão de experimentos planejados para, com base em métodos estatísticos, diminuir a variabilidade da resposta e atingir um objetivo específico (aumentar, diminuir ou atingir um valor “alvo” de uma propriedade de interesse), visando economia de tempo e controle do processo (BARROS NETO; SPACINO; BRUNS, 2003).

Em experimentos com mistura dois ou mais ingredientes são misturados em diferentes proporções, e são determinadas características de interesse. A soma das proporções dos ingredientes em cada mistura é sempre igual a 1. Objetivamente, o que se pretende com um experimento de mistura é obter dados suficientes para modelar uma superfície de respostas representada por uma equação matemática que permitirá, de maneira empírica, prevê a resposta para uma determinada mistura ou ainda medir a influência que determinado componente, ou a combinação de componentes, tem sobre a resposta.

Se  $q$  representa o número de componentes, e se  $x_i$  representa a proporção do  $i$ -ésimo componente, tem-se que:

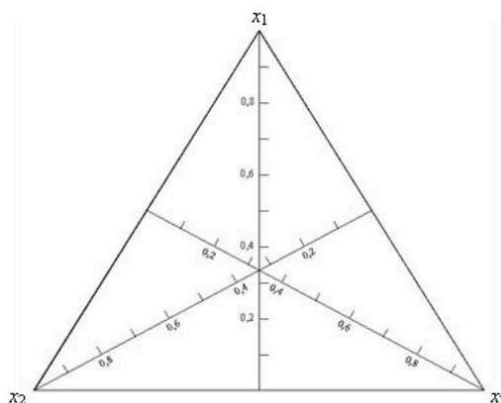
$$\sum_{i=1}^q x_i = 1; x_i \geq 0; i = 1, \dots, q \quad (16)$$

Como as proporções dos ingredientes deve ter soma igual a 1, as proporções  $x_i$  não são variáveis independentes, ou seja, a alteração da proporção de qualquer componente da mistura faz com que haja alteração na proporção de pelo menos um dos demais componentes. Assim, pode-se determinar, por diferença, a proporção do último componente conhecendo-se as proporções dos demais. Com isso, perde-se um grau de liberdade para a regressão, o que tem

implicações nos métodos estatísticos aplicados. Estes métodos modificados de análise de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na Engenharia e principalmente na indústria. Cornell (2002) é uma completa referência sobre este assunto.

A região experimental de misturas é uma região simplex determinada pelas condições apresentadas na Equação 16. A título de exemplo, a região experimental com seu sistema de coordenadas simplex para uma mistura de três componentes é apresentada na Figura 61. Percorrendo uma mediana de um extremo ao outro, a proporção do componente varia de 1, no vértice que corresponde ao componente, a 0, no lado oposto a esse vértice. Portanto, cada um dos três vértices do triângulo equilátero corresponde a uma mistura pura, e cada um dos três lados representam misturas em que um dos componentes está ausente na formulação (o componente localizado no vértice oposto). Os pontos no interior do triângulo representam misturas em que todos os três componentes estão presentes na formulação. O centroide do triângulo corresponde à mistura com iguais proporções dos componentes ( $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$ ; MYERS; MONTGOMERY, 1995).

**Figura 61** – Sistema de coordenada simplex para mistura de três componentes



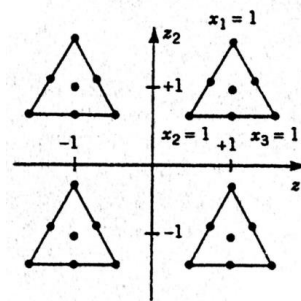
Fonte: Myers e Montgomery (1995).

Existem algumas variações do problema original de mistura. Entre estas, a alteração dos limites inferior e/ou superior de proporções de algum ou de todos os componentes da mistura – o problema pode requerer proporção mínima de um ou mais ingredientes, ou ainda, os ingredientes não podem exceder uma dada proporção máxima. Outra situação é quando fatores controláveis, denominados variáveis de processo ( $z_1, z_2, \dots, z_p$ ), são de interesse para o estudo.

Para investigar os efeitos da incorporação de lodo de ETA nas propriedades de cerâmica artística, essas duas variações foram consideradas.

Diferentes abordagens podem ser utilizadas para a inclusão de variáveis de processo em experimentos de mistura (CORNELL, 2002; MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). No presente trabalho, optou-se pela abordagem em que o planejamento experimental é feito por meio de uma combinação do planejamento de misturas com o planejamento associado às variáveis de processo (um fatorial). Dessa forma, lança-se mão de um delineamento de mistura para cada combinação dos níveis das variáveis de processo. Na Figura 62 apresenta-se um exemplo de delineamento combinado mistura-variável de processo para o caso de duas variáveis de processo e mistura de três componentes, em que se estabeleceu um fatorial  $2^2$  para as variáveis de processo e um delineamento centroide-simplex para a mistura ternária. Os pontos do triângulo representam o planejamento associado às variáveis de mistura e os quatro vértices de um suposto quadrado representam o planejamento associado às variáveis de processo.

**Figura 62** – Delineamento combinado centroide-simplex para mistura de três componentes e fatorial  $2^2$  para as variáveis de processo



Fonte: adaptado de Cornell (2002)

Com este delineamento é possível coletar as respostas necessárias para ajuste de um modelo combinado que inclui ambos as variáveis de mistura e variáveis de processo. O modelo combinado poderia ser assim escrito:

$$E(y) = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i<j}^2 \sum_{j=2}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \sum_{p=1}^2 \left[ \sum_{i=1}^3 \alpha_{ip} x_i + \sum_{i<j}^3 \alpha_{ijp} x_i x_j + \alpha_{123p} x_1 x_2 x_3 \right] z_p + \left[ \sum_{i=1}^3 \alpha_{ip} x_i + \sum_{i<j}^3 \alpha_{ijp} x_i x_j + \alpha_{123p} x_1 x_2 x_3 \right] z_1 z_2 \quad (17)$$



Para o caso de quatro componentes e duas variáveis de processo o modelo suportado pelo delineamento de mistura centroide-simplex combinado com variável de processo seria o seguinte:

$$\begin{aligned}
 E(y) = & \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_j^4 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \sum_k^4 \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \\
 & + \sum_{p=1}^2 \left[ \sum_{i=1}^4 \alpha_{ip} x_i + \sum_{i<j} \sum_j^4 \alpha_{ijp} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \sum_k^4 \alpha_{ijkp} x_i x_j x_k + \alpha_{1234p} x_1 x_2 x_3 x_4 \right] z_p + \\
 & + \left[ \sum_{i=1}^4 \alpha_{ip} x_i + \sum_{i<j} \sum_j^4 \alpha_{ijp} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \sum_k^4 \alpha_{ijkp} x_i x_j x_k + \alpha_{1234p} x_1 x_2 x_3 x_4 \right] z_1 z_2
 \end{aligned} \tag{18}$$

Apesar do número grande de termos dos modelos combinado mistura-variável de processo, sua interpretação é direta: os termos apresentados nas primeiras linhas das Equações 17 e 18 correspondem aos efeitos dos componentes das misturas (linear e não linear), e não dependem do ajuste da variável de processo; os demais parâmetros medem os efeitos das variáveis de processo sobre os efeitos lineares e não lineares dos componentes da mistura (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). Note-se que os modelos combinados apresentados nas Equações 17 e 18 não contêm o termo independente para as variáveis de processo, pois possuem dependência linear com os termos  $\beta_i x_i$  devido à restrição apresentada na Equação 16.

Segundo Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009) uma medida usual para se chegar ao modelo combinado do experimento é ajustar o modelo combinado completo e aí, se possível, reduzir o modelo conforme resultado do teste de hipótese dos parâmetros individuais ou de grupos de parâmetros.

#### ***4.2.8.2 Aplicação da técnica de planejamento experimental de misturas na formulação de massas cerâmicas***

Na sequência, são apresentados trabalhos que utilizaram o planejamento experimental de misturas para formulação de massas cerâmicas, inclusive na indústria, com composições que variaram de três a sete componentes, alguns com incorporação de resíduos. São apresentados detalhes metodológicos e resultados que serviram de base para o delineamento do estudo e discussão dos resultados obtidos na presente pesquisa de incorporação do lodo de ETA em cerâmica artística.

Os trabalhos se concentram no setor de revestimentos cerâmicos e nos anos de 2004 a 2010, não tendo sido encontrados trabalhos mais recentes. Como alguns autores destacaram, com a utilização do planejamento de misturas foi possível avaliar a atuação dos componentes na qualidade das massas, indicar composições que otimizem as propriedades ou que atendam a critérios de qualidade específicos, com economia de tempo de pesquisa.

Apesar de ter sido verificada a interferência da temperatura de sinterização nas qualidades cerâmicas, apenas em dois estudos foi avaliado o efeito desta variável independente, como variável de processo.

Correia, Hotza e Segadães (2004) estudaram o uso da técnica de planejamento experimental e programação não linear para otimização de massas triaxiais para revestimentos cerâmicos. Foi utilizado o delineamento de misturas simplex-centroide acrescido de pontos axiais, gerando um total de 10 misturas planejadas. As misturas foram caracterizadas quanto ao módulo de resistência à flexão em 3 pontos a seco (MRS) e pós-queima (MRQ), retração linear (RL), absorção de água (AA) e densidade aparente a seco (DAS) e pós-queima (DAQ). A queima foi feita a 1170°C por 1 hora. Com base em norma técnica e em “critérios de produção” e “qualidade de produtos e processos”, os autores elegeram os seguintes critérios para o produto investigado (grês porcelânico):  $AA < 0,5\%$ ;  $MRS \geq 3,0 \text{ MPa}$ ;  $DAS \geq 1,89 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $RL \leq 9,5 \%$ ;  $MQR \geq 65,0 \text{ MPa}$ . Com a superimposição das restrições encontraram uma região de misturas que pode satisfazer a todos os critérios simultaneamente. Os autores concluíram pelo uso da metodologia na seleção das proporções adequadas dos componentes nas massas e que, além de critérios da norma, características típicas do processo de fabricação podem ser superimpostas para determinação dessas misturas, mais adequadas em termos tanto de qualidade final do produto como também do processo produtivo.

Zauberas et al. (2004) utilizaram técnica de planejamento estatístico de experimentos com misturas envolvendo variáveis de processo no estudo de formulações para a produção de revestimentos cerâmicos. Foram estudadas uma argila, variando entre 35 a 50% na mistura, uma areia, entre 0 a 10%, e um feldspato, entre 35 a 50%, escolhidos aleatoriamente dentre as matérias-primas cerâmicas disponíveis na indústria, e duas variáveis de processo, estudadas em dois níveis: temperatura de sinterização (1175°C e 1225°C) e pressão de compactação (375 kgf.cm<sup>-2</sup> e 458 kgf.cm<sup>-2</sup>). As respostas avaliadas, após queima, foram resistência mecânica à flexão em três pontos e absorção de água. Os autores conseguiram ajustar um modelo estatístico linear que explicou adequadamente a variação da absorção de água em função das alterações dos teores das matérias-primas e da variável de processo temperatura de sinterização. A variável

independente pressão de compactação não foi significativa, e, portanto, não contribuiu na variação de absorção de água entre misturas. Neste caso, o feldspato foi a matéria-prima que mais contribuiu na redução da absorção de água. Para a variável resposta resistência mecânica à flexão não foi possível ajustar um modelo estatisticamente significativo.

Gomes et al. (2005) estudaram a dose de defloculante ideal em função da composição da massa triaxial – argila, quartzo e feldspato –, obtida através do delineamento de misturas. O defloculante químico utilizado foi o silicato de sódio. Foi obtido um modelo cúbico especial para a concentração ideal de defloculante em função das proporções das matérias-primas na mistura. Através da análise do experimento, os autores concluíram que o aumento no teor de argilomineral conduziu diretamente a um aumento no consumo de defloculante; composições com teores acima de 35%, em peso, de feldspato ou quartzo consumiram teores decrescentes de defloculante. Este fato foi atribuído a não adsorção dos íons defloculantes nas superfícies dessa classe de materiais não plásticos. Apesar das menores doses de defloculantes necessárias, as misturas com mais quartzo e feldspato apresentaram-se instáveis, com sedimentação total da massa em um período de 48 h. O que os autores acreditam ser devido à elevada densidade dos componentes feldspato e quartzo.

Silva (2006) estudou a aplicação do delineamento de misturas a formulações cerâmicas multicomponentes de três sistemas: faiança, grês e porcelana. Diferentemente da maioria dos trabalhos em que são estudados até quatro ingredientes, nesta pesquisa foram avaliadas de 8 a 10 matérias-primas em cada sistema. O objetivo foi justamente a avaliação da viabilidade de aplicação desta metodologia em sistemas complexos, compostos por grandes quantidades de matérias-primas, que é a maioria dos casos de formulação de massa na indústria. As respostas avaliadas pós-queima foram resistência mecânica (à flexão) e absorção de água. Segundo o autor, de maneira geral, modelos lineares ajustaram-se bem às propriedades estudadas.

Albuquerque et al. (2007) estudaram as propriedades cerâmicas em função da composição de um sistema obtido a partir de matérias-primas naturais, utilizando planejamento de mistura e duas variáveis de processo – temperatura de sinterização (1100°C e 1200°C) e patamar de queima (0 e 2 h). O efeito da interação das variáveis de processo (temperatura de sinterização e patamar de queima) foi significativo na qualidade da cerâmica. O melhor tratamento dentre os estudados foi a 1200°C/2 h; e quanto maior o teor de feldspato, maior foi a relação entre patamar e temperatura de sinterização. Teor de caulim inferior a 33,3% v/v levou a decantação e ao comportamento dilatante. A melhor composição indicada foi 45% de caulim, 45% feldspato e 10% de quartzo, por apresentar “propriedades reológicas e de sinterabilidade

mais adequadas para o processamento cerâmico”. Os autores citam como vantagem dos experimentos de mistura haver a possibilidade de se propor formulações com propriedades específicas.

Campos et al. (2007) utilizaram o planejamento experimental de misturas para estudar a potencialidade do uso conjunto dos resíduos do beneficiamento do caulim e da serragem do granito para a produção de blocos e revestimentos cerâmicos. O delineamento experimental foi em rede simplex  $\{3,2\}$ , gerando sete composições, com as quais foram produzidos corpos de prova para queima a 1000°C, 1100°C e 1200°C e ensaios de absorção de água e módulo de resistência à flexão. Apesar de ter sido constatado que os efeitos dos componentes sobre as propriedades cerâmicas se alteram com a temperatura de queima, não foi feita análise considerando o efeito desta variável independente como variável de processo. Os autores concluíram que é possível incorporar até 50% de resíduos de caulim e granito nas massas cerâmicas para produção de blocos e telhas e até 40% a massas cerâmicas para revestimento. Segundo eles o procedimento de planejamento experimental utilizado permite maximizar a quantidade de resíduo incorporado e minimizar o tempo de estudo.

Macedo (2007) utilizou a técnica de planejamento experimental de mistura com duas variáveis de processo para estudar o efeito da composição da massa cerâmica, temperatura e taxa de queima sobre propriedades físico-mecânicas para fabricação de telha cerâmica na região do Vale do Assu, no Rio Grande do Norte. Quatro argilas utilizadas na região foram estudadas. Foram avaliados três níveis das variáveis de processo: temperaturas de queima de 850, 950 e 1050°C e taxa de queima de 5, 10 e 15°C/min. As propriedades tecnológicas avaliadas pós-queima foram retração linear, absorção de água e resistência à flexão (em três pontos). A autora sugeriu uma composição e condições (temperatura de queima e taxa de aquecimento) ótimas a partir do modelo ajustado, no entanto, os coeficientes do modelo não foram avaliados quanto à significância estatística. A autora concluiu que a metodologia experimental de misturas pode ser utilizada na otimização de formulação de massa para fabricação de telha cerâmica.

Silva et al. (2009) estudaram a formulação de faiança multicomponente (7 ingredientes) utilizando o planejamento experimental de misturas. O objetivo foi a otimização das propriedades da massa cerâmica. Foram impostas restrições à proporção dos componentes nas misturas, de forma a reproduzir restrições impostas na prática, por exemplo, para controle do teor de fundentes, devido à necessidade de elevada porosidade em faiança (para a decoração com esmalte), e de refratários (comprometem a maturação da massa). Foram avaliadas as seguintes propriedades: densidade a seco, resistência à flexão e deformação pirolástica. Foram

avaliadas quatro temperaturas de queima: 1080°C, 1100°C, 1120°C e 1140°C. O modelo linear apresentou bom ajuste e capacidade em prever novas respostas. Para verificação dos modelos foram utilizadas duas composições, que apresentaram valores observados e estimados relativamente próximos – 27,3 MPa para resistência mecânica estimada e 23,3 MPa medida; 1,78 g.cm<sup>-3</sup> densidade a seco estimada e 1,81 g.cm<sup>-3</sup> medido; e deformação piropelástica 2,54 mm previsto e 2,30 medido (os resultados da outra composição foi semelhante). Os autores concluíram que não haveria necessidade de utilizar modelos mais complexos e que a utilização do delineamento de misturas no estudo de formulações de faiança multicomponente foi eficaz.

Medeiros (2010) estudou a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz (CCA), lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e cinza de lenha em massa cerâmica para produção de blocos e revestimento, por meio do delineamento de misturas. Foram avaliadas as propriedades de absorção de água (AA), retração de queima (RQ) e o módulo de ruptura à flexão (MRF) das formulações planejadas. As misturas foram planejadas utilizando delineamento em rede simplex {3,2} com ponto central. O estudo foi dividido em dois experimentos de três componentes cada: argila, CCA e lodo de ETA ou cinza de lenha. Os intervalos de proporções dos resíduos foram 0 a 50% e da argila 50 a 100%. A incorporação de lodo de ETA aumentou a RQ, enquanto CCA melhorou esta propriedade. A autora indicou composição com 95% de argila e 5% de lodo de ETA na temperatura de 1100 °C e 1150 °C para produção de revestimentos cerâmicos grês (Grupo BIb) por apresentar elevada resistência mecânica (30 MPa e 45 MPa) e baixa absorção de água (inferior a 3%) e a composição com 83,33% de argila, 8,33% de cinza de lenha e 8,33% de CCA na temperatura de 1150 °C para a produção de revestimento cerâmico semi-poroso (Grupo BIIb), com absorção de água inferior a 10% e módulo de ruptura à flexão entre 18 MPa e 22 MPa. Para a produção de blocos cerâmicos, todas as composições com até 25% de resíduos após a sinterização nas temperaturas de 900 °C e 1000 °C apresentaram potencial de uso.

### 4.3. ESTUDO I – INCORPORAÇÃO DO LODO DA ETA PENICHE EM CERÂMICA ARTÍSTICA

#### 4.3.1. Objetivos

##### Geral

Avaliar o aproveitamento de lodo rico em alumínio, submetido ou não a tratamento térmico, como componente de massa cerâmica artística tipo grês.

##### Específicos

- (i) avaliar a possibilidade de produzir massa cerâmica para alta temperatura (grês) com lodo *in natura* ou tratado termicamente, substituindo o quartzo;
- (ii) avaliar, comparativamente, o efeito da incorporação do lodo tratado e não tratado (*in natura*) sobre as propriedades cerâmicas – resistência à flexão, absorção de água e retração linear total;
- (iii) definir as condições (proporção dos componentes e temperatura de sinterização) para a produção de massa plástica com lodo *in natura* e de barbotina com lodo calcinado;
- (iv) avaliar a esmaltação de peças cerâmicas produzidas com as massas cerâmicas com lodo.
- (v) avaliar a qualidade da massa cerâmica por quem a usa (artistas).

#### 4.3.2. Material e Métodos

##### **4.3.2.1. Descrição geral do estudo**

Este capítulo dá continuidade ao capítulo 2, e investiga o uso do lodo da ETA que abastece a cidade de Peniche em cerâmica artística de alta temperatura. Este resíduo tem baixo conteúdo de argila e elevado teor de alumínio (74%) e, por isso, sua incorporação na massa cerâmica é proposta como matéria-prima inerte, em substituição ao quartzo. Esta proposta foi baseada no caso das porcelanas aluminosas, em que o quartzo da massa é substituído pela alumina com ganho de resistência mecânica. Portanto, o lodo da ETA Peniche entrou na

composição da massa como fonte de material inerte (óxido de alumínio), cumprindo as mesmas funções do quartzo: diminuir retração e conferir estrutura e resistência ao corpo cerâmico, pois o óxido de alumínio, assim como a sílica, praticamente não se altera durante a queima (CHINELATTO; SOUZA, 2004). No entanto, devido ao alto teor de matéria orgânica e a forma do alumínio (hidróxido e não óxido) no lodo, o material não é tão inerte assim: matéria orgânica e hidróxidos de alumínio aumentam a retração e a porosidade do corpo cerâmico, além de inviabilizarem a produção de barbotina.

Para contornar esse problema, foi feito o tratamento térmico descrito no capítulo 2 em parte do lodo coletado (que passa a ser chamado aqui *lodo calcinado*) como proposta de beneficiamento para uso na produção de cerâmica artística. Lembrando que o tratamento térmico atuou na transformação de hidróxido a óxido de alumínio – alumina alfa – e na remoção de matéria orgânica. O lodo que não passou pelo tratamento térmico (*lodo in natura*) foi utilizado exclusivamente na produção de massa cerâmica para conformação plástica. Não foi possível produzir barbotina com este lodo devido à grande tendência de agregação das partículas (conferido pelo coagulante químico presente no lodo) e consequente aumento de viscosidade da barbotina mesmo em baixas concentrações.

Para definição da melhor formulação da massa cerâmica, isto é, das proporções de seus componentes (lodo, argilas e feldspato de potássio), foi utilizada técnica de planejamento experimental de misturas. Como a temperatura de sinterização interfere nas propriedades cerâmicas, estudou-se também o efeito desta variável independente sobre as propriedades das misturas utilizando um método específico para inclusão de variáveis de processo em experimentos de misturas (MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2009), apresentado brevemente aqui no item 4.2.8.

Foram montados dois experimentos mistura-variável de processo: um para a incorporação do lodo da ETA Peniche não tratado (ou *in natura*) e outro para a incorporação do lodo calcinado. Antes, foram realizados testes preliminares com as argilas e com o lodo (*in natura* e calcinado), com o objetivo de verificar a possibilidade do uso e auxiliar na definição dos intervalos de proporções dos estudos de mistura. Como parâmetro de comparação, foi confeccionada e ensaiada receita sem lodo (com quartzo), a qual foi denominada “barbotina padrão”.

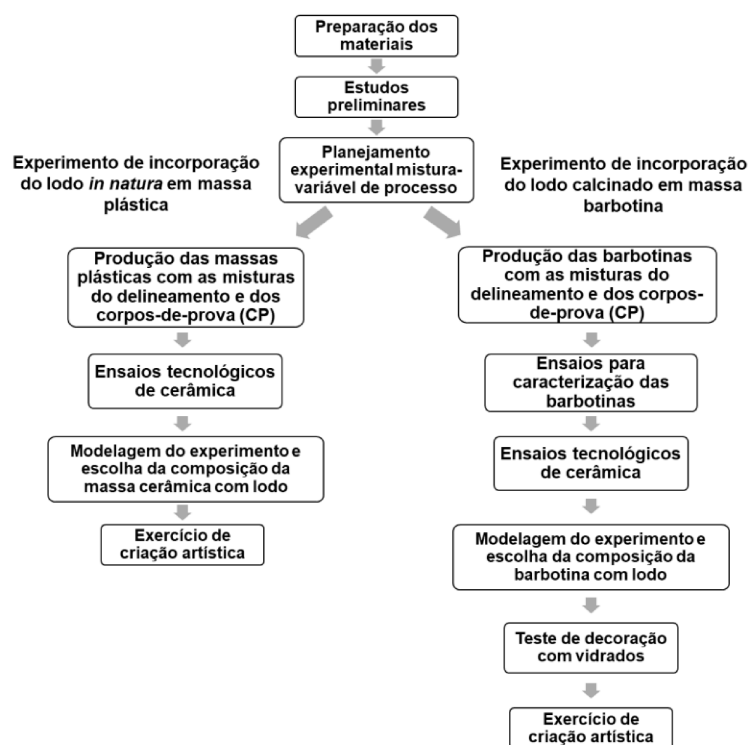
Como a produção de cerâmica artística de alta temperatura geralmente envolve duas etapas – (i) queima de “biscoito” a 1000°C, para remoção de gases e ganho de resistência mecânica; e (ii) queima decorativa com esmaltes para alta temperatura (1150°C a 1300°C) –

também foram realizados testes de esmaltação das peças produzidas com incorporação de lodo. Portanto, do ponto de vista técnico, todas as etapas de produção de cerâmica artística de alta temperatura foram contempladas.

Ao final, já com a composição ajustada, a massa cerâmica com lodo foi testada por alunos do curso de Escultura Cerâmica da Faculdade de Belas Artes (FBA) de Lisboa, num exercício de criação artística coletiva. Com isso foi possível avaliar, na prática, as características da massa – defeitos, qualidades e possibilidades estéticas de uso.

As etapas desse estudo estão resumidas na Figura 63 na forma de fluxograma e serão descritas em detalhe nos itens a seguir.

**Figura 63 – Fluxograma com as etapas do estudo para incorporação do lodo da ETA Peniche em cerâmica artística de alta temperatura**



Fonte: elaborado pela autora.

Esses estudos foram realizados nos Laboratórios do CENCAL, Caldas da Rainha, Portugal. O CENCAL - Centro de Formação Profissional para a Indústria Cerâmica, é uma conhecida instituição de formação e de apoio técnico-pedagógico, sediada nas Caldas da Rainha, voltado ao setor da indústria cerâmica portuguesa (CENCAL, 2016).



#### **4.3.2.2. Preparação dos materiais**

O lodo da ETA Peniche, coletado conforme descrito no capítulo 2 (item 2.4.2), apresentou 89% de umidade (como visto, este lodo já se encontrava adensado e em processo de secagem no fundo do decantador no momento da coleta). Parte deste lodo foi seco em estufa e submetido ao tratamento térmico descrito no capítulo 2. A desagregação do lodo calcinado foi realizada manualmente. Os torrões se desfizeram facilmente, pois, diferentemente do hidróxido de alumínio (que age como cimentante), a alumina não interfere na agregação das partículas. A parte que não foi calcinada (“lodo *in natura*”) não passou por qualquer tratamento, nem para redução de umidade. A produção da massa foi pela via líquida, nos dois casos (ver item 4.2.2).

Quanto aos demais componentes da massa cerâmica, a “argila branca” e a “argila cinzenta” são provenientes da região de Barracão (Leiria, Portugal), extraídas e comercializadas pela empresa Adelino Duarte da Mota S.A.; o caulim de Rio Maior (Santarém, Portugal) é extraído e comercializado pela Sifucel Sílica S.A.; o feldspato de potássio FK63 foi fornecido pela Felmica – Minerais Industriais S.A; a sílica, utilizada apenas na produção da massa padrão (sem lodo), foi a SS160 da empresa Sifucel Sílica S.A. Todas essas matérias-primas foram secas em estufa a  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 horas antes do uso. Destaca-se que são matérias-primas cerâmicas que já vem sendo utilizadas na produção de massa cerâmica no CENCAL.

#### **4.3.2.3. Estudos preliminares**

Os testes preliminares podem ser divididos em duas etapas, apresentadas com mais detalhes na sequência: (i) avaliação de propriedades técnicas das argilas; (ii) avaliação de uso de lodo na produção de massa cerâmica a partir de receita de massa de grês convencional.

Para avaliar a possibilidade de produzir massa plástica com os lodos *in natura* e calcinado foi feito teste utilizando receita de massa de grês do CENCAL, apresentada na Tabela 20. O lodo substituiu o quartzo da receita. As massas foram produzidas como descrito no item 4.3.2.5 a seguir. Para efeito de comparação dos resultados, também foi preparada massa sem lodo (com quartzo).

**Tabela 20** – Receita de massa cerâmica tipo grês

| Composição (%)  |               |        |         |           |
|-----------------|---------------|--------|---------|-----------|
| Argila cinzenta | Argila branca | Caulim | Quartzo | Feldspato |
| 10              | 23            | 22     | 27      | 18        |

Fonte: elaborada pela autora.

Para o ensaio de resistência à flexão (ASTM C674-13; ver item 4.3.2.7) a seco (sem queima) das argilas puras, foram produzidos quinze corpos de prova (CPs) com cada uma das argilas. Outros seis CPs foram confeccionados para avaliar a retração linear total das argilas após sinterização a 1200°C.

Testou-se a resistência mecânica, retração linear total e absorção de água (ASTM C373-17; ver item 4.3.2.7) da cerâmica produzida com as composições com e sem o lodo, após queima a 1200°C. Foram produzidos quinze CPs cilíndricos para ensaio de resistência à flexão em três pontos e cinco CPs para testes de retração linear total e absorção de água.

Todos os CPs foram produzidos por extrusão em extrusora a vácuo, de forma análoga ao descrito no item 4.3.2.5 a seguir. A sinterização dos CPs foi realizada em forno elétrico marca Induzir modelo nº 280.

#### **4.3.2.4. Planejamento experimental**

Na etapa de planejamento experimental são definidos os limites de cada matéria-prima dos experimentos trabalhados, o tipo de modelo que se pretende ajustar aos dados experimentais e as formulações a serem produzidas em laboratório, a fim de se obter as variáveis respostas.

Buscou-se, nos dois casos, ajustar o modelo combinado cúbico especial, semelhante ao da Equação 18, mas neste caso, para apenas uma variável de processo. Para tanto, o tipo do delineamento experimental nos dois casos foi o centroide-simplex, acrescido de pontos axiais, e uma variável de processo – temperatura de sinterização. As temperaturas de queima investigadas (níveis da variável de processo) foram 1000°C (nível baixo ou -1) e 1300°C (nível alto ou 1). Cada composição é estudada em cada um dos dois níveis desta variável de processo; portanto, tem-se um total de 20 pontos. Os delineamentos foram inteiramente casualizado (DIC), sem repetição, tendo sido gerados no *software* estatístico Minitab 16.

Os intervalos de proporções dos componentes foram adotados de acordo com os resultados dos estudos preliminares e de faixas recomendadas para produção de massa cerâmica branca (dentre elas o grês) na literatura (NORTON, 1973). O intervalo padrão de proporções

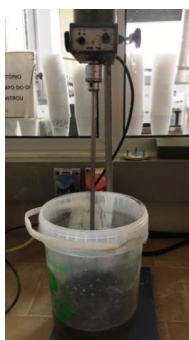
de 0 a 100% não foi utilizado porque não é possível produzir massa cerâmica de grês com apenas um ingrediente.

As respostas dos experimentos mistura-variável de processo foram: (i) resistência à flexão em três pontos; (ii) absorção de água; (iii) retração linear total. Estes são indicadores de qualidade cerâmica e foram determinados em CPs produzidos conforme descrito a seguir. A produção das massas cerâmicas (misturas) também é descrita no item 4.3.2.5, na sequência. Também foi produzida massa cerâmica de grês sem lodo (com quartzo; Tabela 20), como padrão de comparação.

#### ***4.3.2.5. Produção das massas cerâmicas (massa plástica e barbotina) e dos corpos de prova***

As massas plásticas foram produzidas de acordo com as seguintes etapas: (i) dosagem dos ingredientes, em peso seco (descontou-se a água presente no lodo); (ii) adição de água (aproximadamente o dobro da quantidade de sólidos); (iii) homogeneização dos componentes e da água com agitador de bancada marca IKA Labortechik, modelo RE16 (Figura 64); (iii) peneiramento da suspensão dos materiais em peneira ASTM 120 mesh; (iv) redução de umidade em placas de gesso (as massas ficavam nos moldes por um período médio de dois dias) até umidade adequada (até consistência plástica) para produção dos corpos de prova por extrusão.

**Figura 64** – Agitador de bancada utilizado para homogeneização dos ingredientes das massas cerâmicas com lodo da ETA Peniche



Fonte: acervo da autora.

No caso da produção das barbotinas as etapas foram: (i) dosagem dos ingredientes, em peso seco, conforme o delineamento (neste caso não foi descontada água do lodo, pois este já se encontrava seco); (ii) adição de água (50% dos sólidos) e defloculante – 0,50% (m/m) de defloculante silicato de sódio R200/47 da empresa Cristalcer-Cerâmica, Produtos e Serviços,

Lda., com densidade de  $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$  – a fim de atingir massa específica aparente (MEA) da mistura igual a  $1,65 \text{ g.cm}^{-3}$ ; (iii) homogeneização dos componentes e da água com agitador de bancada marca IKA Labortechnik, modelo RE16; (iii) peneiramento da suspensão dos materiais em peneira ASTM 120 mesh.

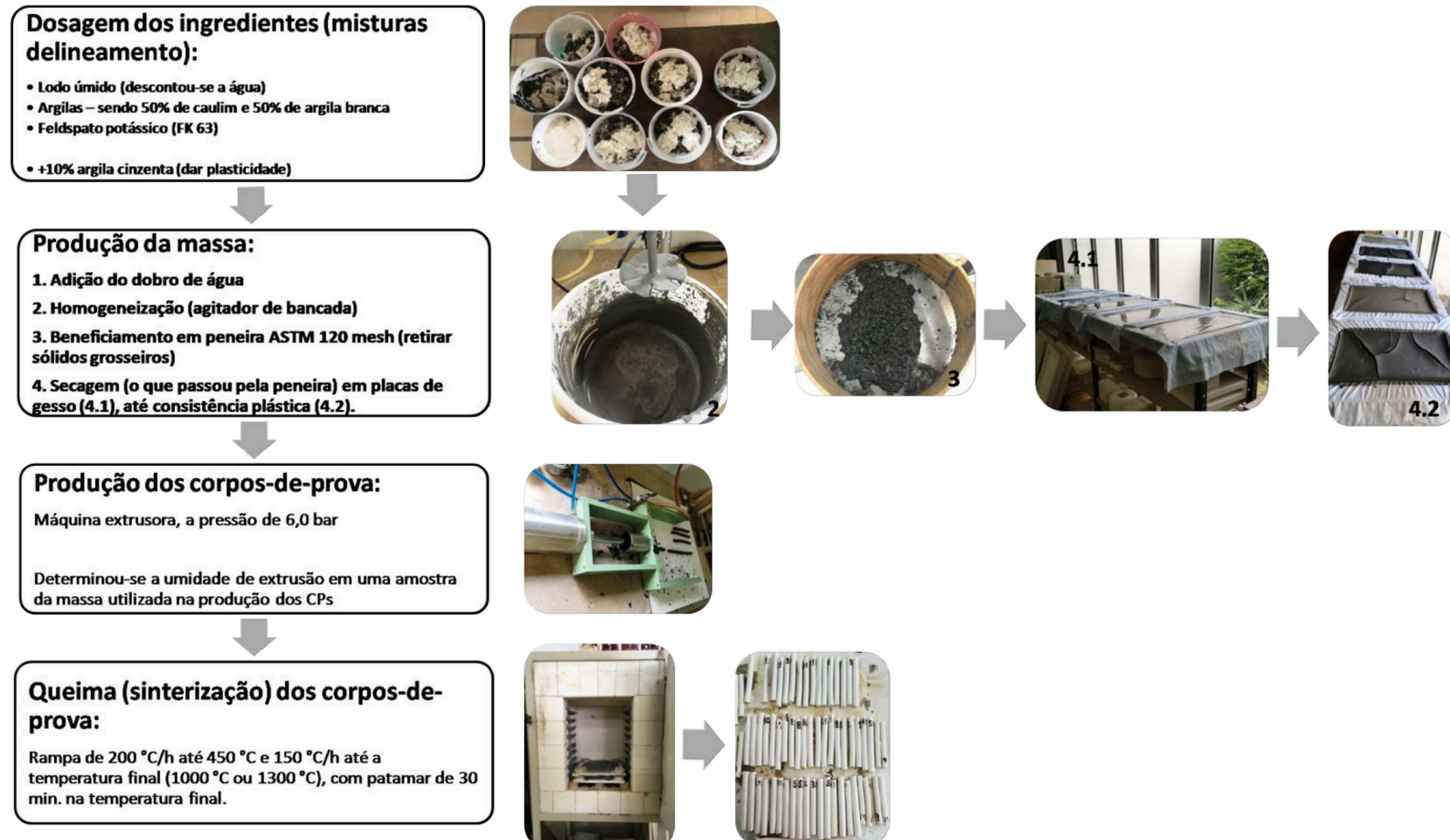
Após a produção da barbotina conferiu-se a massa específica aparente (MEA) utilizando picnômetro metálico para, caso fosse necessário, ajustar (por secagem ou adição de água) para  $1,65 \text{ g.cm}^{-3}$ . Com a barbotina pronta foram feitos testes de formação de parede e de tempo de desmolde. Esses ensaios para caracterização das barbotinas foram realizados conforme descrito no item 5.3.2.6 a seguir.

Para produção dos corpos de prova por extrusão, foi necessário reduzir a umidade em placas de gesso até alcançar consistência plástica. Para isso, as barbotinas permaneceram nos moldes por mais ou menos um dia. Corpos de prova cilíndricos com 11 mm de diâmetro x 100 mm de comprimento foram produzidos em máquina extrusora a vácuo da empresa Mocacer Santos e Irmão Lda., sob pressão constante de 6,0 bar. Os CPs recém extrudados e úmidos eram levados à estufa – primeiro a uma temperatura mais baixa ( $50^{\circ}\text{C}$ ), por, aproximadamente, 2 h, para evitar defeitos (empenamento e trincas), e depois a  $100^{\circ}\text{C}$  por 24 h, para completar a secagem. Uma amostra da massa utilizada na produção dos CPs foi retirada para determinação de umidade pelo método gravimétrico).

A queima dos CPs foi realizada em forno elétrico da marca Induzir, modelo nº 280. O programa de queima para os CPs com lodo *in natura* (massa plástica) e com lodo calcinado (barbotina) foi o mesmo:  $200^{\circ}\text{C/h}$  até  $600^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C/h}$  até a temperatura final, com patamar de 30 min. na temperatura final. Utilizou-se anel pirométrico para aferir a temperatura real atingida na queima.

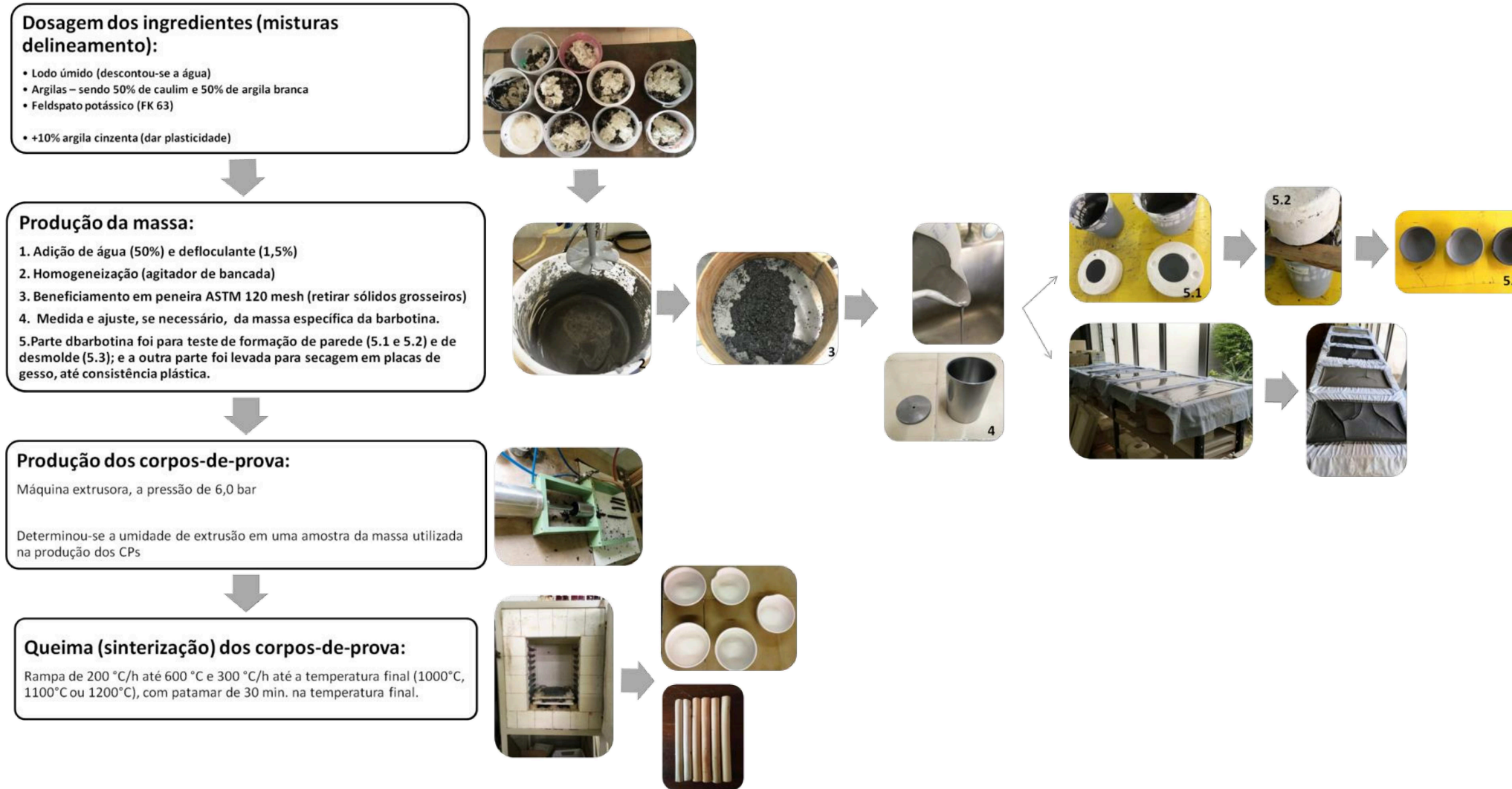
Nas Figuras 65 e 66 encontram-se ilustrações esquemáticas das etapas de produção das massas plásticas, das barbotinas e dos CPs.

Figura 65 – Processo de produção das massas plásticas e dos corpos de prova produzidos com lodo da ETA Peniche *in natura*



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 66** – Processo de produção das barbotinas e dos corpos de prova produzidos com lodo da ETA Peniche calcinado



#### 4.3.2.6. *Ensaios para caracterização das barbotinas*

Em termos de produção e de propriedades das barbotinas cerâmicas foram analisados os seguintes aspectos (conforme os métodos descritos na sequência): (i) massa específica (ou densidade) aparente da barbotina; (ii) tempo de formação de parede em molde de gesso e, por conseguinte, velocidade de deposição da barbotina; (iii) tempo de desprega da peça conformada do molde; e (iv) estado da peça (firme ou mole). Estes últimos dois parâmetros são verificados na sequência do teste de formação de parede e, portanto, serão descritos juntamente com este teste.

##### Massa específica aparente (MEA)<sup>5</sup>

A massa específica aparente (MEA) da barbotina foi determinada em picnômetro metálico com capacidade nominal de 50 ml. Inicialmente, o picnômetro foi calibrado com água, à temperatura ambiente (23,0 °C). A massa de água no interior do picnômetro foi determinada em balança analítica com precisão de 0,01g. Com os valores da densidade da água e da temperatura do ensaio, determinou-se o volume real do picnômetro a partir da Equação 19. A densidade aparente da barbotina também foi calculada pela Equação 19, após determinação da massa de barbotina no interior do picnômetro ( $m_i$ ), em balança analítica com precisão de 0,01g, e de posse do volume do picnômetro calibrado ( $v_p$ ).

$$MEA(g / cm^3) = \frac{m_i}{v_p} \quad (19)$$

##### Teste de formação de parede (velocidade de deposição)

Para avaliação do comportamento das suspensões de barbotina cerâmica no processo de colagem costuma-se realizar ensaios com a barbotina em moldes de gesso. A velocidade de deposição da barbotina no processo de colagem é um exemplo: permite medir, indiretamente, a velocidade com que a barbotina defloculada se deposita na

---

<sup>5</sup> Em alguns momentos no texto me refiro a esta propriedade por “densidade da barbotina”, o que é corriqueiramente feito no meio (industrial e acadêmico).

superfície porosa do molde de gesso. A porosidade do molde de gesso interfere no resultado deste ensaio e, portanto, deve ser controlada (SENAI-SP, 2004).

Esses ensaios foram executados em moldes de calota esférica com volume aproximado de 1000 cm<sup>3</sup>, produzidos pelo Núcleo de Tecnologia Cerâmica da Escola SENAI Mario Amato. Foram utilizados dois moldes, sendo que enquanto um molde estava em uso o outro se encontrava em secagem em estufa à de 60°C. O tempo de permanência da barbotina no molde foi de 10 minutos, que é considerado um tempo razoável para produção de cerâmica artística (geralmente utiliza-se tempo maior, dependendo do tamanho da peça e da qualidade da barbotina). A drenagem (retirada) do excesso de barbotina era feita logo após os 10 minutos (cronometrados), restando apenas a camada “colada” (Figura 67). Registrava-se então o tempo que a peça levava para se desprender do molde de gesso. Após a secagem, media-se, com um paquímetro, a espessura da camada destacada. A velocidade foi determinada pelo quociente entre a espessura da camada seca e o tempo de permanência da barbotina no molde (10 min.).

**Figura 67** – Exemplo de teste de formação de parede da barbotina em molde de gesso (calota esférica)



Fonte: acervo da autora

#### ***4.3.2.7. Ensaios tecnológicos de cerâmica***

Os ensaios tecnológicos de cerâmica foram realizados seguindo orientações das normas de ensaios para cerâmica branca (*Ceramic Whiteware*) da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), órgão estadunidense de normalização reconhecido internacionalmente.



### Resistência à flexão (RF)

Resistência à flexão é a carga por flexão referida à unidade de seção que, após aumento uniforme de carga, provoca a ruptura do corpo de prova. O ensaio de flexão em três pontos foi executado conforme orientações da ASTM C674-13.

O ensaio foi realizado em prensa da marca alemã Zwick, modelo Z 2.5 / TN1L, mostrada na Figura 68. Após a ruptura, registrava-se a carga de ruptura ( $P$ ) indicada no painel do equipamento e, com auxílio de um paquímetro, o diâmetro ( $d$ ) do CP rompido (no local onde foi rompido). Calculava-se o módulo de resistência à flexão ( $MRF$ ) conforme Equação 20.

$$MRF = \frac{8x7xP}{\pi d^3} \quad (20)$$

**Figura 68** – Prensa utilizada nos ensaios de resistência à flexão de massas cerâmicas preparadas com lodo da ETA Peniche



Fonte: acervo da autora.

### Absorção de Água

Absorção de água é gerada pela porosidade “aberta”, ou em contato com o ar, onde, por capilaridade, a água “entra” e fica retida na cerâmica. Esta propriedade está diretamente relacionada com a temperatura de queima. Quanto mais alta a temperatura de queima, mais baixa será a porosidade da peça. Assim, peças queimadas a baixa temperatura terão porosidade maior, o que poderá alterar características do esmalte tais como a cor e a absorção de esmalte pela peça. Por isso, é importante conhecer a porosidade da peça “biscoitada” (nome que se dá a primeira queima, antes da aplicação do esmalte) (FRIGOLA, 2006).

Estes testes foram realizados com os CPs ensaiados à flexão, conforme as orientações da norma ASTM C373-17. Os CPs eram levados à estufa a  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 h, para secagem completa. Após atingir a temperatura ambiente em dissecador, pesava-se o conjunto de CPs (peso seco  $D$ ) em balança analítica com precisão de 0,01g. Em seguida, os CPs eram imersos em água por 24 h<sup>6</sup>, mantendo-os separados entre si e cobertos com pelo menos 2,0 cm de lâmina d'água. Após este período, pesava-se os CPs suspensos por uma cesta e imersos em água, registrando o peso suspenso em água ( $S$ ), em gramas. Em seguida, retirava-se o excesso de água (apenas superficial) dos CPs com pano úmido e pesa-se novamente os CPs, registrando-se o peso saturado ( $M$ ), em gramas. O volume exterior da peça ( $V$ ), em  $\text{cm}^3$ , é a diferença entre o peso saturado ( $M$ ) e o peso suspenso em água ( $S$ ). Com essas medidas, e assumindo que  $1\text{ cm}^3$  de água pesa 1 g, pode-se determinar a porcentagem de absorção de água (AA), porcentagem de porosidade aparente (porosidade aberta) (PA) e a densidade aparente (DA), utilizando as Equações 21, 22 e 23, respectivamente.

$$AA = \frac{M - D}{D} \times 100 \quad (21)$$

$$PA = \frac{M - D}{V} \times 100 \quad (22)$$

$$DA = \frac{D}{V} \quad (23)$$

### Retração linear total

A retração linear total é a medida do encolhimento da peça desde a produção, passando pela secagem e queima. Foi determinada, conforme ASTM C326-14, através da feitura, com auxílio de paquímetro e a ponta de uma faca, de duas marcações ao longo do comprimento dos CPs recém produzidos, distando 100 mm uma da outra. Após a queima, era feita nova medição, também com paquímetro, da distância entre marcações. A porcentagem de encolhimento, com base na diferença de leituras, corresponde à retração

---

<sup>6</sup> Testou-se também a fervura, como recomenda a norma, mas como os resultados foram os mesmos optou-se pela imersão em água por 24 h.

linear total, conforme Equação 24. Foram preparados três CPs por mistura para estas leituras.

$$RT(\%) = \frac{C_U - C_F}{C_U} \times 100\% \quad (24)$$

Onde:

$RT$ : retração linear total, em %;

$C_U$ : comprimento úmido = 100 mm;

$C_F$ : comprimento final, após secagem e queima, em mm.

#### 4.3.2.8. *Análise estatística dos experimentos e escolha das composições*

Como não foi de interesse testar misturas puras e nem misturas com apenas dois ingredientes, restrições nos limites de proporções inferior e superior dos componentes foram aplicadas, por isso o ajuste dos modelos aos dados experimentais foi feito em pseudocomponentes. Neste caso, além de evitar multicolinearidade alta, como advertem Myers e Montgomery (1995), o modelo em termos de pseudocomponentes permite a interpretação dos resultados, enquanto o modelo para os valores reais não, pois há influência das diferenças de magnitude dos valores de proporções para cada componente na estimativa dos coeficientes do modelo. Os pseudocomponentes redimensionam a área experimental para que a quantidade mínima avaliada (o limite inferior) de cada componente seja zero e a máxima (limite superior) seja 1. Para a conversão dos componentes originais em pseudocomponentes (e vice-versa) foi utilizada a Equação 25. Optou-se pelos L-pseudocomponentes, pois o efeito das restrições inferiores na região experimental é maior que o das restrições superiores (CORNELL, 2002).

$$v_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad (25)$$

Onde:

$$L = \sum L_i$$

$L_i$ : limite inferior do i-ésimo componente;

$x_i$ : proporção real do  $i$ -ésimo componente na mistura;

$v_i$ : proporção do  $i$ -ésimo componente na mistura em pseudocomponente.

Como a construção de um modelo de mistura nada mais é que um caso particular do ajuste por mínimos quadrados, a significância estatística dos modelos foi avaliada pelo teste F da análise de variância (ANOVA), com  $\alpha$  de 0,05. A significância de cada termo foi avaliada pelo teste  $t$  de Student, também com  $\alpha$  de 0,05. Partia-se do modelo cúbico especial e, passo a passo, iam-se retirando os termos (primeiro os de maior ordem) não significativos. Verificou-se, graficamente, o atendimento às pressuposições dos testes estatísticos utilizando os resíduos studentizados, como indicam Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009). O ajuste dos modelos canônicos de mistura e os testes estatísticos foram feitos no *software* Minitab 16.

Para auxiliar na interpretação dos resultados, foram utilizados gráficos de contorno e gráficos de efeitos dos componentes (*responce trace plots*), gerados pelo *software* Minitab 16. Apesar de se reconhecer a utilidade das superfícies de respostas na identificação de tendências (respostas) para as composições estudadas, optou-se por não apresentar as superfícies de respostas por julgar que os gráficos de contorno, resultado do rebatimento da superfície no plano, são mais claros para efeito de explicação e visualização dos efeitos dos componentes. Esses gráficos também foram utilizados na identificação da região de misturas para produção de massa com lodo, pois, devido à estrutura em curvas de nível, permitem delimitar as misturas que atendem aos critérios de qualidade elegidos para a massa cerâmica.

Definido o modelo matemático mistura-variável de processo em cada caso (variável resposta) e de posse dos respectivos gráficos de contorno, foi possível localizar, pela sobreposição dos três gráficos de contorno, misturas que atenderiam ao mesmo tempo aos critérios de qualidade escolhidos em cada caso.

Segundo Melchiades, Quintero e Boschi (1996), em cerâmica, o sucesso só pode ser avaliado quando se sabe claramente o que se quer obter; para isso é preciso definir claramente as características requeridas pelo produto que se pretende produzir e, por outro lado, definir alguns parâmetros que permitam avaliar quantitativamente os resultados obtidos. Foram adotados critérios de resistência mecânica, absorção de água e retração linear. O primeiro devido a exigências mecânicas no uso da peça; os dois outros, como forma de se avaliar o “cozimento”, ou seja, a sinterização da massa cerâmica. As faixas

de valores esperadas para estas variáveis de qualidade foram baseadas nos valores típicos de produtos cerâmicos, principalmente de grês, vistos no item 4.2.6.

#### **4.3.2.9. Testes de decoração com vidrados de alta temperatura**

Testes de decoração com esmaltes de alta temperatura foram feitos em peças produzidas nos testes de formação de parede da barbotina (visto no item 4.3.2.6). Essas peças (calotas esféricas) foram sinterizadas a 1000 °C, que é a temperatura típica de um “biscoito cerâmico” – peça cerâmica com absorção suficiente para reter a camada de esmalte. Estes testes foram realizados apenas com a barbotina com lodo calcinado.

Foram utilizados esmaltes comerciais de alta temperatura da Cristalcer – Cerâmica, Produtos e Serviços, Lda. A esmaltação foi realizada pela técnica de imersão – imersão completa da peça por alguns segundos, o suficiente para formar uma camada de esmalte “colada” na superfície da peça. A sinterização foi feita no mesmo forno e seguindo o mesmo programa de queima utilizado para a queima dos CPs.

#### **4.3.2.10. Exercício de criação de peças artísticas com a massa cerâmica**

Alunos de Escultura da Faculdade de Belas Artes (FBA) da Universidade de Lisboa (UL) realizaram trabalho artístico com a massa cerâmica plástica produzida com lodo da ETA Peniche – *in natura* e calcinado. A participação dos alunos foi vinculada à unidade curricular Oficina Cerâmica IV. A proposta foi intitulada *Fragmentos*, e é apresentada no Quadro 2. O tema foi Natureza Mineral, remetendo à origem comum dos lodos de ETA e das argilas utilizadas nas massas cerâmicas. Outras exigências comuns a todos os trabalhos foram: (i) a quantidade de massa cerâmica a ser produzida (que definiu o tamanho das peças e a homogeneidade dos trabalhos); (ii) os intervalos de proporção dos componentes para produção da massa cerâmica, conforme resultados da pesquisa técnica; e (iii) as técnicas de queima a serem utilizadas, que definiram a amplitude do leque de possibilidades de decoração para as peças, além de permitir avaliar a aplicabilidade da massa. As matérias-primas para produção das massas, exceto o lodo, foram disponibilizadas pela FBA.

**Quadro 2** – Diretrizes do trabalho artístico coletivo de cerâmica com lodo de ETA

| <b>Título</b>                   | <i>Fragmentos</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tema</b>                     | Natureza Mineral (rocha, pedra, terra, argila etc.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Recita da Massa Cerâmica</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 30 % Argilas <ul style="list-style-type: none"> <li>○ barro “M”</li> <li>○ barro da Aguada</li> </ul> </li> <li>• 30 % Caulim</li> <li>• 30% Inertes <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Lodo da ETA Peniche seco e em pó</li> <li>○ Lodo da ETA Peniche calcinado (1200 °C / 2 h) e em pó</li> <li>○ quartzo e chamotes (moloquita e porcelana) de tamanhos de grão</li> </ul> </li> </ul> |
| <b>Produtos</b>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2 kg de massa cerâmica com lodo da ETA Peniche</li> <li>• Esculturas (pelo menos duas) cerâmicas de pequenas dimensões</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Técnicas de queima</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• “Biscoito”(ou primeira queima): 1100°C</li> <li>• Queima de esmalte de alta temperatura (1200°)</li> <li>• Raku</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Decoração</b>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Negro fosco (Raku)</li> <li>• Vidrados para Raku (craquelê)</li> <li>• Vidrados para alta temperatura</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

Fonte: elaborado pela autora.

Este processo foi composto de um primeiro encontro expositivo, onde foram apresentados os resultados do trabalho técnico desenvolvido nos laboratórios do VICARTE e no CENCAL Caldas da Rainha e a proposta do trabalho artístico coletivo. Como não se conhecia o comportamento de queima das argilas, foram necessários testes prévios (queima a diferentes temperaturas), onde se constatou a baixa refratariedade das argilas, dispensando o uso de fundente (o que justifica a ausência do feldspato de potássio como constituinte obrigatório da massa cerâmica no Quadro 2). O segundo encontro com os alunos foi dedicado à produção da massa cerâmica com lodo de ETA, utilizando receita que criaram a partir das orientações do Quadro 2. A partir daí seguiu-se o trabalho de livre criação – concepção, conformação, decoração e queima das peças cerâmicas.

Mesmo não sendo o mais indicado, optou-se por secar completamente o lodo *in natura*, para que ficasse na mesma condição de uso do lodo calcinado (em pó) e também

para maior controle e uniformidade dos resultados (já que cada aluno produziu a sua própria massa cerâmica). O lodo foi então seco em estufa a 105 °C por 48 h, colocado em moinho de bolas por 30 min para desagregação e peneirado em peneira ASTM 100 mesh.

A preparação da massa cerâmica com lodo foi feita de forma manual e consistiu em: (i) pesagem dos ingredientes e da água; (ii) mistura dos pós; (iii) mistura dos pós com água, aos poucos; e (iv) homogeneização da umidade (“amassar o barro”; Figura 69).

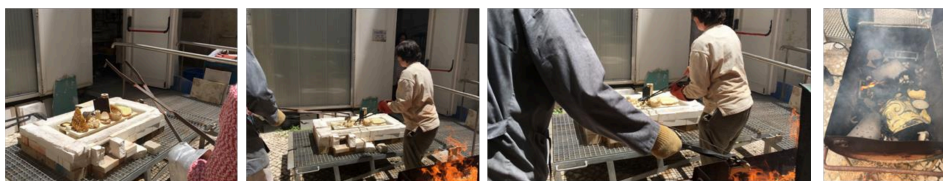
**Figura 69** – Produção da massa cerâmica com lodo da ETA Peniche



Fonte: acervo da autora.

A queima Raku foi feita no forno da FBA e com vidrados produzidos pelos alunos seguindo receitas da FBA. Os alunos foram orientados a fazer a primeira queima (queima de “biscoito”) a 1100 °C, e não a 1000 °C como geralmente é feito, para aumentar a resistência do biscoito, conforme resultados da pesquisa técnica para a massa com lodo *in natura* (vide item 4.3.3.3.1). O processo da queima Raku (Figura 70) foi feito como convencionalmente, seguindo orientações da professora da disciplina de Oficina Cerâmica IV. A queima de alta temperatura foi feita em forno elétrico da FBA, com vidrados de alta temperatura preparados pelos alunos seguindo receitas da FBA.

**Figura 70** – Processo de queima Raku: peças sendo retiradas a 1000°C do forno e lançadas em contentor com serragem



Fonte: acervo da autora.

Algumas orientações foram dadas para o conteúdo do relatório final deste trabalho: (i) informar a receita da massa produzida (quantidade de argila e inertes); (ii)

comparar a massa de grês convencional com a massa produzida com incorporação do lodo da ETA Peniche; (iii) relatar o processo de criação da(s) peça(s).

### 4.3.3. Resultados e Discussão

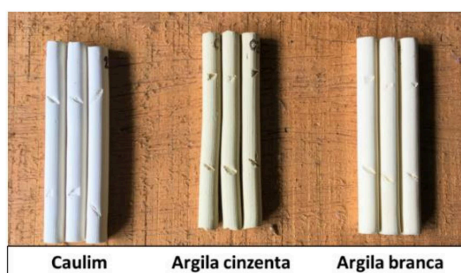
#### 4.3.3.1. Estudos preliminares

A seguir são apresentados os resultados da avaliação de propriedades físicas das argilas utilizadas na composição das massas cerâmicas e os resultados dos testes de incorporação do lodo da ETA Peniche – *in natura* e calcinado – em receita de grês, substituindo o quartzo da massa. Analisou-se a resistência à flexão a seco (sem queima) como indicador de plasticidade das argilas, sendo que quanto mais plástica a argila maior a resistência a seco (SANTOS, 1975; NORTON, 1973). A retração linear total foi determinada com intuito de avaliar a plasticidade – quanto mais plástica maior a retração –, avaliar a redução de tamanho e perdas durante a queima. O conhecimento dessas propriedades foi importante para a modelagem dos experimentos de misturas – limites de proporções dos componentes a serem investigados (ver item 4.3.3.2).

#### Propriedades das argilas

A Figura 71 apresenta os corpos de prova do ensaio de retração das argilas após sinterização a 1.200°C. Como não houve sinais de super queima (*overfiring*), conclui-se que as três são argilas de alta temperatura, com cor de queima clara, entre o branco e o bege.

**Figura 71** – Corpos de prova do ensaio de retração linear após sinterização a 1200°C



Fonte: acervo da autora



Na Tabela 21 estão os resultados de retração. Como esperado, foram encontrados valores altos, pois a retração de argilas em geral é alta, e, por isso, é feita adição de inertes (sílica e chamote) às massas cerâmicas com o objetivo de reduzir a retração e conferir estabilidade dimensional. A maior retração da argila cinzenta em relação à argila branca é provavelmente devida à perda de água de conformação e à perda de matéria orgânica (que é o que confere a cor cinza escura a esta argila no estado natural). Comparando os valores de umidade de extrusão (que é a umidade da massa utilizada na conformação) nota-se a necessidade de mais água para conformação no caso do caulim, o que explica a maior retração e é explicado pela menor plasticidade.

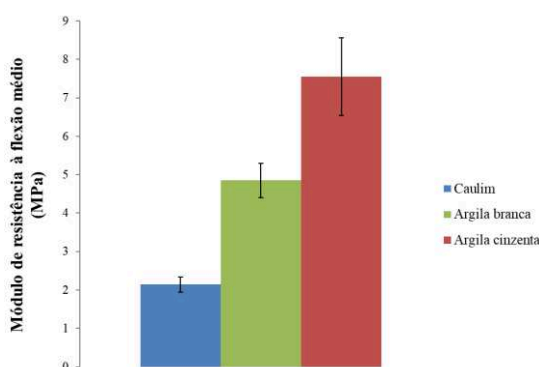
**Tabela 21** – Retração linear total das argilas

| Matéria-prima   | Medida de retração linear (%) |               |
|-----------------|-------------------------------|---------------|
|                 | Média                         | Desvio-padrão |
| Caulim          | 16,47                         | 0,69          |
| Argila cinzenta | 15,65                         | 0,75          |
| Argila branca   | 13,57                         | 0,63          |

Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados de resistência à flexão a seco são apresentados na forma de gráficos de barras na Figura 72. Esses valores estão dentro das faixas usuais (no caso do caulim, um pouco acima): 0,7 MPa a 1,0 MPa para caulim sedimentar; 1,0 MPa a 8,3 MPa para argila *ball clay*; e 0,7 a 6,9 MPa para argilas vermelhas para tijolos (NORTON, 1973).

Estes resultados demonstram a maior plasticidade da “argila cinzenta”, uma *ball clay* ou argila branca plástica. O caulim é o menos plástico, o que também já era esperado, pois caulins em geral são pouco plástico devido, entre outros fatores, ao maior tamanho de partícula. Assim, para garantir a plasticidade da massa, foi estipulada adição de 10% de argila cinzenta em todas as misturas dos estudos de mistura.

**Figura 72** – Resistência à flexão das argilas: valores médios e desvio-padrão

Fonte: elaborado pela autora.

#### Testes de incorporação do lodo da ETA Peniche

Conforme ilustrado na Figura 73, a cor de queima foi clara, entre o branco e o creme, tornando-se mais branca com a incorporação do lodo *in natura*. Este resultado é interessante, já que a cor branca é buscada e pode ser difícil se conseguir devido à contaminação das argilas com Fe, mesmo em baixíssimas proporções. Apesar do Fe estar presente no lodo, fazendo um paralelo com a queima da porcelana (GOMES, 1988), pode ter ocorrido (provavelmente, durante a queima da matéria orgânica presente em grande quantidade no lodo *in natura*) a redução do Fe e por isso este não interferiu na cor final da cerâmica.

Analisando a imagem da Figura 73 também já é possível fazer uma comparação entre retrações das massas cerâmicas: nota-se que houve aumento da retração com incorporação dos lodos, principalmente com a incorporação do lodo *in natura*. O que já era esperado e será confirmado com os resultados dos ensaios de retração linear das massas (item 4.3.3.3).

**Figura 73** – Corpos de prova pós-queima para leitura de retração linear – LB: grês com lodo *in natura*; LC: grês com lodo calcinado; e G: grês padrão



Fonte: acervo da autora.

Os resultados dos testes de qualidade das massas se encontram na Tabela 22. A resistência à flexão é apresentada também na forma gráfica na Figura 23, com valores médios e desvio-padrão. O lodo calcinado, composto majoritariamente por  $\alpha$ -alumina, parece ser capaz de melhorar as propriedades da cerâmica, principalmente a resistência mecânica – aumento, em média, de 60%. A alumina atua de forma análoga ao quartzo, mas sem gerar tensionamentos na estrutura como ocorre quando o quartzo está presente (CHINELATTO; SOUZA, 2004), daí o aumento da resistência mecânica. O que, de certa forma, já era esperado.

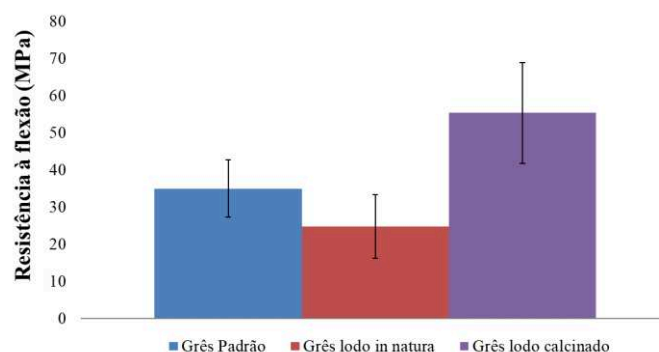
**Tabela 22** – Características das massas cerâmicas produzidas nos testes preliminares

| Tipo de massa                  | Resistência à flexão (kgf/cm <sup>2</sup> ) | Absorção de água (%) | Retração linear total (%) | Umidade de extrusão (%) | Perda ao fogo (%) |
|--------------------------------|---------------------------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| Grês com lodo <i>in natura</i> | 24,85                                       | 19,77                | 13,39                     | 35,77                   | 27,06             |
| Grês com lodo calcinado        | 55,39                                       | 3,43                 | 8,76                      | 25,88                   | 7,30              |
| Grês padrão                    | 35,04                                       | 4,66                 | 7,23                      | 22,04                   | 8,39              |

Valores médios.

Fonte: elaborada pela autora.

**Figura 74** – Resistência à flexão das massas cerâmicas dos testes para incorporação do lodo da ETA Peniche: valores médios e desvio-padrão



Fonte: elaborado pela autora.

A incorporação de lodo *in natura*, apesar do conteúdo elevado de alumínio neste material, parece piorar as propriedades cerâmicas – aumentou a absorção de água (porosidade) e retração linear e diminui a resistência mecânica. O aumento de absorção de água com a incorporação de lodo *in natura* pode ser atribuído à maior umidade de extrusão e perda de massa durante a sinterização – com a saída de água quimicamente ligada às partículas (aprisionada no floco), a desidroxilação do alumínio e, principalmente, a combustão da matéria orgânica proveniente do lodo. A caracterização do lodo da ETA Peniche, apresentada no capítulo 2, revelou perda ao fogo do lodo de quase 70%. Os aumentos de umidade de extrusão e de retração da peça estão relacionados à perda de plasticidade da massa, devido ao carvão ativado e, principalmente, ao hidróxido de alumínio presente no lodo, que mantém as partículas floculadas. Segundo Gomes (1988), no estado defloculado menos água será demandada para produzir determinada consistência, o que implica menos retração na passagem ao estado seco. Como a defloculação e a porosidade interferem na resistência mecânica da cerâmica, isso explicaria a menor resistência da massa com lodo *in natura*.

Esses resultados confirmaram a possibilidade de substituição do quartzo da massa pelo lodo da ETA Peniche, com e sem tratamento. Na sequência, para melhor conhecer o efeito da incorporação dos lodos na produção de massa cerâmica artística de alta temperatura são apresentados os resultados dos experimentos mistura-variável de processo.

#### 4.3.3.2. *Planejamento experimental*

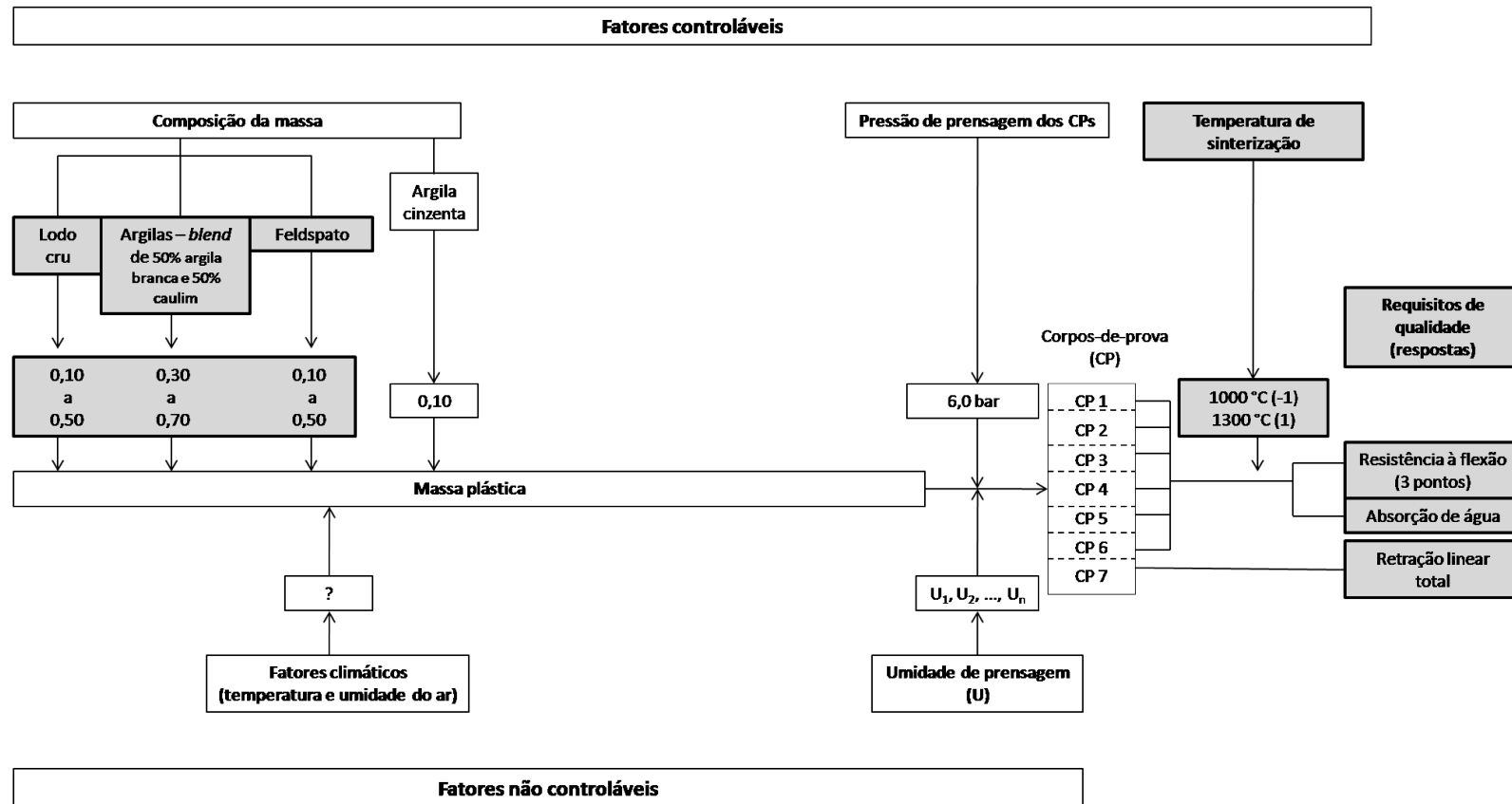
Nas Figuras 75 e 76 são apresentados esquemas dos dois estudos planejados – um para incorporação de lodo *in natura* e outro para lodo calcinado. As Tabelas 23 e 24 trazem os delineamentos experimentais. O componente “argilas”, nos dois experimentos, era composto por um *blend* de 50% de “argila branca” e 50% de caulim. Como já foi dito aqui, para garantia de plasticidade mínima, em todos as misturas, dosou-se 10% (contabilizados nos 100% da mistura) de “argila cinzenta”. Por isso, o somatório de proporção dos componentes nas misturas dos delineamentos é 90%.

Ocorreu *overfiring* a temperatura de 1300°C, com surgimento de bolhas no corpo cerâmico e queda de qualidade técnica, com incorporação do lodo calcinado – provavelmente devido ao incremento de Fe (fundente) com a adição do lodo. Quando se constatou a presença de Fe no lodo calcinado (capítulo 2) essa suspeita já havia sido levantada. Por isso, a temperatura alta do delineamento para este experimento (Tabela X) foi 1200°C.

A massa plástica com lodo *in natura* mostrou-se mais refratária e neste caso não houve *overfiring*. Mesmo com a presença de “coração negro” em alguns casos, como será discutido na sequência, não houve indícios visíveis (bolhas e “estufamentos” da peça) ou técnicos (aumento de absorção de água ou queda de resistência mecânica ou expansão) de que se tenha ultrapassado a temperatura para sinterização adequada da massa. A diferença de refratariedade entre massas foi atribuída à porosidade alta no caso da massa com lodo *in natura* que, provavelmente, retardou a sinterização.

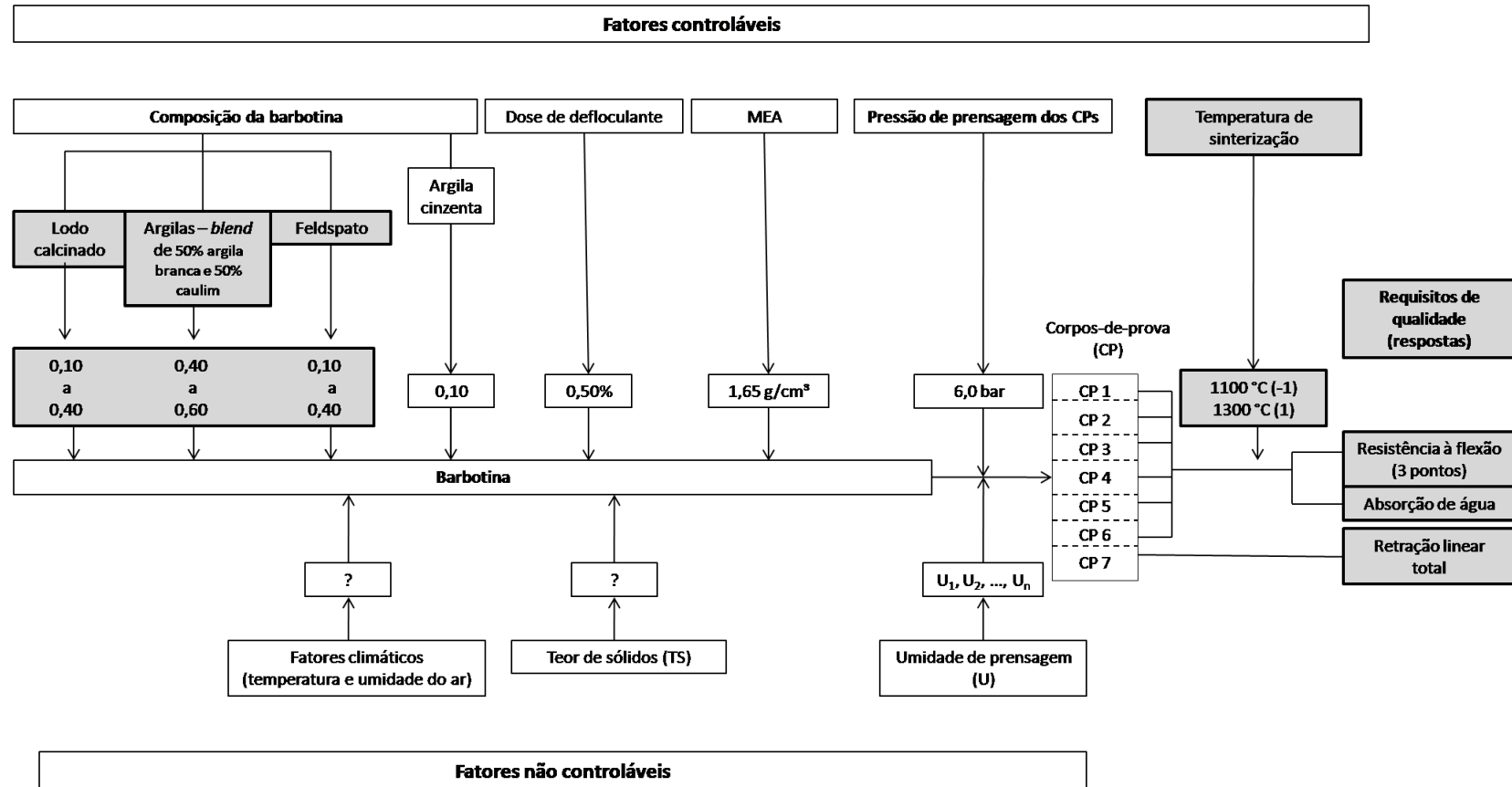
A menor temperatura testada no experimento com lodo calcinado (1100 °C) foi diferente da menor temperatura do experimento com lodo *in natura* (1000 °C), por escolha. Como acreditava-se que as propriedades cerâmicas a esta temperatura não seriam impactadas pela incorporação de lodo, devido à sinterização ainda muito discreta a esta temperatura, decidiu-se não avaliar.

**Figura 75** – Esquema ilustrativo do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche *in natura* em massa plástica para cerâmica artística de alta temperatura



Fonte: adaptado de RIBEIRO JUNIOR (2012).

**Figura 76** – Esquema ilustrativo do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche calcinado em barbotina para cerâmica artística de alta temperatura



Fonte: adaptado de RIBEIRO JUNIOR (2012).

**Tabela 23** – Delineamento do experimento para incorporação de lodo da ETA Peniche *in natura* em massa plástica

| Mis-<br>tura | Componentes Originais e VP |             |                |                          | L-pseudocomponentes |                     |                             | VP<br>codificada            |
|--------------|----------------------------|-------------|----------------|--------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|              | Lodo                       | Argi-<br>la | Felds-<br>pato | Tempe-<br>ratura<br>(°C) | Lodo<br>( $v_1$ )   | Argila<br>( $v_2$ ) | Felds-<br>pato<br>( $v_3$ ) | Tempe-<br>ratura<br>( $z$ ) |
| 1            | 0,50                       | 0,30        | 0,10           | 1000                     | 1                   | 0                   | 0                           | -1                          |
| 2            | 0,10                       | 0,70        | 0,10           | 1000                     | 0                   | 1                   | 0                           | -1                          |
| 3            | 0,10                       | 0,30        | 0,50           | 1000                     | 0                   | 0                   | 1                           | -1                          |
| 4            | 0,30                       | 0,50        | 0,10           | 1000                     | 1/2                 | 1/2                 | 0                           | -1                          |
| 5            | 0,30                       | 0,30        | 0,30           | 1000                     | 1/2                 | 0                   | 1/2                         | -1                          |
| 6            | 0,10                       | 0,50        | 0,30           | 1000                     | 0                   | 1/2                 | 1/2                         | -1                          |
| 7            | 0,23                       | 0,43        | 0,23           | 1000                     | 1/3                 | 1/3                 | 1/3                         | -1                          |
| 8            | 0,37                       | 0,37        | 0,17           | 1000                     | 2/3                 | 1/6                 | 1/6                         | -1                          |
| 9            | 0,17                       | 0,57        | 0,17           | 1000                     | 1/6                 | 2/3                 | 1/6                         | -1                          |
| 10           | 0,17                       | 0,37        | 0,37           | 1000                     | 1/6                 | 1/6                 | 2/3                         | -1                          |
| 11           | 0,50                       | 0,30        | 0,10           | 1300                     | 1                   | 0                   | 0                           | 1                           |
| 12           | 0,10                       | 0,70        | 0,10           | 1300                     | 0                   | 1                   | 0                           | 1                           |
| 13           | 0,10                       | 0,30        | 0,50           | 1300                     | 0                   | 0                   | 1                           | 1                           |
| 14           | 0,30                       | 0,50        | 0,10           | 1300                     | 1/2                 | 1/2                 | 0                           | 1                           |
| 15           | 0,30                       | 0,30        | 0,30           | 1300                     | 1/2                 | 0                   | 1/2                         | 1                           |
| 16           | 0,10                       | 0,50        | 0,30           | 1300                     | 0                   | 1/2                 | 1/2                         | 1                           |
| 17           | 0,23                       | 0,43        | 0,23           | 1300                     | 1/3                 | 1/3                 | 1/3                         | 1                           |
| 18           | 0,37                       | 0,37        | 0,17           | 1300                     | 2/3                 | 1/6                 | 1/6                         | 1                           |
| 19           | 0,17                       | 0,57        | 0,17           | 1300                     | 1/6                 | 2/3                 | 1/6                         | 1                           |
| 20           | 0,17                       | 0,37        | 0,37           | 1300                     | 1/6                 | 1/6                 | 2/3                         | 1                           |

Fonte: elaborada pela autora.

VP: variável de processo.

**Tabela 24** – Delineamento do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche calcinado em barbotina

(continua)

| Mis-<br>tura | Componentes Originais e VP |             |                |                          | L-pseudocomponentes   |                     |                         | VP<br>codificada            |
|--------------|----------------------------|-------------|----------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------------|
|              | Lod<br>o                   | Argi-<br>la | Felds-<br>pato | Tempe-<br>ratura<br>(°C) | Lod<br>o<br>( $v_1$ ) | Argila<br>( $v_2$ ) | Felds-pato<br>( $v_3$ ) | Tempe-<br>ratura<br>( $z$ ) |
| 1            | 0,40                       | 0,40        | 0,10           | 1100                     | 1                     | 0                   | 0                       | -1                          |
| 2            | 0,10                       | 0,70        | 0,10           | 1100                     | 0                     | 1                   | 0                       | -1                          |
| 3            | 0,10                       | 0,40        | 0,40           | 1100                     | 0                     | 0                   | 1                       | -1                          |
| 4            | 0,25                       | 0,55        | 0,10           | 1100                     | 1/2                   | 1/2                 | 0                       | -1                          |
| 5            | 0,25                       | 0,40        | 0,25           | 1100                     | 1/2                   | 0                   | 1/2                     | -1                          |



**Tabela 24** – Delineamento do experimento de incorporação de lodo da ETA Peniche calcinado em barbotina

(conclusão)

| Mis-<br>tura | Componentes Originais e VP |             |                |                          | L-pseudocomponentes           |                             |                                 | VP<br>codificada        |
|--------------|----------------------------|-------------|----------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|              | Lod<br>o                   | Argi-<br>la | Felds-<br>pato | Tempe-<br>ratura<br>(°C) | Lod<br>o<br>(v <sub>1</sub> ) | Argila<br>(v <sub>2</sub> ) | Felds-pato<br>(v <sub>3</sub> ) | Tempe-<br>ratura<br>(z) |
| 6            | 0,10                       | 0,55        | 0,25           | 1100                     | 0                             | 1/2                         | 1/2                             | -1                      |
| 7            | 0,20                       | 0,50        | 0,20           | 1100                     | 1/3                           | 1/3                         | 1/3                             | -1                      |
| 8            | 0,30                       | 0,45        | 0,15           | 1100                     | 2/3                           | 1/6                         | 1/6                             | -1                      |
| 9            | 0,15                       | 0,60        | 0,15           | 1100                     | 1/6                           | 2/3                         | 1/6                             | -1                      |
| 10           | 0,15                       | 0,45        | 0,30           | 1100                     | 1/6                           | 1/6                         | 2/3                             | -1                      |
| 11           | 0,40                       | 0,40        | 0,10           | 1200                     | 1                             | 0                           | 0                               | 1                       |
| 12           | 0,10                       | 0,70        | 0,10           | 1200                     | 0                             | 1                           | 0                               | 1                       |
| 13           | 0,10                       | 0,40        | 0,40           | 1200                     | 0                             | 0                           | 1                               | 1                       |
| 14           | 0,25                       | 0,55        | 0,10           | 1200                     | 1/2                           | 1/2                         | 0                               | 1                       |
| 15           | 0,25                       | 0,40        | 0,25           | 1200                     | 1/2                           | 0                           | 1/2                             | 1                       |
| 16           | 0,10                       | 0,55        | 0,25           | 1200                     | 0                             | 1/2                         | 1/2                             | 1                       |
| 17           | 0,20                       | 0,50        | 0,20           | 1200                     | 1/3                           | 1/3                         | 1/3                             | 1                       |
| 18           | 0,30                       | 0,45        | 0,15           | 1200                     | 2/3                           | 1/6                         | 1/6                             | 1                       |
| 19           | 0,15                       | 0,60        | 0,15           | 1200                     | 1/6                           | 2/3                         | 1/6                             | 1                       |
| 20           | 0,15                       | 0,45        | 0,30           | 1200                     | 1/6                           | 1/6                         | 2/3                             | 1                       |

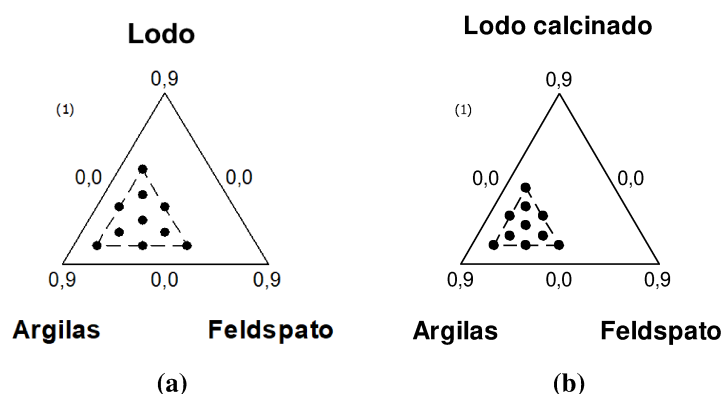
Fonte: elaborada pela autora.

VP: variável de processo.

Na Figura 77 estão as representações das duas regiões experimentais e das misturas dos delineamentos (pontos) dentro do espaço fatorial simplex de misturas com três componentes. Nos dois casos o espaço experimental ficou limitado a uma região do espaço simplex original, devido às restrições experimentais. Estas regiões coincidem com a região indicada por Norton (1973) no triaxial de misturas para produção de cerâmica branca, com o lodo no lugar do quartzo.

A região experimental da Figura 77b é um pouco menor do que a da Figura 77a, pois o intervalo de proporções do lodo foi reduzido, propositalmente, em função da quantidade maior de alumina (que substitui de fato o quartzo na estrutura da cerâmica) com a incorporação do lodo calcinado quando comparado ao lodo *in natura*. Isso porque outros constituintes (“impurezas”) estavam presentes no lodo *in natura* e, neste caso, foi necessário maior quantidade de material, proporcionalmente.

**Figura 77** – Espaço simplex de mistura para três componentes e localização dos pontos (misturas) dos delineamentos: (a) experimento para incorporação de lodo *in natura* e (b) experimento para incorporação de lodo calcinado



Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.3.3.3. Análises estatística dos experimentos

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos mistura-variável de processo planejados, que avaliaram a incorporação do lodo da ETA Peniche em massa cerâmica artística. Primeiro são apresentadas as respostas e análise estatística do experimento para incorporação de lodo não tratado (*in natura*) e, na sequência, em outro item, os resultados do experimento com lodo calcinado. Essa divisão foi feita porque, além das análises serem extensas, os resultados são divergentes e a matriz também – o lodo *in natura* foi avaliado para produção de massa plástica e o lodo calcinado para barbotina.

##### 4.3.3.3.1. Incorporação do lodo *in natura* em massa plástica

Como já havia sido identificado aqui nos testes preliminares, e também é uma das hipóteses iniciais do trabalho, o lodo *in natura* interferiu negativamente nas propriedades cerâmicas. Isso porque o lodo interfere na estrutura de agregação de partículas – promovendo a floculação – e no aumento da perda de massa – devido ao alto teor de matéria orgânica –, com consequente aumento de porosidade (indicada pela medida da absorção de água) e de pontos de fragilidade na estrutura.

Antes disso, destaque para as características visuais dos corpos de prova. Isso porque informações importantes que determinam a aplicação, condições de queima e escolha das misturas puderam ser retiradas do exame visual dos CPs.

#### *Características visuais dos CPs*

Os corpos de prova apresentavam cor cinza escura antes da queima, mistura da cor branca da argila com o negro do lodo; após queima a cor passou à branca (Figura 78). À temperatura de sinterização de 1300 °C observou-se vitrificação da superfície do corpo cerâmico e, em alguns casos, “coração negro” (observado após ruptura no ensaio de flexão; Figura 79). O que, provavelmente, ocorreu devido ao fechamento da estrutura com a vitrificação da superfície da peça antes que toda a matéria orgânica presente em grandes quantidades na massa fosse liberada. O coque (C) e monóxido de carbono (CO) que ficaram no interior da peça, com alta capacidade redutora, provavelmente reduziram o ferro a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeO}$ , espécies que conferem cor escura e maior fusibilidade (DAMIANI et al. 2001).

A ocorrência de “coração negro” pode comprometer a resistência da peça, o que, no entanto, não pareceu ser o caso. Foram observadas manchas na superfície de alguns CPs (que podem ser vistas na Figura 79) atribuídas a este defeito, que, portanto, foi responsável, pelo menos, por perda de qualidade estética. A queima mais lenta até 600°C, para oxidação e liberação de toda matéria orgânica na forma de  $\text{CO}_2$ , deverá resolver este problema.

**Figura 78** – Corpos de prova dos experimentos com lodo da ETA Peniche antes (esquerda) e após (direita) queima a 1000°C



Fonte: acervo da autora.

**Figura 79** – Corpos de prova dos experimentos com lodo da ETA Peniche sinterizados a 1300°C e rompidos no ensaio de flexão, revelando o interior negro (defeito conhecido como “coração negro”)

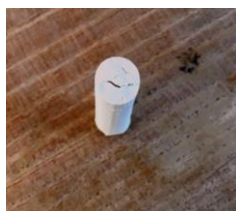


Fonte: acervo da autora.

A presença de coração negro com a incorporação de lodo não tratado também foi observada por Ferreira (2010) em estudo para incorporação de lodos de ETAs portuguesas em cerâmica vermelha estrutural. Entretanto, na opinião do autor isso não inviabilizaria a incorporação do resíduo em cerâmica, visto que existem técnicas para evitar a formação do coração negro na cerâmica (como a citada aqui no parágrafo anterior).

Além do coração negro, foram observados outros defeitos (falhas) nos corpos de prova produzidos com a massa com lodo *in natura* (Figura 80), principalmente na menor temperatura (1000 °C), e que foram atribuídos à baixa plasticidade e alta perda ao fogo desta massa cerâmica. Características, certamente, conferidas pelo lodo, que interfere no estado de agregação das partículas e possui grande perda de massa durante a queima devido à matéria orgânica e outros componentes voláteis, como já discutido exaustivamente aqui. Estes defeitos reduziram bastante a resistência à flexão do CP, como será visto na sequência.

**Figura 80** – Detalhe de um corpo de prova produzido com a massa com lodo *in natura* que apresentou defeitos (falhas) em sua estrutura interna, observados após rompimento no ensaio de resistência à flexão



Fonte: acervo da autora.

### Respostas e modelos do experimento

A Tabela 25 apresenta as respostas do experimento. Os modelos ajustados aos dados experimentais da Tabela 25 são apresentados na sequência, na forma de tabela (Tabela 26). Como mencionado, para evitar multicolinearidade e possibilitar a interpretação dos efeitos das variáveis estudadas sobre as respostas, a análise estatística dos dados experimentais foi feita em pseudocomponentes e variável de processo codificada. Portanto, os termos dos modelos da Tabela 26 estão em valores codificados. A conversão a componentes reais é feita utilizando a Equação 25 (item 4.3.2.8). O ajuste dos modelos aos dados experimentais em todos os três casos foi bom, verificado pelo valor alto do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Todas as pressuposições para os testes estatísticos foram atendidas.

**Tabela 25** – Experimento mistura-variável de processo para incorporação de lodo da ETA Peniche *in natura* em massa cerâmica artística de alta temperatura

(continua)

| En-<br>saio | L-pseudocomponentes       |                             |                                      | VP<br>codificada        | Umidade<br>de<br>extrusão,<br>% | Resistência à<br>flexão,<br>MPa <sup>1</sup> | Absorção<br>de água,<br>% | Retração<br>linear<br>total,<br>% |
|-------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|             | Lodo<br>(v <sub>1</sub> ) | Argila<br>(v <sub>2</sub> ) | Feldspa-<br>-to<br>(v <sub>3</sub> ) | Tempera-<br>tura<br>(z) |                                 |                                              |                           |                                   |
| 1           | 1                         | 0                           | 0                                    | -1                      | 65,70                           | 1,43                                         | 89,53                     | 24,78                             |
| 2           | 0                         | 1                           | 0                                    | -1                      | 38,30                           | 10,71                                        | 37,50                     | 10,56                             |
| 3           | 0                         | 0                           | 1                                    | -1                      | 35,00                           | 2,35                                         | 40,52                     | 10,72                             |
| 4           | 1/2                       | 1/2                         | 0                                    | -1                      | 47,90                           | 3,25                                         | 61,90                     | 13,78                             |
| 5           | 1/2                       | 0                           | 1/2                                  | -1                      | 46,80                           | 2,90                                         | 59,54                     | 14,70                             |
| 6           | 0                         | 1/2                         | 1/2                                  | -1                      | 34,10                           | 8,12                                         | 36,47                     | 10,08                             |
| 7           | 1/3                       | 1/3                         | 1/3                                  | -1                      | 45,50                           | 3,87                                         | 54,27                     | 12,40                             |
| 8           | 2/3                       | 1/6                         | 1/6                                  | -1                      | 55,50                           | 1,06                                         | 96,05                     | 16,32                             |
| 9           | 1/6                       | 2/3                         | 1/6                                  | -1                      | 48,65                           | 4,82                                         | 48,65                     | 9,78                              |
| 10          | 1/6                       | 1/6                         | 2/3                                  | -1                      | 39,50                           | 3,46                                         | 46,19                     | 13,00                             |
| 11          | 1                         | 0                           | 0                                    | 1                       | 65,70                           | 5,22                                         | 48,48                     | 32,40                             |
| 12          | 0                         | 1                           | 0                                    | 1                       | 38,30                           | 39,46                                        | 0,53                      | 20,60                             |
| 13          | 0                         | 0                           | 1                                    | 1                       | 35,00                           | 23,51                                        | 0,29                      | 22,08                             |
| 14          | 1/2                       | 1/2                         | 0                                    | 1                       | 47,90                           | 14,76                                        | 17,20                     | 24,40                             |
| 15          | 1/2                       | 0                           | 1/2                                  | 1                       | 46,80                           | 19,59                                        | 11,34                     | 27,50                             |
| 16          | 0                         | 1/2                         | 1/2                                  | 1                       | 34,10                           | 28,18                                        | 0                         | 22,02                             |
| 17          | 1/3                       | 1/3                         | 1/3                                  | 1                       | 45,50                           | 24,60                                        | 6,37                      | 25,42                             |
| 18          | 2/3                       | 1/6                         | 1/6                                  | 1                       | 55,50                           | 10,00                                        | 29,23                     | 28,18                             |
| 19          | 1/6                       | 2/3                         | 1/6                                  | 1                       | 48,65                           | 21,99                                        | 1,87                      | 23,54                             |
| 20          | 1/6                       | 1/6                         | 2/3                                  | 1                       | 39,50                           | 33,17                                        | 0                         | 25,54                             |

**Tabela 25** – Experimento mistura-variável de processo para incorporação de lodo da ETA Peniche *in natura* em massa cerâmica artística de alta temperatura

(conclusão)

| En-<br>saio | L-pseudocomponentes       |                             |                                      | VP<br>codificada<br>Tempera-<br>tura<br>(z) | Umidade<br>de<br>extrusão,<br>% | Resistência à<br>flexão,<br>MPa <sup>(1)</sup> | Absorção<br>de água,<br>% | Retração<br>linear<br>total,<br>% |
|-------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|             | Lodo<br>(v <sub>1</sub> ) | Argila<br>(v <sub>2</sub> ) | Feldspa-<br>-to<br>(v <sub>3</sub> ) |                                             |                                 |                                                |                           |                                   |
| Padrão      |                           |                             |                                      | -1                                          | 19,80                           | 14,14                                          | 20,25                     | 4,32                              |
|             |                           |                             |                                      | 1                                           | 19,80                           | 55,26                                          | 1,01                      | 10,36                             |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Valores médios.

**Tabela 26** – Modelos mistura-variável de processo do experimento para incorporação do lodo da ETA Peniche *in natura* em cerâmica artística: termos, coeficientes e R<sup>2</sup>

| Termo <sup>(1)</sup>                           | Coeficiente          |                  |                                      |
|------------------------------------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
|                                                | Resistência à flexão | Absorção de água | Retração linear total <sup>(2)</sup> |
| v <sub>1</sub>                                 | 4,28                 | 69,03            | 27,94                                |
| v <sub>2</sub>                                 | 23,43                | 17,61            | 15,73                                |
| v <sub>3</sub>                                 | 15,31                | 16,35            | 16,55                                |
| v <sub>1</sub> v <sub>2</sub>                  | -22,59               | NS               | -11,19                               |
| v <sub>1</sub> v <sub>3</sub>                  | NS                   | NS               | NS                                   |
| v <sub>2</sub> v <sub>3</sub>                  | NS                   | NS               | NS                                   |
| v <sub>1</sub> v <sub>2</sub> v <sub>3</sub>   | NS                   | NS               | NS                                   |
| v <sub>1</sub> z                               | NS                   | -26,68           | 4,23                                 |
| v <sub>2</sub> z                               | 12,46                | -20,02           | 5,97                                 |
| v <sub>3</sub> z                               | 12,98                | -21,59           | 5,81                                 |
| v <sub>1</sub> v <sub>2</sub> z                | NS                   | NS               | NS                                   |
| v <sub>1</sub> v <sub>3</sub> z                | NS                   | NS               | 7,10                                 |
| v <sub>2</sub> v <sub>3</sub> z                | NS                   | NS               | NS                                   |
| v <sub>1</sub> v <sub>2</sub> v <sub>3</sub> z | NS                   | NS               | NS                                   |
| <b>R<sup>2</sup></b>                           | 0,95                 | 0,96             | 0,99                                 |

Fonte: elaborada pela autora.

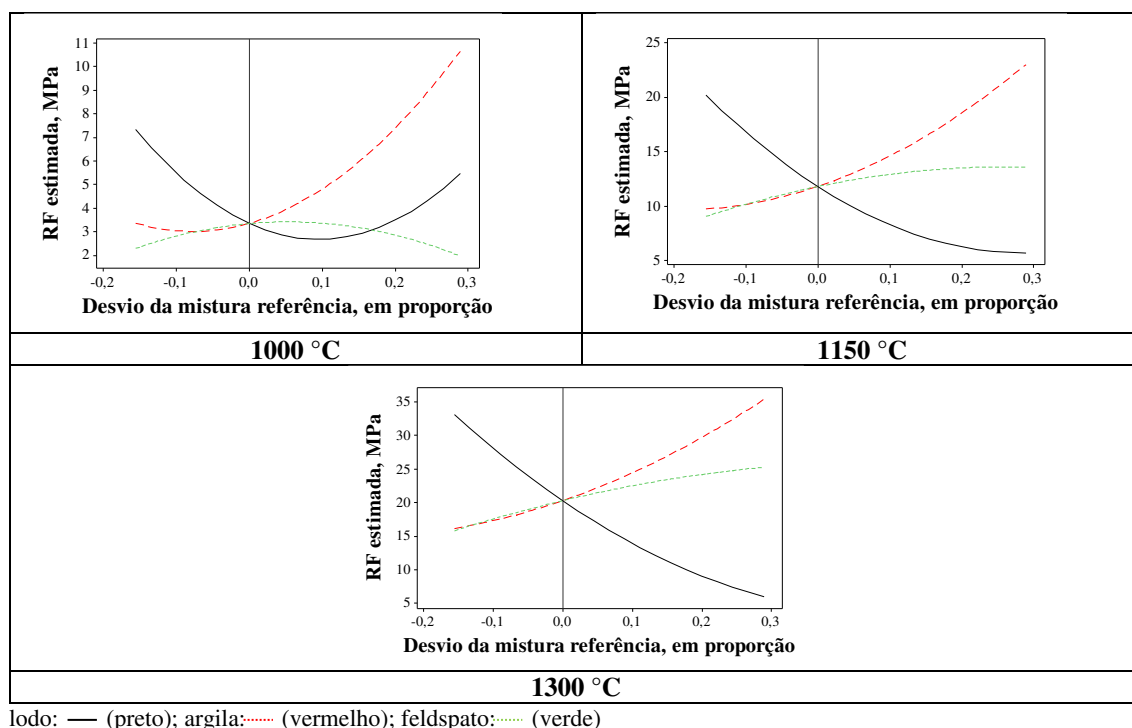
(1) De acordo com a Tabela 25. (2) 1200 °C. NS – não significativo.

Nota-se nos três modelos efeitos significativos da interação dos componentes com a variável de processo temperatura (v<sub>iz</sub>), o que quer dizer que os efeitos dos componentes da mistura, e, assim, as respostas, dependem da temperatura de sinterização. As interações positivas com os componentes para resistência mecânica e retração linear são traduzidas em aumento dessas características com aumento da temperatura, como já era esperado. Os efeitos antagônicos (valores negativos dos coeficientes) no caso da absorção de água

são traduzidos em queda acentuada da absorção com aumento da temperatura, para todas as composições, o que também já era esperado. Aumentando a temperatura aumenta-se fase líquida, que preenche os vazios e, conseqüentemente, aumenta a densificação da estrutura.

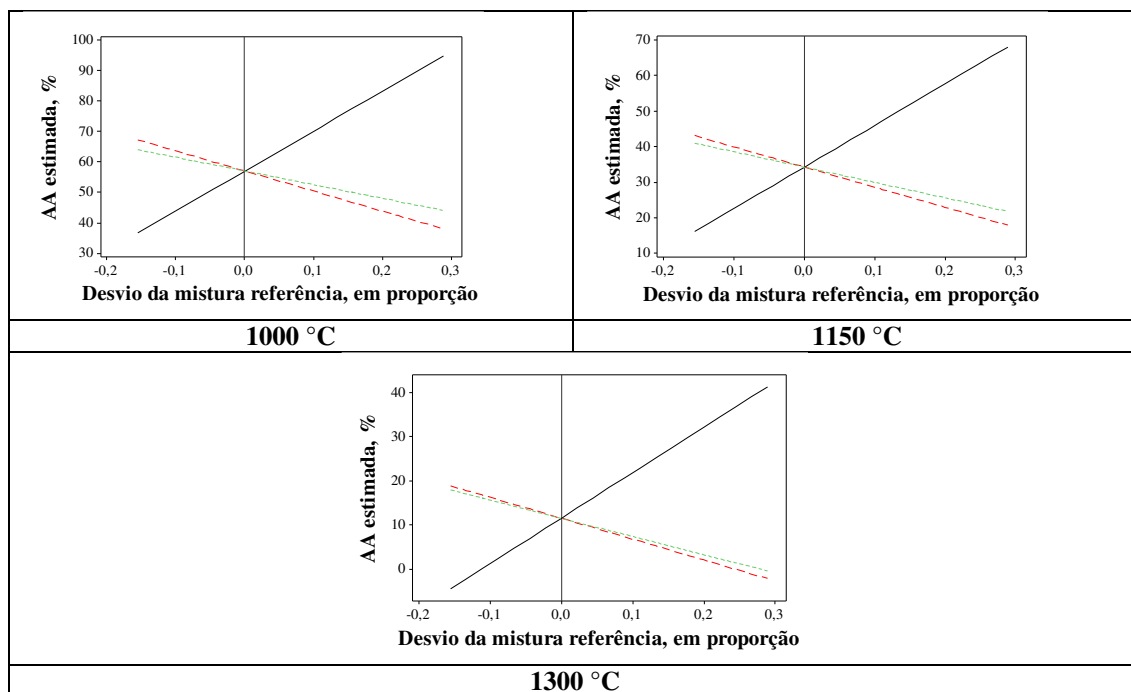
Chamam a atenção os valores do coeficiente linear do lodo ( $v_l$ ) – baixo para resistência à flexão e alto para absorção de água e retração linear. Isso indica que a presença de lodo na mistura deverá diminuir a resistência mecânica e aumentar as demais propriedades avaliadas, e, portanto, é um componente deletério. O que pode ser confirmado com os gráficos de efeito dos componentes (Figuras 81, 82 e 83).

**Figura 81** – Efeitos dos componentes sobre a resistência à flexão (RF) da cerâmica para incorporação do lodo da ETA Peniche *in natura*



Fonte: elaborado pela autora.

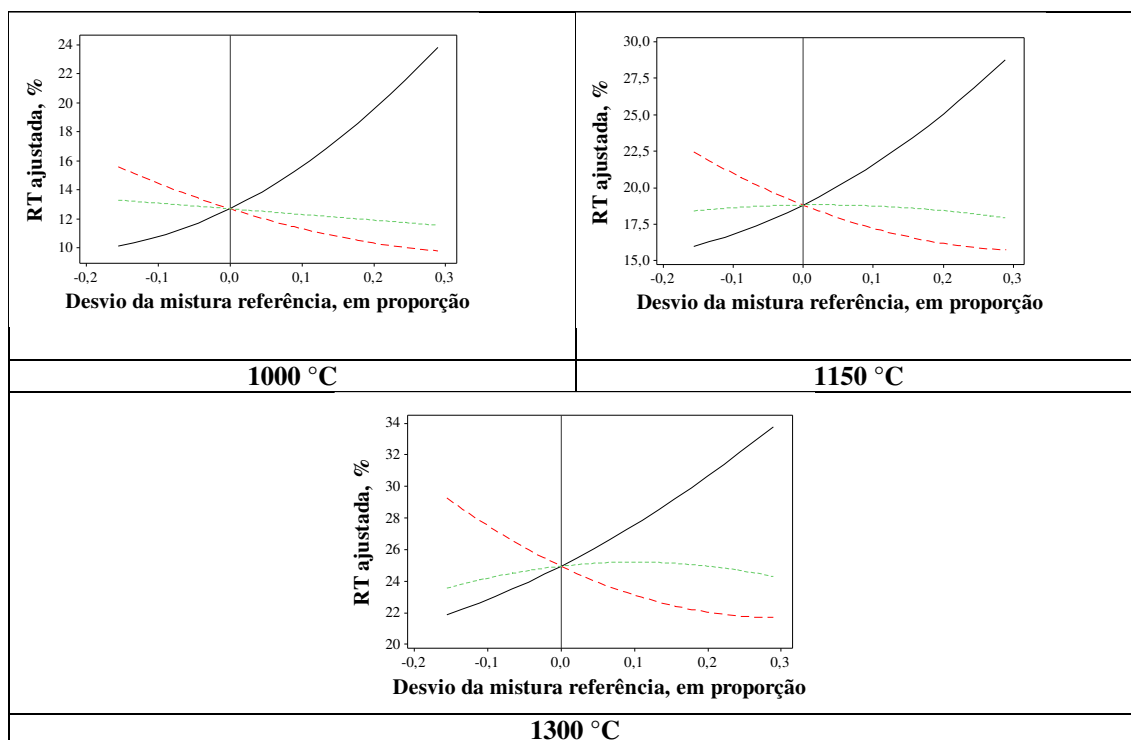
**Figura 82** – Gráficos de efeitos dos componentes sobre a absorção de água (AA) da cerâmica para incorporação do lodo da ETA Peniche *in natura*



lodo: — (preto); argila:----- (vermelho); feldspato:..... (verde)

Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 83** – Gráficos de efeitos dos componentes sobre a retração linear total (RT) da cerâmica para incorporação do lodo da ETA Peniche *in natura*



lodo: — (preto); argila:----- (vermelho); feldspato:..... (verde)

Fonte: elaborado pela autora.



A umidade de extrusão (vide Tabela 25) está diretamente relacionada à retração linear, e, em alguns casos (com mais lodo), chegou a ser quase o triplo da umidade da massa sem lodo. Com a adição de lodo, a massa ficou menos plástica e, nestes casos, mais água foi necessária para conformação; essa água foi toda “perdida” durante a secagem e queima, gerando retração e porosidade. O que já havia sido observado nos testes preliminares.

Embora já tivesse sido prevista absorção de água alta com a incorporação de lodo – a caracterização do lodo e os testes preliminares já indicavam isso – os valores foram muito altos (encontrou-se absorção de água acima de 90%), maiores do que o praticado em cerâmicas porosas (refratários e filtros) – na cerâmica porosa a absorção de água a alta temperatura não chega a 50%, mesmo para massas especiais (cordierita, carbetos de silício, alumina etc.) e, em geral, ficam abaixo de 30% (DUTRA; PONTES, 2002; AZEVEDO; PAIVA, 2014; STORION et al., 2016; SOUZA; LIRA; SANTANA, 2017).

A elevada absorção de água teve grande impacto sobre a resistência mecânica, que atingiu valores abaixo de 10 MPa. Com base nas teorias sobre propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, se os poros foram o “defeito crítico”, atuaram como amplificadores de tensões; se os poros foram bem menores que os defeitos críticos (poros pequenos), atuaram na diminuição da área seccional efetiva de aplicação de carga e, consequentemente, na diminuição da energia efetiva de fratura (ZANOTO; MIGLIORE JR., 1991). Essa queda de resistência mecânica com aumento da porosidade também foi observada em cerâmicas porosas (DUTRA; PONTES, 2002; ORTEGA et al. 2003; ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

Romano e Pandolfelli (2006) estudaram a obtenção e propriedades de cerâmicas porosas com a incorporação de espumas e obtiveram valores de resistência mecânica (resistência à compressão diametral) ao redor de 3,0 MPa para queima a 1100°C, 11,9 MPa a 1300°C e 18,6 MPa a 1500°C; com aumento da incorporação de espuma (aumento da porosidade) esses valores caíram para 1,1MPa, 6,2MPa e 10,1 MPa, respectivamente. Os valores de resistência obtidos com menor incorporação de espumas foram considerados altos pelos autores para este tipo de material. Esses resultados são semelhantes aos resultados encontrados aqui para a massa com lodo *in natura*.

Em todos os casos o componente “argila” ( $v_2$ ) atuou no sentido de melhorar a qualidade da cerâmica – aumentou a resistência mecânica, diminuiu a absorção de água e a retração. O que poderia ser atribuído à formação de estruturas mais densa e com mais mulita, conhecida por aumentar a resistência mecânica da cerâmica (MONTEIRO;

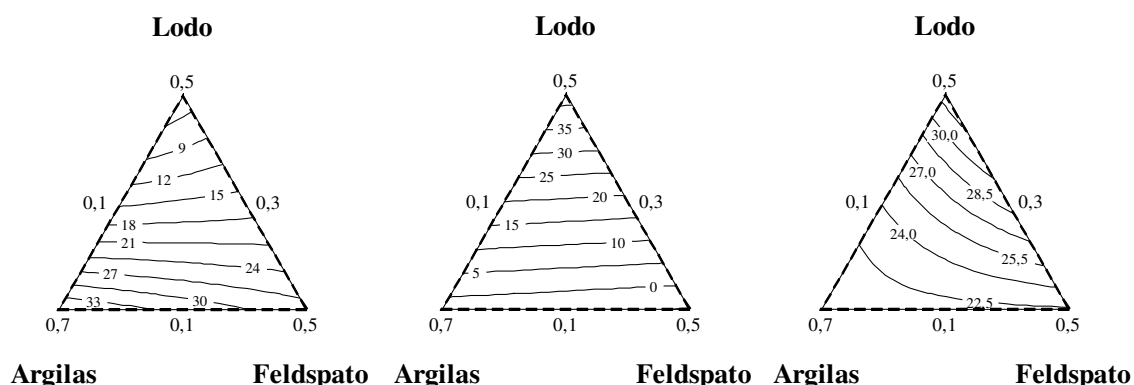
SABIONI; COSTA, 2004). O que não era esperado foi o fato da argila atuar na redução de retração (efeito observado na Figura 83). Comparativamente aos dois outros componentes, o incremento de retração foi menor na presença de argila (consequentemente, redução dos demais componentes), o que o modelo pode ter traduzido como sendo um efeito de redução de retração com aumento de argila. A interação negativa do lodo com argila (termo  $v_1v_2$  no modelo da Tabela 26) para resistência à flexão pode ser lida da seguinte forma: ao aumentar a quantidade de lodo na mistura diminui-se argila e, assim, há redução da resistência mecânica da cerâmica.

O feldspato atuou como fundente apenas nas temperaturas mais altas, conforme era esperado, e pode ser constatado com a comparação dos gráficos de efeitos dos componentes sobre a resistência à flexão da cerâmica (Figura 81). Esse componente atua na sinterização e densificação do corpo cerâmico conferindo maior resistência.

Outra informação importante obtida dos gráficos das Figuras 81, 82 e 83 é que a mudança dos efeitos dos componentes com a mudança de temperatura foi pequena – isto é visto nos gráficos através da comparação das curvas do mesmo componente nas diferentes temperaturas; em geral, elas praticamente não se alteram com a temperatura. O efeito (deletério) do lodo sobre as propriedades físicas da cerâmica foi o mais importante, para as três respostas.

A interação intercomponentes também não foi tão sentida quanto os efeitos individuais, principalmente do lodo, sobre as respostas a alta temperatura. Nota-se na Figura 84 que houve redução da resistência com adição de lodo, assim como houve aumento de absorção de água à medida que se adicionava lodo à mistura. Apenas no caso da retração linear é que uma interação intercomponentes – lodo e feldspato, ou  $v_1v_3$  no Quadro 3 – teve mais impacto na resposta, como pode ser visualizado pela curvatura e diferença de espaçamento entre linhas de isorretração no gráfico de contorno correspondente (Figura 84).

**Figura 84** – Incorporação de lodo da ETA Peniche *in natura*: gráficos de contorno das propriedades cerâmicas a 1300°C – da esquerda para direita, resistência à flexão, absorção de água e retração linear total



Fonte: elaborado pela autora.

A maturação de alguns corpos cerâmicos foi alcançada a 1300°C. No entanto, apesar da absorção de água ter chegado a valores próximos de zero, a retração foi alta e a resistência mecânica ficou abaixo da esperada para essa temperatura. Especula-se que isso possa ser atribuído à porosidade fechada, formada com o selamento superficial da cerâmica; outra explicação possível seria a baixa sinterização, devido ao grande número de poros e, conseqüentemente, maior distância interpartículas.

Finalmente, os resultados estéticos foram avaliados positivamente: cor branca com elevada alvura e vitrificação do corpo cerâmico, semelhantes à porcelana. No entanto, a retração foi alta – a retração excessiva é indesejável porque pode causar trincas e empenamento da peça; segundo Frigola (2006) a retração típica de massa de porcelana para cerâmica artística, a maior dentre as massas utilizadas, está entre 15 e 20% –, assim como a absorção de água, e a resistência mecânica muito baixa. No entanto, algumas misturas (com menos lodo), não apresentaram defeitos e resultaram em corpos cerâmicos com propriedades interessantes para cerâmica artística/utilitária.

No item 4.3.3.4 são apresentadas misturas possíveis para produção de cerâmica artística com lodo *in natura*.

#### 4.3.3.3.2. Incorporação de lodo calcinado em barbotina

A incorporação do lodo calcinado em barbotina, como substituto do quartzo da massa cerâmica, aumentou a resistência mecânica da peça, como será visto na sequência.

Além disso, a etapa de produção das peças em moldes parece ter melhorado ou pelo menos não piorou.

### *Propriedades das barbotinas*

Na Tabela 27 apresentam-se algumas características da barbotina com lodo calcinado e barbotina padrão (sem lodo). Comparando a velocidade de formação de parede da peça durante a colagem em molde de gesso das barbotinas com lodo calcinado com a barbotina padrão, parece que a incorporação de lodo favoreceu a colagem. Isso pode ser atribuído à atuação do lodo como inerte e desplastificante, facilitando a retirada de água da barbotina pelo molde de gesso. O tempo de desprega da peça do molde, apesar do comportamento errático, também pareceu ser menor para barbotina com lodo. Essas características indicam ganho de tempo na produção de peças com incorporação de lodo.

**Tabela 27** – Características das barbotinas do delineamento de mistura e barbotina padrão

| <b>Lodo calcinado (%)</b> | <b>Argilas (%)</b> | <b>Feldspato (%)</b> | <b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Velocidade de deposição (mm/min.)</b> | <b>Tempo de descolamento (min.)</b> |
|---------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,15                      | 0,55               | 0,30                 | 1,658                               | 0,28                                     | 25                                  |
| 0,30                      | 0,55               | 0,15                 | 1,615                               | 0,31                                     | 12                                  |
| 0,25                      | 0,50               | 0,25                 | 1,642                               | 0,30                                     | 20                                  |
| 0,10                      | 0,50               | 0,40                 | 1,665                               | 0,25                                     | 30                                  |
| 0,2                       | 0,60               | 0,20                 | 1,649                               | 0,24                                     | 40                                  |
| 0,25                      | 0,65               | 0,10                 | 1,659                               | 0,26                                     | 25                                  |
| 0,10                      | 0,65               | 0,25                 | 1,624                               | 0,20                                     | 31                                  |
| 0,15                      | 0,70               | 0,15                 | 1,642                               | 0,20                                     | 40                                  |
| 0,40                      | 0,50               | 0,10                 | 1,663                               | 0,38                                     | 60                                  |
| 0,10                      | 0,80               | 0,10                 | 1,677                               | 0,18                                     | 50                                  |
| <b>Padrão</b>             |                    |                      | 1,670                               | 0,17                                     | 40                                  |

Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 85 é mostrada fotografia dos corpos de prova sinterizados a 1200 °C, para ilustrar a cor de queima da cerâmica. Aparece um tom ligeiramente avermelhado (creme) nos CPs sinterizados a 1200°C, que pode ser atribuído ao ferro trivalente presente no lodo calcinado (conforme mencionado no capítulo 2).

**Figura 85** – CPs sinterizados a 1200°C

Fonte: acervo da autora.

### *Respostas e modelos do experimento*

Na Tabela 28 são apresentados resultados do experimento para incorporação de lodo calcinado em massa cerâmica artística. Na Tabela 29 estão os modelos mistura-variável de processo ajustados aos dados da Tabela 28. Como mencionado no item 4.3.2.8, para evitar multicolinearidade e possibilitar a interpretação dos efeitos das variáveis estudadas sobre as respostas, a análise estatística dos dados experimentais foi feita em pseudocomponentes e variável de processo codificada. Portanto, os termos dos modelos da Tabela 28 estão em valores codificados. A conversão a componentes reais é feita utilizando a Equação 25 (item 4.3.2.8). O ajuste dos modelos aos dados experimentais em todos os três casos foi bom. Todas as pressuposições para os testes estatísticos foram atendidas. Na sequência são apresentados os gráficos de efeitos individuais (Figuras 86 e 87).

A retração linear total das misturas só foi avaliada à alta temperatura (1200 °C). Apesar de maior do que a da barbotina padrão, não ficaram fora do esperado para massas para cerâmica artística de alta temperatura (vide Tabela 18; FRIGOLA, 2006). Com isso, a retração linear não constituiu critério para escolha da composição da massa (já que todas atenderam a esse critério) e, por isso, não será objeto de análise. O que confirma a atuação do lodo como substituto do quartzo no controle de retração.

**Tabela 28** – Experimento mistura-variável de processo para incorporação de lodo calcinado em barbotina cerâmica artística de alta temperatura: composições, temperaturas e respostas de qualidade

| En-saio       | L-pseudocomponentes |                     |                             | VP<br>codificada       | Umidade<br>de<br>extrusão,<br>% | Resistência<br>à flexão,<br>MPa | Absorção<br>de água,<br>% | Retração<br>linear<br>total,<br>% |
|---------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|               | Lodo<br>( $v_1$ )   | Argila<br>( $v_2$ ) | Felds-<br>pato<br>( $v_3$ ) | Temperatura<br>( $z$ ) |                                 |                                 |                           |                                   |
| 1             | 1                   | 0                   | 0                           | -1                     | 27,65                           | 32,30                           | 21,11                     | NE                                |
| 2             | 0                   | 1                   | 0                           | -1                     | 25,45                           | 56,42                           | 6,29                      | NE                                |
| 3             | 0                   | 0                   | 1                           | -1                     | 23,74                           | 43,67                           | 4,41                      | NE                                |
| 4             | ½                   | ½                   | 0                           | -1                     | 26,65                           | 46,56                           | 11,87                     | NE                                |
| 5             | ½                   | 0                   | ½                           | -1                     | 25,48                           | 44,03                           | 9,60                      | NE                                |
| 6             | 0                   | ½                   | ½                           | -1                     | 23,55                           | 49,32                           | 5,99                      | NE                                |
| 7             | 1/3                 | 1/3                 | 1/3                         | -1                     | 26,10                           | 47,95                           | 9,98                      | NE                                |
| 8             | 2/3                 | 1/6                 | 1/6                         | -1                     | 27,09                           | 34,07                           | 14,09                     | NE                                |
| 9             | 1/6                 | 2/3                 | 1/6                         | -1                     | 24,74                           | 48,35                           | 8,16                      | NE                                |
| 10            | 1/6                 | 1/6                 | 2/3                         | -1                     | 24,16                           | 54,05                           | 6,18                      | NE                                |
| 11            | 1                   | 0                   | 0                           | 1                      | 23,74                           | 41,05                           | 8,71                      | 11,76                             |
| 12            | 0                   | 1                   | 0                           | 1                      | 26,10                           | 49,79                           | 2,91                      | 12,38                             |
| 13            | 0                   | 0                   | 1                           | 1                      | 23,74                           | 63,53                           | 0                         | 11,74                             |
| 14            | ½                   | ½                   | 0                           | 1                      | 24,16                           | 46,84                           | 7,01                      | 11,92                             |
| 15            | ½                   | 0                   | ½                           | 1                      | 25,48                           | 63,34                           | 4,02                      | 15,92                             |
| 16            | 0                   | ½                   | ½                           | 1                      | 27,09                           | 56,53                           | 1,30                      | 11,62                             |
| 17            | 1/3                 | 1/3                 | 1/3                         | 1                      | 26,10                           | 52,94                           | 4,59                      | 13,24                             |
| 18            | 2/3                 | 1/6                 | 1/6                         | 1                      | 27,09                           | 50,82                           | 7,37                      | 16,38                             |
| 19            | 1/6                 | 2/3                 | 1/6                         | 1                      | 25,48                           | 38,16                           | 4,46                      | 12,52                             |
| 20            | 1/6                 | 1/6                 | 2/3                         | 1                      | 24,16                           | 71,92                           | 0,35                      | 13,72                             |
| <b>Padrão</b> |                     |                     |                             | -1                     |                                 | 35,81                           | 10,74                     | NE                                |
|               |                     |                     |                             | 1                      | 19,76                           | 42,95                           | 7,45                      | 10,36                             |

Valores médios.

Fonte: elaborada pela autora.

NE – não ensaiado.

**Tabela 29** – Modelos do experimento para incorporação de lodo calcinado da ETA Peniche em cerâmica artística de alta temperatura: termos, coeficientes e  $R^2$

(continua)

| Termo <sup>(1)</sup> | Coeficiente          |                  |                                      |
|----------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
|                      | Resistência à flexão | Absorção de água | Retração linear total <sup>(2)</sup> |
| $v_1$                | 35,845               | 14,972           | 15,25                                |
| $v_2$                | 50,600               | 4,818            | 12,71                                |
| $v_3$                | 56,027               | 1,998            | 11,61                                |
| $v_1v_2$             | NS                   | NS               | NS                                   |
| $v_1v_3$             | 34,278               | -6,016           | 10,12                                |
| $v_2v_3$             | NS                   | NS               | NS                                   |

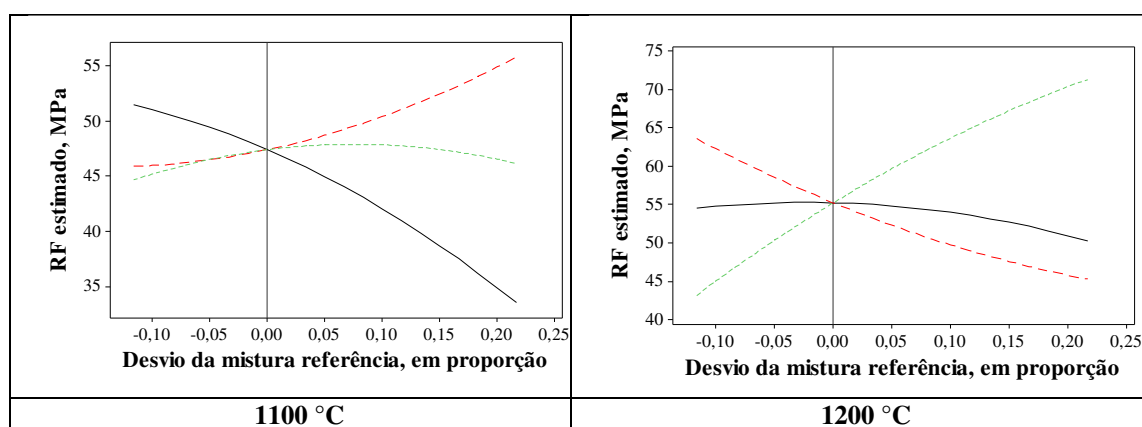
**Tabela 29** – Modelos do experimento para incorporação de lodo calcinado da ETA Peniche em cerâmica artística de alta temperatura: termos, coeficientes e  $R^2$  (conclusão)

| Termo <sup>(1)</sup> | Coeficiente          |                  |                                      |
|----------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------|
|                      | Resistência à flexão | Absorção de água | Retração linear total <sup>(2)</sup> |
| $V_1V_2V_3$          | NS                   | NS               | NS                                   |
| $V_1Z$               | 6,087                | -6,036           | NS                                   |
| $V_2Z$               | -5,523               | -1,780           | NS                                   |
| $V_3Z$               | 11,155               | -2,505           | NS                                   |
| $V_1V_2Z$            | NS                   | 5,467            | NS                                   |
| $V_1V_3Z$            | NS                   | 4,635            | NS                                   |
| $V_2V_3Z$            | NS                   | NS               | NS                                   |
| $V_1V_2V_3Z$         | NS                   | NS               | NS                                   |
| <b>R<sup>2</sup></b> | 0,80                 | 0,99             | 0,85                                 |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Vide Tabela 27. (2) 1200°C.  $R^2$ : coeficiente de determinação. NS: não significativo.

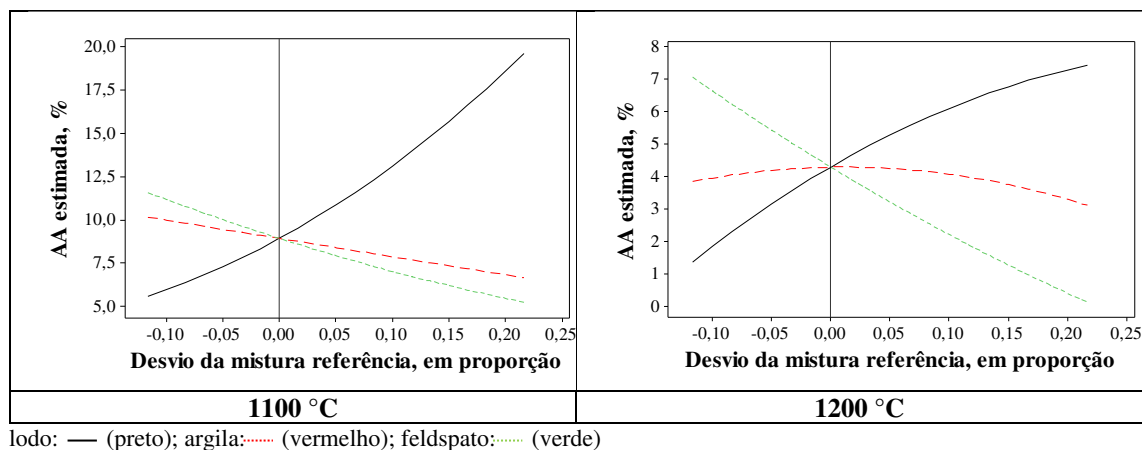
**Figura 86** – Efeitos dos componentes sobre a resistência à flexão (RF) da cerâmica com lodo calcinado



lodo: — (preto); argila:----- (vermelho); feldspato:..... (verde)

Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 87** – Efeitos dos componentes sobre a absorção de água (AA) da cerâmica com lodo calcinado



Fonte: elaborado pela autora.

Conforme esperado, as propriedades cerâmicas foram melhores para a temperatura maior, com maturação de algumas massas produzindo corpos cerâmicos vitrificados a 1200°C. Comparando as misturas com lodo com a barbotina padrão, a incorporação controlada de lodo calcinado aumentou a qualidade técnica da cerâmica, principalmente a resistência mecânica da peça. Em outras palavras, o lodo calcinado apresentou comportamento superior ao quartzo como inerte. Isso era o que se esperava para esta massa e o que já havia sido observado nos testes preliminares. Como já foi dito, indica-se o uso dessa massa para esculturas de grandes dimensões, por suportar maior carga (força) sem trincar ou romper. No entanto, nota-se que também existe um limite para incorporação de lodo calcinado à massa cerâmica, pois a incorporação de um inerte na massa (tal como acontece com o quartzo) deve ser controlada para que não comprometer a microestrutura da cerâmica. A alumina, assim como o quartzo, praticamente não se altera na queima e quase não participa dos processos de transformações piroquímicas da cerâmica, sendo considerado “esqueleto” da peça. Esses materiais também interferem no empacotamento das partículas, devido ao maior tamanho de partícula, e na porosidade (aumenta). Geralmente os inertes são adicionados em até 30%, em peso, às massas cerâmicas (NORTON, 1973; GOMES, 1988).

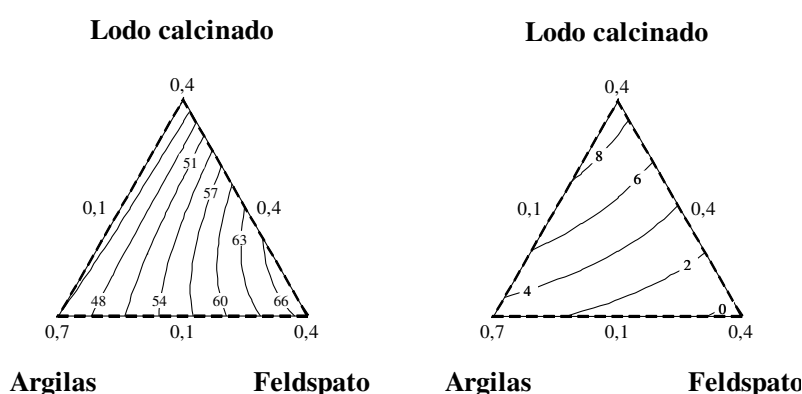
O comportamento inativo do lodo na resistência à flexão a 1200°C, verificado na Figura 86, condiz com sua função de inerte e com a praticamente não reatividade durante a queima da cerâmica. Segundo Takei et al. (2001) a alumina permanece inerte durante a sinterização, tendo uma taxa de dissolução no vidro feldspático muito baixa abaixo de



1450°C. O desenvolvimento das propriedades técnicas pode ser atribuído aos outros dois componentes e a sua interação com estes. À alta temperatura há formação de fase vítrea, que penetra nos poros existentes e que vão sendo progressivamente eliminados; há formação de mulita primária a partir da argila (a partir da metacaulinita), mulita secundária a partir da fase líquida (contendo argila e feldspato) e, no caso de existir alumina na matriz, há formação de mulita terciária, em decorrência da dissolução, pequena, de alumina (LEE; IQBAL, 2001) – que, juntos (densificação e mulita). Esses processos (formação de mulita e de fase líquida vítrea) conferem maior resistência mecânica e menor absorção de água ao corpo cerâmico.

Nos gráficos de contorno (Figura 88) é possível visualizar o efeito das interações intercomponentes – lodo e feldspato ( $v_{IV3}$ ) – na alta temperatura: nota-se o efeito sinérgico na resistência à flexão, levando ao aumento de resistência ao aumentar esses dois constituintes; e efeito antagônico sobre a absorção de água, sendo que aumentar feldspato e diminuir o lodo favoreceu a redução de porosidade e assim de absorção de água. Apesar do lodo calcinado também atuar como fundente devido à presença de óxido de ferro, conforme já foi dito, na redução da porosidade o feldspato teve maior desempenho. O feldspato tem papel fundamental no processo de sinterização e, por isso, foi o componente que mais impacto teve sobre as respostas a alta temperatura.

**Figura 88** – Gráficos de contorno com linhas de isoresistência, à esquerda, e isoabsorção de água, à direita, para incorporação do lodo da ETA Peniche calcinado em cerâmica artística de alta temperatura (1200 °C)



Fonte: elaborado pela autora.

Apesar de não ser o caso (o objetivo deste trabalho foi produzir grês e não porcelana, devido às temperaturas e composições estudadas), a seguir será feito um paralelo dos resultados obtidos com o conhecimento que se tem sobre porcelanas aluminosas.

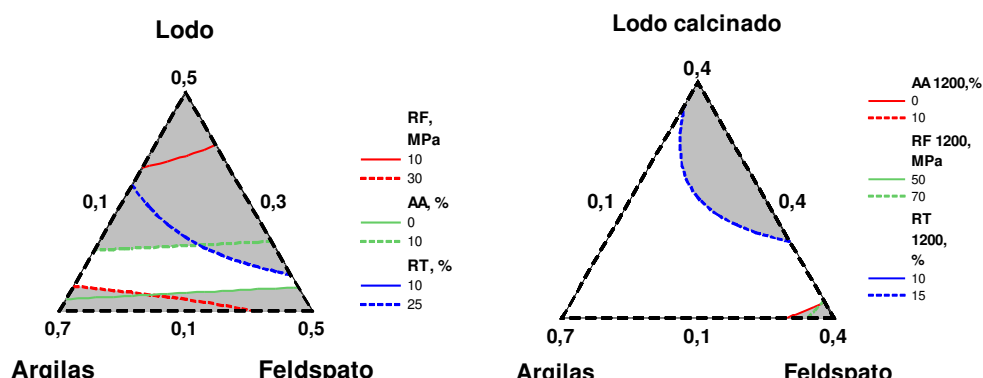
Em revisão de literatura Chinelatto e Souza (2004) apresentam composições possíveis para produção de porcelanas aluminosas, onde a porcentagem de alumina chega a 40%. A primeira vista isso pode parecer contraditório com os resultados desta pesquisa, mas de fato não é. Primeiro, a menor pureza e controle de tamanho de partícula do lodo calcinado deve ter interferido nas propriedades cerâmicas; Em segundo lugar, como as temperaturas não foram suficientemente altas (menores que da porcelana) e a absorção de água ficou acima de 5% na maioria dos corpos cerâmicos produzidos com as misturas, acredita-se que a microestrutura foi bastante diferente da porcelana aluminosa tradicional – matriz vítrea densa, praticamente isenta de porosidade.

Enfim, o ganho de qualidade com a incorporação do lodo calcinado foi confirmado, porém a incorporação deve ser controlada, da mesma maneira que a proporção de quartzo é limitada.

#### ***4.3.3.4. Combinação de matérias-primas para produção de cerâmica artística com lodo da ETA Peniche***

Definido o modelo matemático mistura-variável de processo em cada caso e de posse dos respectivos gráficos de contorno, foi possível localizar, pela sobreposição dos três gráficos de contorno para as propriedades cerâmicas avaliadas – absorção de água, resistência à flexão e tração linear total –, misturas que atenderiam ao mesmo tempo aos critérios de qualidade. A Figura 89 apresenta as regiões de misturas para produção de massa cerâmica artística grês semi-vitrificado a vitrificado com lodo *in natura* e sinterização a 1300 °C e com lodo calcinado e sinterização a 1200 °C. Lembrando que a produção de uma massa cerâmica artística do tipo grês com incorporação de lodo era objetivo principal deste trabalho. A seguir são discutidos os critérios de qualidade adotados para se chegar as regiões da Figura 89.

**Figura 89** – Composições possíveis (em branco) para produção de massa cerâmica grês para cerâmica artística de alta temperatura com incorporação do lodo da ETA Peniche: a esquerda, com lodo *in natura* e, a direita, com lodo calcinado



Fonte: elaborado pela autora.

A resistência à flexão (RF) no caso da massa com lodo *in natura* foi limitada em 10 e 30 MPa, com base nas características / limitações da própria massa e por se considerar que estes valores representam resistência razoável para cerâmica artística. Trata-se de resistência típica de revestimentos cerâmicos (valores apresentados na Tabela 14, item 4.2.6). Para a massa com lodo calcinado a RF foi limitada em 30 e 70 MPa, bem superior ao caso anterior e super até mesmo a referência para o uso, que foi adotada a resistência típica de louça de mesa – 30 a 50 MPa (MORELLI; BALDO, 2003) – conforme item 4.2.6. O que só foi possível com o tratamento térmico do lodo, que possibilitou a produção de um produto de qualidade superior, até mesmo superior ao grês disponibilizado no mercado.

A absorção de água (AA) nos dois casos deveria ser menor do que 10 % (cerâmica semi-vitrificada; vide Tabela 19). A retração linear total (RT) da barbotina com lodo calcinado foi limitada em 15 %, valor máximo para massa de grês (vide Tabela 18). No caso da massa plástica com lodo *in natura* teve-se que admitir RT acima da esperada para massas cerâmica artística, de até 25 %.

As composições para produção de massa cerâmica grês com lodo *in natura* são mais restritas e os teores de incorporação de resíduo são menores comparativamente ao lodo que passou pelo tratamento térmico. O que confirma uma das hipóteses deste trabalho, sobre a necessidade de beneficiamento do lodo de ETA antes do uso em cerâmica, já que componentes deletérios à cerâmica (hidróxidos de alumínio/ferro e matéria orgânica) presentes no lodo *in natura* inibem o seu uso em cerâmica – pela

inviabilidade de se produzir barbotina e também a quantidade de resíduo que pode ser incorporada.

Completando os critérios para escolha da composição da massa cerâmica, dentre as misturas possíveis para a produção de cerâmica com lodo da Figura 89 é desejável aquela com o máximo de incorporação de lodo. As receitas resultantes deste exercício, e, portanto, indicadas para cada lodo são apresentadas na Tabela 30. A título de comparação, também é apresentada composição da massa cerâmica de grês utilizada como receita padrão. Nota-se, na Tabela 30, que os valores das características cerâmicas das massas do experimento mistura-variável de processo estão próximos aos valores obtidos nos testes preliminares para incorporação de lodo calcinado e lodo *in natura* à massa de grês, apresentados no item 4.3.3.1 (Tabela 22). O que indica coerência dos resultados e serve como um tipo de “validação” adicional para o experimento conduzido.

O que difere entre composições elegidas é apenas os teores de feldspato e lodo, sendo que para produzir massa de grês com lodo *in natura* é necessário dosar mais feldspato e menor quantidade de lodo será incorporada. Porém, faz-se a ressalva de que esta massa está propensa a defeitos durante a queima devido ao excesso de fase líquida formada. Outra ressalva é para a plasticidade da massa que ficou comprometida pela incorporação de lodo *in natura*. Já o lodo calcinado melhorou a qualidade da massa desde a produção (menor tempo de formação da peça) ao uso (maior resistência). Além disso, parte do feldspato foi substituído pelo lodo calcinado. Isso porque o ferro presente no lodo atua como fundente.

**Tabela 30** – Experimento mistura-variável de processo: composições e propriedades estimadas para massas cerâmicas tipo grês com lodo da ETA Peniche, tratado e não tratado, e massa de grês utilizada como padrão de comparação

| Massa cerâmica                           | Composição (%) |    |    |    |    |    | TS<br>(°C) | RF <sup>(1)</sup><br>(MPa) | AA <sup>(1)</sup><br>(%) | RT <sup>(1)</sup><br>(%) |
|------------------------------------------|----------------|----|----|----|----|----|------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                                          | AB             | AC | C  | F  | Q  | L  |            |                            |                          |                          |
| Massa plástica com lodo <i>in natura</i> | 22             | 10 | 22 | 25 | -  | 20 | 1300       | 21                         | 10                       | 25                       |
| Barbotina com lodo calcinado             | 22             | 10 | 22 | 10 | -  | 36 | 1200       | 55                         | 9                        | 15                       |
| Massa de grês padrão                     | 23             | 10 | 22 | 18 | 27 | -  | 1200       | 43                         | 7                        | 10                       |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Propriedades estimadas pelos modelos mistura-variável de processo (Tabela 26 e 28). AB: argila branca. AC: argila cinzenta. C: caulim. F: feldspato. Q: quartzo. L: lodo. TS: temperatura de sinterização. RF: resistência à flexão. AA: absorção de água. RT: retração linear total.

#### 4.3.3.5. Testes de decoração com esmaltes de alta temperatura

A Figura 90 apresenta os resultados das peças esmaltadas produzidas com misturas de barbotina com lodo calcinado. Não foi observada nenhuma incompatibilidade (lascas e trincas no vidrado, devido a retrações diferenciais) com a massa para qualquer uma das misturas do experimento. Os resultados de aplicação e aspecto final pós-queima não diferiu dos obtidos com a massa de grês convencional.

**Figura 90** – Mostra de peças produzidas com barbotina com lodo calcinado e esmaltadas com esmalte de alta temperatura e sinterizadas a 1200°C



Fonte: acervo da autora.

Apesar de não terem sido feitos testes com a massa com lodo *in natura*, algumas peças produzidas no trabalho artístico coletivo com alunos da FBA (item 4.3.3.6 a seguir) foram esmaltadas e não apresentaram defeitos de incompatibilidade suporte-esmalte.

#### 4.3.3.6. Exercício de criação de peças artísticas com a massa cerâmica

Na primeira fase do trabalho prático – a produção da massa cerâmica com lodo de ETA –, os alunos puderam tocar e ver as matérias-primas e a partir delas criar sua própria massa cerâmica. Todas as massas produzidas foram passíveis de modelagem / produção de peças cerâmicas, umas com mais outras com menos plasticidade. Com a massa em mãos fizeram as primeiras explorações “especulativas” do material, suas possibilidades. Para alguns foi a partir daí a decisão do que iriam explorar no trabalho, enfim, a concepção da(s) peça(s) veio da resposta da própria matéria-prima. O negro da massa foi certamente o que mais os inspirou, seguido pela natureza mineral dos materiais e pela textura “seca” (baixa plasticidade) da massa.

Na Figura 91 são apresentados registros de alguns trabalhos finalizados. São fragmentos de um trabalho artístico coletivo, onde as peças dialogam entre si. Repetições, séries, módulos, com continuidade, formas orgânicas para expressar algo que precisa ser confrontado (o descarte do lodo e a poluição ambiental). Peças que remetem ao interior, à abertura, mudança.

**Figura 91** – Peças produzidas pelos alunos da FBA para o trabalho de pesquisa de uso do lodo da ETA Peniche na composição de massa cerâmica artística



Fonte: acervo da autora.

Quanto às características de uso, as opiniões divergem e são até mesmo contraditórias, como pode ser conferido em trechos retirados dos relatórios dos alunos (marcações e complementos no texto da autora). O que pode ter sido devido à variação na composição da massa – mais especificamente de inertes, o que interferiu na plasticidade da argila –, mas também à confusão entre termos técnicos.

Relato 1: “A pasta [massa cerâmica com lodo] tinha um pouco **mais de plasticidade** do que o grês que estamos habituados a usar. A sua **textura** é um pouco mais **seca** [...]”

Relato 2: “[a massa cerâmica com lodo] é bastante mais **elástica** e permite uma **maior plasticidade** que o grês convencional da faculdade.

Relato 3: Na minha opinião trata-se de uma pasta [massa] bastante **maleável** e que ao mesmo tempo **proporciona grande rigor nos detalhes.**”

Relato 4: “Esta pasta é uma pasta pouco **elástica** [plástica?]. [...] a pasta ficou com uns **grumos** o que tornava a pasta **mais seca**. Foi uma boa experiência pois a **textura** da pasta **é diferente** das outras pastas.”

Relato 5: “[...] a pasta criada [...] em termos de **plasticidade** é bastante **refratária** [massa pouco plástica]”.

A baixa plasticidade e textura seca da massa, observada por alguns alunos, pode ser atribuída, principalmente, aos materiais não-plásticos que compõem os lodos: carvão ativado no lodo *in natura* e alumina no lodo calcinado. Por isso, rachaduras e fragmentações foram efeitos explorados nos trabalhos. Na Figura 92 é apresentada peças produzidas pela autora do relato 4, que optou por utilizar o lodo calcinado e explorar a textura da massa.

**Figura 92** – Peças produzidas pela autora do relato 3

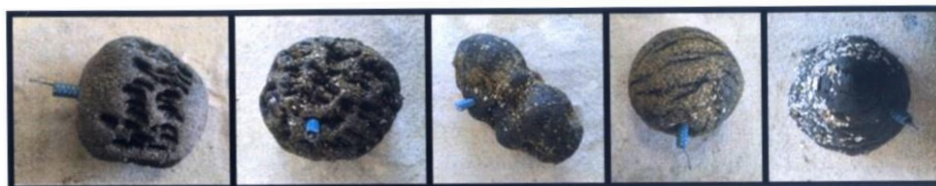


Fonte: acervo da autora.

Outra aluna também explorou a pouca plasticidade da massa, conforme relatou: “Eu modeliei várias bolas da pasta que depois passei na laminadora, para criar as formas ovais e depois modeliei algumas para criar fragmentações, para além daquelas que se tinha formado naturalmente nos bordos das peças”.

Um grupo optou por não modelar as peças, mas explodi-las, utilizando pequenos explosivos (“pertardos” de pouca intensidade), conforme apresentado na Figura 93. Esse processo foi inspirado no título do trabalho (“Fragmentação”), conforme relatou uma das alunas: “Como o título deste exercício coletivo é ‘Fragmentação’, decidimos fazer experiências explosivas, de modo ao barro fracionar-se.” A aluna complementa: “Quisemos fazer experiências de diferentes tamanhos, feitios e texturas, de forma a obtermos diferentes leituras. (...) o médium principal para a produção destas foram os petardos (explosivos) e não as nossas mãos, o que fez com que nós não conseguimos controlar totalmente a fração das mesmas, o que resultou em peças bastante orgânicas, de cariz muito instantâneo e espontâneo”. O resultado é apresentado na Figura 94.

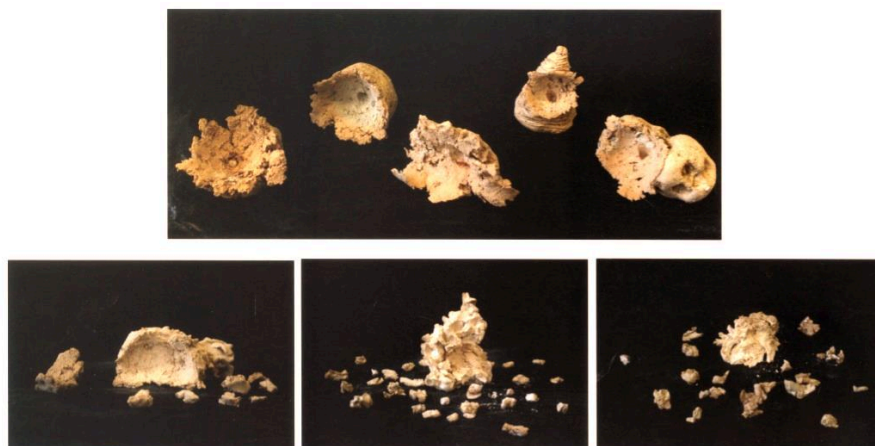
**Figura 93** – Registro do processo de produção das esculturas de um grupo de alunas



Fonte: acervo da autora.



**Figura 94** – Resultados do conjunto “Estouro”



Fonte: acervo da autora.

Outros buscaram inspiração na paisagem, como é o caso do trabalho apresentado na Figura 95.

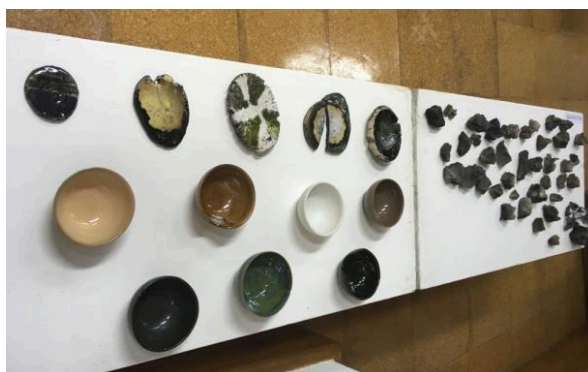
**Figura 95** – Da esquerda para a direita: a fonte de inspiração, peça recém- produzida e peça finalizada



Fonte: acervo da autora.

Por fim, na Figura 96 algumas fotos dos trabalhos durante exposição no CENCAL – Caldas da Rainha, Leiria, Portugal.

**Figura 96** – Detalhe dos trabalhos em exposição no CENCAL, Caldas da Rainha



Fonte: acervo da autora.

#### 4.3.4. Conclusões

A partir dos objetivos propostos neste capítulo e de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

(1) Apesar do lodo da ETA Peniche *in natura* aumentar, de forma drástica, a absorção de água e diminuir resistência mecânica da cerâmica, dosando-se mais fundente (cerca de 25% de feldspato de potássio), utilizando-se temperatura de queima alta (1300°C) e admitindo-se retração total da cerâmica de 25 % esse lodo pode ser utilizado como substituto do quartzo, entrando em até 20% na constituição da massa cerâmica tipo grês. Os resultados são peças cerâmicas semi-vitrificadas, com resistência típica de louça de mesa e cor branca com elevada alvura.

(2) O tratamento térmico do lodo possibilitou a produção de barbotina e peças cerâmicas com qualidade técnica superior até mesmo a massa padrão. Além disso, há possibilidade de se utilizar maior proporção de resíduo – até 36% – e temperatura de queima mais baixa – a 1200°C atinge-se a maturação desta massa. O lodo calcinado também substitui parte do fundente (feldspato da massa cerâmica). O que representa redução de custo com queima da cerâmica e com matéria-prima.

(3) Portanto, fica confirmada a hipótese inicial de que é possível utilizar o lodo da ETA Peniche, rico em alumínio, na produção de massa cerâmica artística para alta temperatura. Com destaque para produção de massa cerâmica de maior desempenho

quando este lodo é submetido ao beneficiamento prévio para conversão do alumínio a alumina. Entretanto, há de se avaliar os custos deste tratamento e sua viabilidade na escala real.

#### **4.4. ESTUDO II – INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE LODO DE ETA EM CERÂMICA ARTÍSTICA DE ALTA TEMPERATURA**

##### **4.4.1. Objetivos**

###### Geral

Avaliar comparativamente o aproveitamento de lodos gerados com uso de diferentes coagulantes (sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico), submetidos ou não a tratamento químico, como componente de massa cerâmica líquida (barbotina) para produção de cerâmica artística de alta temperatura.

###### Específicos

- (i) avaliar a capacidade de defloculação do lodo *in natura* ou tratado quimicamente de forma a viabilizar a incorporação em barbotina;
- (ii) avaliar o efeito do lodo e das demais matérias-primas cerâmicas (argilas, quartzo e feldspato) e da temperatura de sinterização sobre os indicadores de qualidade da cerâmica – resistência à flexão, absorção de água e retração linear total;
- (iii) definir as proporções dos componentes e temperatura de sinterização para a confecção de cerâmica artística de alta temperatura com o lodo de ETA;
- (iv) avaliar a esmaltação de peças cerâmicas produzidas com lodo de ETA.

##### **4.4.2. Material e Métodos**

###### **4.4.2.1. Descrição geral do estudo**

Os experimentos deste estudo foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), vinculado ao Departamento de Engenharia Civil da UFV.

Às matérias-primas cerâmicas em pó – argilas cauliníticas (caulim e argila São Simão), feldspato de potássio e quartzo – foi incorporado o lodo de diferentes ETAs (do capítulo 3) para produção de barbotina para cerâmica artística de alta temperatura. O lodo foi incorporado aos demais ingredientes da barbotina com umidade acima de 90%, ou seja, a água do lodo também entrou na composição da barbotina.

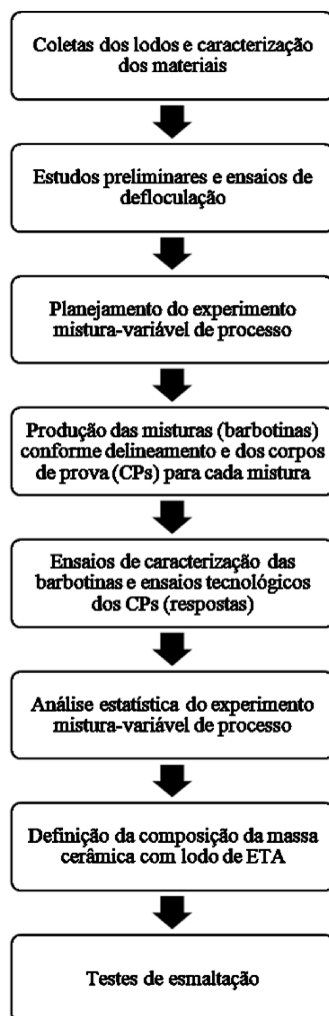
Em ensaios preliminares verificou-se o efeito da incorporação do lodo sobre a defloculação dos componentes da massa cerâmica, principalmente das argilas. Cabe destacar que a defloculação constitui etapa fundamental para produção de barbotina, como explicado no item 4.2.2. Foram investigados os lodos de sulfato de alumínio tratado e não tratado quimicamente, além do lodo de cloreto férrico não tratado. O lodo de PAC não foi avaliado por ter se mostrado bem semelhante ao lodo de sulfato de alumínio (ver capítulo 3) e, assim, os resultados obtidos para um, em tese, valeriam para o outro. Nesta etapa o objetivo foi avaliar o efeito dos hidróxidos de alumínio ou ferro, que atuam como coagulante/floculante das partículas de argila (tal como no tratamento da água), e a influência da matéria orgânica presente nos lodos sobre a defloculação e a estabilidade da barbotina. Adicionalmente, foi também avaliado método de homogeneização da barbotina.

Na sequência, o trabalho prosseguiu apenas com o lodo de sulfato de alumínio tratado. Foram então verificados os efeitos da incorporação desse lodo na produção em si de peças cerâmicas – estabilidade da barbotina, velocidade de formação de parede e moldagem –, bem como na qualidade tecnológica da cerâmica – absorção de água, retração linear e módulo de resistência à flexão.

Também neste estudo foi utilizada modelagem experimental de misturas com variável de processo (temperatura de sinterização). Esta variável foi estudada em dois níveis: 1000°C e 1200°C. Como parâmetro de comparação, foi produzida e ensaiada receita padrão de barbotina, sem lodo, a qual foi denominada “barbotina padrão”. Também foram feitos testes de esmaltação de peças produzidas com a massa cerâmica com lodo.

As etapas do trabalho deste capítulo estão resumidas em fluxograma na Figura 97, sendo detalhadas nos itens a seguir.

**Figura 97** – Etapas do estudo de incorporação de lodo de sulfato de alumínio tratado em barbotina para cerâmica artística de alta temperatura



Fonte: elaborado pela autora.

#### **4.4.2.2. Coleta e preparação dos materiais**

O lodo de sulfato de alumínio não tratado, ou *in natura*, foi coletado no fundo do decantador da ETA UFV, através de sifonamento com mangueiras (tal como apresentado no capítulo 3 para a coleta de lodo para os estudos de tratamento). Como o lodo já estava armazenado no decantador há mais de seis meses, material coletado apresentou concentração de sólidos de 3 %, típica de lodo adensado.

O lodo de sulfato de alumínio tratado foi coletado após o condicionamento químico em unidade piloto, tal como descrito no capítulo 3. A amostra de lodo tratado foi retirada da unidade piloto por uma válvula instalada no fundo da unidade. O teor de sólidos do lodo de sulfato de alumínio tratado foi de 6,1 %.

O lodo de cloreto férrico foi coletado no final da linha de tratamento de resíduos da ETA Rio das Velhas, após o filtro-prensa, com teor de sólidos de 25%. No entanto, para efeito de uniformização, este lodo foi diluído até teor de sólidos próximo aos dos outros dois lodos: 7,5%.

Foram coletados cerca de 80 L de cada lodo, que ficaram armazenados em bombonas, devidamente vedadas para não perder umidade. A Figura 98 mostra a aparência das amostras de cada um dos lodos avaliados.

**Figura 98** – Aparência das amostras de lodo



**Lodo de sulfato de alumínio tratado**

**Lodo de sulfato de alumínio não tratado**

**Lodo de cloreto férrico não tratado**

Fonte: acervo da autora.

A caracterização desses lodos para uso cerâmico foi apresentada e discutida no capítulo 3 (item 3.5.4). De forma geral, os lodos analisados possuem composição caulínica e alta concentração de alumínio e ferro, principalmente no caso do lodo de cloreto férrico, o que pode reduzir a temperatura de maturação e conferir cor à cerâmica mesmo em baixas proporções.

Os demais ingredientes da barbotina, comercializados pela empresa Minasolo – Comércio e Representações Ltda, foram adquiridos em pó, com granulometria fina, prontos para uso: caulim (MHY-325), argila São Simão (MSS-325), quartzo (MCQ-325) e feldspato potássico (MCK-325). Na Tabela 31 apresentam-se informações técnicas desses produtos fornecidas pela comerciante, além de valores de massa específica determinadas no LMC/UFV. Esses materiais foram acondicionados em sacos plásticos vedados para mantê-los livre de umidade.

**Tabela 31** – Características dos produtos minerais utilizados no experimento para produção de barbotina com lodo

| Produto                                | Composição Química <sup>(1)</sup> |                                |                                |                  |                   |       |                  | PF <sup>(1)</sup> | # 325 <sup>(1)</sup> | ME <sup>(2)</sup><br>(g/cm <sup>3</sup> ) | MU <sup>(3)</sup><br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------|------------------|-------------------|----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                        | SiO <sub>2</sub>                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO   | K <sub>2</sub> O |                   |                      |                                           |                                           |
| Caulim<br>MHY –<br>325                 | 48,0%                             | 37,0%                          | <1,0%                          | 0,1%             | -                 | -     | 1,0%             | 13,0%             | Máximo<br>5,00%      | 2,57                                      | 0,59                                      |
| Argila São<br>Simão<br>MSS –<br>325    | 51,3%                             | 31,8%                          | 1,1%                           | 1,0%             | 0,02%             | 0,3%  | 0,5%             | 13,6%             | Máximo<br>3,00%      | 2,55                                      | 0,50                                      |
| Quartzo<br>MCQ –<br>325                | 99,8%                             | 0,2%                           | 0,02%                          | -                | -                 | 0,01% | -                | 0,1%              | Máximo<br>4,00%      | 2,62                                      | 0,90                                      |
| Feldspato<br>Potássico<br>MCK –<br>325 | 66,4%                             | 18,2%                          | 0,05%                          | -                | 3,6%              | -     | 11,2%            | 0,4%              | Máximo<br>5,00%      | 2,55                                      | 0,76                                      |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Características fornecidas pelo fornecedor Minasolo – Comércio e Representações Ltda. (2) Determinado conforme norma NBR 6508:1984. (3) Determinado conforme norma NBR NM 45:2006. PF: perda ao fogo. ME: massa específica real. UM: massa unitária.

As distribuições de tamanho de partículas das matérias-primas comerciais foram avaliadas por difração a laser (*Laser diffraction*, LD), em equipamento Bettersize2000, usando a aproximação de Fraunhofer – que não exige o conhecimento das propriedades ópticas da amostra. A faixa de leitura deste equipamento (20 nm a 2000 µm) é maior do que do equipamento que foi utilizado para análise de distribuição granulométrica dos lodos (vide item 3.4.10) e por isso foi escolhido, pois a faixa de leitura do equipamento utilizado para os lodos não se aplicava a todas as matérias cerâmicas. O meio dispersor foi água destilada.

#### **4.4.2.3. Estudos preliminares e testes de defloculação**

De início foram realizados testes com o objetivo de avaliar preliminarmente o método, além da própria possibilidade, de produção de barbotina com os lodos de sulfato de alumínio tratado e não tratado e de cloreto férrico; procurou-se ainda definir a dose de defloculante em cada caso. Com tais intuitos, foram realizados ensaios de defloculação, descrito na sequência, e testes de produção de barbotina e de peças cerâmicas. Os ensaios de defloculação foram realizados apenas com as misturas dos lodos e/ou matérias-primas plásticas (argila São Simão e caulim).

A defloculação foi avaliada com base na dosagem de defloculante e na viscosidade resultante, medida em viscosímetro marca Brookfield (*Dial Reading Viscosimeter*). Para auxiliar na avaliação da dispersão da suspensão cerâmica, determinou-se também o potencial zeta antes e após a defloculação, utilizando aparelho *Zetasizer Nano ZS90* da Malvern Panalytical® do LCQA - UFV.

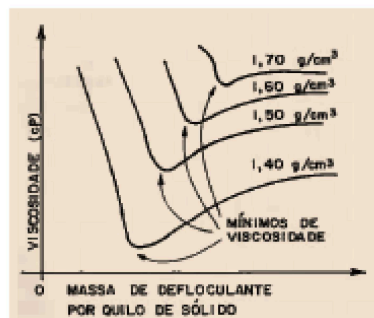
Como defloculante utilizou-se solução de silicato de sódio, com concentração de 10% (ou 0,1 g/cm<sup>3</sup>). Esta solução foi produzida em laboratório a partir do produto comercial silicato de sódio anidro, fabricado pela Dinâmica – Química Contemporânea Ltda., contendo 63% de SiO<sub>2</sub> e 18% Na<sub>2</sub>O (dados do fabricante). O silicato de sódio é conhecido como “vidro líquido”. Sua solubilidade em água é baixa. No entanto, quando dissolvido pode ser diluído com facilidade. Na indústria cerâmica costuma-se utilizar solução diluída obtida do produto comercial (solução concentrada e com alta viscosidade), com massa específica aparente em torno de 1,70 g/cm<sup>3</sup> e teor de Na<sub>2</sub>O entre 0,15 e 0,18 g/cm<sup>3</sup> (SENAI-SP, 2004).

Foram feitas dosagens sucessivas da solução de silicato de sódio (de 0,1 em 0,1% em peso seco). Após aplicação de cada dose, a suspensão era agitada em agitador de bancada a 300 rpm por 1 min. e, logo em seguida, era feita a leitura no viscosímetro. O ensaio era encerrado assim que a leitura de viscosidade se tornava estável (mais de duas leituras sucessivas idênticas) ou aumentava.

Com as porcentagens, em peso seco, de defloculante *versus* viscosidade aparente obtidos nos ensaios, foram construídas “curvas de defloculação”. Na Figura 99 é apresentada uma curva de defloculação típica de barbotina cerâmica para diferentes concentrações de sólidos da suspensão. O ponto mínimo de viscosidade é o que corresponde à máxima dispersão dos agregados de partículas (SANTOS, 1975). Neste ponto tem-se a concentração ideal de defloculante (CID), que pode ser empregada na defloculação da massa.



**Figura 99** – Curvas de defloculação de argilas usadas na produção cerâmica para diferentes concentrações de sólidos



Fonte: Santos (1975).

Para produção das barbotinas pesou-se todos os ingredientes, adicionou-se defloculante (na dose definida pelo ensaio de defloculação) e procedeu-se à homogeneização. Três métodos de homogeneização foram avaliados: (i) agitador de bancada a 300 rpm por 10 minutos; (ii) moinho de bolas de laboratório por 10 minutos, com carga de moagem (esferas de alumina) a 50% da capacidade líquida do moinho; (iii) “*mixer*” de cozinha.

Após a homogeneização, em todos os três casos, a barbotina era passada por peneira ASTM 100 mesh. Como bolhas de ar (incorporadas na etapa de homogeneização, principalmente com o “*mixer*”, devido à alta velocidade de rotação) podem causar defeitos na peça conformada, é preciso desfazê-las. Apesar do peneiramento já atuar neste sentido, como medida adicional, deixou-se a barbotina repousar por um dia após a produção.

A avaliação dos métodos de homogeneização foi apenas visual: presença de grumos ou agregados de materiais que não se desfizeram, possibilidade de produzir peça e aspecto das peças conformadas. As peças foram queimadas a 1200°C em forno elétrico para avaliar a possibilidade de queima a alta temperatura (confirmada caso não houvesse fusão da peça no forno) e o aspecto pós-queima.

**Figura 100** – Registros dos testes preliminares para produção de barbotina com lodo



Fonte: acervo da autora.

#### **4.4.2.4. Planejamento experimental**

Buscou-se ajustar o modelo combinado cúbico especial. Para tanto, o tipo do delineamento experimental foi o centroide-simplex com quatro componentes (lodo, argilas, quartzo e feldspato de potássio) e uma variável de processo (temperatura de sinterização), estudada em dois níveis: 1000°C e 1200°C, codificados, respectivamente, como -1 e 1. Cada composição é estudada em cada um dos dois níveis da variável de processo; portanto, tem-se um total de 30 ensaios. O delineamento foi inteiramente casualizado (DIC), sem repetição, tendo sido gerado no *software* estatístico Minitab 16.

Os intervalos de proporções das matérias-primas convencionais foram definidos de acordo com a literatura técnica (NORTON, 1988; SENAI-SP, 2004) e o do lodo de acordo com os resultados dos testes preliminares. As variáveis de qualidade cerâmica (respostas) avaliadas foram as mesmas do Estudo I: (i) resistência à flexão (em três pontos); (ii) absorção de água e (iii) retração linear total.

#### **4.4.2.5. Produção das barbotinas e dos corpos de prova**

Após os resultados dos testes preliminares (vide 4.4.3.2) os seguintes procedimentos foram adotados para produção das misturas (barbotinas) do delineamento: (i) primeiro o lodo e a água foram pesados em balança analítica com precisão de 0,01g, em quantidades suficientes para atingir teor de sólidos de 60% na barbotina final (descontando o que já havia sido adicionado de água com o lodo); (ii) os demais ingredientes secos e em pó foram pesados separadamente, utilizando a mesma balança; (iii) após homogeneização, os pós foram adicionados, aos poucos, à mistura de água e lodo; (iv) a seguir, os ingredientes e a água foram homogeneizados utilizando “mixer” vertical modelo SB45 da Black+Decker®; (v) por fim, a suspensão foi passada em peneira ASTM 100 mesh (abertura de malha de 0,149 mm) e acondicionada em potes de plástico com tampa, para não perder umidade. Em alguns casos foi necessário adicionar um pouco mais de água para adequação do tempo de escoamento no viscosímetro Copo Ford nº4 à faixa estipulada de 30 a 40 segundos.

Os CPs foram confeccionados em moldes de gesso (Figura 101), com as seguintes dimensões: 120 x 20 x 10 mm. Antes da produção dos CPs era feito teste de formação de parede com a barbotina (ensaio descrito no item 4.4.2.6, a seguir). Por se tratar de peças maciças, fazia-se o enchimento do molde com a barbotina e deixava-se pelo tempo

necessário para que a peça (maciça) constituída se despregasse do molde; durante este tempo completava-se o volume com mais barbotina, o que variava conforme a composição da mistura, a umidade do molde e do ar. Os CPs que apresentavam defeitos após fabricação, como os da Figura 102, eram descartados. Como se dispunha de apenas dois moldes para produção dos CPs, estes chegavam a ser utilizados até quatro vezes por dia. Durante a noite ficavam em estufa a 60°C, para serem utilizados no dia seguinte.

**Figura 101** – Molde (aberto) utilizado na produção dos corpos de prova de barbotina



Fonte: acervo da autora.

**Figura 102** – Exemplos de defeitos em corpos de prova



Fonte: acervo da autora.

A secagem dos CPs teve início ao ar e depois foi completada em estufa a 105°C±5°C por 12 h. As queimas foram realizadas em forno elétrico Linn High Therm, modelo KK 260, conforme o seguinte programa de queima: 200°C/h até a temperatura final e patamar de 20 minutos na temperatura final.

Com cada barbotina foram produzidos pelo menos sete CPs para cada temperatura de sinterização; como foram testadas três temperaturas – 1000°C e 1200°C, do delineamento, e 1150°C para verificação dos modelos – foram produzidos vinte e um CPs por mistura. Após a queima, foram determinadas as respostas de qualidade de cerâmica, conforme as metodologias descritas no item 5.3.2.8.

A Figura 103 apresenta o fluxograma de produção das barbotinas e dos CPs.

**Figura 103** – Fluxograma do processo de produção das barbotinas e dos corpos de prova



Fonte: elaborado da autora.

#### 4.4.2.6. Ensaios para caracterização das barbotinas

Além dos ensaios de formação de parede e da análise de MEA, realizados de forma análogo ao do Estudo I (ver item 4.3.2.6), em termos de produção das barbotinas foram

analisados o tempo de escoamento em viscosímetro Copo Ford, que deveria estar entre 30 e 40 s, e o teor de sólidos, descritos na sequência.

### Teor de sólidos

O teor de sólidos das barbotinas foi analisado pelo método gravimétrico. A barbotina úmida era pesada em balança analítica com precisão de 0,01 g, (aproximadamente 50 g) em cápsulas de alumínio, registrando-se o peso úmido ( $p_u$ ); após secagem em estufa a  $105 \pm 5$  °C, por 24 horas, era feita nova pesagem, registrando-se o peso seco ( $p_s$ ). Com estes dados calculou-se o teor de sólidos ( $TS$ ) das barbotinas, conforme a Equação 26.

$$TS(\%) = \frac{p_s}{p_u} \times 100 \quad (26)$$

### Tempo de escoamento

O Copo Ford é um dos viscosímetros disponíveis no mercado para medida de viscosidade cinemática de líquidos newtonianos. Constituído por um recipiente cilíndrico, terminado por um cone com furo calibrado (Figura 105). Devido à facilidade de manuseio e de medição, é o viscosímetro mais utilizado no controle de qualidade de barbotina cerâmica. A barbotina é vertida no copo, medindo-se em seguida o tempo de escoamento. O diâmetro do furo de escoamento é variável, sendo mais comum para barbotinas o de 4 mm (Copo Ford nº 4) (MIRANDA, 2008).

Na Figura 104 mostra-se o viscosímetro Copo Ford utilizado no experimento. A barbotina era colocada no interior do copo, estando o orifício do fundo obstruído. Com auxílio de uma placa plana de vidro, o excesso de barbotina era retirado; a placa de vidro era mantida sobre o copo, como uma tampa, mantendo um vácuo que não deixava a barbotina escoar pelo orifício do fundo, que podia ser destampado. Assim, a barbotina só escoava ao se retirar a placa plana de vidro. A contagem do tempo de escoamento foi feita com cronômetro – logo que a placa de vidro era retirada iniciava-se a contagem do tempo (início do escoamento da barbotina pelo orifício de 4,0 mm), que decorria até a primeira descontinuação do fluxo (detectada visualmente). Esta determinação era feita, no mínimo,

três vezes e o tempo de escoamento da barbotina foi calculado como a média aritmética de três (ou mais) determinações.

**Figura 104** – Viscosímetro Copo Ford nº 4 utilizado no experimento – vista lateral (esquerda) e vista superior (direita) mostrando o orifício por onde o líquido escoar



Fonte: acervo da autora.

#### ***4.4.2.7. Ensaios tecnológicos de cerâmica***

Esses ensaios foram realizados conforme descrito no item 4.3.2.7. A única diferença foi a máquina utilizada no ensaio de resistência à flexão em três pontos, neste caso, uma prensa manual com anel dinamométrico (Figura 105a). Antes do ensaio o comprimento dos CPs era medido com um paquímetro. Para auxiliar a colocação dos CPs na máquina de ensaio, eram feitas marcações nos pontos de apoio e no ponto onde seria aplicada a força. A travessa inferior da máquina, que contém a peça apoiada em dois pontos, era então levantada lentamente, até encostar a parte superior da peça no terceiro apoio (Figura 105b). Neste momento, começava-se a aplicar força na peça; a carga era aumentada gradualmente (controle manual) a uma taxa mantida aproximadamente constante até a ruptura do CP. Registrava-se a deformação do anel neste momento, que era traduzida em carga, conforme Equação 27. Media-se a largura e a espessura do CP no ponto de ruptura (duas medidas) com um paquímetro e com a Equação 28 calculava-se o módulo de ruptura à flexão.



$$MRF = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (27)$$

$$F = k \times \delta \quad (28)$$

Onde:

$MRF$  = módulo de ruptura à flexão, em  $\text{kgf.cm}^{-2}$ ;

$l$  = distância entre os apoios do corpo de prova, em mm;

$b$  = largura do corpo de prova, em mm;

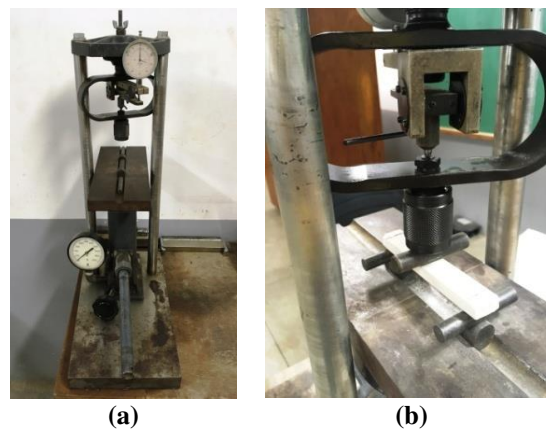
$h$  = altura do corpo de prova, em mm;

$F$  = carga de ruptura, em kgf;

$k$  = constante do anel dinamométrico,  $\text{kgf.mm}^{-1}$ ;

$\delta$  = deformação do anel registrada no marcador no momento da ruptura da peça, mm.

**Figura 105** – Prensa manual (a) e detalhes da colocação do corpo de prova cerâmico na máquina para o ensaio de flexão (b)



Fonte: acervo da autora.

#### 4.4.2.8. Análise estatística do experimento

A modelagem deste experimento também foi feita em pseudocomponentes e variável de processo codificada, devido às restrições experimentais para incorporação dos componentes, e de forma análogo ao descrito no item 4.3.2.8.

#### 4.4.2.9. Testes de esmaltação com esmaltes de alta temperatura

Testes para avaliar a decoração das peças com esmaltes de alta temperatura (1200°C) foram realizados em peças (calotas esféricas) retiradas dos testes de formação de parede – somente aquelas sinterizadas a 1000°C, que é a temperatura típica de biscoito cerâmico com absorção suficiente para receber o esmalte. Para isso, foi formulado esmalte de alta temperatura utilizando o lodo de cloreto férrico (rico em óxido de ferro) como pigmento (também atuou como veículo de suspensão dos demais ingredientes do esmalte). A receita desse esmalte encontra-se na Tabela 32.

**Tabela 32** – Receita do esmalte de alta temperatura utilizado no teste de esmaltação de peças produzidas com lodo de sulfato de alumínio

| Ingrediente             | Proporção (%)     |
|-------------------------|-------------------|
| Quartzo                 | 40                |
| Feldspato               | 45                |
| Caulim                  | 5                 |
| Calcita                 | 10                |
| Lodo de cloreto férrico | 50 <sup>(1)</sup> |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Proporção em relação aos 100% da mistura dos demais ingredientes – ou seja, para 100 g da mistura foi adicionado 50 g do lodo de cloreto férrico.

Antes da aplicação, o esmalte foi passado em peneira ASTM 100 mesh. A aplicação foi feita com pistola de ar comprimido. As peças esmaltadas foram deixadas ao ar para secagem antes da queima, por 24 h. A sinterização foi feita em forno elétrico a 1200°C. Foi utilizado o mesmo forno e programa de queima dos CPs dos testes de qualidade cerâmica, apresentado no item 4.4.2.5.

### 4.4.3. Resultados e Discussão

#### 4.4.3.1. Distribuição granulométrica das matérias-primas cerâmicas

Dentre os fatores determinantes para a boa qualidade do processo de colagem de barbotinas a distribuição granulométrica das matérias-primas se destaca, pois irá interferir na permeabilidade da camada recém colada e na resistência da peça conformada (NORTON, 1973).



Na sequência são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica (Figuras 106 e 107) e os valores de diâmetro médio ( $D_{50}$ ) e diâmetro máximo de 90% das partículas ( $D_{90}$ ; Tabela 33) das quatro matérias-primas comerciais.

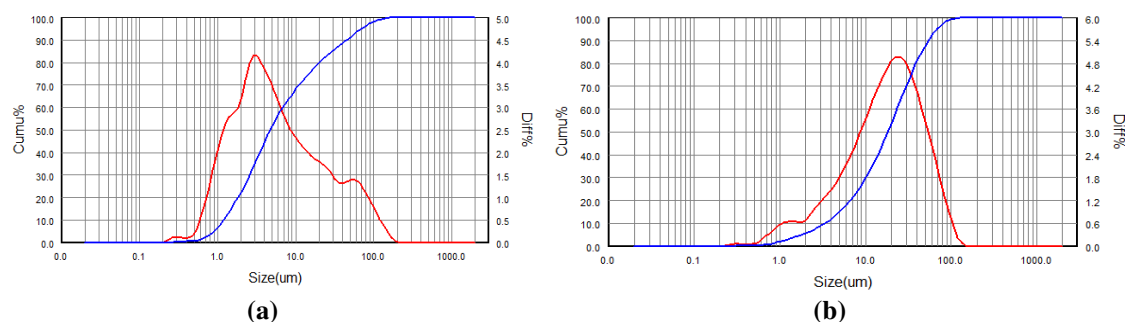
A argila São Simão apresentou menor tamanho de partícula, o que já era esperado e é uma das explicações para sua maior plasticidade. No grupo das matérias-primas não plásticas, de forma geral, o tamanho de partícula foi maior. Isso já era esperado e é desejável para barbotinas, porque aumenta a permeabilidade da camada colada. O feldspato chama atenção pelo maior tamanho de partículas dentre todas as matérias-primas, o que deve estar relacionado com o processo de moagem deste material durante o seu beneficiamento na indústria; entretanto, desde que as propriedades reológicas das barbotinas estejam bem ajustadas (para não haver sedimentação de partículas pelo efeito da gravidade), isso não deve constituir problema. Já no caso do quartzo, a manutenção de um baixo tamanho de partículas é bastante importante, para diminuir o efeito de trincas com a inversão da sílica a 573°C.

**Tabela 33** – Diâmetro médio ( $D_{50}$ ) e diâmetro máximo para 90% das partículas ( $D_{90}$ ) das matérias-primas comerciais da barbotina

| Parâmetro                             | Matérias-primas plásticas |        | Matérias-primas não plásticas |         |
|---------------------------------------|---------------------------|--------|-------------------------------|---------|
|                                       | Argila São Simão          | Caulim | Feldspato                     | Quartzo |
| <b>D50 (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | 4,7                       | 18,3   | 21,6                          | 8,1     |
| <b>D90 (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | 45,3                      | 54,5   | 185,9                         | 41,5    |

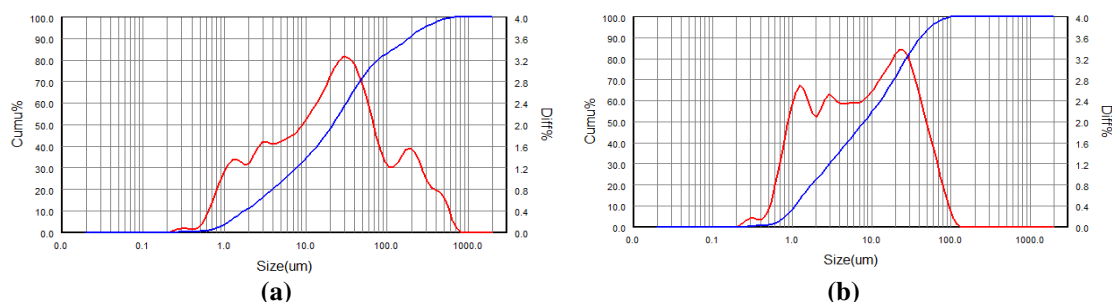
Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 106** – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas comerciais plásticas da barbotina: argila São Simão (a) e caulim (b)



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 107** – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas comerciais não plásticas da barbotina: feldspato potássico (a) e quartzo (b)



Fonte: elaborado pela autora.

As curvas granulométricas das matérias-primas indicam, como desejável para uma massa cerâmica, que os diferentes tamanhos de partícula deverão favorecer uma estrutura mais fechada – a fração fina preenche os poros da fração média, a qual, por sua vez, enche os poros da fração grossa. Neste arranjo, o lodo, composto majoritariamente por partículas abaixo de  $2,0\ \mu\text{m}$  (como visto no item 3.5.4), entra como componente fino juntamente com a argila São Simão (Figura 106a). Esse “empacotamento denso” deve favorecer a microestrutura do corpo cerâmico (sinterização).

Além disso, em analogia ao comportamento de suspensões de caulim em água, a viscosidade é menor em sistemas com distribuição granulométrica mais ampla quando comparado a sistemas monodispersos (GOMES, 1988). Portanto, é desejável partículas de diferentes tamanhos na barbotina para maior fluidez.

#### 4.4.3.2. Estudos preliminares

##### 4.4.3.2.1. Composição das barbotinas

Os lodos não passaram por nenhum processo de redução de umidade. Portanto, a participação na composição em si do corpo cerâmico foi pequena, atuando mais como substituto da água. A Tabela 34 apresenta as composições estudadas nos testes preliminares. Procurou-se manter o teor de sólidos das barbotinas próximo a 65%. Os lodos de sulfato de alumínio tratado, de sulfato de alumínio não tratado e de cloreto férrico, foram incorporados às barbotinas com umidade de 94%, 97% e 92%,

respectivamente. Com isso, não foi necessária adição de água – os lodos substituíram a água nas misturas e uma pequena parte das argilas.

**Tabela 34** – Composição das barbotinas do teste de produção

| Barbotina | Composição (%) <sup>(1)</sup> |      |        |                |          |           |
|-----------|-------------------------------|------|--------|----------------|----------|-----------|
|           | Lodo úmido                    | Água | Caulim | Arg. São Simão | Quartzo, | Feldspato |
| P         | -                             | 33   | 17     | 17             | 17       | 17        |
| LSNT      | 35                            | -    | 16     | 16             | 17       | 17        |
| LST       | 35                            | -    | 16     | 16             | 17       | 17        |
| LCF       | 40                            | -    | 13     | 13             | 17       | 17        |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Em peso úmido. P: padrão. LSNT: lodo sulfato de alumínio não tratado. LST: lodo sulfato de alumínio não tratado. LCF: lodo de cloreto férrico.

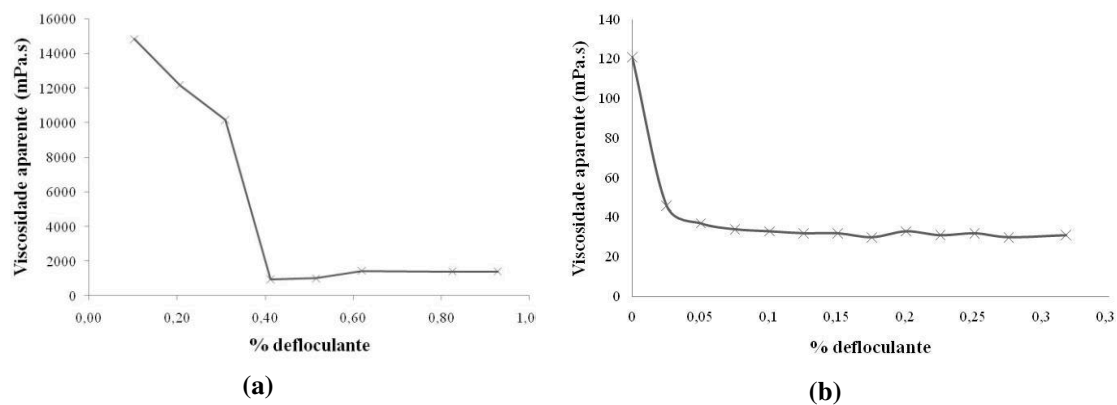
#### 4.4.3.2.2. Defloculação

Nas Figuras 108 a 110 são apresentados resultados dos ensaios de defloculação das suspensões de matérias-primas plásticas com incorporação de lodo (Figuras 108 e 109) e sem lodo (Figura 110). Comparando o comportamento da defloculação das suspensões com lodo tratado (Figura 108a) e não tratado (Figura 108b), nota-se que foi mais difícil reduzir a viscosidade da suspensão com lodo não tratado. Além disso, a viscosidade final do ensaio também foi bem maior no caso da suspensão com lodo não tratado (900 mPa.s). A tixotropia neste caso também parece ter sido mais alta – verificado visualmente durante o ensaio, com o repouso a viscosidade aumentava rapidamente.

Estes resultados indicam que o hidróxido de alumínio presente no lodo atuou em sentido contrário ao da defloculação, reduzindo a carga negativa das partículas (portanto, atuando como o coagulante que ele é); essa hipótese se vê reforçada com as medidas de potencial zeta apresentadas na Tabela 34. O que também ocorreu com a suspensão com lodo de cloreto férrico não tratado, que apresentou baixo valor de potencial zeta antes do ensaio (vide Tabela 34), provavelmente pela ação do hidróxido de ferro coagulante presente no lodo. Porém, neste caso, o defloculante anulou o efeito do hidróxido de ferro e atuou na defloculação das argilas, resultando em viscosidade baixa ao final do ensaio (vide Figura 109). No caso da suspensão com lodo tratado (Figura 108a), a viscosidade

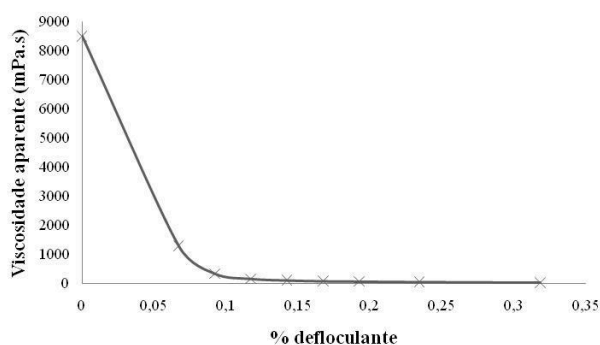
inicial da mistura já era baixa e, portanto, não havia sequer a necessidade de adição de defloculante.

**Figura 108** – Curva de deflocação: suspensão com lodo de sulfato de alumínio não tratado ou *in natura* (a) e tratado quimicamente (b)



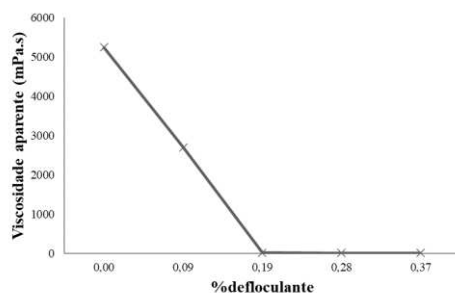
Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 109** – Curva de deflocação da barbotina com lodo de cloreto férrico não tratado



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 110** – Curva de deflocação da barbotina padrão – viscosidade aparente em função da porcentagem de adição de defloculante silicato de sódio, em peso seco



Fonte: elaborado pela autora.

Observando os valores de potencial zeta para as suspensões antes e após o ensaio de defloculação apresentados na Tabela 35, nota-se que: (i) a suspensão com lodo não tratado apresentou a menor carga dentre as ensaiadas, mesmo após adição de defloculante, por isso a maior viscosidade da suspensão com argilas em água; (ii) a suspensão com lodo tratado já se encontrava defloculada, conforme sinaliza o valor de potencial zeta inicial alto e o aumento apenas discreto com a adição do defloculante; (iii) espécies químicas “defloculantes” presentes no lodo de sulfato de alumínio tratado aumentaram o potencial zeta da suspensão comparativamente à suspensão padrão; (iv) espécies químicas formadas com a adição do defloculante no ensaio de defloculação aumentaram o potencial zeta da suspensão com lodo de cloreto férrico comparativamente à suspensão sem lodo (padrão).

**Tabela 35** – Potencial zeta e pH das suspensões antes e após ensaio de defloculação

| Amostra | Potencial zeta<br>(mV) |             | pH              |             |
|---------|------------------------|-------------|-----------------|-------------|
|         | Não defloculado        | Defloculado | Não defloculado | Defloculado |
| SLT     | -41,3                  | -42,9       | 10,05           | 10,47       |
| SLNT    | -11,0                  | -19,3       | 7,26            | 10,25       |
| SLF     | -12,0                  | -39,1       | 9,76            | 10,33       |
| SP      | -21,3                  | -28,6       | 7,48            | 8,71        |

Fonte: elaborada pela autora.

SLT: suspensão com lodo de sulfato de alumínio tratado. SLNT: suspensão com lodo de sulfato de alumínio não tratado. SLF: suspensão com lodo de cloreto férrico. SP: suspensão padrão.

Devido à diferença nos valores de viscosidade (escala do gráfico) não é possível visualizar isso, mas as viscosidades finais das suspensões defloculadas ficaram abaixo de 50 mPa.s no ensaio com a suspensão com lodo de cloreto férrico não tratado (Figura 109) e abaixo de 15 mPa.s no ensaio com a suspensão padrão (Figura 110). Esses são valores de viscosidade muito baixos.

Albuquerque et al. (2007), estudando formulações de cerâmica com caulim, quartzo e feldspato relataram que em misturas com viscosidades baixa (100, 110 e 140 mPa.s) e maior conteúdo de quartzo e feldspato (portanto, menos argila) houve sedimentação de partículas. A sedimentação ocorre devido à baixa área superficial do quartzo ou ao tamanho de partícula relativamente alto, aumentando a distância entre partículas e reduzindo a sua interação e, conseqüentemente, a tixotropia. Desse modo, a decantação ocorre, simplesmente, devido à ação da gravidade. Segundo os autores, no

caso de misturas com mais argila, com viscosidades de 200, 240, 290 e 960 mPa.s, não houve sedimentação. Albaro, Navarro e Fuster (1999) apud Albuquerque et al. (2007) explicam que nos argilominerais há forças atrativas entre as partículas de sólidos, levando a uma viscosidade consideravelmente mais alta que nas suspensões de partículas não atrativas (quartzo e feldspato, por exemplo) com mesma concentração, o que evita o processo de decantação.

Gomes et al. (2005), estudando a reologia de misturas triaxiais (argila, quartzo e feldspato), observaram que, apesar das menores doses de defloculante necessárias nas misturas com mais quartzo e feldspato, houve sedimentação total da massa em um período de 48 h. Isso foi atribuído à elevada densidade dos componentes feldspato e quartzo. Portanto, um equilíbrio entre materiais plásticos e não plásticos deve ser buscado e um mínimo de viscosidade e tixotropia devem ser mantidos.

Dito isso, no caso das barbotinas com lodo de cloreto férrico e barbotina padrão, para se evitar a decantação das partículas, as doses de defloculante adotadas devem ser menores do que as doses que forneceram a mínima viscosidade nos ensaios e foram as seguintes: 0,5% (m/m) de defloculante e viscosidade 350 mPa.s para BLF e 0,20% (m/m) de defloculante e viscosidade de 100 mPa.s para barbotina padrão.

Não são recomendadas doses de defloculante no caso das suspensões com lodo de sulfato de alumínio não tratado e tratado: a primeira porque, nas condições estudadas, não foi possível defloculá-la; e a segunda porque não será necessário – o lodo substitui o defloculante.

Segundo Miranda (2008), a indicação preliminar de uma argila para o processo de colagem depende de um bom poder de defloculação, propriedade está relacionada com o arranjo das partículas de caulinita na solução coloidal e com a presença de gibbsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , que pode inibir a defloculação. Assim, considerando a resposta à defloculação, os lodos de sulfato de alumínio e de cloreto férrico não tratados não seriam indicados para produção de barbotina, pois aumentaram o consumo de defloculante (em relação à barbotina padrão); além disso, no caso do lodo de sulfato de alumínio não tratado, a viscosidade e tixotropia permaneceram altas mesmo após a defloculação, provavelmente devido ao hidróxido de alumínio presente em grandes quantidades no lodo.

Acredita-se que a defloculação com a adição de lodo tratado tenha ocorrido devido ao aumento de pH e ao sódio residual do condicionamento químico do lodo. O aumento de pH atua na carga das arestas (cargas dependentes de pH) das argilas, tornando-as

negativas; o sódio adsorvido aumenta a espessura da dupla camada e diminui a densidade de carga positivas, deixando carga negativa residual e provocando repulsão eletrostática. Os mecanismos de estabilização da suspensão com o lodo (reação alcalina e cátion monovalente; NORTON, 1973) seria, por pressuposto, os mesmos de alguns defloculantes.

Portanto, assumiu-se que o lodo de sulfato de alumínio tratado poderia substituir o defloculante da barbotina e, assim, não foi dosado defloculante químico nas barbotinas produzidas com este lodo daqui pra frente – ou seja, no experimento de mistura com variável de processo. Este é um aspecto importante, na medida em que representa economia com um insumo relativamente caro – o defloculante químico silicato de sódio ou outro.

A diferença de dispersão entre as suspensões com lodos de sulfato de alumínio tratado e não tratado pode ser atribuída à retirada com o tratamento do hidróxido do metal trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ) e de matéria orgânica coloidal, que interferem na agregação das partículas, e, também, conforme já referido ao sódio residual e ao pH alcalino do lodo.

#### 4.4.3.2.3. Método de produção das barbotinas com lodo

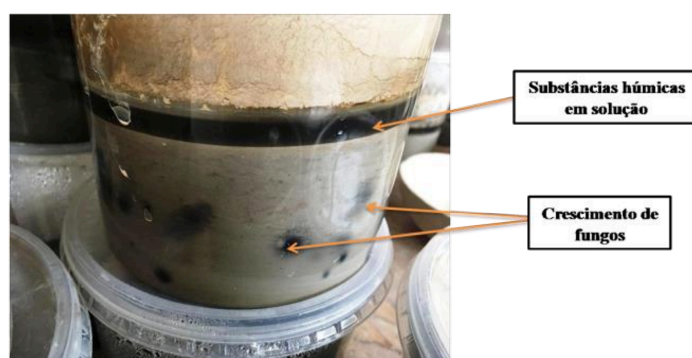
Quanto ao método de produção das barbotinas, com base em avaliação visual entendeu-se que os três métodos testados (agitador de bancada, moinho de bolas e “*mixer*” de cozinha) se mostraram eficientes na homogeneização dos componentes; portanto, o método mais prático – utilizando o “*mixer*” de cozinha – foi o escolhido. Apesar do “*mixer*” ter incorporado mais bolhas, devido à alta rotação, essas foram retiradas ao se passar a barbotina pela peneira ou durante o repouso.

Foi observada tixotropia após a homogeneização das barbotinas com lodo, tendo sido necessário, sempre, misturar a barbotina antes do uso. Nos casos da barbotina padrão e da barbotina com lodo de cloreto férrico foi observada sedimentação de partículas, formando um corpo de fundo denso algumas horas após a produção. Parece que a viscosidade destas barbotinas ainda estava muito baixa, o que favoreceu a deposição das partículas maiores. Outra possível explicação para a sedimentação de partículas seria a densidade, que parece não ter sido suficiente para manter a suspensão homogênea. Assim, optou-se por aumentar o teor de sólidos da barbotina. Ao aumentar a densidade aumentava-se o número de partículas e diminuía-se a distância entre elas, o que favorece a maior

interação interpartículas e, conseqüentemente, aumento de viscosidade e estabilidade. Entretanto, isso feito de forma controlada, para não comprometer as propriedades de escoamento e também para evitar tixotropia excessiva e problemas com bolhas. Segundo Ortega, s.d. apud Miranda (2008) uma viscosidade abaixo de 1000 mPa.s é necessária para evitar problemas com bolhas.

Fazendo um rápido paralelo com o capítulo 3, quando foi levantada a hipótese do insucesso do tratamento do lodo de cloreto férrico ter sido devido ao pouco tempo de reação entre o álcali e a matéria orgânica do lodo (item 3.5.1.3), a tentativa de produzir barbotina com este lodo utilizando um defloculante com reação alcalina (silicato de sódio) reforçou tal hipótese. Na Figura 111 é possível visualizar uma camada do que foi identificado como sendo, supostamente, substâncias húmicas em solução, retiradas do lodo pela elevação de pH e agitação vigorosa com o “*mixer*”. Entretanto, isso não foi investigado, fica apenas registrado um indício (cor da camada sobrenadante típica de substâncias húmicas na Figura 111) de que uma nova etapa de tratamento alcalino com maior agitação possa ter efeito na remoção de matéria orgânica do lodo de cloreto férrico.

**Figura 111** – Barbotina produzida com lodo de cloreto férrico após uma semana de armazenamento: problemas de acúmulo de substâncias húmicas e de proliferação de fungos



Fonte: acervo da autora.

O crescimento de fungos na barbotina e aumento dos gastos com defloculante levaram a se descartar o uso dos lodos não tratados na produção de barbotina e indicam a necessidade de se tratar o lodo antes do uso. Na sequência, são apresentados os resultados do estudo de misturas para incorporação do lodo de sulfato de alumínio tratado na produção de barbotina cerâmica de alta temperatura.

No caso da barbotina com lodo de sulfato de alumínio, não houve problema com sedimentação de partículas, mas com tixotropia excessiva, atribuída à



defloculação deficitária apenas com o sódio residual do lodo, causando defeito nas peças produzidas – o tempo em que a barbotina permanecia no molde era suficiente para aumentar a viscosidade a tal ponto que não era possível drenar adequadamente o excesso de barbotina para fora do molde (Figura 112). Para contornar este problema, maior quantidade de água foi utilizada na produção da barbotina<sup>7</sup>. Dessa forma, as partículas mantinham-se mais distantes umas das outras e foi observada menor tendência à agregação com o tempo e o repouso. Para controlar a adição de água até o ponto em que não haveria mais problemas de natureza tixotrópica, foi utilizada a medida do tempo de escoamento em viscosímetro Copo Ford. Definiu-se a faixa de 20 a 40 segundos de escoamento no viscosímetro como medida de se evitar tixotropia excessiva da barbotina com lodo.

**Figura 112** – Defeito (enrugamento) na superfície de peça produzida com a barbotina com lodo de sulfato de alumínio tratado devido à tixotropia excessiva



Fonte: acervo da autora.

Outro problema observado antes do ajuste do teor de sólidos, também causado pela tixotropia excessiva da barbotina, foi a presença de bolhas na peça. As bolhas eram formadas durante a homogeneização com o *mixer*, devido à alta rotação do equipamento, e ficavam aprisionadas na massa com o aumento da viscosidade no repouso (tixotropia). Com a redução do teor de sólidos da barbotina produzida com lodo de sulfato de alumínio tratado não houve mais problemas com bolhas.

---

<sup>7</sup> Uma alternativa para diminuir tixotropia sem alterar o teor de sólidos seria um estudo reológico com diferentes defloculantes químicos, avaliando o efeito sobre a defloculação e tixotropia; no entanto, isto foge do escopo central deste trabalho.

#### 4.4.3.3. Experimento mistura-variável de processo

##### 4.4.3.3.1. Delineamento do experimento

Na Tabela 36 é apresentado delineamento experimental, com as misturas que foram produzidas e ensaiadas e as respectivas temperaturas de queima (ou nível da variável de processo) do ensaio. Os intervalos de proporções avaliados foram: 0,15 a 0,40 para o lodo, 0,40 a 0,65 para as argilas, 0,20 a 0,45 para o quartzo e 0 a 0,25 para o feldspato. O limite inferior do feldspato foi adotado para testar a hipótese de que seria possível produzir cerâmica com lodo sem adição de fundente. No caso do lodo, o limite máximo foi adotado de maneira a não ultrapassar o teor de água da mistura (já que o lodo entrou na mistura na forma úmida); por sua vez, o limite inferior foi pensado para que este ingrediente (úmido) mantivesse participação razoável na massa.

**Tabela 36** – Delineamento do experimento de mistura – valores originais e codificados

(continua)

| Ensaio | Componentes Originais e Variável de Processo (VP) |                      |         |           |                  | L-pseudocomponentes    |                           |                           |                             | VP codificada   |
|--------|---------------------------------------------------|----------------------|---------|-----------|------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------|
|        | Lodo                                              | Argilas <sup>1</sup> | Quartzo | Feldspato | Temperatura (°C) | Lodo (v <sub>1</sub> ) | Argilas (v <sub>2</sub> ) | Quartzo (v <sub>3</sub> ) | Feldspato (v <sub>4</sub> ) | Temperatura (z) |
| 1      | 0,40                                              | 0,40                 | 0,20    | 0,00      | 1000             | 1                      | 0                         | 0                         | 0                           | -1              |
| 2      | 0,15                                              | 0,65                 | 0,20    | 0,00      | 1000             | 0                      | 1                         | 0                         | 0                           | -1              |
| 3      | 0,15                                              | 0,40                 | 0,45    | 0,00      | 1000             | 0                      | 0                         | 1                         | 0                           | -1              |
| 4      | 0,15                                              | 0,40                 | 0,20    | 0,25      | 1000             | 0                      | 0                         | 0                         | 1                           | -1              |
| 5      | 0,28                                              | 0,53                 | 0,20    | 0,00      | 1000             | 1/2                    | 1/2                       | 0                         | 0                           | -1              |
| 6      | 0,28                                              | 0,40                 | 0,33    | 0,00      | 1000             | 1/2                    | 0                         | 1/2                       | 0                           | -1              |
| 7      | 0,28                                              | 0,40                 | 0,20    | 0,13      | 1000             | 1/2                    | 0                         | 0                         | 1/2                         | -1              |
| 8      | 0,15                                              | 0,53                 | 0,33    | 0,00      | 1000             | 0                      | 1/2                       | 1/2                       | 0                           | -1              |
| 9      | 0,15                                              | 0,53                 | 0,20    | 0,13      | 1000             | 0                      | 1/2                       | 0                         | 1/2                         | -1              |
| 10     | 0,15                                              | 0,40                 | 0,33    | 0,13      | 1000             | 0                      | 0                         | 1/2                       | 1/2                         | -1              |
| 11     | 0,23                                              | 0,48                 | 0,28    | 0,00      | 1000             | 1/3                    | 1/3                       | 1/3                       | 0                           | -1              |
| 12     | 0,23                                              | 0,48                 | 0,20    | 0,08      | 1000             | 1/3                    | 1/3                       | 0                         | 1/3                         | -1              |
| 13     | 0,23                                              | 0,40                 | 0,28    | 0,08      | 1000             | 1/3                    | 0                         | 1/3                       | 1/3                         | -1              |
| 14     | 0,15                                              | 0,48                 | 0,28    | 0,08      | 1000             | 0                      | 1/3                       | 1/3                       | 1/3                         | -1              |
| 15     | 0,21                                              | 0,46                 | 0,26    | 0,06      | 1000             | 1/4                    | 1/4                       | 1/4                       | 1/4                         | -1              |
| 16     | 0,40                                              | 0,40                 | 0,20    | 0,00      | 1200             | 1                      | 0                         | 0                         | 0                           | 1               |
| 17     | 0,15                                              | 0,65                 | 0,20    | 0,00      | 1200             | 0                      | 1                         | 0                         | 0                           | 1               |
| 18     | 0,15                                              | 0,40                 | 0,45    | 0,00      | 1200             | 0                      | 0                         | 1                         | 0                           | 1               |
| 19     | 0,15                                              | 0,40                 | 0,20    | 0,25      | 1200             | 0                      | 0                         | 0                         | 1                           | 1               |

**Tabela 36** – Delineamento do experimento de mistura – valores originais e codificados

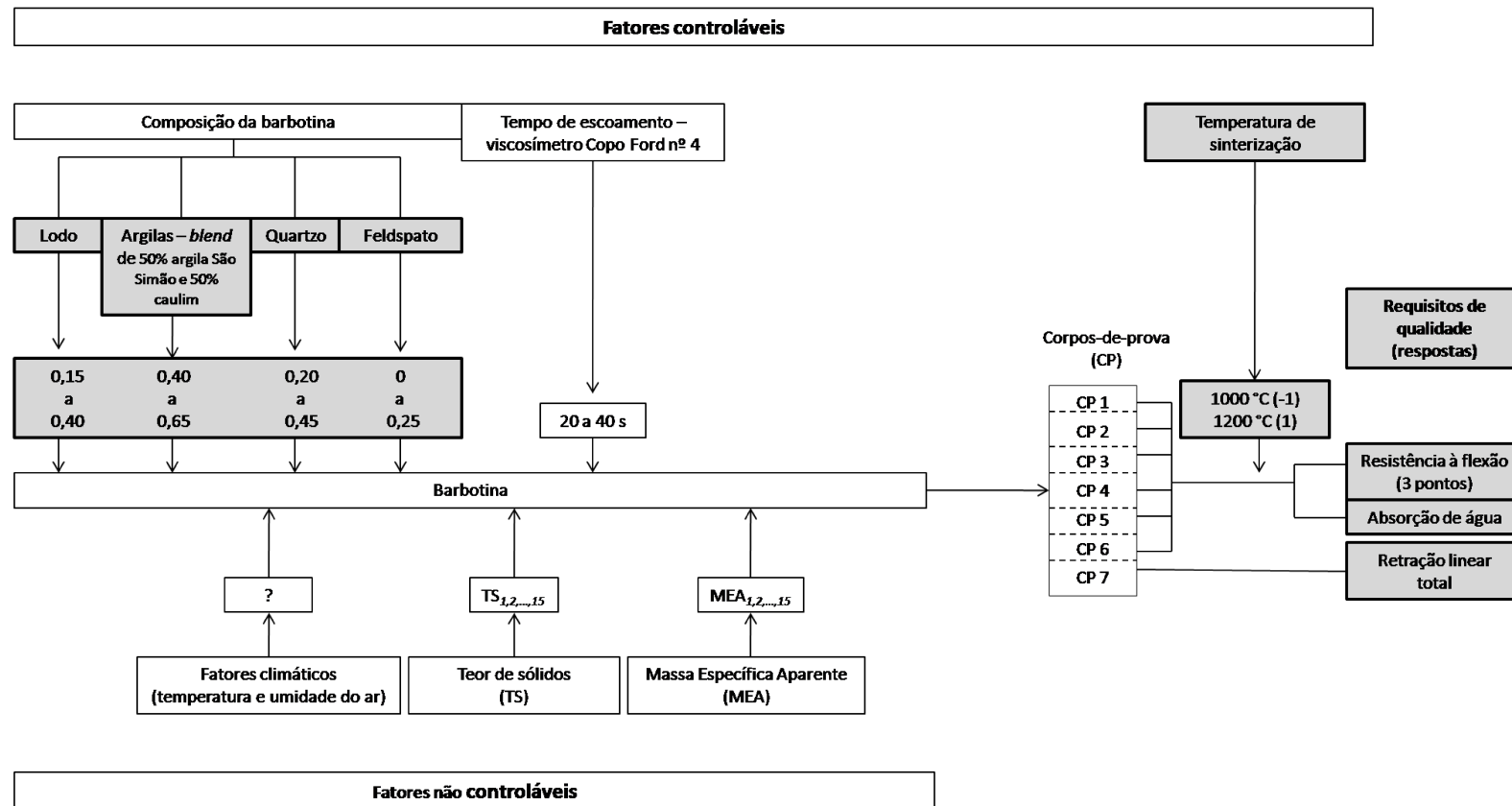
| En-<br>saio | Componentes Originais e Variável de<br>Processo (VP) |                        |         |                |                          | L-pseudocomponentes       |                              |                              |                                     | (conclusão)             |
|-------------|------------------------------------------------------|------------------------|---------|----------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
|             |                                                      |                        |         |                |                          |                           |                              |                              |                                     | VP<br>codificada        |
|             | Lodo                                                 | Argilas <sup>(1)</sup> | Quartzo | Felds-<br>pato | Tempe-<br>ratura<br>(°C) | Lodo<br>(v <sub>1</sub> ) | Argilas<br>(v <sub>2</sub> ) | Quartzo<br>(v <sub>3</sub> ) | Felds-<br>pato<br>(v <sub>4</sub> ) | Tempe-<br>ratura<br>(z) |
| 20          | 0,28                                                 | 0,53                   | 0,20    | 0,00           | 1200                     | 1/2                       | 1/2                          | 0                            | 0                                   | 1                       |
| 21          | 0,28                                                 | 0,40                   | 0,33    | 0,00           | 1200                     | 1/2                       | 0                            | 1/2                          | 0                                   | 1                       |
| 22          | 0,28                                                 | 0,40                   | 0,20    | 0,13           | 1200                     | 1/2                       | 0                            | 0                            | 1/2                                 | 1                       |
| 23          | 0,15                                                 | 0,53                   | 0,33    | 0,00           | 1200                     | 0                         | 1/2                          | 1/2                          | 0                                   | 1                       |
| 24          | 0,15                                                 | 0,53                   | 0,20    | 0,13           | 1200                     | 0                         | 1/2                          | 0                            | 1/2                                 | 1                       |
| 25          | 0,15                                                 | 0,40                   | 0,33    | 0,13           | 1200                     | 0                         | 0                            | 1/2                          | 1/2                                 | 1                       |
| 26          | 0,23                                                 | 0,48                   | 0,28    | 0,00           | 1200                     | 1/3                       | 1/3                          | 1/3                          | 0                                   | 1                       |
| 27          | 0,23                                                 | 0,48                   | 0,20    | 0,08           | 1200                     | 1/3                       | 1/3                          | 0                            | 1/3                                 | 1                       |
| 28          | 0,23                                                 | 0,40                   | 0,28    | 0,08           | 1200                     | 1/3                       | 0                            | 1/3                          | 1/3                                 | 1                       |
| 29          | 0,15                                                 | 0,48                   | 0,28    | 0,08           | 1200                     | 0                         | 1/3                          | 1/3                          | 1/3                                 | 1                       |
| 30          | 0,21                                                 | 0,46                   | 0,26    | 0,06           | 1200                     | 1/4                       | 1/4                          | 1/4                          | 1/4                                 | 1                       |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) 50% de argila São Simão e 50% de caulim.

Na Figura 113 é apresentado esquema do experimento. Em tese, o teor de sólidos das barbotinas poderia interferir na qualidade da cerâmica e, portanto, tentou-se controlar esta variável mantendo-a no mesmo nível em todas as misturas. Numa primeira tentativa, com teor de sólidos próximo de 65%, algumas barbotinas produzidas apresentaram alto grau de tixotropia (avaliado apenas visualmente/qualitativamente, pela mudança de consistência com o repouso), não sendo possível produzir peças com este teor de sólidos. Assim, foi necessário adicionar mais água às misturas, utilizando como controle o viscosímetro Copo Ford (20 a 40 s), conforme definido nos estudos preliminares (item 4.4.3.2). O que resultou em variação (pequena) do teor de sólidos entre misturas e redução geral dos sólidos das barbotinas para em torno de 60%, que, neste caso, tiveram que ser admitidas.

**Figura 113** – Esquema ilustrativo do experimento de incorporação de lodo de sulfato de alumínio tratado em barbotina para cerâmica artística de alta temperatura



Fonte: adaptado de RIBEIRO JUNIOR (2012)

#### 4.4.3.3.2. Propriedades das misturas (barbotinas) e dos CPs

Na Tabela 37 são apresentadas propriedades das barbotinas produzidas com as misturas do delineamento e com a barbotina padrão.

A adição de lodo favoreceu a estabilidade da barbotina, conforme foi visto no item 4.4.3.2, e praticamente não interferiu no processo de colagem; a diferença entre as velocidades de deposição de barbotinas com lodo e da barbotina padrão foi pequena e o tempo de desmolde parece ser menor.

**Tabela 37** – Composições e características das barbotinas do delineamento de misturas e da barbotina padrão (BP)

| Mis-<br>tura | Composição |                        |              |                | Características de produção |                               |                             | Características de conformação |                            |        |
|--------------|------------|------------------------|--------------|----------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------|
|              | Lodo       | Argilas <sup>(1)</sup> | Quar-<br>tzo | Felds-<br>pato | TS<br>(%)                   | Tempo de<br>escoamento<br>(s) | MEA<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | VD<br>(mm/min)                 | Tempo<br>desmolde<br>(min) | Estado |
| 1            | 0,40       | 0,40                   | 0,20         | 0,00           | 49                          | 20,69±0,20                    | 1,452                       | 0,40                           | 8                          | Mole   |
| 2            | 0,15       | 0,65                   | 0,20         | 0,00           | 57                          | 27,68±0,17                    | 1,564                       | 0,64                           | 12                         | Firme  |
| 3            | 0,15       | 0,40                   | 0,45         | 0,00           | 56                          | 26,71±0,69                    | 1,657                       | 0,67                           | 6                          | Firme  |
| 4            | 0,15       | 0,40                   | 0,20         | 0,25           | 59                          | 30,26±0,57                    | 1,596                       | 0,62                           | 6                          | Firme  |
| 5            | 0,28       | 0,53                   | 0,20         | 0,00           | 55                          | 24,57±0,15                    | 1,510                       | 0,49                           | 10                         | Mole   |
| 6            | 0,28       | 0,40                   | 0,33         | 0,00           | 52                          | 23,20±0,56                    | 1,510                       | 0,57                           | 6                          | Firme  |
| 7            | 0,28       | 0,40                   | 0,20         | 0,13           | 52                          | 23,69±0,12                    | 1,518                       | 0,49                           | 9                          | Firme  |
| 8            | 0,15       | 0,53                   | 0,33         | 0,00           | 52                          | 23,52±0,09                    | 1,595                       | 0,62                           | 5                          | Firme  |
| 9            | 0,15       | 0,53                   | 0,20         | 0,13           | 56                          | 28,88±0,29                    | 1,575                       | 0,66                           | 10                         | Firme  |
| 10           | 0,15       | 0,40                   | 0,33         | 0,13           | 62                          | 26,71±0,64                    | 1,625                       | 0,72                           | 6                          | Firme  |
| 11           | 0,23       | 0,48                   | 0,28         | 0,00           | 56                          | 25,28±0,35                    | 1,557                       | 0,52                           | 6                          | Firme  |
| 12           | 0,23       | 0,48                   | 0,20         | 0,08           | 57                          | 27,17±0,46                    | 1,546                       | 0,50                           | 10                         | Firme  |
| 13           | 0,23       | 0,40                   | 0,28         | 0,08           | 56                          | 23,42±0,11                    | 1,562                       | 0,64                           | 6                          | Firme  |
| 14           | 0,15       | 0,48                   | 0,28         | 0,08           | 57                          | 28,87±0,50                    | 1,589                       | 0,70                           | 12                         | Firme  |
| 15           | 0,21       | 0,46                   | 0,26         | 0,06           | 54                          | 21,88±0,14                    | 1,535                       | 0,60                           | 11                         | Firme  |
| BP           | -          | 0,50                   | 0,25         | 0,25           | 69                          | -                             | 1,719                       | 0,60                           | 15                         | Firme  |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) 50% de argila São Simão e 50% de caulim. TS: teor de sólidos. MEA: massa específica aparente. VD: velocidade de deposição da barbotina no molde de gesso. BP: barbotina padrão.

Houve sedimentação de partículas na barbotina padrão, porém menor do que na primeira tentativa (item 4.4.3.2). Por outro lado, isso não foi observado nas misturas com lodo. Apesar do problema inicial com tixotropia, foi mais fácil produzir barbotina com lodo do que sem lodo – ao misturar os ingredientes em pó ao lodo facilmente a suspensão ficava homogênea e estável; o peneiramento também foi mais fácil no caso das barbotinas

com lodo, pois, no caso da barbotina padrão, ocorria obstrução da malha logo que a barbotina era colocada na peneira, o que não ocorria com a barbotina com lodo.

Conforme já mencionado aqui (itens 4.4.3.2 e 4.4.3.3.1), os teores de sólidos e, consequentemente as MEAs, das barbotinas com lodo tiveram que ser reduzidos para evitar defeitos causados por tixotropia excessiva. Porém, mantiveram-se próximos de valores praticados para barbotinas convencionais: por exemplo, Gomes et al. (2005) avaliaram a defloculação de barbotinas triaxiais (misturas de argila, quartzo e feldspato) com 55% de teor de sólidos.

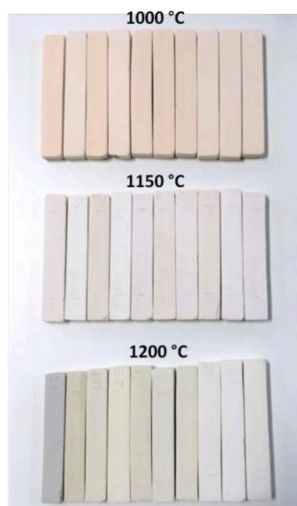
No entanto, alto conteúdo de água pode conduzir à saturação do molde de gesso precocemente. Colla Junior (2004) estudou variações nas propriedades (teor de sólidos e, consequentemente, densidade) de uma barbotina utilizada na indústria de revestimento para produção de “peças especiais” por colagem – barbotina A: 70% de sólidos e densidade de  $1,73 \text{ g.cm}^{-3}$ ; barbotina B: 66% de sólidos e densidade de  $1,66 \text{ g.cm}^{-3}$ ; e barbotina C: 63% de sólidos e densidade  $1,61 \text{ g.cm}^{-3}$ . Em todos os casos foi possível produzir barbotina e peças especiais por colagem em moldes de gesso. O autor concluiu que a melhor barbotina para moldagem foi a barbotina A, pois, como a umidade residual das peças foi a mesma para as três barbotinas, maior quantidade de água foi drenada para o molde nos casos da barbotina B e C e isso poderia levar à redução da vida útil do molde (saturação do molde de gesso).

O estado de defloculação e empacotamento das partículas na camada colada podem dificultar a passagem de água para o molde de gesso e reduzir a velocidade de formação de parede. Entretanto, baixa velocidade de formação de parede pode indicar bom empacotamento das partículas e, consequentemente, boa densidade a verde da barbotina (SENAI-SP, 2004); este parece ter sido o caso da barbotina padrão, pois a peça produzida com esta barbotina saiu do molde de gesso bastante firme e seca. No caso das barbotinas com lodo, devido à maior quantidade de água a ser retirada para formar a parede da peça, o processo de colagem parece ter sido tão mais lento quanto maior a quantidade de água (ou menor TS) na barbotina. Porém, isso não interferiu na qualidade das peças (calotas esféricas) conformadas, que após o desenforme apresentaram-se, em geral, em bom estado. Um pouco de amolecimento foi observado no caso das misturas nº 5 e nº 1, provavelmente porque a peça apresentava-se com maior conteúdo de água (não foi determinado), o que não comprometeu (mas dificultou) o desenforme e a secagem da peça.

Esses resultados confirmam a viabilidade de uso do lodo de sulfato de alumínio tratado como veículo de suspensão dos materiais cerâmicos para produção de barbotina cerâmica. No entanto, o efeito sobre a durabilidade dos moldes, devido ao maior conteúdo de água e de sais deve ser verificado. Além disso, o efeito do sódio e do pH alcalino também sobre a durabilidade dos moldes deve ser investigado. Resta ainda saber se houve implicações na microestrutura da cerâmica, o que será visto na sequência, com a modelagem do experimento de mistura.

Na Figura 114 apresenta-se fotografia dos corpos de prova após queima a 1000°C, 1150°C e 1200°C. Com esta imagem é possível ter uma ideia da cor de queima das barbotinas. Praticamente não houve diferença na cor de queima da cerâmica entre misturas para as temperaturas de 1000°C e 1150°C. Apenas a 1200°C aparecem diferenças na cor, em função do estado de maturação do corpo cerâmico – em contraste com as cores claras (beges), observa-se cor cinza para o corpo cerâmico que atingiu maturação àquela temperatura (Figura 114). Isso é típico de massa de grês quando há presença de óxidos de ferro e titânio na massa. Neste caso, tanto o lodo quanto a argila São Simão apresentaram em sua composição os referidos óxidos.

**Figura 114** – Corpos de prova produzidos para ensaios de qualidade do experimento para incorporação de lodo de sulfato de alumínio quimicamente tratado em barbotina para cerâmica artística



Fonte: acervo da autora.

Alguns CPs sinterizados a 1200°C (aqueles mais vitrificados) apresentaram coloração alaranjada e leve esmaltação na face em contato com a prateleira do forno

(Figura 117). Também é possível observar uma pequena deformação pirop lástica. Isso, provavelmente, foi devido à maior proporção de fundente na mistura (de fato trata-se de CP produzido com a mistura com o máximo de feldspato estudado), o que leva à formação de mais fase líquida e possível deformação (SÁNCHEZ-MUÑOZ et al. 2002).

A cor e esmaltação do fundo do CP podem ser atribuídas ao sódio presente no lodo (residual do tratamento) e liberado durante a queima na forma de gás. Esta suposição está embasada na queima de cerâmica conhecida como queima de sal ou soda (*salt / soda firing*), em que o defeito aqui observado é, de fato, um efeito buscado: adiciona-se sódio, na forma de NaCl ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, para que a sílica presente no exterior da peça reaja com o sódio gasoso na atmosfera do forno, provocando efeitos de esmaltação e cor alaranjada no exterior da peça (Figura 115). No caso dos CPs este defeito só foi observado na parte da peça em contato com a prateleira do forno, onde, provavelmente houve contaminação com sódio. Pensando que na cerâmica artística esmaltada, o defeito resultaria na vitrificação da única parte da peça que não leva vidrado (aquela em contato com a prateleira do forno, para não colar a peça com o vidro na prateleira), ocorrendo tal processo a peça ficaria completamente esmaltada, impermeável. O que não seria um problema, e, na verdade, particularmente interessante para peças que terão contato com água, como os utilitários.

**Figura 115** – Defeito em corpo de prova sinterizado a 1200°C (esquerda) e jarra com esmalte de soda (soda glaze) de Lee Dalby (direita)



Fontes: acervo da autora; Ceramic Arts daily (2016).



#### 4.4.3.3.3. Respostas de qualidade cerâmica e análise estatística do experimento

Na Tabela 38 são apresentados os resultados do experimento mistura-variável de processo. As propriedades das cerâmicas com lodo se revelaram semelhantes e até mesmo superiores às da barbotina padrão. Isso sugere que a incorporação de lodo de sulfato de alumínio tratado, nas condições estudadas, não interferiu nas propriedades técnicas da cerâmica.

A 1200°C algumas massas cerâmicas (misturas) apresentaram composição adequada para produção de um corpo cerâmico ideal, com alta resistência e baixa absorção de água. Nenhuma mistura apresentou temperatura de maturação abaixo de 1200°C.

A retração linear ficou dentro do esperado para massa cerâmica de alta temperatura (valores próximos aos da massa padrão, vide Tabela 38), portanto esta variável não constituiu fator limitante.

Na Tabela 39 é apresentado, para cada variável resposta, o modelo combinado mistura-variável de processo que melhor se ajustou aos dados experimentais da Tabela 38. Como mencionado no item 4.4.2.8, para evitar multicolinearidade e possibilitar a interpretação dos efeitos das variáveis estudadas sobre as respostas, a análise estatística dos dados experimentais foi feita em pseudocomponentes e variável de processo codificada. Portanto, os termos dos modelos da Tabela 38 estão em valores codificados. A conversão a componentes reais é feita utilizando a Equação 25 (item 4.3.2.8). Os modelos apresentaram bom ajuste e todos os pressupostos foram verificados, validando o emprego dos testes paramétricos.

Nota-se que nos três casos houve efeito significativo da interação dos componentes com a temperatura, efeitos estes que se sobrepõem aos efeitos dos componentes. Isso quer dizer que as respostas dependem da temperatura de sinterização.

**Tabela 38** – Experimento para incorporação do lodo de sulfato de alumínio quimicamente tratado em barbotina para cerâmica artística: misturas e respostas de qualidade cerâmica

| Mistura          | Lodo<br>(v <sub>1</sub> ) | Argilas<br>(v <sub>2</sub> ) | Quartzo<br>(v <sub>3</sub> ) | Feldspato<br>(v <sub>4</sub> ) | Temperatura<br>(z) | RF<br>MPa <sup>(1)</sup> | AA<br>% <sup>(2)</sup> | RT<br>% <sup>(2)</sup> |
|------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 1                | 1                         | 0                            | 0                            | 0                              | -1                 | 5,46                     | 31,34                  | 4,50                   |
| 2                | 0                         | 1                            | 0                            | 0                              | -1                 | 5,84                     | 29,02                  | 3,50                   |
| 3                | 0                         | 0                            | 1                            | 0                              | -1                 | 1,99                     | 29,62                  | 0,31                   |
| 4                | 0                         | 0                            | 0                            | 1                              | -1                 | 3,66                     | 28,36                  | 0,75                   |
| 5                | 1/2                       | 1/2                          | 0                            | 0                              | -1                 | 5,67                     | 29,03                  | 3,50                   |
| 6                | 1/2                       | 0                            | 1/2                          | 0                              | -1                 | 3,27                     | 29,59                  | 2,75                   |
| 7                | 1/2                       | 0                            | 0                            | 1/2                            | -1                 | 4,23                     | 29,09                  | 2,62                   |
| 8                | 0                         | 1/2                          | 1/2                          | 0                              | -1                 | 3,42                     | 29,91                  | 1,06                   |
| 9                | 0                         | 1/2                          | 0                            | 1/2                            | -1                 | 4,11                     | 29,97                  | 0,31                   |
| 10               | 0                         | 0                            | 1/2                          | 1/2                            | -1                 | 2,73                     | 29,69                  | 1,31                   |
| 11               | 1/3                       | 1/3                          | 1/3                          | 0                              | -1                 | 3,97                     | 29,91                  | 2,25                   |
| 12               | 1/3                       | 1/3                          | 0                            | 1/3                            | -1                 | 4,40                     | 29,37                  | 2,44                   |
| 13               | 1/3                       | 0                            | 1/3                          | 1/3                            | -1                 | 3,47                     | 29,16                  | 2,31                   |
| 14               | 0                         | 1/3                          | 1/3                          | 1/3                            | -1                 | 3,21                     | 29,27                  | 0,50                   |
| 15               | 1/4                       | 1/4                          | 1/4                          | 1/4                            | -1                 | 3,97                     | 29,1                   | 2,50                   |
| 16               | 1                         | 0                            | 0                            | 0                              | 1                  | 26,26                    | 20,83                  | 6,96                   |
| 17               | 0                         | 1                            | 0                            | 0                              | 1                  | 29,15                    | 18,63                  | 6,29                   |
| 18               | 0                         | 0                            | 1                            | 0                              | 1                  | 13,85                    | 22,22                  | 2,70                   |
| 19               | 0                         | 0                            | 0                            | 1                              | 1                  | 43,55                    | 0,66                   | 11,25                  |
| 20               | 1/2                       | 1/2                          | 0                            | 0                              | 1                  | 28,92                    | 20,09                  | 4,74                   |
| 21               | 1/2                       | 0                            | 1/2                          | 0                              | 1                  | 19,87                    | 21,58                  | 4,75                   |
| 22               | 1/2                       | 0                            | 0                            | 1/2                            | 1                  | 36,19                    | 6,59                   | 11,34                  |
| 23               | 0                         | 1/2                          | 1/2                          | 0                              | 1                  | 19,37                    | 20,72                  | 4,35                   |
| 24               | 0                         | 1/2                          | 0                            | 1/2                            | 1                  | 38,43                    | 5,89                   | 9,59                   |
| 25               | 0                         | 0                            | 1/2                          | 1/2                            | 1                  | 29,78                    | 5,6                    | 2,91                   |
| 26               | 1/3                       | 1/3                          | 1/3                          | 0                              | 1                  | 21,01                    | 21,66                  | 4,75                   |
| 27               | 1/3                       | 1/3                          | 0                            | 1/3                            | 1                  | 36,82                    | 6,86                   | 11,15                  |
| 28               | 1/3                       | 0                            | 1/3                          | 1/3                            | 1                  | 35,07                    | 6,59                   | 8,60                   |
| 29               | 0                         | 1/3                          | 1/3                          | 1/3                            | 1                  | 29,77                    | 8,17                   | 3,65                   |
| 30               | 1/4                       | 1/4                          | 1/4                          | 1/4                            | 1                  | 32,62                    | 10,12                  | 9,80                   |
| Barbotina padrão |                           |                              |                              |                                |                    | 3,50                     | 27,36                  | 0,56                   |
|                  |                           |                              |                              |                                |                    | 41,09                    | 1,94                   | 10,65                  |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Média aritmética de seis CPs. (2) Média de duas determinações. RF: módulo de resistência à flexão. AA: absorção de água. RT: retração linear total.

**Tabela 39** – Modelos do experimento para incorporação de lodo de sulfato de alumínio quimicamente tratado em barbotina para cerâmica artística

| Termo <sup>(1)</sup> | Coeficiente                 |                         |                              |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|
|                      | <i>Resistência à flexão</i> | <i>Absorção de água</i> | <i>Retração linear total</i> |
| $v_1$                | 15,824                      | 25,92                   | 6,096                        |
| $v_2$                | 17,842                      | 23,73                   | 4,464                        |
| $v_3$                | 7,879                       | 25,81                   | 1,014                        |
| $v_4$                | 24,146                      | 14,51                   | 6,185                        |
| $v_1v_2$             | NS                          | NS                      | 13,482                       |
| $v_1v_3$             | -5,954                      | NS                      | NS                           |
| $v_1v_4$             | NS                          | -13,94                  | NS                           |
| $v_2v_3$             | NS                          | 2,81                    | NS                           |
| $v_2v_4$             | NS                          | -4,9                    | NS                           |
| $v_3v_4$             | NS                          | -10,22                  | 8,617                        |
| $v_1v_2v_3$          | NS                          | NS                      | NS                           |
| $v_1v_2v_4$          | 91,988                      | -28,67                  | NS                           |
| $v_1v_3v_4$          | NS                          | -37,99                  | NS                           |
| $v_2v_3v_4$          | NS                          | -30,94                  | NS                           |
| $v_1v_2v_3v_4$       | NS                          | NS                      | NS                           |
| $v_1z$               | 10,645                      | -5,08                   | NS                           |
| $v_2z$               | 11,761                      | -5,28                   | 1,246                        |
| $v_3z$               | 6,049                       | -3,58                   | 1,891                        |
| $v_4z$               | 20,38                       | -13,83                  | 5,598                        |
| $v_1v_2z$            | NS                          | 3,19                    | NS                           |
| $v_1v_3z$            | NS                          | NS                      | NS                           |
| $v_1v_4z$            | NS                          | -11,61                  | 7,344                        |
| $v_2v_3z$            | -3,914                      | NS                      | NS                           |
| $v_2v_4z$            | 5,103                       | -10,41                  | 7,317                        |
| $v_3v_4z$            | NS                          | -13,83                  | NS                           |
| $v_1v_2v_3z$         | NS                          | NS                      | NS                           |
| $v_1v_2v_4z$         | 37,354                      | -26,72                  | NS                           |
| $v_1v_3v_4z$         | 92,995                      | -23,00                  | NS                           |
| $v_2v_3v_4z$         | NS                          | NS                      | NS                           |
| $v_1v_2v_3v_4z$      | NS                          | NS                      | NS                           |
| <b>R<sup>2</sup></b> | <b>0,999</b>                | <b>0,999</b>            | <b>0,950</b>                 |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Vide Tabela 37. R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. NS: não significativo.

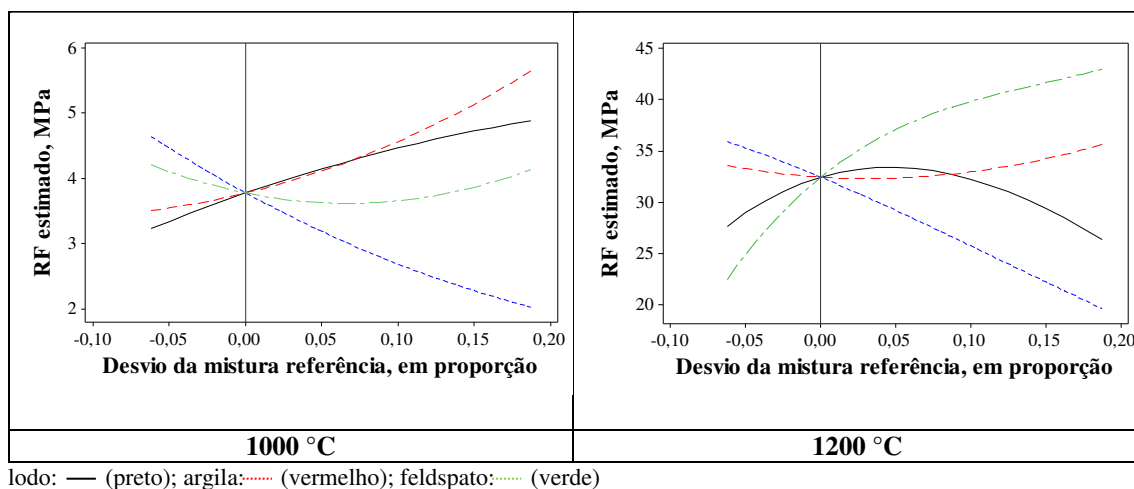
Apesar de ser fato conhecido que a temperatura de sinterização atua sobre os componentes da massa cerâmica e mesmo sendo uma variável importante do processo de produção de cerâmica, trabalhos que estudam o efeito desta variável são escassos. O único trabalho encontrado que tratou da formulação de massas (no caso para revestimento)

utilizando modelagem de misturas com variável de processo temperatura de sinterização foi o trabalho de Zauberas et al. (2004). Os autores estudaram a variável independente em dois níveis: 1175°C (-1) e 1225°C (1). Neste estudo foi possível ajustar um modelo combinado mistura-variável de processo apenas para uma das variáveis respostas estudadas (absorção de água), tendo sido um modelo linear.

As Figuras 116 e 117 apresentam os gráficos de efeitos dos componentes para as duas respostas que mais foram impactadas pela composição das misturas e temperatura de sinterização – resistência à flexão (Figura 116) e absorção de água (Figura 117). Os gráficos de efeitos, gerados a partir dos modelos de mistura da Tabela 38, permitem avaliar o efeito individual dos componentes sobre as respostas, e assim, verificar os componentes que mais contribuem com mudanças nas respostas. Também foi possível verificar a interação dos componentes da mistura com a temperatura de sinterização, dada pela alteração na inclinação das curvas dos efeitos individuais dos componentes entre temperaturas.

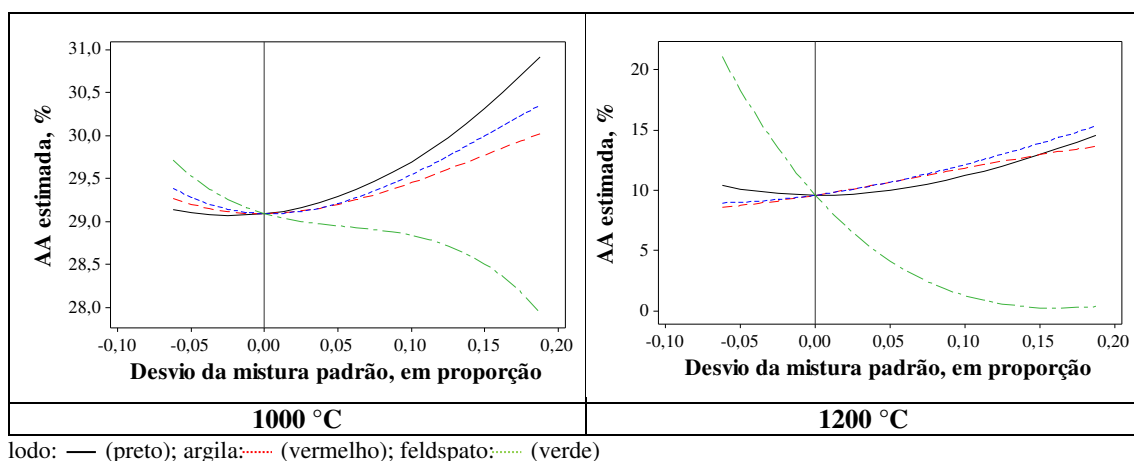
O caso mais marcante de interferência da temperatura de sinterização sobre o efeito dos componentes da mistura foi o do feldspato. Para a menor temperatura de sinterização o efeito do componente feldspato de potássio sobre a resposta de resistência à flexão é deletério. O oposto é observado nas demais temperaturas (maiores). Isso porque o feldspato de potássio forma eutético com a sílica livre próximo a 1150°C, ocorrendo formação de fase líquida a partir desta temperatura, o que acelera o processo de sinterização (conhecido por sinterização com fase líquida). Como este processo só se inicia sistematicamente a partir de uma dada temperatura (1150°C), talvez isso explique o fracasso do modelo combinado mistura-variável de processo apenas com efeito linear da temperatura.

**Figura 116** – Efeitos dos componentes sobre o módulo de resistência à flexão (RF) da cerâmica, a 1000°C e 1200°C



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 117** – Efeitos dos componentes sobre a absorção de água (AA) da cerâmica, a 1000°C e 1200°C



Fonte: elaborado pela autora.

A composição com o maior nível de feldspato foi a melhor condição na maioria das vezes (exceção apenas no caso da retração, mas este parâmetro se manteve dentro do desejável em todos os casos estudados). Esse resultado está, muito provavelmente, relacionado à alta refratariedade das matérias-primas, tornando indispensável a dosagem de fundente para a adequada sinterização da massa cerâmica. Ganho de qualidade com aumento do feldspato nas misturas também foi observado em outros estudos de formulação de massas cerâmicas multicomponentes (ZAUBERAS et al. 2004; SILVA, 2006; ALBUQUERQUE et al. 2007).

O quartzo, em todas as temperaturas de sinterização e dentro do intervalo de proporção estudado, apresentou, em menor ou maior grau, efeito deletério sobre a resistência mecânica. Isso sugere que as proporções estudadas deste componente foram altas. Proporções elevadas de quartzo na massa podem comprometer a resistência mecânica da cerâmica devido às tensões e microtrincamento da estrutura causadas pela inversão da sílica de alto volume ( $\beta$ ) para a de baixo volume ( $\alpha$ ) no resfriamento; podem também interferir no empacotamento das partículas, devido ao maior tamanho das partículas do quartzo comparativamente às argilas. No entanto, o quartzo parece ser o componente limitante para a redução da porosidade do corpo cerâmico, pois é fonte de sílica livre que forma líquido vítreo na sinterização com o feldspato. De fato, este componente interage sinergicamente com o feldspato de potássio para redução da absorção de água a 1200°C, conforme modelo estatístico apresentado na Tabela 38.

O lodo e a argila praticamente não interferiram nas respostas a alta temperatura, se comportando, assim, como componentes inativos. Foram o feldspato e o quartzo que definiram a qualidade da cerâmica.

O comportamento inativo do lodo nas propriedades pós-queima já era esperado, e deve estar associado à baixa contribuição de sólidos provenientes do lodo – mesmo com o máximo de incorporação tem-se menos de 4% de lodo no corpo cerâmico. Portanto, como esperado, o lodo influenciou sobretudo na fase de produção (defloculação) da barbotina e de conformação da peça, não tendo influenciado significativamente nas propriedades pós-queima a alta temperatura – o que é um resultado positivo.

Com isso, o lodo não precisou ser estudado como um componente da mistura, pois não causou impacto nas respostas e foi tratado apenas como veículo de suspensão dos demais ingredientes da barbotina, tomando o cuidado de não exceder os 4% de sólidos na mistura final (que foi o valor máximo estudado).

Ferreira (2010) também estudou a incorporação do lodo de ETA úmido à massa cerâmica, substituindo a água da massa. Nas condições estudadas no trabalho de Ferreira também não foram observadas alterações significativas nas respostas cerâmicas e, portanto, o autor conclui pela possibilidade de se utilizar os lodos das ETAs e assim resolver a destinação final dos resíduos. No estudo de Ferreira (2010) foram avaliados lodos de quatro ETAs portuguesas, sendo três de pequeno porte – ETA de Castelo de Paiva, produz 30.000 m<sup>3</sup> de água/dia; ETA do Ferreira, produz 4.500 m<sup>3</sup> de água/dia; e ETA do Ferro, que produz 6.000 m<sup>3</sup> de água/dia – e uma de maior porte (ETA Lever), que abastece cerca de um milhão e meio de habitantes. Face à produção média da empresa

cerâmica, o máximo de incorporação estudado foi 5% – 0,5% das contribuições dos lodos das três ETAs de pequeno porte e 4,5% do lodo da ETA Lever. Os lodos foram incorporados sem tratamento, apenas desaguentamento em centrífuga.

Os gráficos de contorno com curvas de isoresistência, isoabsorção e isoretração a alta temperatura (1200°C) são apresentados na Figura 120, apenas em função dos componentes *argilas*, *quartzo* e *feldspato*. O lodo foi fixado no menor nível e retirado da análise, pois, como dito, não impactou nas respostas. Assim, o experimento passa a ser um típico triaxial de misturas para produção de cerâmica branca. Nestes gráficos é possível visualizar os efeitos das interações – inclinações e curvaturas nas linhas dos gráficos.

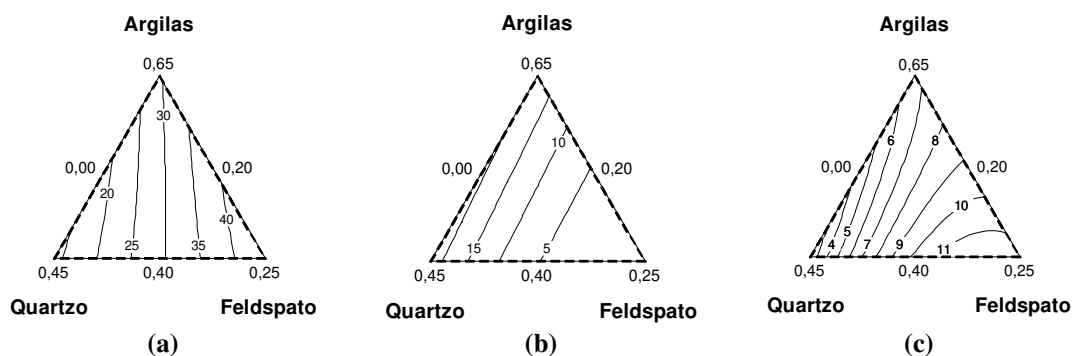
Sobre a resistência à flexão, o que predominou foram os efeitos individuais, sendo que a influência das interações nas respostas quase não foi sentida. Nota-se na Figura 118a: (i) o efeito inativo da argila, mostrado pelas linhas retas e verticais ao longo do eixo das argilas, indicando que não há variação nesta resposta com alteração de argila na mistura, dentro do intervalo de proporções investigado; (ii) o efeito positivo do feldspato, indicado nos gráficos pelo crescimento dos valores de resistência no sentido do componente feldspato); e (iii) o efeito deletério do quartzo, pois à medida em que se aproxima do vértice do quartzo, isto é, aumenta o teor deste componente na mistura, diminui a resistência mecânica da cerâmica.

No caso da absorção de água, a interação sinérgica do feldspato com o quartzo fica clara pela inclinação das retas de isoabsorção (Figura 118b). Atribui-se a isso à dissolução da sílica livre em temperaturas acima de 1150 °C, o que associada à presença do feldspato, favorece a sinterização e densificação (fechamento dos poros). Nota-se que a medida em que se aproxima do vértice do feldspato (máximo deste componente), a proporção de redução da absorção de água com incremento de feldspato diminui (as linhas vão ficando mais espaçadas), ou seja, precisa-se de relativamente mais feldspato para reduzir ainda mais a absorção de água, até atingir absorção nula. Isso pode ser devido ao fato de que as porosidades pequenas tornam-se cada vez mais isoladas.

Em termos de retração linear da cerâmica (Figura 118c), apenas a interação quartzo e feldspato foi sentida em 1200°C, conduzindo ao aumento de retração e da sinterização nestas condições (mais quartzo e mais feldspato). No entanto, o quartzo conduz à formação de líquido mais viscoso durante a sinterização da cerâmica, o que pode evitar a deformação pirolástica. Por isso, a presença, controlada, de quartzo é favorável

para a estabilidade dimensional da massa (também para a conformação por colagem), e deve ser mantida.

**Figura 118** – Gráficos de contorno para as respostas de qualidade cerâmica do experimento de mistura após sinterização a 1200°C: (a) resistência à flexão, (b) absorção de água e (c) retração linear total



Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.4.3.5. Combinação de matérias-primas para produção de cerâmica artística com lodo de ETA

Como o lodo não interferiu nas respostas pós-queima, optou-se pelo maior valor estudado (40%) para otimização do uso. O que corresponde à contribuição de cerca de 4% de sólidos para o corpo cerâmico. Considera-se o lodo substituto da água, devido ao alto teor de umidade (94%), e do defloculante, conforme discutido no item 4.4.3.2.2. Quanto aos demais componentes da massa cerâmica, algumas ponderações são feitas a seguir.

Segundo Lengler, Vicenzi e Bergman (2009) os feldspatos podem ser aplicados em massas cerâmicas em concentrações entre 10 a 50%. Segundo Gomes (1988), em massa cerâmica para porcelana, onde espera-se encontrar o máximo de feldspato (e absorção de água nula), a porcentagem desse elemento varia de 22 a 40%. As faixas são bastante amplas, porque dependerá dos demais componentes da massa. A proporção de quartzo na porcelana geralmente está entre 20 e 32% (GOMES, 1988).

Portanto, o máximo de feldspato aqui estudado (25%) está dentro da faixa indicada, até próximo ao limite inferior; já o intervalo de proporção de quartzo está acima da faixa usual, por isso o comportamento deletério sobre as propriedades cerâmicas com o incremento de quartzo na mistura. Contudo, como foi visto, se mantido em valores controlados este componente propiciou ganho de qualidade, na presença de feldspato, e

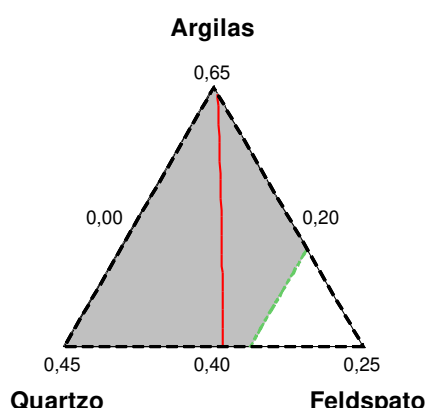


tem atuação positiva sobre a estabilidade dimensional da peça. Como o feldspato foi o componente mais importante para a melhoria da qualidade da cerâmica, deve ser mantido nos valores mais altos aqui avaliados. No entanto, faz-se a ressalva de que quantidades elevadas de feldspato podem conduzir à deformação pirolástica.

Como o lodo não interferiu nas respostas, para avaliar a proporção ideal dos componentes *argilas*, *quartzo* e *feldspato*, seria interessante retirar o lodo da análise. No entanto, esta condição não é parte do experimento mistura-variável de processo realizado – onde o lodo esteve presente em todas as misturas. A solução encontrada e tida como razoável foi fixar o lodo no menor nível estudado para utilização dos modelos de mistura da Tabela 38 na previsão das respostas em função da variação dos três outros componentes.

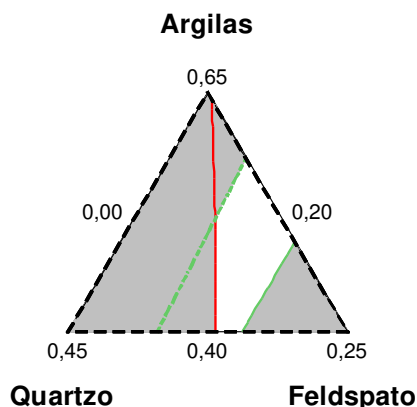
Dessa forma, foi possível gerar as combinações que estão apresentadas nas Figuras 119 e 120 para produção de massa cerâmica artística tipo grês a 1200°C. A “região 1” apresentada na Figura 119 dá lugar a cerâmicas vitrificadas e com maior resistência mecânica, porém mais suscetíveis à deformação pirolástica; enquanto as misturas da Figura 120 (“região 2”) resultam em corpos semi-vitrificados e com maior estabilidade dimensional, porém com menor resistência. A seguir são discutidos os critérios de qualidade adotados para se chegar a estas regiões de misturas para produção de cerâmica de alta temperatura.

**Figura 119** – Composições possíveis (área em branco) para produção de cerâmica vitrificada – 0 a 3% de absorção de água (limitada pela linha verde) e resistência à flexão acima de 30 MPa (limitada pela linha em vermelho)



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 120** – Composições possíveis (área em branco) para produção de cerâmica semi-vitrificada – 3 a 10% de absorção de água (limitada pelas linhas verdes) e resistência à flexão acima de 30 MPa (limitada pela linha em vermelho)



Fonte: elaborado pela autora.

Como a retração linear total ficou dentro do esperado para massa cerâmica de alta temperatura (valores próximos aos da massa padrão, vide Tabela 37), esta variável não constituiu fator limitante. O limite inferior para resistência à flexão, o mesmo para os gráficos das Figura 119 e 120 (representado pela linha vermelha nos gráficos), foram aqueles adotados pela indústria de cerâmica branca de louça de mesa (MORELLI; BALDO, 2002). Esse critério foi adotado por ser o mais próximo da exigência de uso de uma cerâmica artística utilitária de alta temperatura. A temperatura de queima dessas peças (1180°C) também é muito próxima da temperatura de queima estudada (1200°C).

Os intervalos de absorção de água desejáveis foi o que diferiu nos dois gráficos, gerando as duas regiões de misturas. Estes foram adotados de acordo com a norma americana para cerâmica branca – ASTM C242-15 (vide Tabela 19). Os intervalos estão representados nos gráficos das Figuras 121 e 122 pelas linhas verdes. No primeiro caso (Figura 119), o intervalo adotado foi de 0 a 3%, ou seja, intervalo para cerâmica vitrificada. Neste gráfico só aparece o limite superior, já que o limite inferior não foi alcançado. No segundo caso (Figura 120), o intervalo foi de 3 a 10%, característico de cerâmica semi-vitrificada.

Apesar da baixa absorção não ser um requisito de uso, já que geralmente a peça recebe uma camada de esmalte que a impermeabiliza, quanto menor a absorção de água maior será a resistência mecânica da peça. Entretanto, condições que resultam em absorção de água muito baixa podem levar à deformação piropástica, conforme já foi dito.

Dito isso, para evitar deformações durante a queima (piroplástica), que seria um problema estético grave, e para possibilitar queimas em temperaturas maiores sem ocorrência de *overfiring*, a escolha recaiu sobre as composições dentro da “região 2” (Figura 120), as quais apresentam resistência mecânica dentro do considerado admissível neste trabalho (padrão para louça de mesa, conforme mencionado). Finalmente, qualquer massa com composição dentro dessa região pode ser utilizada para produzir massa cerâmica artística com a qualidade técnica desejada.

Na Tabela 40 é apresentada, a título de exemplo, composição para a massa cerâmica com indicação das proporções das matérias-primas cerâmicas, em base seca – ou seja, descontando-se o lodo da mistura (substituto da água e defloculante) – e a proporção indicada de lodo previamente tratado com NaOH. Conforme esperado, essa composição está próxima de composições típicas de massa cerâmica branca utilizada na indústria (NORTON, 1973), conforme pode ser visto na Figura 121.

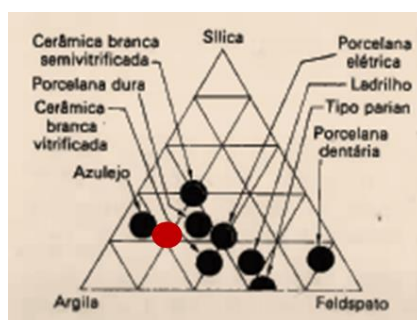
**Tabela 40** – Composição da barbotina de grês com incorporação de lodo de ETA tratado quimicamente indicada para cerâmica artística

| Componente                 |                                    |                             |                               |                          | Propriedades pós-queima a 1200°C <sup>1</sup> |           |           |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|-----------|-----------|
| Caulim <sup>2</sup><br>(%) | Arg. São Simão <sup>2</sup><br>(%) | Quartzo <sup>2</sup><br>(%) | Feldspato <sup>2</sup><br>(%) | Lodo <sup>3</sup><br>(%) | RF<br>(MPa)                                   | AA<br>(%) | RT<br>(%) |
| 30                         | 30                                 | 20                          | 20                            | 40                       | 40                                            | 3         | 10        |

Fonte: elaborada pela autora.

(1) Estimadas utilizando os modelos do experimento (vide Tabela 38). (2) Em peso seco. (3) Adicionado à mistura dos ingredientes secos no lugar da água e defloculante. RF: resistência à flexão. AA: absorção de água. RT: retração linear total.

**Figura 121** – Triaxial da cerâmica branca com localização (em vermelho) da composição indicada para produção de barbotina de grês para cerâmica artística com lodo de ETA tratado quimicamente

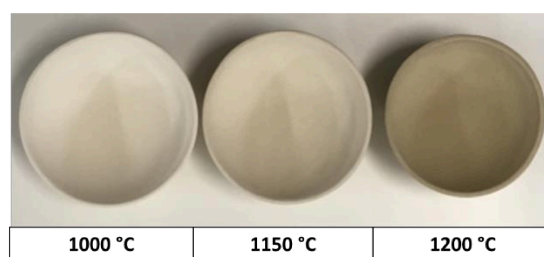


Fonte: adaptado de Norton (1973).

#### 4.4.3.6. Cor de queima e esmaltação

Na Figura 122 apresenta-se a cor de queima da cerâmica com lodo de sulfato de alumínio em função da temperatura de sinterização, com variações do branco, para as menores temperaturas de queima, ao cinzento para a temperatura mais alta (1200°C).

**Figura 122** – Cor de queima da massa com lodo de sulfato de alumínio em função da temperatura de sinterização



Fonte: acervo da autora.

Na Figura 123 são apresentados exemplos de peças esmaltadas. Não houve problemas para esmaltação das peças ou defeitos pós-queima.

**Figura 123** – Peça produzida com lodo de sulfato de alumínio, esmaltada com esmalte produzido com lodo de cloreto férrico e sinterizada a 1200°C



Fonte: acervo da autora.

#### 4.4.4. Conclusões

A partir dos objetivos propostos para este estudo e de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

- (1) O condicionamento químico do lodo de ETA, quando possível, é indicado para utilização deste na produção de barbotina, visto que lodo de ETA interfere na defloculação das suspensões de argilas.
- (2) O lodo tratado quimicamente pode ser usado na produção de barbotina tipo grês para cerâmica artística, sem necessidade de etapa prévia de redução de umidade – o que reduz custos com o tratamento –, como substituto da água e do defloculante químico na proporção de 40% (peso úmido); no entanto, deve-se reduzir a concentração de sólidos da barbotina (abaixo de 60%) para controle da tixotropia. Este controle deve ser feito através do tempo de escoamento em viscosímetro Copo Ford.
- (3) Quanto a proporção dos demais ingredientes, como o lodo não interferiu nas propriedades da cerâmica e pouco contribuiu com sólidos para a massa, a composição pode ser analisada como um triaxial convencional – argilas brancas, feldspato e quartzo. As proporções convencionais também. Neste caso, para produção de massa cerâmica semi-vitrificada para maturação a 1200°C, indica-se a seguinte receita: 29% do caulim, 29% da argila São Simão, 22% do quartzo e 20% do feldspato de potássio.
- (4) Os resultados são peças cerâmicas semi-vitrificadas com coloração do branco ao cinza claro, dependendo da temperatura de sinterização, e com qualidade (resistência) típica de louça de mesa.
- (5) Por fim, completando o processo de produção de cerâmica artística, se desejado (ou necessário) for, a esmaltação da peça pode ser feita, sem nenhuma evidência de problemas.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

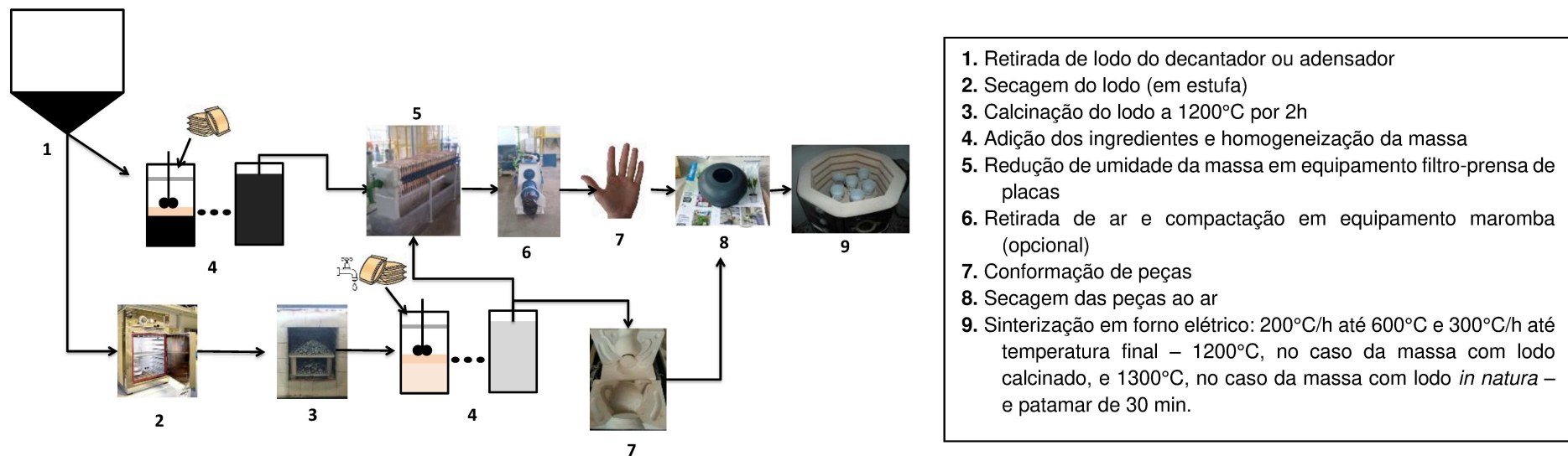
Ao final deste trabalho, têm-se propostas para o manejo dos lodos de ETAs, que estão sintetizadas nas Figuras 124 e 125. Estas soluções se aplicam a lodos de ETAs gerados no tratamento de água com coagulantes a base de alumínio (sulfato de alumínio ou PAC) e com características semelhantes aos estudados aqui, conforme já foi dito ao longo do trabalho e será dito a seguir. Duas das três propostas delineadas contam com etapa de tratamento/beneficiamento.

A opção com tratamento térmico, apresentada na Figura 124, tem como desvantagens a exigência de secagem do lodo e o investimento em equipamentos para o tratamento térmico; porém, o produto final é de pureza e valor agregado mais alto, e se for possível e viável, pode resultar em solução interessante para a ETA, para empresas do setor de materiais cerâmicos de alto desempenho e também para o meio ambiente. Esta solução é indicada para ETAs que tratam água com turbidez baixa e cor elevada, utilizando sulfato de alumínio ou PAC como coagulantes químicos.

Já a opção apresentada na Figura 125, do ponto de vista de custo de implantação e operação, é muito mais simplificada que as soluções da Figura 124. Além disso, as vantagens do uso proposto são inegáveis: (i) dispensa a etapa onerosa de secagem de lodo; (ii) reduz consumo de água e defloculante químico no processo de produção da massa cerâmica; (iii) soluciona o problema de homogeneização do lodo com os demais ingredientes da massa; e (iv) o processo de produção é simples, tanto da massa quanto de peças cerâmicas. Esta proposta pode ter elevado potencial de demanda de resíduos de ETA, dependendo da produção da cerâmica.

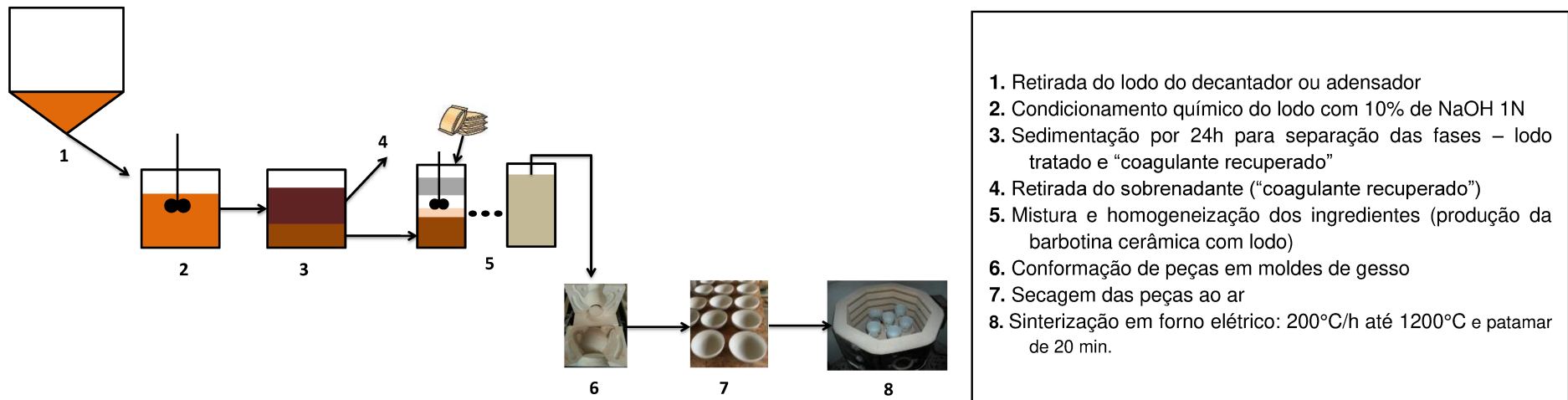
Acredita-se que esta seja a solução que mais se aproxima da realidade de ETAs brasileiras de pequeno porte, que são a grandíssima maioria das ETAs em operação no país – conforme já mencionado na Introdução, quase 80% das ETAs brasileiras atendem população com menos de 50.000 habitantes (IBGE, 2010); e, portanto, uma alternativa que representa potencial de contribuir com a solução do problema atual da destinação de resíduos de ETA. Os destinos deste material podem ser a indústria cerâmica artística ou cooperativas locais de artesãos.

**Figura 124** – Proposta de manejo do lodo da ETA Peniche



Fonte: elaborado pela autora.

**Figura 125** – Proposta de manejo do lodo de sulfato de alumínio ou de lodo de PAC



Fonte: elaborado pela autora.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, G. S.; SKURY, A. L. D. Um recorte sobre a tecnologia de sinterização por plasma pulsado (SPS). **Persp. Online: exatas & eng.**, v.11, n.5, p.48-49, 2015.

ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.2, p. 115-122, 2013.

ACHON, C. L.; CORDEIRO, J. S. Análise crítica de implantação de sistemas naturais de remoção de água livre de lodo de ETA. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, Joinville **Anais...** Joinville: ABES, 2003 (CD ROM).

ALBUQUERQUE, F. R. et al. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. **Cerâmica**, v. 53, p. 300-308, 2007.

ALCOA Alumínio S. A. **Alumina calcinada APC**. Alcoa América Latina, Divisão de produtos químicos e pó de alumínio. 2002.

ALMEIDA, G. C. P. **Caracterização física e classificação dos solos**. Notas de aula, Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Transportes, 2005. Disponível em: <[http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/rosane/downloads/material%20de%20apoio/APOSTILA\\_SOLOS.pdf](http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/rosane/downloads/material%20de%20apoio/APOSTILA_SOLOS.pdf)>. Acesso em: 20 de julho de 2016.

ALVES, T.M. et al. The depositional evolution of diapir- and fault-bounded rift basins: examples from the Lusitanian Basin of West Iberia. **Sedimentary Geology**, v. 162, p. 273-303, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION e WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington, APHA, 2012.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA. **Coagulant recovery: a critical assessment**. Denver: AWWA Research Foundation e American Water Works Association, 1991.

AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS - ASCE; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA. **Technology transfer handbook: management of water treatment plant residual**. New York: ASCE Publications, 1996. 294p.

ANDRADE, P. S. **Avaliação do impacto ambiental da utilização de resíduos de estações de tratamento de água em indústrias de cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

ANDREOLI, C. V. (coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. 282p. (Projeto PROSAB)

ANDREOLI, C. V. (coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2006. (Projeto PROSAB).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM. **Fluxogramas**. 2016. Disponível em: <<https://abceram.org.br/fluxograma/>>. Acesso em janeiro de 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7207 – Terminologia e classificação de pavimentação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1982.

\_\_\_\_\_. **NBR 6459 – Solo - determinação do limite de liquidez. Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

\_\_\_\_\_. **NBR 7180 – Solo – Determinação do limite de plasticidade. Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

\_\_\_\_\_. **NBR 7181 – Solo – Análise granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

\_\_\_\_\_. **NBR 6502 – Rochas e Solos – Terminologia**. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

\_\_\_\_\_. **NBR 13818 – Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios**. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

\_\_\_\_\_. **NBR 10004 – Resíduos sólidos – classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.

\_\_\_\_\_. **NBR 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b.

\_\_\_\_\_. **NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.

\_\_\_\_\_. **NBR 15310 – Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 15097-1 –Aparelhos sanitários de material cerâmico. Parte 1: – Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 12677 – Análise química de produtos refratários por fluorescência de raios X (XRF) — Método do corpo de prova fundido**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 15270-1 – Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C674-13**. Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. ASTM International, 2013, 4p.

\_\_\_\_\_. **ASTM C242-15**. Standard Terminology of Ceramic Whitewares and Related Products. ASTM International, 2015, 11p.

\_\_\_\_\_. **ASTM C738-94**. Standard Teste Method for Lead and Cadmium Extracted from Glazed Ceramic Surfaces. ASTM International, 2016, 3p.

\_\_\_\_\_. **ASTM C373-17**. Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products. ASTM International, 2017, 6p.

AZEVEDO, L. F. S; PAIVA, R. A. E. M. Processamento de cerâmicas porosas à base de alumina visando aplicações em altas temperaturas. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá, MT, Brasil. **Anais...** Cuiabá: CBECIMAT, 2014.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 129-164, 2007.

BARBOSA, A. B. D. A experiência da CAESB em recuperação de água de lavagem de filtros e desidratação de lodo de ETA. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Anais...** Foz do Iguaçu (PR): ABES, 1997. CD-ROM.

BARROS NETO, B.; SPACINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed., Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J.S. Problemática dos metais nos resíduos gerados em estações de tratamento de água. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001.

BARROSO, M. M. **Influência das micro e macropropriedades dos lodos de estações de tratamento de água no desaguamento por leito de drenagem**. 2007. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BASEGIO, T. M. **Imobilização de íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couros em corpos cerâmicos**. 188p. Tese de Doutorado - Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPG3M. Escola de Engenharia, UFRGS, 2004.

BIDONE, F. R. A.; CASTRO, C. M. B.; ABOY, N. Monitoramento de parâmetros físico/químicos de lodos de ETAs durante a sua desidratação em leitos de secagem com diferentes espessuras de leito drenante. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** ABES, 1997.

BIDONE, F.; SILVA, A. P.; MARQUES, D. da M. Lodos produzidos nas Estações de Tratamento de Água (ETA): desidratação em leitos de secagem e co-disposição em aterros sanitários. In: ANDREOLI, C. V. (coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. cap. 9. p. 215-244. (Projeto PROSAB).

BISHOP, M. M. et al. Testing of alumin recovery for solids reduction and reuse. **Journal AWWA**, v. 79, p. 76-83, 1987.

BLOOMFIELD, L. **Science for potters**. 1 ed. Ohio: The American Ceramic Society, 2017.

BOAVENTURA, R. A. R.; DUARTE, A. A. S.; ALMEIDA, M. F. Aluminum recovery from water treatment sludges. In: V International Conference “Water supply and water quality”, 2000, Kraków– Poland. **Anais...** KRAKÓW, 2000.

BUCHNER, W. et al. **Industrial Inorganic Chemistry**. New York: VCH Publishers, 1989.

BRASIL. Presidência da República. Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 9 de jan. 1997.

\_\_\_\_\_. Presidência da República. Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 13 fev. 1998.

\_\_\_\_\_. Presidência da República. Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 de ago. de 2010, seção 1, pg. 3.

\_\_\_\_\_. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011a**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, 2011.

\_\_\_\_\_. Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre saneamento - SNIS. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2011b**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=101>>. Acesso em: 20/06/2013.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Portaria de consolidação nº. 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03/10/2017, nº 190, seção , p. 360.

CABRAL, V. A. L. **Avaliação da incorporação do lodo da ETA UFV na manufatura de tijolos de solo-cimento**. Dissertação, mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 2013.

CAMARGO, C. N. de O. **Avaliação do lodo amarelo de ETA para incorporação em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes-RJ, 2014.

CAMPOS, L. F. A. et al. Planejamento experimental no estudo da maximização do teor de resíduos em blocos e revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 53, p. 373-380, 2007.

CARLOS, E. M. et al. Uso de matérias primas do estado do Rio Grande do Norte para formulação de faiança para aplicação de esmalte. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville, SC, Brasil. **Anais...** Joinville: CBECIMAT, 2012.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.36, n.4, p. 1211-1220, 2012.

CARTAXO, J. M. et al. Síntese de alumina- $\alpha$  utilizando acetato de alumínio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.3, p. 194-197, 2011.

CARVALHO FILHO, A. **Solos e Ambientes do Quadrilátero Ferrífero (MG) e Aptidão Silvicultural dos Tabuleiros Costeiros**. Tese (Ciência do Solo), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2008.

CARVALHO, M.; ROQUE, A. J. Valorização de lamas de ETAs – Perspectivas de aplicação em obras geotécnicas. In: Seminário de Valorização de Resíduos em Obras Geotécnicas, Universidade de Aveiro, Portugal. **Anais...** Aveiro: Universidade de Aveiro, 2009.

CASTRO, R. H. R.; GOUVEA, D. Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  da alumina. **Cerâmica**, v. 49, p. 55-60, 2003.

CENCAL – Centro de Formação Profissional para Indústria Cerâmica. Website: <https://cencal.pt/>. Acesso em: 20/06/2017.

CERÂMICA PORTO FERREIRA LTDA, Corpo Técnico. Análise Crítica das Novas Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos Capítulo Segundo: O Fundamental das Normas

ISO/NBR sobre Placas Cerâmicas para Revestimento (ISO 13006, ISO 10545, NBR 13816 - NBR 13817 - NBR 13818). **Cerâmica Industrial**, v. 5, março/abril, 2000.

CERAMIC ARTS DAILY. **Soda firing techniques, tips and recipes**. Ceramic Publications Company: 2009. Disponível em: < <https://ceramicartsnetwork.org/freebies/free-guides/salt-firing-soda-firing/> >. Acesso em: 20 jul. 2016.

CHEN, Y.S.; BUTLER, J. N.; STUMM, W. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 32, 2, p. 421, 1973.

CHENG, W.; FU, C.; CHEN, P.; YU, R. Dynamics of aluminum leaching from water purification sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217-218, p. 149-155, 2012.

CHINELLATO, A. L.; SOUZA, D. P. F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. **Cerâmica**, v. 50, p. 62-68, 2004.

COLLA JUNIOR, J. **Desenvolvimento de uma massa cerâmica para produção de peças especiais esmaltadas para revestimento através do método de colagem**. Dissertação (Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004.

CONSTANTINO, A. F.; YAMAMURA, V. D. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. In: Simpósio de Pós Graduação em Engenharia urbana, 2009, Maringá. **Anais...** Maringá, PR, 2009.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS – COPASA MG. **Sistema Rio das Velhas**. Apresentação de slides. Disponível em: <<http://ri.copasa.com.br/?s=rio+das+velhas>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2016.

CORDEIRO, J. S. **O problema dos lodos gerados em decantadores de estações de tratamento de águas**. 1993. 342f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

CORDEIRO, J. S. Remoção natural de água de lodos de ETAs utilizando leitos de secagem e lagoas de lodo. In: REALI, M. A. P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. (Projeto PROSAB). cap. 6, p. 125-142.

CORDEIRO, J. S. Processamento de lodos de Estação de Tratamento de Água – ETA. In: ANDREOLI, C. V. (coord). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. (Projeto PROSAB). Seção 2. p. 119-243.

CORDEIRO, J. S. Micropropriedades de lodos gerados em decantadores de Estações de Tratamento de Água. In: XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cancún, México. **Anais...** Cancún: AIDIS, 2002.

CORNWELL, D. A.; MUTTER, R. N.; VANDERMEYDEN, C. **Commercial application and marketing of water plant residuals**. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation, American Water Works Association, 1999. 187p.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: design, models, and the analysis of mixture**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CORREIA, S. L. **Desenvolvimento de metodologia de formulação de massas cerâmicas triaxiais utilizando delineamento de misturas e otimização**. 2003. 140f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M. Uso de técnica de planejamento experimental e programação não-linear para otimização de massas cerâmicas triaxiais. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 271-279, 2004.

COSTA, G. et al. Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 20, n. 2, p. 14-21, 2015.

CUNHA, D. S. S. et al. (orgs.). **Arte na atualidade**. Jundiaí: Paco Editorial, 2015.

DA COSTA, A. J. C. **Análise de viabilidade da utilização de lodo de ETA coagulado com cloreto de polialumínio (PAC) composto com areia como agregado miúdo em concreto para recomposição de calçadas – estudo de caso na ETA do município de Mirassol-SP**. Dissertação (Mestrado Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

DAMIANI, J. C. et al. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 12-16, 2001.

DE JULIO, M.; SANTOS, M. N. O.; OROSKI, F. I. Regeneração por via ácida do coagulante presente no lodo da estação de tratamento de água Pitangui operada pela SANEPAR de Ponta Grossa/PR. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 14-27, 2009.

DEMATTOS, M; COSTA, G. J.; FONSECA, D. A.; BRAGA, J. P. C.; JANZEN, W. Redução do volume de lodo gerado em ETAs – a proposta de recuperação do coagulante pelo processo de acidificação no sistema Rio Manso. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001.

DERJAGUIN, B. V; CHURAEV, N. V.; MULLER, V. M. **Surface Forces**. New York: Plenum Publishing, 1983.

DIAS, L. M. et al. Alternativa de destinação final do lodo de estação de tratamento de água - Fabricação de blocos cerâmicos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 29., 2004, San Juan. **Anais...** San Juan: AIDIS, 2004.

DI BERBNARDO, L. Tratamento de água de abastecimento de cor elevada. **Revista DAE**, n. 133, junho 1983.

DI BERNARDO, L.; CARVALHO, E. H.; SCALIZE, P. S. Disposição de Resíduos líquidos de ETAs em ETEs. In: REALI, M. A. P. (coord.). **Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de ETA**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. cap. 8, p.169 - 202. (Projeto PROSAB).

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: Rima, 2005. 2 v. 783 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos: LDiBe, 2011.

Directiva **1999/31/CE** do Conselho, de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros.

DOMINGUES, D. (org.). **Arte no século XXI: A humanização das tecnologias**. São Paulo: Fundação Editora da UNESP, 1997.

DONAGEMMA, G. K. et al. Dispersão de latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 765-772, 2003.

DORFLES, G. **O devir das artes**. São Paulo: Martins Fontes, 1992.

DUTRA, R.P.S.; PONTES, L.R.A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmica. **Cerâmica**, v. 48, p. 223-230, 2002.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2a ed., Rio de Janeiro-RJ, 1997. 212p.

FADANELLI, L. E. A.; WIECHETECK, G. K. Estudo da utilização de lodo de estação de tratamento de água em solo cimento para pavimentação rodoviária. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.2, n.2, p. 31-37, 2010.

FADANELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

FAVORETTO, C. In: CUNHA, D. S. S.; MELO, D. P.; GOMES, E. D.; CEBULSKI, M. C. (orgs.). **Arte na atualidade**. Jundiaí: Paco Editorial, 2015.

FELISBERTO, R. et al. Imobilização de metais pesados oriundos de lodo galvânico em material vítreo. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal. **Anais...** Natal, RN, 2016.

FERRARI, T. N.; DE JULIO, M.; DE JULIO, T. S. Emprego do sulfato de alumínio e do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade da água que abastece o município de São José dos Campos-SP. **Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal**, v.8, n.4, p. 118-137, 2011.

FERREIRA FILHO, S. S.; ALÉM SOBRINHO, P. Considerações sobre o tratamento de lodos de estações de tratamento de água. **Revista Engenharia Sanitária e ambiental**, v. 3, n. 3 e 4, 1998.

FERREIRA FILHO, S. S.; WAELKENS, B. E. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante o uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 317-326, 2009.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.515-524, 1999.

FERREIRA, J. M. F.; OLHERO, S. M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2243-2249, 2002.

- FERREIRA, L. S. **Caracterização de lamas de ETA's para aplicação na indústria cerâmica**. Dissertação (Mestrado em Minerais e Rochas Industriais), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2010.
- FLORES, S. M. P.; NEVES, R. F. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. **Cerâmica**, v. 43, p.283-284, 1997.
- FONTES, M. P. F. **Mineralogia do Solo**. Notas de Aula, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2006.
- FORTES, R. M. et al. Estudo da estabilização de lodo oriundo da estação de tratamento de água (ETA) de Taiáçupeba para utilização com material em reaterro de valas. 2008 In: CONINFRA – Congresso de Infra-Estrutura de Transportes. **Anais...** ANDIT - Associação Nacional de Infra-estrutura de Transportes. ISSN 1983-3903. São Paulo-SP, Brasil, 25 a 28 de Junho de 2008.
- FRANCO, E. S. **Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água**. 2009. 187f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- FREITAS, A. G.; OLIVEIRA, D. C. **Estudo de alternativas e proposição de soluções para manejo, tratamento e disposição final dos resíduos gerados na ETA UFV**. Projeto Final de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 2005.
- FREITAS, J. G.; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. P. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. *Engenharia sanitária e ambiental*, v. 10, n. 2, p. 137-145, 2005.
- FRIGOLA, M. D. R. i. **Cerâmica Artística**. Coleção artes e ofícios. 1 ed. Lisboa: Editorial Estampa, 2006.
- FUJIWARA, M. Outline of sludge treatment & disposal at water purification plant in Japan. In: 1º Workshop e Simpósio Japão- Singapura, 2011, Singapura. **Anais...** Singapura, 2011. Disponível em: [http://www.jwrc-net.or.jp/aswin/projectsactivities/rd files/jp-sg symposium/2011 09 jp-sg sludge an03.pdf](http://www.jwrc-net.or.jp/aswin/projectsactivities/rd%20files/jp-sg%20symposium/2011%2009%20jp-sg%20sludge%20an03.pdf).
- FULTON, G. P. Recover alum to reduce waste-disposal costs. In: Processing Water treatment Plant Sludge. AWWA, p.103-118, 1974. *Apud* GUIMARÃES, N. C. **Recuperação de coagulante a partir da acidificação de resíduos gerados na estação de tratamento de água de rio manso**. 2005. 124f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- GIARDULLO, C.; GIARDULLO, P.; SANTOS, U. P. dos. O nosso livro de cerâmica. 1 ed. Editora [n. i.], 2005.
- GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. New York: Plenum Press, 1985.
- GERMAN, R. M. Consolidation principles and process moldin. In: ASM Handbook. Powder metal Technologies and applications. Material Park, OH. v. 7, p. 437-452, 1998. *apud* ABREU, G. da S.; SKURY, A. L. D. Um recorte sobre a tecnologia de sinterização por plasma pulsado (SPS). **Persp. Online: exatas & eng.**, v.11, n.5, p.48-49, 2015.
- GOMES, C. F.; Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.



GOMES, C. M.; DOS REIS, J. P.; LUIZ, J. F.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. **Cerâmica**, v. 51, p. 336-342, 2005.

GOMES, C. M. et al. Using linear programming to minimize costs in wet processing of triaxial ceramic bodies. In: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Del Pavimento Cerámico, Castellón, 2006. **Anais...** Castellón: QUALICER, 2006.

GONÇALVES, F. et al. Incremento de lodo de eta em barreiras impermeabilizantes de aterro sanitário. **Revista DAE**, v. 65, p. 5-14, 2017.

GONÇALVES, R. F.; PIOTTO Z. C.; RESENDE, M. B. Influência dos Mecanismos de Coagulação da Água Bruta na Reciclagem de Coagulantes em Lodos de Estações de Tratamento de Água. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABES, 1997.

GONÇALVES, R. F.; BRANDÃO, J. T.; BARRETO, E. M. da S. Viabilidade econômica da regeneração do sulfato de alumínio de lodos de estações de tratamento de águas. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, 1999. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1999. CD-ROM.

GONÇALVES, R. F. et al. Recuperação de coagulantes de lodos de estações de tratamento de águas. In: REALI, M. A. P. (coordenador). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 240p. (Projeto PROSAB).

GONÇALVES, G. E. et al. Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Revista Escola de Minas**, 62(3), 367-372, 2009.

GONÇALVES, F. et al. Incremento de lodo de ETA em barreiras impermeabilizantes de aterro sanitário. **Revista DAE**, janeiro 2017.

GRALIK, G.; CHINELATTO, A. L.; CHINELATTO, A. S. A. Effect of different sources of alumina on the microstructure and mechanical properties of the triaxial porcelain. **Cerâmica**, v. 60, p. 471-481, 2014.

GRANDIN, S. R.; ALEM SOBRINHO, P.; GARCIA Jr., A. D. Desidratação de lodos produzidos em Estações de Tratamento de Água. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal. **Anais...** Natal: ABES, 1993.

GUIMARÃES, N. C. **Recuperação de coagulante a partir da acidificação de resíduos gerados na estação de tratamento de água de rio manso**. 2005. 124f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

HOLMES, M. Calcium conditioning of alum sludges at elevated pH values. MSEnvE Special Research Problem, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 1982. *Apud* AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA. **Coagulant recovery: a critical assessment**. Denver: AWWA Research Foundation e American Water Works Association, 1991.

HOPPEN, C. et al. Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental. **Cerâmica**, v. 51, p. 85-95, 2005a.

HOPPEN, C. et al. Estudo de dosagem para incorporação do lodo de ETA em matriz de concreto, como forma de disposição final. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande-MS. **Anais...** Campo grande-MS: ABES, 2005b.

HOPPEN, C. et al. Uso de lodo de estação de tratamento de água centrifugado em matriz de concreto de cimento portland para reduzir o impacto ambiental. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 79-84, 2006.

HORITA, G.; THOMÁS, O.; YOSHIMURA, H. N. Estudo da recristalização do alumén de amônio para síntese de alumina de elevada pureza. In: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1999, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 1999.

INGUZA, M. P. D. Uso de resíduos do saneamento na fabricação da cerâmica vermelha. In: ANDREOLI, C. (coordenador). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 283-360. (Projeto PROSAB).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Diretoria de Pesquisas. **Coordenação de População e Indicadores Sociais Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro, 2010. 219p. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB\\_2008.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf)>. Acesso em: 03/04/2013.

JUNIOR, V. M. T. et al. Utilização de lodo de ETA no desenvolvimento de novos compostos cerâmicos. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006.

KEELEY, J.; JARVIS, P; JUDD; S. J. Coagulant Recovery from Water Treatment Residuals: A Review of Applicable Technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 2675-2719, 2014.

KEELEY, J. et al. Coagulant recovery and reuse for drink water treatment. **Water Research**, v. 88, p. 502-509, 2016.

KING, P. H.; CHEN, B. H. H.; RANDALL, C. W. Alum recovery from representative water treatment plant sludges. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 68, p. 204-207, 1976.

KING, P.H.; CHEN, B.H.H.; WEEKS JR., R.K. **Recovery and reuse of coagulants from treatment of water and wastewater**. Bulletin 77. Virginia: Virginia Water Resources Research Center, 1975.

KNIESS, C. T.; PROBST, L. F. D. **Preparação de Aluminas e Misturas de Aluminas e Cerinas. Caracterização Através de Espectroscopia Infravermelho e Reações de Desidratação do Etanol**. Relatório, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 57p.

KRAUSS, R. E. **Caminhos da Escultura Moderna**. Tradução de Julio Fisher. 2 ed. São Paulo: Martins Fontes, 2007.

LABRINCHA, J. A.; PEREIRA, D. A.; BOÍÁ, C. Materiais à base de alumina obtidos por sinterização de lamelas de anodização e lacagem de alumínio. **Patente**. PN nº 102 573, Aveiro, 2001.

LARA, P. R.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of Water Treatment Plant Waste for Production of Soil Cement Bricks. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 197-202, 2015.

LEE, W. E.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2583-2586, 2001.

LENGLER, H. C. de M.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 4, p. 14-23, 2009.

LI, J. et al. Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by a simple aqueous sol-gel process. **Ceramics International**, v. 32, p. 587-591, 2006.

LI, C. W. et al. Acidification and alkalization of textile chemical sludge: volume/solid reduction, dewaterability, and Al (III) recovery. **Separation and Purification Technology**, June, 2004.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água**. 3ª ed. Campinas: Editora Átomo, 2010, 494p.

LOPES, L. N. A. et al. Avaliação do desaguamento de lodo de ETA em leito de secagem. In: XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** ABES, 2005.

LUCIANO, S. Y. et al. Tratabilidad de los lodos producidos em la potabilización del água. In: 26º Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitária y Ambiental, Lima Peru, 1998. **Anais...** Lima: AIDIS, 1998. CD-ROM 1.

MACEDO, R. M. P. R. **Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas**. 2007. 117f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MACHADO, R.; LUCENA, C. L.; VIEIRA, E. L. Análise comparativa entre leitos de secagem tradicional e modificado na desidratação de lodos de estações de tratamento de água. In: XXX Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Punta Del Este. **Anais...** Punta Del Este: AIDIS, 2006.

MARGEM, J. I. et al. Cerâmica vermelha incorporada com lodo de ETA. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. **Anais...** CBECIMat, 2006.

MARGEM, J. I. et al. Caracterização das diferentes frações granulométricas de lodo de floculador de ETA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador-BA. **Anais...** Salvador: ABC, 2007.

MASSCHELEIN, W. J.; DEVLEMINCK, R.; GENOT, J. The feasibility of coagulant recycling by alkaline reaction of aluminium hydroxide sludges. **Water Res.**, v. 19, n. 11, p. 1363-1368, 1985.

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil), Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n.4/5, p. 30-31, 1996.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n.1/2, p. 23-26, 1997.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. (Ed.). **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. 107 p. Viçosa: UFV, 2005.

- MENEZES, R. R. et al. Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano. **Cerâmica**, v. 49, p. 120-127, 2003.
- MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, M. C.; FERNANDES, P. M.; SOUTO, R. H.; KIMINAMI, G.A. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, p. 245-252, 2008.
- MIRANDA, C. M. da R. **Argilas para Aplicação na Indústria de Louça Sanitária: design e fabrico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Cerâmica e do Vidro), Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- MITCHELL, J. K. **Fundamental of soil behavior**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1976.
- MONTEIRO, R. R.; SABIONI, A. C. S.; COSTA, G. M. Preparação de mulita a partir do mineral topázio. **Cerâmica**, v. 50, p. 318-323, 2004.
- MORAES, G. G. **Produção e caracterização de espuma cerâmica obtida a partir de lodo de anodização de alumínio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- MORELLI, A. C; BALDO, J.B. Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura. **Cerâmica Industrial**, v. 8, 3, p. 42-46, 2003.
- MORUZZI, R. B.; FERRARI, T. N. Incorporação do lodo gerado na Estação de tratamento de água (ETA II) do município de Rio Claro-SP em argila utilizada para a produção de cerâmica vermelha. In: 4º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, Ponta Grossa, PR. **Anais...** Ponta Grossa: AEAPG, 2008.
- MOTTA, A. C. V. et al. **Disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Curitiba: UFPR, 2005. 43 p. (Parecer técnico).
- MOTTA, J. F. M; TANNO, L. C.; CABRAL JR., M. Argilas plásticas para cerâmica branca no estado de São Paulo - potencialidade geológica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 23, 2, p. 158-173, 1993.
- MOTTA, J. F. M. et al. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. **Cerâmica Industrial**, v. 7, 1, p. 33-40, 2002.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1995.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. Coagulant recovery from water treatment plant sludge and reuse in post-treatment of UASB reactor effluent treating municipal wastewater. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, p. 10407-10418, 2014.
- NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 272-281, 2015.

NETO, J. B. R. et al. Comparative Study of Deflocculation Mechanisms in Colloidal Clay Suspensions. **Anais...** Qualicer, Castellón (Spain), 2002.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradução: Souza, Jefferson Vieira. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1973.

NORTON, F. H. **Cerámica Fina - Tecnología y Aplicaciones**. 3ª ed. Barcelona: Ediciones Omega S. A., 1988.

OLIVEIRA, A. C. M. A. Arte e tecnologia, uma nova relação? In: CUNHA, D. S. S.; MELO, D. P.; GOMES, E. D.; CEBULSKI, M. C. (orgs.). **Arte na atualidade**. Jundiaí: Paco Editorial, 2015.

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

ORTEGA, F. S. et al. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 49, p. 1-5, 2003.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

PAIXÃO, L. C. C. et al. Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa. **Cerâmica**, p 63-76, 2008.

PASA, G. S. **Método de otimização experimental de formulações**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

PEDROZA, E. C. L.; MOREIRA, E. A.; CAVALCANTI, P. F. F.; ALÉM SOBRINHO, P.; ANDREOLI, C. V.; VAN HAANDEL, A. Aplicação de leitos para secagem de lodo gerado em estações de tratamento de esgotos. In: ANDREOLI, C. V. (coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. 282p. (Projeto PROSAB). cap. 5.

PENICHE. In: Wikipédia: a enciclopédia livre. Disponível em: < [https://en.wikipedia.org/wiki/Peniche,\\_Portugal](https://en.wikipedia.org/wiki/Peniche,_Portugal) > Acesso em: 10 março de 2018.

PEREIRA, M.D. **Otimização das condições de processamento para incorporação de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos estruturais**. Tese. Universidade do Minho. Guimarães, Portugal, 2002.

PEREIRA, S. L. M. **Características físicas, químicas e microbiológicas do lodo das lagoas da ETA Gramame**. Dissertação. Universidade da Paraíba. João Pessoa, Paraíba, 2011.

PEREIRA, E. G. **Aproveitamento do resíduo da estação de tratamento de água de Cubatão para fabricação de elementos construtivos estruturais**. 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PERNICK, J. Aluminum anodizing. Corrosion. In: **Metals Handbook**. 9 ed. ASM International, v.13, 1987.

PERNITSKY, D.J.; EDZWALD, J.K. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. **Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA**, 55.2, IWA Publishing, 2006.

PIGEON, P.E. **Recovery and reuse of iron in water treatment plant sludges**. Tese doutorado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Colorado, Boulder, Colo. 1976.

PORRAS, A. C.; ISAAC, R. L.; MORITA, D. M. Incorporação do lodo das estações de tratamento de água e agregado reciclado de resíduo da construção civil em elementos de alvenaria – tijolos estabilizados com cimento. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v.18, n 2, p. 5-28, 2008.

PORTELLA, K. F. et al. Caracterização físico-química do lodo centrifugado da estação de tratamento de água Passaúna – Curitiba/PR. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, Joinvile. **Anais...** Joinvile: ABES, 2003.

PORTUGAL. **Case study: Um Exemplo na Valorização de Resíduos**, Águas do Douro e Paiva. 2008

POZZOBON, J. C. ; LUCAS, J. F. R. ; MORA, N. D. Avaliação de Métodos de Tratamento do Lodo de ETA para a Utilização em Cerâmica Artística. In: IV Congresso da Academia Trinacional de Ciências, 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: C3N, 2009a.

POZZOBON, J. C. ; MORA, N. D. ; LUCAS, J. F. R. . Estudo preliminar para a utilização de lodo de ETA para a produção de cerâmica artística. In: Encontro Anual de Iniciação Científica, 2009, Londrina. **Anais...** Londrina: EAIC, 2009b.

POZZOBON, J. C. et al. Avaliação microbiológica de lodo de ETA seco em diferentes leitos de secagem artesanais. In: VII Encontro Nacional de Difusão Tecnológica, Medianeira. **Anais...** Medianeira: Enditec, 2010.

POZZOBON, J. C. ; LUCAS, J. F. R. ; MORA, N. D. . Aplicação de lodo de estação de tratamento de água para a produção de cerâmica artística. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABC, 2010a.

POZZOBON, J. C.; LUCAS, J. F. R.; MORA, N. D. Comparação de peças artísticas contendo lodo de estação de tratamento de água e diferentes argilas. In: III Simpósio regional de Gestão de Recursos Naturais e Educação Ambiental e VI Semana Acadêmica do Meio Ambiente, Toledo. **Anais...** Toledo: UNIOESTE, 2010b.

POZZOBON, J. C.; LUCAS, J. F. R.; MORA, N. D. Desempenho de leitos de secagem artesanais na remoção de microrganismos em lodo de ETA. In: XIX Encontro Anual de Iniciação Científica, Guarapuava, 2010. **Anais...** Guarapuava: UNICENTRO, 2010c.

POZZOBON, J. C.; LUCAS, J. F. R.; MORA, N. D. Da pesquisa à extensão: aproveitamento de lodo de ETA em cerâmica artística na região trinacional. In: I Seminário Nacional de Meio Ambiente e Extensão Universitária - SENAMA, Marechal Cândido Rondon, Paraná, 2010. **Anais...** Marechal Cândido Rondon: FORPROEX, 2010d.

POZZOBON, J. C. ; LUCAS, J. F. R. ; MORA, N. D. . Uso do Lodo de ETA na Fabricação de Cerâmica Artística. In: Charles Carneiro; Cleverson V. Andreoli. (Org.). **Lodo de estações de tratamento de água: gestão e perspectivas tecnológicas**. 1ed.Curitiba: Thinks Criative, 2013, p. 501-538.

PRAKASH, P., HOSKINS, D., SENGUPTA, A.K. Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process. **Journal of Membrane Science**, p. 1-14, 2004.

- PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 2, 1997.
- RAJENDRAN, M.; BHATTACHARYA, A.K. Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors. **Materials Letters**, v.39, p. 188-195, 1999.
- REALI, M. A. P. (coordenador). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 240p. (Projeto PROSAB).
- REED, J. **Principles of ceramics processing**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1995. 657p.
- REIS, A. Influência da adição de lodo, de uma estação de tratamento de água (ETA), nas propriedades mecânicas em cerâmica vermelha. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá, MT, Brasil. Anais... Cuiabá: CBECIMAT, 2014.
- RIBEIRO, M.J. et al. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. **Ceramics International**, v. 28 p. 319-326, 2002.
- RIBEIRO, M. J. et al. Production of Al-rich sludge-containing ceramic bodies by different shaping techniques. **Journal of Materials Processing Technology**, v.148, p. 139-146, 2004.
- RIBEIRO, M. J. et al. High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 703-710, 2005.
- RIBEIRO, M.J.; LABRINCHA, J.A. Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge. **Ceramics International**, v. 38, p. 593-597, 2008.
- RIBEIRO JUNIOR, J.I. **Métodos estatísticos aplicados à melhoria da qualidade**. Viçosa-MG: Editora UFV, 2012.
- RIBEIRO, M.J.P.M; ABRANTES, J.C.C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6 (2), p. 7-11, 2001.
- RICHTER, C. A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de águas**. São Paulo:Editora Blücher, 2001. 102p.
- RODRIGUES, L.P.; HOLANDA, J.N.F. Influência da incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades tecnológicas de tijolos solo-cimento. **Cerâmica**, v. 59, p. 551-556, 2013.
- ROGERS, P. **Salt Glazing**. Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 2002.
- ROMANO, R.C.O.; PANDOLFELLI, V.C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v.52, p. 213-219, 2006.
- SALEM, R.E.P.; CHINELATTO, A.S.A.; CHINELATTO, A.L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, p. 108-116, 2014.
- SALES, A.; CORDEIRO, J. S. Imobilização da fase sólida de lodos de Estações de Tratamento de Água (ETAs). In: ANDREOLI, C.V. (coord). **Resíduos sólidos do**

**saneamento: processamento, reciclagem e disposição final.** Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001. cap. 10. p. 245-257 (Projeto PROSAB).

SALES, A.; CORDEIRO, J. S.; SOUZA, F. R. Estudo da resistência à compressão e da absorção de água em concretos produzidos com a adição conjunta de resíduos de construção e demolição e lodos de Estações de Tratamento de Água. **Revista Ambiente Construído**, v. 4, n. 2, 2004.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 217-222, 2002.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas, aplicadas às argilas brasileiras**. vol. 1 e (Fundamento) e vol. 2 (Aplicações). São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SARTORI, H. J. F.; NUNES, M. S. Caracterização geotécnica de lodos provenientes de Estações de Tratamento de Água e de Esgotos Sanitários. In: 19<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABES, 1997.

SENGUPTA, A. K.; SHI, B. Selective alum recovery from clarifier sludge. **Journal of American Water Works Association**, v.64, n.10, p. 96-103, 1992.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO AS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS –SEBRAE. **Produtos em cerâmica para decoração e utilitários**. Estudos de Mercado SEBRAE/ESPM 2008. Série Mercado. Disponível em: <[http://201.2.114.147/bds/bds.nsf/C8C1BB8115BD1DEB832574DC00464865/\\$File/NT00039072.pdf](http://201.2.114.147/bds/bds.nsf/C8C1BB8115BD1DEB832574DC00464865/$File/NT00039072.pdf)>. Acesso em: 27/06/2013.

SELHORST FILHO, O. et al. Otimização de parâmetros de clarificação de água do sistema de tratamento de Ponta Grossa (PR). **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 3, n. 2, 2011.

SENAI-SP. Educação Profissional Técnica. **Técnicas de formulação – Massa cerâmica; Determinação do consumo de defloculante**. Apostilas do curso técnico em cerâmica. São Paulo: Escola SENAI Mario Amato – Núcleo de Tecnologia em Cerâmica, 2004.

SENGUPTA, A. K.; SHI, B. Selective alum recovery from clarifier sludge. **Journal of American Water Works Association**, v.64, n.10, p. 96-103, 1992.

SENS, M. L; CARDOSO, M; MELHO FILHO, L. C. Avaliação do Desempeno de Diferentes Tipos de Coagulantes Empregados no Tratamento de Água para Abastecimento Público em Relação ao Volume de Lodo Gerado na Sedimentação. In: 23<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville. **Anais eletrônicos....** Joinville: ABES, 2003.

SHINZATO, E.; CARVALHO FILHO, A. Pedologia. In: **Projeto APA Sul RMBH: estudos do meio físico**. Belo Horizonte: CPRM/EMBRAPA/SEMAD, 2005. Partes A-B. (Série programa informações básicas para gestão territorial – GATE, 5).

SILVA, H. C. **Delineamento de misturas aplicado a formulações cerâmicas multicomponentes**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SILVA, H. C. et al. Otimização de Fórmulas de Massas Cerâmicas de Faiança. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, 2009.



SILVA JR., A.P.; ISAAC, R.L. Adensamento por gravidade de lodo de ETA gerado em decantador convencional e decantador laminar. In: XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cancún, México. **Anais... AIDIS**, 2002.

SILVA, M. R. **Incorporação de lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) em tijolo de solo-cimento como forma de minimização de impactos ambientais**. 2009. 84f.

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental) - Faculdade de Aracruz, Aracruz, 2009.

SILVA, M. V. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estações de tratamento de água**. 2011. Dissertação (Mestrado), Ipen- USP, São Paulo, 2011.

SILVA, N. S.; SILVA, H. C. **Modelagem experimental por delineamento de misturas aplicada no desenvolvimento de massa de porcelanato esmaltado**. Artigo T-cota Engenharia e Minerais Industriais Ltda. [s. d.]. 10f. Disponível em: <<http://www.t-cota.com.br/admin/arquivos/artigos/76.pdf>>. Acesso em: 28/07/2013.

SILVA, S. P. Caulim. In: BRASIL, DNPM. **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Brasília, 2001.

SILVA, G.D. de A. et al. Adição de resíduo industrial no desenvolvimento de massas cerâmicas para o artesanato do Cabo de Santo Agostinho-Pernambuco. In: 21º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design, 2014, Gramado-RS. **Anais... Gramado: P&D Design**, 2014.

SILVA, E.M. da; MORITA, D. M.; LIMA, A.C.M.; TEIXEIRA, L. G. Manufacturing ceramic bricks with polyaluminum chloride (PAC) sludge from a water treatment plant. **Water Sci. Technol.**, v. 71, n. 11, p. 1638-1645, 2015.

SMOLLEN, M.; KAFAAR, A. Electroosmotically enhanced sludge dewatering: Pilot-Plant Study. **Water Science Technology**, v. 30, n.8, 1994.

SOARES, J. M. D.; PINHEIRO, R. J. B.; TAVARES, I. S. **Notas de Aula Mecânica do Solo**. Departamento de Transporte - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

SOUZA, F. R. **Estudo da Eco-eficiência de argamassas e concretos reciclados com resíduos de Estações de Tratamento de água e de construções e demolições**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006.

SOUZA, F. R. **Compósito de lodo de estação de tratamento de água e serragem de madeira para uso como agregado graúdo em concreto**. 2010. 209f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SOUZA, M. Y. M.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Cerâmica Porosa - Incorporação de Chamote em Massas Contendo Ball Clay, Alumina e Talco. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, p. 183-191, 2017.

SNOEYINK, V. L., JENKINS, D. **Water Chemistry**. Edition, illustrated. University of Michigan: Wiley, 1980.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1982.

STORION, A. G. et al. Estudo e caracterização de corpos cerâmicos porosos obtidos via gelatinização. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN, Brasil. **Anais... Natal: CBECiMat**, 2016.

- TARTARI, R. **Incorporação de lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, como aditivo em massas para cerâmica vermelha**. 2008. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2008.
- TEIXEIRA, S. R. et al. Caracterização de Resíduo de Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE) e o Estudo da Viabilidade de seu Uso pela Indústria Cerâmica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28., 2002, Cancún, México. **Anais...** Cancún: AIDIS, 2002.
- TEIXEIRA, S.R. et al. The effect of incorporation of a Brazilian WTPs sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 561–565, 2011.
- UENO, O. K.; LEITE, V. M. B. Avaliação da influencia do lodo, proveniente de Estações de Tratamento de Água, nas propriedades dos materiais de cerâmica vermelha. **Revista Eletrônica de Educação e Tecnologia do SENAI-SP**, v. 1, n. 1, 2007.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA – UFV. Departamento de Engenharia Agrícola. Estação Climatológica Principal de Viçosa. **Boletim meteorológico 2018**. Viçosa, 2018.
- US EPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 3000 Series Methods. **METHOD 3050B** - Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. 2ª revisão, dezembro de 1996. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>.
- US EPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 3000 Series Methods. **METHOD 3015A** - Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. 1ª revisão, fevereiro de 2007. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>>.
- US EPA – UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Drinking Water Treatment Plant Residuals Management. Technical Report. **Summary of Residuals Generation, Treatment, and Disposal at Large Community Water Systems**. Setembro, 2011.
- VAHIDI, I.; ISSAC, P.C.G. Recovery of Waterworks sludge. **Journal Institute of Water Engineers**, v. 14, p.454, 1960.
- VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; FILHO, J. D. Formulação de massa de revestimento cerâmico com argilas plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 43-49, 2001.
- VIEIRA, S.C.; RAMOS, A.S.; VIEIRA, M.T. Mullitization kinetics from sílica- and alumina-rich wastes. **Ceramics International**, v. 33, p. 50-66, 2007.
- VIEIRA, C.M.F.; SOARES, J.B.; MONTEIRO, S.N. Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulinítica e nefelina sienito. **Cerâmica**, v. 54, p. 184-192, 2008.
- VITORINO, J.P.D.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização e incorporação de resíduos provenientes de Estação de Tratamento de Água em cerâmica argilosa. **Cerâmica**, v. 55, p. 385-392, 2009.
- XU, G.R. et al. Recycle of alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p.663-669, 2009.

ZAMBONI, S. **A pesquisa em Arte : um paralelo entre arte e ciência**. 4 ed. Campinas, SP : Autores Associados, 2012.

ZANOTO, E.D.; MIGLIORE JR, A.R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, p. 7-16, 1991.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos – parte I e II. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 1, p. 15-22, 2005.

ZAUBERAS, R. T. et al. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, 50, p. 33-37, 2004.

YEŞILAY, S.; ÇAKI, M.; ERGUN, H. Usage of marble wastes in traditional artistic stoneware clay body. **Ceramics International**, v. 43, p. 8912-8921, 2017.

WANG, L.K.; YANG, J.Y. Total waste recycle system for water purification plant using alum as primary coagulant. **Res. Recovery and Cons.**, v. 1, p. 67-84, 1975.

WANG, K. et al. The characteristics study on sintering of municipal solid waste incinerator ashes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 59, p. 201–210, 1998.

WATER SUPPLIES DEPARTMENT (WSD), Hong Kong Government. **Treatment and Disposal of Waterworks Sludge from Existing Water Treatment Works**. Environmental Impact Assessment (EIA). Outubro de 1995.

WEBER, P; TORRES, T.L. Estudo para caracterização quantitativa e qualitativa lodo de estação de tratamento de água. **In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Belo Horizonte, 2007.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminum**. ALCOA, Laboratories, Pennsylvania, USA, 1987.

WOLFF, E. et al. Caracterização do lodo gerado na estação de tratamento de água da CENIBRA. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005.

## APÊNDICE A – Resultados das análises de metais em amostras dos lodos e dos sobrenadantes dos ensaios de condicionamento químico em bancada

### A.1. Lodos

#### A.1.1. Leitura por espectrofotometria de absorção atômica

| Id                                                         | Repe-<br>tição | Al (LD = 0,092 mg/L)       |      |                            |                                 |                              | Fe (LD = 0,6 mg/L)         |      |                            |                                |                              |
|------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------|------|----------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
|                                                            |                | Conc.<br>leitura<br>(mg/L) | Dil. | Conc.<br>extrato<br>(mg/L) | Conc.<br>média<br>(mg/L)        | Conc.<br>lodo<br>seco<br>(%) | Conc.<br>Leitura<br>(mg/L) | Dil. | Conc.<br>Extrato<br>(mg/L) | Conc.<br>média<br>(mg/L)       | Conc.<br>lodo<br>seco (%)    |
| Lodo de<br>PAC                                             | 1              | 77,59                      | 11   | 853,52                     | <b>974,00</b><br><b>±108,09</b> | <b>9,74</b><br><b>±1,08</b>  | 8,74                       | 101  | 883,04                     | <b>835,4</b><br><b>±219,3</b>  | <b>8,35</b><br><b>±2,19</b>  |
|                                                            |                | 80,43                      | 11   | 884,76                     |                                 |                              | 9,59                       | 101  | 967,38                     |                                |                              |
|                                                            |                | 89,43                      | 11   | 983,74                     |                                 |                              | 10,90                      | 101  | 1100,60                    |                                |                              |
|                                                            | 2              | 101,78                     | 11   | 1119,61                    |                                 |                              | 6,48                       | 101  | 654,98                     |                                |                              |
|                                                            |                | 93,49                      | 11   | 1028,35                    |                                 |                              | 5,66                       | 101  | 571,26                     |                                |                              |
| Lodo de<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1              | 75,79                      | 11   | 833,66                     | <b>983,10</b><br><b>±87,02</b>  | <b>9,83</b><br><b>±0,87</b>  | 9,08                       | 101  | 917,28                     | <b>917,3</b><br><b>±319,3</b>  | <b>9,17</b><br><b>±3,19</b>  |
|                                                            |                | 91,63                      | 11   | 1007,90                    |                                 |                              | 13,63                      | 101  | 1376,33                    |                                |                              |
|                                                            |                | 88,944                     | 11   | 978,38                     |                                 |                              | 10,03                      | 101  | 1013,13                    |                                |                              |
|                                                            | 2              | 97,73                      | 11   | 1075,05                    |                                 |                              | 6,14                       | 101  | 620,14                     |                                |                              |
|                                                            |                | 95,94                      | 11   | 1055,35                    |                                 |                              | 6,08                       | 101  | 614,58                     |                                |                              |
|                                                            |                | 86,21                      | 11   | 948,28                     |                                 |                              | 5,39                       | 101  | 544,49                     |                                |                              |
| Lodo de<br>FeCl <sub>3</sub>                               | 1              | 29,77                      | 11   | 327,52                     | <b>308,05</b><br><b>±64,38</b>  | <b>3,08</b><br><b>±6,44</b>  | 29,77                      | 101  | 3007,27                    | <b>2971,4</b><br><b>±362,2</b> | <b>29,71</b><br><b>±3,62</b> |
|                                                            |                | 30,87                      | 11   | 339,55                     |                                 |                              | 30,87                      | 101  | 3117,67                    |                                |                              |
|                                                            |                | 34,43                      | 11   | 378,71                     |                                 |                              | 34,43                      | 101  | 3477,23                    |                                |                              |
|                                                            | 2              | 21,23                      | 11   | 233,54                     |                                 |                              | 25,33                      | 101  | 2558,73                    |                                |                              |
|                                                            |                | 20,22                      | 11   | 222,44                     |                                 |                              | 26,69                      | 101  | 2696,09                    |                                |                              |
|                                                            |                | 31,50                      | 11   | 346,54                     |                                 |                              | 40,35                      | 101  | 4075,25                    |                                |                              |
| Montana II <sup>(1)</sup>                                  | 1              | 19,11                      | 11   | 210,24                     | <b>208,14</b><br><b>±21,42</b>  | <b>2,08</b><br><b>±0,21</b>  | 19,14                      | 11   | 210,59                     | <b>205,85</b><br><b>±15,86</b> | <b>2,06</b><br><b>±0,16</b>  |
|                                                            |                | 16,89                      | 11   | 185,75                     |                                 |                              | 17,10                      | 11   | 188,15                     |                                |                              |
|                                                            |                | 20,77                      | 11   | 228,43                     |                                 |                              | 19,89                      | 11   | 218,79                     |                                |                              |

Extração pelo método EPA 3050B.

(1) Amostra certificada NIST 2711a utilizada como referência.

*A.1.2. Leitura por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente – ICP-AES*

| <b>Id</b>                   | <b>Al</b> | <b>As</b> | <b>As</b> | <b>Cd</b> | <b>Cd</b> | <b>Cr</b> | <b>Cr</b> | <b>Cu</b> | <b>Cu</b> | <b>Fe</b> | <b>Mn</b> | <b>Mn</b> | <b>Ni</b> | <b>Ni</b> | <b>Pb</b> | <b>Pb</b> | <b>V</b> | <b>V</b> | <b>Zn</b> | <b>Zn</b> |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
|                             | 308,2     | 188,9     | 193,69    | 214,44    | 228,80    | 205,5     | 267,71    | 324,75    | 327,3     | 238,20    | 257,610   | 259,372   | 221,64    | 231,60    | 217,00    | 220,35    | 290,88   | 310,23   | 202,548   | 213,857   |
| <b>Lodo de PAC</b>          | 728,89    | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,36      | 0,38      | 0,18      | 0,27      | 497,59    | 35,14     | 35,79     | <LD       | 0,13      | <LD       | <LD       | 0,80     | 0,75     | 0,75      | 0,80      |
|                             | 799,15    | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,43      | 0,46      | 0,24      | 0,34      | 564,91    | 41,93     | 42,76     | <LD       | 0,16      | <LD       | <LD       | 0,94     | 0,88     | 0,88      | 0,94      |
|                             | 796,19    | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,42      | 0,44      | 0,22      | 0,33      | 558,15    | 40,75     | 41,57     | <LD       | 0,15      | <LD       | <LD       | 0,93     | 0,87     | 0,81      | 0,88      |
| <b>Lodo sulfato</b>         | 764,64    | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,63      | 0,64      | 0,29      | 0,39      | 519,03    | 8,17      | 9,05      | <LD       | 0,15      | <LD       | <LD       | 1,07     | 1,01     | 1,01      | 1,06      |
|                             | 821,56    | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,69      | 0,72      | 0,40      | 0,50      | 562,33    | 9,34      | 10,27     | <LD       | 0,17      | <LD       | <LD       | 1,18     | 1,11     | 1,03      | 1,09      |
|                             | 836,00    | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,69      | 0,71      | 0,36      | 0,46      | 563,00    | 9,33      | 10,25     | <LD       | 0,17      | <LD       | <LD       | 1,18     | 1,11     | 0,95      | 1,08      |
| <b>Lodo cloreto férrico</b> | 172,71    | 0,20      | 0,20      | 0,04      | <LD       | 1,35      | 1,35      | 0,09      | 0,43      | 1075,7    | 51,09     | 54,16     | 0,36      | 0,42      | <LD       | 0,17      | 0,52     | 0,38     | 6,64      | 7,08      |
|                             | 146,93    | 0,19      | 0,16      | <LD       | <LD       | 1,13      | 1,23      | 0,05      | 0,34      | 1019,7    | 44,11     | 46,63     | 0,31      | 0,36      | <LD       | 0,17      | 0,44     | 0,32     | 5,99      | 6,32      |
|                             | 144,75    | 0,16      | 0,17      | <LD       | <LD       | 1,13      | 1,22      | 0,06      | 0,35      | 1019,7    | 44,13     | 46,68     | 0,30      | 0,36      | <LD       | 0,17      | 0,44     | 0,33     | 6,04      | 6,39      |
| <b>Branco</b>               | 0,73      | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 1,21      | <LD       | 0,07      | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD      | <LD      | 0,06      | 0,10      |
|                             | 1,05      | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | 0,58      | <LD       | 0,06      | <LD       | <LD       | <LD       | <LD       | <LD      | <LD      | 0,06      | 0,10      |

Extração pelo método EPA 3050B

## A.2. Sobrenadante dos ensaios de condicionamento químico em bancada

○ Sobrenadante dos ensaios com lodo de sulfato de alumínio

| Id       | LD (mg/L) | 0,0434 | 0,027          |
|----------|-----------|--------|----------------|
|          | Réplica   | Fe     | Al             |
|          |           | mg/L   | mg/L           |
| pH 0,91  | 1         | 136,94 | <b>208,57</b>  |
|          | 2         | 147,01 | <b>220,68</b>  |
| pH 1,35  | 1         | 135,40 | <b>251,73</b>  |
|          | 2         | 142,91 | <b>263,67</b>  |
| pH 1,68  | 1         | 147,81 | <b>353,61</b>  |
|          | 2         | 147,81 | <b>340,65</b>  |
| pH 1,96  | 1         | 123,55 | <b>281,16</b>  |
|          | 2         | 123,55 | <b>259,70</b>  |
| pH 2,77  | 1         | 137,89 | <b>205,61</b>  |
|          | 2         | 137,88 | <b>206,73</b>  |
| pH 10,59 | 1         | 11,15  | <b>22,72</b>   |
|          | 2         | 9,10   | <b>23,93</b>   |
| pH 10,95 | 1         | 10,60  | <b>11,62</b>   |
|          | 2         | 5,50   | <b>10,03</b>   |
| pH 11,63 | 1         | 29,35  | <b>111,58</b>  |
|          | 2         | 22,85  | <b>107,43</b>  |
| pH 12,39 | 1         | 19,70  | <b>192,73</b>  |
|          | 2         | 10,95  | <b>157,13</b>  |
| pH 12,48 | 1         | 12,70  | <b>222,88</b>  |
|          | 2         | 16,95  | <b>253,83</b>  |
| pH 12,88 | 1         | 13,15  | <b>259,48</b>  |
|          | 2         | 14,20  | <b>269,68</b>  |
| Branco   | 1         | < LD   | <b>&lt; LD</b> |
|          | 2         | <LD    | <b>&lt;LD</b>  |
|          | 3         | <LD    | <b>&lt;LD</b>  |

Extração pelo método EPA 3015; LD: limite de detecção

○ Sobrenadante dos ensaios com lodo de PAC

| Id       | LD (mg/L) | 0,008 | 0,092         |
|----------|-----------|-------|---------------|
|          | Réplica   | Fe    | Al            |
|          |           | mg/L  | mg/L          |
| pH 1,03  | 1         | 84,03 | <b>114,27</b> |
|          | 2         | 38,18 | <b>108,00</b> |
| pH 1,06  | 1         | 38,33 | <b>75,74</b>  |
|          | 2         | 27,31 | <b>72,91</b>  |
| pH 1,32  | 1         | 52,33 | <b>101,30</b> |
|          | 2         | 36,70 | <b>92,10</b>  |
| pH 1,71  | 1         | 37,00 | <b>91,25</b>  |
|          | 2         | 31,16 | <b>90,54</b>  |
| pH 1,91  | 1         | 37,62 | <b>65,43</b>  |
|          | 2         | 25,34 | <b>61,19</b>  |
| pH 2,69  | 1         | 23,72 | <b>64,64</b>  |
|          | 2         | 26,32 | <b>64,84</b>  |
| pH 3,9   | 1         | 17,77 | <b>25,12</b>  |
|          | 2         | 17,33 | <b>23,35</b>  |
| pH 10,25 | 1         | 18,61 | <b>31,44</b>  |
|          | 2         | 1,55  | <b>7,54</b>   |
| pH 10,49 | 1         | 1,39  | <b>1,93</b>   |
|          | 2         | 1,47  | <b>26,61</b>  |
| pH 12,61 | 1         | 2,14  | <b>53,98</b>  |
|          | 2         | 2,22  | <b>52,23</b>  |
| pH 12,69 | 1         | 0,85  | <b>77,80</b>  |
|          | 2         | 1,18  | <b>74,68</b>  |
| pH 13,07 | 1         | 1,21  | <b>72,99</b>  |
|          | 2         | 5,19  | <b>84,07</b>  |
| Branco   | 1         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 2         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 3         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 4         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 5         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 6         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 7         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |
|          | 8         | <LD   | <b>&lt;LD</b> |

Extração pelo método EPA 3015; LD: limite de detecção

○ *Sobrenadante dos ensaios com lodo de cloreto férrico*

| Id       | LD (mg/L) |  | 0,0434         | 0,0027 |
|----------|-----------|--|----------------|--------|
|          | Réplica   |  | Fe             | Al     |
|          |           |  | mg/L           | mg/L   |
| pH 0,86  | 1         |  | <b>1065,24</b> | 9,40   |
|          | 2         |  | <b>1086,58</b> | 9,45   |
| pH 1,00  | 1         |  | <b>878,57</b>  | 5,36   |
|          | 2         |  | <b>853,32</b>  | 5,50   |
| pH 1,18  | 1         |  | <b>1038,13</b> | 5,15   |
|          | 2         |  | <b>988,46</b>  | 5,10   |
| pH 1,55  | 1         |  | <b>997,81</b>  | 5,50   |
|          | 2         |  | <b>968,17</b>  | 5,45   |
| pH 8,15  | 1         |  | <b>2,13</b>    | <LD    |
|          | 2         |  | <b>0,68</b>    | <LD    |
| pH 10,56 | 1         |  | <LD            | <LD    |
|          | 2         |  | <LD            | <LD    |
| pH 10,95 | 1         |  | <b>0,55</b>    | <LD    |
|          | 2         |  | <LD            | <LD    |
| pH 11,31 | 1         |  | <LD            | <LD    |
|          | 2         |  | <b>0,57</b>    | <LD    |
| pH 11,89 | 1         |  | <LD            | <LD    |
|          | 2         |  | <b>1,42</b>    | <LD    |
| pH 12,83 | 1         |  | <b>0,62</b>    | <LD    |
|          | 2         |  | -              | <LD    |
| pH 13,06 | 1         |  | <b>0,50</b>    | <L,D   |
|          | 2         |  | <b>0,76</b>    | <LD    |
| Branco   | 1         |  | <LD            | <LD    |
|          | 2         |  | <LD            | <LD    |
|          | 3         |  | <b>0,08</b>    | <LD    |
|          | 4         |  | <b>0,08</b>    | <LD    |
|          | 5         |  | <b>0,08</b>    | -      |
|          | 6         |  | <LD            | -      |
|          | 7         |  | <LD            | -      |
|          | 8         |  | <LD            | -      |

Extração pelo método EPA 3015. LD: limite de detecção.

## APÊNDICE B – Resultados das análises de matéria orgânica nos lodos e nos sobrenadantes dos ensaios de condicionamento químico em bancada

### B.1. Carbono Orgânico (CO)

#### B.1.1. Ensaios com lodo de sulfato de alumínio

(continua)

| Amostra<br>(réplica) | Volume<br>titulante<br>(mL) | Cálculo |              |                   | Repetição 1 |              |                   | Repetição 2 |              | Auxiliar                 |            |
|----------------------|-----------------------------|---------|--------------|-------------------|-------------|--------------|-------------------|-------------|--------------|--------------------------|------------|
|                      |                             |         |              |                   |             |              |                   |             |              | Volume amostra<br>(mL)   | 10         |
| BF(1) <sup>a</sup>   | 65,4                        |         |              |                   |             |              |                   |             |              |                          |            |
| BQ(1) <sup>b</sup>   | 63,9                        | A       | CO<br>(mg/L) | Eficiência<br>(%) | Amostra     | CO<br>(mg/L) | Eficiência<br>(%) | Amostra     | CO<br>(mg/L) | Sulf. ferroso<br>(mol/L) | 0,029<br>5 |
| pH 0,91(1)           | 59,2                        | 4,8     | 42,5         | 16                | pH 0,95(1)  | 78,0         | 27                | -           | -            |                          |            |
| pH 1,17(1)           | 56,2                        | 7,9     | 69,6         | 26                | pH 1,09(1)  | 52,5         | 18                | pH 1,16(1)  | 72,3         |                          |            |
| pH 1,17(2)           | 57                          | 7,1     | 62,4         | 24                | pH 1,54(1)  | 63,4         | 22                | pH 1,16(2)  | 54,8         |                          |            |
| pH 1,35(1)           | 57,7                        | 6,3     | 56,1         | 21                | pH 1,54(2)  | 59,8         | 21                |             |              |                          |            |
| pH 1,35(2)           | 57,9                        | 6,1     | 54,3         | 21                | pH 1,6(1)   | 57,0         | 20                | -           |              |                          |            |
| pH 1,68(1)           | 57,6                        | 6,4     | 57,0         | 22                | pH 1,6(2)   | 54,3         | 19                |             |              |                          |            |



(conclusão)

| Amostra<br>(réplica) | Volume<br>titulante<br>(mL) | Cálculo |              |    | Repetição 1  |       |    | Repetição 2 |     | Auxiliar |
|----------------------|-----------------------------|---------|--------------|----|--------------|-------|----|-------------|-----|----------|
| pH 1,96(1)           | 60,2                        | 3,8     | 33,5         | 13 |              |       |    |             |     |          |
| pH 1,96(2)           | 60,7                        | 3,3     | 28,9         | 11 |              |       |    |             |     |          |
| pH 2,77(1)           | 63,7                        | 0,2     | 1,8          | 1  |              |       |    |             |     |          |
| pH 10,59(1)          | 59                          | 5,0     | 44,3         | 17 |              |       |    |             |     |          |
| pH 10,95(1)          | 60,1                        | 3,9     | 34,4         | 13 |              |       |    |             |     |          |
| pH 10,95(2)          | 59,5                        | 4,5     | 39,8         | 15 |              |       |    |             |     |          |
| pH 11,63(1)          | 53,1                        | 11,0    | 97,7         | 37 |              |       |    |             |     |          |
| pH 11,63(2)          | 53,9                        | 10,2    | 90,4         | 34 |              |       |    |             |     |          |
| pH 12,39(1)          | 48,7                        | 15,5    | 137,4        | 52 |              |       |    |             |     |          |
| pH 12,39(2)          | 50                          | 14,2    | 125,7        | 48 |              |       |    |             |     |          |
| pH 12,48(1)          | 46,1                        | 18,2    | 160,9        | 61 |              |       |    |             |     |          |
| pH 12,88(1)          | 48,5                        | 15,8    | 139,2        | 53 | pH 13,01(1)  | 170,2 | 59 |             |     |          |
| pH 12,88(2)          | 48                          | 16,3    | 143,8        | 54 | pH 13,01(2)  | 166,1 | 57 |             |     |          |
| pH 13,37(1)          | 50,5                        | 13,7    | 121,2        | 46 | pH 13,06(1)  | 157,4 | 54 | pH 13(1)    | 145 |          |
| pH13,37(2)           | 50,1                        | 14,1    | 124,8        | 47 | pH 13,06(2)  | 155,6 | 54 | pH 13(2)    | 154 |          |
| <b>Lodo (total)</b>  | 49,5                        | 14,7    | <b>260,4</b> | -  | <b>290,0</b> |       |    |             |     |          |
|                      | 49,1                        | 15,1    | <b>267,6</b> |    |              |       |    |             |     |          |

<sup>a</sup>BF – branco sem aquecimento; <sup>b</sup>BQ – branco submetido ao aquecimento

**B.1.2. Ensaios com lodo de PAC**

| Titulação         |                       | Volume amostra (mL) | 10        | Molaridade do Sulfato Ferroso (mol/L) | 0,0297 |
|-------------------|-----------------------|---------------------|-----------|---------------------------------------|--------|
| Amostra           | Volume titulante (mL) |                     |           |                                       |        |
| BF <sup>(1)</sup> | 66,1                  | Cálculo             |           |                                       |        |
| BQ <sup>(2)</sup> | 63,95                 | A                   | CO (mg/L) | % de remoção de CO                    |        |
| pH 1,03           | 52,75                 | 11,6                | 103,1     | 29                                    |        |
| pH 1,06           | 52                    | 12,3                | 110,0     | 31                                    |        |
| pH 1,32           | 54                    | 10,3                | 91,6      | 25                                    |        |
| pH 1,71           | 53,4                  | 10,9                | 97,2      | 27                                    |        |
| pH 1,91           | 55,4                  | 8,8                 | 78,7      | 22                                    |        |
| pH 2,69           | 58,7                  | 5,4                 | 48,3      | 13                                    |        |
| pH 3,90           | 62,9                  | 1,1                 | 9,7       | 3                                     |        |
| pH 10,24          | 54,6                  | 9,7                 | 86,1      | 24                                    |        |
| pH 10,49          | 51,6                  | 12,8                | 113,7     | 32                                    |        |
| pH 12,61          | 45,7                  | 18,8                | 168,1     | 47                                    |        |
| pH 13,07          | 43,3                  | 21,3                | 190,2     | 53                                    |        |
| Lodo (total)      | 44,4                  | 20,2                | 360,1     |                                       |        |

(1)BF – branco sem aquecimento; (2)BQ – branco submetido ao aquecimento, juntamente com as amostras, durante a análise.

## B.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

### B.2.1. Ensaios com lodo de ferro

| Amostra             | Abs   | Concentração |       | Remoção de DQO (%) |
|---------------------|-------|--------------|-------|--------------------|
|                     |       | mg/L         | %     |                    |
| pH 0,89(1)          | 0,092 | 64           | 0,006 | 9                  |
| pH 0,89(2)          | 0,089 | 65           | 0,006 | 9                  |
| pH 1,00(1)          | 0,093 | 63           | 0,006 | 9                  |
| pH 1,00(2)          | 0,088 | 65           | 0,007 | 9                  |
| pH 1,55(1)          | 0,089 | 65           | 0,006 | 9                  |
| pH 1,55(2)          | 0,094 | 63           | 0,006 | 9                  |
| pH 2,51(1)          | 0,159 | 41           | 0,004 | 5                  |
| pH 2,51(2)          | 0,173 | 36           | 0,004 | 5                  |
| pH 4,98(1)          | 0,234 | 14           | 0,001 | 2                  |
| pH 4,98(2)          | 0,236 | 14           | 0,001 | 2                  |
| pH 8,15(1)          | 0,22  | 19           | 0,002 | 3                  |
| pH 8,15(2)          | 0,235 | 14           | 0,001 | 2                  |
| pH 10,95(1)         | 0,233 | 15           | 0,001 | 2                  |
| pH 10,95(2)         | 0,222 | 19           | 0,002 | 3                  |
| pH 11,89(1)         | 0,198 | 27           | 0,003 | 4                  |
| pH 11,89(2)         | 0,216 | 21           | 0,002 | 3                  |
| pH 12,83(1)         | 0,162 | 39           | 0,004 | 5                  |
| pH 12,83(2)         | 0,143 | 46           | 0,005 | 6                  |
| <b>Lodo (total)</b> | 0,063 | 897          | 0,09  | -                  |
|                     | 0,05  | 586          | 0,06  | -                  |

## **ANEXO A – Dados Meteorológicos**

## BOLETIM 161

| ABRIL - 2016 |                        |        |        |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       |                                                      |     |       |                       |
|--------------|------------------------|--------|--------|------------------------|---------------------------|--------------|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-----|-------|-----------------------|
| Dia          | Temperatura do ar (°C) |        |        | Umidade relativa média | Pressão atmosférica média | Brilho solar | Chuva* | Intensidade de chuva máxima | Poder evaporante (piche) | Evaporação (classe a) | Velocidade do vento** | Velocidade do vento a 10 m de altura (m/s) - direção |     |       | Temperatura mínima*** |
|              | Média                  | Máxima | Mínima |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       | %                                                    | hPa | horas |                       |
| 1            | 23.6                   | 31.6   | 17.2   | 78                     | 938.4                     | 10.8         | 0.0    | 0.0                         | 2.1                      | 4.62                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 19.0                  |
| 2            | 23.3                   | 31.4   | 19.0   | 80                     | 937.7                     | 6.2          | 0.0    | 0.0                         | 2.8                      | 5.36                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 19.2                  |
| 3            | 22.7                   | 30.8   | 19.2   | 78                     | 937.4                     | 7.5          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 3.76                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 18.5                  |
| 4            | 26.7                   | 31.0   | 18.5   | 74                     | 939.9                     | 7.7          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 3.46                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 18.5                  |
| 5            | 23.4                   | 30.4   | 18.5   | 69                     | 940.4                     | 8.4          | 0.0    | 0.0                         | 2.9                      | 4.82                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.0                  |
| 6            | 22.2                   | 30.6   | 17.0   | 82                     | 937.7                     | 6.4          | 0.0    | 0.0                         | 2.9                      | 5.28                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.4                  |
| 7            | 21.7                   | 30.6   | 16.4   | 75                     | 935.7                     | 9.2          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 3.50                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.0                  |
| 8            | 22.8                   | 32.4   | 16.0   | 69                     | 935.3                     | 10.8         | 0.0    | 0.0                         | 2.6                      | 4.22                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.6                  |
| 9            | 22.3                   | 32.4   | 16.6   | 77                     | 936.0                     | 9.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.8                      | 5.28                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.5                  |
| 10           | 23.4                   | 32.4   | 16.5   | 71                     | 936.6                     | 10.4         | 0.0    | 0.0                         | 3.5                      | 6.18                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.6                  |
| 11           | 22.8                   | 31.4   | 17.6   | 75                     | 937.7                     | 8.0          | 0.0    | 0.0                         | 3.7                      | 4.23                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.2                  |
| 12           | 22.4                   | 31.4   | 16.2   | 71                     | 939.0                     | 10.1         | 0.0    | 0.0                         | 3.5                      | 5.00                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 19.0                  |
| 13           | 23.3                   | 31.0   | 19.0   | 74                     | 939.8                     | 10.1         | 0.0    | 0.0                         | 3.6                      | 6.06                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 18.5                  |
| 14           | 22.6                   | 30.5   | 18.5   | 72                     | 939.8                     | 9.5          | 0.0    | 0.0                         | 3.8                      | 4.64                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.7                  |
| 15           | 23.1                   | 32.0   | 17.7   | 71                     | 939.2                     | 8.1          | 0.0    | 0.0                         | 3.9                      | 5.64                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.0                  |
| 16           | 23.3                   | 32.4   | 17.0   | 73                     | 941.1                     | 9.6          | 0.0    | 0.0                         | 3.5                      | 5.16                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.6                  |
| 17           | 23.2                   | 30.0   | 16.6   | 77                     | 942.0                     | 7.2          | 0.1    | 0.5                         | 4.1                      | 5.90                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.0                  |
| 18           | 22.1                   | 31.4   | 17.0   | 73                     | 941.2                     | 7.3          | 0.2    | 0.5                         | 2.9                      | 3.90                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 19.0                  |
| 19           | 22.4                   | 29.4   | 19.0   | 81                     | 940.0                     | 6.1          | 0.0    | 0.0                         | 2.7                      | 3.72                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.3                  |
| 20           | 22.0                   | 30.8   | 16.3   | 89                     | 939.1                     | 8.9          | 0.0    | 0.0                         | 3.1                      | 3.98                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.5                  |
| 21           | 22.2                   | 30.8   | 16.5   | 75                     | 939.0                     | 9.1          | 0.0    | 0.0                         | 3.7                      | 4.62                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.8                  |
| 22           | 22.8                   | 32.6   | 16.8   | 72                     | 938.4                     | 8.4          | 0.0    | 0.0                         | 2.8                      | 4.00                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.5                  |
| 23           | 22.0                   | 30.0   | 16.5   | 72                     | 938.1                     | 9.3          | 0.0    | 0.0                         | 3.2                      | 6.10                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 24           | 19.5                   | 28.4   | 13.5   | 75                     | 936.4                     | 10.4         | 0.0    | 0.0                         | 3.4                      | 4.20                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 25           | 20.7                   | 29.6   | 14.5   | 73                     | 934.5                     | 7.5          | 0.0    | 0.0                         | 3.1                      | 5.82                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.2                  |
| 26           | 22.0                   | 30.0   | 16.2   | 73                     | 934.1                     | 6.4          | 0.0    | 0.0                         | 3.6                      | 4.72                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.5                  |
| 27           | 23.0                   | 31.0   | 17.5   | 73                     | 935.0                     | 5.0          | 0.0    | 0.0                         | 4.0                      | 6.22                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 19.0                  |
| 28           | 19.7                   | 23.6   | 18.6   | 90                     | 937.8                     | 0.0          | 15.0   | 6.0                         | 3.5                      | 4.78                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.0                  |
| 29           | 18.2                   | 23.6   | 16.0   | 91                     | 938.9                     | 0.0          | 0.0    | 0.0                         | 1.3                      | 3.24                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.3                  |
| 30           | 19.4                   | 24.0   | 16.5   | 84                     | 936.3                     | 3.1          | 3.2    | 1.0                         | 0.3                      | 2.56                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.5                  |

\* Das 9 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

\*\* Ao nível do Classe A.

\*\*\* Das 21 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

## BOLETIM 162

| MAIO - 2016 |                        |         |        |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       |                                                      |     |       |                       |
|-------------|------------------------|---------|--------|------------------------|---------------------------|--------------|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-----|-------|-----------------------|
| Dia         | Temperatura do ar (°C) |         |        | Umidade relativa média | Pressão atmosférica média | Brilho solar | Chuva* | Intensidade de chuva máxima | Poder evaporante (piche) | Evaporação (classe a) | Velocidade do vento** | Velocidade do vento a 10 m de altura (m/s) - direção |     |       | Temperatura mínima*** |
|             | Média                  | Máxima  | Mínima |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       | %                                                    | hPa | horas |                       |
| 1           | 17.1                   | 23.8    | 15.0   | 80                     | 939.1                     | 5.6          | 0.0    | 0.0                         | 1.6                      | 2.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.3                  |
| 2           | 17.0                   | 25.4    | 12.3   | 79                     | 941.2                     | 9.4          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 3.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.5                  |
| 3           | 17.3                   | 26.0    | 12.5   | 77                     | 940.4                     | 8.4          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 3.66                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 11.0                  |
| 4           | 17.8                   | 26.6    | 11.0   | 81                     | 939.6                     | 8.9          | 0.0    | 0.0                         | 2.8                      | 4.34                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.4                  |
| 5           | 20.2                   | 27.0    | 15.4   | 79                     | 940.5                     | 7.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.5                      | 3.34                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.5                  |
| 6           | 19.5                   | 25.6    | 16.5   | 75                     | 940.6                     | 5.7          | 0.0    | 0.0                         | 2.2                      | 4.92                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 7           | 19.3                   | 26.0    | 13.5   | 79                     | 940.1                     | 5.5          | 0.0    | 0.0                         | 2.8                      | 4.90                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 8           | 20.0                   | 27.6    | 14.5   | 79                     | 938.4                     | 6.0          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 2.46                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.5                  |
| 9           | 19.8                   | 28.2    | 15.5   | 84                     | 939.1                     | 4.7          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 3.16                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 10          | 21.2                   | 28.4    | 14.5   | 80                     | 938.1                     | 8.5          | 0.0    | 0.0                         | 3.0                      | 4.58                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.8                  |
| 11          | 21.2                   | 30.6    | 15.8   | 80                     | 938.1                     | 6.8          | 0.0    | 0.0                         | 2.7                      | 3.34                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 19.5                  |
| 12          | 21.6                   | 26.8    | 19.5   | 87                     | 939.4                     | 2.8          | 0.0    | 0.0                         | 4.0                      | 5.40                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.0                  |
| 13          | DEFEITO                | DEFEITO | 17.0   | 83                     | 941.4                     | 1.2          | 0.0    | 0.0                         | 5.0                      | 6.40                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.6                  |
| 14          | DEFEITO                | DEFEITO | 15.6   | 81                     | 942.1                     | 1.0          | 0.3    | 0.5                         | 1.0                      | 3.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.2                  |
| 15          | DEFEITO                | DEFEITO | 16.2   | 81                     | 941.1                     | 4.0          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 1.84                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.0                  |
| 16          | DEFEITO                | DEFEITO | 14.0   | 79                     | 938.3                     | 4.8          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 2.88                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.8                  |
| 17          | DEFEITO                | DEFEITO | 15.8   | 83                     | 935.9                     | 6.4          | 0.0    | 0.0                         | 1.9                      | 3.78                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.6                  |
| 18          | 21.0                   | 27.4    | 17.6   | 87                     | 937.5                     | 3.1          | 8.4    | 4.0                         | 2.5                      | 2.76                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.8                  |
| 19          | 20.0                   | 25.0    | 17.8   | 91                     | 941.0                     | 0.4          | 0.0    | 0.0                         | 1.5                      | 3.00                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 18.5                  |
| 20          | 20.2                   | 26.6    | 18.5   | 86                     | 942.4                     | 5.6          | 0.0    | 0.0                         | 0.4                      | 2.90                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 18.0                  |
| 21          | 20.1                   | 27.2    | 17.4   | 82                     | 941.4                     | 3.7          | 0.0    | 0.0                         | 1.7                      | 3.30                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.0                  |
| 22          | 18.7                   | 26.2    | 14.0   | 88                     | 939.7                     | 4.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 2.46                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.2                  |
| 23          | 21.2                   | 3.4     | 15.2   | 74                     | 939.5                     | 6.3          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 2.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 24          | 16.8                   | 21.6    | 14.5   | 77                     | 944.7                     | 0.0          | 0.0    | 0.0                         | 3.6                      | 5.28                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.7                  |
| 25          | 19.3                   | 30.4    | 14.7   | 80                     | 943.4                     | 0.8          | 0.0    | 0.0                         | 2.1                      | 1.64                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.0                  |
| 26          | 17.2                   | 23.6    | 14.0   | 84                     | 941.4                     | 3.2          | 0.0    | 0.0                         | 1.4                      | 3.86                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.4                  |
| 27          | 16.8                   | 24.6    | 13.4   | 87                     | 940.4                     | 3.6          | 0.0    | 0.0                         | 1.6                      | 3.98                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.0                  |
| 28          | 17.3                   | 24.0    | 13.0   | 81                     | 943.8                     | 0.5          | 0.0    | 0.0                         | 1.5                      | 1.40                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.4                  |
| 29          | 17.6                   | 26.2    | 12.4   | 85                     | 939.9                     | 7.4          | 0.0    | 0.0                         | 0.9                      | 2.52                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.0                  |
| 30          | 18.8                   | 27.2    | 13.0   | 82                     | 939.5                     | 6.6          | 0.0    | 0.0                         | 3.3                      | 3.08                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.0                  |
| 31          | 19.7                   | 28.4    | 14.0   | 76                     | 937.0                     | 5.0          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 2.46                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.8                  |

\* Das 9 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

\*\* Ao nível do Classe A.

\*\*\* Das 21 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

## BOLETIM 163

| JUNHO - 2016 |                        |        |        |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       |                                                      |     |       |                       |
|--------------|------------------------|--------|--------|------------------------|---------------------------|--------------|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-----|-------|-----------------------|
| Dia          | Temperatura do ar (°C) |        |        | Umidade relativa média | Pressão atmosférica média | Brilho solar | Chuva* | Intensidade de chuva máxima | Poder evaporante (piche) | Evaporação (classe a) | Velocidade do vento** | Velocidade do vento a 10 m de altura (m/s) - direção |     |       | Temperatura mínima*** |
|              | Média                  | Máxima | Mínima |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       | %                                                    | hPa | horas |                       |
| 1            | 19.6                   | 29.0   | 13.8   | 83                     | 936.7                     | 6.6          | 33.0   | 10.0                        | 2.4                      | 4.94                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.5                  |
| 2            | 17.5                   | 20.2   | 16.5   | 97                     | 936.0                     | 0.5          | 13.2   | 6.0                         | 2.4                      | 5.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.7                  |
| 3            | 17.8                   | 19.6   | 16.7   | 96                     | 936.2                     | 0.0          | 5.9    | 1.0                         | 0.5                      | 1.92                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.0                  |
| 4            | 20.0                   | 26.0   | 17.0   | 89                     | 936.4                     | 4.1          | 0.0    | 0.0                         | 0.3                      | 0.82                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.0                  |
| 5            | 20.6                   | 28.2   | 17.0   | 89                     | 935.3                     | 0.9          | 0.0    | 0.0                         | 1.4                      | 1.68                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 17.8                  |
| 6            | 22.5                   | 31.0   | 17.8   | 80                     | 934.7                     | 9.2          | 0.0    | 0.0                         | 2.1                      | 1.62                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 18.4                  |
| 7            | 22.4                   | 28.2   | 18.4   | 76                     | 935.7                     | 2.8          | 2.5    | 1.0                         | 3.1                      | 4.28                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.5                  |
| 8            | 18.3                   | 23.4   | 16.5   | 72                     | 938.5                     | 0.1          | 1.2    | 1.0                         | 1.6                      | 3.60                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.5                  |
| 9            | 18.1                   | 24.4   | 15.5   | 90                     | 939.9                     | 0.4          | 0.2    | 0.5                         | 0.7                      | 1.07                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 10           | 17.0                   | 24.4   | 13.8   | 97                     | 940.1                     | 0.0          | 5.4    | 3.0                         | 0.9                      | 1.62                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 11           | 14.5                   | 20.4   | 12.4   | 83                     | 941.2                     | 4.5          | 5.7    | 3.0                         | 0.7                      | 1.80                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.8                  |
| 12           | 13.8                   | 16.8   | 11.0   | 86                     | 934.4                     | 0.6          | 0.0    | 0.0                         | 1.0                      | 1.82                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 11.5                  |
| 13           | 13.8                   | 20.0   | 11.5   | 86                     | 942.9                     | 6.7          | 0.0    | 0.0                         | 1.3                      | 3.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 9.4                   |
| 14           | 13.1                   | 19.4   | 9.4    | 81                     | 947.4                     | 2.1          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 3.68                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 6.5                   |
| 15           | 12.5                   | 22.2   | 6.5    | 86                     | 941.3                     | 8.2          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 1.98                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 7.0                   |
| 16           | 13.3                   | 24.0   | 7.0    | 83                     | 943.4                     | 10.0         | 0.0    | 0.0                         | 0.9                      | 1.30                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 7.7                   |
| 17           | 13.6                   | 24.0   | 7.7    | 84                     | 942.0                     | 10.2         | 0.0    | 0.0                         | 1.9                      | 3.26                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 7.5                   |
| 18           | 14.3                   | 25.6   | 7.5    | 81                     | 942.2                     | 10.9         | 0.0    | 0.0                         | 1.9                      | 2.90                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 9.5                   |
| 19           | 15.0                   | 25.6   | 9.5    | 84                     | 941.8                     | 6.7          | 0.0    | 0.0                         | 2.1                      | 3.54                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.0                  |
| 20           | 16.6                   | 27.0   | 10.0   | 83                     | 941.8                     | 7.0          | 0.0    | 0.0                         | 2.9                      | 2.38                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.0                  |
| 21           | 16.5                   | 21.8   | 14.2   | 90                     | 944.5                     | 3.0          | 0.0    | 0.0                         | 2.1                      | 3.06                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.0                  |
| 22           | 16.2                   | 22.5   | 13.0   | 87                     | 943.4                     | 0.9          | 0.0    | 0.0                         | 0.4                      | 1.44                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.6                  |
| 23           | 16.3                   | 25.4   | 10.6   | 85                     | 941.5                     | 8.0          | 0.0    | 0.0                         | 1.4                      | 2.26                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.7                  |
| 24           | 16.9                   | 23.2   | 12.7   | 90                     | 943.6                     | 4.8          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 2.96                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 25           | 17.4                   | 24.0   | 14.5   | 82                     | 944.4                     | 7.7          | 0.0    | 0.0                         | 1.1                      | 2.42                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 9.6                   |
| 26           | 16.2                   | 23.8   | 9.6    | 81                     | 946.0                     | 7.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.2                      | 3.18                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.5                  |
| 27           | 17.0                   | 24.2   | 12.5   | 77                     | 946.6                     | 4.4          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 2.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.3                  |
| 28           | 18.0                   | 22.0   | 15.3   | 84                     | 945.6                     | 1.3          | 0.0    | 0.0                         | 2.1                      | 1.98                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.4                  |
| 29           | 18.6                   | 24.8   | 14.4   | 77                     | 944.9                     | 3.2          | 0.0    | 0.0                         | 1.4                      | 1.78                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 16.6                  |
| 30           | 18.3                   | 23.0   | 16.6   | 86                     | 945.0                     | 0.0          | 0.0    | 0.0                         | 1.9                      | 2.26                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.4                  |

\* Das 9 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

\*\* Ao nível do Classe A.

\*\*\* Das 21 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

## BOLETIM 164

| JULHO - 2016 |                        |        |        |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       |                                                      |     |       |                       |
|--------------|------------------------|--------|--------|------------------------|---------------------------|--------------|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-----|-------|-----------------------|
| Dia          | Temperatura do ar (°C) |        |        | Umidade relativa média | Pressão atmosférica média | Brilho solar | Chuva* | Intensidade de chuva máxima | Poder evaporante (piche) | Evaporação (classe a) | Velocidade do vento** | Velocidade do vento a 10 m de altura (m/s) - direção |     |       | Temperatura mínima*** |
|              | Média                  | Máxima | Mínima |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       | %                                                    | hPa | horas |                       |
| 1            | 18.2                   | 23.8   | 15.4   | 90                     | 944.9                     | 2.0          | 0.0    | 0.0                         | 1.2                      | 2.08                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 2            | 18.1                   | 24.6   | 13.5   | 87                     | 945.9                     | 3.6          | 0.0    | 0.0                         | 1.5                      | 1.68                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.0                  |
| 3            | 16.7                   | 25.2   | 12.0   | 84                     | 945.0                     | 6.1          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 3.64                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.0                  |
| 4            | 16.0                   | 25.2   | 10.0   | 83                     | 944.9                     | 9.8          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 3.68                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.2                  |
| 5            | 17.5                   | 26.0   | 12.2   | 83                     | 943.1                     | 8.0          | 0.0    | 0.0                         | 2.2                      | 4.36                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.5                  |
| 6            | 16.7                   | 24.8   | 10.5   | 80                     | 941.2                     | 8.2          | 0.0    | 0.0                         | 2.5                      | 2.58                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.6                  |
| 7            | 18.6                   | 28.4   | 12.6   | 76                     | 938.7                     | 9.5          | 0.0    | 0.0                         | 2.4                      | 4.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 8            | 16.6                   | 23.2   | 14.5   | 77                     | 942.9                     | 8.1          | 0.0    | 0.0                         | 3.3                      | 5.02                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.5                  |
| 9            | 15.7                   | 21.0   | 12.5   | 82                     | 943.6                     | 2.2          | 0.0    | 0.0                         | 2.5                      | 5.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 11.0                  |
| 10           | 16.6                   | 25.8   | 11.0   | 82                     | 940.1                     | 9.4          | 0.0    | 0.0                         | 1.7                      | 2.92                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.8                  |
| 11           | 17.8                   | 28.4   | 10.8   | 76                     | 938.7                     | 10.2         | 0.0    | 0.0                         | 3.3                      | 4.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 11.0                  |
| 12           | 18.2                   | 28.8   | 11.0   | 75                     | 938.8                     | 10.1         | 0.0    | 0.0                         | 2.8                      | 5.30                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 11.4                  |
| 13           | 17.8                   | 29.4   | 11.4   | 81                     | 939.7                     | 10.1         | 0.0    | 0.0                         | 3.1                      | 4.30                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.5                  |
| 14           | 16.5                   | 27.4   | 10.5   | 76                     | 938.6                     | 10.2         | 0.0    | 0.0                         | 3.0                      | 4.00                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.7                  |
| 15           | 18.2                   | 29.0   | 10.7   | 76                     | 937.2                     | 10.1         | 0.0    | 0.0                         | 3.0                      | 4.54                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.5                  |
| 16           | 18.8                   | 30.1   | 12.5   | 76                     | 938.8                     | 9.9          | 0.0    | 0.0                         | 3.6                      | 6.10                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.5                  |
| 17           | 18.5                   | 27.8   | 14.5   | 72                     | 936.8                     | 9.7          | 0.0    | 0.0                         | 3.9                      | 5.20                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 12.0                  |
| 18           | 15.4                   | 24.6   | 12.0   | 77                     | 940.4                     | 8.7          | 0.0    | 0.0                         | 3.4                      | 4.12                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.6                  |
| 19           | 15.5                   | 22.0   | 10.6   | 80                     | 941.2                     | 0.5          | 0.0    | 0.0                         | 2.5                      | 3.92                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.0                  |
| 20           | 17.4                   | 21.8   | 13.0   | 82                     | 940.4                     | 0.0          | 0.0    | 0.0                         | 1.5                      | 2.08                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 21           | 17.0                   | 24.0   | 13.5   | 89                     | 939.8                     | 3.7          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 3.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.0                  |
| 22           | 16.4                   | 20.6   | 15.0   | 90                     | 941.9                     | 0.0          | 0.0    | 0.0                         | 1.6                      | 2.32                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.4                  |
| 23           | 16.6                   | 24.4   | 14.4   | 85                     | 943.5                     | 3.4          | 0.0    | 0.0                         | 1.3                      | 1.86                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 11.0                  |
| 24           | 16.1                   | 26.2   | 11.0   | 82                     | 943.1                     | 7.7          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 3.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 9.2                   |
| 25           | 16.6                   | 28.0   | 9.2    | 76                     | 941.3                     | 9.2          | 0.0    | 0.0                         | 3.0                      | 4.76                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.1                  |
| 26           | 17.6                   | 26.6   | 10.1   | 75                     | 940.5                     | 9.1          | 0.0    | 0.0                         | 3.8                      | 3.70                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.5                  |
| 27           | 19.0                   | 29.0   | 10.5   | 68                     | 939.0                     | 9.4          | 0.0    | 0.0                         | 4.7                      | 3.38                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 13.5                  |
| 28           | 17.6                   | 24.8   | 13.5   | 81                     | 941.5                     | 8.2          | 0.0    | 0.0                         | 4.4                      | 4.62                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.3                  |
| 29           | 17.2                   | 23.0   | 14.3   | 83                     | 943.0                     | 1.4          | 0.0    | 0.0                         | 2.6                      | 1.94                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 14.0                  |
| 30           | 17.5                   | 25.0   | 14.0   | 81                     | 944.4                     | 4.8          | 0.0    | 0.0                         | 1.5                      | 5.02                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 15.0                  |
| 31           | 17.8                   | 24.0   | 15.0   | 80                     | 943.5                     | 2.9          | 0.0    | 0.0                         | 2.4                      | 4.06                  | DEFEITO               | -                                                    | -   | -     | 10.8                  |

\* Das 9 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

\*\* Ao nível do Classe A.

\*\*\* Das 21 horas da data às 9 horas do dia seguinte.



## BOLETIM 165

## AGOSTO - 2016

| Dia | Temperatura do ar (°C) |        |        | Umidade relativa média | Pressão atmosférica média | Brilho solar | Chuva* | Intensidade de chuva máxima | Poder evaporante (piche) | Evaporação (classe a) | Velocidade do vento** | Velocidade do vento a 10 m de altura (m/s) - direção |             |             | Temperatura mínima*** |
|-----|------------------------|--------|--------|------------------------|---------------------------|--------------|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-------------|-------------|-----------------------|
|     | Média                  | Máxima | Mínima |                        |                           |              |        |                             |                          |                       |                       | Às 9 horas                                           | Às 15 horas | Às 21 horas |                       |
| 1   | 16.3                   | 24.4   | 10.8   | 71                     | 942.3                     | 8.2          | 0.0    | 0.0                         | 1.8                      | 2.22                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 8.0                   |
| 2   | 16.6                   | 27.2   | 8.0    | 66                     | 942.2                     | 10.2         | 0.0    | 0.0                         | 2.5                      | 4.86                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 13.0                  |
| 3   | 18.3                   | 26.0   | 13.0   | 76                     | 943.0                     | 5.4          | 0.0    | 0.0                         | 5.3                      | 4.56                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 15.5                  |
| 4   | 17.9                   | 25.8   | 15.4   | 79                     | 943.1                     | 3.0          | 0.0    | 0.0                         | 3.0                      | 3.34                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 11.8                  |
| 5   | 17.1                   | 25.8   | 11.8   | 74                     | 942.8                     | 7.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.3                      | 2.54                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 10.5                  |
| 6   | 18.9                   | 30.2   | 9.5    | 60                     | 939.9                     | 9.4          | 0.0    | 0.0                         | 3.6                      | 4.46                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 13.4                  |
| 7   | 18.1                   | 32.8   | 10.5   | 70                     | 941.6                     | 9.0          | 0.0    | 0.0                         | 3.7                      | 6.23                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 9.5                   |
| 8   | 19.8                   | 29.8   | 13.4   | 68                     | 938.5                     | 8.6          | 0.0    | 0.0                         | 4.2                      | 4.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 13.0                  |
| 9   | 19.6                   | 29.2   | 13.0   | 71                     | 939.4                     | 8.6          | 0.0    | 0.0                         | 4.5                      | 6.26                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 14.0                  |
| 10  | 20.5                   | 30.8   | 14.0   | 63                     | 937.5                     | 8.9          | 1.4    | 0.5                         | 5.3                      | 5.90                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 9.8                   |
| 11  | 15.3                   | 24.4   | 9.8    | 72                     | 939.8                     | 1.8          | 0.0    | 0.0                         | 4.9                      | 5.34                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 10.5                  |
| 12  | 15.7                   | 25.8   | 10.5   | 71                     | 940.5                     | 9.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.4                      | 2.52                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 11.5                  |
| 13  | 17.5                   | 27.4   | 11.5   | 72                     | 939.5                     | 7.9          | 0.0    | 0.0                         | 3.8                      | 4.84                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 11.5                  |
| 14  | 18.1                   | 26.6   | 11.5   | 77                     | 938.4                     | 7.0          | 0.0    | 0.0                         | 3.8                      | 4.80                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 12.6                  |
| 15  | 21.0                   | 31.0   | 12.6   | 56                     | 934.6                     | 8.1          | 9.6    | 5.0                         | 3.4                      | 2.80                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 16.8                  |
| 16  | 19.4                   | 26.6   | 16.8   | 84                     | 936.4                     | 1.6          | 0.0    | 0.0                         | 4.9                      | 4.00                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 13.5                  |
| 17  | 20.5                   | 30.4   | 13.5   | 74                     | 937.1                     | 8.9          | 0.0    | 0.0                         | 3.5                      | 3.24                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 14.0                  |
| 18  | 21.8                   | 32.8   | 14.0   | 63                     | 938.6                     | 10.3         | 0.0    | 0.0                         | 4.4                      | 3.98                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 15.6                  |
| 19  | 20.3                   | 28.8   | 15.6   | 72                     | 939.7                     | 7.8          | 0.0    | 0.0                         | 6.3                      | 7.62                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 17.5                  |
| 20  | 21.5                   | 26.8   | 17.5   | 71                     | 938.0                     | 4.9          | 0.0    | 0.0                         | 6.0                      | 6.72                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 20.0                  |
| 21  | 18.6                   | 28.0   | 20.0   | 60                     | 937.0                     | 2.2          | 0.0    | 0.0                         | 6.6                      | 8.56                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 14.2                  |
| 22  | 17.1                   | 23.5   | 14.4   | 64                     | 941.3                     | 3.2          | 0.0    | 0.0                         | 3.8                      | 4.04                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 14.1                  |
| 23  | 16.6                   | 19.6   | 14.1   | 75                     | 943.4                     | 0.0          | 0.0    | 0.0                         | 3.0                      | 3.92                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 13.5                  |
| 24  | 17.4                   | 26.6   | 13.5   | 68                     | 943.6                     | 7.6          | 0.0    | 0.0                         | 2.0                      | 3.56                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 10.7                  |
| 25  | 15.7                   | 25.6   | 10.7   | 76                     | 943.1                     | 7.1          | 0.0    | 0.0                         | 2.7                      | 3.08                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 8.0                   |
| 26  | 16.0                   | 26.2   | 8.0    | 68                     | 940.9                     | 10.4         | 0.0    | 0.0                         | 3.3                      | 5.30                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 8.6                   |
| 27  | 16.3                   | 26.4   | 8.6    | 66                     | 941.0                     | 9.9          | 0.0    | 0.0                         | 3.9                      | 3.36                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 10.0                  |
| 28  | 17.2                   | 28.6   | 10.0   | 68                     | 940.8                     | 8.2          | 0.0    | 0.0                         | 3.8                      | 6.20                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 10.5                  |
| 29  | 19.5                   | 29.8   | 10.5   | 55                     | 939.8                     | 10.7         | 0.0    | 0.0                         | 4.2                      | 4.84                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 12.5                  |
| 30  | 20.3                   | 27.8   | 12.5   | 74                     | 939.2                     | 6.5          | 0.0    | 0.0                         | 4.8                      | 6.20                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 16.0                  |
| 31  | 21.6                   | 28.0   | 16.0   | 72                     | 938.4                     | 6.1          | 0.1    | 0.5                         | 3.9                      | 5.32                  | DEFEITO               | -                                                    | -           | -           | 18.0                  |

\* Das 9 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

\*\* Ao nível do Classe A.

\*\*\* Das 21 horas da data às 9 horas do dia seguinte.

## **ANEXO B – Relatórios dos ensaios de caracterização cerâmica dos lodos de ETA**

Legenda:

Amostra 1 – Lodo de sulfato de alumínio não tratado

Amostra 2 – Lodo de sulfato de alumínio tratado

Amostra 3 – Lodo de PAC não tratado

Amostra 4.1 – Lodo de cloreto férrico não tratado

Amostra 4.2 – Lodo de PAC tratado



**LEQ**  
**LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS**

**RELATÓRIO DE ENSAIOS**

|                     |                                                                 |                          |                   |                     |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|--------|
| DATA DE RECEBIMENTO | 14/04/16                                                        | SEQUENCIAL               | 453/16            | NÚMERO DE RELATÓRIO | 396/16 |
| AMOSTRA             | AMOSTRA 1                                                       |                          |                   |                     |        |
| EMPRESA             | FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES                                       |                          |                   |                     |        |
| ENDEREÇO            | AVENIDA P. H. ROLFS, S/ N° - CAMPUS UNIVERSITÁRIO - VIÇOSA - MG |                          |                   |                     |        |
| DATA DE EMISSÃO     | 25/05/16                                                        | CONDIÇÕES DE RECEBIMENTO | GRANULAR - MARROM |                     |        |

Temperatura da perda ao fogo  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  - Temperatura de secagem  $110 \pm 5^\circ\text{C}$

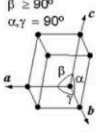
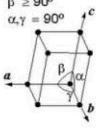
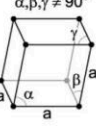
Métodos: ( X ) A amostra foi preparada conforme PE-LEQ-008 ( X ) Perda ao fogo PE-LEQ-007 Análise por FRX - NBR 12677/2014

**Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.**

| ENSAIOS                        | RESULTADOS (%) | ENSAIOS                       | RESULTADOS (%) |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Perda ao fogo                  | 31,49          | MgO                           | 0,14           |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,01          | Na <sub>2</sub> O             | < 0,01         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 29,95          | K <sub>2</sub> O              | 0,10           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,45          | MnO                           | 0,19           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,71           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,50           |
| CaO                            | 0,43           | SO <sub>3</sub>               | < 0,01         |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Kézia de Souza

**Análise Quantitativa por Difração de Raios X.**

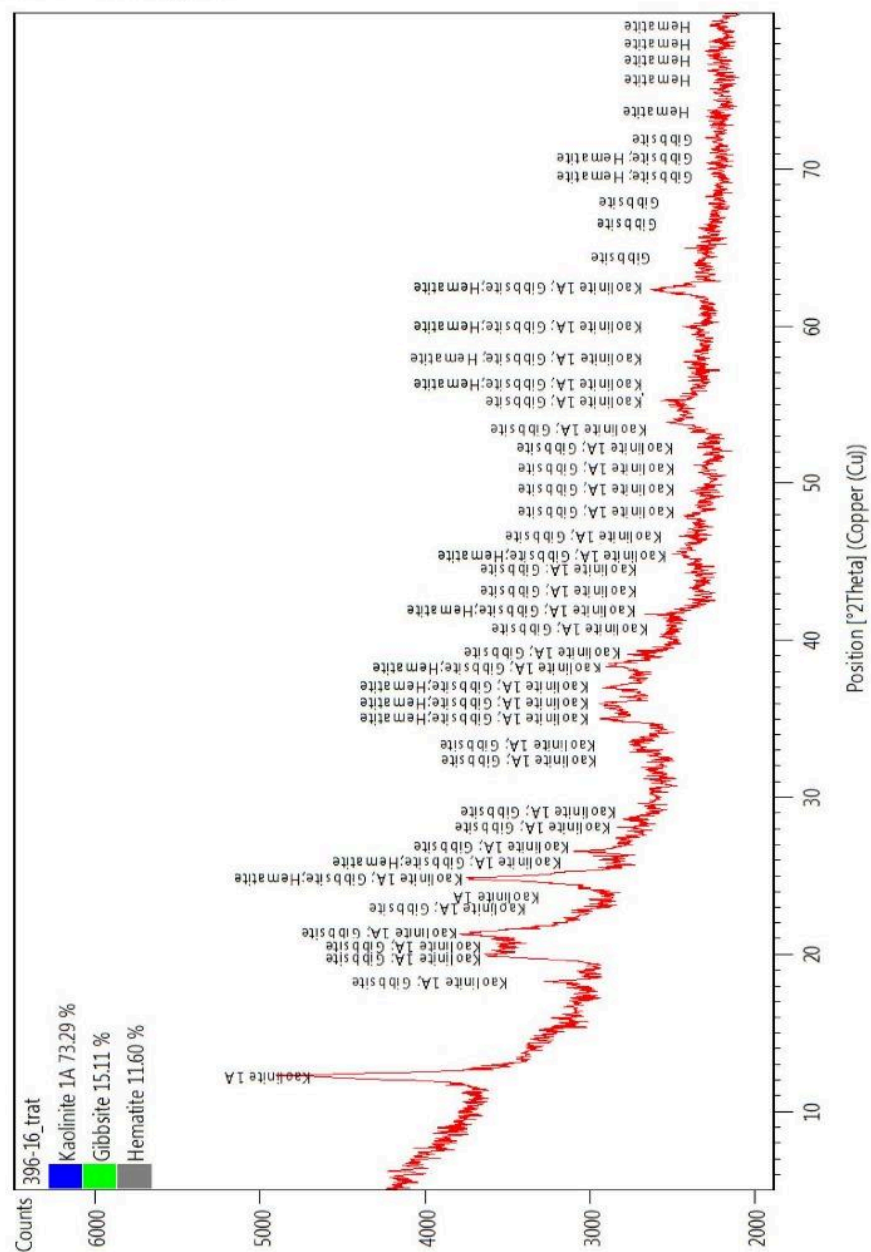
| FASE MINERAL | RESULTADOS | CLASSIFICAÇÃO MINERAL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CAULINITA    | 73,29 %    | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico (<math>\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE RELATIVA: 2,60 g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: Incolor, branco, púrpura;</p> <p>DUREZA: (5,5 – 6) Mohs</p>  |
| GIBBSITA     | 15,11 %    | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico (<math>\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE RELATIVA: (2,3 – 2,4) g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: Incolor, branco, púrpura;</p> <p>DUREZA: (2,5 – 3,0) Mohs</p>             |
| HEMATITA     | 11,60 %    | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Romboédrico (<math>\alpha = 120^\circ / \beta = 120^\circ / \gamma = 120^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE: (4,9 - 5,3) g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: VERMELHO, CINZA</p> <p>DUREZA: (5,5 - 6,5) Mohs</p>                                                        |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Anderson Tavella

Página 1 de 3

## RELATÓRIO DE ENSAIOS

## Anexo 1 – Difractograma





RELATÓRIO Nº 453/16-01 DATA: 12/05/2016

Produto: Amostra 01

Cliente: FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES

### RELATÓRIO DE ENSAIO(S)

#### ENSAIO(S) REALIZADO(S):

- Análise Dilatométrica até 1000°C.
- Análise Térmica Diferencial até 1000°C.

#### DECLARAÇÕES E OBSERVAÇÕES:

- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA: Amostra 01.

Página 01 de 04

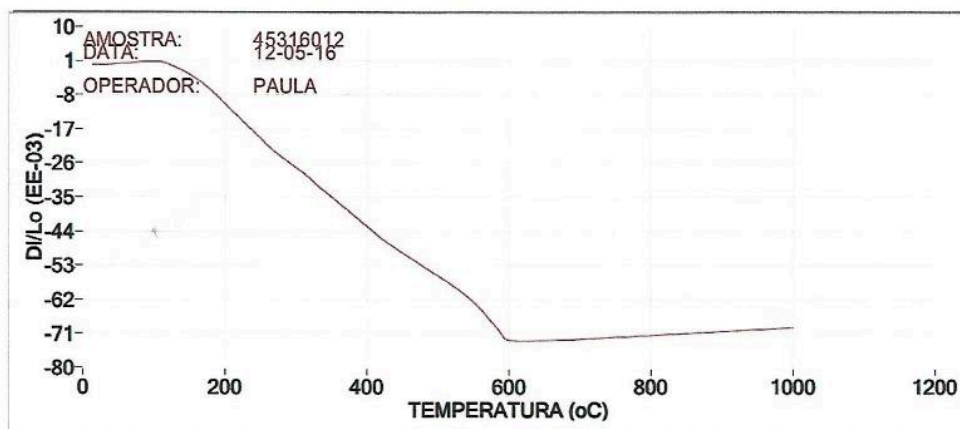
**Laboratório de Ensaios em Revestimentos (LER)**  
**Escola SENAI Mario Amato - Núcleo de Tecnologia Cerâmica**  
Av. José Odorizzi, 1.555 – São Bernardo do Campo – SP – CEP. 09861-000  
Fone: (11) 4344-5073 E-mail: revest@sp.senai.br

BP ENGENHARIA

SENAI - SP

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE DILATOMÉTRICA



AMOSTRA: 45316012

ENSAIO TIPO: CRU

DATA: 12-05-16

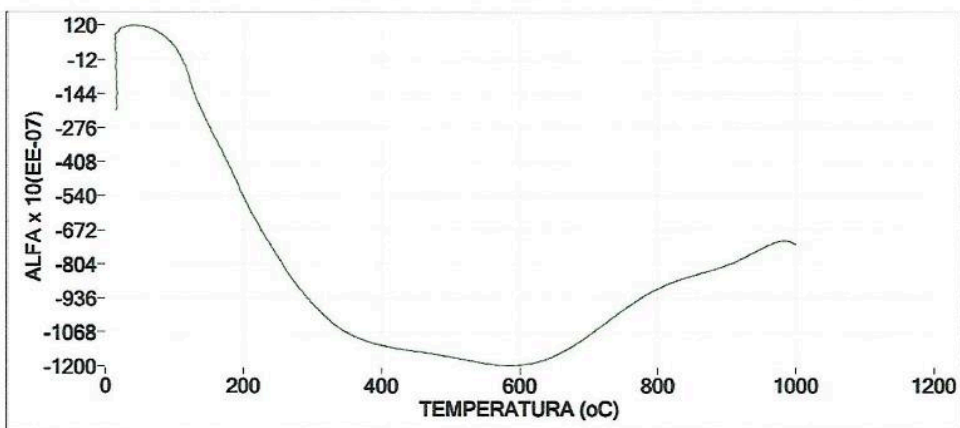
FORNO Nr: 1 ISOLADO

OPERADOR: PAULA

OBS: AMOSTRA 1 - CP 02

## RELATÓRIO DE COEFICIENTES DE DILATAÇÃO

| TEMP.<br>oC | DL/L0<br>(EE-03) | ALFA<br>(EE-07)         |
|-------------|------------------|-------------------------|
| 25          | 0.00             |                         |
| 200         | -8.73            | ALFA (25 200) = -495.0  |
| 300         | -25.98           | ALFA (25 300) = -944.1  |
| 400         | -41.43           | ALFA (25 400) = -1104.5 |
| 500         | -54.72           | ALFA (25 500) = -1151.6 |
| 600         | -71.69           | ALFA (25 600) = -1245.8 |
| 700         | -72.43           | ALFA (25 700) = -1073.7 |
| 800         | -71.49           | ALFA (25 800) = -922.8  |
| 900         | -70.46           | ALFA (25 900) = -805.8  |

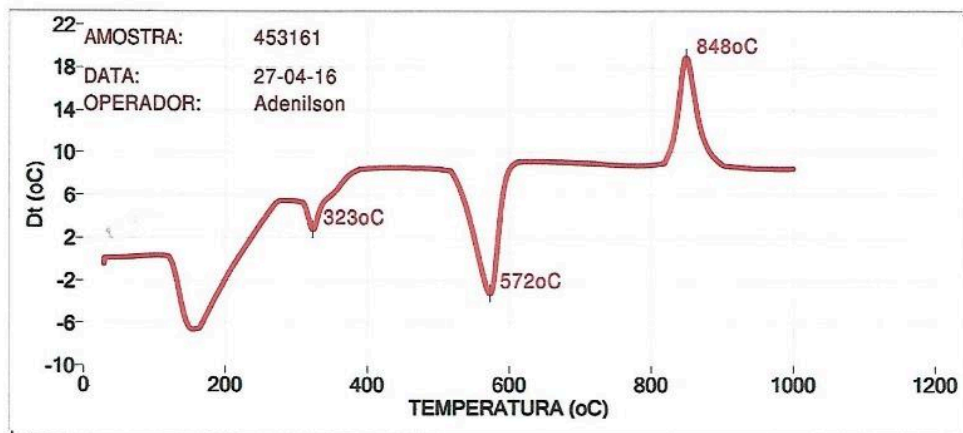


BP Eng.

Senai Mario Amato

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL



AMOSTRA: 453161  
DATA: 27-04-16  
OPERADOR: Adenilson

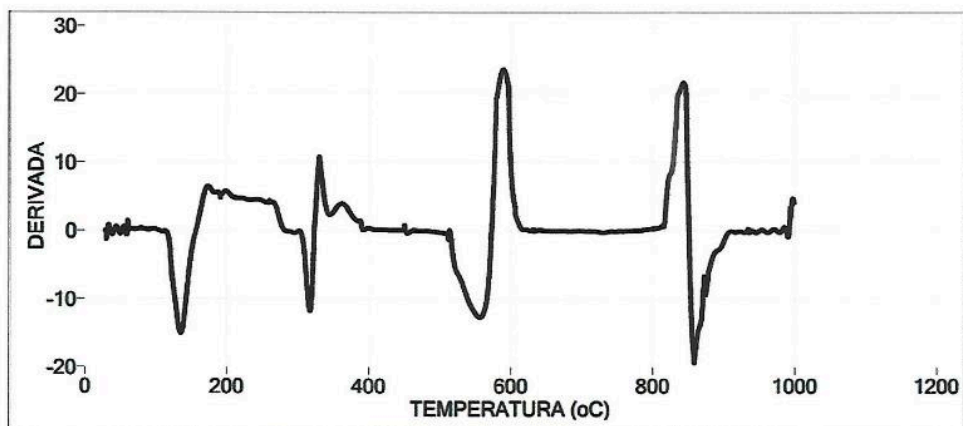
VELOCIDADE DE AQUECIMENTO: 8.0 °C/Min.

FORNO Nr: 2 ISOLADO

OBS: AMOSTRA 1

## ACIDENTES TÉRMICOS SIGNIFICATIVOS

| TEMP.<br>°C | DESCRIÇÃO            | INTENSIDADE         |
|-------------|----------------------|---------------------|
| 323 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |
| 572 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |
| 848 °C      | ACIDENTE EXOTÉRMICO  | MÉDIA INTENSIDADE   |







## LEQ LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS

### RELATÓRIO DE ENSAIOS

|                     |                                                                 |                          |                   |                     |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|--------|
| DATA DE RECEBIMENTO | 14/04/16                                                        | SEQUENCIAL               | 453/16            | NÚMERO DE RELATÓRIO | 397/16 |
| AMOSTRA             | AMOSTRA 2                                                       |                          |                   |                     |        |
| EMPRESA             | FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES                                       |                          |                   |                     |        |
| ENDEREÇO            | AVENIDA P. H. ROLFS, S/ N° - CAMPUS UNIVERSITÁRIO - VIÇOSA - MG |                          |                   |                     |        |
| DATA DE EMISSÃO     | 25/05/16                                                        | CONDIÇÕES DE RECEBIMENTO | GRANULAR - MARROM |                     |        |

Temperatura da perda ao fogo  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  - Temperatura de secagem  $110 \pm 5^\circ\text{C}$

Métodos: (X) A amostra foi preparada conforme PE-LEQ-008 (X) Perda ao fogo PE-LEQ-007 Análise por FRX - NBR 12677/2014

### Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

| ENSAIOS                        | RESULTADOS (%) | ENSAIOS                       | RESULTADOS (%) |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Perda ao fogo                  | 19,55          | MgO                           | 0,16           |
| SiO <sub>2</sub>               | 27,51          | Na <sub>2</sub> O             | 3,96           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28,58          | K <sub>2</sub> O              | 0,24           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18,01          | MnO                           | 0,34           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,97           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,21           |
| CaO                            | 0,37           | SO <sub>2</sub>               | < 0,01         |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Kézia de Souza

### Análise Quantitativa por Difração de Raios X.

| FASE MINERAL | RESULTADOS | CLASSIFICAÇÃO MINERAL                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |
|--------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| CAULINITA    | 77,15 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE RELATIVA: 2,60 g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco, púrpura;<br>DUREZA: (5,5 – 6) Mohs |  |
| GIBBSITA     | 8,17 %     | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE RELATIVA: (2,3 – 2,4) g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco, púrpura;<br>DUREZA: (2,5 – 3,0) Mohs            |  |
| GOETHITA     | 14,00 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Ortorrômbico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 90^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE: (3,3 – 4,3) g/cm <sup>3</sup><br>COR: Vermelho<br>DUREZA: (5 – 5,5) Mohs                                         |  |

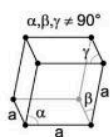
Página 1 de 4





**LEQ**  
**LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS**

**RELATÓRIO DE ENSAIOS**

|          |        |                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                             |
|----------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HEMATITA | 0,08 % | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Rombóédrico (<math>\alpha = 120^\circ / \beta = 120^\circ / \gamma = 120^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE: (4,9 - 5,3) g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: VERMELHO, CINZA</p> <p>DUREZA: (5,5 - 6,5) Mohs</p> |  <p><math>\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ</math></p> |
|----------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Técnico Responsável pelo Ensaio: Anderson Taveira**

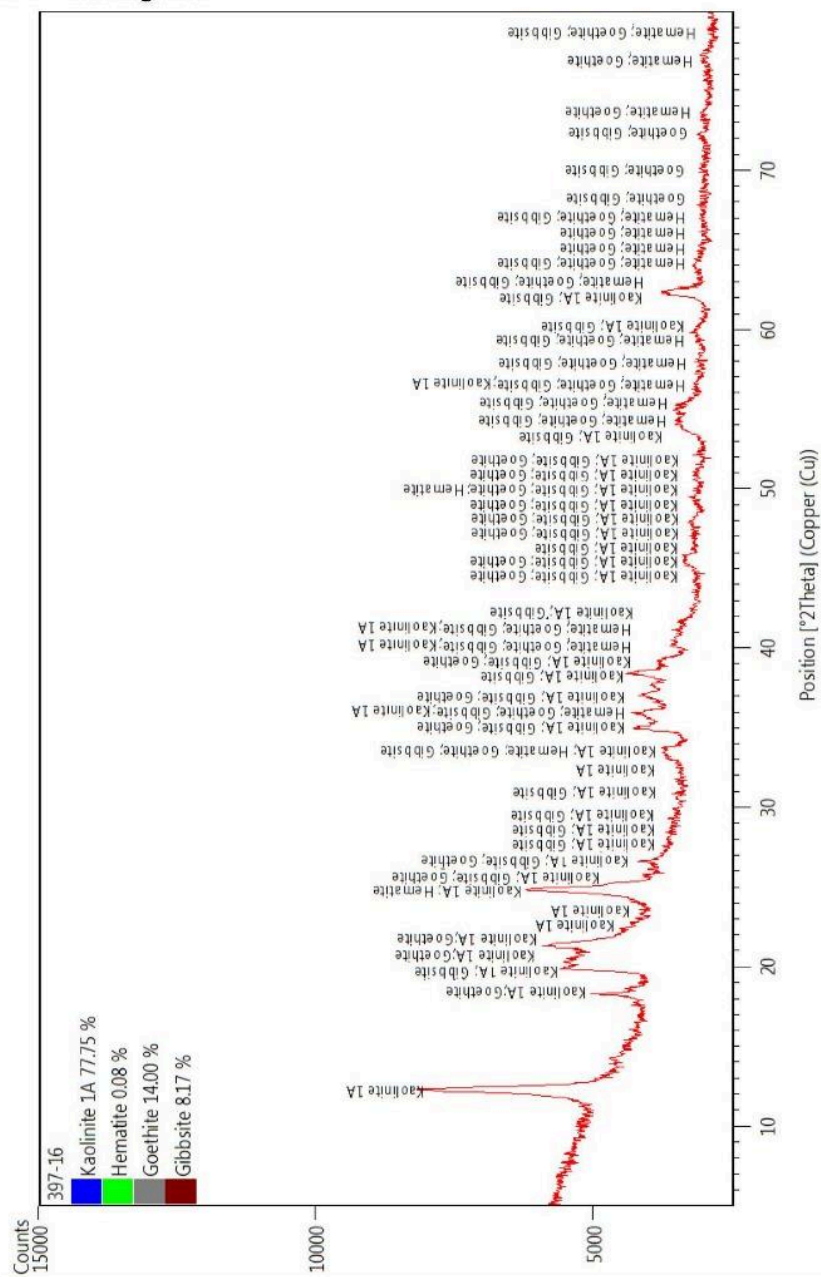
**CLÁUSULAS DE RESPONSABILIDADE**

- Os resultados obtidos somente se referem ao material submetido ao ensaio.
- A identificação do material analisado é responsabilidade do solicitante.
- O Laboratório se responsabiliza em arquivar a contraprova da amostra por um o período de 90 dias após a conclusão do ensaio.
- Não se admite qualquer responsabilidade referente à exatidão da amostragem, a menos que esta tenha sido efetuada mediante nossa própria supervisão. Salvo menção expressa, as amostras foram livremente selecionadas pelo solicitante.
- O Laboratório de Ensaios Químicos não se torna responsável pela divulgação ou o uso que o solicitante, outra pessoa ou entidade venham a fazer dos resultados do presente relatório.
- O Laboratório de Ensaios Químicos, não se torna responsável em nenhum caso de interpretação ou uso indevido que se possa fazer deste documento.
- Este relatório só deve ser reproduzido por inteiro. Reprodução de partes requer aprovação por escrita do laboratório.

Obs.: Não há.

São Bernardo do Campo, 25 de maio de 2016.

**Maria Degmar dos Reis Carvalho**  
Coordenadora do Laboratório  
CRQ N° 04239481 4ª Região.

**RELATÓRIO DE ENSAIOS**
**Anexo 1 – Difratoograma**


Página 3 de 4



**RELATÓRIO N° 453/16-02 DATA: 09/05/2016**

Produto: Amostra 02

Cliente: FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES

**RELATÓRIO DE ENSAIO(S)**

**ENSAIO(S) REALIZADO(S):**

- **Análise Dilatométrica até 1000°C.**
- **Análise Térmica Diferencial até 1000°C.**

**DECLARAÇÕES E OBSERVAÇÕES:**

- **IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA:** Amostra 02.

Página 01 de 04

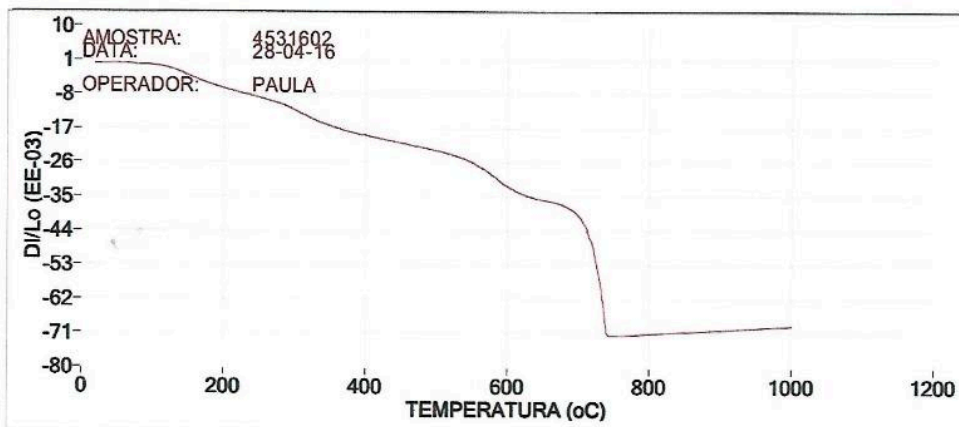
**Laboratório de Ensaios em Revestimentos (LER)**  
**Escola SENAI Mario Amato - Núcleo de Tecnologia Cerâmica**  
Av. José Odorizzi, 1.555 – São Bernardo do Campo – SP – CEP. 09861-000  
Fone: (11) 4344-5073 E-mail: revest@sp.senai.br

## BP ENGENHARIA

## SENAI - SP

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE DILATOMÉTRICA

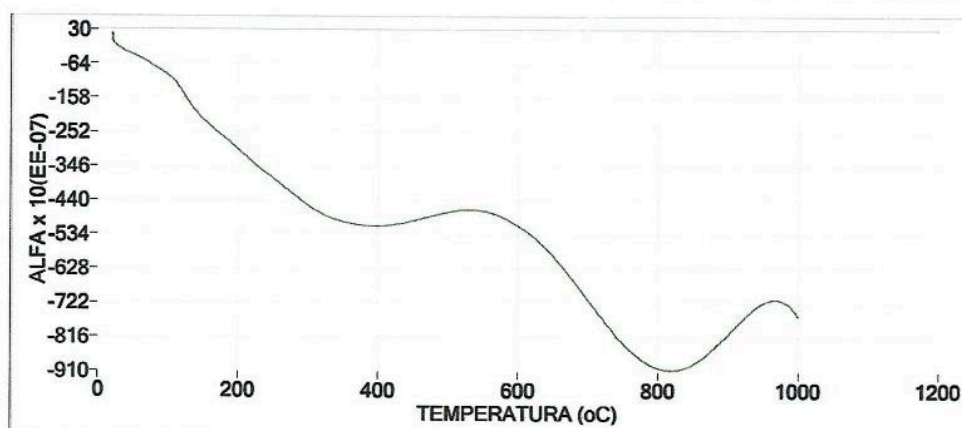


AMOSTRA: 4531602  
DATA: 28-04-16  
OPERADOR: PAULA

ENSAIO TIPO: NORMAL  
FORNO Nr: 1 ISOLADO  
OBS: AMOSTRA 2

## RELATÓRIO DE COEFICIENTES DE DILATAÇÃO

| TEMP.<br>oC | DL/Lo<br>(EE-03) | ALFA<br>(EE-07)        |
|-------------|------------------|------------------------|
| 25          | 0.00             |                        |
| 200         | -6.15            | ALFA (25 200) = -351.3 |
| 225         | -7.45            | ALFA (25 225) = -371.5 |
| 300         | -11.66           | ALFA (25 300) = -423.6 |
| 325         | -14.1            | ALFA = -466.6          |
| 400         | -18.67           | ALFA (25 400) = -498.3 |
| 425         | -19.64           | ALFA (25 425) = -491.0 |
| 500         | -22.56           | ALFA (25 500) = -475.0 |
| 525         | -23.77           | ALFA (25 525) = -475.3 |
| 600         | -31.63           | ALFA (25 600) = -549.6 |
| 700         | -38.95           | ALFA (25 700) = -577.1 |
| 800         | -71.20           | ALFA (25 800) = -919.0 |
| 900         | -70.17           | ALFA (25 900) = -802.4 |

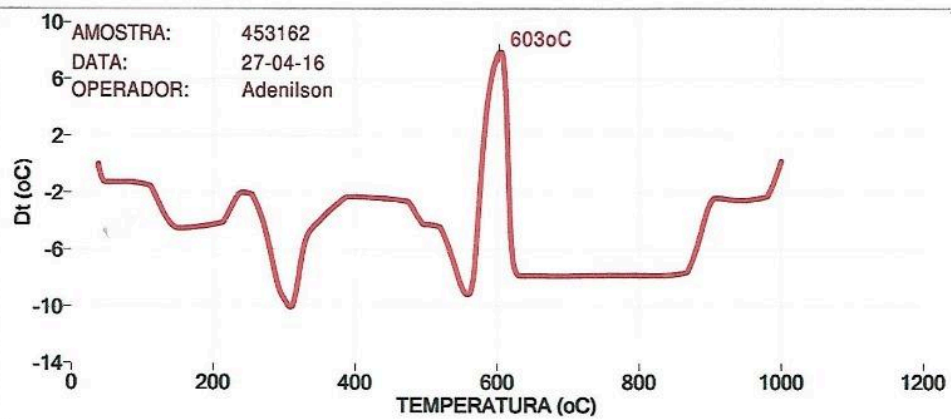


BP Eng.

Senai Mario Amato

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL



AMOSTRA: 453162  
DATA: 27-04-16  
OPERADOR: Adenilson

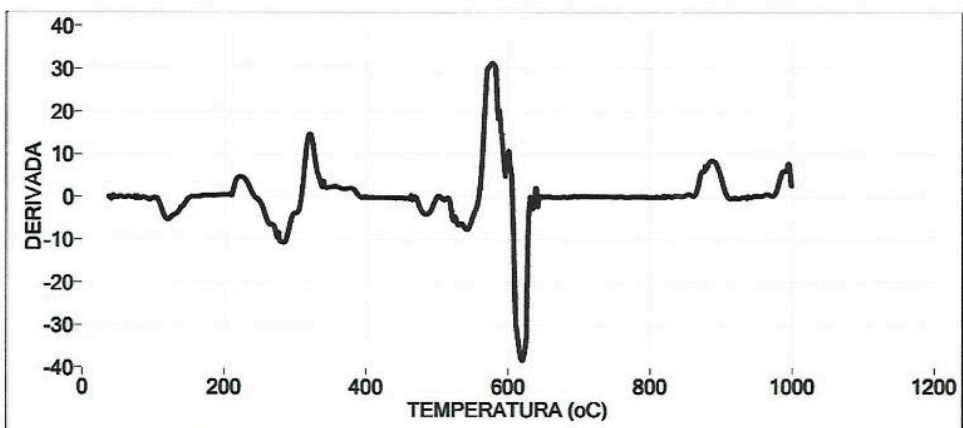
VELOCIDADE DE AQUECIMENTO: 8.0 °C/Min.

FORNO Nr: 2 ISOLADO

OBS: AMOSTRA 2

ACIDENTES TÉRMICOS SIGNIFICATIVOS

| TEMP.<br>°C | DESCRIÇÃO           | INTENSIDADE         |
|-------------|---------------------|---------------------|
| 603 °C      | ACIDENTE EXOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |





**LEQ**  
**LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS**

**RELATÓRIO DE ENSAIOS**

|                     |                                                                 |                          |                   |                     |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|--------|
| DATA DE RECEBIMENTO | 14/04/16                                                        | SEQUENCIAL               | 453/16            | NÚMERO DE RELATÓRIO | 398/16 |
| AMOSTRA             | AMOSTRA 3                                                       |                          |                   |                     |        |
| EMPRESA             | FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES                                       |                          |                   |                     |        |
| ENDEREÇO            | AVENIDA P. H. ROLFS, S/ N° - CAMPUS UNIVERSITÁRIO - VIÇOSA - MG |                          |                   |                     |        |
| DATA DE EMISSÃO     | 25/05/16                                                        | CONDIÇÕES DE RECEBIMENTO | GRANULAR - MARROM |                     |        |

Temperatura da perda ao fogo  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  - Temperatura de secagem  $110 \pm 5^\circ\text{C}$

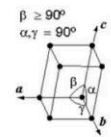
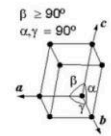
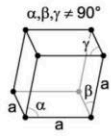
Métodos: ( X ) A amostra foi preparada conforme PE-LEQ-008 ( X ) Perda ao fogo PE-LEQ-007 Análise por FRX - NBR 12677/2014

**Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.**

| ENSAIOS                        | RESULTADOS (%) | ENSAIOS                       | RESULTADOS (%) |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Perda ao fogo                  | 34,34          | MgO                           | 0,13           |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,96          | Na <sub>2</sub> O             | 0,41           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32,63          | K <sub>2</sub> O              | 0,13           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,20          | MnO                           | 0,55           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,63           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,38           |
| CaO                            | 0,30           | SO <sub>3</sub>               | < 0,01         |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Kézia de Souza

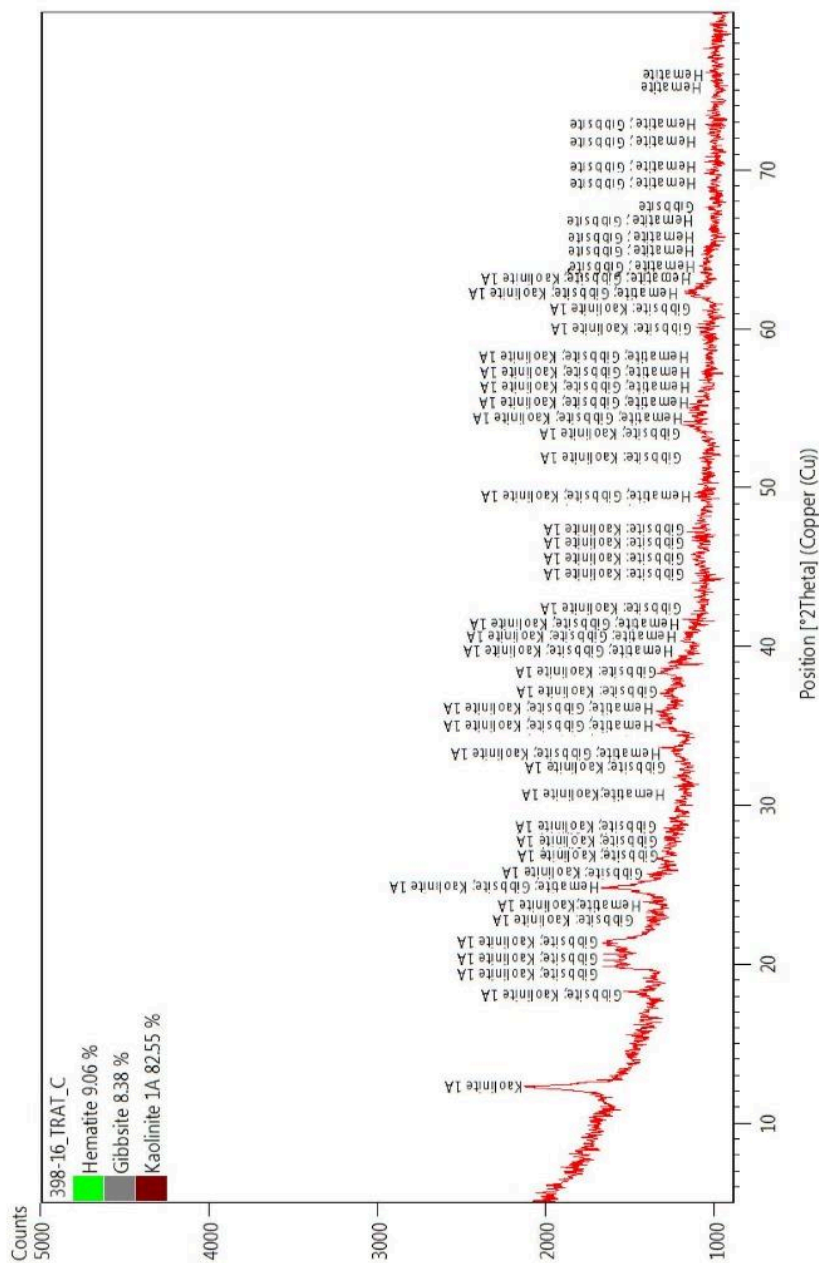
**Análise Quantitativa por Difração de Raios X.**

| FASE MINERAL | RESULTADOS | CLASSIFICAÇÃO MINERAL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CAULINITA    | 82,55 %    | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico (<math>\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE RELATIVA: 2,60 g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: Incolor, branco, púrpura;</p> <p>DUREZA: (5,5 – 6) Mohs</p>  |
| GIBBSITA     | 8,38 %     | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico (<math>\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE RELATIVA: (2,3 – 2,4) g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: Incolor, branco, púrpura;</p> <p>DUREZA: (2,5 – 3,0) Mohs</p>             |
| HEMATITA     | 9,06 %     | <p>FÓRMULA QUÍMICA: <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></p> <p>SISTEMA CRISTALINO: Romboédrico (<math>\alpha = 120^\circ / \beta = 120^\circ / \gamma = 120^\circ</math>)</p> <p>DENSIDADE: (4,9 - 5,3) g/cm<sup>3</sup></p> <p>COR: VERMELHO, CINZA</p> <p>DUREZA: (5,5 - 6,5) Mohs</p>                                                        |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Anderson Tavella

Página 1 de 4



**RELATÓRIO DE ENSAIOS**
**Anexo 1 – Difratograma**


Página 3 de 4



RELATÓRIO Nº 453/16-03 DATA: 12/05/2016

Produto: Amostra 03

Cliente: FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES

### RELATÓRIO DE ENSAIO(S)

#### ENSAIO(S) REALIZADO(S):

- Análise Dilatométrica até 1000°C.
- Análise Térmica Diferencial até 1000°C.

#### DECLARAÇÕES E OBSERVAÇÕES:

- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA: Amostra 03.

Página 01 de 04

Laboratório de Ensaios em Revestimentos (LER)  
Escola SENAI Mario Amato - Núcleo de Tecnologia Cerâmica  
Av. José Odorizzi, 1.555 – São Bernardo do Campo – SP – CEP. 09861-000  
Fone: (11) 4344-5073 E-mail: revest@sp.senai.br

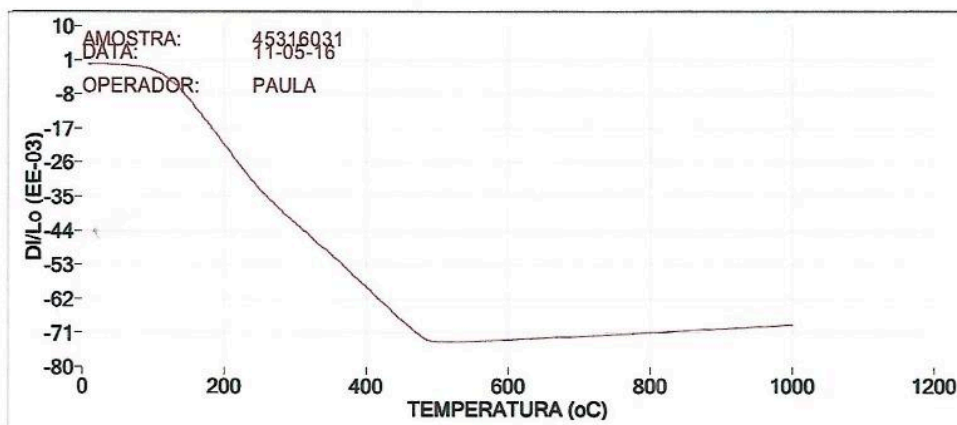


## BP ENGENHARIA

## SENAI - SP

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE DILATOMÉTRICA



AMOSTRA: 45316031

ENSAIO TIPO: CRU

DATA: 11-05-16

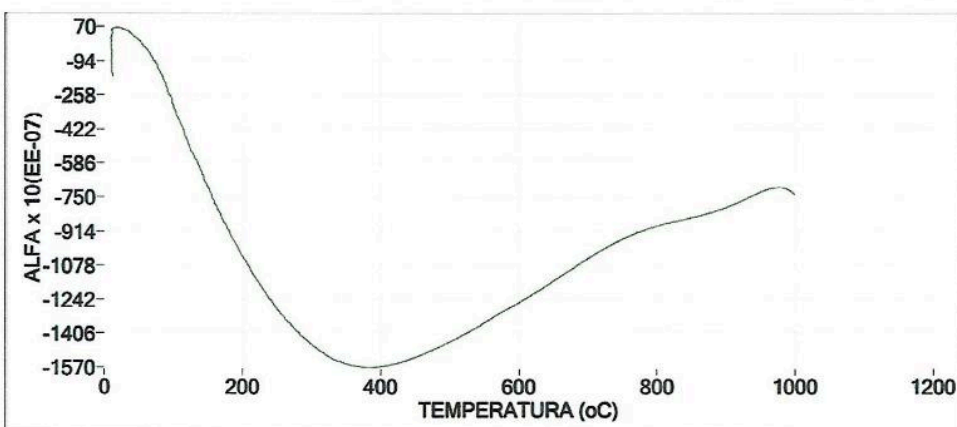
FORNO Nr: 1 ISOLADO

OPERADOR: PAULA

OBS: AMOSTRA 03 - CP02

## RELATÓRIO DE COEFICIENTES DE DILATAÇÃO

| TEMP.<br>oC | DL/Lo<br>(EE-03) | ALFA<br>(EE-07)         |
|-------------|------------------|-------------------------|
| 25          | 0.00             |                         |
| 200         | -17.87           | ALFA (25 200) = -1016.1 |
| 300         | -39.79           | ALFA (25 300) = -1445.6 |
| 400         | -56.44           | ALFA (25 400) = -1505.8 |
| 500         | -72.90           | ALFA (25 500) = -1535.3 |
| 600         | -72.93           | ALFA (25 600) = -1268.5 |
| 700         | -72.07           | ALFA (25 700) = -1067.8 |
| 800         | -71.12           | ALFA (25 800) = -918.2  |
| 900         | -70.09           | ALFA (25 900) = -801.3  |

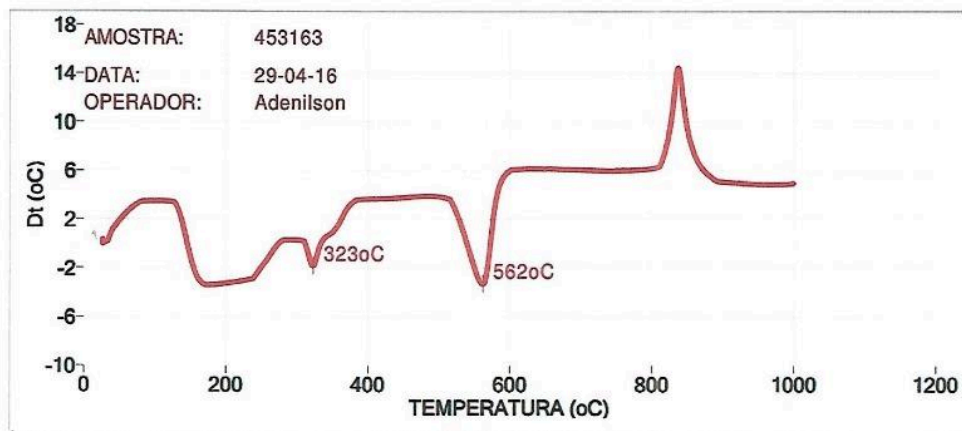


BP Eng.

Senai Mario Amato

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL



AMOSTRA: 453163  
 DATA: 29-04-16  
 OPERADOR: Adenilson

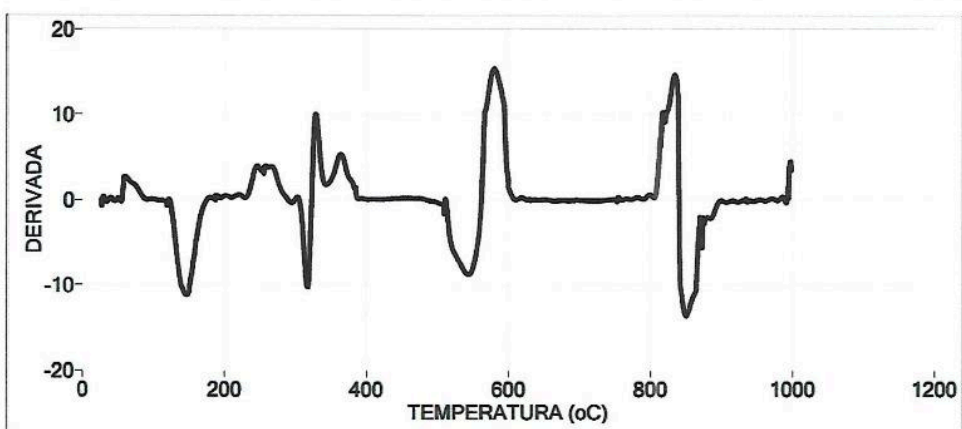
VELOCIDADE DE AQUECIMENTO: 8.0 °C/Min.

FORNO Nr: 2 ISOLADO

OBS: AMOSTRA 3

## ACIDENTES TÉRMICOS SIGNIFICATIVOS

| TEMP.<br>°C | DESCRIÇÃO            | INTENSIDADE         |
|-------------|----------------------|---------------------|
| 323 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |
| 562 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |





## LEQ LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS

### RELATÓRIO DE ENSAIOS

|                     |                                                                 |                          |                   |                     |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|--------|
| DATA DE RECEBIMENTO | 14/04/16                                                        | SEQUENCIAL               | 453/16            | NÚMERO DE RELATÓRIO | 399/16 |
| AMOSTRA             | AMOSTRA 4.1                                                     |                          |                   |                     |        |
| EMPRESA             | FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES                                       |                          |                   |                     |        |
| ENDEREÇO            | AVENIDA P. H. ROLFS, S/ N° - CAMPUS UNIVERSITÁRIO - VIÇOSA - MG |                          |                   |                     |        |
| DATA DE EMISSÃO     | 25/05/16                                                        | CONDIÇÕES DE RECEBIMENTO | GRANULAR - MARROM |                     |        |

Temperatura da perda ao fogo  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  - Temperatura de secagem  $110 \pm 5^\circ\text{C}$

Métodos: (X) A amostra foi preparada conforme PE-LEQ-008 (X) Perda ao fogo PE-LEQ-007 Análise por FRX - NBR 12677/2014

### Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

| ENSAIOS                        | RESULTADOS (%) | ENSAIOS                       | RESULTADOS (%) |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Perda ao fogo                  | 20,85          | MgO                           | 0,83           |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,18          | Na <sub>2</sub> O             | 0,05           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,77           | K <sub>2</sub> O              | 0,67           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 44,23          | MnO                           | 0,93           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,33           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,70           |
| CaO                            | 7,75           | SO <sub>3</sub>               | 0,04           |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Kézia de Souza

### Análise Quantitativa por Difração de Raios X.

| FASE MINERAL | RESULTADOS | CLASSIFICAÇÃO MINERAL                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |
|--------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| CAULINITA    | 27,06 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE RELATIVA: 2,60 g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco, púrpura;<br>DUREZA: (5,5 – 6) Mohs |  |
| HEMATITA     | 12,74 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>SISTEMA CRISTALINO: Romboédrico ( $\alpha = 120^\circ / \beta = 120^\circ / \gamma = 120^\circ$ )<br>DENSIDADE: (4,9 - 5,3) g/cm <sup>3</sup><br>COR: VERMELHO, CINZA<br>DUREZA: (5,5 - 6,5) Mohs                                                       |  |
| GOETHITA     | 27,23 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Ortorrômbico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 90^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE: (3,3 – 4,3) g/cm <sup>3</sup><br>COR: Vermelho<br>DUREZA: (5 – 5,5) Mohs                                         |  |

Página 1 de 3



**LEQ**  
**LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS**

**RELATÓRIO DE ENSAIOS**

|                    |        |                                                                                                                                                                                                                                                       |  |
|--------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| MUSCOVITA          | 33,38  | FÓRMULA QUÍMICA: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$<br>SISTEMA CRISTALINO: Hexagonal ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 120^\circ$ )<br>DENSIDADE: (2,76 – 3,1) g/cm <sup>3</sup><br>COR: INCOLOR<br>DUREZA: (2 – 2,5) Mohs |  |
| DIÓXIDO DE SILÍCIO | 1,21 % | FÓRMULA QUÍMICA: $SiO_2$<br>SISTEMA CRISTALINO: Hexagonal ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 120^\circ$ )<br>DENSIDADE: 2,65 g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco,<br>DUREZA: 7 Mohs                                            |  |

**Técnico Responsável pelo Ensaio: Anderson Tavella**

**CLÁUSULAS DE RESPONSABILIDADE**

- Os resultados obtidos somente se referem ao material submetido ao ensaio.
- A identificação do material analisado é responsabilidade do solicitante.
- O Laboratório se responsabiliza em arquivar a contraprova da amostra por um período de 90 dias após a conclusão do ensaio.
- Não se admite qualquer responsabilidade referente à exatidão da amostragem, a menos que esta tenha sido efetuada mediante nossa própria supervisão. Salvo menção expressa, as amostras foram livremente selecionadas pelo solicitante.
- O Laboratório de Ensaios Químicos não se torna responsável pela divulgação ou o uso que o solicitante, outra pessoa ou entidade venham a fazer dos resultados do presente relatório.
- O Laboratório de Ensaios Químicos, não se torna responsável em nenhum caso de interpretação ou uso indevido que se possa fazer deste documento.
- Este relatório só deve ser reproduzido por inteiro. Reprodução de partes requer aprovação por escrita do laboratório.

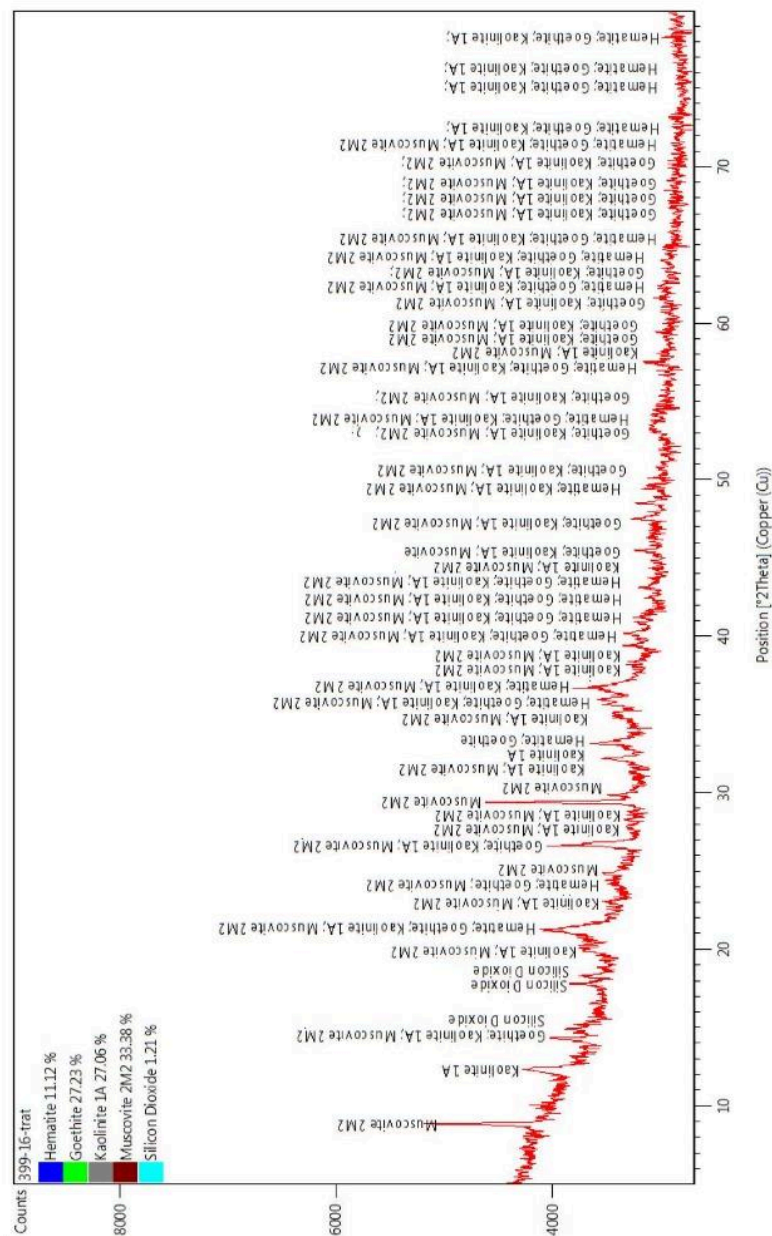
Obs.: Não há.

São Bernardo do Campo, 25 de maio de 2016.

**Maria Degmar dos Reis Carvalho**  
Coordenadora do Laboratório  
CRQ Nº 04239481 4ª Região.

## RELATÓRIO DE ENSAIOS

## Anexo 1 – Difractograma







**RELATÓRIO Nº 453/16-04 DATA: 09/05/2016**

Produto: Amostra 4.1

Cliente: FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES

**RELATÓRIO DE ENSAIO(S)**

**ENSAIO(S) REALIZADO(S):**

- Análise Dilatométrica até 1000°C.
- Análise Térmica Diferencial até 1000°C.

**DECLARAÇÕES E OBSERVAÇÕES:**

- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA: Amostra 4.1.

Página 01 de 04

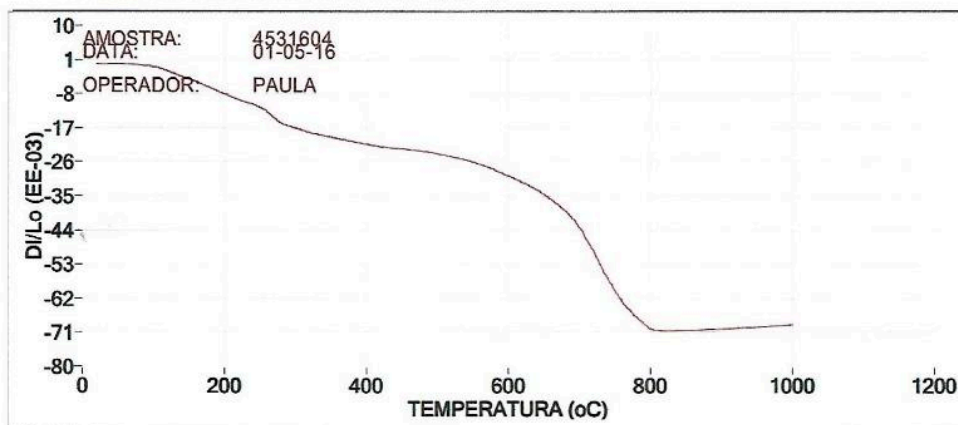
**Laboratório de Ensaios em Revestimentos (LER)**  
**Escola SENAI Mario Amato - Núcleo de Tecnologia Cerâmica**  
Av. José Odorizzi, 1.555 – São Bernardo do Campo – SP – CEP. 09861-000  
Fone: (11) 4344-5073 E-mail: revest@sp.senai.br

## BP ENGENHARIA

## SENAI - SP

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE DILATOMÉTRICA

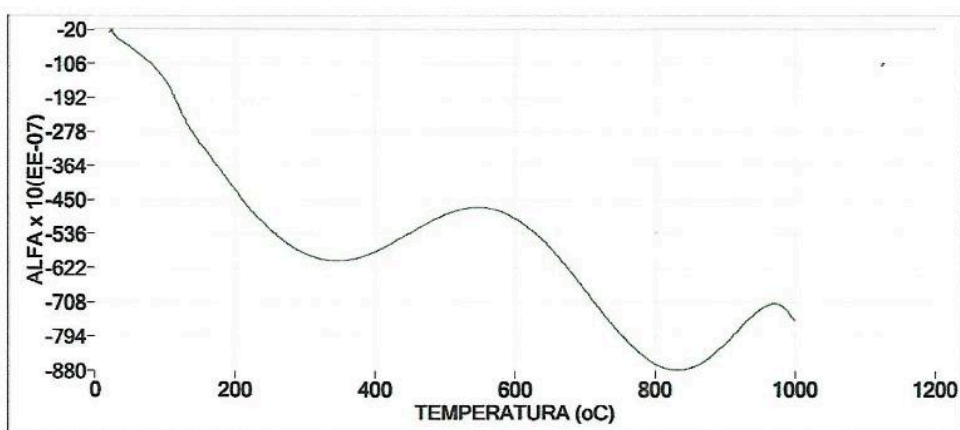


AMOSTRA: 4531604  
DATA: 01-05-16  
OPERADOR: PAULA

ENSAIO TIPO: NORMAL  
FORNO Nr: 1 ISOLADO  
OBS: AMOSTRA 4.1

## RELATÓRIO DE COEFICIENTES DE DILATAÇÃO

| TEMP.<br>oC | DL/Lo<br>(EE-03) | ALFA<br>(EE-07)        |
|-------------|------------------|------------------------|
| 25          | 0.00             |                        |
| 200         | -7.63            | ALFA (25 200) = -434.8 |
| 225         | -9.52            | ALFA (25 225) = -474.2 |
| 300         | -16.71           | ALFA (25 300) = -607.9 |
| 325         | -18.1            | ALFA = -604.8          |
| 400         | -21.03           | ALFA (25 400) = -560.8 |
| 425         | -21.83           | ALFA (25 425) = -546.2 |
| 500         | -23.53           | ALFA (25 500) = -495.4 |
| 525         | -24.51           | ALFA (25 525) = -490.4 |
| 600         | -29.34           | ALFA (25 600) = -510.1 |
| 700         | -41.94           | ALFA (25 700) = -620.7 |
| 800         | -69.24           | ALFA (25 800) = -893.2 |
| 900         | -69.97           | ALFA (25 900) = -800.0 |

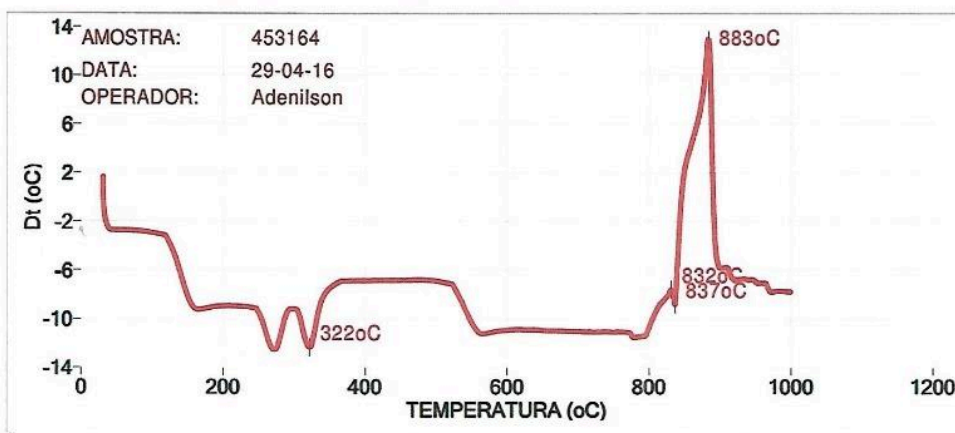


BP Eng.

Senai Mario Amato

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

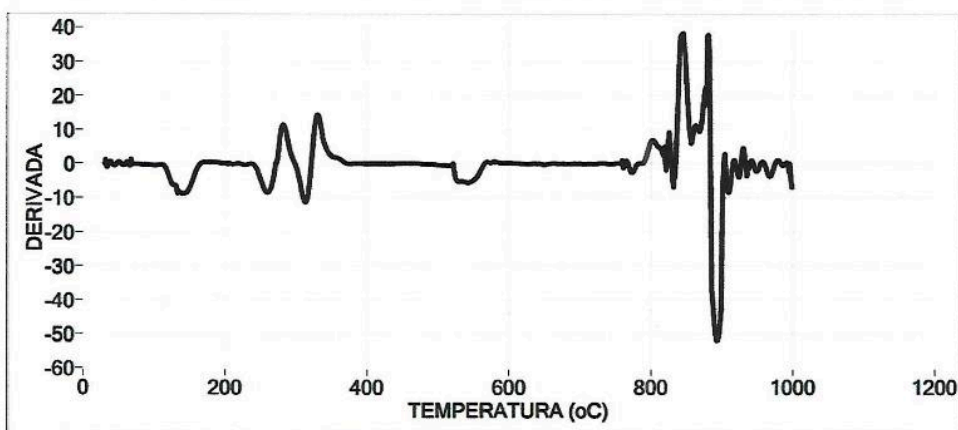


AMOSTRA: 453164  
DATA: 29-04-16  
OPERADOR: Adenilson

VELOCIDADE DE AQUECIMENTO: 8.0 °C/Min.  
FORNO Nr: 2 ISOLADO  
OBS: AMOSTRA 4.1

## ACIDENTES TÉRMICOS SIGNIFICATIVOS

| TEMP.<br>°C | DESCRIÇÃO            | INTENSIDADE         |
|-------------|----------------------|---------------------|
| 322 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | MÉDIA INTENSIDADE   |
| 832 °C      | ACIDENTE EXOTÉRMICO  | PEQUENA INTENSIDADE |
| 837 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |
| 883 °C      | ACIDENTE EXOTÉRMICO  | MÉDIA INTENSIDADE   |







## LEQ LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS

### RELATÓRIO DE ENSAIOS

|                     |                                                                 |                          |                   |                     |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|--------|
| DATA DE RECEBIMENTO | 14/04/16                                                        | SEQUENCIAL               | 453/16            | NÚMERO DE RELATÓRIO | 400/16 |
| AMOSTRA             | AMOSTRA 4.2                                                     |                          |                   |                     |        |
| EMPRESA             | FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES                                       |                          |                   |                     |        |
| ENDEREÇO            | AVENIDA P. H. ROLFS, S/ N° - CAMPUS UNIVERSITÁRIO - VIÇOSA - MG |                          |                   |                     |        |
| DATA DE EMISSÃO     | 25/05/16                                                        | CONDIÇÕES DE RECEBIMENTO | GRANULAR - MARROM |                     |        |

Temperatura da perda ao fogo  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  - Temperatura de secagem  $110 \pm 5^\circ\text{C}$

Métodos: (X) A amostra foi preparada conforme PE-LEQ-008 (X) Perda ao fogo PE-LEQ-007 Análise por FRX - NBR 12677/2014

### Análise Quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

| ENSAIOS                        | RESULTADOS (%) | ENSAIOS                       | RESULTADOS (%) |
|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Perda ao fogo                  | 19,97          | MgO                           | 0,17           |
| SiO <sub>2</sub>               | 22,06          | Na <sub>2</sub> O             | 3,94           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30,76          | K <sub>2</sub> O              | 0,16           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20,28          | MnO                           | 0,91           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,81           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,23           |
| CaO                            | 0,45           | SO <sub>3</sub>               | 0,01           |

Técnico Responsável pelo Ensaio: Kézia de Souza

### Análise Quantitativa por Difração de Raios X.

| FASE MINERAL | RESULTADOS | CLASSIFICAÇÃO MINERAL                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |
|--------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| CAULINITA    | 82,57 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE RELATIVA: 2,60 g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco, púrpura;<br>DUREZA: (5,5 – 6) Mohs |  |
| GIBBSITA     | 12,74 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Monoclínico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE RELATIVA: (2,3 – 2,4) g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco, púrpura;<br>DUREZA: (2,5 – 3,0) Mohs            |  |
| GOETHITA     | 15,67 %    | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>SISTEMA CRISTALINO: Ortorrômbico ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 90^\circ / \gamma = 90^\circ$ )<br>DENSIDADE: (3,3 – 4,3) g/cm <sup>3</sup><br>COR: Vermelho<br>DUREZA: (5 – 5,5) Mohs                                         |  |



**LEQ**  
**LABORATÓRIO DE ENSAIOS QUÍMICOS**

**RELATÓRIO DE ENSAIOS**

|                    |        |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |
|--------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| DIÓXIDO DE SILÍCIO | 0,05 % | FÓRMULA QUÍMICA: $\text{SiO}_2$<br>SISTEMA CRISTALINO: Hexagonal ( $\alpha = 90^\circ / \beta = 100^\circ / \gamma = 120^\circ$ )<br>DENSIDADE: 2,65 g/cm <sup>3</sup><br>COR: Incolor, branco,<br>DUREZA: 7 Mohs |  |
|--------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|

**Técnico Responsável pelo Ensaio: Anderson Taveira**

**CLÁUSULAS DE RESPONSABILIDADE**

- Os resultados obtidos somente se referem ao material submetido ao ensaio.
- A identificação do material analisado é responsabilidade do solicitante.
- O Laboratório se responsabiliza em arquivar a contraprova da amostra por um período de 90 dias após a conclusão do ensaio.
- Não se admite qualquer responsabilidade referente à exatidão da amostragem, a menos que esta tenha sido efetuada mediante nossa própria supervisão. Salvo menção expressa, as amostras foram livremente selecionadas pelo solicitante.
- O Laboratório de Ensaios Químicos não se torna responsável pela divulgação ou o uso que o solicitante, outra pessoa ou entidade venham a fazer dos resultados do presente relatório.
- O Laboratório de Ensaios Químicos, não se torna responsável em nenhum caso de interpretação ou uso indevido que se possa fazer deste documento.
- Este relatório só deve ser reproduzido por inteiro. Reprodução de partes requer aprovação por escrita do laboratório.

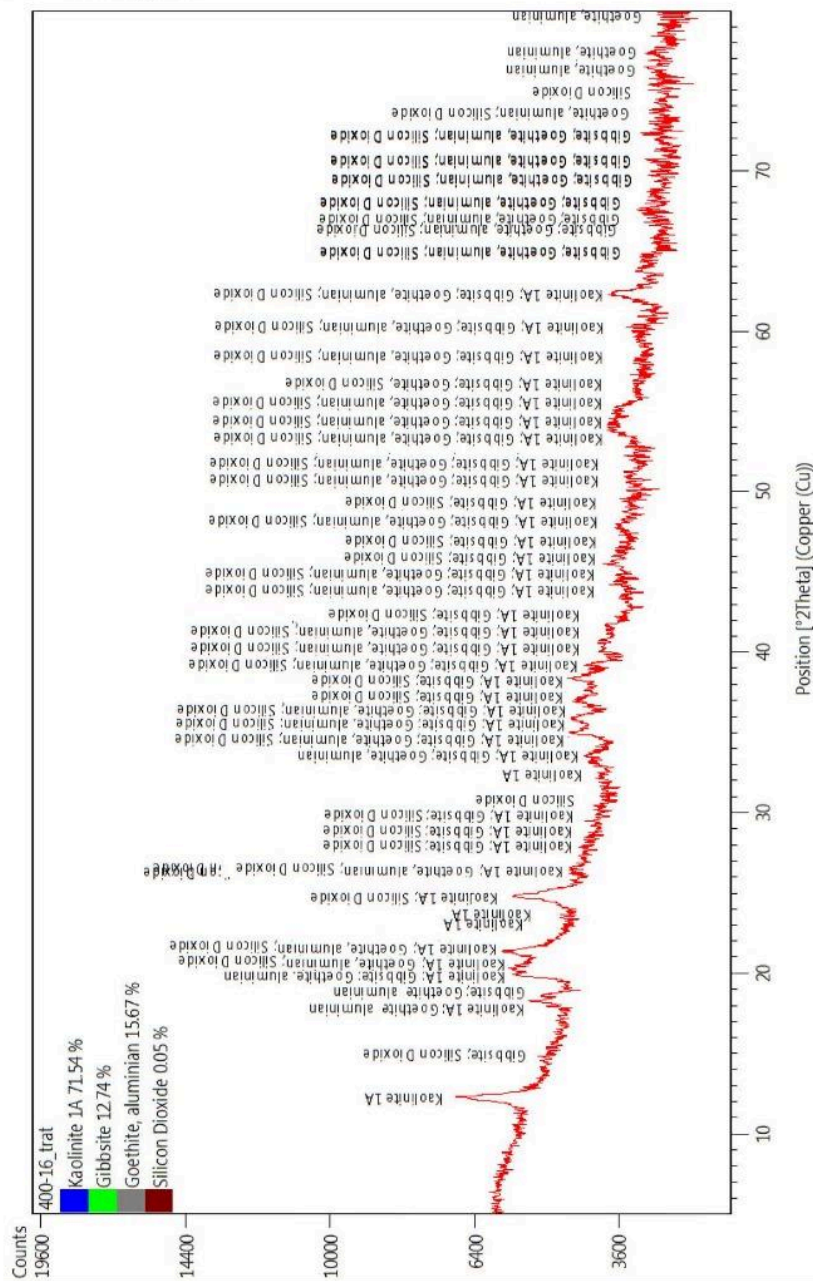
Obs.: Não há.

São Bernardo do Campo, 25 de maio de 2016.

**Maria Degmar dos Reis Carvalho**  
Coordenadora do Laboratório  
CRQ N° 04239481 4ª Região.

## RELATÓRIO DE ENSAIOS

## Anexo 1 – Difractograma





**RELATÓRIO Nº 453/16-05 DATA: 09/05/2016**

Produto: Amostra 4.2

Cliente: FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES

**RELATÓRIO DE ENSAIO(S)**

**ENSAIO(S) REALIZADO(S):**

- **Análise Dilatométrica até 1000°C.**
- **Análise Térmica Diferencial até 1000°C.**

**DECLARAÇÕES E OBSERVAÇÕES:**

- **IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA:** Amostra 4.2.

Página 01 de 04

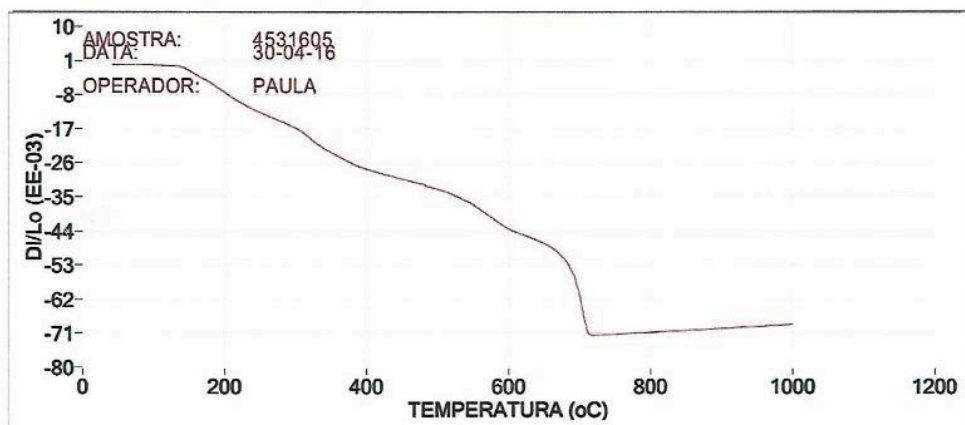
**Laboratório de Ensaios em Revestimentos (LER)**  
**Escola SENAI Mario Amato - Núcleo de Tecnologia Cerâmica**  
Av. José Odorizzi, 1.555 - São Bernardo do Campo - SP - CEP. 09861-000  
Fone: (11) 4344-5073 E-mail: revest@sp.senai.br

## BP ENGENHARIA

## SENAI - SP

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE DILATOMÉTRICA



AMOSTRA: 4531605

ENSAIO TIPO: NORMAL

DATA: 30-04-16

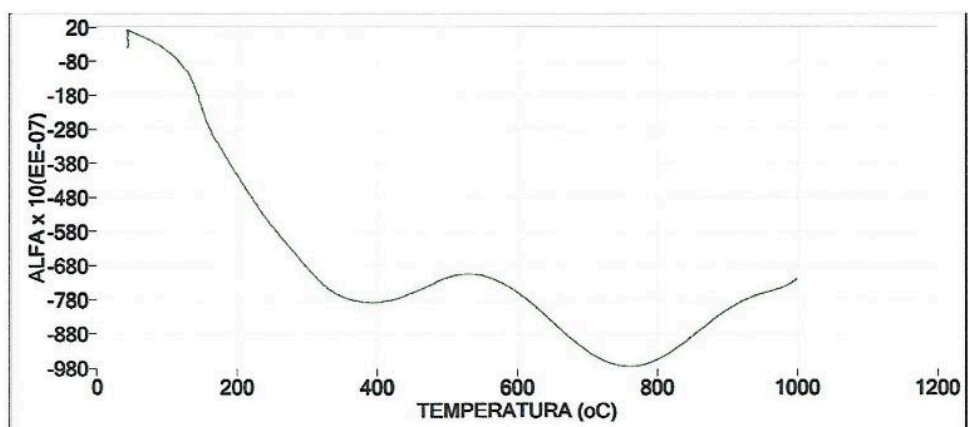
FORNO Nr: 1 ISOLADO

OPERADOR: PAULA

OBS: AMOSTRA 4.2

## RELATÓRIO DE COEFICIENTES DE DILATAÇÃO

| TEMP.<br>oC | DL/L <sub>0</sub><br>(EE-03) | ALFA<br>(EE-07)         |
|-------------|------------------------------|-------------------------|
| 25          | 0.00                         |                         |
| 200         | -9.74                        | ALFA (25 200) = -553.3  |
| 225         | -12.19                       | ALFA (25 225) = -608.8  |
| 300         | -19.17                       | ALFA (25 300) = -696.0  |
| 325         | -22.2                        | ALFA = -754.4           |
| 400         | -28.73                       | ALFA (25 400) = -766.6  |
| 425         | -30.01                       | ALFA (25 425) = -749.9  |
| 500         | -34.21                       | ALFA (25 500) = -720.1  |
| 525         | -36.44                       | ALFA (25 525) = -728.9  |
| 600         | -44.89                       | ALFA (25 600) = -780.9  |
| 700         | -71.50                       | ALFA (25 700) = -1059.8 |
| 800         | -70.58                       | ALFA (25 800) = -910.8  |
| 900         | -69.53                       | ALFA (25 900) = -794.8  |



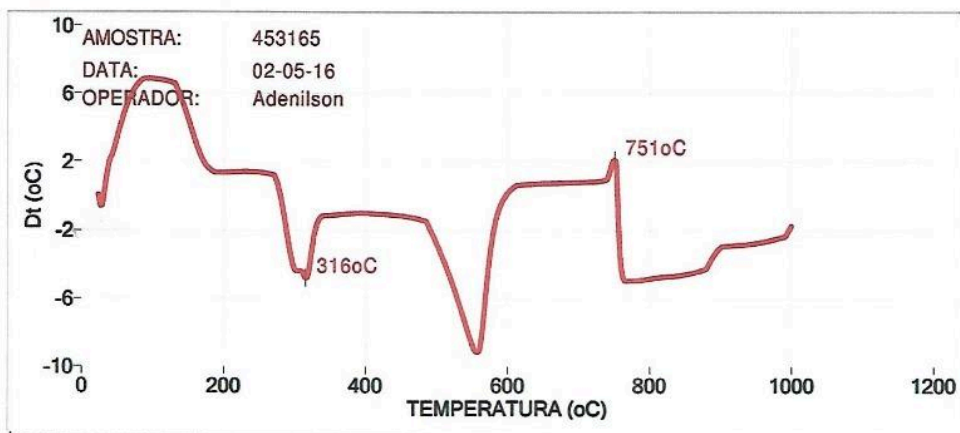


BP Eng.

Senai Mario Amato

SISTEMA DE ANÁLISES TÉRMICAS MODELO RB - 3000 - 20

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL



AMOSTRA: 453165  
DATA: 02-05-16  
OPERADOR: Adenilson

VELOCIDADE DE AQUECIMENTO: 8.0 °C/Min.

FORNO Nr: 2 ISOLADO

OBS: AMOSTRA 4.2

## ACIDENTES TÉRMICOS SIGNIFICATIVOS

| TEMP.<br>°C | DESCRIÇÃO            | INTENSIDADE         |
|-------------|----------------------|---------------------|
| 316 °C      | ACIDENTE ENDOTÉRMICO | PEQUENA INTENSIDADE |
| 751 °C      | ACIDENTE EXOTÉRMICO  | PEQUENA INTENSIDADE |

