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

O USO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA E RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE (DREGS, GRITS E LAMA DE CAL) NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Belo Horizonte
2008

O USO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA E RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE (DREGS, GRITS E LAMA DE CAL) NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Eliane Wolff

Eliane Wolff

O USO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA E RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE (DREGS, GRITS E LAMA DE CAL) NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de Resíduos Sólidos

Orientador: Dr. Wilfrid Keller Schwabe

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
Av. Contorno 842 – 7º andar 30110-060 Belo Horizonte – BRASIL
Tel: 55 (31) 3238-1882 Fax: 55 (31) 3238-1882 posgrad@desa.ufmg.br
www.smarh.eng.ufmg.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

O Uso do Lodo de Estação de Tratamento de Água e Resíduos da Indústria de Celulose (Dregs, Grits e Lama de Cal) na Produção de Cerâmica Vermelha

ELIANE WOLFF

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. WILFRID KELLER SCHWABE

Profª MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Profª DIONE MARI MORITA

Prof. CARLOS MAURÍCIO FONTES VIEIRA

Prof. PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Léo Heller
Coordenador

Versão Final aprovada por

Prof. Wilfrid Keller Schwabe
Orientador

Belo Horizonte, 02 de outubro de 2008.

Aos meus filhos,
Davi e Clara.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Universidade Federal de Minas Gerais.

Ao professor Wilfrid Keller Schwabe.

A Samuel Vieira Conceição.

A Sandro M. Santos, Leandro C. Dalvi, Marcela D. V. Moraes e Maria Emiliani P. Ferreira do Departamento de Meio Ambiente da Cenibra.

A Altamiro G. Almeida, Álvaro P. Melo, Antônio P. Benjamin, David B. Andrade, Divino F. Amaral, Edson L. Machado, Geraldo F. Silva, Gerson A. Oliveira, José G. Oliveira, Pedro T. Carvalho, Silvano C. Souza, Vander J. D. Saldanha da Divisão de Utilidades Água da Cenibra.

Ao João Inácio, Deilson, Humberto, Waldo, Edson e José Márcio do Laboratório de Insumos e Meio Ambiente da Cenibra.

Aos professores da UFMG, Paulo R. Brandão (DEMin), Dagoberto B. Santos, Marcelo B. Mansur, Vicente T. L. Buono, Virgínia Ciminelli e Wander L. Vasconcelos(DEMet), Jisela A. S. Greco, Judy N. R. Mantilla, Lúcio F. S. Villar e Terezina J. Espósito (ETG), Liséte C. Lange, Sílvia Maria Alves Corrêa Oliveira e Mauro da Cunha Naghettini (DESA).

A Isabel S. B. Carvalho do Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

A João A. Ribeiro e Ilda S. Batista do Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

A Patrícia M. T. Azevedo do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

A Paulo A. Pádua do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

A Norma R. Abreu e Lucilaine V. S. Santos do Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

A Frederico, Ricardo, Danúbia e Tatiana do Laboratório de Geotecnia de Solos do Departamento de Engenharia de Transportes e Geotecnia da UFMG.

A Alexandre C. Melo da Unidade de Manutenção de Micros da UFMG

A Nelson C. Guimarães e Fernando Jardim da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA).

A Wilton P. Araújo da Usiminas.

A Amando A. Oliveira do Senai Mário Amato (SP).

A Sérgio S. Rezende, Luis A. Oliveira e Uriel O. Souza do SENAI Paulo de Tarso (MG).

A Célia M. B. Froes, Zenilde G. G. Viola, Leonardo C. Coelho e Mateus C. Almeida do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM).

A Fernando Pauliello, Alexandre B. Landim, Marcos Guerra, Thiago Iwanaga e Vinícius S. Barros.

A Walter, Sérgio, Carlos Alberto, Cristina, Gustavo e Ana Paula Wolff.

A Leandro Souza Costa.

A Suzana B. Viegas, Márcia C. M. Romanelli, Mary Cléa Anchieta, Terezinha M. Nascimento, Lucas S. Rodrigues, Juliana R. Marques e Tânia S. Prado.

RESUMO

O lodo é um resíduo das Estações de Tratamento de Água e a sua produção vem sempre aumentando como conseqüência do desenvolvimento e da expansão da sociedade moderna. A prática usual do seu descarte diretamente nos cursos de água, sem qualquer tipo de tratamento, compromete a qualidade dos corpos hídricos assim como a vida das atuais e futuras gerações. Com a crescente necessidade de preservação ambiental, legislações vêm sendo estabelecidas e nova postura é exigida dos gerentes das concessionárias de águas, para a sua correta disposição no meio ambiente. Neste trabalho, o lodo de ETA de uma indústria situada em Belo Oriente (MG), que realiza o processo de coagulação com sulfato de alumínio, é combinado com três resíduos decorrentes da recuperação de reagentes químicos da indústria de celulose (*dregs*, *grits* e lama de cal) e outro decorrente da britagem de granito (pó de granito) foram usados como matéria-prima na formulação de massas cerâmicas para a produção de tijolos. Essa formulação baseou-se na distribuição granulométrica dos resíduos e na proporção dos óxidos de cálcio, sódio e potássio nas misturas, com o intuito de obter um material de maior resistência mecânica após a queima. As propriedades tecnológicas dos corpos de prova foram avaliadas, após secagem (retração linear e tensão de ruptura à flexão) e queima (perda ao fogo, retração linear, tensão de ruptura à flexão, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente), assim como as fases cristalinas presentes no produto final. Após os ensaios quantitativos e a análise estatística dos dados concluiu-se que apesar dos resultados não atenderem a todos os parâmetros tecnológicos avaliados para cerâmica vermelha nas condições do experimento, as misturas **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito), **C** (50% de lodo + 30% de lama + 12% de pó + 8% de *dregs*), **D** (70% de lodo + 30% de *dregs*) e **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito), nas temperaturas de 850 e 950 ^{o}C, devem ser testadas na indústria cerâmica em escala piloto, na produção de revestimentos de uso interno (tipo ladrilho hidráulico) ou material acústico, tendo em vista o atendimento aos valores de referência quanto à perda ao fogo (PF $\leq$ 10%), retração de queima (RL $\leq$ 6%) e tensão de ruptura à flexão (TRF $\geq$ 20 kgf/cm^2).

Palavras chave: lodo, estação de tratamento de água, *dregs*, *grits*, lama de cal, pó de granito, cerâmica vermelha, reciclagem

ABSTRACT

The sludge is an inevitable residue of Water Treatment Plants. Quantities are growing as a consequence of development and expansion of modern society. The usual practice is to discharge it directly into the water without any kind of treatment. This procedure compromises not only the quality of water bodies as also the life of actual and future generations. With crescent restrictive environmental legislation a new posture is being required from the managers of water works for the correct disposition of sludge. In this work the sludge from an industry situated in Belo Oriente (Minas Gerais), that realizes the process of coagulation with aluminum sulfate, is combined with three residues from the recuperation of chemicals of the cellulose industry (*dregs*, *grits* and lime mud) and one other from crushing and grinding of granite rock (granite fines) were used as raw material in the formulation of ceramic mass for brick production. This formulation is based on the grain size distribution of the residues and the proportions of calcium, sodium and potassium oxides in the mixtures. The objective is to obtain in the material, after burning, crystalline phases (anorthite, albite, gehlenite, mullite) that confer good mechanical properties. The statistic analysis of the data showed that, although the results do not attend all technological parameters evaluated for the red ceramic in the experimental conditions, the mixture **B** (50% sludge + 30% de sludge + 20% de granite fines), **C** (50% sludge + 30% sludge + 12% de granite fines + 8% *dregs*), **D** (70% sludge + 30% *dregs*) e **F** (65% de sludge + 20% *dregs* + 15% granite fines), at temperatures of 850 and 950 ^{o}C should be tested in the ceramic industry at pilot scale specially considering the attainment of reference values of ignition loss, firing shrinkage and flexural strength..

Key words: alum sludge, water treatment plant, dregs, grits, lime mud, granite fines, structural ceramic, recycling

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS VI

LISTA DE TABELAS VIII

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS IX

1 INTRODUÇÃO 10

2 OBJETIVOS 12

2.1 GERAL 12
2.2 ESPECÍFICOS 12

3 REVISÃO DA LITERATURA 13

3.1 GENERALIDADES 13
3.2 GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA 14
3.3 QUANTIFICAÇÃO DO LODO 17
3.4 DISPOSIÇÃO DO LODO DE ETA 23
3.4.1 Redução do volume do lodo 23
3.4.2 Disposição final e usos benéficos do lodo 26
3.5 CERÂMICA VERMELHA OU ESTRUTURAL 38
3.5.1 Matérias-primas 39
3.5.2 Processo produtivo de cerâmica vermelha 45
3.6 DREGS, GRITS E LAMA DE CAL 48
3.7 PÓ DE GRANITO 56

4 MATERIAL E MÉTODOS 58

4.1 A BACIA DO RIO DOCE 58
4.1.1 O Rio Doce 60
4.2 A ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA CENIBRA 65
4.2.1 Unidades do sistema de tratamento 66
4.3 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA CENIBRA 78
4.4 COLETA, CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS 79
4.4.1 Coleta 79
4.4.2 Caracterização 84
4.4.3 Classificação 88
4.5 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS PARA OBTENÇÃO DE UM MATERIAL DE QUALIDADE 88
4.6 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS 92
4.7 SELEÇÃO DAS MISTURAS PARA ENSAIO PILOTO EM CERÂMICA 95

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 96

5.1 ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE LODO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA CENIBRA 96
5.2 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS 98
5.2.1 Caracterização do lodo 98
5.2.2 Caracterização do dregs, grits, lama de cal e pó de granito 114
5.2.3 Classificação quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente 116
5.3 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS PARA OBTENÇÃO DE UM MATERIAL DE QUALIDADE 116
5.3.1 Caracterização das misturas 117
5.3.2 Fases cristalinas e análises térmicas 120
5.3.3 Efluentes atmosféricos da mistura E 124
5.4 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS CORPOS SINTERIZADOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS 124

6 CONCLUSÃO 141

7 RECOMENDACÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 144

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 146

ANEXOS 156

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Processo de produção de lodo em ETA convencional 14
FIGURA 3.2 – Correlação entre sólidos em suspensão e turbidez para um fonte de água bruta com baixa cor 20
FIGURA 3.3 – Fluxograma de ETA convencional, vazões afluentes e efluentes 21
FIGURA 3.4 – Esquemas ilustrativos dos sistemas de leitos de drenagem tradicionais e modificados 25
FIGURA 3.5 – Curvas de remoção de água dos sistemas, modificado 1 e 2 26
FIGURA 3.6 – Destino dado ao lodo no ano de 2000 pelas ETAs brasileiras que praticam o processo de coagulação química da água (IBGE, 2002) 27
FIGURA 3.7 – Diagrama de Winkler 41
FIGURA 3.8 – Estados e limites de consistência de solos argilosos 42
FIGURA 3.9 – Processo produtivo de cerâmica vermelha 46
FIGURA 3.10 – Processo de polpação kraft, linha verde 49
FIGURA 3.11 – Processo de polpação kraft, linha vermelha 51
FIGURA 3.12 – Filtro rotativo onde o dregs é desaguado 52
FIGURA 3.13 – Processo de polpação kraft, linha cinza 53
FIGURA 3.14 – Fluxograma da produção de dregs, grits e lama de cal 55
FIGURA 4.1 – O Rio Doce e os seus principais afluentes 61
FIGURA 4.2 – Ponto de captação de água da CENIBRA e as estações de monitoramento RD035 e RD033 62
FIGURA 4.3 – Fluxograma da ETA CENIBRA e os pontos de aplicação dos produtos químicos 66
FIGURA 4.4 – Cortina perfurada e comportas superiores de interligação entre as caixas de areia 68
FIGURA 4.5 – Ponto de aplicação de solução de Na OH após as cortinas perfuradas de saída das caixas de areia 69
FIGURA 4.6 – Lavagem das caixas de areia no ano de 2005 70
FIGURA 4.7 – Ponto de aplicação de polímero nas câmaras de mistura rápida 72
FIGURA 4.8 – Vista parcial das subdivisões de uma câmara de mistura lenta, com agitadores mecânicos e paredes de concreto 73
FIGURA 4.9 – Tanque de decantação da ETA CENIBRA 74
FIGURA 4.10 – Canaletas por onde verte a água para filtração 75
FIGURA 4.11 – Lavagem dos leitos filtrantes e torniquetes de agitação 77
FIGURA 4.12 – Sifão e canal de descarga da água de lavagem dos filtros 78
FIGURA 4.13 – Caixa de descarga do lodo do decantador de n^o 2 80
FIGURA 4.14 – Coleta do lodo do decantador de n^o 2 da ETA CENIBRA 81
FIGURA 4.15 – Acondicionamento do lodo do decantador de n^o 2 nas caixas d'água 82
FIGURA 4.16 – Desaguamento do lodo da ETA CENIBRA 83
FIGURA 4.17 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 89
FIGURA 4.18 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3-K_2O 90
FIGURA 4.19 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3-CaO 90
FIGURA 5.1 – Balanço de massa da ETA CENIBRA do ano de 2006 e 5 primeiros meses de 2007 97
FIGURA 5.2 – Difratograma do lodo da ETA CENIBRA 101
FIGURA 5.3 – Micrografias do lodo da ETA CENIBRA mostrando regiões de composição química diferenciada e grãos em forma de placas 103
FIGURA 5.4 – Espectro de EDS para o lodo da ETA CENIBRA 103
FIGURA 5.5 – Micrografias do lodo da ETA CENIBRA mostrando as ocorrências minerais típicas do lodo 104
FIGURA 5.6 – Imagens de elétrons retroespalhados de algas diatomáceas (Bacillariophyceae), verdes (Chlorophyceae) e cianobactéria filamentosa encontradas no lodo ETA CENIBRA 105
FIGURA 5.7 - Imagens de elétrons retroespalhados de algas diatomaceas (Bacillariophyceae) encontradas no lodo ETA CENIBRA 106
FIGURA 5.8 – Curvas TG/DTG/DTA do lodo da ETA CENIBRA 107
FIGURA 5.9 – Distribuição granulométrica do lodo decorrente da ETA CENIBRA 112
FIGURA 5.10 – Difratogramas do dregs, grits, lama de cal e pó de granito 115
FIGURA 5.11 – Localização das massas cerâmicas no Diagrama de Winkler 118
FIGURA 5.12 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura B 121
FIGURA 5.13 – Difratograma da mistura B 122
FIGURA 5.14 – Fragmentograma da mistura E 124
FIGURA 5.15 – Avaliação comparativa das misturas secas a 110 ^oC no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha 127

FIGURA 5.16 – Avaliação comparativa das misturas queimadas a 850 °C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha *128*
FIGURA 5.17 – Avaliação comparativa das misturas queimadas a 950 °C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha *130*
FIGURA 5.18 – Avaliação comparativa das misturas queimadas a 1050 °C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha *131*
FIGURA 5.19 – Perda ao fogo das massas cerâmicas em função da temperatura de queima *132*
FIGURA 5.20 – Retração linear das massas cerâmicas em função da temperatura de queima *134*
FIGURA 5.21 – Absorção de água das massas cerâmicas em função da temperatura de queima *134*
FIGURA 5.22 – Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas em função da temperatura de queima *135*
FIGURA 5.23 – Porosidade aparente das massas cerâmicas em função da temperatura de queima *137*
FIGURA 5.24 – Densidade aparente das massas cerâmicas em função da temperatura de queima *137*
FIGURA 5.25 – Corpos de prova do lodo (I) sinterizados a 950 °C *139*
FIGURA 5.26 – Corpos de prova do lodo (I) sinterizados a 1050 °C *140*
FIGURA A.1– CurvasTG/DTG/DTA da mistura A *175*
FIGURA A.2– Difratograma da mistura A *175*
FIGURA A.3 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura C *176*
FIGURA A.4 – Difratograma da mistura C *176*
FIGURA A.5– CurvasTG/DTG/DTA da mistura D *177*
FIGURA A.6 – Difratograma da mistura D *177*
FIGURA A.7– CurvasTG/DTG/DTA da mistura E *178*
FIGURA A.8– Difratograma da mistura E *178*
FIGURA A.9 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura F *179*
FIGURA A.10 – Difratograma da mistura F *179*
FIGURA A.11 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura G *180*
FIGURA A.12 – Difratograma da mistura G *180*
FIGURA A.13 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura H *181*
FIGURA A.14 – Difratograma da mistura H *181*
FIGURA A.15 – CurvasTG/DTG/DTA do lodo I *182*
FIGURA A.16 – Difratograma do lodo I *182*

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Tratamento requerido para as águas destinadas ao abastecimento público 13
TABELA 3.2 - Principais constituintes dos afluentes de ETAs convencionais 16
TABELA 3.3 - Principais constituintes dos efluentes de ETAs convencionais 17
TABELA 3.4 – Estimativa da produção de resíduos em função do tipo de manancial e qualidade da água 18
Tabela 3.5 – Sistemas de desaguamento de lodos 23
TABELA 3.6 – Vantagens e desvantagens dos sistemas de desaguamento dos lodos de ETA 24
TABELA 3.7 – Proporções dos resíduos nas misturas (% em massa) 37
TABELA 3.8 - Produção e destino do dregs, grits e lama de cal no ano de 2007 56
TABELA 4.1 – Qualidade da água bruta na estação de monitoramento RD035 e RD033 no ano de 2006 e 5 primeiros meses de 2007 e limites para as variáveis constantes na Resolução CONAMA nº 357 e Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01 para águas de classe 2 63
TABELA 4.2 – Dosagens de produtos químicos em função da turbidez 71
TABELA 5.1 – Características físico-químicas do lodo in natura, referentes às coletas de setembro/2005 a fevereiro/2008 98
TABELA 5.2 – Concentração de metais no lodo in natura, referente às coletas de fevereiro/2005 a fevereiro/2008 99
TABELA 5.3 – Fases cristalinas do lodo da ETA CENIBRA de setembro/2005 à fevereiro/2008 102
TABELA 5.4 – Composição química elementar do lodo ETA CENIBRA 103
TABELA 5.5 – Resultado TG/DTG do lodo da ETA CENIBRA 108
TABELA 5.6 – Carbono orgânico total do lodo da ETA CENIBRA 109
TABELA 5.7 – Densidade, área superficial específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros do lodo da ETA CENIBRA de fevereiro/2005 a fevereiro/2008 110
TABELA 5.8 – Limites de Atterberg 111
TABELA 5.9 – Distribuição granulométrica do lodo da ETA CENIBRA, períodos de chuva e estiagem, conforme escala da ASTM 112
TABELA 5.10 – Composição química dos resíduos (% em massa) 114
TABELA 5.11 – Distribuição granulométrica do lodo, dregs, grits, lama de cal e pó de granito (com cortes em 1,2 e 2,4 mm), conforme escala da ASTM 116
TABELA 5.12 – Composição química das misturas e do lodo (I) (% em massa) 117
TABELA 5.13 – Distribuição granulométrica das misturas A, B, C, D, E, F, G, H e I (lodo), conforme escala da ASTM 118
TABELA 5.14 – Parâmetros tecnológicos das misturas e do lodo (% em massa) 119
TABELA 5.15 – Resultados das propriedades tecnológicas dos corpos queimados a 850 °C 125

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica

APHA – American Public Health Association

ASCE – American Society of Civil Engineers

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWWA – American Water Works Association

CENIBRA – Celulose Nipo-Brasileira S/A

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

ETA – Estação de Tratamento de Água

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas

PIB – Produto Interno Bruto

SGM – Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral

WEF - Water Environmental Federation

PF – Perda ao fogo

RL – Retração linear

TRF – Tensão de ruptura à flexão

AA – Absorção de água

PA – Porosidade aparente

DA – Densidade aparente

1 INTRODUÇÃO

O gerenciamento de resíduos sólidos é um problema muito importante tanto da perspectiva de saúde pública quanto do ponto de vista ambiental e industrial, porque uma quantidade sempre crescente de materiais, perigosos ou não perigosos, precisa ser disposta de forma segura e econômica ou, preferencialmente, reciclada sempre que for possível.

Como qualquer segmento industrial, também as concessionárias de água produzem resíduos, decorrentes dos decantadores e da lavagem dos filtros, sendo prática usual o seu descarte diretamente nos cursos de água mais próximos, sem qualquer tipo de tratamento. Com a constatação de que este procedimento acarreta em aumento na quantidade de sólidos, assoreamentos, mudança de cor e turbidez, inibição da atividade biológica do corpo d'água, aumento das concentrações de alumínio e ferro, dentre outros, legislações vêm sendo estabelecidas, culminando com a busca de alternativas para a sua disposição final.

No Brasil já são conhecidas algumas experiências na área – com destaque para a Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), a Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) e a Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), porém, o equacionamento dos problemas concernentes à disposição inadequada desses resíduos parece estar longe de ser resolvido e grande parte deste material continua sendo disposta em rios.

Considerando a NBR 10004 (ABNT, 2004), onde os lodos gerados nas ETAs são classificados como resíduos sólidos que devem ser tratados para a disposição final, e com o estabelecimento da Lei 9433 (BRASIL, 1997), que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, e da Lei 9605 (BRASIL, 1998), Lei de Crimes Ambientais, nova postura deve ser exigida dos gerentes dos sistemas de tratamento de água com relação a esses resíduos e sua disposição no meio ambiente.

Frente a esta realidade, a Celulose Nipo-Brasileira S/A (CENIBRA)[1], única empresa de

[1] A Celulose Nipo-Brasileira S/A – CENIBRA está localizada no município de Belo Oriente/MG, a 236 km de Belo Horizonte. Suas atividades industriais tiveram inicio em 1977, produzindo 1 154 644 tSA/ano (tonelada de celulose kraft branqueada seca ao ar) no exercício de 2008, dos quais cerca de 93% foram destinados ao mercado externo (Ásia, Europa, América do Norte e América Latina).

polpação *kraft* localizada no Estado de Minas Gerais, com capacidade nominal instalada para produção de 1 250 000 tSA/ano (100% livre de cloro elementar como agente alvejante), aliou-se à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), para estudar uma forma de disposição adequada e econômica do lodo gerado em sua Estação de Tratamento de Água (ETA), cuja capacidade é de 250 000 m³/dia, de forma a atender uma das condicionantes da sua Licença de Operação no Estado de Minas Gerais.

A disposição do lodo decorrente da ETA CENIBRA é realizada, na atualidade, diretamente no curso d'água (Rio Doce), à jusante do ponto de captação da água que irá abastecer a fábrica, não existindo até o ano de 2008 qualquer sistema implantado para seu tratamento e disposição.

Idéias interessantes de reciclagem do lodo de ETA têm sido pesquisadas e muitas se mostram viáveis e eficientes (como é o caso da produção de cimento, de concreto e argamassas, de componentes cerâmicos e de adsorventes na remoção de poluentes em águas contaminadas), podendo se constituir em benefício econômico e ambiental para as indústrias.

Trabalhos citados na literatura, tais como Almeida *et al*. (1997), Almeida (2001), Huang *et al*. (2001), Basegio *et al*. (2002), Oliveira e Olhero (2002), Weng *et al*. (2003), Isaac e Morita (2004), Oliveira e Holanda (2004), Silva *et al*. (2005), Novaes (2005) e Monteiro (2008) têm mostrado que é possível à reciclagem de resíduos industriais como constituintes de massas cerâmicas para a produção de componentes destinados à construção civil.

Conclui-se do exposto que uso do lodo da ETA CENIBRA, no segmento de cerâmica vermelha ou estrutural (em função da similaridade de sua composição química com argilas normalmente utilizadas no processo cerâmico), pode viabilizar a sua reutilização, resolver o problema da disposição inadequada (motivo hoje de grande preocupação para os gerentes das estações de tratamento de água), contribuindo também para a redução da atividade extrativa de argila, causadora de danos ambientais, uma vez que a recuperação das áreas exploradas por parte das empresas cerâmicas só acontece mediante exigência do órgão ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar, em laboratório, a possibilidade de utilização de lodo de Estação de Tratamento de Água como principal constituinte da massa de cerâmica vermelha.

2.2 Específicos

- Obter no material cerâmico fases da série isomórfica dos plagioclásios e gehlenita.
- Analisar a viabilidade técnica de utilização dos resíduos da indústria de celulose e pó de granito na cerâmica vermelha.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Generalidades

Para tornar uma água potável, são apresentadas na literatura diversas tecnologias de tratamento, no entanto, a definição da tecnologia adequada é dependente de vários fatores, destacando-se como principais (Montgomery, 1985):

- características da água bruta;
- custos de implantação, manutenção e operação;
- manuseio e confiabilidade dos equipamentos;
- flexibilidade operacional;
- localização geográfica e características da comunidade;
- disposição final do lodo.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução nº 357 (BRASIL, 2005), classificou as águas doces, salobras e salinas no Brasil segundo seus usos, estabelecendo o tipo de tratamento necessário para as águas destinadas ao abastecimento público, conforme mostrado na TAB. 3.1.

TABELA 3.1 – Tratamento requerido para as águas destinadas ao abastecimento público

Classificação	Tratamento requerido
Classe especial	Desinfecção
Classe 1	Tratamento simplificado
Classe 2	Tratamento convencional
Classe 3	Tratamento convencional
Classe 4	Águas destinadas a usos menos exigentes

Fonte: BRASIL, 2005.

Na potabilização das águas naturais, as tecnologias de tratamento apresentam, basicamente, três fases: clarificação, filtração e desinfecção. De acordo com a maior ou menor qualidade da água bruta, processos e operações unitários podem ser inseridos para adequação da água ao padrão de potabilidade, prescrito pela Portaria nº 518 (BRASIL, 2004).

3.2 Geração e características do lodo de ETA

A coagulação de águas superficiais é a tecnologia de tratamento de água para abastecimento público mais utilizada no mundo, sendo também a maior responsável pela geração de resíduos sólidos em uma unidade de tratamento (Fernandes, 2002). No Brasil, 75% do volume de água tratada distribuída é proveniente de estações de tratamento de ciclo completo ou convencionais (IBGE, 2002), cuja finalidade básica é a remoção de cor e turbidez.

Nesse tipo tratamento, a água é submetida aos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração antes do condicionamento final para posterior distribuição. Métodos auxiliares do tratamento incluem a remoção de partículas discretas (caixas de areia), a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos (aeração, oxidação, adsorção com carvão ativado, troca iônica, filtração com membranas), abrandamento e fluoretação para prevenção de cáries dentárias.

Os lodos oriundos de ETAs convencionais provêm, essencialmente, da limpeza dos decantadores (resultante dos processos de coagulação, floculação e sedimentação) e da lavagem dos filtros, podendo ainda ser originados na lavagem periódica de tanques de preparo e armazenamento de soluções ou suspensões de produtos químicos, porém, o seu volume é pouco significativo (Grandin[2] *apud* Guimarães, 2005). A FIG. 3.1 apresenta o fluxograma do processo de produção de lodo de uma ETA convencional.

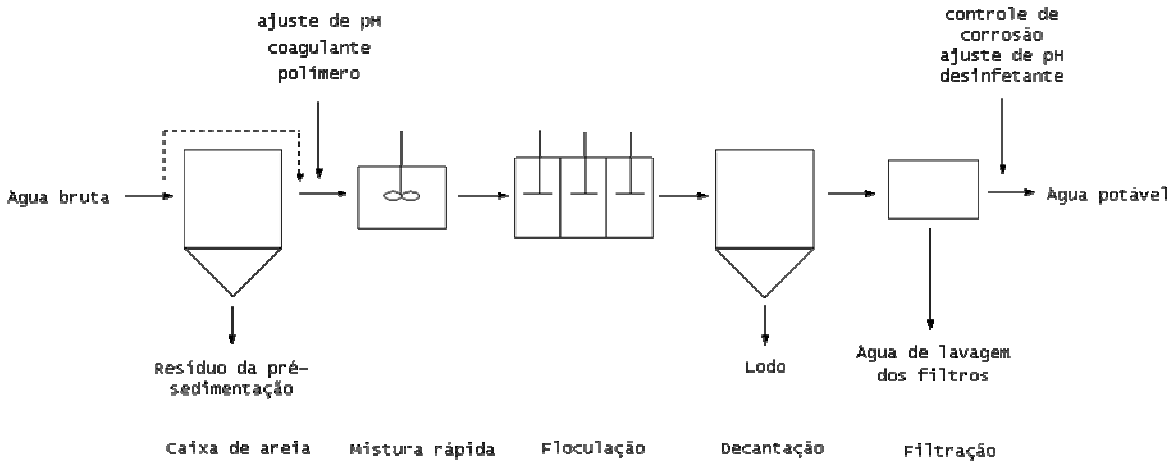


FIGURA 3.1 – Processo de produção de lodo em ETA convencional
Fonte: Modificado de AWWARF e KIWA, 1990, p.23.

[2] GRANDIN, S. R. Desidratação de lodos produzidos nas estações de tratamento de água. 1992, 456 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1992.

Os lodos dos decantadores podem ser removidos continua ou periodicamente. Dependendo do porte da ETA, a remoção pode ser realizada de forma mecanizada ou manual, sendo a primeira feita em intervalos regulares de tempo, de forma semi-contínua, não havendo necessidade de interrupção da operação. A maioria das estações de tratamento de água brasileiras não possui sistema de remoção mecanizado, realizando suas descargas por batelada, após um período, geralmente, superior a 30 dias de operação. Para Cordeiro (1993) e Fontana (2004), essa descarga varia de 80 a 180 dias.

Decantadores com remoção em batelada apresentam o lodo com maior teor de sólidos do que aqueles resultantes de decantadores com remoção semi-contínua, tendo em vista que o teor de sólidos no lodo aumenta com o tempo em que fica acumulado nos decantadores, pelo efeito do adensamento.

A lavagem dos filtros é realizada, geralmente, em intervalos que variam de 12 a 72 h, com duração entre 4 e 15 min, empregando-se grandes volumes de água. A concentração de sólidos na água de lavagem não depende da quantidade de flocos carreada para o filtro, mas da capacidade de acumulação do leito filtrante, contudo, a freqüência de lavagem dos filtros e o volume de água gasto no processo dependem da qualidade do afluente aos filtros (Richter, 2001).

Em ETAs convencionais, entre 60 a 95% da massa do lodo é acumulada nos decantadores e as parcelas restantes nos filtros. A porcentagem de lodo removida depende da sua origem e da forma de limpeza, que geralmente encontra-se entre 0,2 a 5% do volume tratado (Richter, 2001).

A lavagem dos filtros resulta em um grande volume de água num curto intervalo de tempo, com uma baixa concentração de sólidos (de 0,004 a 0,1%) e diferencia-se dos lodos gerados nos decantadores, cujo teor de sólidos apresenta valores altos, na faixa de 0,1 a 4 %. Normalmente, de 75 a 90% destes valores representam sólidos em suspensão e 20 a 35% de voláteis (Richter, 2001).

De modo geral, os lodos de decantadores são constituídos por hidróxidos de ferro, ou alumínio (dependendo do tipo de coagulante utilizado), partículas inorgânicas, colóides e resíduos orgânicos, como algas, bactérias, vírus e protozoários.

Segundo Cordeiro (1999), o teor de sólidos do lodo gerado nos decantadores varia bastante de uma ETA para outra, dependendo de fatores como as características apresentadas pela água bruta, dosagens e produtos químicos utilizados na coagulação/floculação da água, eficiência das unidades de floculação e tipo e eficiência dos decantadores, aliados à forma de limpeza dos mesmos.

Com relação à água de lavagem dos filtros, Barbosa (2000) afirma que a quantidade e a composição deste resíduo decorrem da eficiência da operação de filtração e dos processos das unidades de tratamento que a precedem. Cita ainda que os principais constituintes deste tipo de efluente são: partículas finas, hidróxidos complexos de alumínio e ferro, plâncton, matéria orgânica, água e subprodutos gerados no processo de coagulação, além de impurezas contidas nos reagentes químicos aplicados.

Nas TAB. 3.2 e 3.3 têm-se os principais constituintes dos afluentes e efluentes de uma ETA convencional que emprega sulfato de alumínio como coagulante primário. Na utilização de outros coagulantes, tais como o cloreto férrico ou o sulfato ferroso, a composição dos efluentes irá variar, dependendo do aditivo químico adicionado.

TABELA 3.2 - Principais constituintes dos afluentes de ETAs convencionais

Afluentes	**Principais constituintes**
água bruta	água, partículas em suspensão e solução (argilominerais, substâncias húmicas), algas, matéria orgânica, possíveis contaminantes (defensivos agrícolas, fertilizantes), etc
coagulante primário sulfato de alumínio	$Al_2(SO_4)_3$. n H_2O, possíveis contaminantes (metais ou outros)
soda	NaOH, impurezas
auxiliares de floculação/ filtração(polímeros, sílica ativada, etc.)	polímeros naturais ou sintéticos, sílica, alumínio, etc

Fonte: Modificada de CORDEIRO, 1993.

TABELA 3.3 - Principais constituintes dos efluentes de ETAs convencionais

Efluentes	Principais constituintes
água tratada	água + parcela de subprodutos de reação de produtos químicos e material presente na água bruta, parcela de material em solução e suspensão
lodo sedimentado dos decantadores/flotadores	matéria orgânica em suspensão na água, hidróxidos complexos de alumínio ou ferro, plâncton, matéria orgânica + água + metais
água de lavagem dos filtros	partículas finas, complexos de alumínio e ferro e seus hidróxidos, plâncton, matéria orgânica, água e subprodutos gerados no processo de coagulação, impurezas contidas nos produtos químicos aplicados, etc
água de lavagem dos tanques	água, soda, sulfato de alumínio, polieletrólitos + impurezas contidas nos produtos preparados

Fonte: Modificada de CORDEIRO, 1993.

3.3 Quantificação do lodo

Em uma ETA, a quantidade de lodo produzida tem influência de fatores como: qualidade da água bruta, tipo e dosagem de produtos químicos utilizados, freqüência e forma de limpeza dos decantadores e eficiência da sedimentação. Em termos volumétricos, a maior quantidade é proveniente da lavagem dos filtros, porém, em termos de carga de sólidos, a maior quantidade de lodo é proveniente dos decantadores onde se dá a separação sólido/líquido.

Doe[3] *apud* Guimarães (2005) relacionou o tipo e a qualidade da água do manancial com a produção de resíduos conforme apresentado na TAB. 3.4.

[3] DOE, P.W. Water treatment plant waste management. In: PONTIUS, Frederick W. Water quality and treatment. A handbook of community water suplies. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1990.

TABELA 3.4 – Estimativa da produção de resíduos em função do tipo de manancial e qualidade da água

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

* Para a equipe técnica da Cia. de Saneamento de Minas Gerais (COPASA) água de reservatório com boa, média e qualidade ruim é aquela que apresenta turbidez abaixo de 20 uT, entre 20 e 40 uT e acima de 40 uT, respectivamente. Água de rio com média e qualidade ruim é aquela cuja turbidez está entre 40 e 100 uT e acima de 100 uT, respectivamente.

As quantidades de lodo de alumínio ou de ferro geradas em uma ETA podem ser calculadas considerando as reações desses elementos no processo de coagulação. Neste trabalho serão feitas considerações com o lodo resultante apenas da coagulação com o sulfato de alumínio, tendo em vista o seu emprego na ETA CENIBRA.

Quando o sulfato de alumínio é adicionado à água, ele reage com a alcalinidade natural ou artificial presente, sendo a reação simplificada representada abaixo:

$$Al_2(SO_4)_3.14H_2O + 6HCO_3^- \longleftrightarrow 2Al(OH)_3.3H_2O + 6CO_2 + 11H_2O + 3SO_4^{-2}$$

Se o pH de coagulação não estiver adequado, a sua correção pode ser feita adicionando-se cal ou hidróxido de sódio. A não inclusão das águas de hidratação na reação subestima a quantidade de sólidos produzidos. A água quimicamente ligada aumenta a quantidade e o volume de lodo gerado, tornando mais difícil o seu desaguamento porque ela não pode ser removida por métodos mecânicos comuns (AWWA, 1999).

A quantidade de sólidos produzida pode ser determinada estequiometricamente, onde se verifica que do total de coagulante adicionado à água são produzidos cerca de 44% de sólidos inorgânicos, ou seja, o sulfato de alumínio comercial tem um peso molecular de 594 g e contém 2 moles de alumínio, cada um com peso molecular igual a 27 g. Portanto, o alumínio corresponde a 9,1% do sulfato de alumínio $(54/594)$.

O hidróxido de alumínio resultante $[Al(OH)_3.3H_2O]$ tem um peso molecular de 132 g, produzindo 4,89 mg de sólidos $(132/27)$. Sendo assim, 1 mg/L de sulfato adicionado a água irá produzir aproximadamente 0,44 mg/L de sólidos inorgânicos de alumínio $(0{,}091 \times 4{,}89)$.

Como os sólidos em suspensão (SS) presentes na água bruta não são reativos, a concentração de sólidos em suspensão totais é a mesma no lodo, podendo-se assumir que outros produtos químicos adicionados à água no processo de tratamento, tais como polímeros e carvão ativado em pó, produzem lodo na base de 1:1.

Assumindo que o residual de alumínio na água tratada é desprezível, a quantidade de sólidos produzidos em uma ETA que utiliza sulfato de alumínio para a remoção de sólidos em suspensão pode ser estimada pela equação de AWWARF[4] *apud* Cordeiro (2001), que adequada às unidades de medidas, resulta na equação 3.3.1.

$$S = 0{,}0864.Q(0{,}44.D_{Al} + SS + A) \qquad (3.3.1)$$

onde:

S = produção de sólidos secos (kg/dia);
Q = vazão de água bruta (L/s);
D_{Al} = dosagem de sulfato de alumínio (mg/L);
SS = sólidos em suspensão na água bruta (mg/L);
A = dosagem de auxiliares ou outros aditivos (mg/L).

Como muitas estações de tratamento de água não analisam rotineiramente a concentração de sólidos em suspensão na água bruta, a equação 3.3.2 representa a correlação linear entre sólidos em suspensão (SS) e turbidez (T). Segundo AWWA (1999), esta correlação apresenta coeficientes que podem variar de 0,7 a 2,2.

$$SS = b.T \qquad (3.3.2)$$

onde:

SS = sólidos em suspensão na água bruta (mg/L);
b = coeficiente de correlação;
T = turbidez da água bruta (uT).

[4] AWWARF – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION. Water treatment plant waste management. Denver, 1987.

Uma correlação lógica seria igualar as unidades de turbidez às unidades de sólidos em suspensão. Entretanto, esta relação não é necessariamente 1:1.

Dentre as várias complicações decorrentes do estabelecimento desse tipo de correlação, pode-se destacar as fontes de água bruta que contêm uma significante quantidade de cor real[5]. A cor pode ser um grande contribuinte para a produção de lodo. A FIG. 3.2 apresenta a correlação linear entre sólidos em suspensão e turbidez, para uma fonte de água bruta com baixa cor.

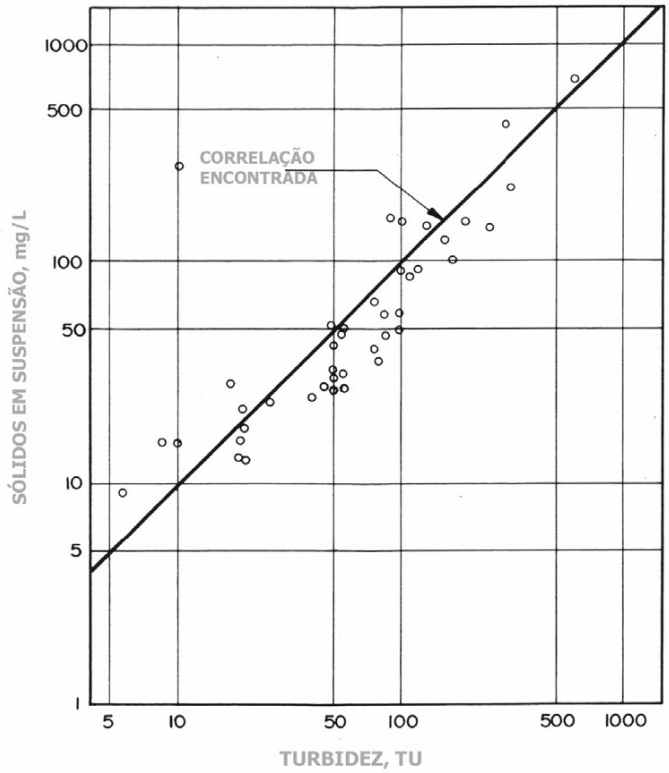


FIGURA 3.2 – Correlação entre sólidos em suspensão e turbidez para um fonte de água bruta com baixa cor

Fonte: AWWA, 1999, p. 16.6.

A AWWA (1999) recomenda que esse procedimento seja adotado somente quando cor e turbidez variarem juntas, caso contrário, a correlação entre SS e T pode não existir. O autor recomenda ainda que, sempre que possível, seja feita a determinação para casos específicos.

[5] É aquela em que a medida da cor é feita com o sobrenadante da amostra de água centrifugada por 30 min, com rotação de 3 000 rpm, ou de água filtrada em membrana 0,45 μm.

Fernandes (2002), realizando o balanço de massa na ETA ABV, São Paulo, que utiliza sulfato férrico como coagulante primário, identificou a correlação (b) entre SS e T para a água bruta entre 0,5 e 1,5, apresentando o valor médio de aproximadamente 0,98. Para a ETA São Carlos, Barroso[6] *apud* Fontana (2004) encontrou uma relação de 0,671.

Para a pesquisadora, estando a ETA construída, a quantificação do lodo deve ser feita por meio do balanço de massa, determinando-se a concentração de sólidos em suspensão na entrada e saída de cada unidade de operação e não se estabelecendo a correlação entre SS e T, que, em muitos casos práticos no Brasil, tem-se mostrado muito superior àquela apresentada pela AWWA (1999) ou então não existindo, imputando assim erros nesta determinação.

A quantificação da produção de resíduos sólidos em ETA pode ser realizada também fazendo-se o balanço de massa. A FIG 3.3 mostra o fluxograma de uma ETA convencional, onde se tem balanço de massa dos sólidos gerados em cada processo unitário, ou de forma global. A entrada de sólidos no sistema é fornecida pelas partículas presentes na água bruta e nos produtos químicos adicionados ao processo com vazões e concentrações afluentes e efluentes.

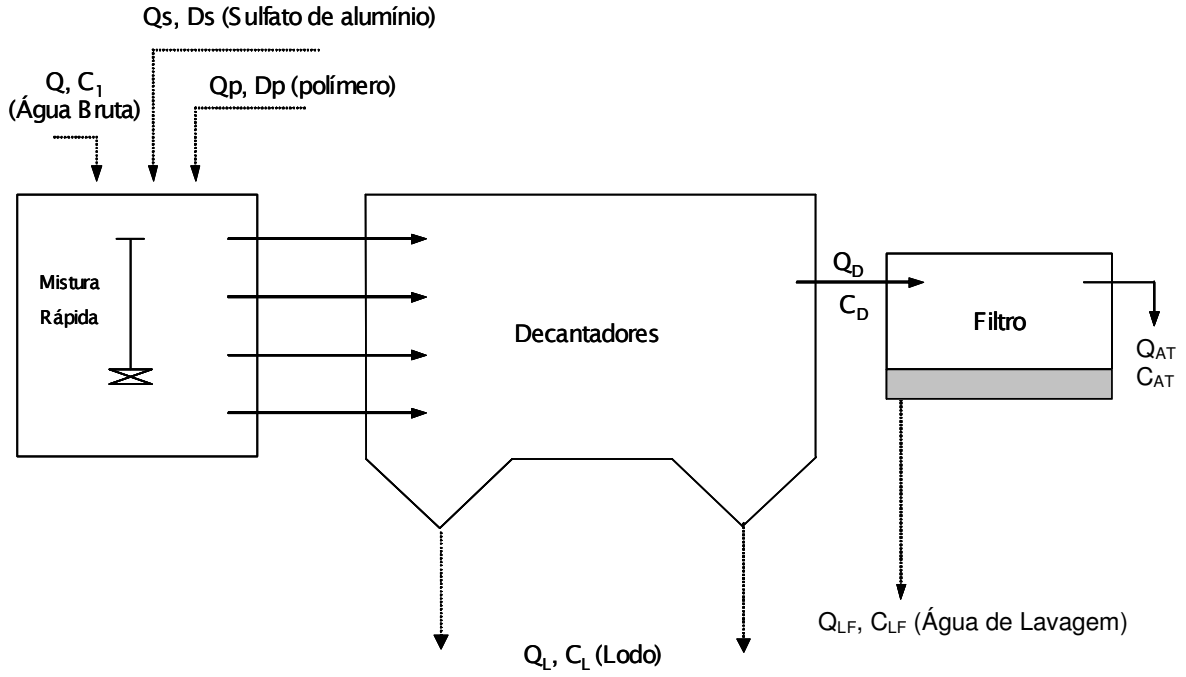


FIGURA 3.3 – Fluxograma de ETA convencional, vazões afluentes e efluentes
Fonte: Adaptada de Cordeiro, 1993, p. 31

[6] BARROSO, M. M. Problemática dos metais e sólidos no tratamento de água; estação convencional ou de ciclo completo. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.

Para os decantadores, o balanço de massa pode ser expresso pela equação 3.3.3.

$$Q.C_1 + Q_s.D_s + Q_p.D_p = Q_L.C_L + Q_{LF}.C_{LF} + Q_{AT}.C_{AT} \quad (3.3.3)$$

onde:

Q = vazão da água bruta (L/s);

C_1 = concentração de sólidos na água bruta (mg/L);

Q_s = vazão de sulfato de alumínio (L/s);

D_s = dosagem de sulfato de alumínio (mg/L);

Q_p = vazão de polímero (L/s);

D_p = dosagem de polímero (mg/L);

Q_L = vazão de lodo (L/s);

C_L = concentração de sólidos no lodo (mg/L);

Q_D = vazão efluente do decantador (L/s);

C_D = concentração de sólidos no efluente do decantador (mg/L);

Q_{LF} = vazão de lodo da água de lavagem dos filtros (L/s);

C_{LF} = concentração de sólidos na água de lavagem dos filtros (mg/L);

Q_{AT} = vazão de água tratada (L/s);

C_{AT} = concentração de sólidos na água tratada (mg/L).

A quantidade de lodo produzida nos decantadores é dada então pelas equações 3.3.4 e 3.3.5.

$$S = Q_L.C_L \quad (3.3.4)$$

ou

$$S = Q_L.C_L.0{,}0864 \quad (3.3.5)$$

onde:

S = quantidade de lodo produzida (mg/s ou kg/dia, respectivamente);

Q_L = vazão de lodo (L/s);

C_L = concentração de sólidos no lodo (mg/L).

3.4 Disposição do lodo de ETA

A busca por soluções para minimizar o impacto da disposição inadequada do lodo de ETA no meio ambiente tem levado ao desenvolvimento de pesquisas em vários países, não só para a redução do volume a ser disposto, como também para encontrar alternativas de disposição e usos benéficos; com destaque para os Estados Unidos, pioneiros no trabalho sobre os problemas e tratamento dos lodos decorrentes da potabilização das águas.

3.4.1 Redução do volume do lodo

Como o escopo deste trabalho não é dissertar sobre as diversas técnicas empregadas para a redução de volume do lodo[7], uma breve revisão será feita sobre a técnica empregada para o desaguamento do lodo da ETA CENIBRA.

O desaguamento é a técnica empregada para a remoção da água do lodo com conseqüente redução do seu volume antes da sua disposição final e está dividida em sistemas naturais e mecânicos, conforme apresentado na TAB. 3.5.

Tabela 3.5 – Sistemas de desaguamento de lodos

Sistemas naturais	Sistemas mecânicos
Leitos de secagem	Prensa desaguadora
Leitos de drenagem	Centrífuga
Lagoas de lodo	Filtros prensa
Sacos de geotêxtil	Rosca prensa de fluxo contínuo

Nos sistemas de desaguamento natural, a remoção da água é realizada por evaporação natural, drenagem por gravidade ou drenagem induzida e eles são indicados para pequenas ETAs, usualmente com capacidade menor que 200 L/s.

A definição do tipo de sistema a ser utilizado depende de fatores como: área necessária para a implantação, custo do terreno, distância da estação até o destino final, condições climáticas, custo de equipamentos, operação e preparo de recursos humanos (Cordeiro,1999).

As vantagens e desvantagens dos sistemas de desaguamento do lodo são apresentadas na TAB. 3.6.

[7] Uma revisão mais aprofundada sobre o tema pode ser encontrada em Degrèmont (1991), Cordeiro (1993), AWWA (1999), Reali (1999), Richter (2001), Di Bernardo e Dantas (2005) e outros.

TABELA 3.6 – Vantagens e desvantagens dos sistemas de desaguamento dos lodos de ETA

Sistema natural	
Vantagens	**Desvantagens**
- possibilita diminuir custos de transporte de resíduos até o destino final; - incrementa as potencialidades de emprego do resíduo como cobertura para aterros e matérias-primas em algumas empresas da construção civil; - baixo consumo de energia elétrica; - em condições climáticas favoráveis, a secagem dos resíduos é eficiente; - não há necessidade de pessoal altamente qualificado para operação e manutenção; - para o uso específico dos sacos de geotêxtil, as condições climáticas não interferem no desaguamento, consumo de floculantes menor que nos sistemas mecânicos, redução rápida de grandes volumes*.	- exige grandes áreas de implantação, quando comparado aos métodos de secagem mecanizada; - o lodo precisa ser desaguado antes de ser encaminhado para secagem térmica; - o projeto requer conhecimento das condições climáticas da região; - há necessidade de máquinas para revolver o resíduo periodicamente; - a técnica ainda não foi totalmente desenvolvida (faltam parâmetros de projeto e de operação). Não se aplica aos sacos de geotêxtil*.
Sistema mecânico	
Vantagens	**Desvantagens**
- as duas primeiras vantagens do sistema natural de secagem são aplicáveis; - a técnica independe das características climáticas da região para seu funcionamento; - requer menores áreas de implantação, quando comparado com o sistema natural de secagem	- requer energia elétrica e pessoal qualificado para operar e manter o sistema; - pode gerar gases tóxicos no processo, os quais devem ser controlados; - o lodo precisa ser desaguado antes de ser tratado no secador; - apresenta grande investimento inicial e custos elevados de operação e manutenção; - maior consumo de floculante; - baixa qualidade do percolado.

Fonte: Adaptada de Di Bernardo e Dantas, 2005.
* Informações do fornecedor: Allonda Geossintéticos Ambientais.
Contato: Nathalia P. B. Castro (nathpbc@yahoo.com.br)

3.4.1.1 Leitos de secagem

A tecnologia de secagem natural tem sido utilizada para a remoção de água de rejeitos de diversos tipos de tratamento de águas residuárias e de abastecimento, sendo a estrutura básica dos sistemas tradicionais formada por camada suporte, meio filtrante e sistema drenante.

Cordeiro (1993, 2001) estudou a possibilidade de modificação dessa estrutura e observou que a colocação de manta de geotêxtil sobre a camada filtrante do leito possibilitava a remoção mais efetiva da água livre dos lodos, mesmo utilizando areia de construção como meio filtrante.

Os resultados obtidos nessa pesquisa evidenciaram que nem a areia nem a espessura da camada filtrante eram decisivas na remoção de água livre. Os estudos evoluíram sendo desenvolvida a proposta modificada 2, mostrada na FIG. 3.4, em que a areia deu lugar a uma camada de 5 cm de brita 01 e sobre esta uma manta geotêxtil.

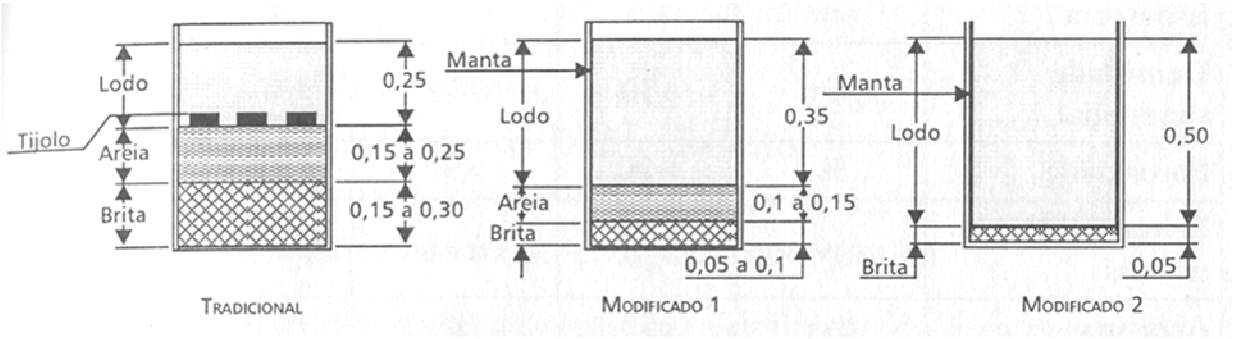


FIGURA 3.4 – Esquemas ilustrativos dos sistemas de leitos de drenagem tradicionais e modificados

Fonte: Cordeiro, 2001, p. 133.

Essa evolução mostrou que o tempo de drenagem da água livre diminuía bruscamente com este novo arranjo, FIG. 3.5. Esse fato levou à realização de estudos, verificando as condições de funcionamento com mantas geotêxteis diversas: OP 15, OP 20, OP 50 e OP 60.

Atualmente, essa nomenclatura foi alterada passando-se a considerar não mais o peso da manta por área (OP 15 corresponde a 150 kg/m^2) e sim a resistência à tração. Sendo assim, a OP 15 corresponde à RT 08, que tem uma resistência à tração de 8 kN/m; a OP 20 é a RT 10, a OP 50 é a RT 26 e a OP 60 é a RT 31 com uma resistência à tração de 31 kN/m.

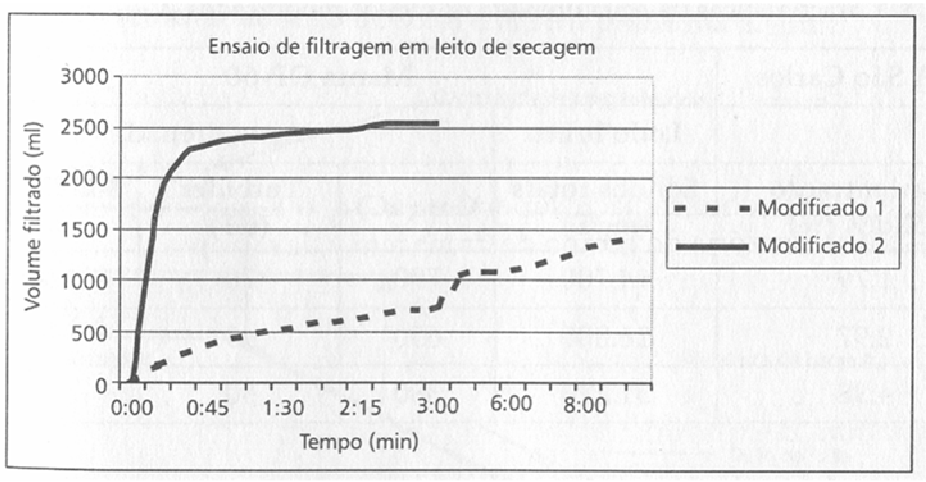


FIGURA 3.5 – Curvas de remoção de água dos sistemas, modificado 1 e 2
Fonte: Cordeiro, 2001, p.133.

Um fato fundamental na proposta do novo leito é que, em função de sua resposta à drenagem, resolveu-se chamá-lo de leito de drenagem.

A utilização de mantas com baixa densidade de fios (150 kg/m^2 ou 200 kg/m^2) mostrou que elas podem desfiar durante a lavagem, não permitindo seu uso posterior. Recomenda o pesquisador que sejam elaborados sistemas com mantas que possam ser removidas por um ou dois operários.

3.4.2 Disposição final e usos benéficos do lodo

Os métodos comumente usados de disposição final do lodo são: a codisposição em aterros sanitários, a disposição no solo e a incineração, entretanto, várias alternativas têm sido testadas para a sua reciclagem, resultando em aplicações como a fabricação de cerâmica vermelha, de componentes tipo solo-cimento, de argamassa e concreto, de cimento, alimentação animal, adsorvente, dentre outras.

Para Richter (2001), o lançamento de lodo de ETA em Estações de Tratamento de Esgostos (ETE) não é uma alternativa de disposição, representando apenas uma transferência do problema, já que o lodo de ETE também precisa ser disposto. Ela só é recomendada para o controle de odores na ETE. Di Bernardo *et al*. (1999) no entanto, consideram esta alternativa atraente, pois elimina a implantação de sistemas de tratamento de resíduos na própria ETA. Nos EUA, a descarga de lodo de ETA em estações de tratamento de esgoto foi muito

praticada, sendo reduzida na atualidade. Para AWWA e KIWA (1990) esse tipo de disposição, sob certas condições, é simples, ambientalmente segura e econômica.

No Brasil, 72,2 % do total de 2 593 distritos que praticavam a coagulação química no processo de tratamento da água no ano de 2000, destinavam o lodo gerado para rios e mares IBGE (2002). As alternativas de disposição do lodo praticadas pelas ETAs brasileiras são mostradas na FIG 3.6

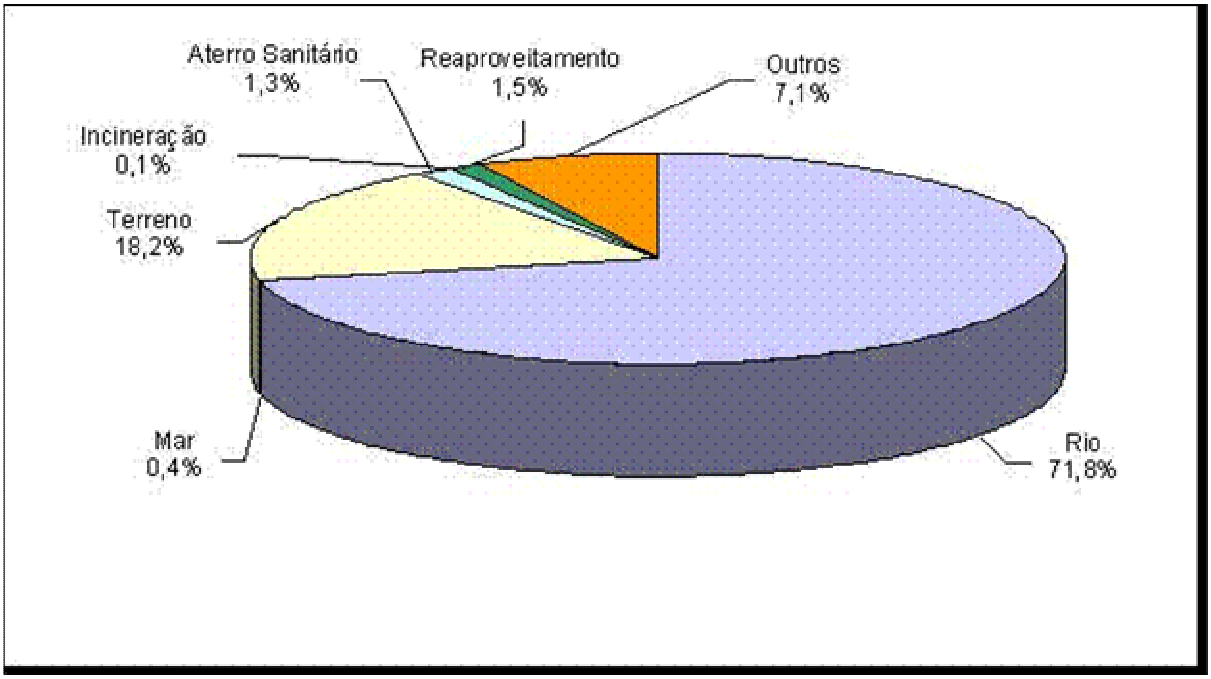


FIGURA 3.6 – Destino dado ao lodo no ano de 2000 pelas ETAs brasileiras que praticam o processo de coagulação química da água (IBGE, 2002)

Segundo Cornwell *et al.*(2000), a disposição de resíduos nas ETAs americanas em 1999 era a seguinte: 20% dispunham seu lodo em aterros sanitários, 25% no solo, 13% em aterros exclusivos, 24% em sistema público de esgotos, 11% em corpos d'água e 7% possuíam outras formas de disposição como, aplicação em áreas degradadas, em solos agrícolas, em processos industriais (produção de cimento e concreto) e em compostagem.

No Reino Unido, em 1998, 52% dos lodos de ETAs eram dispostos em aterros sanitários, 6% em aterros exclusivos e 29% em sistema público de esgotos, sendo uma pequena parcela lançada em corpos d´água ou dispostos em lagoas (Simpson *et al.*, 2002).

Adler (2002) apresentou um levantamento realizado na França demonstrando que a maioria das ETAs francesas (36,5%) era de pequeno porte, com vazão inferior a 300 m^3/h. As alternativas de disposição normalmente utilizadas eram: 30% delas lançavam o seu lodo em sistemas públicos de esgotos, 13% dispunham em aterros sanitários, 6% aplicavam os lodos no solo e 53% possuíam outras formas de disposição, entre elas a compostagem, a construção de diques e a incorporação em materiais de construção civil.

As formas de disposição usuais de lodos de ETAs na Noruega, segundo Paiulsrud *et al.* (2002), eram descargas em corpos d´água, em sistemas públicos de esgotos, aterros sanitários, co-disposição com lodos de estações de tratamento de esgotos (ETEs) e aplicação no solo.

Frente à realidade das ETAs brasileiras, à crescente necessidade de preservação dos cursos d'água e a redução de áreas disponíveis, já sujeitas a escassez no futuro, é de grande importância a busca de alternativas não apenas para a disposição do lodo, como também para o seu uso benéfico, que além de vantagem econômica o transforma em recurso.

Neste trabalho a ênfase será dada apenas ao emprego do lodo na produção de cerâmica vermelha. Pesquisas sobre a disposição do lodo e a sua reciclagem em outras áreas podem ser consultadas em Schalch e Campos (1992), AWWA (1999), Di Bernardo *et al*. (1999), Cornwell *et al.* (2000), Bidone *et al* (2001), Sales e Cordeiro (2001), Tsutiya e Hirata (2001), Basibuyuk *et al*. (2002), Lenzi *et al.* (2003), Melo *et al*. (2003), Scalize (2003), Pan *et al*.(2004), Hoppen *et al.* (2006), Souza (2006a), dentre outros.

3.4.2.1 Cerâmica

O uso do lodo de ETA na produção de cerâmica tem sido considerado por diversos pesquisadores em função de sua composição química e física muito semelhante a das argilas utilizadas nessa atividade industrial, porém, a distância entre a ETA e a cerâmica e a composição química, física e mineralógica do lodo são fatores determinantes no êxito dessa aplicação.

Estudos realizados em San Jose, Califórnia, mostraram ser possível misturar 90% do lodo decorrente de processo de coagulação com sulfato de alumínio com 10% de argila para produzir um tijolo, desde que o lodo estivesse totalmente seco. Se o teor de sólidos fosse de 60%, poderia ser incorporados ao tijolo 45% de lodo e se fosse 25%, somente 10% da massa poderia ser constituída de lodo de ETA. Estes estudos revelaram também, que a secagem ao ar

livre era uma forma adequada para reduzir a umidade do lodo. Conseguia-se num período de poucos dias, um teor de sólidos de 60 a 80% num lodo que inicialmente apresentava 25%, deixando-o ao ar livre, em pilhas de 2,5 a 7,5 cm de altura e sendo revolvido freqüentemente (AWWA e KIWA, 1990).

Huang *et al*. (2001) estudaram a utilização de lodo de ETA, que empregava cloreto de polialumínio no processo de coagulação, combinada com sedimentos de fundo de represa (tipo de argila lacruste) como matéria-prima na fabricação de tijolos. Inicialmente os materiais foram caracterizados quanto ao pH, umidade, volatilidade e conteúdo de cinzas. A composição química foi analisada por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-EAS) e espectrofotometria de absorção atômica, sendo determinado ainda o teor de metais pesados e a lixiviação deles pelo processo TCLP. As amostras foram secas a 110 ^{o}C, resfriadas e moídas a um tamanho menor que 125 µm. Corpos de prova com cada um dos resíduos e misturados nas proporções de lodo de 0, 10 e 20%, foram feitos na forma de tijolos, aplicando uma pressão de 1500 psi. As temperaturas de sinterização foram: 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 ^{o}C. Foram determinadas as características físicas e químicas dos corpos, incluindo a contração linear após queima, a perda de peso, a absorção de água, a densidade volumétrica e a resistência à compressão, além do teste de toxicidade (TCLP). O estudo confirmou que o lodo e o sedimento de fundo da represa podiam ser usados diretamente no processo de sinterização, não sendo necessária a pré-incineração, por causa do baixo teor de matéria orgânica desses resíduos. O teste de lixiviação sugeriu que os tijolos feitos com a mistura de resíduos eram seguros como materiais de construção. A resistência à compressão e a absorção de água dos tijolos feitos apenas com o lodo da ETA, e sinterizados a 1100 ^{o}C, atenderam às normas daquele país para a produção de tijolos. A retração linear após a queima dos corpos feitos com o lodo foi maior que aqueles feitos com sedimentos. Embora uma retração de 40~50% tenha sido detectada nos corpos feitos com o lodo, não foram observadas fissuras ou distorções na superfície dos tijolos analisados. Resultados satisfatórios ocorreram quando a quantidade do lodo de ETA utilizada foi inferior a 20% da mistura.

Morita *et al*. (2002) usando o lodo da ETA de Cubatão (SP), que atualmente é responsável pelo abastecimento de 2 000 000 de habitantes, vazão de água bruta de 4 m^3/s, e emprega o cloreto férrico no seu processo de coagulação, avaliou a sua incorporação na fabricação de blocos cerâmicos em uma indústria do pólo de Tatuí (SP). O lodo nas proporções de 10, 12,5,

20 e 25% em volume foram incorporados em blocos cerâmicos e sinterizados a 900 ^{o}C. Testes de caracterização do lodo (teor de sólidos totais e voláteis; teor de carbono orgânico; composição mineralógica; tamanho e distribuição de partículas) e ensaios de resistência à compressão, absorção de água e características dimensionais nos blocos produzidos com o lodo foram realizados, tendo os pesquisadores verificado a compatibilidade entre os dois materiais, não ocorrendo interferências significativas no processo produtivo e nem nas características finais dos blocos cerâmicos processados. Assim, concluíram que os estudos de incorporação do lodo de ETA na indústria de blocos cerâmicos deve ser feita caso a caso, de modo a verificar a compatibilidade entre os materiais e os processos de fabricação envolvidos; a adoção do molde de paredes retas da extrusora permite uma resistência à compressão dos blocos superior à do molde de paredes curvas; os blocos cerâmicos nos quais foi incorporado 12,5% em volume de lodo de ETA e confeccionados com molde de paredes retas atenderam as especificações das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Teixeira (2004) avaliou o efeito da incorporação de lodo dos decantadores da ETA de Presidente Prudente (SP) em massa cerâmica usada para produção de tijolos, considerando as mudanças na textura do lodo, decorrentes da quantidade de chuva na área de coleta. As amostras foram secas em estufa a 110 ^{o}C, destorroadas, moídas e, após a análise granulométrica, foram peneiradas em malha 0,42 mm e misturadas. Lodo nas proporções 0, 10, 15 e 20% foi misturado à argila e corpos de prova foram conformados. Após a sinterização os corpos foram analisados quanto à absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente, módulo de ruptura a flexão, retração linear e perda de massa ao fogo. O autor concluiu que (1) a textura do lodo varia com a quantidade de chuva; em períodos de estiagem (julho, agosto, setembro) foi maior a quantidade de areia no lodo; (2) o mês de coleta do lodo alterou de forma diferente as propriedades dos corpos cerâmicos; (3) os corpos de prova com lodo incorporado apresentaram resistência mecânica à flexão adequada para produção de tijolo (> 40 kgf/cm^2); (4) tal lodo pode ser incorporado em até 15% à massa cerâmica, dependendo da temperatura de queima e do mês de coleta.

Mothé (2004) investigou em laboratório a aplicação do lodo de ETA decorrente de uma indústria da região metropolitana do Rio de Janeiro (RJ) na produção de cerâmica, após desaguamento em estufa a 60 ^{o}C. Para isso, foram confeccionados corpos de prova somente com o lodo que, após sinterização a 900 ^{o}C, foram submetidos aos ensaios de DRX, FRX, contração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, perda ao fogo,

análise térmica gravimétrica, gravimétrica derivada e diferencial. Com base nos resultados de absorção de água e porosidade aparente, a pesquisadora concluiu que o lodo sozinho não poderia ser usado na fabricação de tijolos em razão do não atendimento às especificações das normas para esse fim, entretanto, deveria ser investigada a mistura do lodo com argila em várias proporções.

Paixão (2005) estudou em laboratório a possibilidade de incorporação do lodo de alumínio e ferro gerado na ETA de Brumadinho (MG), produção média de água tratada de 3,8 m^3/s e $50m^3$/dia de lodo, em argila proveniente de Santa Gertrudes (SP). No lodo bruto foi realizado o ensaio granulométrico e analise química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), analise por difração de raios-X (DRX) para amostras de lodo bruto e calcinado (temperatura de 1000 ^oC durante 3 h). Sendo ainda observado em microscópio eletrônico de varredura e espectrômetro dispersivo em energia (MEV/EDS) amostras do lodo seco e calcinado a 1000 ^oC. Na argila, a caracterização química foi feita por FRX e EAA, além dos ensaios de perda ao fogo e DRX. O lodo seco, destorroado em moinho de bolas, foi misturado à argila nas proporções de 0, 2, 5 e 10% m/m. Também foram feitas as misturas de argila com 5% de lodo calcinado e 5% de lodo moído com granulometria < 0,074mm. Os corpos de prova foram conformados por prensagem (19,73 MPa) e submetidos às seguintes temperaturas de queima: 950, 1000 e 1050 ^oC. Após a secagem dos corpos, foram realizados os ensaios de tensão de ruptura à flexão, umidade de prensagem e contração linear. Já após a queima, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de perda ao fogo, contração linear, tensão de ruptura à flexão, absorção de água, medida da massa imersa, úmida e seca, porosidade aparente e massa específica aparente. A microscopia ótica foi utilizada para avaliar a superfície dos corpos de prova após a queima e a região de fratura, originária do ensaio de ruptura à flexão

Nas condições experimentais do trabalho, o autor concluiu que: (1) o lodo adicionado à matriz argilosa contribuiu para a redução de suas propriedades plásticas; (2) as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova foram influenciadas pela introdução do lodo; (3) os valores da retração linear de secagem, contração linear total, contração linear após a queima, tensão de ruptura a flexão e perda ao fogo, ficaram dentro dos valores especificados para a fabricação de produtos de cerâmicas vermelhas usados na construção civil. Sendo assim, é possível o aproveitamento do lodo de ETA estudado em cerâmica vermelha para adições de até 10% à argila.

Andrade (2005), visando criar uma metodologia para avaliar o impacto ambiental da utilização de lodos de ETA em cerâmica vermelha, complementou o trabalho realizado por Morita *et al*. (2002), usando da proporção lodo/argila de 10% em volume. A mesma cerâmica da região de Tatuí (SP) foi utilizada para a realização dos testes, em função da sua regularização ambiental. Foi realizada a caracterização do lodo quanto aos parâmetros: arsênio; bário; berílio; cádmio; carbono orgânico total; chumbo; cianeto; cloretos; cloro residual; cobre; compostos organo-halogenados (TOX); cromo hexavalente; cromo total; fenol; mercúrio; níquel; óleos e graxas; selênio; surfactantes; vanádio; zinco; hidrocarbonetos líquidos/bombeáveis; pH; umidade; líquidos livres; compostos orgânicos voláteis (clorometano, cloreto de vinila, bromometano, 1.1-dicloroeteno, cloreto de metileno, dissulfeto de carbono, trans-1,2-dicloroeteno, 1,1-dicloroetano, 2-butanona, cis-1,2-dicloroeteno, clorofórmio, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, tetracloreto de carbono, benzeno, tricloroeteno, 1,2-dicloropropano, bromodiclorometano, cis-1,3-dicloropropeno, tolueno, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroeteno, dibromoclorometano, clorobenzeno, etilbenzeno, m,p-xilenos, o-xileno, estireno, bromofórmio, 1,1,2,2-tetracloroetano), coliformes fecais; coliformes totais; *Giardia sp*. e *Cryptosporidium sp*. Além destas determinações, foi realizada ainda a análise mineralógica do lodo por DRX, FRX, ensaios de granulometria, segundo NBR 7181 (ABNT, 1984a) e os limites de Atterberg, segundo NBR 6459 (ABNT, 1984b) e NBR 7180 (ABNT, 1984c).

No momento da mistura das diferentes argilas usadas pela cerâmica com o lodo foram determinados: os teores de sólidos do lodo e das argilas, além das massas específicas dos grãos, a fim de obter a relação mássica lodo/argila. Foram obtidas ainda as curvas granulométricas, as características mineralógicas e o índice de plasticidade dessas argilas para avaliar que matéria(s)-prima(s) poderia(m) ser substituída(s) pelo lodo. A relação mássica lodo/argila encontrada foi de 7%. Para avaliar os impactos sobre a qualidade do ar devido à volatilização dos compostos do lodo foram monitorados, durante o processo de queima, os parâmetros: CO, CO_2, SO_x, NO_x e concentração de material particulado. Após a queima dos blocos foram realizadas análises para verificação das dimensões, esquadro e planeza das faces, absorção de água e resistência à compressão. Os testes foram realizados tanto para os blocos com 10% de lodo quanto para os blocos sem resíduo e os resultados foram avaliados segundo as normas NBR 7171 (ABNT, 1992a) e NBR 8042 (ABNT, 1992b).

Comparando os resultados obtidos com os dois tipos de blocos, a pesquisadora verificou que a adição de 7% em peso de lodo no bloco cerâmico não apresentou variações significativas em nenhum dos parâmetros estudados, porém, concluiu que o acréscimo de lodo na massa cerâmica provocou o aumento na absorção de água, em função do maior acréscimo de água e conseqüentemente maior formação de vazios durante a queima; ocorrendo ainda um maior consumo de combustível. A queima dos blocos com lodo resultou em emissões de CO, SO_2 e CO_2 mais estáveis após os 600 ^oC[8], não houve emissões de cloro durante a queima e a emissão de carbono orgânico total variou entre 3,4 e 8,5 mg/Nm^3 (corrigidas para 10% de oxigênio), inferior ao limite máximo indicado pela diretiva européia (10 mg/Nm^3 a 10% de O_2).

A metodologia proposta por Andrade (2005) para avaliar a viabilidade ambiental da aplicação de resíduo de tratamento de água em indústrias cerâmicas consiste das seguintes etapas:

- caracterizar a água pelo menos por um ano hidrológico ou utilizar série histórica;
- caracterizar os produtos químicos, pelo menos 3 vezes, não alterando o fabricante;
- avaliar o destino dos poluentes na ETA considerando os contaminantes que ficam adsorvidos no lodo dos decantadores ou que possam estar presentes na água de lavagem dos filtros;
- caracterizar o lodo considerando o seu uso em cerâmica:
  - poluentes adsorvidos no lodo como metais, compostos orgânicos pesados, COT e patógenos;
  - compostos orgânicos e metais voláteis;
  - parâmetros mineralógicos e geotécnicos;
- avaliar a viabilidade técnica do procedimento de acordo com:
  - diferentes proporções lodo/argila;
  - as argilas que o lodo pode substituir;
  - necessidade de modificações no processo produtivo;
  - a realização de testes mecânicos e comparação com os limites estipulados pelas normas técnicas;
  - a comparação entre blocos com e sem resíduo;
- avaliar os impactos ambientais por meio da:
  - realização de testes de lixiviação e solubilização do lodo para avaliar a contaminação da água subterrânea, devida à disposição do resíduo no pátio da indústria ou na jazida, e análise de risco (consumo e contato) para parâmetros que ultrapassarem o Valor Máximo Permitido (VMP);

[8] Segundo Andrade (2005), a presença da calcita foi possivelmente determinante para este comportamento. A síntese do carbonato de cálcio demandou energia e retardou a formação brusca destes elementos.

- determinação dos teores de COV no lodo e realização da análise de risco;
- determinação de patógenos no lodo e realização da análise de risco;
- análise do solo onde o lodo ficou armazenado e num local que não sofreu esta influência;
- realização de teste de queima para avaliar as emissões atmosféricas e comparação dos resultados obtidos com e sem incorporação do resíduo, observando o atendimento às normas ambientais vigentes;
- realização de testes de lixiviação e solubilização dos blocos para avaliar a contaminação do solo e da água subterrânea devido à disposição inadequada dos blocos em lixões. Realização de análise de risco (consumo e contato) para parâmetros que possam ultrapassar o VMP;
- realização da análise de risco, considerando a reciclagem do entulho.

Novaes (2005), com o lodo das ETAs 3 e 4 de Campinas (SP), que utiliza cloreto férrico no processo de coagulação, desenvolveu uma metodologia para avaliar a sua incorporação em uma massa argilosa (mistura de argilas e desplastificante) usada na produção de blocos cerâmicos. Os ensaios foram realizados em escala real na Cerâmica Capuava, situada em Valinhos (SP), usando-se o lodo nas proporções de 10, 15, 20 e 25 % (m/m), e em escala de laboratório com concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50% m/m. As propriedades tecnológicas determinadas nos corpos de prova foram: umidade de extrusão, contração linear, tensão ou módulo de ruptura à flexão e cor (para os corpos secos a 110 ^{o}C) e perda ao fogo; contração linear, tensão ou módulo de ruptura à flexão, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente (após queima a 850 e 950 ^{o}C). Para os blocos cerâmicos, foram determinadas as seguintes propriedades: resistência à compressão; absorção de água; dimensões e planeza das faces e desvio em relação ao esquadro. O autor concluiu que: (1) há uma compatibilidade entre as características físicas e mineralógicas do lodo da ETA com as matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica; (2) adicionando-se até 40% de lodo na massa cerâmica, conseguiu-se produzir peças de qualidade aceitável, para a mistura realizada em laboratório, porém, as características granulométricas do lodo usado na mistura realizada no laboratório, não eram as mesmas que aquelas contidas no lodo misturado no pátio da indústria cerâmica; (3) a incorporação do lodo em escala real indicou que os blocos cerâmicos produzidos com até 17,8% de lodo atenderam às especificações das normas da ABNT quanto à resistência à compressão, absorção de água, dimensões e planeza das faces e desvio em relação ao esquadro; (4) embora as quantidades permissíveis de adição de lodo em escala de laboratório tenham sido discrepantes daquelas obtidas em escala real, pôde-se concluir que os corpos de prova comportaram-se de forma semelhante aos blocos cerâmicos processados na

indústria; (5) os testes em escala de laboratório não reproduzem o que ocorre em escala real, sendo indicados apenas para fins de pesquisa e desenvolvimento; (6) o lodo, mesmo em condições péssimas de desaguamento, pode ser incorporado na proporção de, aproximadamente, 10% na massa cerâmica, produzindo blocos conformes e com qualidade; (7) faz-se necessário um tratamento complementar do lodo, para reduzir o seu teor de umidade, antes de empregá-lo no processo produtivo.

Teixeira (2006) estudou a possibilidade de incorporação do lodo gerado nos decantadores da ETA de Presidente Prudente (SP), mais de 90 t/mês de resíduos úmidos, em massas cerâmicas para a produção de tijolos, considerando o efeito de dois tipos de coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico). As amostras de lodo foram secas em estufa, destorroadas, passadas em moinho de facas e submetidas à análise granulométrica, matéria orgânica, espectroscopia de absorção atômica (EAA) e difração de raios X (DRX). A perda de massa, de secagem e de queima, foi determinada utilizando análise termogravimétrica, de 25 a 1000 ºC, com taxa de aquecimento de 10 ºC/min e, também, pelo método de pesagem, com balança analítica. Lodo em concentrações de 0, 10, 20 e 30% foi misturado à argila proveniente de várzea, do município de Indiana (caracterizada como sendo um material do tipo franco argiloso (38,2% de argila, 27,7% de silte e 34,1% de areia), com limite de plasticidade de 22,2% e 5,3% de matéria orgânica); sendo os corpos de prova queimados em quatro diferentes temperaturas (900, 950, 1000 e 1200ºC). Após a queima, os corpos foram analisados segundo a retração linear, absorção de água, porosidade e massa específica aparente e ensaios de resistência à flexão. O autor concluiu que o lodo da ETA pode ser incorporado em massa cerâmica usada para produzir tijolos e telhas. Tendo como referência a tensão de ruptura à flexão e a absorção de água para os corpos de prova queimados é possível adicionar até 10% do lodo da ETA quando o coagulante utilizado é o sulfato de alumínio e 20% do lodo da ETA no caso do cloreto férrico, para temperaturas de queima a partir de 950ºC.

Raupp-Pereira *et al* (2006), com base no diagrama de equilíbrio de fases SiO_2-Al_2O_3-CaO, investigaram as composições realizadas com a mistura de 4 resíduos industriais (lodo de anodização rico em Al^{3+} (A), lodo de ETA (W), lodo do beneficiamento de mármore (M) e areia de fundição(F)) e as condições de processo na produção de refratários e/ou cimento. Inicialmente, o lodo de anodização foi calcinado a 1400 ºC e moído (tamanho médio final das partículas de 6,5 μm), sendo a areia de fundição moída e peneirada em malha 75 μm. Os

outros resíduos foram usados na forma recebida. A caracterização destes se deu quanto à sua composição química (FRX), granulométrica e comportamento térmico (DTA/TG). Após secagem dos resíduos a 110 ºC foram feitas 6 misturas de composições variadas, TAB. 3.7, sendo preparadas ainda 2 composições (C_1-P e C_3-P) com matéria-prima de alto grau de pureza como amostras padrão. Para o teste na produção de cimento, cada mistura foi calcinada em temperatura determinada, com base na compatibilidade de fases do diagrama Si-Al-Ca (1350, 1450 e 1550 ^oC). Já para o ensaio de refratariedade, corpos de prova foram preparados com as misturas em formato retangular, por prensagem uniaxial, sinterizados nas mesmas temperaturas de calcinação. A densidade e fases cristalinas foram determinadas no material calcinado e a resistência mecânica à flexão e compressão e densidade aparente no material refratário. A superfície polida do material sinterizado foi observada usando-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição C_2 foi selecionada para investigar o efeito da temperatura (1350 + 50 até 1550 ^oC) e tempo (1, 10 e 100 h na temperatura de 1450 ^oC) no equilíbrio. Como esperado, a formação de fases reduziu com o aumento da temperatura, melhorando também as condições de equilíbrio com o aumento do patamar de queima de 1 para 100 h a 1450 ^oC. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura era mais efetivo para se alcançar o equilíbrio que o aumento do patamar de queima. As amostras padrão (C_1-P e C_3-P) apresentaram densidades e resistências inferiores às respectivas composições feitas com resíduos, sendo indicativo da irrelevante regra de componentes minoritários na formação de fases majoritárias, a despeito do efeito na refratariedade de materiais sinterizados. Os autores concluíram que a combinação de vários resíduos industriais e procedimentos convencionais de cerâmica era uma forma promissora de produzir material refratário e cimento. A presença de impurezas nos resíduos provocou alterações nas propriedades funcionais (por exemplo, resistência mecânica e refratariedade), porque elas aceleraram o processo de sinterização e as reações entre os constituintes, contudo, essas variações eram facilmente previsíveis.

TABELA 3.7 – Proporções dos resíduos nas misturas (% em massa)

Misturas	A	W	M	F	Alumina	Calcita	Areia	Teste	Temperatura queima (°C)
C1	16,0	9,0	57,0	18,0	-	-	-	Cimento tipo Portland	1350
C2	58,0	32,0	-	-	-	-	-	Cimento tipo refratário	1450
C3	20,0	10,0	70,0	-	-	-	-	Comparativo	1350
C4	-	8,0	67,0	25,0	-	-	-	Cimento tipo Portland	1350
C5	70,0	5,0	20,0	5,0	-	-	-	Cimento tipo refratário	1550
C6	30,0	20,0	25,0	25,0	-	-	-	Comparativo	1450
C1-P	-	-	-	-	16,0	64,2	19,8	Padrão	1350
C3-P	-	-	-	-	19,8	78,1	2,1	Padrão	1350

Monteiro *et al*. (2008), por sua vez, realizaram estudo em laboratório para avaliar a influência da temperatura de queima nas propriedades tecnológicas do material feito com argila caulinítica e lodo proveniente dos decantadores de uma ETA. As matérias-primas, após secagem a 110 °C e quarteamento, foram submetidas aos ensaios de caracterização física, química e mineralógica, passando o lodo também por análise térmica (TG/DTA). Corpos de prova com concentrações de 0, 3, 5 e 10% em massa de lodo foram compactadas por prensagem uniaxial, pressão de 20 MPa, em matriz de seção prismática. Os corpos foram queimados nas temperatura de 700, 900 e 1100ºC, a uma taxa de 3 °C/min e patamar de 1 h na temperatura máxima. As propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos avaliadas foram: densidade volumétrica a seco, retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura a flexão. Os resultados permitiram concluir que: (1) o lodo tinha composição mineralógica semelhante à argila; com a presença de matéria orgânica, caulinita, quartzo, gibbsita e goethita; (2) devido á presença de matéria orgânica e argila mineral, associada à granulometria fina das partículas, o lodo desenvolveu elevada plasticidade; (3) a incorporação de lodo de ETA até o limite de 10% em massa à argila, aumentou ligeiramente a absorção de água e diminuiu a resistência mecânica após a queima; (4) a incorporação de lodo de ETA na produção de cerâmicas vermelhas deve ser feita em baixa percentagem a fim de evitar danos à qualidade do material.

3.5 Cerâmica vermelha ou estrutural

O segmento de cerâmica vermelha ou estrutural destaca-se dentro do setor cerâmico, sendo de grande importância em toda cadeia da construção civil. Compreende todos os produtos que apresentam cor vermelha após a queima, e utiliza, basicamente, argila como matéria-prima principal. Os principais produtos fabricados por esse setor são tijolos, blocos, telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais e agregados leve de argila expandida. A cor vermelha que caracteriza esses produtos é resultante da oxidação de compostos de ferro presentes ou liberados pela argila durante a queima. A variação da intensidade da cor é função não só da quantidade de óxido de ferro que compõe o produto, como também da presença de outros minerais e da atmosfera oxidante do tratamento térmico (Jordão e Zandonadi, 2002).

No Brasil, a indústria cerâmica é constituída por empresas de pequeno e médio porte, que utiliza, em sua grande maioria, tecnologia defasada, tanto em equipamentos quanto processos. O segmento é formado por aproximadamente 5 500 empresas, com faturamento anual de R$ 6 bilhões, gerando 400 mil empregos diretos e 1,25 milhão de indiretos. A produção em 2005 foi de 63,6 bilhões de peças (o dobro de 2004) das quais 48 bilhões se referem a blocos/tijolos (75%) e 15,6 bilhões a telhas (15%). O comércio externo brasileiro neste segmento é reduzido, exportando em 2005 apenas 37 mil toneladas, dos quais 75 % referem-se a telhas cerâmicas. (SGM, 2006). Representa 4,8% da indústria da construção civil, que soma 7,3% do PIB nacional (ANICER, 2007).

A mineração de argilas no país para o segmento de cerâmica vermelha posiciona-se, em quantidade produzida, abaixo apenas da mineração de ferro (281 milhões t) e dos agregados, areia (196 milhões t) e brita (135 milhões t) (SGM, 2006). Com base na produção de 127 milhões de toneladas de peças em 2005 e fazendo-se a relação de 1,2:1 entre argila:produção de peças, estima-se a necessidade de lavrar 152 milhões de toneladas de argilas.

Segundo Santos (1989), a cerâmica vermelha é uma das indústrias mais difundidas e é um dos poucos campos da cerâmica em que uma única matéria-prima é moldada na forma final de utilização e queimada sem adição de outro minério.

3.5.1 Matérias-primas

As propriedades dos produtos queimados são dependentes das características das matérias-primas e de suas alterações durante o processo. Para Reed (1995), o conhecimento das características mais importantes está relacionado com a maneira de escolha e controle da matéria-prima. Conforme Pels-Leusden (1976), o beneficiamento pode, até certo ponto, ser a solução mais econômica para se melhorar a qualidade da massa e, consequentemente, do produto.

3.5.1.1 Argilas

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, com partículas de forma lamelar ou fibrosa, que forma quando misturada com água uma massa plástica, que pode ser trabalhada facilmente, conservando a forma atingida e, após a queima, torna-se resistente, térmica e mecanicamente. É constituída essencialmente, por argilominerais, silicatos hidratados de alumínio e ferro ou magnésio, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Além dos argilominerais, materiais e minerais como matéria orgânica, sais solúveis e óxi-hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) compõem as argilas.

Segundo a NBR 6502 (ABNT, 1995), as argilas são compostas por partículas de diâmetro inferior a 0,002 mm, que apresentam plasticidade quando úmidas e, quando secas, formam torrões dificilmente desagregáveis pela pressão dos dedos.

De um modo geral, as argilas que são mais adequadas à fabricação dos produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilominerais caulinita, além de ilita, pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro. A caulinita, principal componente das argilas, é responsável pela elevada resistência mecânica dos produtos cerâmicos. Quando pura, é pouco utilizada por necessitar de elevadas temperaturas para adquirir melhor resistência, devendo ser misturada a outros tipos de argilas.

A ilita é um silicato de alumínio hidratado com um certo teor de óxido de potássio que, quando presente em uma composição cerâmica, reduz a temperatura de queima e a porosidade do produto. É muito plástica, de fácil moldagem e apresenta bom desempenho na secagem.

Já a montmorilonita é um silicato de alumínio e/ou magnésio hidratado com teores variáveis de óxidos de ferro, cálcio, magnésio e outros. Em pequenas proporções é benéfica nas argilas

para cerâmica vermelha porque aumenta a plasticidade, a fusibilidade e a sinterização; também é dita expansiva por adsorver grande quantidade de água ou moléculas orgânicas entre as camadas de filossilicatos. Por ser muito plástica, pode ocasionar problemas na moldagem e trincas na secagem e queima (Santos e Silva, 1995).

3.5.1.1.1 Propriedades das argilas

Para Grim (1962), as propriedades das argilas são determinadas por sua composição mineral, pela presença de matéria orgânica, sais solúveis e pela distribuição do tamanho de suas partículas. As propriedades cerâmicas das argilas são aquelas características que determinam sua conformidade e maneira de uso na produção dos produtos cerâmicos.

a) Área superfícial específica

As argilas possuem elevada área superfícial específica, muito importante na indústria cerâmica, uma vez que a interação sólido-fluído depende diretamente das superfícies de exposição interna e externa das partículas. A área superficial específica exprime o teor da fração argilomineral ou o teor relativo de finos, médios e grossos, bem como o grau de dispersão/agregação das partículas constituintes das argilas. A dispersão do tamanho do grão na argila é contínua, contudo, maiores quantidades de grãos finos e grossos e menores quantidades de grãos médios favorecem o empacotamento denso e a resistência elevada.

b) Granulometria

Segundo Pracidelli e Melchiades (1997), a composição granulométrica de massas usadas na cerâmica vermelha exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos. Para cada produto, há uma distribuição granulométrica que parece ser a mais adequada, sendo dependentes da dimensão, da distribuição granulométrica e da forma do grão propriedades tais como: plasticidade, textura, permeabilidade e resistência em verde e em seco dos corpos cerâmicos.

Winkler (1954), estudando argilas italianas, estabeleceu a composição granulométrica das massas cerâmicas e seus respectivos campos de aplicação. Para isto, utilizou uma análise granulométrica simplificada, onde determinou a fração argila menor que 2 μm; os constituintes maiores que 20 μm, da qual fazem parte as argilas magras ou não–plásticas, e

ainda uma fração intermediária. Com os dados, construiu um diagrama triangular, que recebeu o seu nome, FIG. 3.7.

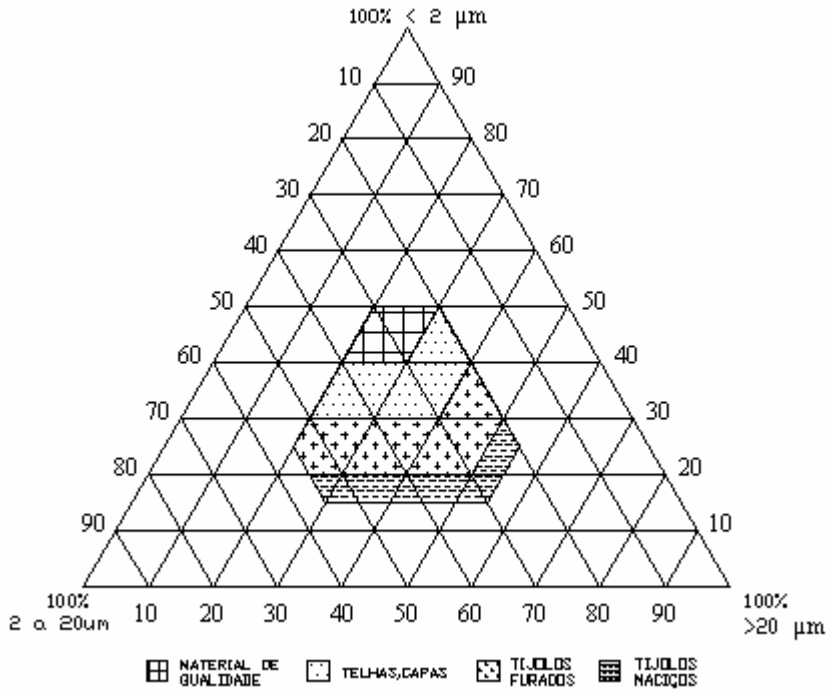


FIGURA 3.7 – Diagrama de Winkler

Na prática, a formulação da massa é empírica, baseada na experiência do ceramista, dificultando a padronização no setor. Os limites entre as classes de argila não são rígidos, notadamente entre as classes C e D, sendo comum o uso da mesma massa para a confecção de telhas e blocos cerâmicos. Adicionalmente à composição granulométrica, que reflete o conteúdo de argilominerais e quartzo, as argilas também contêm proporções variadas de matéria orgânica, material que contribui para maior plasticidade[9] e resistência mecânica a cru das peças (Motta, 2001).

c) Plasticidade

É a propriedade mais marcante das argilas, sendo definida como aquela que alguns materiais sólidos têm de, depois de deformado por aplicação de uma carga, permanecer deformado mesmo após a retirada da carga.

[9] A matéria orgânica confere às argilas um caráter plástico devido ao fato dos ácidos húmicos agirem como colóides hidrofílicos protetores das partículas de argilominerais (Santos, 1989).

Comportamentos diferenciados de um solo argiloso frente à variação dos teores de umidade são conhecidos como estados de consistência. Os teores de umidade correspondentes às mudanças de estados são definidos como Limite de Liquidez (LL), teor de umidade limite entre o estado líquido e o estado plástico; Limite de Plasticidade (LP) teor de umidade limite entre o estado plástico e o semi-sólido; Limite de Contração (LC), teor de umidade limite entre o estado semi-sólido e o sólido. A diferença entre o LL e o LP define a faixa de teor de umidade em que o solo se apresenta plástico e é denominada de Índice de Plasticidade (IP), FIG. 3.8. A classificação das argilas é determinada segundo o IP:

- $1 < IP < 7$ - solo fracamente plástico;
- $7 < IP < 15$ - solo mediamente plástico;
- $IP > 15$ - solo altamente plástico.

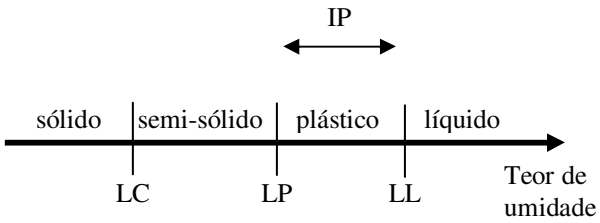


FIGURA 3.8 – Estados e limites de consistência de solos argilosos

Segundo Jordão e Zandonadi (1994), a plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre as partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água[10] entre as partículas anisométricas lamelares, sendo influenciada por:

- granulometria e distribuição dos tamanhos de partículas;
- forma das partículas (lamelares, granulares, arredondadas, etc.);
- presença de maior ou menor quantidade de água;
- presença ou não de matéria orgânica;
- presença de sais solúveis e/ou eletrólitos que interferem nas forças de atração (van der Waals) entre as partículas, aumentando ou principalmente reduzindo estas forças;
- presença de impurezas minerais, como quartzo, mica, calcários e outros de granulometria geralmente mais grosseiras e que reduzem a plasticidade das argilas.

[10] A água, em quantidade adequada, forma ao redor das partículas de argila filmes com efeito lubrificante que facilitam o deslizamento das partículas umas sobre as outras sempre que uma tensão superficial for aplicada. Sendo assim, a água age não somente como um meio inerte para separar as partículas dos argilominerais e para variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também tem um papel muito ativo na propriedade de plasticidade, orientando as partículas lamelares na direção do fluxo (Pracidelli e Melchiades, 1997).

Segundo esses autores, a água necessária para a formação de peças por extrusão é igual ou levemente superior ao limite de plasticidade da argila usada para tal.

As argilas de granulometria muito fina apresentam boa plasticidade, têm alta resistência mecânica a seco e após a queima. Em razão de seu alto grau de compactação, os canais internos existentes entre as partículas são reduzidos, dificultando a eliminação de água durante o processo de secagem. Com isso, ocorre o aumento do gradiente de umidade no interior do produto, provocando fortes retrações diferenciais e deformações, aumentando as perdas no processo de fabricação. Para resolver esse problema, matérias-primas não-plásticas, redutoras de plasticidade, emagrecedores ou desplastificantes, como micas, areias, óxido de ferro e outros, são introduzidos nas composições argilosas para reduzir as contrações sofridas pela massa nos processos de secagem e queima.

Para que possam agir com eficácia sobre as características das argilas, os desplastificantes devem apresentar uma granulometria acima de 60μm e serem usados em quantidades moderadas. A adição de materiais não-plásticos às argilas reduz sua interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas, tanto no sentido horizontal, quanto no vertical. Estes pontos de descontinuidade produzem poros que permitem a passagem da água do interior até a superfície da peça cerâmica (Pracidelli e Melchiades, 1997). Os materiais não plásticos são ainda qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes devido ao seu papel na fase de queima (Motta, *et al.* 2002).

Na indústria cerâmica é prática comum a mistura de dois ou mais tipos de matéria-prima para a formulação das massas. Aquelas massas formadas só de argila, podendo conter, às vezes, a mistura de materiais argilo-arenosos, são denominadas simples ou natural. Quando ocorre a mistura de diversas matérias-primas, a massa é dita composta ou artificial. Segundo Motta (2001), essa formulação de massa busca, em geral de forma empírica, uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade, propiciando trabalhabilidade na conformação e resistência mecânica na queima.

d) Resistência mecânica

Os corpos cerâmicos devem apresentar uma boa resistência mecânica a verde, a seco e após a queima. A resistência a verde é aquela que o corpo deve apresentar enquanto a água de plasticidade ainda estiver presente, devendo ser suficiente para permitir que o produto seja manuseado (Grim, 1962). Já a resistência a seco deve ser suficiente para suportar o manuseio e o transporte nas linhas de produção. A resistência da argila no estado seco está intimamente ligada à composição granulométrica. A mais adequada é aquela que tem em torno de 60% de substâncias argilosas, estando o restante do material, dividido igualmente em silte, areia fina e areia média. O conhecimento da resistência mecânica após queima é importante para verificar se o produto final atenderá as especificações requeridas e também a temperatura de queima ideal (Mineropar, 2006).

Para Gomes (1988), a alta resistência mecânica dos corpos de argila é dependente de maior teor, maior plasticidade e granulometria mais fina da argila. Quanto menor a dimensão e mais lamelar forem as partículas constituintes das argilas, maior será a superfície de contato entre elas, e conseqüentemente mais alta será a resistência.

e) Retração de secagem e queima

A retração é a tendência que a argila tem em diminuir de volume pela perda de umidade por secagem e queima. A retração após secagem é conseqüência da eliminação da água utilizada na conformação do corpo cerâmico. Com a eliminação da água e o surgimento de espaços vazios por ela deixados ocorre uma aproximação das partículas, provocando o que se chama aglomeração ou adensamento. Para Grim (1962), essa retração é diretamente proporcional à água de plasticidade, e em alguns argilominerais, a retração aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Argilominerais fibrosos e alongados tendem a ter grandes contrações de secagem em função da perda de empacotamento de suas partículas. Segundo Reed (1995), a retração linear de secagem para corpos extrusados é da ordem de 1,5 a 4%. Para Isaac e Morita (2004), as argilas naturais têm normalmente retração ao ar de 2 a 8% e ao forno de 2,5 a 10%, podendo variar de acordo com o teor de umidade e os tipos de argila. O valor de referência, tanto para a retração linear de secagem como de queima, determinado por Santos (1989) em laboratório a 950 ^{o}C, é de 6%.

De acordo com Melchiades (2001), a umidade da massa cerâmica é o fator de maior relevância para o controle da retração de secagem das peças. O aumento da pressão de compactação pode contribuir para a redução da retração de secagem apenas em uma magnitude muito pequena. Quando se utilizam massas com teores reduzidos de umidade, a retração linear de secagem é nula ou negativa.

A retração linear após a queima corresponde à variação percentual de comprimento apresentada pelas peças durante a queima. Segundo Melchiades *et al*. (2001), a retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada (quanto maior for a sua densidade aparente, menor será a retração durante a queima); da composição da massa[11] (deve-se evitar as variações de composição das matérias-primas que fazem parte da massa e objetivar a formulação de massas que apresentem baixa sensibilidade às variações naturais do processo de fabricação) e das condições de queima (o controle das condições de queima deve envolver a velocidade de aquecimento, a temperatura máxima de queima e o tempo de exposição das peças nesta temperatura).

No total, a retração linear (secagem e queima) não deve exceder a 12%, sob o risco de aparecimento de deformações ou trincas no produto final (MINEROPAR, 2005).

3.5.2 Processo produtivo de cerâmica vermelha

De um modo geral, o processo produtivo de cerâmica vermelha compreende as etapas de beneficiamento (preparação da matéria-prima e da massa), conformação das peças, secagem e tratamento térmico, FIG. 3.9.

[11] Na etapa de queima tem-se: a formação de fases líquidas no interior do produto, a redução da viscosidade destas fases e o seu "escorrimento" para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram. Durante o preenchimento dos espaços vazios, as fases líquidas provocam a aproximação das partículas sólidas, resultando em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça.

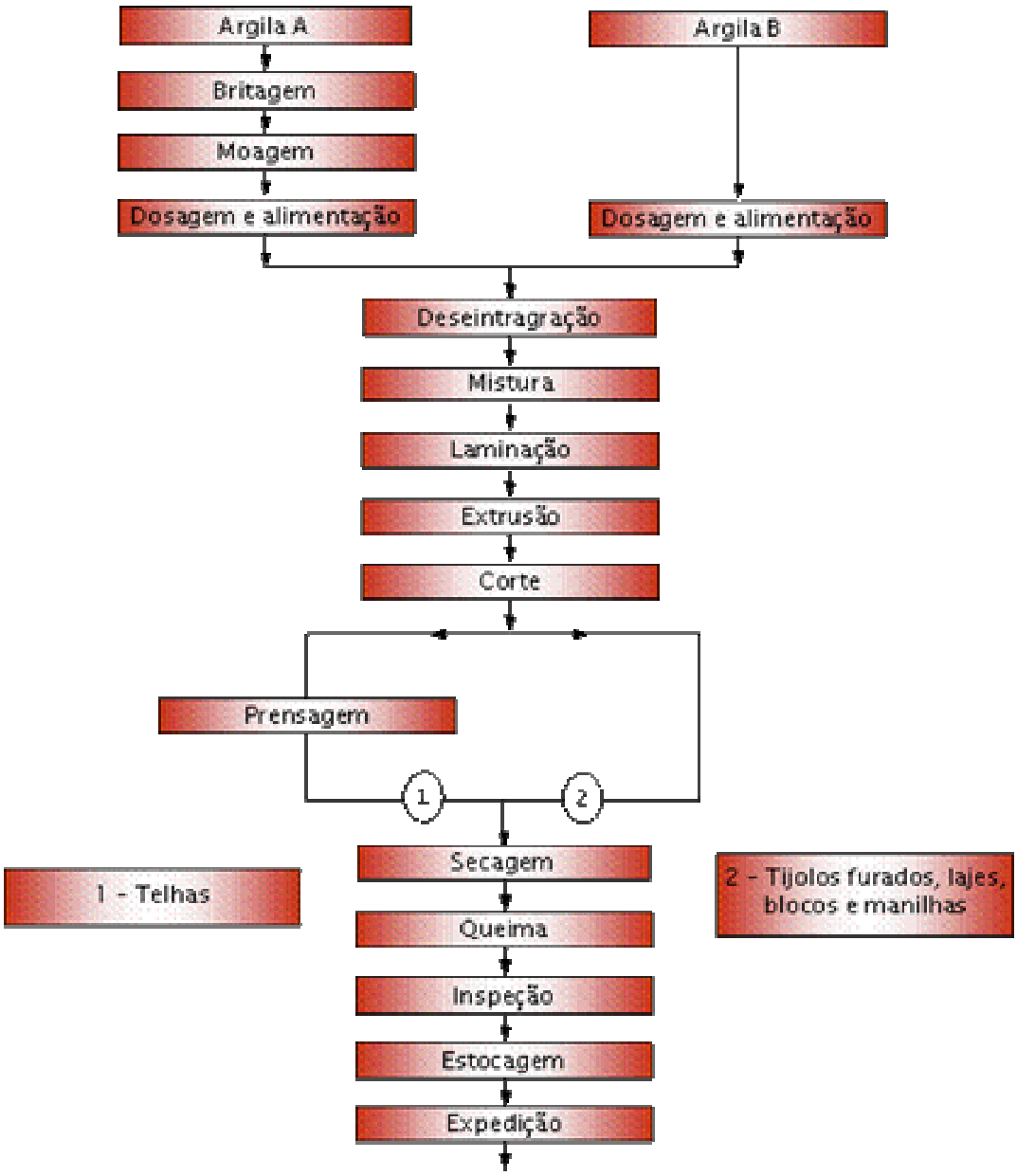


FIGURA 3.9 – Processo produtivo de cerâmica vermelha
Fonte: Modificado de ABC (2006).

Grande parte das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica tradicional é natural, encontrando-se em depósitos espalhados na superfície terrestre. Após a mineração, dá-se o início ao processo de beneficiamento, onde os materiais devem ser estocados a céu aberto, em períodos de tempo que variam de 6 meses a 2 anos. A exposição do material a ação de agentes atmosféricos provoca a lavagem de sais solúveis, o alívio de tensões nos torrões de argila, a melhora da plasticidade e a homogeneização da umidade na massa. A finalidade do processo de estocagem é criar uma reserva de matéria-prima, além de facilitar a moldagem por extrusão (evitando o inchamento das peças após moldagem, levando a deformações, trincas e ruptura

das peças no processo de secagem) e o desenvolvimento de gases durante a queima (Santos e Silva, 1995).

A cerâmica vermelha geralmente é fabricada utilizando apenas argila como matéria-prima, porém, dois ou mais tipos de argilas com características diferentes entram na sua composição, além da água. Essa prática visa modificar as propriedades tecnológicas da massa cerâmica, facilitando o processo de fabricação. Inicialmente pensa-se em utilizar uma argila, ou seja, outra argila ou material similar, ou então materiais orgânicos ou inorgânicos, naturais ou artificiais. Segundo Pracidelli e Melchiades (2001) os materiais mais usados são:

- areia, com granulometrias entre 50 e 500 µm;
- chamota, com granulometrias entre 80 e 800 µm;
- pó de carvão, usado em teores de 1 a 2%; queima entre 500 e 600 ^{o}C, proporcionando porosidade e reduzindo o consumo de combustível do forno.

Segundo esses autores, o uso de outros materiais na massa cerâmica deve ser seguido de cuidados, como: homogeneizar bem a massa, resfriar lentamente o produto queimado, quando contiver areia e adicioná-lo moderadamente, para não afetar a resistência mecânica do produto após secagem e queima.

Dessa forma, uma das etapas fundamentais do processo de fabricação de cerâmica vermelha é a dosagem das matérias-primas, que deve seguir com rigor as formulações de massas, preparadas de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças (prensagem ou extrusão).

Na seqüência do processo de fabricação, a massa é umidificada acima do limite de plasticidade (geralmente acima de 20%), e processada em misturadores e homogeneizadores rústicos, sendo conformadas a seguir em extrusoras (marombas), onde é compactada e forçada por um pistão ou eixo helicoidal, através de bocal com determinado formato. Como resultado, obtém-se uma coluna extrudada, com seção transversal com o formato e dimensões desejados. Em seguida, essa coluna é cortada, obtendo-se peças como tijolos vazados, blocos, manilhas e outros produtos de formato regular. A extrusão pode ser uma etapa intermediária do processo de formação, seguindo-se, após corte da coluna extrudada, a prensagem como é o caso para a maioria das telhas.

Após a etapa de conformação, as peças em geral continuam a conter água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água, de forma lenta e gradual. A secagem pode ser realizada de forma natural, onde as peças são dispostas em prateleiras em galpões cobertos e secas pelo ar ambiente, ou artificial, onde as peças são colocadas em estufas, atingindo temperaturas em torno de 80 ^{o}C. Na secagem natural o processo é lento, totalmente dependente das condições atmosféricas e dificilmente há uma homogeneidade na umidade das peças. Já na secagem artificial há um controle sobre a secagem e existe uma maior homogeneidade das peças.

As peças, após secagem, são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, conhecido também por sinterização, onde os produtos adquirem suas propriedades finais. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Para a cerâmica vermelha, a temperatura ideal de queima situa-se entre 850 ºC e 1050 ºC, sendo empregados fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases:

- aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- resfriamento até temperaturas inferiores a 200 ºC.

Normalmente, a maioria dos produtos cerâmicos é retirada dos fornos, inspecionada e estocada no pátio das empresas, até serem remetidas aos consumidores.

3.6 Dregs, grits e lama de cal

Para melhor compreensão da geração dos *dregs*, *grits* e lama de cal, o processo produtivo de celulose ou processo de polpação *kraft* será dividido em 3 etapas: linha verde – circuito da polpa, linha vemelha – circuito de recuperação do licor preto e linha cinza – circuito de recuperação do licor branco, FIG. 3.10.

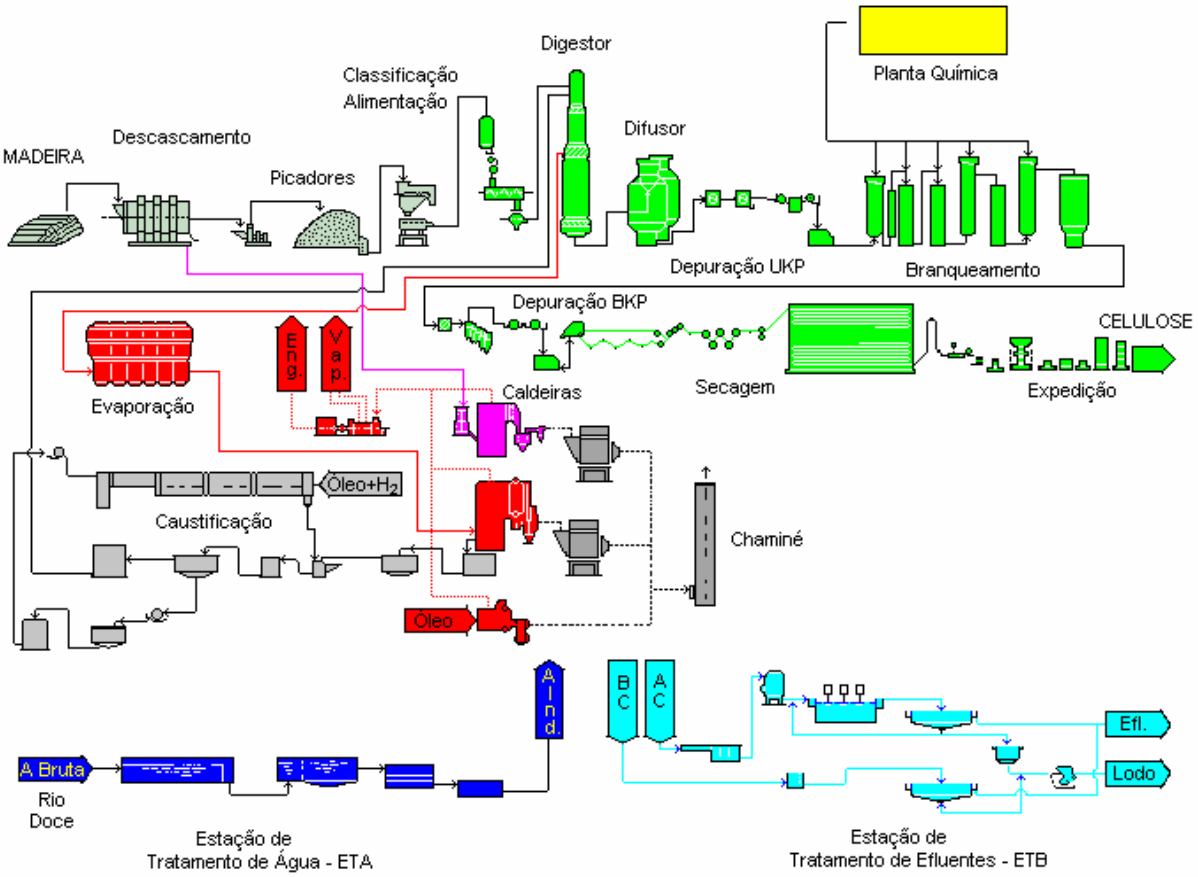


FIGURA 3.10 – Processo de polpação *kraft*, linha verde

Linha Verde – Circuito da Polpa

Neste processo, FIG. 3.10, os cavacos de madeira são aquecidos em um vaso pressurizado (digestor) juntamente com o licor de cozimento (licor branco), solução aquosa constituída de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). A principal característica do processo *kraft* corresponde à recuperação dos reagentes utilizados, que retornam ao digestor com uma perda máxima de 5%. Como vantagens adicionais, tem-se a produção de vapor, fornecido às várias etapas do processo, tais como cozimento, branqueamento e secagem, e a geração de energia elétrica, que torna o empreendimento auto-suficiente do ponto de vista energético. Pelo processo *kraft*, a polpa resultante é escura e, conforme a finalidade a que se destina, necessita de branqueamento para ser comercializada como celulose branqueada. Sendo assim, a polpa obtida no digestor é enviada para a seção de lavagem (difusor), onde são retirados os produtos químicos utilizados e compostos orgânicos dissolvidos. A polpa lavada é conduzida a uma etapa de depuração (peneiramento), onde se tem a retirada de nós, cavacos não cozidos, feixes de madeira e impurezas normais ao processo (areia e outros) e o engrossamento da massa.

O branqueamento é uma série de operações que objetiva remover da celulose a lignina residual e outras partículas que lhe conferem cor, sendo constituída de pré-branqueamento e o branqueamento propriamente dito. No pré-branqueamento, a polpa depurada é misturada com licor branco oxidado ou soda e logo a seguir, com vapor e oxigênio[12], sendo a reação processada em reatores. Após lavagem, a massa segue para o branqueamento, composto de vários estágios, onde produtos químicos são adicionados à massa[13].

Estágio por estágio, a massa marrom vai ganhando a alvura requerida para o produto, chegando ao final como "massa branqueada". Essa massa é então submetida a uma seqüência final de depuração para a remoção das sujeiras, seguindo para o último estágio do processo, a secagem, onde a celulose branqueada é desaguada (secada), formando-se uma folha contínua. Em seguida é resfriada, cortada em folhas individuais com dimensões pré-fixadas, enfardada, pesada e expedida.

Linha Vemelha – Circuito de Recuperação do Licor Preto

Com a dissolução da lignina e separação das fibras do eucalipto, ocorre a formação no digestor do licor preto fraco, composto de lignina, carboidratos (celulose e hemicelulose dissolvidos), resinas e substâncias extrativas naturalmente presentes na madeira, além do NaOH e Na_2S residuais ou organicamente combinados. O licor preto fraco segue então para uma unidade de evaporação, FIG. 3.11, sendo concentrado até cerca de 72% de sólidos, transformando-se no licor preto forte, sendo posteriormente enviado para a caldeira de recuperação. Neste equipamento, a queima da matéria orgânica concentrada produzirá a energia térmica necessária para a produção de vapor e a geração de eletricidade.

[12] O oxigênio é necessário para diminuir o consumo de produtos químicos no branqueamento da celulose.
[13] Os agentes usados são: cloro, soda cáustica, oxigênio, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro.

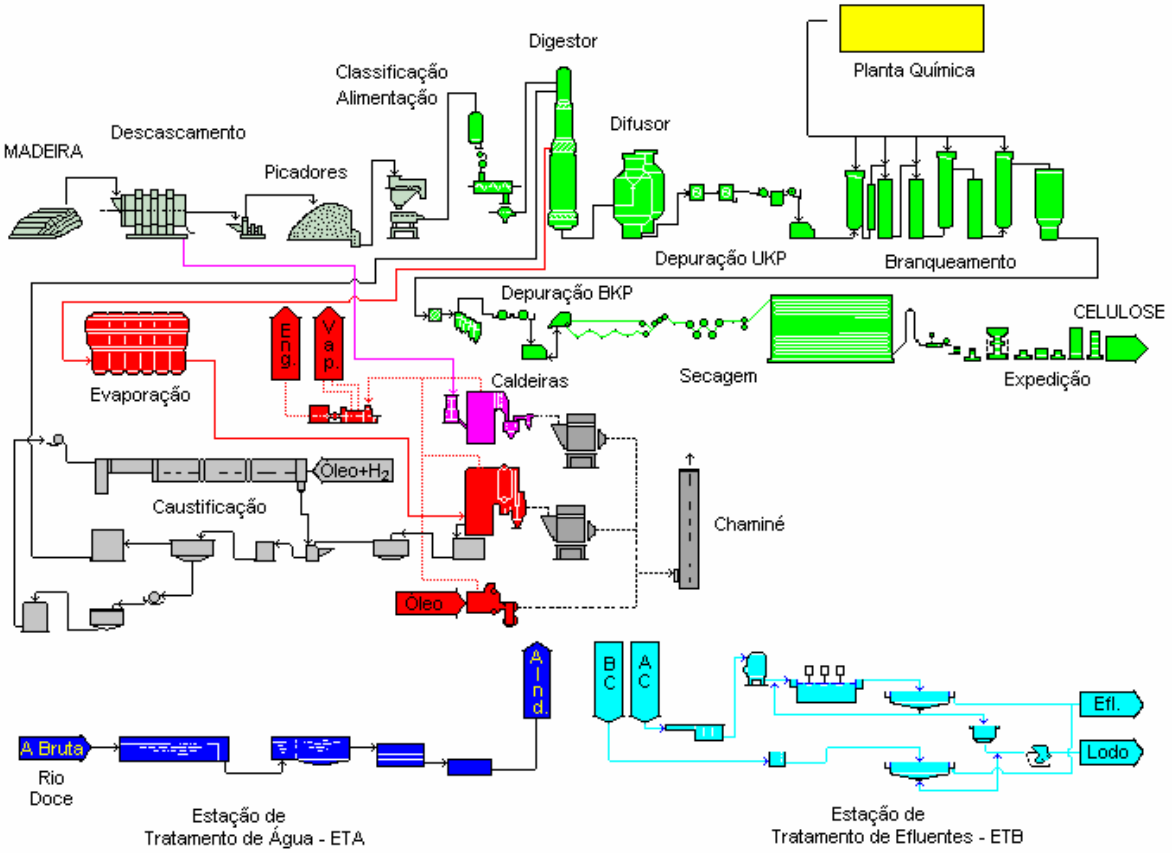


FIGURA 3.11 – Processo de polpação *kraft*, linha vermelha

Durante o processo de queima, os compostos orgânicos ligados ao sódio (Na) serão convertidos em carbonato de sódio ($NaCO_3$) e os ligados ao enxofre (S), em sulfeto de sódio (Na_2S), podendo ainda haver a formação do sulfato de sódio (Na_2SO_4). Esta massa de sais minerais fundidos resultante, ou *smelt*, é dissolvida em solução aquosa, chamada de licor branco fraco, e se transforma no licor verde[14], que contém a mistura de $NaCO_3$ e Na_2S. O licor verde precisa passar por uma etapa de purificação para eliminação de *dregs*, que são impurezas insolúveis constituídas de material não queimado na caldeira, além de areia e compostos metálicos. Essa etapa ocorre em um clarificador, tanque de fundo cônico onde ocorre a sedimentação dos *dregs*, sendo por meio de um raspador de fundo descarregado para um tanque. Deste tanque, o *dregs* é enviado para um lavador, de onde é retirado por meio de um filtro rotativo e separado do sistema. A operação normal do filtro requer a formação de uma pré-camada de lama de cal, onde se depositará o *dregs*. Isto significa que a lâmina raspadora é fixada a uma distância de 1,5 a 2 cm do tambor, onde é formada a pré-camada. Com a continuidade de filtração, camadas de *dregs* se formam sobre a pré-camada existente,

[14] A cor verde provém de íons tais como cobre e ferro.

sendo removido pela lâmina, FIG. 3.12.

FIGURA 3.12 – Filtro rotativo onde o *dregs* é desaguado

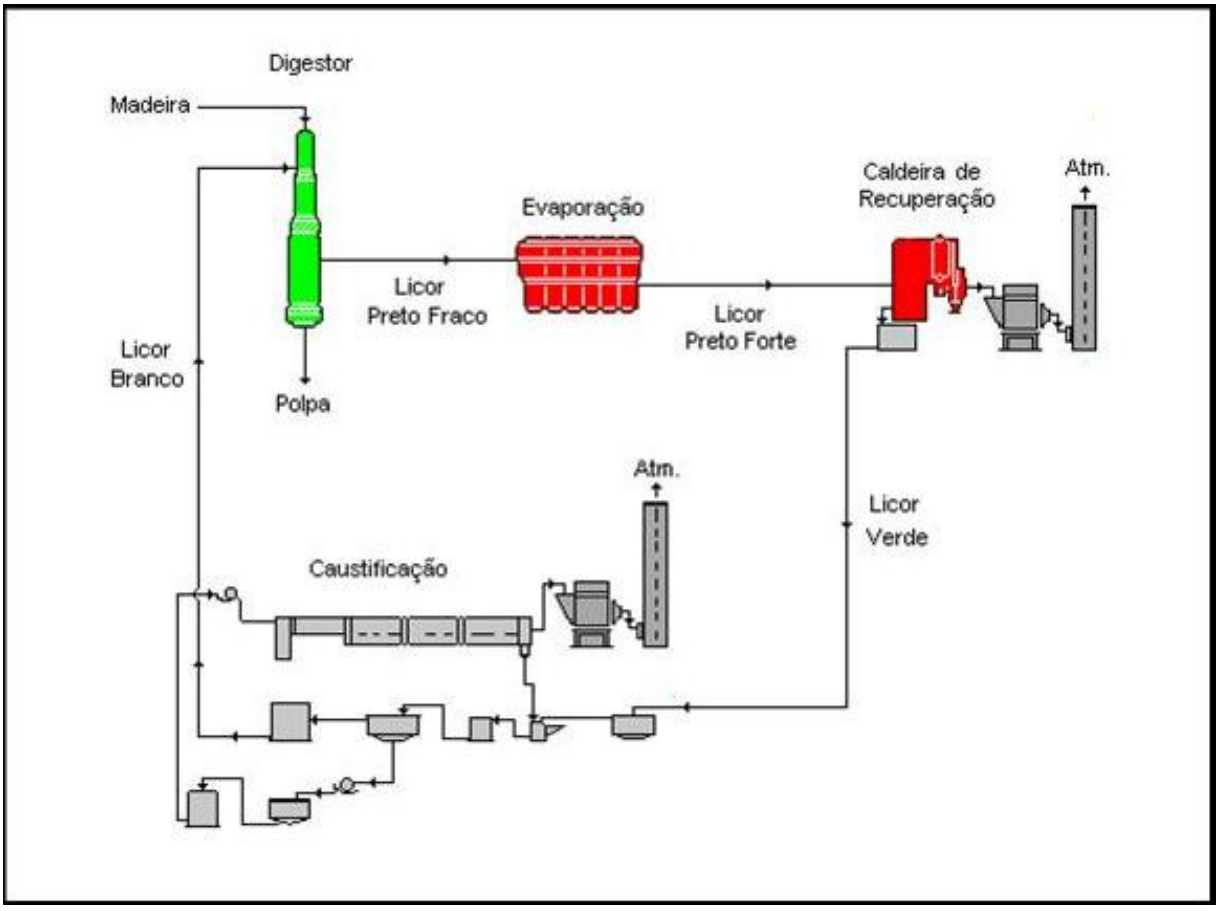


FIGURA 3.13 – Processo de polpação *kraft*, linha cinza

Linha Cinza – Circuito de Recuperação do Licor Branco

Nesta etapa, o licor verde clarificado é bombeado ao extintor de cal[15], FIG. 3.13. No extintor, a cal é dosada a uma taxa calculada misturando-se ao licor verde ($NaCO_3 + Na_2S$) e formando o licor branco ($NaOH + Na_2S$) e a lama de cal ($CaCO_3$). A cal não reagida sedimenta-se no classificador sendo então empurrada para fora do extintor. Este resíduo é conhecido como *grits*. A mistura licor branco e lama de cal segue por gravidade para os caustificadores[16], depois para os clarificadores, para a separação da lama de cal precipitada do licor. O licor clarificado é bombeado então para o(s) digestor(es), fechando assim o "ciclo sódio" (caustificação); seguindo a lama para lavagem.

[15] O extintor compreende um tanque com agitação e uma região de classificação que consiste de uma calha inclinada com raspador no fundo.

[16] Os caustificadores são três tanques em série com agitação, onde a reação de caustificação se completa.

A lama retirada dos clarificadores de licor branco é enviada a um filtro rotativo onde o licor arrastado é extraído, retornando ao clarificador, e a lama é enviada ao lavador de lama, onde se adiciona água para a lavagem por diluição com o objetivo de retirar dela toda a soda (NaOH) possível antes da etapa de calcinação. A água de lavagem da lama de cal, chamada de licor branco fraco, segue para a caldeira de recuperação para dissolver o *smelt*. A lama de cal lavada é bombeada a um filtro de vácuo para lavagem final e desaguamento, sendo então conduzida ao forno de cal, onde a lama de cal ($CaCO_3$) é convertida em cal (CaO) com liberação de dióxido de carbono (CO_2). Quando é grande a quantidade de impurezas presentes na lama de cal ou quando há um excesso de produção, ela não é enviada para o forno de cal, devendo ser retirada do sistema. O filtrado do filtro de lama retorna para ser usado na lavagem. Após a regeneração da cal nos fornos, a mesma é hidratada no extintor convertendo-se novamente em $Ca(OH)_2$, que retorna aos caustificadores para processar mais licor verde, fechando-se o "ciclo cálcio" (apagamento).

As reações "apagamento e caustificação" são simultâneas, de modo que a reação de caustificação se completa em 85-90% na seção de extinção ou apagamento e os caustificadores propiciam o tempo restante para o final da reação.

De forma geral, as reações podem ser representadas da seguinte forma:

$$\underset{\substack{\text{(compostos orgânicos +}\\ \text{compostos inorgânicos)}}}{Licor\ preto} + O_2 \xrightarrow[\Delta]{} Na_2CO_3 + Na_2S + \underset{(N_2, O_2, CO_2, SO_2, CO)}{gás\ de\ combustão} + cinzas$$

Ciclo cálcio : hidratação ou apagamento da cal

$$CaO_{(s)} + H_2O_{(aq)} \rightarrow Ca(OH)_{2(s)}$$

Ciclo sódio: caustificação

$$Na_2CO_{3(aq)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2NaOH_{(aq)}$$

Calcinação:

$$CaCO_{3(s)} + calor \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

A viabilidade econômica e ambiental da produção de celulose pelo processo k*raft* está diretamente relacionada a estas recuperações.

O fluxograma do processo de recuperação de químicos e geração de *dregs*, *grits* e lama de cal é mostrado na FIG. 3.14.

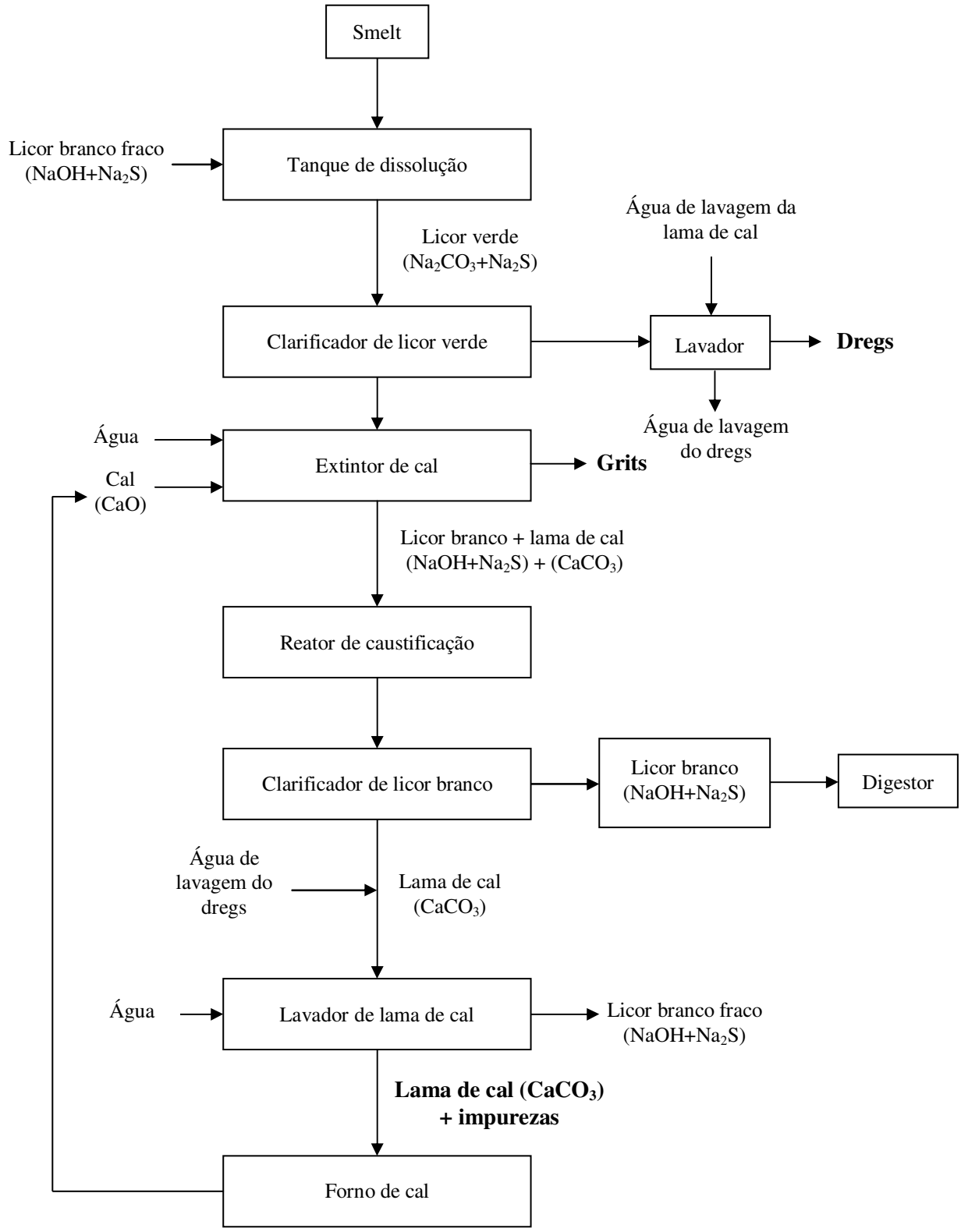


FIGURA 3.14 – Fluxograma da produção de *dregs*, *grits* e lama de cal

A produção de *dregs*, *grits* e lama de cal no ano de 2007 e a destinação dada a eles é mostrada na TAB. 3.8.

TABELA 3.8 - Produção e destino do *dregs*, *grits* e lama de cal no ano de 2007

Resíduo	Geração (t)	Destinação (t)			
		Aterro Industrial	Compostagem	Comercialização	Outros
Dregs c/ lama	36 182	1 803	34 380	-	-
Grits	10 389	8 190	2 199	-	-
Lama de cal	4 411	-	49	4 362 + 9 838*	12 219*

* Passivo

3.7 Pó de granito

O pó de granito, pó de rocha ou "pó de pedra", como é comumente chamado, é decorrente do processo de cominuição e classificação da brita, produto final da transformação de um maciço rochoso presente em uma jazida mineral. Vários tipos de minerais são empregados neste processo, sendo os mais comuns: granito, calcário e basalto. Fujimura *et al.*[17]. *apud* D´Agostino & Soares (2003), estimam que o total de finos gerado no processo de britagem corresponde a 10 e 15% do volume produzido de brita, resultando em alguns milhões de toneladas acumuladas anualmente.

O processo de britagem é iniciado com a determinação do local de exploração, seguido da limpeza do maciço rochoso (retirada de vegetação e excesso de solo), perfuração da rocha, carregamento dos furos (colocação dos explosivos), detonação e transporte da rocha fragmentada para o beneficiamento.

O tamanho adequado dos fragmentos de rocha, para lançamento direto na abertura do britador primário[18], nem sempre é alcançado no desmonte do bloco maciço fazendo-se necessário o desmonte secundário[19].

O desmonte secundário pode ser executado de diversas maneiras. As mais empregadas são:

- rompedor: máquina de impacto, geralmente hidráulica, que quebrará o bloco de rocha em pedaços menores para adequá-lo ao emprego no britador primário;

[17] FUJIMURA, F.; SOARES, L.; HENNIES, W. T.; SILVA, M. A. R. O uso de finos de pedreiras de rochas gnáissicas e graníticas em substituição às areias naturais. In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 29, 1995, Cuiabá. *Sessão Técnica 1*, Trabalho n. 108, 1995, p. 147-156.

[18] Existem diversos tipos de britadores primários disponíveis no mercado, com diversas aberturas.

[19] São vários os fatores que resultam em fragmentos com tamanho superior ao esperado: dureza da rocha, fragmentações ocultas, perfuração com tamanho inadequado, carregamento inadequado, etc.

- drop-ball: esfera de aço de peso elevado, que é lançada sobre o bloco de rocha, quebrando-o em pedaços menores;
- fogacho: os blocos de rocha são perfurados com o emprego de martelo pneumático. Os furos são carregados com pequena quantidade de explosivo para serem detonados e se obter o tamanho final desejado. Nesta operação, ao contrário do desmonte do maciço rochoso, é impossível controlar a direção dos fragmentos.

O material resultante do desmonte primário é recolhido por uma escavadeira hidráulica, que o deposita em caminhões para descarregamento no alimentador do britador primário. Esse britador é composto por duas mandíbulas que trituram a rocha por esmagamento.

Os fragmentos de rocha, após passarem pelo britador primário, têm seu tamanho reduzido para a dimensão mais adequada ao processo final de britagem, chamado de rebritagem. Quando o material não é imediatamente transportado por meio de correias para a rebritagem, ele é destinado à formação de uma pilha intermediária, conhecida como pilha pulmão.

Os rebritadores são equipamentos que moem os fragmentos de rocha por atrito, devendo ser regulados para permitir a quebra destes em conformidade com a granulometria desejada. A classificação final do material é efetuada por uma peneira vibratória ou um conjunto delas, sendo uma tela, de arame ou borracha, que retém ou deixa passar a brita (0, 1, 2 e 3) pedrisco e pó de pedra. A brita que passa por uma peneira é a que será estocada. A brita retida é devolvida ao rebritador de forma sucessiva, até que se obtenha o produto na granulometria especificada. A brita que passou na peneira cai numa bica e desta é conduzida por uma correia transportadora para formação da pilha final do produto. O pó de pedra e pedrisco resultantes desse processo são também separados e estocados em pilhas.

Segundo Pissato e Soares (2006), a classificação dos produtos de pedra britada varia bastante, de acordo com a região ou mesmo entre minerações situadas numa mesma área. Assim, a designação de pó de granito ou "pó de pedra" também é muito variável, diferenciado de autor para autor. A NBR 7225 (ABNT, 1993) classifica o pó de pedra como o material de diâmetro inferior a 0,075 mm. Terra (2000) define o pó de pedra como o material situado abaixo de 4,8 mm e que apresenta até 20 % de material pulverulento. Já para Cuchierato (2000) e Soares & Mendes (1999), é aquele granulometricamente situado abaixo da fração 4,8 mm.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 A Bacia do Rio Doce

O Rio Doce, de onde a CENIBRA capta toda a água para abastecimento, está inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Doce. De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA, 2005), esta bacia situa-se na Região Sudeste, nos Estados de Minas Gerais e Espírito Santo e sua área de drenagem abrange 83 400 km^2, dos quais 89% pertencem a Minas Gerais (74 443 km^2). Compõe as Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos (UPGRH[20]) em Minas Gerais (DO1, DO2, DO3, DO4 e DO5), estabelecidas pelo Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH-MG) e descritas no anexo único da Deliberação Normativa nº 06 (CERH-MG, 2002), complementada pela Deliberação Normativa nº 15 (CERH-MG, 2004).

Localizados na área da bacia encontram-se 228 municípios, sendo 202 em Minas e 26 no Espírito Santo. A população total da bacia é da ordem de 3,1 milhões de habitantes (IGAM-MG, 2005).

As atividades econômicas desenvolvidas ao longo da bacia são:

- agropecuária – é extensiva e caracterizada por métodos tradicionais de baixa tecnologia e produtividade; destacam-se o café, pecuária de corte e leite e culturas de subsistência[21];
- indústria – fortemente ligada à mineração e atividades correlatas. Incluem-se a siderurgia, metalurgia, mecânica, química, alimentícia, açúcar e álcool, papel e celulose, têxtil e curtume[22];
- mineração – os pólos principais estão localizados na parte ocidental da bacia, a saber, Itabira, a saber, Itabira, Mariana e Antônio Dias[23].

[20] As UPGRHs são unidades físico-territoriais, identificadas dentro das bacias hidrográficas do Estado, que apresentam uma identidade regional caracterizada por aspectos físicos, sócio-culturais, econômicos e políticos.
[21] Na sub-bacia do Rio Piranga identifica-se o desenvolvimento de suinocultura. Nas sub-bacias dos rios Suaçuí Grande e Manhuaçu identificam-se cultura de grãos, silvicultura na sub-bacia do Ribeirão Santo Antônio e agricultura nas sub-bacias dos rios Manhuaçu e Caratinga.
[22] No médio curso do Rio Doce são verificadas indústrias alimentícias. Três das cinco maiores empresas siderúrgicas de Minas Gerais no ano de 2000 operam na sub-bacia do Rio Piracicaba, sendo elas, a USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais), a ACESITA (Aços Especiais Itabira) e a BELGO-MINEIRA (Cia. Siderúrgica Belgo-Mineira).
[23] Nas sub-bacias do Rio Piracicaba e do Rio do Carmo, identifica-se a mineração de ferro, ocorrendo também no Rio Piracicaba a explotação de berilo, mica, crisoberilo, feldspato, indústrias metalúrgicas e garimpo. A explotação de bauxita ocorre no alto curso do Rio Doce e sub-bacia do Rio Manhuaçu, neste último ocorre também a explotação de mica e berilo.

As águas da Bacia do Rio Doce são usadas para a geração de energia elétrica (a capacidade de geração é de cerca de 4 055 MW, sendo 320 MW já instalados); abastecimento doméstico, industrial e agroindustrial; irrigação; dessedentação de animais; pesca; piscicultura; balneabilidade; recreação de contato primário.

Contemplada no Projeto Águas de Minas[24], em execução há onze anos, a Bacia do Rio Doce tem hoje 32 estações de monitoramento, do total de 310 no estado de Minas Gerais. Neste monitoramento[25] são analisados parâmetros físicos, químicos, microbiológicos, hidrobiológicos e bioensaios ecotoxicológicos de qualidade de água, levando-se em conta os mais representativos:

- parâmetros físicos – temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais, sólidos dissolvidos, cor, turbidez, sólidos em suspensão, alcalinidade total, alcalinidade bicarbonato, dureza de cálcio, dureza de magnésio;
- parâmetros químicos – pH, oxigênio dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio ($DBO_{5,\ 20}$), Demanda Química de Oxigênio (DQO), série de nitrogênio (orgânico, amoniacal, nitrato e nitrito), fósforo total, substâncias tensoativas (LAS), óleos e graxas, cianeto, fenóis totais, cloreto, ferro, potássio, sódio, sulfetos, magnésio, manganês, alumínio, zinco, bário, cádmio, boro, arsênio, níquel, chumbo, cobre, cromo (III), cromo (VI), selênio, mercúrio;
- parâmetros microbiológicos – coliformes termotolerantes, coliformes totais e estreptococos fecais;
- parâmetro hidrobiológico – clorofila -*a*;
- bioensaios ecotoxicológicos – ensaios de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*.

[24] O Projeto Águas de Minas vem atender a uma das ações previstas na Lei n. 12 584/97, de criação do IGAM, em seu Art. 5º inciso X – proceder à avaliação da rede de monitoramento da qualidade das águas no Estado - e também contribui para a implementação da Política Estadual de Recursos Hídricos, que foi instituída pela Lei n. 13 199/99 fundamentada na Lei Federal n. 9 433/97. Abrange as oito maiores bacias hidrográficas do Estado de Minas Gerais e conta com uma rede de monitoramento composta de 256 estações de amostragem.

[25] Foram definidos dois tipos de campanhas de amostragem: completas e intermediárias. As campanhas completas, realizadas em janeiro/fevereiro/março e em julho/agosto/setembro, caracterizam respectivamente os períodos de chuva e estiagem, enquanto que as intermediárias, realizadas nos meses abril/maio/junho e outubro/novembro/dezembro, caracterizam os demais períodos climáticos do ano. Nas campanhas completas são analisados 50 parâmetros enquanto que na intermediária são apenas 18. Para as regiões onde a pressão de atividades industriais e minerárias é mais expressiva, também são incluídos parâmetros característicos das fontes poluidoras que contribuem para a área de drenagem da estação de coleta. Os parâmetros específicos analisados nas campanhas intermediárias no ponto RD033 são cobre, índice de fenóis e manganês e no RD035, cobre.

Alguns destes resultados são utilizados no cálculo do Índice de Qualidade de Água (IQA) multiplicativo, desenvolvido pela National Sanitation Foundation dos Estados Unidos, e na interpretação da Contaminação por Tóxicos[26] (CT), desenvolvido pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), tomando por base os limites de classe definidos pelo Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) na Deliberação Normativa nº 01 (COPAM/CERH, 2008).

4.1.1 O Rio Doce

Conforme o item III do Art. 4º da Deliberação Normativa nº 01 (COPAM/CERH, 2008), o Rio Doce é de Classe 2, sendo as suas águas destinadas: ao abastecimento doméstico após tratamento convencional; à proteção das com unidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Ao longo do seu percurso, o Rio Doce recebe os despejos domésticos de 32 municípios e efluentes de indústrias de papel/celulose, alimentícias, químicas, siderúrgicas, metalúrgicas e mecânicas, têxteis, açúcar e álcool e de curtumes. O Rio Doce e os seus principais afluentes são mostrados na FIG. 4.1.

[26] Em função das concentrações observadas dos parâmetros tóxicos, amônia, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianetos, cobre, cromo hexavalente, índice de fenóis, mercúrio, nitritos, nitratos e zinco, a contaminação por tóxicos é caracterizada como Baixa, Média ou Alta. Comparam-se os valores analisados com os limites definidos nas classes de enquadramento dos corpos de água pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, na Resolução nº 357/05 (para os dados obtidos a partir de 2005) e na Deliberação Normativa 10/86, para aqueles referentes ao período de 1997 a 2004. A denominação Baixa refere-se à ocorrência de substâncias tóxicas em concentrações que excedam em até 20% o limite de classe de enquadramento do trecho do corpo de água onde se localiza a estação de amostragem. A contaminação Média refere-se à faixa de concentração que ultrapasse os limites mencionados no intervalo de 20% a 100%, enquanto a contaminação Alta refere-se às concentrações que excedam em mais de 100% os limites.

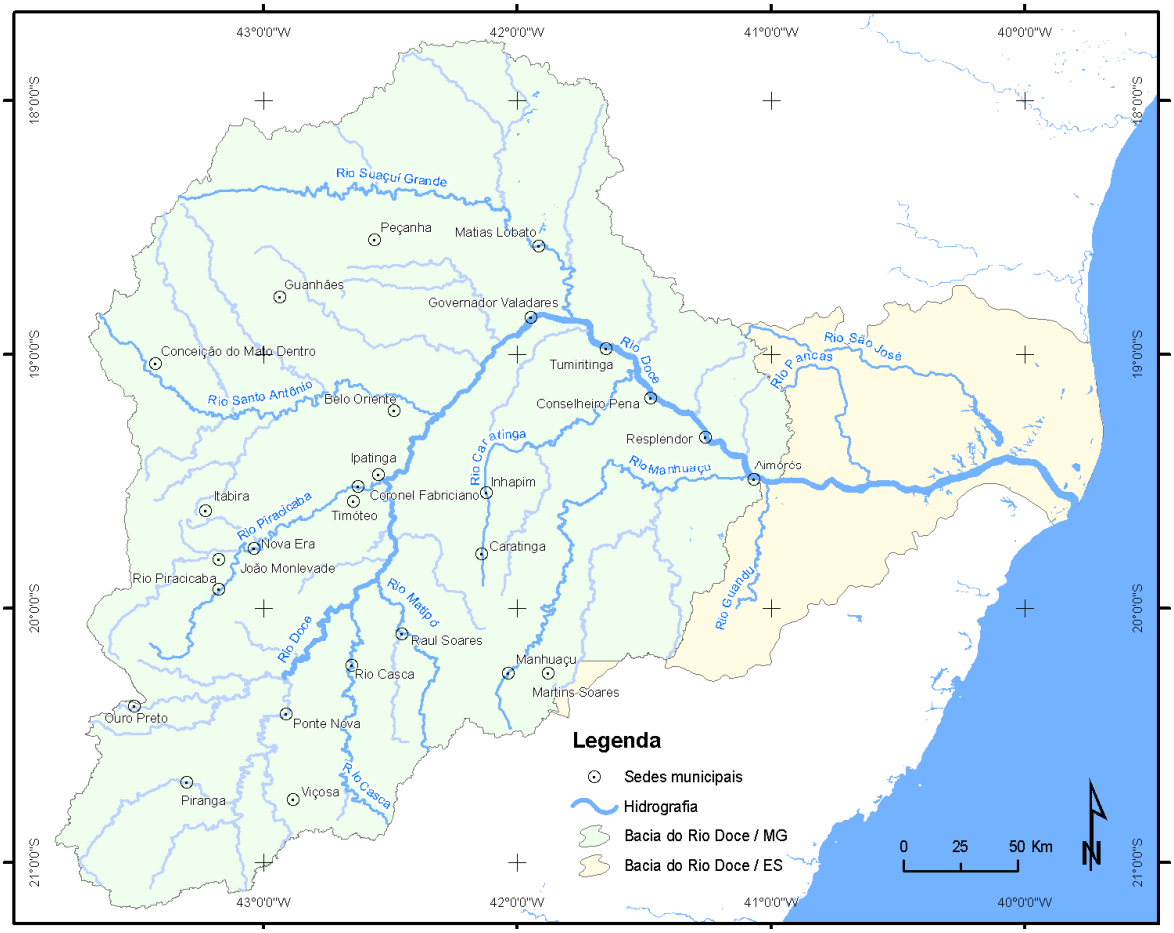


FIGURA 4.1 – O Rio Doce e os seus principais afluentes
Fonte: IGAM-MG, 2006.

Toda a água utilizada na CENIBRA é captada do Rio Doce estando o ponto de captação a 34,5 km da sede municipal de Ipatinga (FIG. 4.2), que conta com uma população urbana de 238 397 habitantes (IBGE, 2007). Ressalta-se que esse município realiza o tratamento de todo o seu esgoto sanitário, o qual teve inicio, parcialmente, em setembro/2001, com uma estação localizada na bacia do Ribeirão Ipanema. As três outras estações localizam-se na bacia do Rio Piracicaba e foram inauguradas em abril/2002. A Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA) é quem administra essas estações, vazão média total até 2015 de 458,8 L/s.

No Rio Doce, à montante e jusante do ponto de captação de água da CENIBRA, encontram-se duas estações de monitoramento decorrentes do Projeto Águas de Minas, pontos **RD035** e **RD033**, respectivamente.

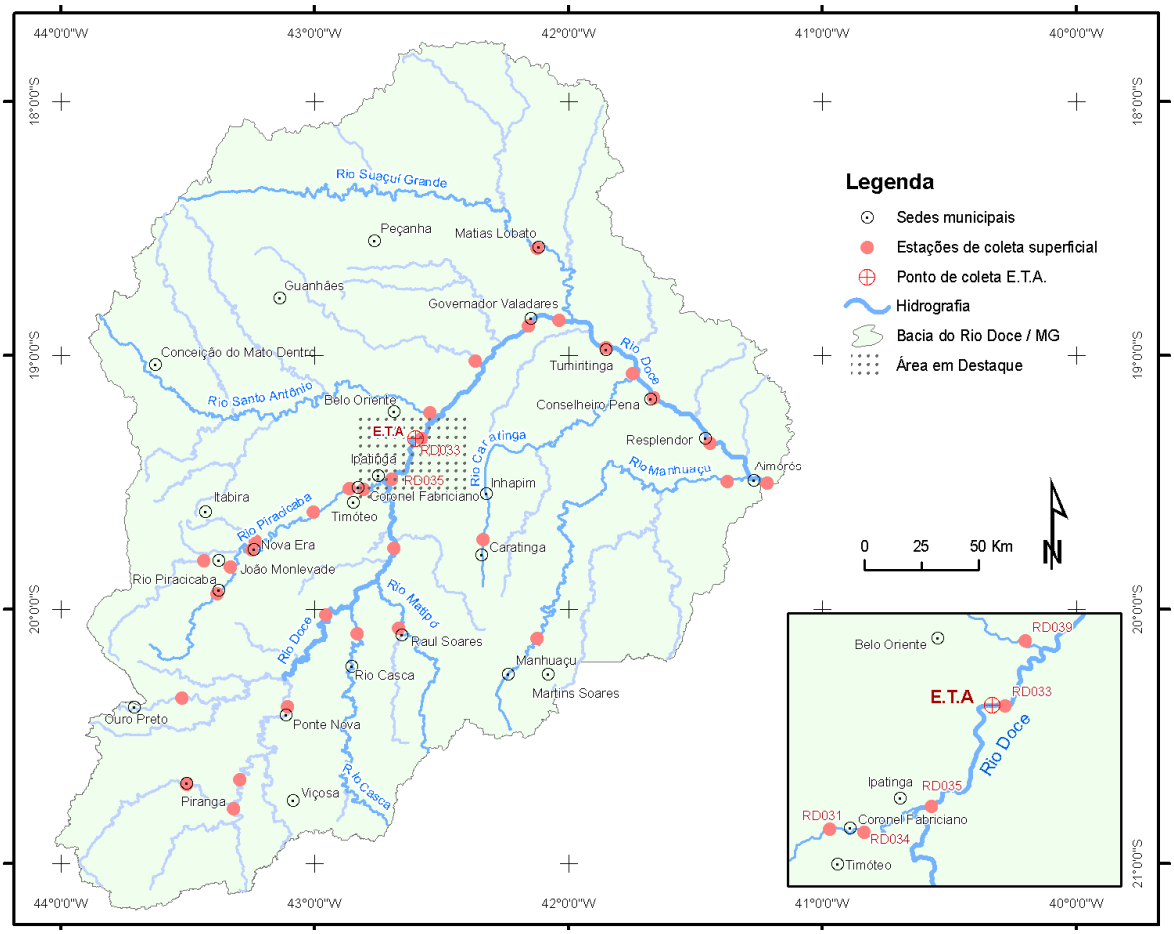


FIGURA 4.2 – Ponto de captação de água da CENIBRA e as estações de monitoramento RD035 e RD033

A qualidade da água do Rio Doce nas estações de monitoramento RD035 e RD033 no ano de 2006 e nos 5 primeiros meses de 2007 é mostrada na TAB. 4.1, sendo feita uma comparação com os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) e Deliberação Normativa nº 01 (COPAM/CERH, 2008) para corpos d'água de classe 2. Esse período foi escolhido em função da disponibilidade de dados nos boletins diários da ETA CENIBRA para estimativa da produção de lodo.

TABELA 4.1 – Qualidade da água bruta na estação de monitoramento RD035 e RD033 no ano de 2006 e 5 primeiros meses de 2007 e limites para as variáveis constantes na Resolução CONAMA nº 357 e Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01 para águas de classe 2

Parâmetro	Unidade	Faixa de variação no Rio Doce		Resolução CONAMA	DN COPAM/CERH
		RD035	RD033	357/2005	01/2008
Temperatura do Ar	°C	25-30	16-26	-	-
Temperatura da Água	°C	22,4-28,5	20,7-26,7	-	-
pH	-	6,8-7,4	6,4-7,5	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Condutividade Elétrica	µmho/cm	39,8-64,1	42,1-105	-	-
Turbidez	NTU	17-238	12-281	100	100
Cor verdadeira	Uc	19-620	27-382	75	75
Sólidos totais	mg/L	49-230	74-237	-	-
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	33-56	53-76	500	500
Sólidos suspensos totais	mg/L	7-175	6-161	-	100
Alcalinidade total	mg/L $CaCO_3$	14-18	13-17	-	-
Dureza total	mg/L $CaCO_3$	14-16	16-19	-	-
Dureza cálcio	mg/L $CaCO_3$	9-12	10-12	-	-
Dureza magnésio	mg/L $CaCO_3$	4-5	5-8	-	-
Cloreto total	mg/L Cl	1,54-3,03	1,6-5,9	250	250
Potássio dissolvido	mg/L K	1,35-1,58	1,2-1,8	-	-
Sódio dissolvido	mg/L Na	2,37-7,26	2,6-9,2	-	-
Sulfato total	mg/L SO_4	1,5-2,6	2,1-8,3	250	250
Sulfeto (H_2S não dissociado)	mg/L S	< 0,5	< 0,5	0,002	0,002
Fósforo total (limites p/ ambiente lótico)	mg/L P	0,02-0,17	0,03-0,1	0,1	0,1
Nitrogênio orgânico	mg/L N	0,2-0,6	0,3-0,5	-	-
Nitrogênio amoniacal total	mg/L N	< 0,1-0,3	< 0,1-0,3	3,7mg/L N (pH ≤ 7,5); 2,0 mg/L (7,5 < pH ≤ 8,0); 1,0 mg/L (8 < pH ≤ 8,5); 0,5 (pH > 8,5)	3,7mg/L N (pH ≤ 7,5); 2,0 mg/L (7,5 < pH ≤ 8,0); 1,0 mg/L (8 < pH ≤ 8,5); 0,5 (pH > 8,5)
Nitrato	mg/L N	0,14-0,52	0,09-0,54	10,0	10,0
Nitrito	mg/L N	0,003-0,009	0,007-0,013	1,0	1,0
Amônia não ionizável	µg/L NH_3	350-3910	130-2090	-	-
OD	mg/L O_2	6,5-8,2	5,6-8,7	não inferior a 5	não inferior a 5
% OD saturação	%	89-98	95-103	-	-
DBO	mg/L O_2	< 2	< 2-3	5	5

continua ...

Fonte: IGAM (2006, 2007).

TABELA 4.1 – Qualidade da água bruta na estação de monitoramento RD035 e RD033 no ano de 2006 e 5 primeiros meses de 2007 e limites para as variáveis constantes na Resolução CONAMA nº 357 e Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01 para águas de classe 2

Parâmetro	Unidade	Faixa de variação no Rio Doce		Resolução CONAMA	DN COPAM/CERH
		RD035	RD033	357/2005	01/2008
... continuação					
DQO	mg/L	< 5-17	< 5-12	-	-
Cianeto livre	mg/L CN	< 0,01	< 0,01	0,005	0,005
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantiprina)	mg/L C_6H_5OH	< 0,001-0,002	< 0,001-0,001	0,003	0,003
Óleos e Graxas	mg/L	< 1	< 1	virtualmente ausentes	virtualmente ausentes
Substâncias tensoativas	mg/L LAS	< 0,05	< 0,05	0,5	0,5
Coliformes totais	NMP/100 ml	1600-90000	17000-50000	-	-
Coliformes termotolerantes	NMP/100 ml	280-30000	2200-50000	1000	1000
Estreptococos fecais	NMP/100 ml	1700-30000	2200-17000	-	-
Alumínio dissolvido	mg/L Al	< 0,1	< 0,1-0,21	0,1	0,1
Alumínio total	mg/L Al	1,44-2,68	1,87-3,06	-	-
Arsênio total	mg/L As	<0,0003-0,0026	< 0,0003-0,0025	0,01	0,01
Bário total	mg/L Ba	0,024-0,053	0,026-0,118	0,7	0,7
Boro dissolvido	mg/L B	< 0,07	< 0,07	-	-
Boro total	mg/L B	< 0,07	< 0,07-0,1	0,5	0,5
Cádmio total	mg/L Cd	< 0,0005	< 0,0005	0,001	0,001
Chumbo total	mg/L Pb	< 0,005	< 0,005	0,01	0,01
Cobre dissolvido	mg/L Cu	< 0,004-0,011	< 0,004-0,021	0,009	0,009
Cobre total	mg/L Cu	< 0,004-0,011	0,004-0,01	-	-
Cromo hexavalente	mg/L Cr	< 0,01	< 0,01	-	-
Cromo trivalente	mg/L Cr	< 0,04	< 0,04	-	-
Cromo total	mg/L Cr	< 0,04-0,05	< 0,04-0,05	0,05	0,05
Ferro dissolvido	mg/L Fe	0,08-0,12	0,09-0,29	0,3	0,3
Manganês total	mg/L Mn	0,08-0,231	0,018-0,354	0,1	0,1
Mercúrio total	µg/L Hg	< 0,2	< 0,2	0,2	0,2
Níquel total	mg/L Ni	< 0,004-0,007	< 0,004-0,023	0,025	0,025
Selênio total	mg/L Se	< 0,0005	< 0,0005	0,01	0,01
Zinco total	mg/L Zn	< 0,02-0,03	< 0,02-0,1	0,18	0,18
IQA	-	45-65	44-66	-	-
CT	-	BAIXA-MÉDIA	BAIXA-ALTA	-	-

Fonte: IGAM (2006, 2007).

4.2 A Estação de Tratamento de Água da Cenibra

A ETA CENIBRA teve suas atividades iniciadas em 1977, sendo planejada para uma produção nominal de 250 000 m³/dia e tratamento convencional, composto por unidades de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e correção final de pH. Atualmente, cerca de 75% dessa capacidade é utilizada, uma vez que com a implantação de projetos de recuperação de água da fábrica, as águas de refrigeração das plantas de evaporação I e II, sistema de ar condicionado da linha II e da planta de dióxido de cloro retornam à ETA, após correções de pH e temperatura, para reciclagem. Como medida de segurança, esta água recuperada não passa pelos filtros destinados ao tratamento da água potável.

Como descrito anteriormente, toda a água utilizada na CENIBRA é captada no Rio Doce e tratada na própria indústria, estando dividida em água industrial e potável[27] em função do recebimento ou não das águas de recuperação. A outorga para captação e uso dessa água foi concedida à empresa pela Agência Nacional de Águas - ANA em 24-9-2002, vazão máxima instantânea de 9 416,7 m^3/h, correspondendo a 226 000 m³/d, regime de operação 24 h/dia, 365 dias/ano.

A FIG. 4.3 mostra o fluxograma da ETA CENIBRA e os pontos de aplicação dos produtos químicos.

[27] A água potável produzida na empresa é utilizada apenas na cozinha (para produção de alimentos e lavagem de louças), na lavagem de pisos e banheiros.

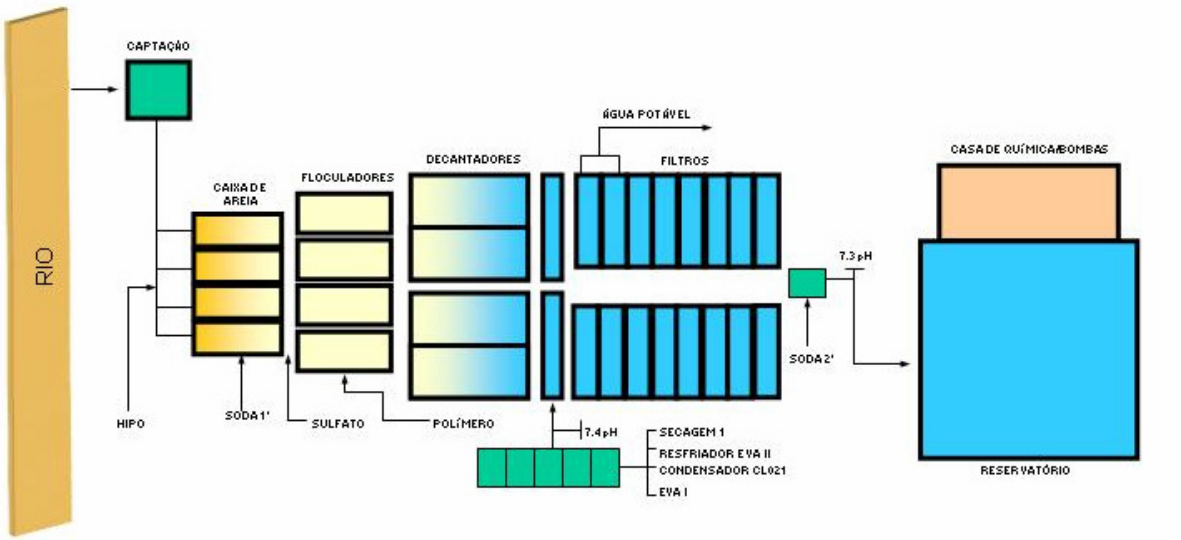


FIGURA 4.3 – Fluxograma da ETA CENIBRA e os pontos de aplicação dos produtos químicos

O volume de água tratada no ano de 2008 foi de 56 178 533 m³, o que corresponde a 153 914 m^3/dia, 6 413 m^3/h e 1,78 m^3/s.

4.2.1 Unidades do sistema de tratamento

A ETA CENIBRA é composta pelas seguintes unidades:

- 4 caixas de areia;
- 4 câmaras de mistura rápida ou coagulação, todas equipadas com agitadores mecânicos;
- 4 antecâmaras, desprovidas de agitação mecânica;
- 4 câmaras de mistura lenta ou floculação, cada uma subdividida em 3 seções, equipadas com 3 agitadores mecânicos cada;
- 4 tanques de decantação do tipo convencional, cada um dividido em duas bacias com os cantos arredondados, afunilando no centro e com removedores de lodo contínuos;
- 16 filtros rápidos por gravidade, com leito filtrante formado por antracito, areia e camada suporte, operando com taxas declinantes;
- 1 reservatório de água industrial com capacidade de 12 000 m^3;
- casa de química/bombas onde estão situados a sala dos técnicos responsáveis pela operação da planta, os tanques de preparo e dosagem de produtos químicos e as bombas da ETA;
- casa de controle onde é feito o acompanhamento de toda a operação da ETA por meio do painel Sistema Digital de Controle Distribuído - SDCD.

As operações e processos unitários envolvidos no tratamento da água na ETA CENIBRA são relatados a seguir:

4.2.1.1 Pré-sedimentação

Após a captação e adução, a água bruta é transportada por uma adutora de aço carbono de 1,35 m de diâmetro, 406 m de extensão e um desnível geométrico de 22 m até a ETA. Na adutora está instalado o instrumento primário de medição de vazão, tipo placa de orifício, que envia um sinal elétrico para o painel de operação para ser convertido em unidade de vazão. Também na adutora existe um ponto de aplicação de hipoclorito de sódio[28], NaClO, e um de amostragem de água bruta, onde diariamente é colhida uma amostra de aproximadamente 2L para análises físico-químicas. Já na ETA, o fluxo de água é distribuído uniformemente para as caixas de areia por meio de um coletor, também de aço carbono, com 1 m de diâmetro.

Na chegada da água bruta às caixas de areia, é feita a medição do seu pH e turbidez. Isso é feito para que se possa detectar possíveis alterações na água bruta, devendo então, proceder mudanças na dosagem dos produtos químicos.

A entrada de água bruta nas caixas de areia é feita por meio das válvulas manuais de 0,9 m de diâmetro, situadas em cada uma das caixas, sendo o controle da velocidade feito por meio de comportas superiores de interligação, posicionadas logo após a primeira cortina perfurada[29] e comum a cada duas caixas, sendo um total de 3 comportas, FIG. 4.4.

[28] Usado na desinfecção, oxidação da matéria orgânica e manutenção do cloro residual na água tratada.
[29] As cortinas perfuradas têm a função de remover sólidos grosseiros suspensos na água.

FIGURA 4.4 – Cortina perfurada e comportas superiores de interligação entre as caixas de areia

Nas caixas de areia tem início o processo de remoção de sólidos na água e a deposição da lama/areia.

Essas caixas são dotadas de um sistema de descarga de lodo/areia – constituído de uma válvula de 200 mm e uma haste para facilitar o acionamento da válvula a partir do piso superior das caixas – efetuada uma vez por dia ou mais, dependendo da turbidez da água bruta. A área superficial dessas caixas é de 720 m^2 e o volume de 3 200 m^3.

Na outra extremidade das caixas, tem-se uma cortina perfurada para evitar que sólidos grosseiros que passaram pela primeira cortina migrem para o próximo estágio do tratamento. Após essas cortinas, FIG. 4.5, observa-se os pontos de aplicação de solução de soda caustica, NaOH[30].

[30] Para ajuste do pH de coagulação.

FIGURA 4.5 – Ponto de aplicação de solução de Na OH após as cortinas perfuradas de saída das caixas de areia.

As caixas de areia, assim como as câmaras de mistura rápida e lenta e os decantadores, são lavados anualmente, de forma manual, utilizando-se água bruta decantada. A programação da lavagem é feita pelos técnicos responsáveis pela operação e supervisão da planta de tratamento, e é sempre realizada nos meses de estiagem (compreendido entre os meses de julho a setembro). Além da limpeza das caixas, acontece ainda a inspeção dos raspadores de lodo, da estrutura de concreto e juntas de dilatação e da vedação frontal dos poços de captação de água bruta. Todo o efluente gerado na lavagem é destinado ao rio Doce, à jusante do ponto de captação da água para tratamento. Na FIG.4.6 pode-se observar a lavagem de uma das caixas de areia. A altura do lodo é de 1 m, sendo a profundidade útil da caixa de 4,5 m. O tempo médio de lavagem de cada caixa é de 3 dias, com uma bomba com capacidade de 80 m^3/h, trabalhando 7 h/dia.

FIGURA 4.6 – Lavagem das caixas de areia no ano de 2005

4.2.1.2 Coagulação

A água das caixas de areia é direcionada às câmaras de mistura rápida ou coagulação, por meio de uma tubulação de aço carbono de 1 m de diâmetro, onde recebe sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$ x $14H_2O$), polímero não-iônico e hidróxido de sódio, caso seja necessária a correção do pH de coagulação-floculação, que deve estar em torno de 6,8 a 6,9. Segundo Sullivan e Singley[31] *apud* Cordeiro (1981), o composto predominante entre pH de 4,5 e 8,0 é o $Al(OH)_3$. As dosagens de produtos químicos aplicadas à água bruta encontram-se na TAB. 4.2. O volume das câmaras de mistura rápida é de 130 m^3.

[31] SULLIVAN, JR. J.H. SINGLER, J.E. Reation of metals ions in dilute aquous solution: hydrolysis of aluminum, *Journal AWWA*, v. 60, n.11, p. 1280-1287, 1968.

TABELA 4.2 – Dosagens de produtos químicos em função da turbidez

Turbidez (uT)	**$Al_2(SO4)_3$ (mg/L)**	**Polieletrólito (mg/L)**	**NaOH (mg/L)**
< 20	10	0,10	-
20-30	12	0,10	-
30-50	15	0,10	-
50-100	20	0,15	1,0
100-150	25	0,15	1,5
150-200	30	0,15	2,0
200-300	35	0,15	3,0
300-400	40	0,15	4,0
400-500	45	0,15	5,0
500-600	50	0,15	6,0
600-800	55	0,15	7,0
800-1 000	60	0,25	8,0
1 000-1 200	65	0,30	9,0
> 1200	70	0,30	10,0

A FIG. 4.7 mostra o ponto de aplicação do polímero nas câmaras de mistura rápida. A mistura e dispersão do material é feita por meio dos agitadores mecânicos.

FIGURA 4.7 – Ponto de aplicação de polímero nas câmaras de mistura rápida

Na câmara de mistura rápida, os técnicos responsáveis pela operação da ETA fazem o controle horário do pH da água, para que as condições de tratabilidade e a alcalinidade da água não sofram alteração, prejudicando as etapas seguintes. Além disso, nas quatro linhas, tem-se instalados medidores de pH *on line* com sinal no SDCD. As dosagens dos produtos químicos são determinadas e controladas pela casa de controle por meio de chaves magnéticas de fluxo.

A água já coagulada verte então para uma antecâmara, onde não há agitação mecânica, ocorrendo ai uma redução do gradiente de velocidade. Por meio de 3 passagens inferiores de forma retangular, a água chega às câmaras de floculação.

4.2.1.3 Floculação

A floculação da água coagulada ocorre agora nas 4 câmaras de mistura lenta, as quais operam como reatores de mistura completa em paralelo. Cada câmara é subidividida em 3 outras câmaras de mesmo tamanho, sendo dotada cada uma de 3 agitadores mecânicos, tipo

horizontal, dispostos em três baterias transversais, de forma eqüidistante, FIG. 4.8. Ao longo de cada câmara tem-se uma rotação variável dos agitadores, oscilando de 6 a 3 rpm por bateria de floculadores. As câmaras de mistura rápida têm um volume de 1 160 m^3.

FIGURA 4.8 – Vista parcial das subdivisões de uma câmara de mistura lenta, com agitadores mecânicos e paredes de concreto

A água floculada verte então para uma outra câmara por 6 passagens superiores, onde haverá mais uma vez a redução do gradiente de velocidade e agitação da massa líquida. Após essa câmara de 196 m^3, está disposta uma cortina perfurada para distribuição da água floculada no interior do decantador.

4.2.1.4 Decantação

Nos decantadores, do tipo convencional, inicia o processo físico de remoção de turbidez. Eles são em número de 4, cada um subdividido em duas bacias com os cantos arredondados, afunilando no centro com uma inclinação de 5° 30', dotadas de removedores de lodo contínuos. Essa disposição permite a remoção do lodo pelos raspadores para o centro da bacia do decantador, de onde é forçado para a caixa de descarga de lodo, FIG. 4.9. A operação de descarga é feita a cada uma hora, com duração de 1 a 5 min, dependendo do grau de turbidez

da água. A purga acontece de forma alternada entre as bacias para evitar inundação da área pelo efluente.

FIGURA 4.9 – Tanque de decantação da ETA CENIBRA

O volume de cada decantador é de 3 870 m^3 e área superficial 968 m^2.

No final da região de decantação, tem-se uma cortina perfurada de distribuição que dá acesso a uma câmara constituída da 10 canaletas, por onde verte a água para a etapa de filtração, FIG. 4.10. Essas canaletas atuam como dispositivo de retenção de possíveis partículas que não sedimentaram.

FIGURA 4.10 – Canaletas por onde verte a água para filtração

4.2.1.5 Filtração

Por meio de uma tubulação de aço carbono de 1,10 m de diâmetro a água decantada chega aos 16 filtros da ETA CENIBRA. São filtros rápidos por gravidade, cada um com 7 leitos filtrantes de dupla camada, formada por antracito e areia sobre uma camada suporte de seixo rolado[32], de 20, 40 e 20 cm de altura, respectivamente, apoiada sobre um fundo falso[33] de 25 cm de altura. Esses filtros operam com taxa declinante e possuem vertedores instalados na caixa de saída para conduzir a água filtrada para uma canaleta central, de onde seguirá, após correção de pH com hidróxido de sódio (NaOH) e medição da turbidez, para os reservatórios de água industrial[34].

Esses filtros estão agrupados em 8 baterias que operam da seguinte forma:

[32] O seixo rolado é composto de 5 subcamadas, com granulometria do material variando de 5 a 25 mm.
[33] Blocos Leopold.
[34] As leituras de pH e turbidez na saída de ETA devem ser mantidas dentro dos limites de 7 a 8,5 e menor que 2 uT, respectivamente.

- 1 bateria composta por dois filtros, destinados à filtração exclusivamente de água decantada, para abastecimento do sistema de distribuição de água potável.
- 7 baterias compostas por dois filtros, que filtram simultaneamente a água recuperada da fábrica[35] e a água decantada.

A água destinada ao consumo humano é mantida nos próprios filtros. Para o seu uso, é feito o ajuste do cloro residual com hipoclorito de sódio (NaClO) e do pH com hidróxido de sódio, (NaOH), recebendo ainda o aditivo OPTIS PERSE PO 5547, para proteção das linhas contra corrosão.

Quando ocorre perda acentuada da capacidade de filtração, o filtro é retirado de operação para lavagem. Essa lavagem é realizada em contracorrente, sub-superficial, com água decorrente do filtro ao lado[36], por meio de 3 torniquetes em cada filtro, distribuídos de forma eqüidistante. A FIG. 4.11 mostra a lavagem dos leitos filtrantes, podendo ser observado os torniquetes em 2 leitos.

A média de filtros lavados por dia é de aproximadamente 7, ocorrendo um máximo de lavagens, para o ano de 2008, no mês de junho, com 346 vezes, e um mínimo de 103 vezes no mês de abril. A equipe técnica responsável pela operação da ETA, estima que cerca de 5 % da água bruta captada é perdida nas descargas dos decantadores e lavagens de filtros.

[35] Toda a água recuperada da fábrica que entra na unidade de filtração passa por uma redução de temperatura e controle de pH, antes de ser misturada à água decantada. Essa recuperação tem por objetivo maximizar o reaproveitamento de água gasto na empresa.
[36] Na lavagem de 1 filtro é gasto o volume de água de 2 filtros – a água do que está sendo lavado mais a água do filtro ao lado.

FIGURA 4.11 – Lavagem dos leitos filtrantes e torniquetes de agitação

Toda a água de lavagem deixa o filtro por meio de sifão a vácuo sendo direcionada para o canal de descarga. A seguir, a água escoa para um canal central de onde segue para o curso d'água. A operação de lavagem demora cerca de 20 min em intervalos médios de 18 h, podendo variar entre 15 a 22 h, dependendo também das condições da água bruta.

A FIG. 4.12 mostra o canal de descarga da água de lavagem dos filtros.

FIGURA 4.12 – Sifão e canal de descarga da água de lavagem dos filtros

4.3 Estimativa da produção de lodo da Estação de Tratamento de Água da CENIBRA

A quantificação do lodo produzido na ETA CENIBRA foi realizada utilizando-se da equação 4.1 da AWWARF[37] *apud* Cordeiro (2001).

$$S = 0{,}0864.Q(0{,}44.D_{Al} + SS + A) \qquad (4.1)$$

na qual:

S = produção de sólidos secos (kg/dia);

Q = vazão de água bruta (L/s);

D_{Al} = dosagem de sulfato de alumínio (mg/L);

SS = sólidos em suspensão na água bruta (mg/L);

A = dosagem de auxiliares ou outros aditivos (mg/L).

[37]AWWARF - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION. *Water treatment plant waste management.* Denver, 1987.

Foram utilizados os dados relativos ao ano de 2006 e os 5 primeiros meses de 2007[38], totalizando assim 17 meses, referentes aos parâmetros: vazão média de água bruta (L/s), dosagem média de sulfato de alumínio (mg/L $Al_2(SO_4)_3$), média de sólidos em suspensão na água bruta (mg/L) e dosagem média de polímero (mg/L), extraídos dos boletins diários do setor operacional da ETA CENIBRA.

4.4 Coleta, caracterização e classificação dos resíduos

4.4.1 Coleta

As coletas de amostras foram realizadas de forma a propiciar a caracterização do lodo da ETA CENIBRA, bem como, conseguir material suficiente para a realização dos ensaios necessários à produção de cerâmica vermelha. Sabendo-se que de 60 a 95% da quantidade de sólidos presentes na água bruta, ou a ela adicionados durante o processo de tratamento, ficam retidos nos decantadores (Richter, 2001), foi descartada a coleta e análise do lodo produzido nos filtros já na primeira campanha de coleta de amostras, tendo em vista o seu baixo teor de sólidos e a grande demanda de tempo na obtenção de uma amostra representativa.

O procedimento para a coleta de amostras do lodo consistiu no acompanhamento diário de uma unidade de decantação, durante todas as etapas. Cada etapa durou em média uma semana e foi dividida em períodos de chuva (janeiro/fevereiro/março) e estiagem (julho/agosto/setembro). As coletas tiveram início em janeiro de 2005. A coleta de amostras se deu de forma composta, propiciando uma análise representativa da sua composição básica.

Como a empresa ainda não possui qualquer sistema de tratamento do lodo, foi determinado como ponto de amostragem a caixa de descarga do decantador de número 2, FIG. 4.13. Por meio de uma bomba centrífuga submersível de 3 490 rpm, diâmetro de recalque de 75 mm e vazão 15 L/s, foi realizada a coleta do lodo, com freqüência horária, conforme determina a NBR 10007 (ABNT, 2004c). Para as amostras *in natura*, foi usado um coletor de profundidade (frasco em polipropileno com 500 mL de capacidade, preso a um cordão de nylon de aproximadamente 2,5 m de comprimento), também com freqüência horária. O acondicionamento/preservação das amostras se deu conforme estabelecido em APHA, AWWA, WEF (2005), Anexo 1.

[38] Foram utilizados os dados desse período para que se pudesse confrontar a produção de lodo obtida por meio de balanço de massa, realizado por VITORINO (2006).

FIGURA 4.13 – Caixa de descarga do lodo do decantador de nº 2

Para remoção da água livre do lodo utilizou-se a estrutura adaptada de Cordeiro (2001), chamada leito de drenagem, onde 3 caixas d'água de 1000 L, dotadas de saída lateral na base, foram preenchidas com uma camada de brita de nº 3 com 30 cm de altura e forradas internamente com manta de geotêxtil BIDIM RT-14[39]. A água decorrente do desaguamento era direcionada para a canaleta central, que conduzia o efluente das caixas de descarga dos decantadores para o corpo d'água, FIG 4.14.

[39] A espessura da manta é de 2,8 mm e o fluxo de água é de 88 L/s.m^2.

FIGURA 4.14 – Coleta do lodo do decantador de nº 2 da ETA CENIBRA
(a) - Caixas d'água de 1000 L, preenchidas com uma camada de brita de nº 3 e forradas internamente com manta geotêxtil BIDIM RT- 14
(b) e (c) - Coleta do lodo
(d) - Saída lateral do sobrenadante

Para ajudar no desaguamento, sempre que o lodo encontrava-se sedimentado era feita a retirada do sobrenadante com um balde e nos períodos de chuva as caixas eram mantidas cobertas. O resultado da estrutura montada para desaguamento do lodo pode ser observado na FIG.4.15.

FIGURA 4.15 – Acondicionamento do lodo do decantador de nº 2 nas caixas d'água (a), (b), (c) e (d) - coleta e desaguamento prévio do lodo nas caixas d'água de 1000 L

O lodo parcialmente desaguado foi retirado das caixas com o auxílio de baldes e armazenado em bombonas para transporte até o local de desaguamento final, FIG. 4.16. Este aconteceu sob luz solar, com o lodo disposto sobre um grande tapete de feltro, apoiado em telhas de alumínio com uma pequena inclinação.

FIGURA 4.16 – Desaguamento do lodo da ETA CENIBRA
(a) - retirada do lodo das caixas d'água
(b) - acondicionamento do lodo para transporte
(c) e (d) - disposição do feltro sobre as telhas de alumínio
(e) e (f) – colocação do lodo sobre o feltro para desaguamento

O acondicionamento do lodo para transporte foi feito em sacos plásticos transparentes. No laboratório, o lodo desaguado de cada coleta foi seco em estufa a 70^{o}C e cominuído em britador de mandíbula e moinho de martelo, homogeneizado e reduzido por quarteamento em alíquotas representativas da amostra total, aos ensaios de difratometria de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios- X (FRX), espectrometria de massa, picnometria a gás hélio e área superficial específica (BET).

Com relação aos resíduos *dregs*, *grits* e lama de cal (decorrentes da regeneração dos agentes químicos do cozimento da madeira), a coleta teve duração de uma semana, com amostragem horária, sendo a lama coletada em pilha e o restante em caçambas conforme determina a NBR 10 007 (ABNT, 2004). A coleta do pó de granito (decorrente de uma planta de britagem de granito, situada em Teófilo Otoni (MG)) também se deu em pilha, amostragem composta, de acordo com a referida norma.

4.4.2 Caracterização

A caracterização do lodo nas 2 primeiras etapas de coleta teve como propósito conhecer algumas de suas propriedades, para que fosse definida a sua possível área de aplicação. Assim, foram feitas determinações não só dos parâmetros usuais, como também a análise mineralógica, química, físico-química, térmica, morfológica, para uma avaliação mais profunda do material.

Uma vez definida a aplicação do lodo na cerâmica vermelha e com base na pesquisa de Andrade (2005), determinante na definição dos parâmetros a serem analisados no lodo de ETA, a caracterização do lodo foi feita a partir de setembro/2006 considerando-se: os contaminantes dos produtos químicos usados para tratamento da água bruta[40] e os parâmetros que superam aos padrões de qualidade para água superficial classe 2 estabelecidos na Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), obtidos no monitoramento realizado pelo IGAM-MG na estação RDO35 (a montante do ponto de captação da CENIBRA) nos anos de 2001 a 2005. São eles: fósforo total e solúvel, alumínio, cobre e ferro, total e solúvel, cádmio, chumbo,manganês, sulfeto, fenóis, óleos e graxas. Analisou-se ainda: cloretos, fluoretos, nitrogênio total, sulfato total, cálcio total, magnésio total, níquel total, potássio total, silício total, sódio total, titânio total e zinco total. Sólidos totais, sólidos em suspensão e dissolvidos e sólidos sedimentáveis do efluente dos decantadores foram também avaliados nos períodos de coleta.

Além destas determinações, foi realizada a análise microbiológica para coliformes totais e termotolerantes, com pesquisa de Escherichia coli.

A metodologia para realização das análises encontra-se no Anexo 1.

[40] Como a Cenibra não realiza o monitoramento de contaminantes no sulfato de alumínio recebido, os parâmetros

Foram realizados ainda, ensaios de fluorescência de raios-X para determinação da porcentagem de óxidos, ensaios de difração de raios-X para identificação das fases cristalinas e análise morfológica dos resíduos (lodo, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito). Para a distribuição granulométrica do lodo foi utilizado o granulômetro a laser e a NBR 7181 (ABNT, 1984c) para os outros resíduos. Os limites de Atterberg (determinação do índice de plasticidade) foram realizados segundo NBR 6459 (ABNT, 1984a) e NBR 7180 (ABNT, 1984b).

Estes ensaios foram realizados nos seguintes laboratórios da UFMG: Laboratório de Raios-X dos Departamentos de Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Geotecnia de Solos do Departamento de Engenharia de Transportes e Geotecnia, Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas; Laboratório de Insumos e Meio Ambiente do Departamento de Controle de Qualidade da CENIBRA; no Laboratório Químico do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS; no Laboratório de Solos da Universidade Federal de Viçosa – UFV; na Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda.; na SGS Geosol Laboratórios S/A.

4.4.2.1 Análises instrumentais

4.4.2.1.1 Espectroscopia de absorção atômica (EAA)

Para a análise dos metais presentes no lodo foram utilizados os métodos descritos em APHA, AWWA, WEF (2005), sendo a leitura realizada em um espectrômetro de chama, modelo 3300, da PerkinElmer.

4.4.2.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios- X (FRX)

A composição elementar do lodo foi determinada em análise semi-quantitativa em um espectrômetro de marca Philips, modelo PW1404, equipado com tubo de raios-X com ânodo de ródio (Rh) e potência máxima de 3kW. A amostra, após secagem por 3h a 105 ± 5 ºC, foi

escolhidos foram aqueles sugeridos pela NSF/ANSI 60 (NSF, 2002), a saber: Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Se e Tl.

desagregada e reduzida granulometricamente em almofariz de ágata, antes da prensagem manual da pastilha, sendo utilizado o ácido bórico como aglutinante.

Os teores percentuais de óxidos do lodo, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito foram determinados em análise quantitativa em um espectrômetro de marca Philips, modelo PW 1480, equipado com tubo de raios-X de ródio (Rh), 3kW; sendo a amostra preparada para analise por fusão com tetraborato de lítio. Foram determinados os teores de Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, CaO, MnO, TiO_2, K_2O, MgO e Na_2O.

4.4.2.1.3 Difratometria de raios-X (DRX)

A determinação qualitativa de estruturas cristalinas nos resíduos e nas misturas foi realizada em um difratômetro de raios-X Philips, modelo PW 3710, utilizando radiação monocromática Cu Kα , λ = 1,54184 Å, voltagem = 40 kV, corrente = 20 mA, varredura com passo de 0,06°, razão de contagem por passo de 1 s e calibrado em 2θ com padrão de silício.

As fases cristalinas presentes no difratograma foram identificadas pela comparação com padrões difratométricos de minerais do banco de dados do International Center for Diffraction Data – ICDD.

Para a realização dos ensaios o lodo foi seco em estufa a 110°C por 2 h e os resíduos desagregados em almofariz de ágata.

4.4.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As micrografias eletrônicas foram obtidas em um equipamento MEV JEOL JSM 6360LV equipado com espectrômetro dispersivo em energia, marca THERMO NORAN, modelo QUEST. As amostras foram metalizadas com ouro, utilizando um metalizador GEOL 4 EVV.

4.4.2.1.5 Análises térmicas (TG, DTG, DTA)

As análises térmicas foram realizadas em um analisador simultâneo TG/DTG/DTA NETZSCH, modelo STA 409. A atmosfera empregada foi a de ar, de 30 até 1250 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C por min.

4.4.2.1.6 Espectrômetro de massa com quadrupolo (QMS)

O ensaio de espectrometria de massa foi realizado com a mistura contendo 50 % de lodo + 20% de lama + 20% de pó + 10% de *grits* (E), para avaliação dos gases liberados. Teoricamente, o espectrômetro faz a leitura de compostos com massa até 200 unidades de massa atômica (uma), porém, neste ensaio foram monitoradas massas até 70 uma.

Como foram usados os mesmos resíduos nas diferentes misturas, saindo os picos de DTG e DTA em temperaturas similares, é muito provável que os compostos sejam os mesmos, mudando-se apenas a intensidade devido a diferentes proporções destes nas misturas. Portanto, a confirmação dos gases de saída de uma amostra confirma também o das outras saídas.

Os ensaios foram realizados em atmosfera de hélio (He), de forma a evitar a combustão, de 30 até 1250 ^{o}C com uma taxa de aquecimento de 10^{o}C por min.

A análise de massa foi realizada com o sistema de análise térmica acoplada a um espectrômetro de massa NETZSCH STA/QMS 409/429-403, modelo QMS-421.

4.4.2.1.7 Picnometria a gás

O picnômetro a gás hélio utilizado foi o STEREOPYCNOMETER, modelo SPY-3. As amostras foram preparadas na forma de pó, passando por secagem prévia em estufa a 110^{o}C, durante 12 h.

4.4.2.1.8 Carbono orgânico total (COT)

Para a determinação do carbono orgânico total foi utilizado um espectrômetro de massa de razão isotópica de fluxo contínuo ANCA, modelo GSL, Crewe (UK).

4.4.2.1.9 Área superficial específica (BET)

As características estruturais do lodo (área superficial específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros) foram obtidas usando a técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K. O equipamento utilizado foi o Quantachrome, modelo Nova 1200. Antes

das análises, as amostras foram desgaseificadas por 2h em vácuo a 70ºC. A área superficial específica foi calculada aplicando o método multiponto Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros foi obtido na região de alta pressão relativa da isoterma, onde o volume de N_2 adsorvido é constante. O diâmetro médio dos poros foi calculado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicado ao braço de dessorção. Sabe-se que esse método se aplica à faixa de mesoporos, cujo intervalo é de 2,5 até cerca de 100 nm.

4.4.2.1.10 Distribuição granulométrica

Para a determinação da distribuição do tamanho das partículas que compõem a amostra de lodo coletado foi utilizado o método de espalhamento a laser de baixo ângulo (granulômetro a laser). O equipamento utilizado foi o CILAS, modelo 1064, que permite cobrir faixas de partículas de tamanhos de 0,04 a 500 mμ. Antes de colocar a amostra no recipiente para leitura, foi feita a sua dispersão com o hexametafosfato de sódio 0,05% usando ultra-som.

4.4.3 Classificação

A classificação dos resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente foi feita segundo determina a NBR 10 004 (ABNT, 2004a). Ressalta-se que a legislação norte-americana por meio do RCRA - Resource Conservation and Recovery Act - Subtitle C regulamenta que resíduos sólidos utilizados como matéria-prima em outros processos industriais não são classificados como resíduos.

4.5 Formulação das misturas para obtenção de um material de qualidade

Preparação dos resíduos para ensaios tecnológicos

Os lodos coletados nas campanhas de fevereiro e setembro/2005 e setembro/2006 foram secos em estufa a 70 ^{o}C e cominuídos em britador de mandíbula e moinho de martelo. Foram então misturados e sucessivamente homogeneizados em pilhas alongadas, sendo ensacados para utilização na preparação das misturas e conformação dos corpos de prova.

Os outros resíduos coletados foram secos em estufa a 110 ^{o}C, passando o *grits* e o pó de granito por processo de cominuição, em moinho de barras, para adequação da granulometria (100% passante em peneira 1,2 mm).

Obtenção de fases que conferem resistência mecânica aos materiais

Com o intuito de obter algumas das fases estáveis da série isomórfica dos plagioclásios (anortita $Ca(Al_2Si_2)O_8$, albita $Na(AlSi_3)O_8$) ou outras como gehlenita ($Ca_2Al_2SiO_7$) e mulita ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$), responsáveis por maior resistência mecânica do material cerâmico, foram utilizados resíduos do processo de recuperação de químicos da CENIBRA ricos em cálcio (*dregs*, *grits* e lama de cal), tendo por base os diagramas de equilíbrio de fases dos sistemas SiO_2-Al_2O_3-Na_2O, SiO_2-Al_2O_3-K_2O e SiO_2-Al_2O_3-CaO mostrados nas FIG 4.17 a 4.19.

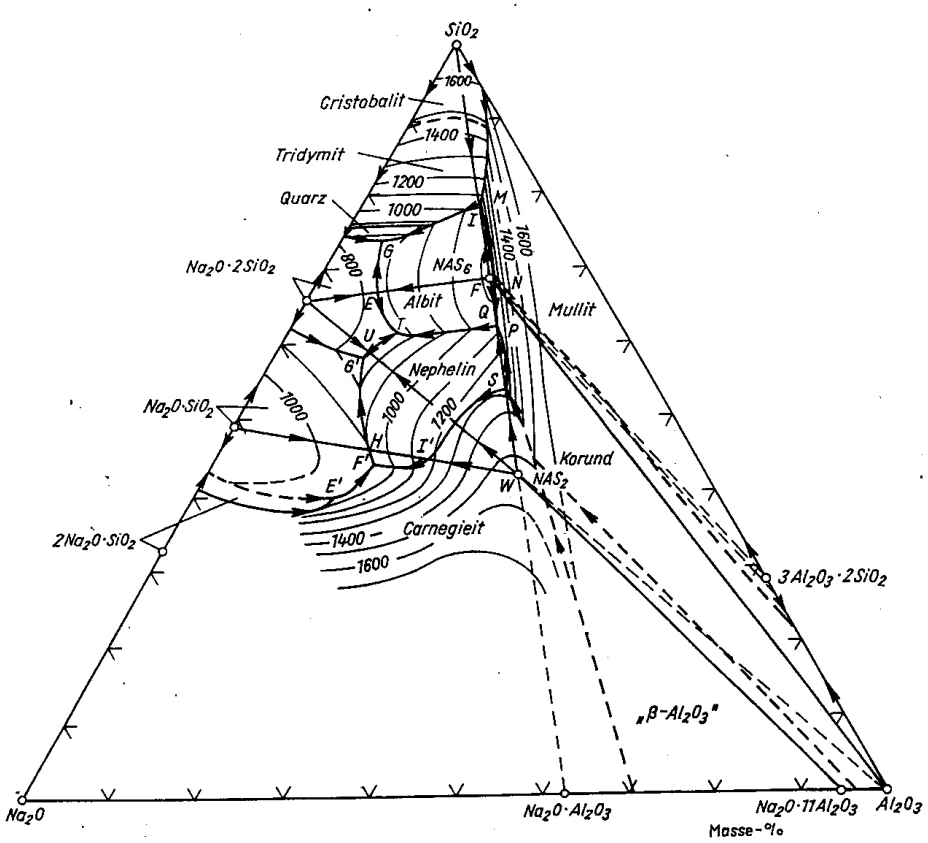


FIGURA 4.17 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3-Na_2O
Fonte: Hinz, 1971, p.152.

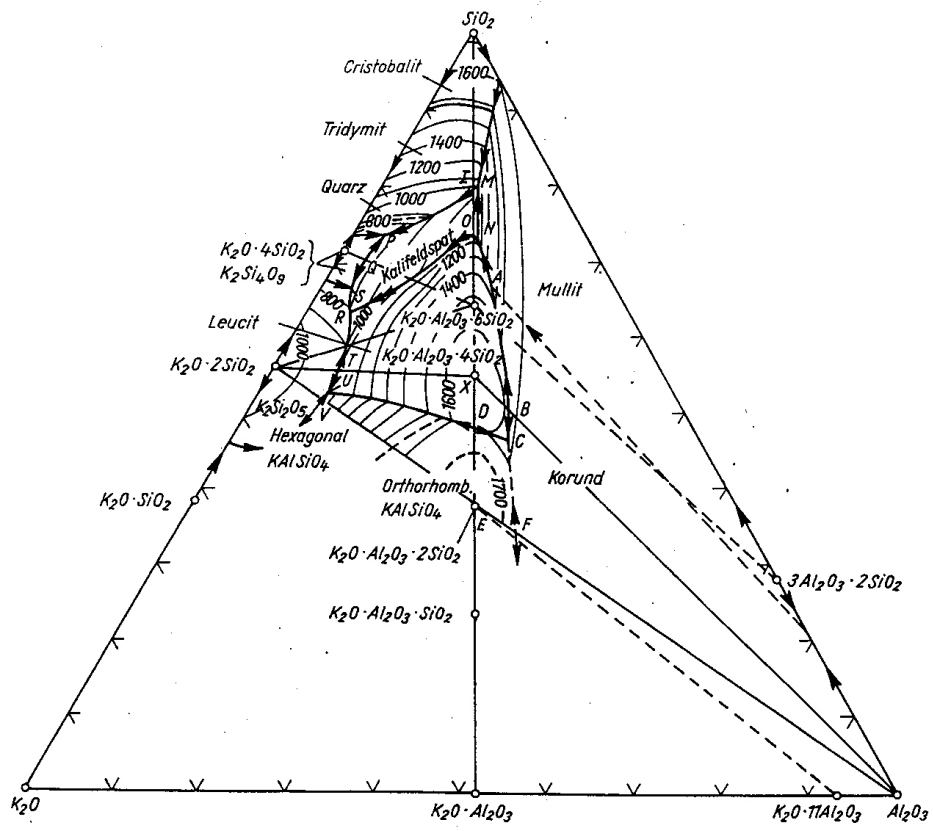


FIGURA 4.18 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3-K_2O
Fonte: Hinz, 1971, p.143.

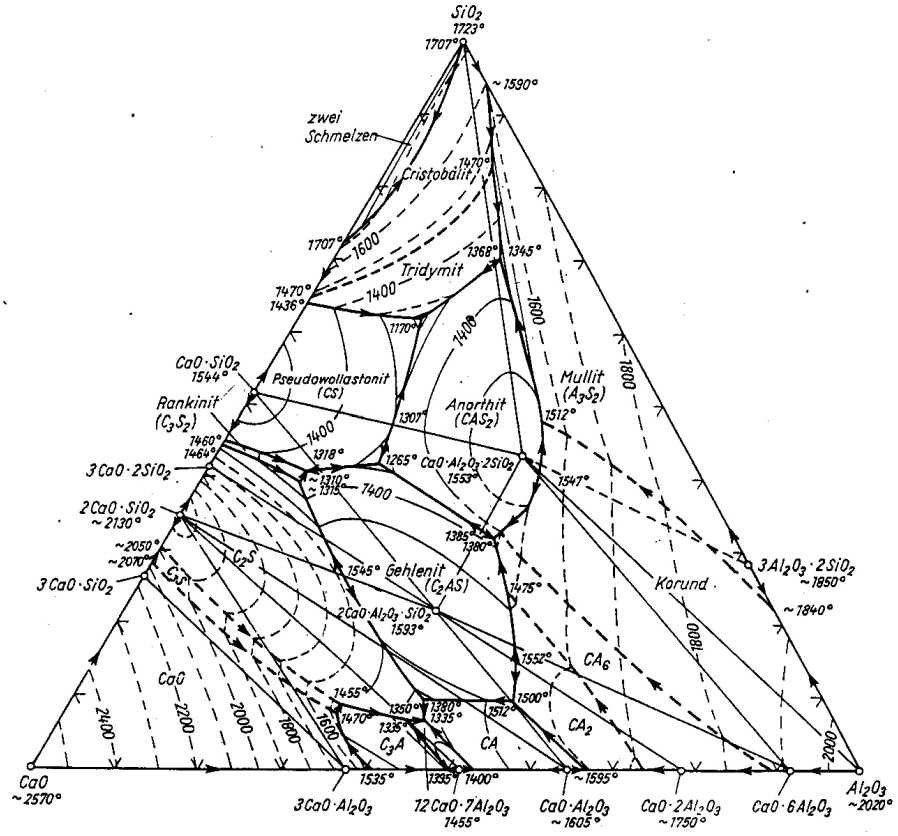


FIGURA 4.19 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema SiO_2-Al_2O_3-CaO
Fonte: Hinz, 1971, p.141.

Formulação das misturas

1ª etapa

Nas primeiras misturas formuladas, usou-se apenas lodo e *dregs*, nas proporções 10, 15 e 20% em massa, sendo usado como controle o lodo sem a sua adição.

2ª etapa

Em função dos resultados obtidos na etapa anterior, os resíduos *grits*, lama de cal e pó de granito foram associados ao lodo e ao *dregs* e uma nova formulação foi realizada, contudo, agora baseada na distribuição granulometria desses materiais. Usando-se do Diagrama de Winkler foi definido um percentual em peso da fração argila de 25%, silte-argiloso 40% e silte 35%, tendo em vista que o tijolo é produto principal das cerâmicas ao redor da Cenibra, num raio de 150 km. Verificando-se que a granulometria do pó de granito e *grits* poderia causar danos ao laminador estabeleceu-se um "corte" no material, devendo 100% passar em peneira 1,2 mm. Para adequar a granulometria do material retido foi utilizado o moinho de barras, 5 min/batelada, seguindo-se o peneiramento do cominuído. Esse procedimento foi adotado para todo o material disponível, sendo feita a homogeneização manual do material após encerramento do processo. Para a mistura H, o "corte" do pó de granito foi estabelecido em 2,4 mm.

Para a formulação usou-se o método da combinação de variáveis, com o número de restrições granulométricas impostas menor que o número de materiais disponíveis, Anexo 2. Para implementação da ferramenta numérica proposta foi utilizada a linguagem computacional *FORTRAN*. Além da restrição granulométrica, estabeleceu-se que o lodo deveria fazer parte de todas as misturas e, se possível, o pó de granito, fonte de fundentes alcalinos (K_2O e Na_2O). Com as alternativas de misturas apresentadas pelo *software* e a composição dos óxidos de cada resíduo, calculou-se os valores teóricos de fundentes e óxido cálcio de cada mistura. Aquelas que apresentavam os maiores percentuais desses óxidos foram escolhidas para a confecção dos corpos de prova. Assim sendo, 8 composições foram preparadas e homogeneizadas a seco, manualmente, dentro de saco plástico transparente. Como controle foi utilizado o lodo sem adição de resíduos.

Amostras representativas das misturas foram coletadas para determinação da composição química (FRX), índice de plasticidade[41] e distribuição granulométrica[42]. Para a realização das análises térmicas foi utilizado o analisador simultâneo TG/DTG/DTA NETZSCH, modelo STA 409. A atmosfera empregada foi a de ar, temperaturas de 30 até 1200^{o}C, com uma taxa de aquecimento de 10^{o}C por min.

Preparação dos corpo de prova

1ª etapa

A mistura lodo/*dregs* foi umedecida até se alcançar a plasticidade da mistura e deixada descansar por no mínimo 24 h, envolvida em saco plástico. Após esse período, foi feita a moldagem de 28 corpos de prova/massa nas dimensões 70 x 25 x 15 mm^3 em extrusora à vácuo Verdés 050 C, com pressão de 630 mmHg. Após extrusão, os corpos de prova foram codificados, numerados e secos ao ar por um período mínimo de 72 h e, em seguida, em estufa a 110 ºC, durante 24 h.

2ª etapa

A quantidade de água acrescida às massas foi determinada por meio do Limite de Plasticidade de cada uma das misturas (Vieira, 2004). A mistura sólido/líquido foi feita usando de uma amassadeira da PAVITEST, modelo 8071A, 1680 rpm. Após mistura, as massas foram deixadas descansar por 30 dias, envolvidas em saco plástico e guardadas em câmara úmida.

A moldagem dos corpos de prova nas dimensões 70 x 25 x 15 mm^3 foi feita em extrusora à vácuo Verdés 050 C, com pressão de 630 mmHg. Após extrusão, 70 corpos de prova de cada mistura foram codificados, numerados e secos ao ar por um período mínimo de 72 h e, em seguida, em estufa a 110 ºC, durante 24 h.

4.6 Propriedades tecnológicas dos corpos de prova sinterizados

1ª etapa

[41] Os limites de Atterberg (determinação do índice de plasticidade) foram realizados segundo NBR 6459 (ABNT, 1984a) e NBR 7180 (ABNT, 1984b).
[42] A distribuição granulmétrica foi realizada conforme NBR 7181 (ABNT, 1984c).

A queima dos corpos de prova foi realizada em forno mufla (Termolab MLR) a 850, 950 e 1050 ºC com patamar de 3 h na temperatura máxima e taxa de aquecimento e resfriamento de 2,4 ºC/min.

As propriedades tecnológicas determinadas foram: perda ao fogo, retração linear de secagem e queima, tensão de ruptura à flexão de secagem e queima, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.

a) Perda ao fogo

Importante na determinação da massa final do produto, sendo útil para fins fiscais. Com a massa dos corpos de prova secos em estufa a 110 ^{o}C (M_s) e após a queima nas temperaturas determinadas anteriormente (M_t), calculou-se a perda ao fogo (PF) pela equação 4.2.

$$PF(\%) = \frac{M_s(g) - M_t(g)}{M_s(g)} \times 100 \qquad (4.2)$$

b) Retração linear

Com as medidas do comprimento da amostra após a extrusão (L_u) e do comprimento da amostra após a secagem a 110 ^{o}C (L_s) calculou-se o valor da retração linear de secagem (RL) por meio da equação 4.3. Para a retração linear de queima foi usada a mesma relação, porém, as medidas de comprimento usadas foram após a secagem e queima (L_q).

$$RL(\%) = \frac{L_u(cm) - L_s(cm)}{L_u(cm)} \times 100 \qquad (4.3)$$

c) Tensão de ruptura a flexão

A tensão de ruptura a flexão é uma maneira de verificar a resistência mecânica das peças quanto ao manuseio e suporte ao empilhamento da carga no enfornamento e transporte final. O equipamento utilizado para esse ensaio foi a máquina de ensaios à flexão KRATOS, DEK 500/1000, do Laboratório de Ensaios Cerâmicos da Escola SENAI "Mario Amato", em Itu

(SP). A distância entre os apoios foi de 50 mm e o aumento de carga, conforme Método de ensaio e Procedimento interno, foi de 3 kgf/s.

A equação 4.4 determina o valor da tensão de ruptura dos corpos de prova após secagem e queima.

$$TRF = \frac{1{,}5 \cdot P \cdot L}{a^2 \cdot b} \tag{4.4}$$

onde:

TRF = tensão de resistência à flexão (MPa);

P = carga máxima atingida no momento da ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

a = espessura do corpo de prova (mm);

b = largura do corpo de prova (mm).

d) Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente

Para este caso, foi utilizado o método de ensaio da norma NBR 6220 (ABNT, 1997). Sendo assim, os corpos de prova após a queima foram deixados resfriar dentro do forno e pesados logo em seguida (M_s). A seguir, eles foram colocados em um recipiente, ao qual foi adicionado água para ebulição durante 2 horas. Durante a fervura os corpos de prova foram mantidos sempre cobertos pela água e afastados do fundo do recipiente. Após este tempo, o aquecimento foi interrompido e as amostras deixadas resfriar nesse meio até temperatura ambiente. A massa do corpo de prova imerso (M_i) foi determinada suspendendo-se o corpo de prova com um fio preso à balança. Em seguida, os corpos de prova foram retirados do recipiente, eliminando o excesso de água com um pano úmido. Eles foram então pesados (M_{sat}) para determinação da massa do corpo de prova saturado. Com as equações 4.5, 4.6 e 4.7 foi calculada a absorção de água (AA),porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) dos corpos de prova.

$$AA = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \tag{4.5}$$

$$PA = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (4.6)$$

$$DA = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i} \quad (4.7)$$

sendo:

AA = absorção de água (%);

PA = porosidade aparente (%);

DA = densidade aparente (g/cm^3);

M_s = massa do corpo de prova após a queima (g);

M_i = massa do corpo de prova imerso em água (g);

M_{sat} = massa do corpo de prova saturado em água (g).

De acordo com a norma NBR 15270-1 (ABNT, 2005a) e NBR 15270-2 (ABNT, 2005b) a absorção de água em bloco cerâmico para alvenaria deve ser superior a 8% e inferior a 22%.

2ª etapa

A queima dos corpos de prova foi realizada em forno mufla (Termolab MLR) a 850, 950 e 1050 ºC com patamar de 7 h na temperatura máxima e taxa de aquecimento e resfriamento de 2,5 ºC/min.

As propriedades tecnológicas determinadas foram aquelas da 1ª etapa.

4.7 Seleção das misturas para ensaio piloto em cerâmica

Com base nos resultados dos ensaios tecnológicos realizados na 2ª etapa deste trabalho e na análise estatística dos dados, foram selecionadas as misturas que deverão ser enviadas para teste piloto em cerâmica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estimativa da produção de lodo da Estação de Tratamento de Água da CENIBRA

De acordo com os dados levantados, a produção média de lodo nos decantadores da ETA CENIBRA, utilizando-se da equação proposta pela AWWARF (englobando o ano de 2006 e os 5 primeiros meses de 2007), foi de 11,3 t/dia. Vitorino (2006) avaliou por meio de balanço de massa a produção de sólidos secos na ETA CENIBRA, relativa ao ano de 2005, em 13,1 t/dia, sendo de 12,5 t/dia a produção de sólidos secos somente nos decantadores. Para isso, as seguintes considerações foram feitas:

- a fração de sulfato de alumínio que precipita é de 20,7%. O sulfato de alumínio líquido consumido contém aproximadamente 8% de Al_2O_3. Considerando que o residual de Al na água tratada seja desprezível, a quantidade de sólidos de alumínio gerada, e presente no lodo, referente ao consumo de coagulante, calculada como $[Al(OH)_3.3H_2O]$, corresponde a quantidade total de sulfato de alumínio líquido utilizado.
- o polímero adicionado a água para tratamento produz lodo na base 1:1;
- as unidades de turbidez foram consideradas iguais às unidades de sólidos em suspensão (1uT = 1mg/L SST) para a água decantada que segue para os filtros e para a água potável. Dados disponíveis nos boletins diários do setor operacional da ETA CENIBRA.

A quantidade de sólidos suspensos totais (SST) na água descartada pelas caixas de areia foi determinado por análise química pelo Depto. de Controle de Qualidade da CENIBRA.

Fazendo-se estas mesmas considerações para os 17 meses avaliados em 2006 e 2007, têm-se aproximadamente 10 t/dia de sólidos secos nos decantadores, FIG. 5.1.

Observa-se que a produção de lodo calculada pela equação é superior àquela avaliada na planta. Para Fernandes (2002), essa diferença deve-se, provavelmente, a diferenças entre as dosagens de produtos químicos calculadas nos boletins de operação do sistema de tratamento e as dosagens reais aplicadas.

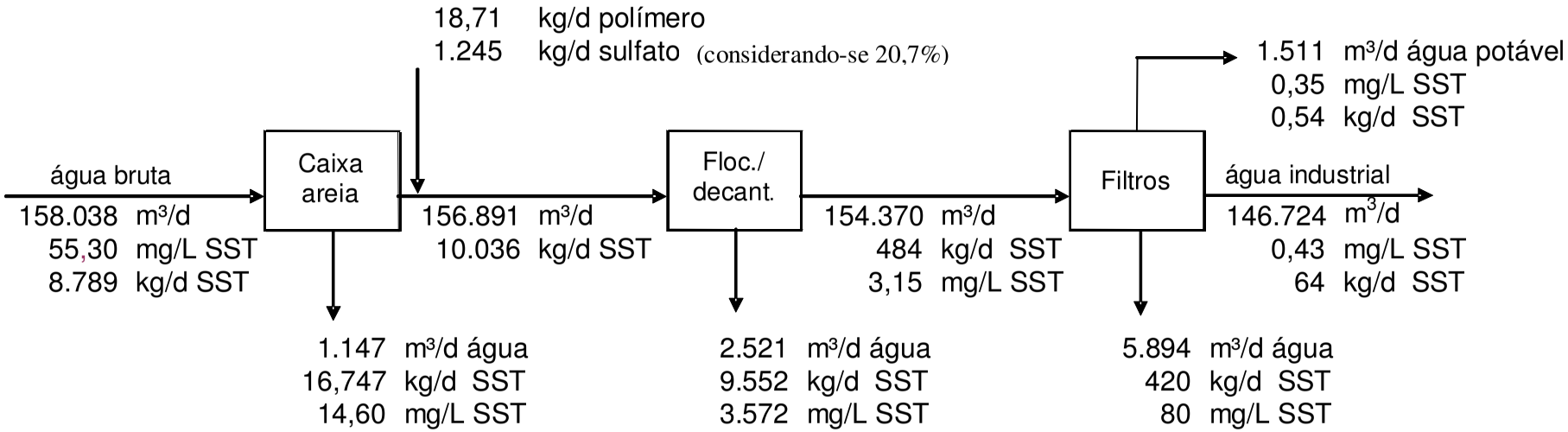


FIGURA 5.1 – Balanço de massa da ETA CENIBRA do ano de 2006 e 5 primeiros meses de 2007

5.2 Caracterização e classificação dos resíduos

5.2.1 Caracterização do lodo

5.2.1.1 Parâmetros físico-químicos

As características físico-químicas do lodo da ETA CENIBRA durante os períodos de coleta são mostradas na TAB. 5.1.

TABELA 5.1 – Características físico-químicas do lodo *in natura*, referentes às coletas de setembro/2005 a fevereiro/2008

Parâmetro	Concentração				
	Set/2005	**Set/2006**	**Fev/2007**	**Set/2007**	**Fev/2008**
pH	6,5	6,8	6,6	7,2	6,5
Sólidos totais mg/L	3256	2663	26693	5212	30425
Sólidos em suspensão totais mg/L	3053	2562	26530	5067	30291
Sólidos dissolvidos totais mg/L	203	101	163	145	134
Sólidos Sedimentáveis mL/L	180	80	232	59	300
Fósforo total mg/L P	1,0	0,01	0,70	25	52
Fósforo dissolvido mg/L P	3,0	0,30	0,40	0,20	0,20
Fenóis totais mg/L C_6H_5OH	-	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Fluoretos mg/L F^-	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cloretos mg/L Cl^-	-	16	10	10	16
Cianeto total mg/L CN^-	-	0,10	0,01	0,01	0,10
Sulfato total mg/L SO_4	-	12	14	8,5	23
Sulfeto mg/L S	-	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Óleos e graxas mg/L	-	2,4	5,1	7,5	3,2
Nitrogênio total mg/L N	15	2,3	1,7	14	5,7

5.2.1.2 Determinação de metais

A concentração de metais no lodo da ETA CENIBRA durante as etapas de coleta pode ser observada na TAB. 5.2.

TABELA 5.2 – Concentração de metais no lodo *in natura*, referente às coletas de fevereiro/2005 a fevereiro/2008

Metal	Concentração					
	Fev/2005	**Set/2005**	**Set/2006**	**Fev/2007**	**Set/2007**	**Fev/2008**
Alumínio total mg/L Al	10058	85	191	993	260	1463
Alumínio dissolvido mg/L Al	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Antimônio total mg/L Sb	-	-	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Arsênio total mg/L As	< 0,01	< 0,01	0,10	0,10	0,20	0,40
Bário total mg/L Ba	0,90	0,30	0,70	0,40	0,80	1,8
Berilio total mg/L Be	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cádmio total mg/L Cd	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,03	< 0,02	0,03
Cálcio total mg/L Ca	0,10	1,3	0,10	0,10	0,10	0,10
Chumbo total mg/L Pb	< 0,2	0,10	< 0,2	0,90	< 0,2	1,7
Cobre total mg/L Cu	-	0,10	0,20	0,70	0,20	0,90
Cobre dissolvido mg/L Cu	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cromo total mg/L Cr	0,30	0,10	0,50	0,70	0,60	1,1
Cromo dissolvido mg/L Cr	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ferro total mg/L Fe	1420	106	168	1309	207	1805
Ferro dissolvido mg/L Fe	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Magnésio total mg/L Mg	28	1,6	5,4	20	4,3	43

continua ...

TABELA 5.2 – Concentração de metais no lodo *in natura*, referente às coletas de fevereiro/2005 a fevereiro/2008

Metal	Concentração					
	Fev/2005	**Set/2005**	**Set/2006**	**Fev/2007**	**Set/2007**	**Fev/2008**
... continuação						
Manganês mg/L Mn	35	3,3	7,3	26	13	53
Mercúrio mg/L Hg	-	< 0,0002	< 0,0002	0,0010	< 0,0002	0,0070
Níquel mg/L Ni	0,10	0,10	0,20	0,60	0,10	0,70
Potássio mg/L K	2,5	2,1	5,5	18	6,2	52
Selênio mg/L Se	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Silicio mg/L Si	16	32	33	22	53	11
Sódio mg/L Na	4,2	1,7	7,3	7,9	7,2	11
Tálio mg/L Tl	-	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Titânio mg/L Ti	-	-	1,1	1,5	< 0,01	0,01
Zinco mg/L Zn	0,20	1,3	0,60	1,3	0,70	2,5

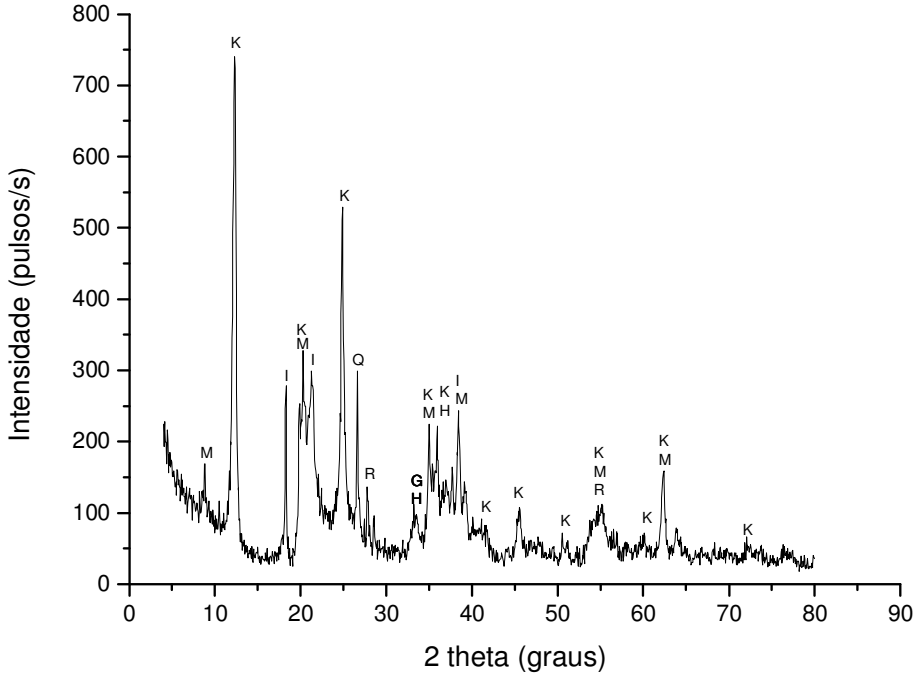
A fonte dos metais pode ser tanto a água bruta quanto o próprio coagulante. Observa-se que em períodos de chuva, devido à maior quantidade de coagulante utilizado no tratamento da água, tem-se uma concentração mais alta dos metais ferro, alumínio, magnésio, manganês e potássio. Em períodos de estiagem, silício.

5.2.1.3 Composição química

A análise química, semiquantitativa, por FRX revelou no lodo coletado tanto no período de chuva quanto de estiagem, um alto teor (t) de alumínio e silício (t > 50%) e médio (50% < t < 10 %) a alto teor de ferro, com traços (t < 1%) dos elementos: cálcio, cloro, cobre, cromo, fósforo, magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio e titânio. Resultados semelhantes foram registrados por Vieira (2008), Monteiro (2008) e Menezes (2005) na análise de argilas destinadas à cerâmica vermelha.

5.2.1.4 Fases cristalinas

O difratograma do lodo coletado em fev/2005, FIG. 5.2, apresenta picos característicos de fases cristalinas, podendo-se dizer que há predominância de caulinita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] e quartzo (SiO_2). Observa-se ainda a ocorrência de hematita (Fe_2O_3), gibbsita [$Al(OH)_3$], goethita [$FeO(OH)$], muscovita [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$] e rutilo (TiO_2). Os minerais identificados foram comparados com padrões do banco de dados do International Center for Diffraction Data – ICDD.



Legenda: K - caulinita I - gibbsita O - goethita
H - hematita M - muscovita Q - quartzo R - rutilo

FIGURA 5.2 – Difratograma do lodo da ETA CENIBRA

As fases cristalinas observadas nos lodos coletados posteriormente são mostradas na TAB. 5.3.

TABELA 5.3 – Fases cristalinas do lodo da ETA CENIBRA de setembro/2005 à fevereiro/2008

Coleta	Fases
Setembro/2005	caulinita, muscovita, gibbsita, hematita, quartzo
Setembro/2006	caulinita, quartzo, muscovita e gibbsita
Fevereiro/2007	caulinita, quartzo, muscovita, hematita e gibbsita
Setembro/2007	caulinita, muscovita, goethita, gibbsita, hematita, quartzo
Fevereiro/2008	caulinita, muscovita, goethita, gibbsita, hematita, quartzo

Pelos resultados obtidos é possível afirmar que o lodo possui fases cristalinas semelhantes às das argilas, conforme constatado por Morita (2002), Isaac e Morita (2004), Oliveira *et al*. (2004), Paixão (2006), Teixeira *et al*. (2006), Wolff *et al*. (2007a, 2007b), Monteiro *et al*. (2008) e outros.

5.2.1.5 Morfologia

As imagens de elétrons retroespalhados mostram o lodo coletado em período de chuva e de estiagem, respectivamente, FIG. 5.3. Observa-se que em (a) o lodo se apresenta aglomerado, sobressaindo os grãos maiores, havendo a presença de elementos de composição química diferenciada. Os materiais contendo elementos com número atômico mais alto (Fe e Ti) apresentaram-se com tonalidades mais claras do que aqueles com número atômico mais baixo (Si e Al). Já em (b) observa-se várias partículas em forma de placas, confirmando a ocorrência de silicatos no lodo, registrada na DRX.

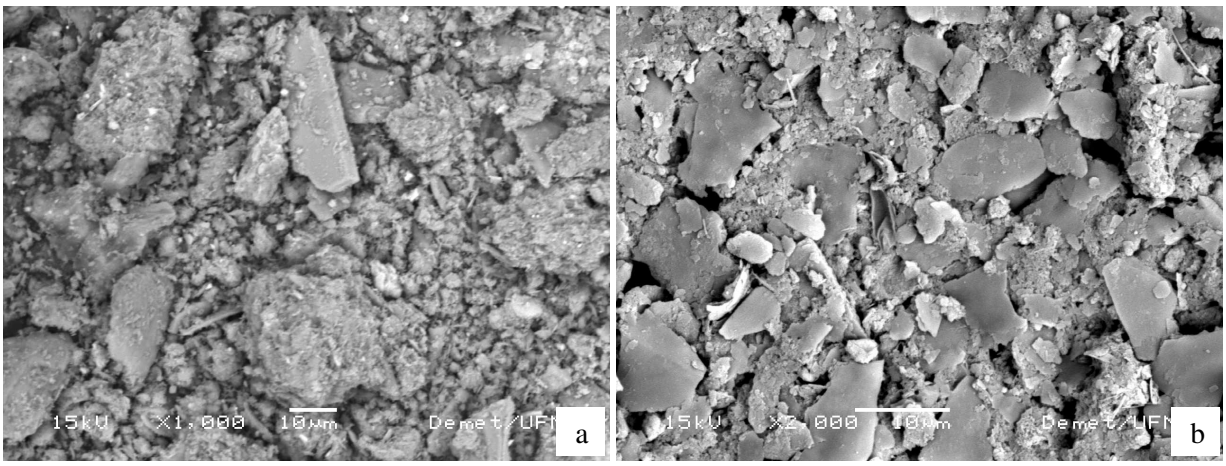


FIGURA 5.3 – Micrografias do lodo da ETA CENIBRA mostrando regiões de composição química diferenciada e grãos em forma de placas
(a) Lodo coletado em período de chuva
(b) Lodo coletado e período de estiagem

O espectro obtido no EDS, FIG. 5.4, confirma os dados da FRX e a diferenciação de tonalidades no MEV, mostradas na FIG. 5.3(a). A TAB. 5.4 mostra a composição química elementar da amostra analisada.

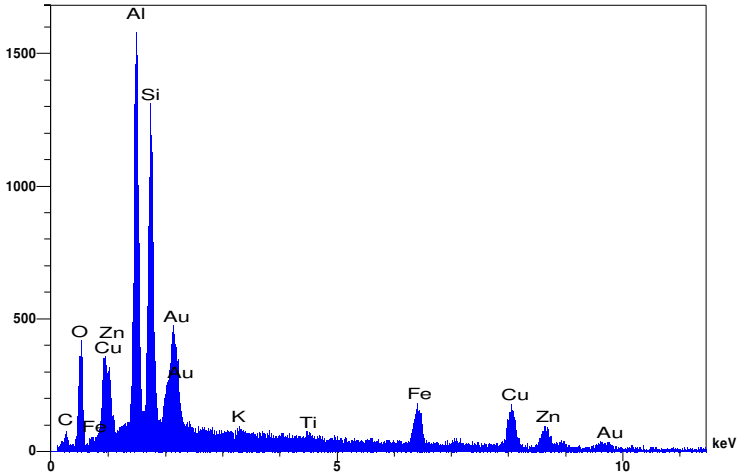


FIGURA 5.4 – Espectro de EDS para o lodo da ETA CENIBRA

TABELA 5.4 – Composição química elementar do lodo ETA CENIBRA

Elemento	% em massa	Nº atômico
O	22.02	8
Al	27.50	13
Si	28.52	14
K	0.77	19
Ti	1.10	22
Fe	20.09	26

Os elementos cobre (Cu) e zinco (Zn) que aparecerem no espectro estão relacionados ao material de composição do porta-amostra. Já o ouro (Au) diz respeito ao recobrimento feito na amostra para torná-la condutora. O potássio (K) é devido à presença da muscovita no lodo e o carbono (C) seria decorrente de contaminação na câmara de EDS em função do recobrimento de outras amostras com carbono.

Outras imagens de elétrons retroespalhados mostram as ocorrências minerais do lodo da ETA CENIBRA, FIG 5.5. A confirmação da composição química desses minerais foi feita por meio do EDS.

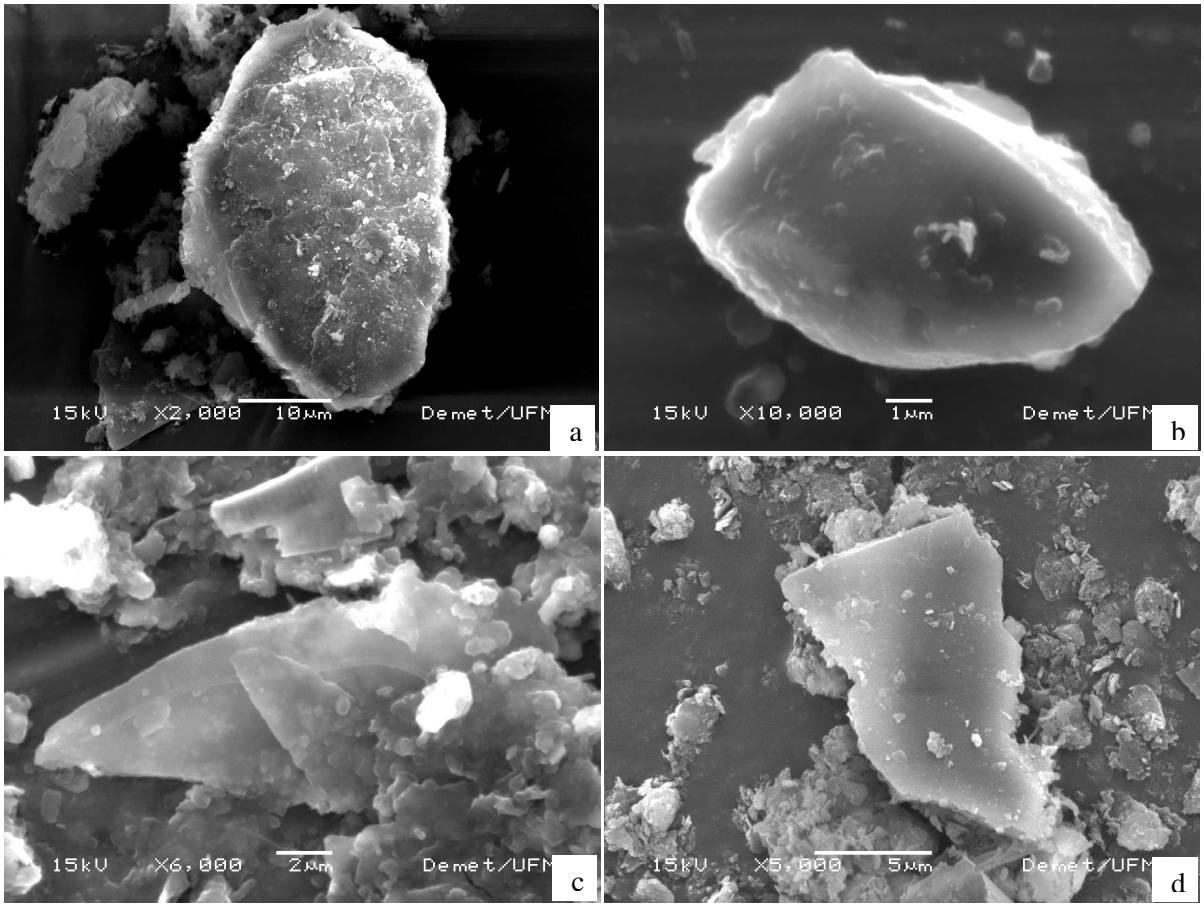


FIGURA 5.5 – Micrografias do lodo da ETA CENIBRA mostrando as ocorrências minerais típicas do lodo
(a) caulinita (b) quartzo (c) muscovita (d) gibbsita

A microscopia eletrônica de varredura permitiu ainda visualizar algas verdes, diatomáceas (constituídas de carapaça ou parede de sílica) e uma cianobactéria filamentosa no lodo coletado em setembro/2007, coincidindo com o registro feito por Jardim *et al*. (2008). As imagens podem ser vistas nas FIG. 5.6 e 5.7.

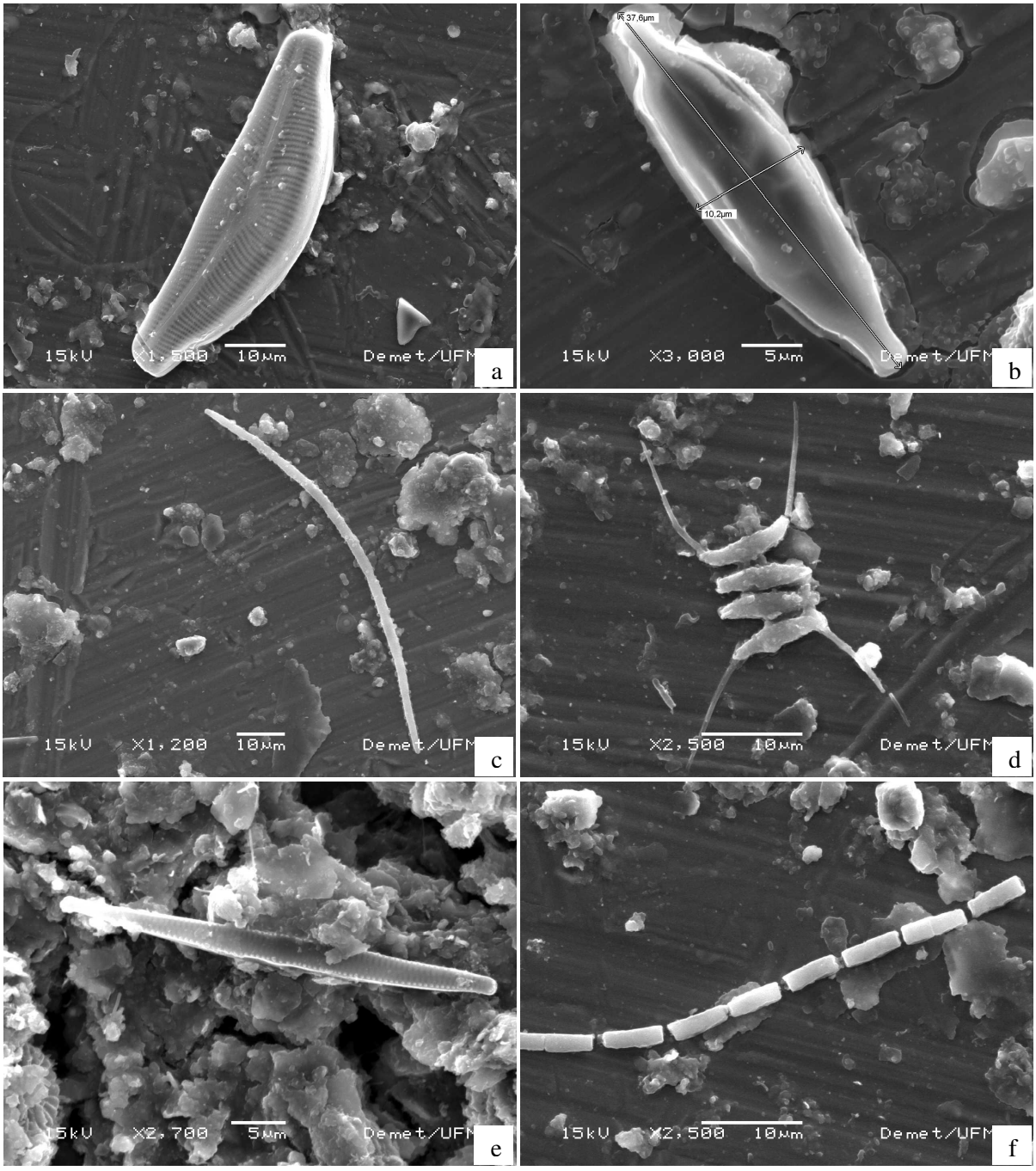


FIGURA 5.6 – Imagens de elétrons retroespalhados de algas diatomáceas (Bacillariophyceae), verdes (Chlorophyceae) e cianobactéria filamentosa encontradas no lodo ETA CENIBRA

(a) *Cymbella sp.* (diatomácea) (b) *Surirella sp.* (diatomácea)
(c) Nostocacea (cianobactéria) (d) *Desmodesmus quadricauda* (alga verde)
(e) *Fragilaria* (diatomácea) (f) Nostocacea (cianobactéria)

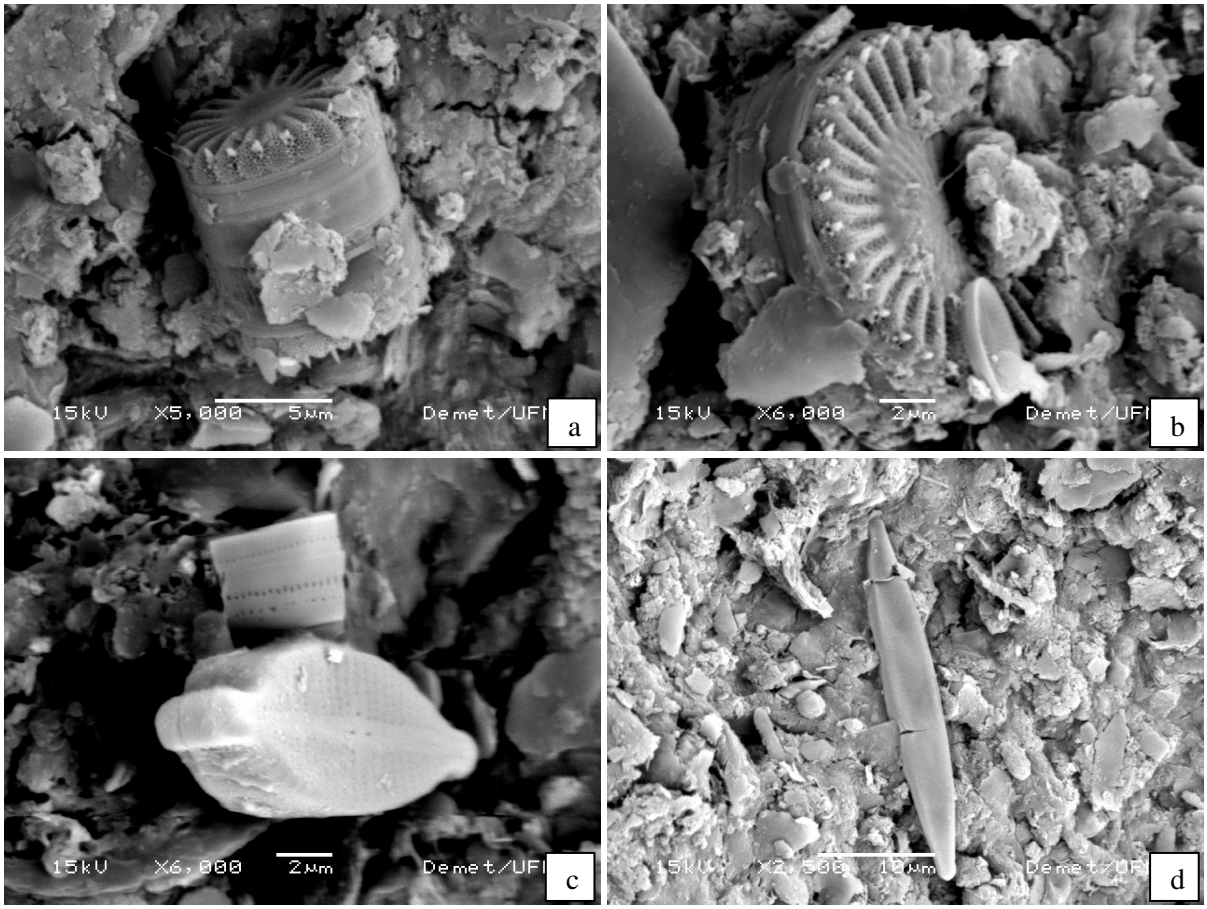


FIGURA 5.7 - Imagens de elétrons retroespalhados de algas diatomaceas (Bacillariophyceae) encontradas no lodo ETA CENIBRA
(a) *Aulacoseira granulata* (diatomácea)
(b) *Aulacoseira granulata* com parte da valva da *Navicula sp.* (diatomácea)
(c) *Navicula sp.* (diatomácea) próxima a *Aulacoseira granulata*
(d) *Fragilaria sp.* (diatomácea)

5.2.1.6 Análises térmicas

O comportamento térmico (TG/DTG/DTA) do lodo dos decantadores é mostrado na FIG. 5.8.

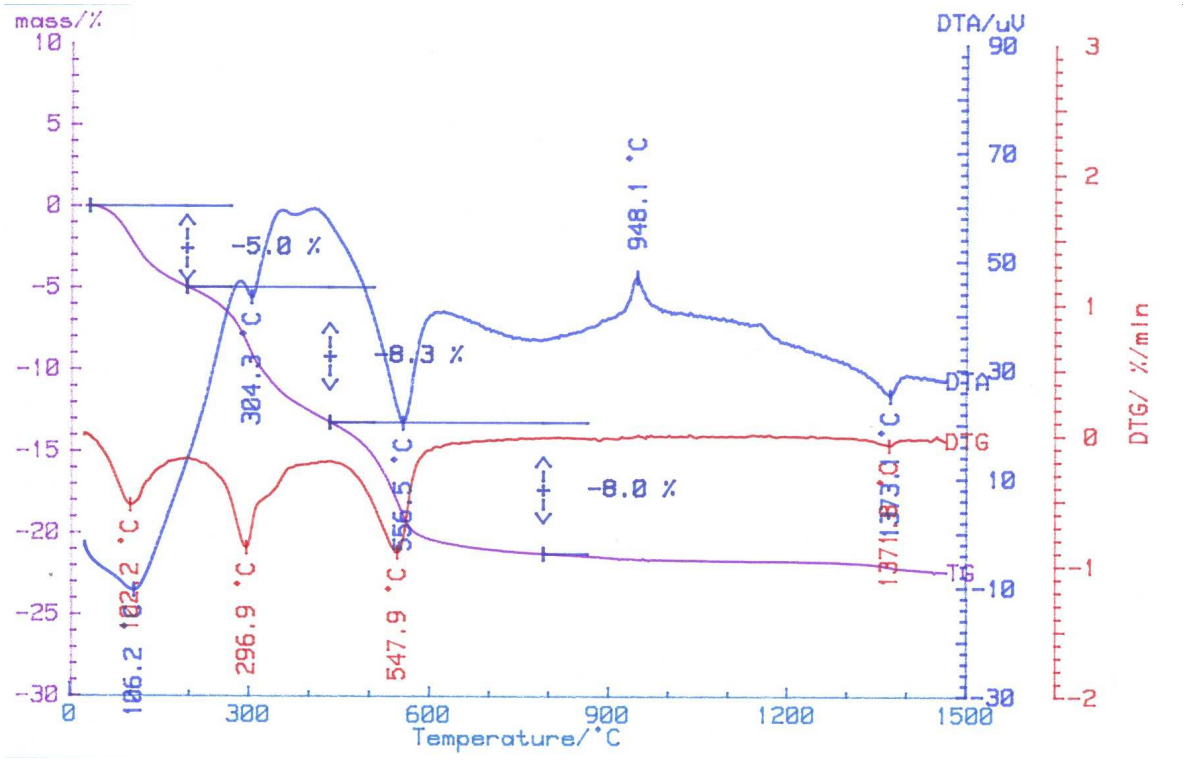


FIGURA 5.8 – Curvas TG/DTG/DTA do lodo da ETA CENIBRA

Conforme observado na FIG. 5.8, existem quatro eventos térmicos (102,2 ^{o}C, 296,9 ^{o}C, 547,9 ^{o}C e 1 371,8 ^{o}C) acompanhados por uma significativa perda de massa (medida TG) na amostra do lodo estudada.

O primeiro evento (102,2 ^{o}C) corresponde à remoção de água fisicamente adsorvida. O lodo dos decantadores é rico em caulinita. O segundo evento térmico em 296,9ºC está relacionado à perda das hidroxilas existentes, como gibbsita e goethita. Observa-se uma alteração no ombro desse pico, mais acentuada na curva DTA, aproximadamente a 380^{o}C, indicando que existem dois fenômenos ocorrendo em temperaturas próximas. Este evento pode estar relacionado à decomposição de matéria orgânica ou perda de água quimicamente ligada. O vale endotérmico na temperatura de 547,9 ºC foi associado, principalmente, à desidroxilação da caulinita, levando à formação de metacaulinita.

Um pequeno pico exotérmico é observado em 948,1ºC, o qual não foi associado a qualquer perda de massa. Este pico deve-se fundamentalmente a quebra da estrutura da metacaulinita para a formação de novas fases cristalinas tais como γ-Al_2O_3 (alumina-gama) – silicato pseudo-espinélio – e/ou mulita primária (Carty e Senapaty, 1998; Chen *et al.*, 2004).

O vale endotérmico na temperatura de 1 371,8ºC está associado à transformação total da fase espinélio em mulita, com liberação de cristobalita.

A seqüência das reações está representada abaixo:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[500^oC]{} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

caulinita → metacaulinita

$$2[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \xrightarrow[925^oC]{} 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + SiO_2$$

metacaulinita → pseudo-espinélio Al:Si

$$2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \xrightarrow[1100^oC]{} 2[Al_2O_3 \cdot SiO_3] + SiO_2$$

pseudo-espinélio Al:Si → mulita 1:1 + cristobalita

$$3[Al_2O_3 \cdot SiO_2] \xrightarrow[\text{acima de}1400^oC]{} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$$

mulita 1:1 → mulita 3:2 + cristobalita

Os eventos endotérmicos são acompanhados por um intenso processo de transferência de massa na amostra, como mostrado nas curvas TG/DTG e resumidos na TAB. 5.5. A amostra apresenta uma perda de massa total obtida da curva TG da ordem de 21,3% durante o aquecimento, estando bastante próximo do valor encontrado na perda ao fogo, de 21,1%.

TABELA 5.5 – Resultado TG/DTG do lodo da ETA CENIBRA

Perda de massa TG/ %	**DTG max (% $^oC^{-1}$)**
5,0	102,2
8,3	296,9
8,0	547,9
-	1371,8

5.2.1.7 Carbono orgânico total

O teor de carbono orgânico total do lodo, de diferentes etapas de coleta, pode ser observado na TAB. 5.6.

TABELA 5.6 – Carbono orgânico total do lodo da ETA CENIBRA

Coleta	Carbono orgânico total (%)
Fevereiro/2005	3,4
Setembro/2006	3,4
Fevereiro/2007	2,2
Setembro/2007	5,8
Fevereiro/2008	2,6
Lodo mistura	2,7

A matéria orgânica exerce um papel importante na química das argilas. A estrutura do solo, suprimento de nutrientes, capacidade de troca catiônica e pH são propriedades das argilas associadas à matéria orgânica (Gaidzinski, 2006).

O emprego de material argiloso com alto teor de matéria orgânica na produção de cerâmica vermelha pode causar trincas na secagem e na queima devido à grande contração, além de causar defeitos como eflorescência e coração negro (núcleo preto). Em pequenas proporções aumenta a plasticidade das argilas, facilita a moldagem e aumenta a resistência mecânica do produto seco.

5.2.1.8 Caracterização física do lodo amostrado

5.2.1.8.1 Densidade e área superficial específica

A densidade real ou verdadeira, área superficial específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros do lodo coletado nos períodos de chuva e estiagem é mostrado na TAB. 5.7.

TABELA 5.7 – Densidade, área superficial específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros do lodo da ETA CENIBRA de fevereiro/2005 a fevereiro/2008

Coleta	Densidade (kg/m^3)	Área superficial específica (m^2/g)	Volume total de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
Fevereiro/2005	2,7	47,1	0,1	98,6
Setembro/2006	2,6	37,7	0,2	201,7
Fevereiro/2007	2,7	33,9	0,1	176,2
Setembro/2007	2,8	14,2	0,04	99,8
Fevereiro/2008	2,7	42,6	-	-
Lodo mistura	2,6	48,3	0,2	164,9

A densidade do lodo nas diferentes etapas de coleta confere com a densidade de suas fases componentes: caulinita (2,6 kg/m^3), quartzo (2,7 kg/m^3) e gibbsita (2,4 kg/m^3), já detectadas na DRX.

Em função da área superficial específica apresentada pelo lodo, o seu emprego como potencial adsorvente na remoção de vários poluentes e metais em águas contaminadas tem sido relatada por diversos pesquisadores citados por Babatunde e Zbao (2007): Wu *et al*[43]. (2004) na remoção de chumbo e cobre, Sujana *et al.* [44] (1998) na remoção de flúor e Huang e Chiswell[45] (2000), Zumpe *et al.*[46] (2002), Georgantas e Gigoropoulou[47] (2005), Kim *et al.*[48] (2003), Babatunde *et al.*[49] (2005) e Yang *et al.*[50] (2006) na remoção de fósforo. Também

[43] WU, C. H.;LIN, C. F. HORNG, P. Y. Adsorption of copper and lead ions onto regenerated sludge from a water treatment plant. *J. Environ. Sci Health*, v. A39, n. 1, p. 237-252, 2004.
[44] SUJANA, M. G.; TTHAKUR, R. S.; RAO, S. B.; Removal of fluoride from aqueous solution using alum sludge. *J.Colloid Interface Sci.* v. 206, n. 1, p. 94-101, 1998.
[45] HUANG, S. H.; CHISWELL, B. Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge. *Water Science and Technology*, v. 2, n. 3-4, p. 295-300, 2000.
[46] ZUMPE, H.; BASKARAN, K. Reuse of water treatment plant sludge for phosphorus removal. In*: Proceedings of 3rd World Water Congress*, Melbourne, Australia, Paper Ref. E20260a, 2002.
[47] GEORGANTAS, D. A.; GRIGOROPOULOU, H. P.; Phosphate removal from synthetic and municipal wastewater using spent alum sludge. Water Science and Technology. v. 52, n.10-11, p. 525-532, 2005.
[48] KIM. J. G.; KIM, J. H.; MOOM, H.; CHON, C.; AHN, J. S. Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solution. *Chemical Speciation Bioavailable*. v. 14, p. 67-73, 2003.
[49] BABATUNDE, A.; YANG, Y.; ZHAO, Y. Towardas the development of a novel wastewater treatment system incorporating drinking water residual: Preliminary results. In: *Proceedings of the 10th European Conference on Biowastes and Biosolids Management*, Yorkshire, UK, 2005.

Galarneau e Gehr (1997), Chao (2006) e Makris *et al*. (2005) pesquisando sobre a remoção de fósforo pelo lodo de ETA relatam que, ao contrário de Yang (2008), a capacidade de adsorção do lodo de ETA reduz com o tempo de armazenamento.

5.2.1.8.2 Limites de Atterberg

Os ensaios para determinação dos limites de Atterberg resultaram no índice de plasticidade indicado na TAB 5.8 para o lodo coletado em fevereiro/2005.

TABELA 5.8 – Limites de Atterberg

Limites de Atterberg	Valor (%)
Limite de liquidez	79
Limite de plasticidade	57
Índice de plasticidade	22

O IP define a faixa do teor de umidade em que o lodo se encontra no estado plástico. As argilas com 1% < IP < 7% são classificadas como fracamente plásticas, com 7% < IP < 15% temos as mediamente plásticas e com IP > 15% as altamente plásticas. Os resultados da TAB. 5.7 mostram que o lodo forma uma massa de consistência altamente plástica com o IP de 22%. Na produção de cerâmica vermelha, o lodo deverá ter sua plasticidade corrigida com o emprego de outros materiais ditos desplastificantes ou emagrecedores[51] como mica, areia, chamota e pó de carvão.

Vieira *et al*.(2003) recomenda que as massas argilosas usadas em cerâmica vermelha devem apresentar um IP compreendido entre 10 < IP < 35% e a faixa para o LP entre 22 < LP < 24%.

5.2.1.8.3 Granulometria

A curva de distribuição granulométrica do lodo coletado em fevereiro/2005, FIG. 5.9, mostra que 50% das partículas apresentaram um diâmetro equivalente inferior a 5,4 μm. O diâmetro

[50] YANG, Y.; ZHAO, Y. Q.; BABATUNDE, A. O.; WANG, L.; REN, Y. X; HAN, Y. Characteristics and mechanisms of phosphate adsortion on dewatered alum sludge. *Separation Purification Technology*, v. 51, n. 2, p. 193-200, 2006.

[51] A adição de desplastificantes nas composições argilosas reduz as contrações sofridas pela massa nos processos de secagem e queima (Pracidelli e Melchiades, 1997).

equivalente médio das partículas é de 9,3 µm, sendo que 90% delas apresentam diâmetros inferiores a 23,9 µm.

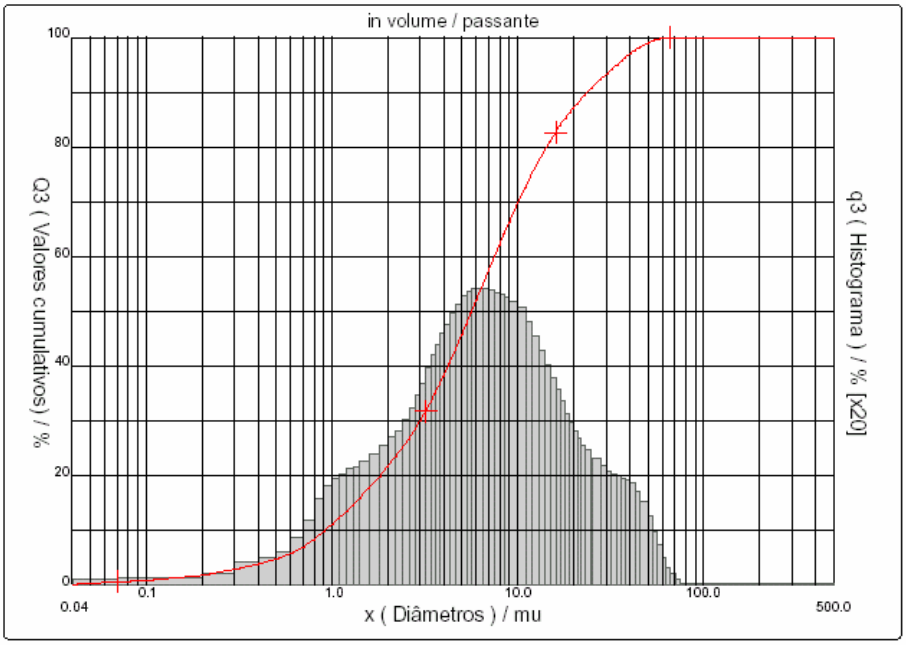


FIGURA 5.9 – Distribuição granulométrica do lodo decorrente da ETA CENIBRA

De acordo com a escala granulométrica da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da American Society of Testing and Materials (ASTM) o lodo da ETA CENIBRA é constituído das frações argila e silte.

A distribuição granulométrica do lodo coletado nos períodos de chuva e estiagem é mostrada na TAB. 5.9.

TABELA 5.9 – Distribuição granulométrica do lodo da ETA CENIBRA, períodos de chuva e estiagem, conforme escala da ASTM

Coleta	**Diâmetro (%)**	
	< 0,002 mm	**0,002 mm < d < 0,075 mm**
Fevereiro/2005	21,6	78,4
Setembro/2005	24,2	75,8
Setembro/2006	8,4	91,6
Fevereiro/2007	4,8	95,2
Setembro/2007	8,2	91,8
Fevereiro/2008	9,9	90,1

Pode-se observar que o percentual da fração argila do lodo coletado em períodos de chuva não é muito diferente daquele coletado em época de estiagem, em cada ano. O mesmo acontecendo na fração silte-argiloso. Neste período, a grande quantidade de material em suspensão nos cursos d'água é levada para a estação de tratamento. Como na Cenibra a água passa inicialmente por caixas de areia, percebe-se que o material mais pesado fica retido nas caixas, sedimentando-se nos decantadores apenas as frações argila e silte-argiloso, mesmo em períodos de maior turbidez.

De acordo com o Diagrama de Winkler não é possível produzir cerâmica vermelha com o lodo da ETA CENIBRA sem a adição de materiais de granulometria mais grosseira, ditos desplastificantes.

O lodo utilizado nesta pesquisa na confecção dos corpos de prova, foi aquele resultante da mistura de lodos coletados tanto em períodos de chuva quanto de estiagem. Como na indústria de cerâmica vermelha a dosagem diária das matérias-primas é feita por volume, não havendo um controle granulométrico rigoroso (dado a carência do setor em laboratórios e técnicos especializados), conclui-se a variação granulométrica do lodo, TAB. 5.9, não comprometerá a composição granulométrica das misturas de maneira a alterar as propriedades tecnológicas do material. Na prática, a variação granulométrica da massa cerâmica acontece a todo momento, assim como a sua umidade e temperatura do forno.

A variação na distribuição granulométrica do lodo em períodos de chuva e estiagem foi pesquisada por Teixeira (2004), Aléssio (2005) e Teixeira (2006) com o objetivo de mostrar que ela altera as propriedades dos corpos cerâmicos.

5.2.1.9 Microbiologia

Os exames microbiológicos revelaram que não existem bactérias viáveis do grupo coliforme (coliforme termotolerante, coliforme total e *Escherichia coli*) nas amostras de lodo analisadas (setembro/2006 a fevereiro/2008), demonstrando que o tratamento realizado para desinfecção da água bruta, pré-cloração, tem sido eficiente na eliminação desses organismos. Sendo assim, o manuseio do lodo na indústria e na ETA não oferece riscos à saúde dos trabalhadores no que se refere à contaminação por matéria fecal.

A título de comparação, para disposição agrícola do lodo de esgoto sem nenhuma restrição (classe A), a Resolução nº 375 (CONAMA, 2006) determina que a densidade de coliformes termotolerantes presentes no resíduo deve ser inferior a 10^3 NMP/g de ST (número mais provável por grama de sólidos totais).

5.2.2 Caracterização do *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito

5.2.2.1 Composição química

A composição química expressa em óxidos do lodo e dos resíduos misturados a ele pode ser observada na TAB. 5.10.

TABELA 5.10 – Composição química dos resíduos (% em massa)

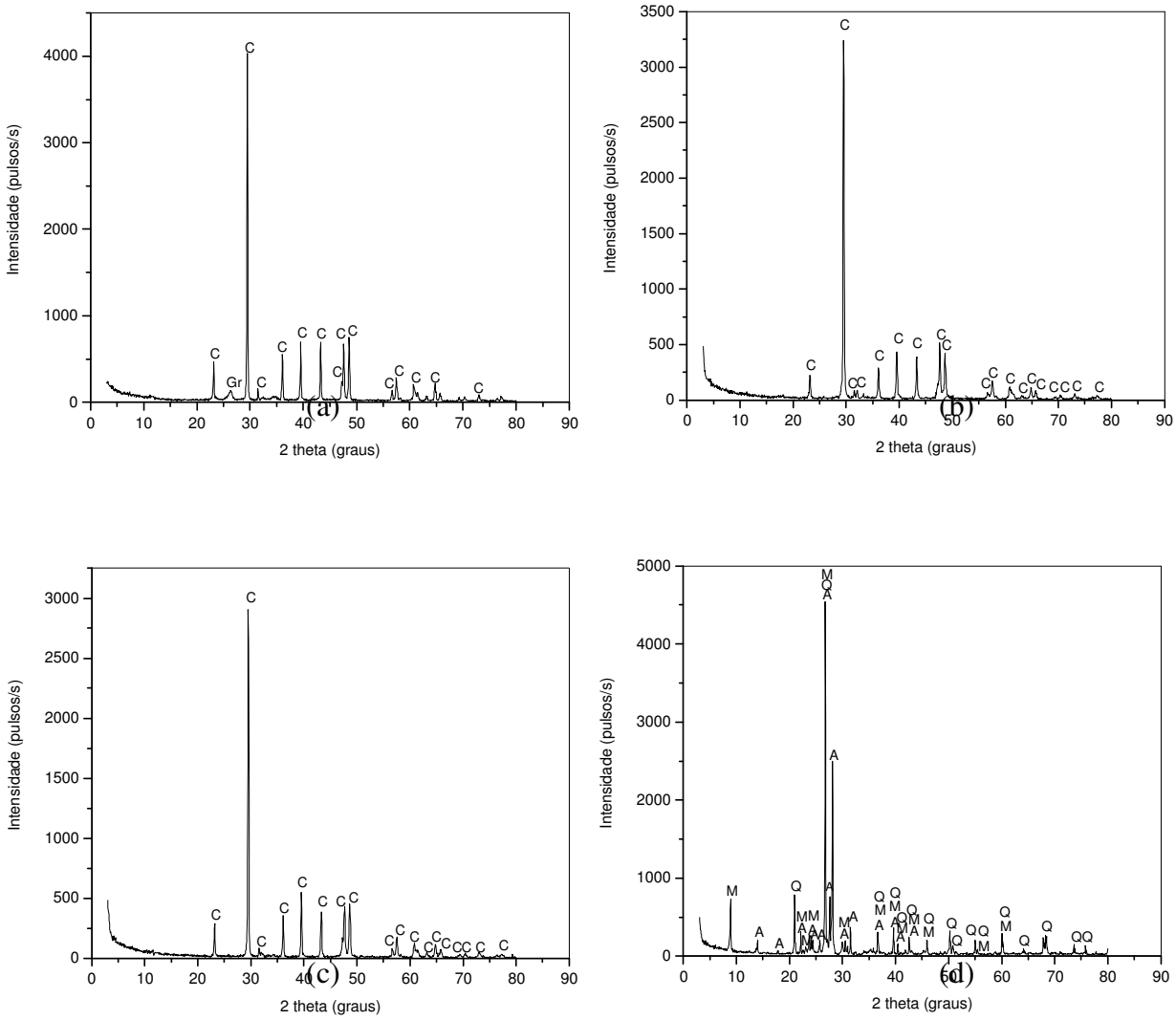
Resíduos	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	MnO	TiO_2	PF
Lodo	**37,70**	**30,50**	0,24	**12,40**	0,88	0,21	0,43	0,25	1,0	17,05
*Dregs**	2,24	1,22	**38,70**	0,92	0,47	**3,08**	**3,91**	0,55	0,05	42,75
Grits	0,46	< 0.1	**55,60**	0,13	0,04	0,45	0,5	< 0,01	0,03	41,67
Lama de cal	0,98	0,15	**55,80**	0,18	0,03	0,37	0,55	0,01	0,05	41,05
Pó de granito	**74,30**	**12,70**	1,22	2,06	**3,69**	**2,78**	0,31	0,06	0,15	0,59

PF = perda ao fogo
* O *dregs* apresenta outros elementos em concentração significativa para fechamento.

De acordo com os constituintes químicos majoritários, expressos na forma de óxidos, observa-se que o lodo é rico em óxidos de ferro (Fe_2O_3), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), com baixo percentual de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos. Sua elevada perda ao fogo está associada ao maior percentual da fração argila e de constituintes voláteis. O óxido de ferro (Fe_2O_3) é o responsável pela coloração avermelhada do material cerâmico. O *dregs*, o *grits* e a lama de cal são ricos em cal (CaO), tendo o *dregs* um percentual maior de óxidos de magnésio (MgO) e sódio(Na_2O). A perda ao fogo elevada e o teor de cal (CaO) confirmam a constituição carbonática desses materiais. Já o pó de granito, rocha ígnea constituída principalmente de quartzo, muscovita e albita, é rico em sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxidos alcalinos (Na_2O, K_2O). O óxido de ferro (Fe_2O_3) presente na sua composição é significativa, podendo ser decorrente de contaminação (equipamentos usados no processo de britagem). A reduzida perda ao fogo confirma o seu maior teor de sílica.

5.2.2.2 Fases cristalinas

Os difratogramas do *dregs*, do *grits*, da lama de cal e do pó de granito são mostrados na FIG. 5.10.



Legenda: C - calcita Gr - grafita M - muscovita Q - quartzo A - albita

FIGURA 5.10 – Difratogramas do *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito
(a) *dregs* (b) *grits* (c) lama de cal (d) pó de granito

A sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) observadas na composição química do lodo são provenientes da caulinita, quartzo, gibbsita e muscovita em sua composição, sendo o (Fe_2O_3) decorrente da hematita e goethita. O óxido de potássio (K_2O) e de titânio (TiO_2) procedem da muscovita e rutilo, respectivamente. O óxido de cálcio (CaO) presente no *dregs*, *grits* e lama de cal está associado à composição carbonática desses resíduos, confirmando o teor de magnésio (Mg) do *dregs* a presença da calcita magnesiana. A sílica (SiO_2) no pó de granito é

proveniente do quartzo, sendo os percentuais de Al_2O_3, Na_2O e K_2O provenientes de minerais constituintes do granito (albita e mica) e o Fe_2O_3 resultante dos equipamentos usados no beneficiamento do granito.

5.2.2.3 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica dos resíduos é mostrada na TAB. 5.11

TABELA 5.11 – Distribuição granulométrica do lodo, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito (com cortes em 1,2 e 2,4 mm), conforme escala da ASTM

Resíduos	**Fração Granulométrica (%)**		
	< 0,002 mm	**0,002 mm < d < 0,075 mm**	**d > 0,075 mm**
Lodo	36	64	0
Dregs	15	84	1
Grits (1,2 mm)	15	14	71
Lama de cal	7	90	3
Pó de granito (1,2 mm)	10	8	82
Pó de granito (2,4 mm)	4	5	91

5.2.3 Classificação quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente

Os resíduos (lodo, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito), foram classificados como classe IIA, portanto, não-perigosos e não-inertes. Os resultados dos extratos lixiviados e solubilizados desses resíduos encontram-se no Anexo 3.

5.3 Formulação das misturas para obtenção de um material de qualidade

As misturas selecionadas para a confecção dos corpos de prova foram: **A** (55% lodo+30% lama+15% dregs), **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito), **C** (50% de lodo + 30% de lama + 12% de pó + 8% de *dregs*), **D** (70% de lodo + 30% de *dregs*), **E** (50% lodo+20% lama+20% pó+10% *grits*), **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de

granito), **G** (75% lodo+10% *grits*+15% pó), **H** (85% de lodo + 15% de pó de granito). O lodo recebeu a identificação **I**.

5.3.1 Caracterização das misturas

1ª etapa

Em função dos resultados obtidos na primeira etapa do experimento, não houve preocupação em se caracterizar as misturas realizadas com os diferentes percentuais de *dregs*, tendo em vista a decisão de se investir em outra metodologia de formulação e adição de mais 3 resíduos. A adição destes resíduos teve como objetivo: formar as fases cristalinas que dariam maior resistência mecânica ao material cerâmico e reduzir a plasticidade da massa formulada com o lodo.

2ª etapa

5.3.1.1 Composição química

A composição química, expressa em óxidos, das misturas e do lodo (I) utilizados na confecção dos corpos de prova é apresentada na TAB. 5.12.

TABELA 5.12 – Composição química das misturas e do lodo (I) (% em massa)

Misturas	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	TiO_2	PF
A	12,30	12,80	5,76	0,94	0,32	31,80	0,90	0,19	0,44	33,50
B	19,20	25,40	8,29	0,55	0,84	18,70	0,34	0,15	0,61	25,70
C	17,40	22,20	7,58	0,89	0,70	21,50	0,72	0,18	0,57	27,59
D	22,20	22,70	10,30	1,52	0,52	12,50	1,44	0,34	0,75	27,30
E	19,0	28,10	7,92	0,72	0,95	17,30	0,36	0,16	0,60	23,82
F	22,50	28,10	9,89	1,48	0,86	10,30	1,21	0,31	0,69	24,05
G	28,10	31,90	12,40	0,36	0,81	4,81	0,31	0,24	0,90	20,28
H	30,90	32,10	14,10	0,11	0,64	0,20	0,28	0,28	1,01	19,67
I	30,70	31,20	14,60	< 0,10	0,55	0,17	0,34	0,28	1,04	20,41

PF = Perda ao fogo

5.3.1.2 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das misturas é mostrada na TAB. 5.13

TABELA 5.13 – Distribuição granulométrica das misturas A, B, C, D, E, F, G, H e I (lodo), conforme escala da ASTM

Mistura	Fração Granulométrica (%)		
	< 0,002 mm	0,002 mm < d < 0,075 mm	d > 0,075 mm
A	14	66	20
B	5	44	51
C	12	53	35
D	11	39	50
E	23	46	31
F	21	44	35
G	21	33	46
H (pó 2,4mm)	29	20	51
I	36	64	0

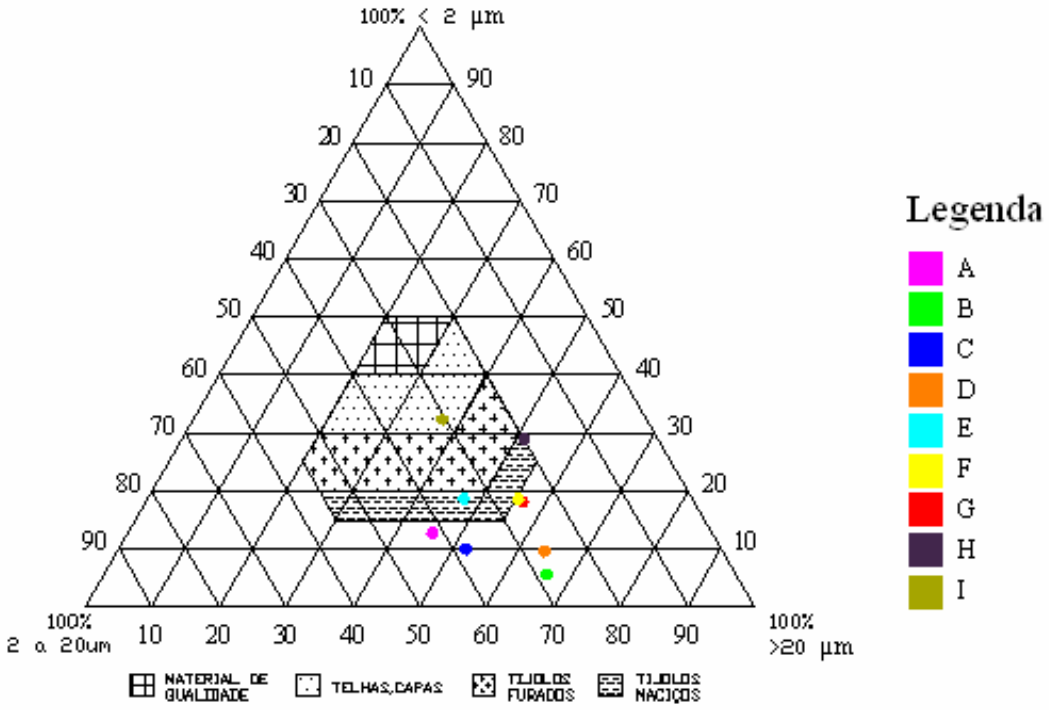


FIGURA 5.11 – Localização das massas cerâmicas no Diagrama de Winkler

De acordo com o diagrama de Winkler, FIG. 5.11, a composição granulométrica das misturas A, B, C, D, e G[52] não atendem aos campos de aplicação, estabelecidos quando da formulação das massas. Algumas causas podem ser apontadas para isso:

- Falha na homogeneização e quarteamento dos resíduos;
- Erro na determinação da distribuição granulométrica de cada resíduo;
- Falha na homogeneização e quarteamento das misturas;
- Erro na determinação da distribuição granulométrica das misturas por agregação dos constituintes.

5.3.1.3 Limites de Atterberg

Alguns parâmetros tecnológicos das misturas, importantes para a produção de cerâmica vermelha, são mostrados na TAB. 5.14.

TABELA 5.14 – Parâmetros tecnológicos das misturas e do lodo (% em massa)

Misturas	Parâmetros tecnológicos								
	Fração < 2 µm	**SiO_2/Al_2O_3**	**$Na_2O + K_2O$**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**LL**	**LP**	**IP**	**PF**
A	14	1,0	1,3	31,8	5,8	47	47	0	33,5
B	5	1,3	1,4	18,7	8,3	44	36	8	25,7
C	12	1,3	1,6	21,5	7,6	43	43	0	27,6
D	11	1,0	2,0	12,5	10,3	62	60	2	27,3
E	23	1,5	1,7	17,3	7,9	43	34	9	23,8
F	21	1,2	2,3	10,3	9,9	59	53	6	24,1
G	21	1,1	1,2	4,8	12,4	52	50	2	20,3
H	29	1,0	0,8	0,2	14,1	59	45	14	19,7
I	36	1,0	< 0.7	0,2	14,6	73	61	12	20,4

LP = limite de plasticidade LL = limite de liquidez IP = índice de plasticidade PF = perda ao fogo

Observa-se que as misturas elaboradas com a adição de pó de granito, **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito), **C** (50% de lodo + 30% de lama + 12% de pó + 8% de

[52] O centro de cada letra corresponde à localização no diagrama de Winkler.

dregs), **E** (50% lodo+20% lama+20% pó+10% *grits*), **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito) e **H** (85% de lodo + 15% de pó de granito), apresentam LP tão elevado quanto àquelas em que não se adicionou o pó, **A** (55% lodo+30% lama+15% *dregs*), **D** (70% de lodo + 30% de *dregs*) e **G** (75% lodo+10% *grits*+15% pó). Isso é confirmado pela relação sílica/alumina dessas misturas, podendo-se pensar em falhas na homogeneização e quarteamento dos resíduos ou na determinação da sua distribuição granulométrica. A perda ao fogo da mistura **H** e sua relação sílica/alumina mostra que para a distribuição granulométrica existente o percentual de pó de granito não é suficiente para incrementar sua plasticidade, comparativamente ao lodo (**I**), e reduzir a perda ao fogo.

A água necessária para a formação das peças foi calculada com base no limite de plasticidade de cada uma das misturas. Na prática, ao adicionar água à massa observou-se que a quantidade usada era sempre menor que a calculada. O índice de plasticidade[53] de algumas misturas igual à zero não impediu a extrusão das mesmas.

A perda ao fogo elevada das misturas mostra que a adição de resíduos carbonáticos aumenta essa perda em relação ao lodo puro, sendo maior para aquelas misturas com resíduos carbonáticos acima de 30%. Com 10% de material carbonático e adição de pó de granito tem-se uma leve redução da perda ao fogo.

O teor de fundentes alcalinos (Na_2O, K_2O) nas misturas mostra que a associação do pó de granito aos resíduos carbonáticos aumenta esse percentual, sendo maior para aquelas misturas onde se tem *dregs*. O teor de óxido de sódio (Na_2O) mais alto no *dregs* resulta do carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S) presentes no licor verde, não registrado no difratograma desse material por não ter se caracterizado como uma fase cristalina.

5.3.2 Fases cristalinas e análises térmicas

O comportamento térmico (TG/DTG/DTA) e as fases cristalinas da mistura **B** são mostrados nas FIG. 5.12 e 5.13. Em virtude da similaridade das fases formadas pelas diferentes misturas, encontra-se no Anexo 4 os seus difratogramas, bem como os respectivos termogramas.

As análises térmicas não apresentam comportamentos diferenciados consideráveis de uma mistura para outra, haja vista o uso dos mesmos resíduos nas diferentes formulações. O

[53] O IP define a faixa de teor de umidade em que o solo se encontra no estado plástico.

comportamento térmico do lodo (**I**) em nada difere daquele apresentado quando da sua primeira caracterização, uma vez que resulta da mistura dos lodos coletados em várias campanhas.

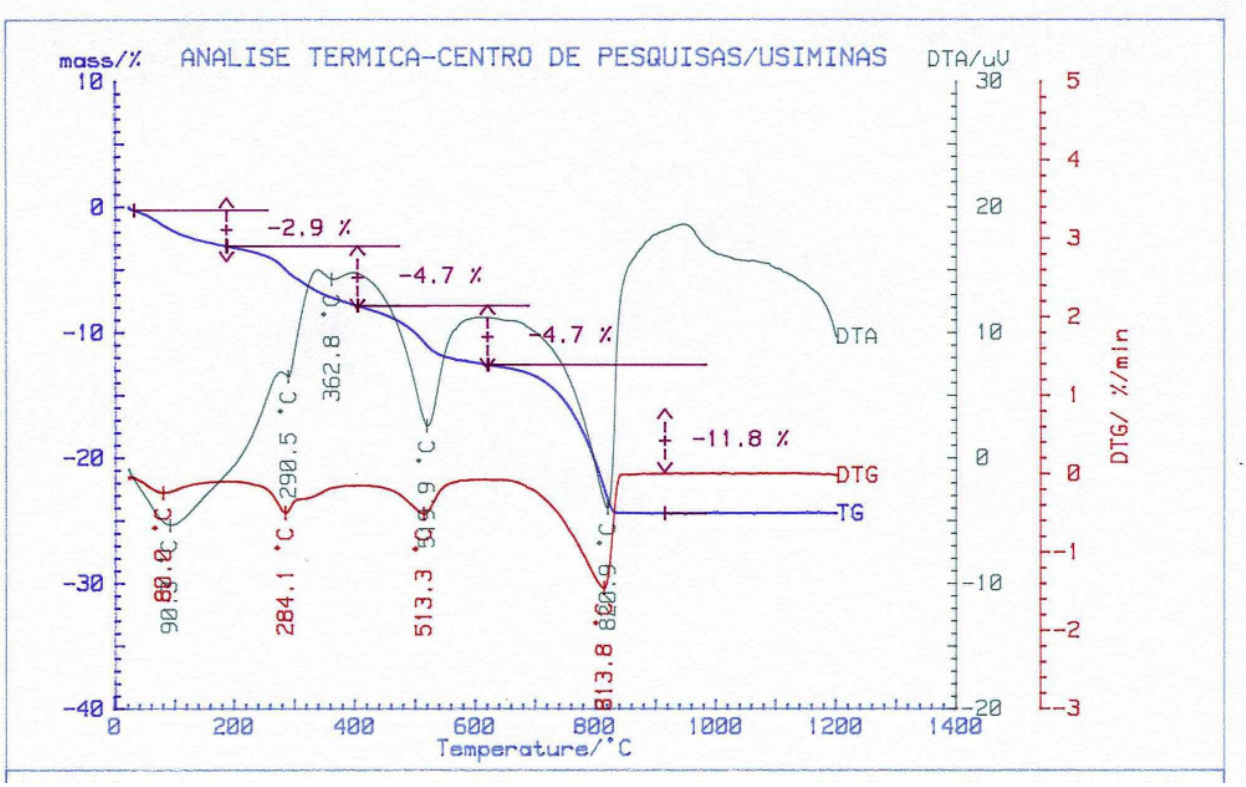
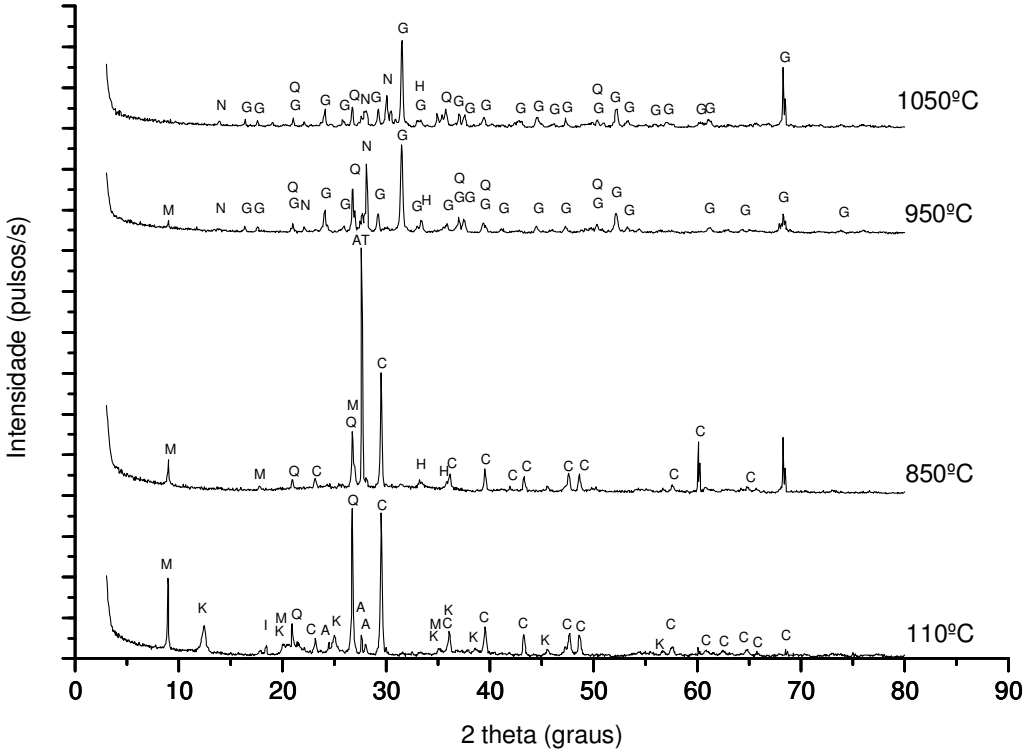


FIGURA 5.12 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura B



Legenda: C - calcita K - caulinita I - gibbsita M - muscovita Q - quartzo H - hematita A - albita N - anortita G - gehlenita AT - anortoclásio

FIGURA 5.13 – Difratograma da mistura B

Na análise conjunta dos resultados da mistura **B** (50 % lodo + 30 % lama + 20 % pó de granito), FIG. 5.12, observa-se a remoção da água livre e fisicamente adsorvida a 80,0 ºC, associado a uma perda de massa de 2,9 %. Observa-se ainda o desaparecimento da gibbsita pela sua desidroxilação a 284,1 ^{o}C, assim como a desidroxilação e perda da cristalinidade da caulinita pela transformação na fase amorfa metacaulinita a 506,9 ^{o}C, desaparecendo do difratograma a 850 ºC, FIG. 5.13. A decomposição da calcita tem pico de máximo de perda de massa a 813,8 ^{o}C, desaparecendo totalmente a 950 ^{o}C, associada a uma perda de massa de 11,8 %. Observa-se a desidroxilação da muscovita e dissolução das partículas finas de quartzo a 850 ^{o}C, com a formação do anortoclásio. Também a hematita é agora visível, permanecendo na massa até 1050 ^{o}C. A 950 ^{o}C tem-se a formação da gehlenita (decorrente da reação do óxido de cálcio (CaO) com a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) da mistura) e da anortita. A quantidade de quartzo e muscovita na amostra é menor ainda, desaparecendo esta a 1050 ^{o}C. A formação da gehlenita é intensa a 1050 ^{o}C, sendo observada a redução da quantidade de anortita. A mistura **B** apresenta uma perda de massa total da ordem de 24 % durante o aquecimento.

Alguns comentários foram feitas com relação aos difratogramas e comportamento térmico das misturas do Anexo 5, com o intuito de facilitar a compreensão dos resultados encontrados:

- no termograma da mistura **D** (70 % lodo + 30 % *dregs*), FIG. A.5, observa-se a 429,1 ^{o}C a decomposição da portlandita ($Ca(OH)_2$) que acontece por volta de 440 a 580 ^{o}C (Amorin, 1999; Lima 2004). A perda de massa envolvendo a desidroxilação da gibbsita e decomposição da caulinita é superior à das outras misturas, devido à maior perda de água com a decomposição da portlandita, reduzindo a perda de massa na decomposição da calcita;

- no difratograma da mistura **E** (50 % lodo + 20 % lama + 20 % pó + 10 % *grits*), FIG. A.8, observa-se a 850 ^{o}C uma formação maior da albita, que permanece na massa cerâmica até 1050 ^{o}C (eutético no diagrama Si-Al-Na a 732 ^{o}C (Hinz, 1971, p. 152)). Observa-se para as temperaturas de 950 e 1050 ^{o}C AB[54] a formação da portlandita ($Ca(OH)_2$), decorrente da reação do óxido de cálcio (CaO) presente nas amostras com a água (H_2O) do meio externo. Nas temperaturas de 950 e 1050 ^{o}C DB não se tem a portlandita, devido a sua dissolução na água utilizada para o banho dos corpos de prova. A 1050 ^{o}C tem-se o diopsídio e uma baixa concentração de mulita primária (eutético no diagrama Si-Al-Na a 1050 ^{o}C (Hinz, 1971, p. 152)), com princípio de formação a 950 ^{o}C (eutético no diagrama Si-Al-K a 985 ^{o}C (Carty e Senapati, 1998, p. 13; Hinz, 1971, p. 143));

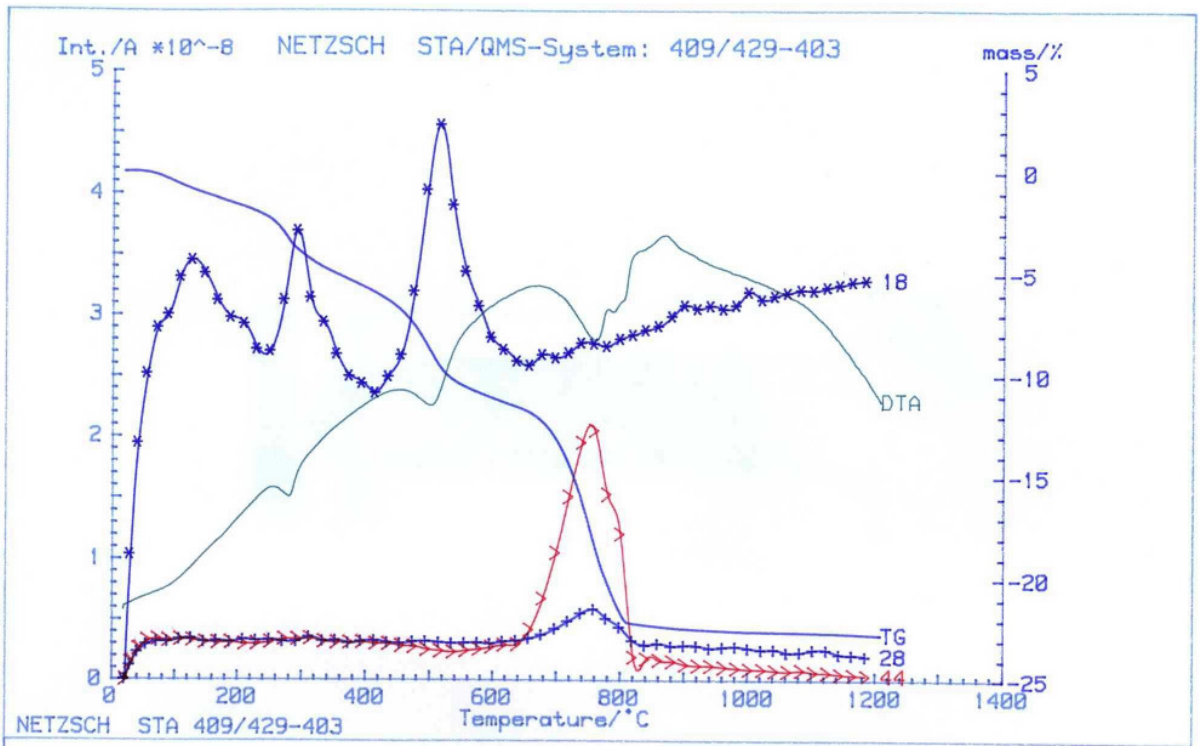
- no termograma da mistura **G** (75 % lodo+10 % *grits*+15 % pó), FIG. A.11, não se observa a alteração na curva DTA típica da decomposição da portlandita (que acontece entre 440 e 580 ^{o}C) registrada para as outras misturas. Em função do percentual de *grits* utilizado na mistura supõe-se que a quantidade de óxido de cálcio (CaO) presente na amostra analisada na DRX não foi suficiente para sua formação;

- o difratograma do lodo (**I**), FIG. A.16, mostra o desaparecimento do quartzo a 1050 ^{o}C e a formação de uma média concentração de mulita e baixa de cristobalita nessa temperatura. A albita e gehlenita são formadas a 950 ^{o}C a uma concentração muito baixa.

[54] Antes (AB) e após (DB) o contato dos corpos de prova com a água do banho, necessário à realização dos ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.

5.3.3 Efluentes atmosféricos da mistura E

Os eventos térmicos da mistura E a aproximadamente 90°C, 290°C e 500°C, que envolvem uma perda de massa de 11,8 %, registram a saída de água (18 u.m.a.). Aqueles entre 700 e 800°C estão associados à liberação de CO_2 (44 u.m.a), resultantes da decomposição de carbonatos, FIG. 5.14.



Legenda: 18 u.m.a = H_2O 28 u.m.a = CO[55] 44 u.m.a = CO_2

FIGURA 5.14 – Fragmentograma da mistura E

5.4 Propriedades tecnológicas dos corpos sinterizados e análise estatística dos dados

1ª etapa

Os ensaios físico-mecânicos (perda ao fogo, retração linear de secagem e queima, tensão de ruptura à flexão de secagem e queima, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente) das misturas lodo/*dregs* foram determinados apenas para os corpos de prova

[55] Eventualmente, compostos diferentes possuem mesma massa atômica (CO^{28} ou N_2^{28}), mas produzem fragmentos distintos e assim podem ser identificados.

queimados a 850 ºC tendo em vista a formação de trincas nos corpos de prova nas temperaturas de 950 e 1050 ºC. Os resultados podem ser vistos na TAB. 5.15.

TABELA 5.15 – Resultados das propriedades tecnológicas dos corpos queimados a 850 °C

Ensaio	Massa cerâmica (*% dregs*)				Valores de referência a 950 °C
	0	10	15	20	
Perda ao fogo	15,6	18,6	19,8	21,0	≤ 10 %
Retração linear de secagem	9,7	10,5	11,1	9,3	≤ 6 %
Retração linear	**2,7**	**1,7**	**0,9**	**1,3**	≤ 6 %
Tensão ruptura flexão (secagem)	5,8	6,2	14,4	**29,2**	≥ 15 kgf/cm^2
Tensão ruptura flexão (queima)	4,0	6,1	6,5	12,0	≥ 20 kgf/cm^2
Absorção de água	53,7	51,4	51,3	44,1	8% < AA < 25%
Porosidade aparente	60,9	58,6	57,3	53,3	17% < PA < 35%
Densidade aparente	1,1	1,1	1,1	1,2	≥ 1,7 g/cm^3

Pode-se observar que das propriedades tecnológicas dos corpos de prova queimados a 850 ºC apenas a retração linear (das misturas lodo/*dregs* e do lodo mistura) e a tensão de ruptura à flexão (para os corpos secos a 110 °C com 20 % de *dregs*), atendem aos valores de referência. Algumas suposições são feitas para explicar esse comportamento das misturas lodo/*dregs*:

- A perda ao fogo elevada é decorrente não só da matéria orgânica presente no lodo como da composição carbonática do *dregs*;
- A retração linear de secagem acima dos valores de referência está relacionada à água de conformação elevada das misturas;
- A retração de queima reduzida indica perda de massa elevada e decomposição de carbonatos;
- A quantidade de óxidos alcalinos não permitiu a formação de fase líquida suficiente para preenchimento dos poros e, conseqüente, redução da porosidade, resultando em porosidade, densidade e absorção de água elevadas;

2ª etapa

Para verificação da existência de diferenças significativas entre os resultados obtidos pelas 8 diferentes misturas e o lodo (I) foram utilizados os testes não paramétricos Kruskal-Wallis[56]

[56] Este teste foi escolhido por ser um método não-paramétrico, isto é, as amostras não dependem da distribuição, podendo ser utilizado para um pequeno número de amostras.

e teste de medianas, seguido pelo teste de comparações múltiplas[57] de classes para todas as misturas, a um nível de significância de 5%. Todos os testes foram desenvolvidos utilizando o *software* Statistica 6.1. Os resultados foram apresentados na forma de gráficos *box-whiskers*, de maneira a visualizar o comportamento e a variabilidade de um grupo de dados em relação às temperaturas ensaiadas.

Os corpos das misturas E e G, por apresentarem esfarelamento total na temperatura de 850 ^{o}C e parcial a 950 e 1050 ^{o}C, foram analisados para a temperatura de 850 ^{o}C somente com relação à perda do fogo. Para as duas outras temperaturas, as análises contemplaram todos os parâmetros avaliados, porém, usando-se dos corpos enumerados para o ensaio de absorção de água. A explicação para esse acontecimento está na formação da portlandita ($Ca(OH)_2$), pela reação do óxido de cálcio (CaO) presente nas massas com a água do meio externo. A portlandita formada é responsável pela expansão e esfarelamento das peças.

Observou-se que quando os corpos passam por um banho em água logo após a saída do forno (realizado com os corpos destinados aos ensaios de absorção, porosidade e densidade aparente) o esfarelamento não acontece, devido à dissolução da portlandita na água. A tensão de ruptura à flexão apresentada por esses corpos a 950 e 1050 ^{o}C atendeu aos valores de referência para produção de telhas. Não se associa essa resistência mecânica ao banho e à dissolução da portlandita, haja vista a formação das fases albita, anortita, anortoclásio, diopsídio, ghelenita e mulita nesses materiais a partir de 950 ^{o}C, comprovada pela DRX.

O lodo (I) por apresentar trincas e empenos nas temperaturas de 950 e 1050 ^{o}C será analisado nestas temperaturas quanto à perda ao fogo, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente.

Os resultados relativos à retração de secagem e resistência à flexão das misturas secas a 110 ^{o}C e não queimadas, ou seja, cruas são mostrados na FIG. 5.15. Os valores de referência, determinados em laboratório, para que uma massa formulada possa ser usada na cerâmica vermelha, encontram-se no Anexo 5.

57 Este teste é uma complementação do Teste Kruskal-Wallis e aponta quais as misturas diferem entre si.

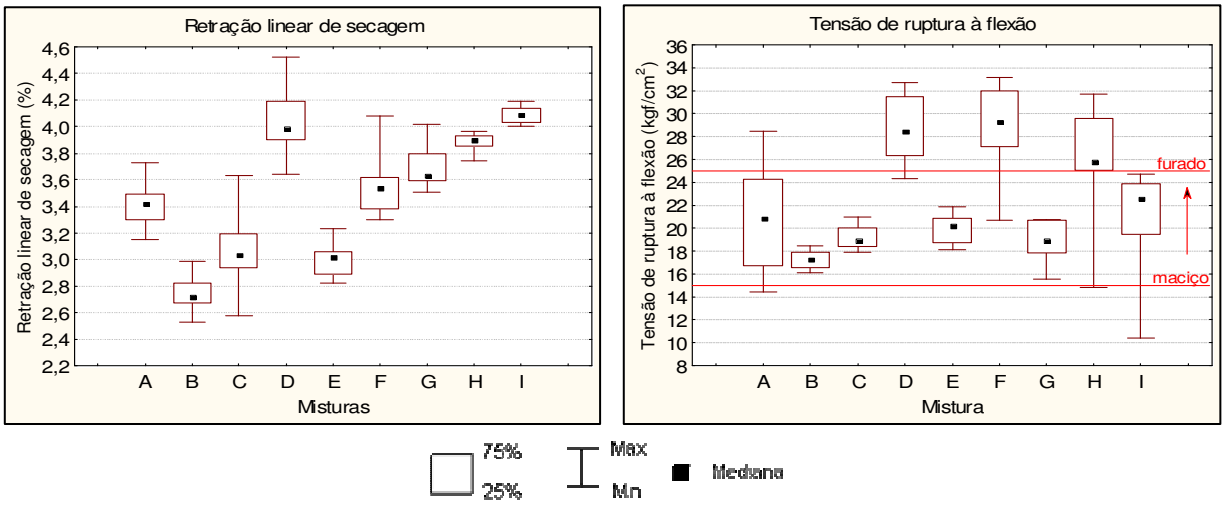


FIGURA 5.15 – Avaliação comparativa das misturas secas a 110 ^{o}C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha

Observa-se que todas as misturas atendem aos valores de referência, destacando-se a mistura B com a menor retração linear de secagem (RL $\leq$ 6%) e as misturas D, F e H com as maiores tensões de ruptura à flexão (TRF $\geq$ 15 kgf/cm^2 "tijolo maciço" e TRF $\geq$ 25 kgf/cm^2 "furado"). Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas da mistura B em relação às misturas D, F, G, H e I (lodo), e das misturas D, F e H em relação às misturas B, C e G. A mistura F difere ainda das misturas A e E.

Os resultados das misturas sinterizadas a 850 ^{o}C são apresentados na FIG. 5.16.

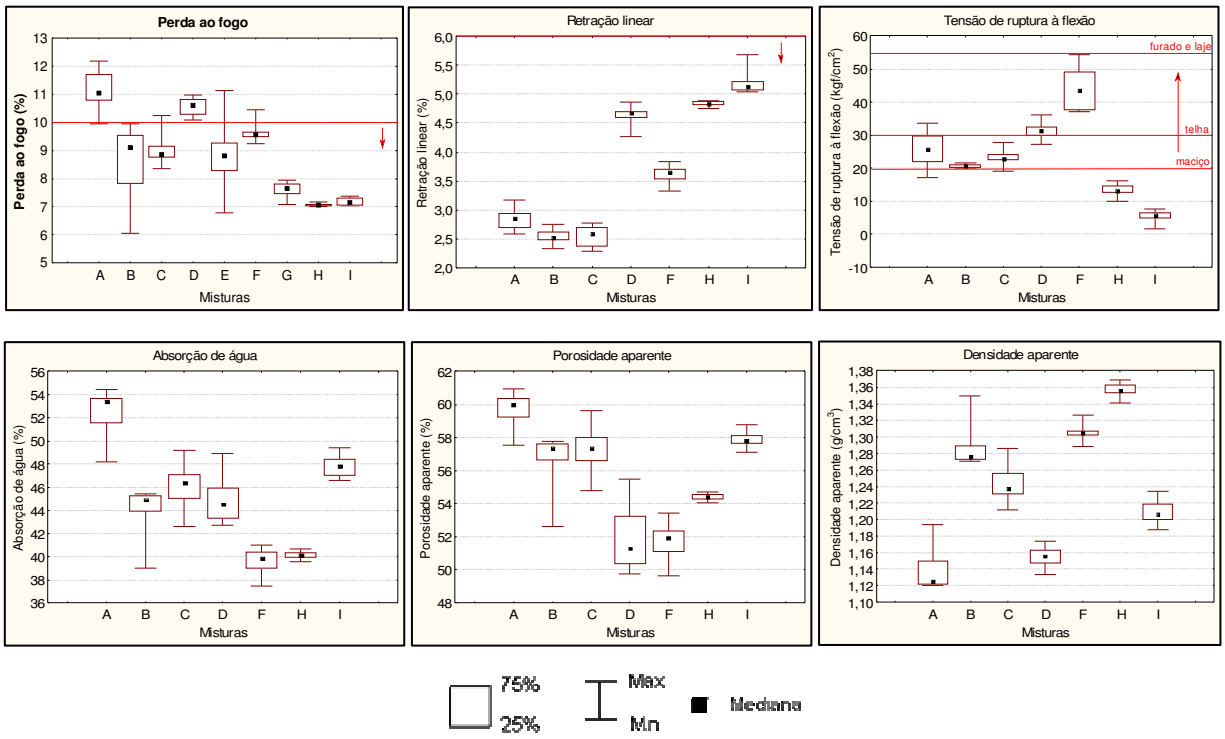


FIGURA 5.16 – Avaliação comparativa das misturas queimadas a 850 °C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha

Pela observação dos gráficos *box-whisker*, percebe-se que todas as misturas atendem aos valores de referência para a retração linear (RL ≤ 6%), porém, as misturas A e D apresentam uma perda ao fogo acima do desejável (PF ≤ 10%). Em geral, o comportamento diferenciado relativo às misturas foi confirmado pelos testes estatísticos.

Com relação à tensão de ruptura à flexão, as misturas A, B e C podem ser usadas para a produção de tijolos maciços (TRF ≥ 20 kgf/cm^2), podendo as misturas D e F serem utilizadas na produção de telhas (TRF ≥ 30 kgf/cm^2). Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas do lodo (I) em relação às misturas A, C, D e F.

Nos ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente os valores de referência não são atendidos por todas as misturas. Sendo assim, o material se apresenta poroso e leve, favorecendo a absorção de água. Os testes estatísticos apontam as misturas F e H com a menor absorção de água, as misturas D, F e H com as menores porosidades e as misturas A, D e o lodo (I) com as densidades aparentes mais baixas.

Sintetizando, apesar de leves, porosos e favorecendo a absorção de água, os corpos das misturas B, C e F, sinterizados a 850 ^{o}C, atendem aos valores de referência no que se referes à perda ao fogo, retração linear e tensão de ruptura à flexão.

Na FIG. 5.17 são mostrados os resultados das misturas na temperatura de 950 ^{o}C. Observa-se que assim como a 850 ^{o}C, o material se apresenta poroso, leve com elevada taxa de absorção de água. Na perda ao fogo apenas as misturas G e H atendem aos valores de referência (PF $\leq$ 10%), confirmando os testes estatísticos as diferenças significativas da mistura H em relação às misturas A, B, C, D e E. O lodo (I) não apresenta diferença significativa em relação às misturas D, F, G e H.

Quanto à retração linear todas as misturas atendem ao valor de referência (RL $\leq$ 6%). Em geral, o comportamento diferenciado relativo às misturas foi confirmado pelos testes estatísticos. Mesmo com a perda ao fogo, absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente em desacordo com o valor de referência as misturas A, B, C, D, E, F e G apresentam boa tensão de ruptura à flexão. Com exceção da mistura H todas as misturas podem ser usadas na produção de tijolo maciço (TRF $\geq$ 20 kgf/cm^2), no entanto, as misturas C, D, E, F e G, por apresentarem maiores resistências à flexão, podem ser usadas também na produção de telhas (TRF $\geq$ 30 kgf/cm^2). Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas da mistura H em relação às misturas A, D, E, F e G.

A grande variabilidade apresentada pela mistura A no ensaio de tensão de ruptura à flexão, juntamente com o não atendimento aos valores de referência nos outros ensaios, exceto no ensaio retração linear, comprova que essa mistura a 950 ^{o}C não é a mais adequada para a cerâmica vermelha.

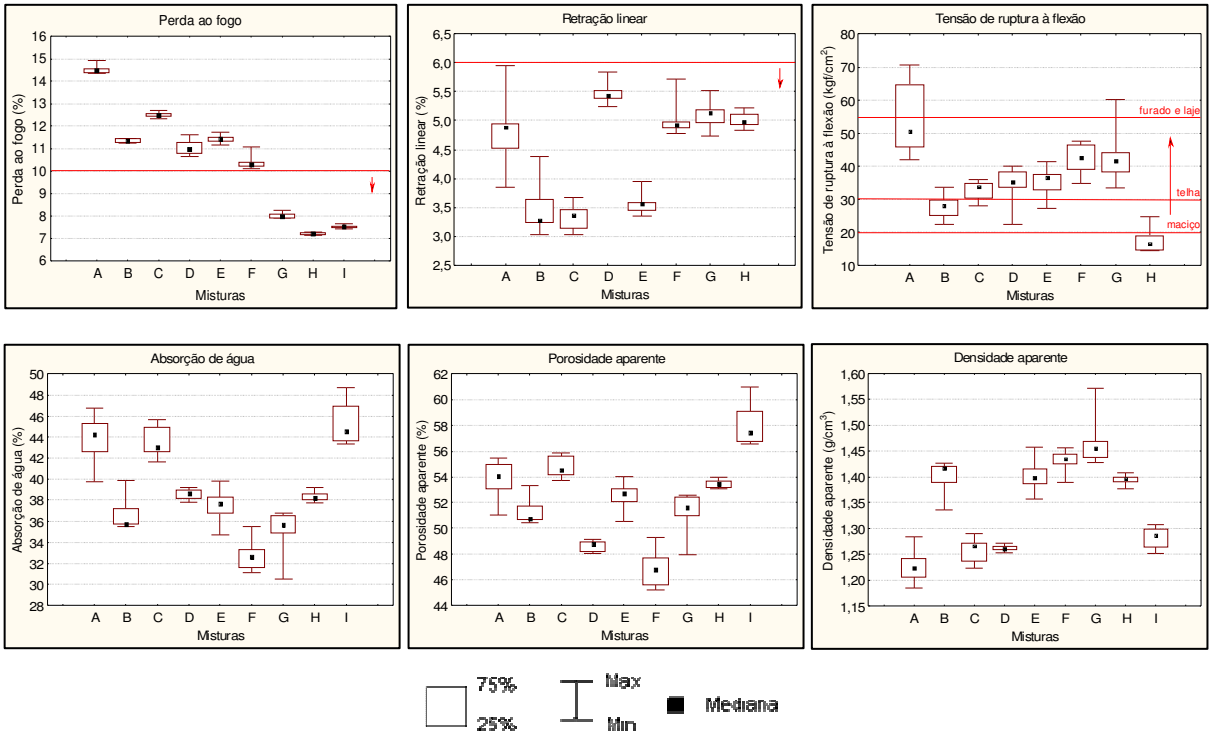


FIGURA 5.17 – Avaliação comparativa das misturas queimadas a 950 °C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha

Sintetizando, os corpos da mistura G, sinterizados a 950 °C atendem aos valores de referência no que se referes à perda ao fogo, e após o banho em água para os ensaios de AA, PA e DA, à retração linear e tensão de ruptura à flexão. Já as misturas B, C, D e F atendem aos valores de referência com relação aos ensaios de retração linear e tensão de ruptura à flexão; assim como a mistura E, após o banho em água para os ensaios de AA, PA e DA.

Para as misturas queimadas a 1050 °C, os resultados são apresentados na FIG. 5.18.

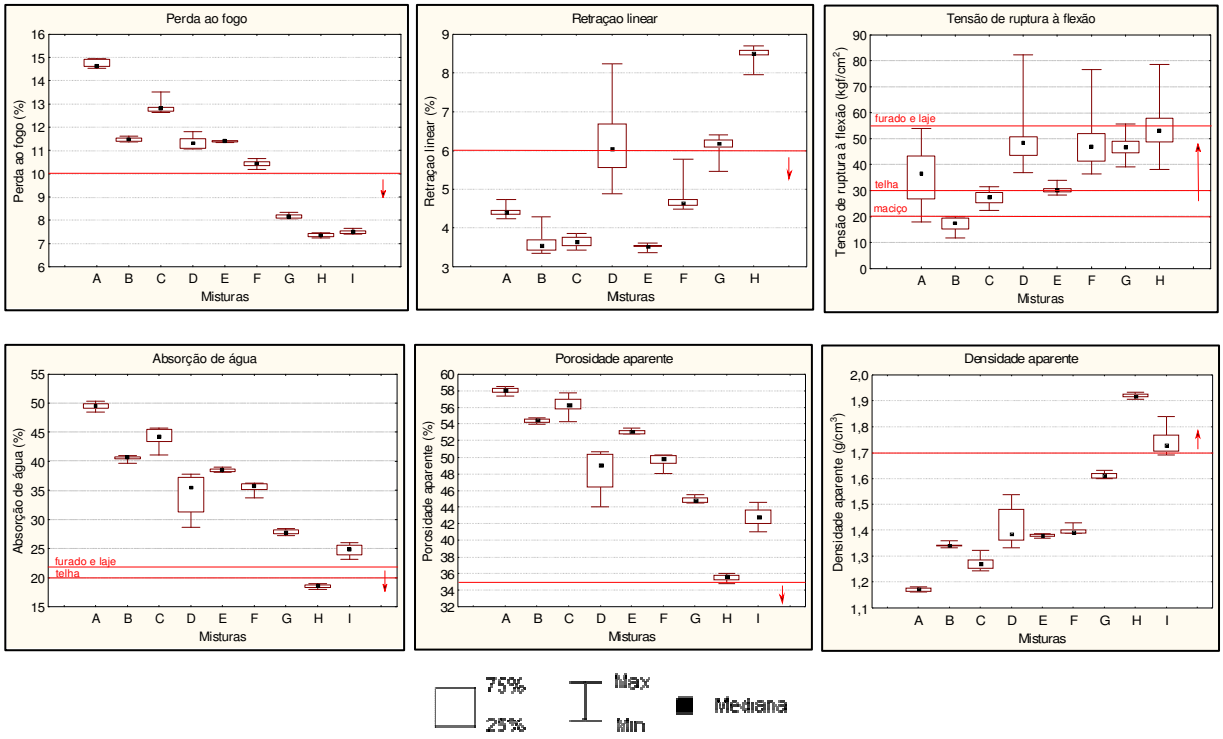


FIGURA 5.18 – Avaliação comparativa das misturas queimadas a 1050 °C no atendimento aos valores de referência para emprego em cerâmica vermelha

De acordo com os resultados percebe-se que as misturas G, H e o lodo (I) atendem aos valores de referência para a perda ao fogo (PF ≤ 10%) e as misturas A, B,C,E e F à retração linear (RL ≤ 6%). O comportamento diferenciado em relação às misturas foi confirmado pelos testes estatísticos. No ensaio de tensão de ruptura à flexão, percebe-se que apenas a mistura B não pode ser usada na produção de tijolos maciços, sendo a mistura C empregada apenas para esse fim (TRF ≥ 20 kgf/cm^2). Já as misturas A, D, E, F, G e H podem ser usadas na produção de telhas (TRF ≥ 30 kgf/cm^2). Os ensaios de retração linear e tensão de ruptura à flexão não foram realizados com os corpos feitos com o lodo (I) tendo em vista as trincas e empenos apresentados por eles. Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas (α = 5%) das misturas B e C em relação às misturas D, F, G e H.

Observa-se que a mistura H apresenta a menor absorção e porosidade, seguida pelo lodo (I), levando ao aumento da sua densidade aparente. Conforme o valor de referência para absorção de água (AA ≤ 20%) essa mistura pode ser usada na produção de telhas ou quanto à densidade aparente (DA ≥ 1,7 g/cm^3) na produção de tijolos (maciços, furados e laje) ou telhas. Quanto à sua porosidade ela encontra-se bastante próxima do valor de referência (17% ≤ PA ≤ 35%).

As diferenças significativas da mistura H em relação às misturas A, B, C, D, E e F são confirmadas pelos testes estatísticos quanto à absorção de água e densidade aparente.

Sintetizando, os corpos da mistura G e H, na temperatura de 1050 ^{o}C, atendem aos valores de referência no que se referes à perda ao fogo e tensão de ruptura à flexão. Já as misturas A, E e F atendem aos valores de referência com relação aos ensaios de retração linear e tensão de ruptura à flexão.

Uma avaliação acerca das propriedades tecnológicas das misturas A, B, C, D, E, F, G, H e do lodo (I) nas diferentes temperaturas de queima foi realizada, com o intuito de melhor elucidar o comportamento apresentado por cada uma das misturas.

Observa-se na FIG. 5.19 a perda ao fogo das misturas e do lodo (I) nas temperaturas de 850, 950 e 1050 ^{o}C.

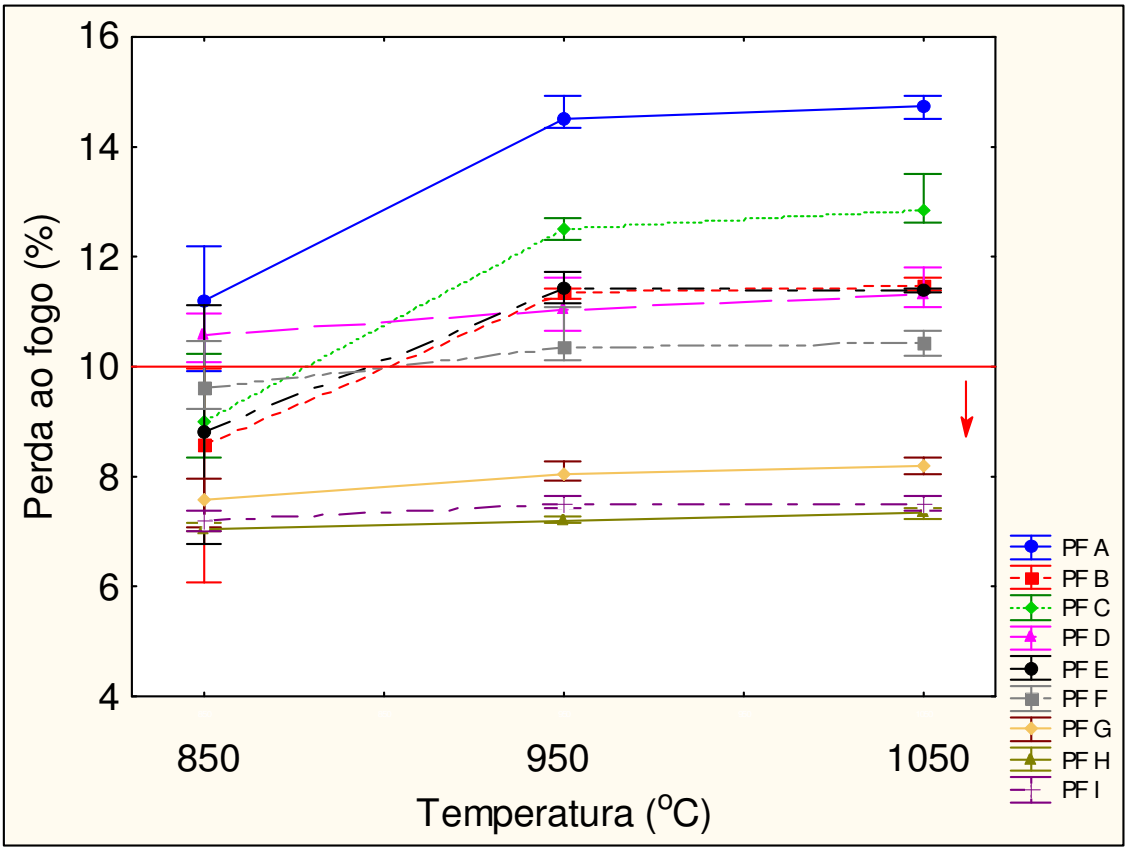


FIGURA 5.19 – Perda ao fogo das massas cerâmicas em função da temperatura de queima

Nota-se que as massas cerâmicas apresentam uma perda crescente de 850 a 950 ^{o}C, confirmando os testes estatísticos que as misturas A, B, D, E, F, G e o lodo (I) não apresentam diferença significativa nas temperaturas de 950 e 1050 ^{o}C. Os testes estatísticos confirmam ainda a diferença significativa da variável perda ao fogo das misturas C e H nas temperaturas de queima. Ela é devido, principalmente, às águas do floco, capilar e adsorvida, à água de hidroxilas dos argilominerais e de outros minerais existentes, como ($Al(OH)_3$) gibsita, ($FeO(OH)$) goethita, ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) muscovita ou de complexos (oligoméricos ou poliméricos) de alumínio[58] e ferro e seus hidróxidos (Yang *et al*. (2006), Langmuir (1997), Stumm e Morgan (1996)) presentes no lodo, decomposição de carbonatos presentes nos resíduos (*dregs*, *grits* e lama de cal) e matéria orgânica no lodo. As análises térmicas confirmam esses acontecimentos.

A retração linear e a absorção de água são mostradas na FIG. 5.20 e 5.21. Observa-se que as massas cerâmicas, de um modo geral, apresentam aumento da retração linear e diminuição da absorção de água até a temperatura de 950 ^{o}C, continuando as misturas D e H, quanto à absorção, com esse mesmo comportamento a temperatura mais alta. Isto é devido ao fenômeno de vitrificação que diminui a porosidade e conseqüente absorção de água das amostras. A vitrificação é devida à formação de fase líquida que, por ação das forças de capilaridade, preenche os poros e liga as partículas, promovendo a densificação e retração do material. O maior percentual de óxidos alcalinos da mistura D e o maior percentual da fração < 2 µm da mistura H comprovam esse comportamento.

Com o aumento da temperatura nota-se que os valores da absorção de algumas misturas (A, B, C e F), ao contrário da retração, voltam a crescer novamente, não encontrando a pesquisadora explicação para esse acontecimento.

[58] $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ e $Al(OH)_3$ (s), etc.

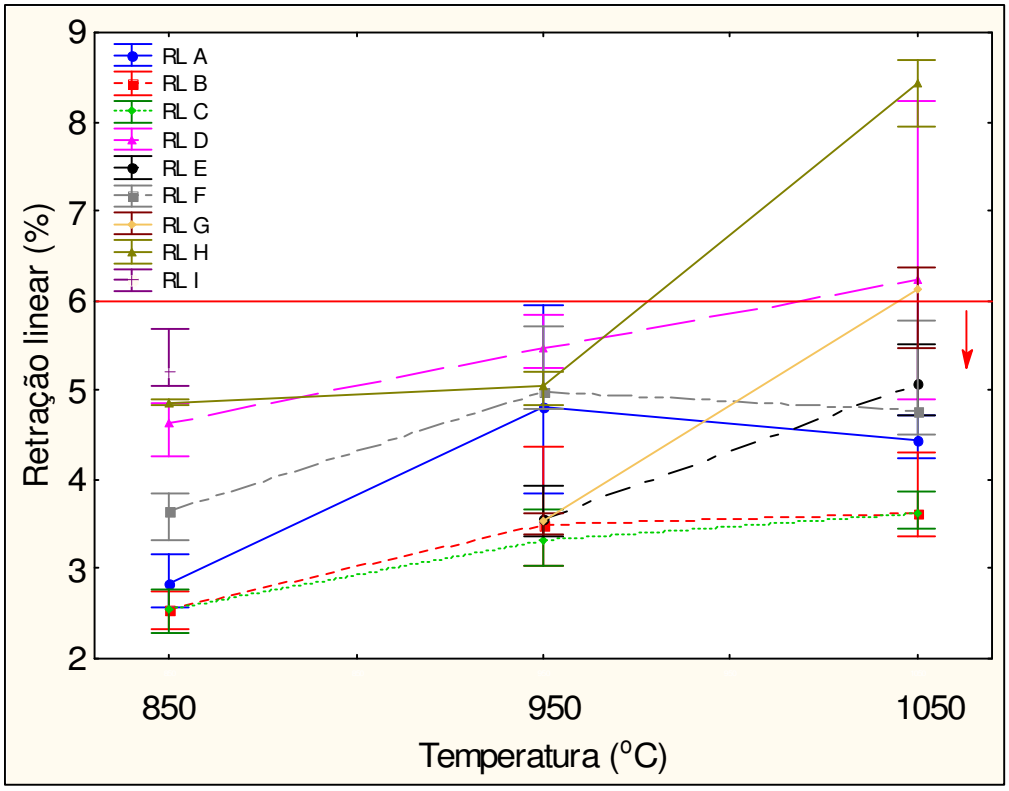


FIGURA 5.20 – Retração linear das massas cerâmicas em função da temperatura de queima

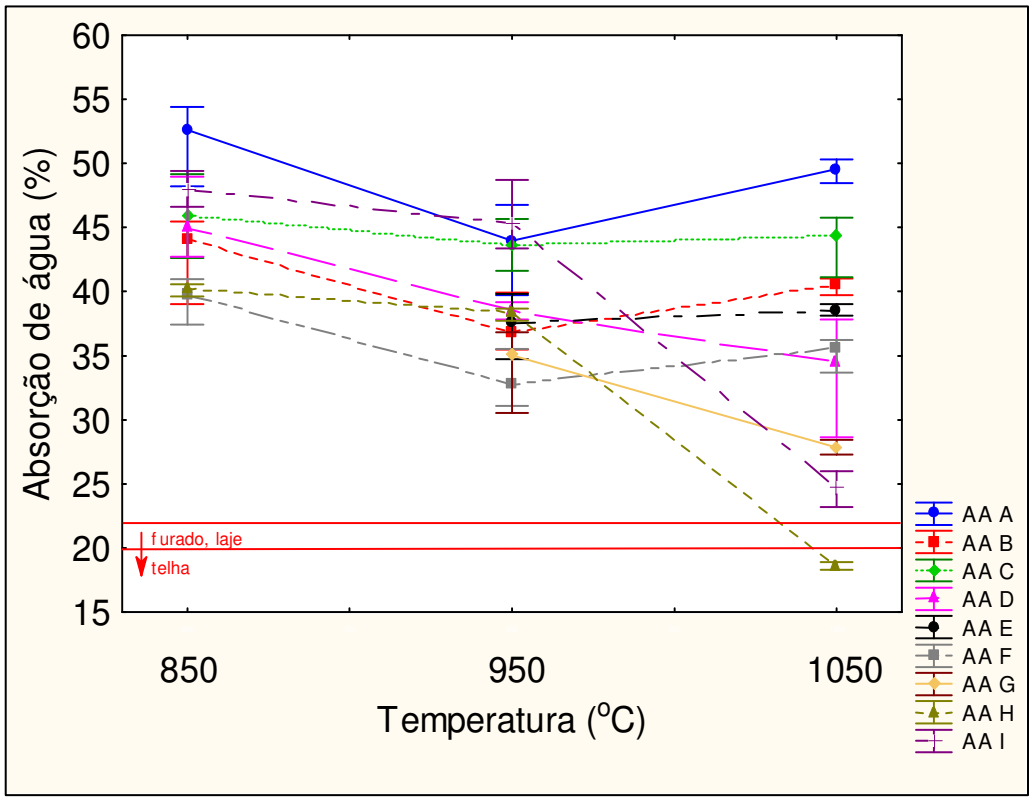


FIGURA 5.21 – Absorção de água das massas cerâmicas em função da temperatura de queima

Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas (α = 5%) de retração das misturas A, B, C, D e F na temperatura de 850 °C em relação às temperaturas de 950 e 1050 °C; o mesmo ocorrendo com a mistura G nas temperaturas de 950 e 1050 °C. Já a retração linear da mistura H na temperatura de 1050 °C é significativamente diferente daquela ocorrida às temperaturas de 850 e 950 °C.

Quanto à absorção de água os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas de absorção das misturas D e H nas 3 temperaturas em estudo. Os testes confirmam ainda as diferenças significativas do lodo (I) na temperatura de 1050 °C em relação às temperaturas de 850 e 950 °C e das misturas A e B na temperatura de 950 °C em relação às temperaturas de 850 e 1050 °C. Já a absorção de água da mistura F na temperatura de 850 °C é significativamente diferente daquela ocorrida às temperaturas de 950 e 1050 °C.

O comportamento da tensão de ruptura à flexão das misturas estudadas é mostrado na FIG. 5.22.

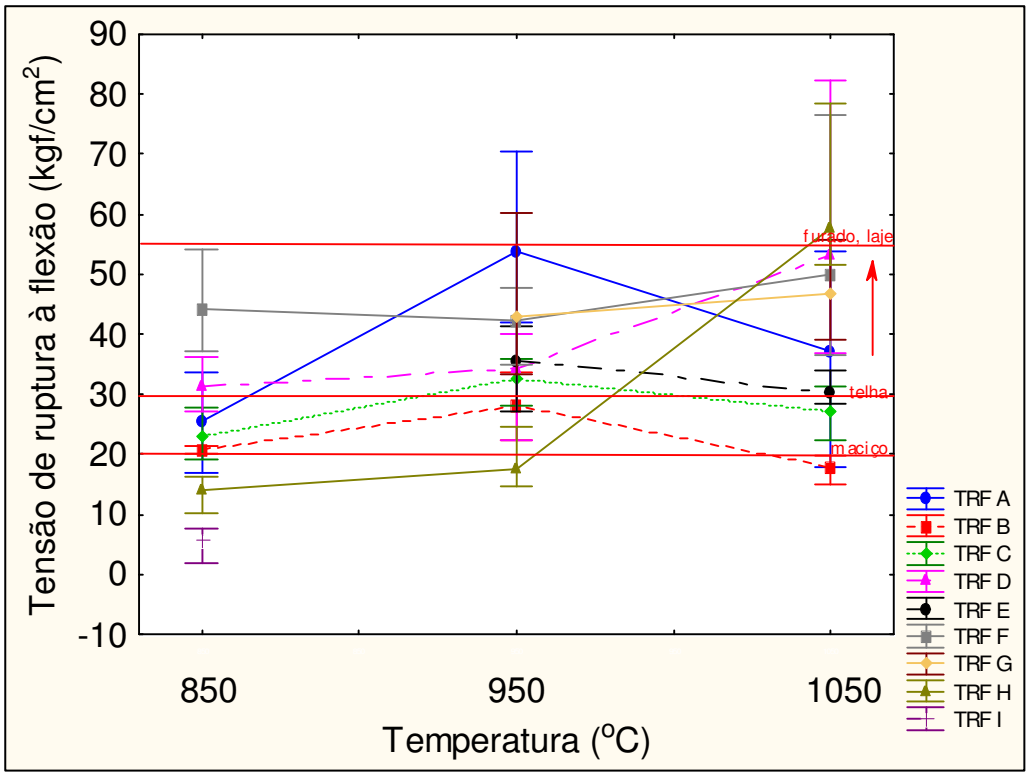


FIGURA 5.22 – Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas em função da temperatura de queima

No geral, as misturas apresentam um aumento de resistência mecânica com o aumento da temperatura. Como mostrado nos difratogramas das 8 misturas, a formação das fases anortita,

albita, anortoclásio, diopsídio, gehlenita, mulita e ortoclásio, nas temperaturas em estudo contribuiram para isso.

Nota-se que a 850 e 950 ^{o}C apenas a mistura H não atende ao valor de referência para tijolo maciço, porém, a 1050 ^{o}C sua alta resistência mecânica atende à referência para tijolos furado e laje. Esta elevada resistência mecânica pode ser explicada pela presença do quartzo, que constitui a matriz base das fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma baixa concentração de mulita, resultante da decomposição da caulinita presente no lodo (Oliveira, 1998). As misturas A, B e C, ao contrário de F e D, apresentam uma redução da tensão de ruptura à flexão a 1050 ^{o}C, porém, apenas a mistura B não atende ao valor de referência para tijolo maciço. Isto é devido à porosidade aberta deixada pela liberação dos gases que se formam nessa temperatura. A formação de fase líquida não é suficiente para promover a densificação do material, deixando abertos mais estes poros que se formam acima de 950 ^{o}C. Já as misturas D e F, com maior teor de óxidos alcalinos, têm a formação de fase líquida que, apesar de reduzida, preenche os poros e liga as partículas, aumentando a sua resistência mecânica.

Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas de resistência mecânica da mistura B nas 3 temperaturas em estudo. Confirmam ainda as diferenças significativas das misturas D e H na temperatura de 1050 ^{o}C em relação às temperaturas de 850 e 950 ^{o}C e das misturas A, C e do lodo (I) na temperatura de 850 ^{o}C em relação à temperatura de 950 ^{o}C. Já a tensão de ruptura à flexão da mistura E na temperatura de 950 ^{o}C é significativamente diferente daquela ocorrida à 1050 ^{o}C.

A porosidade e a densidade aparentes das misturas são mostradas na FIG. 5.23 e 5.24.

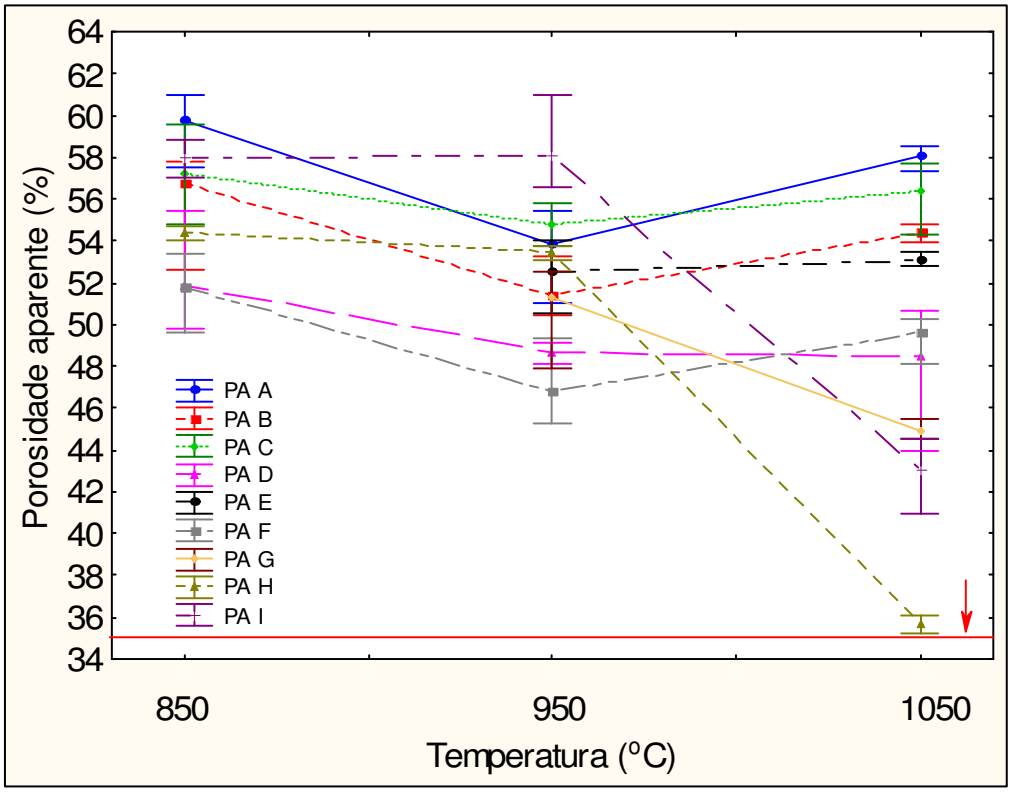


FIGURA 5.23 – Porosidade aparente das massas cerâmicas em função da temperatura de queima

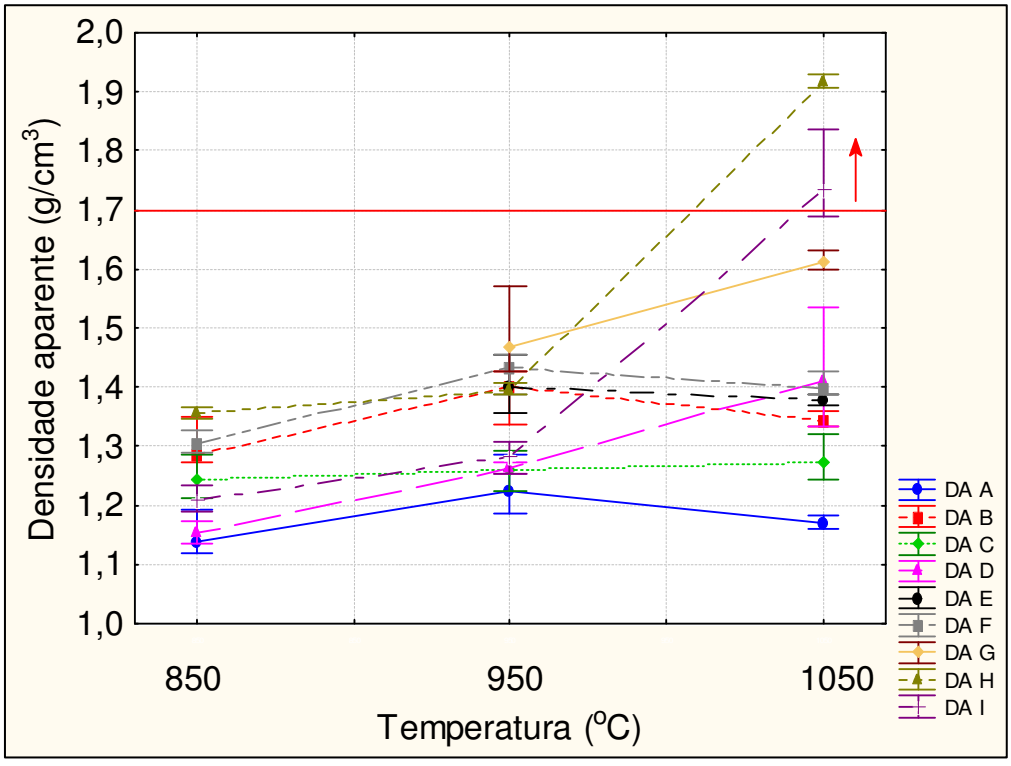


FIGURA 5.24 – Densidade aparente das massas cerâmicas em função da temperatura de queima

Como pode ser notado, as massas cerâmicas apresentam uma diminuição da porosidade e aumento da densidade aparente até a temperatura de 950 ^{o}C, continuando as misturas D e H e o lodo (I) com esse mesmo comportamento a temperatura mais alta. Com o aumento da temperatura a porosidade, ao contrário da densidade aparente, das misturas A, B, C e F volta a crescer novamente. Isto pode ser explicado pela pequena quantidade de fase líquida formada que não é suficiente para preencher não só aqueles poros já existentes, como aqueles deixados pela saída dos gases decorrentes das reações químicas. Já as misturas D e H e o lodo (I), mais notadamente a mistura H e o lodo (I) apresentam uma redução brusca da porosidade a 1050 ^{o}C, porém, mesmo assim, o valor de referência não é atendido por nenhum deles quanto à porosidade, alcançando a mistura H e o lodo (I) o valor de referência para a densidade aparente. A explicação para este acontecimento está na formação de fase vítrea, proporcionada pelos óxidos alcalinos na mistura D e dissolução das partículas finas de quartzo ($d < 20\ \mu m$) na fase vítrea (confirmada pelo seu desaparecimento no DRX a 1050 ^{o}C) no lodo (I).

Os testes estatísticos confirmam as diferenças significativas de porosidade aparente das misturas H nas 3 temperaturas em estudo. Os testes confirmam ainda as diferenças significativas do lodo (I) na temperatura de 1050 ^{o}C em relação às temperaturas de 850 e 950 ^{o}C, da mistura F na temperatura de 950 ^{o}C em relação às temperaturas de 850 e 1050 ^{o}C e da mistura D na temperatura de 850 ^{o}C em relação às temperaturas de 950 e 1050 ^{o}C. Já a porosidade aparente das misturas A, B e C na temperatura de 850 ^{o}C é significativamente diferente daquela ocorrida 950 ^{o}C.

As diferenças significativas de densidade aparente das misturas D, H e do lodo (I) nas 3 temperaturas em estudo são confirmadas pelos testes estatísticos. Havendo ainda diferenças significativas da mistura F na temperatura de 850 ^{o}C em relação às temperaturas de 950 e 1050 ^{o}C e da mistura A na temperatura de 950 ^{o}C em relação às temperaturas de 850 e 1050 ^{o}C. Já a densidade aparente da mistura B na temperatura de 850 ^{o}C é significativamente diferente daquela ocorrida à 950 ^{o}C e a da mistura C na temperatura de 850 ^{o}C em relação à 1050 ^{o}C.

Os resultados mostram que a quantidade de óxidos fundentes nas misturas não foi suficiente para preencher os espaços vazios, deixados pela conformação da massa e perda de água no

processo de secagem, eliminando apenas uma pequena parcela da porosidade destes corpos no processo de sinterização.

A alta porosidade apresentada pelos corpos é decorrente de problemas técnicos na compactação da mistura, resultante do reduzido tamanho da câmara de vácuo da extrusora e elevada plasticidade das misturas.

As trincas apresentadas pelos corpos de prova feitos com o lodo (I) a 950 e 1050 ^{o}C, FIG. 5.25 e 5.26, e com a mistura H (85 % de lodo + 10 % de pó de granito) em todas as temperaturas resultam do maior percentual de fração argila (d < 2 µm) presente nessas duas massas. As trincas apresentadas pelos corpos feitos apenas com o lodo a 1050 ^{o}C deixam à mostra o interior desses corpos; possivelmente a ausência da fração areia (d > 0,075 mm) é a responsável por isso.

FIGURA 5.25 – Corpos de prova do lodo (I) sinterizados a 950 ^{o}C

FIGURA 5.26 – Corpos de prova do lodo (I) sinterizados a 1050 °C

6 CONCLUSÃO

O objetivo geral desta pesquisa foi estudar, em laboratório, a possibilidade de utilização de lodo de Estação de Tratamento de Água como principal constituinte da massa de cerâmica vermelha, não se cogitando a operação de uma cerâmica exclusivamente com esse lodo, dado ao pequenno volume gerado em muitas ETAs (comporado ao montante de argila necessária à produção de uma cerâmica), principalmente no interior do Estado. Inicialmente foi realizado um levantamento de dados para estimativa da produção de lodo na ETA. O lodo produzido nos decantadores foi coletado e caracterizado. Ao mesmo tempo, resíduos decorrentes da recuperação de químicos da indústria de celulose (*dregs*, *grits* e lama de cal) foram coletados e caracterizados, assim como o pó de granito decorrente de uma planta de britagem. Após formulação das misturas e conformação dos corpos de prova, foram realizados ensaios físico-mecânicos para avaliação das propriedades tecnológicos dos corpos sinterizados.

Os resultados da pesquisa permitem concluir que:

- A produção de lodo seco na ETA CENIBRA no ano de 2006 e 5 primeiros meses de 2007, utilizando-se da equação proposta pela AWWARF *apud* Cordeiro (2001), é de aproximadamente 11 t/dia.

- O lodo da ETA CENIBRA pode ser usado como substituto da argila na formulação de massas argilosas, porém, sua elevada plasticidade requer o emprego de outros materiais ditos desplastificantes.

- O uso de materiais ricos em óxidos alcalinos e alcalinos terrosos faz-se necessário nas misturas com o lodo, tendo em vista o seu baixo teor de óxidos fundentes.

- A granulometria muito fina e o alto teor de ferro fazem prever o emprego do lodo como pigmento, conferindo cor a argamassas, pastas e revestimentos.

- Em função da área superficial específica apresentada pelo lodo, o seu emprego como potencial adsorvente na remoção de vários poluentes e metais em águas contaminadas deve ser considerada.

- A variação na distribuição granulométrica do lodo entre períodos de chuva e estiagem é pequena, sendo reduzida a sua influência sobre as propriedades dos corpos cerâmicos.

- O uso do *dregs*, *grits* e da lama de cal tornou possível a formação de fases cristalinas responsáveis pela maior resistência mecânica à flexão do material cerâmico (valores de referência, Anexo 5).

- Os ensaios dos corpos de prova secos a 110 ^{o}C mostram que eles atendem aos valores de referência, destacando-se a mistura **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito) com a menor retração linear de secagem (RL $\leq$ 6%) e as misturas **D** (70% de lodo + 30% de *dregs*), **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito) e **H** (85% de lodo + 15% de pó de granito) com as maiores tensões de ruptura à flexão (TRF $\geq$15 kgf/cm^2 "tijolo maciço" e TRF $\geq$ 25 kgf/cm^2 "furado").

- Os corpos das misturas **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito), **C** (50% de lodo + 30% de lama + 12% de pó + 8% de *dregs*) e **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito), sinterizados a 850 ^{o}C, atendem aos valores de referência no que se refere à perda ao fogo, retração linear e tensão de ruptura à flexão.

- Os corpos da mistura **G** (75% lodo+10% *grits*+15% pó), sinterizados a 950 ^{o}C, atendem aos valores de referência no que se referes à perda ao fogo, e após o banho em água, à retração linear e tensão de ruptura à flexão. Já as misturas **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito), **C** (50% de lodo + 30% de lama + 12% de pó + 8% de *dregs*), **D** (70% de lodo + 30% de *dregs*) e **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito) atendem aos valores de referência com relação aos ensaios de retração linear e tensão de ruptura à flexão; assim como a mistura **E** após o banho em água.

- Os corpos da mistura **G** (75% lodo+10% *grits*+15% pó) e **H** (85% de lodo + 15% de pó de granito), na temperatura de 1050 ^{o}C, atendem aos valores de referência no que se refere à perda ao fogo e tensão de ruptura à flexão. Já as misturas **A** (55% lodo+30% lama+15% *dregs*), **E** (50% lodo+20% lama+20% pó+10% *grits*) e **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito) atendem aos valores de referência com relação aos ensaios de retração linear e tensão de ruptura à flexão.

- Nas condições do experimento, nenhuma das misturas pode ser usada na produção de tijolos, porém, apesar dos resultados não atenderem a todos os parâmetros tecnológicos avaliados, as misturas **B** (50% de lodo + 30% de lama + 20% de pó de granito), **C** (50% de lodo + 30% de lama + 12% de pó + 8% de *dregs*), **D** (70% de lodo + 30% de *dregs*) e **F** (65% de lodo + 20% de *dregs* + 15% de pó de granito) nas temperaturas de 850 e 950 ^{o}C devem ser testadas na indústria cerâmica, em escala piloto, na produção de revestimento de uso interno, tipo ladrilho hidráulico, ou material acústico. Isso se deve ao atendimento dos valores de referência quanto à perda ao fogo, retração de queima e tensão de ruptura à flexão e à formação das fases (albita, gehlenita, anortita) que conferem maior resistência mecânica ao material cerâmico.

7 RECOMENDACÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais recomendações resultantes desta pesquisa foram divididas em duas categorias: técnica e legal/institucional. A primeira refere-se ao uso do lodo como principal constituinte das massas cerâmicas e a segunda, a otimização da gestão dos recursos hídricos no Estado de Minas Gerais.

Recomendações técnicas

1- Avaliar a possibilidade de utilização do lodo de Estação de Tratamento de Água como principal constituinte da massa de cerâmica vermelha na produção de revestimentos internos, tipo ladrilho hidráulico.

2- Avaliar a possibilidade de utilização do lodo de Estação de Tratamento de Água como principal constituinte das massas destinadas à fabricação de material acústico, para construção de paredes (blocos de vedação) ou empregado como revestimento.

Recomendações legais/institucionais

1- Sugerir ao Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) a convocação à regularização ambiental dos empreendimentos de tratamento de água para abastecimento, visando ao cumprimento da Deliberação Normativa 74[59] (COPAM, 2004), anexo único, listagem E (E-03-04-2[60]).

2- Sugerir ao COPAM a revisão do potencial poluidor/degradador geral dos empreendimentos de tratamento de água para abastecimento na Deliberação Normativa 74 (COPAM, 2004), definido como Pequeno[61], que se mostrou incompatível com os resultados das pesquisas de Cordeiro (1993), Barbosa (2003), Scalise (2003) e outros.

---

59 Estabelece critérios para classificação, segundo o porte e potencial poluidor, de empreendimentos e atividades modificadoras do meio ambiente passíveis de autorização ambiental de funcionamento ou de licenciamento ambiental no nível estadual, determina normas para indenização dos custos de análise de pedidos de autorização ambiental e de licenciamento ambiental, e dá outras providências.

60 E-03-04-2 Tratamento de água para abastecimento.
Pot. Poluidor/Degradador: Ar: P Água: M Solo: P Geral: P
Porte:
20 < Vazão de água tratada < 100 litros/s : Pequeno
100 ≤ Vazão de água tratada ≤ 500 litros/s :Médio
Vazão de água tratada > 500 litros/s : Grande

[61] O potencial poluidor/degradador da atividade é considerado pequeno (P), médio (M) ou grande (G), em função das características intrínsecas da atividade, conforme as listagens A, B, C, D, E, F e G. O potencial poluidor é considerado sobre as variáveis ambientais: ar, água e solo. Para efeito de simplificação inclui-se no potencial poluidor sobre o ar os efeitos de poluição sonora, e sobre o solo os efeitos nos meios biótico e sócio- econômico.

3- Propor ao COPAM minuta de Deliberação Normativa, a exemplo da legislação norte-americana (Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) Subtitle C – Managing Hazardous Waste), regulamentando que os resíduos sólidos utilizados em um processo produtivo como matéria-prima, como substituto de produto comercial ou retornados diretamente ao processo, sem antes serem recuperados, não são classificados como resíduos.

4- Adequar os termos de referência para elaboração de estudos ambientais (RCA, PCA e EIA/RIMA), vedando a construção de ETAs sem os sistemas de tratamento e disposição do lodo, a exemplo das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), bem como promover a conscientização dos gerentes de ETAs sobre a necessidade de tratamento e disposição adequada do lodo, de forma a assegurar a sustentabilidade dos sistemas de tratamento de água.

5- Promover uma maior integração entre as agências ambientais, de águas e as companhias de saneamento básico no enfrentamento das questões relacionadas ao controle e preservação da qualidade dos mananciais, via Resoluções conjuntas ou outro instrumento legal/normativo apropriado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. *Informações técnicas.* Processo de fabricação. Fluxogramas. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/fg01.asp#>. Acesso em: 15/06/2006.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6459 – Solo* - Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984a. 6 p.

_____. *NBR 7180 – Solo* - Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984b. 3 p.

_____. *NBR 7181 – Solo* - Análise granulométrica. Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984c. 13 p.

_____. *NBR 7171 – Bloco cerâmico para alvenaria*. Rio de Janeiro: ABNT, 1992a, 8 p.

_____. *NBR 8042 – Bloco cerâmico para alvenaria* – Formas e dimensões. Rio de Janeiro: ABNT, 1992b, 3 p.

_____. *NBR 7225 – Materiais de pedra e agregados naturais*. Rio de Janeiro: ABNT, 1993, 4 p.

_____. *NBR 6502 – Rochas e solos*. Rio de Janeiro: ABNT, 1995, 18 p.

_____. *NBR 6220 – Materiais refratários densos conformados* - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida Rio de Janeiro: ABNT, 1997, 2 p.

_____. NBR 10004 – *Resíduos Sólidos – classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a, 71 p.

_____. *NBR 10005 – Lixiviação de resíduos*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b, 16 p.

_____. *NBR 10006 – Solubilização de resíduos*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c, 3 p.

_____. *NBR 15270-1 – Componentes cerâmicos*. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2005a, 11 p.

_____. *NBR 15270-2 – Componentes cerâmicos*. Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2005b, 11 p.

ADLER, Emmanuel. Drinking water sludges: overview in France in 2002. In: MANAGEMENT OF WASTES FROM DRINKING WATER TREATMENT, 2002, London. *Procedings…* London: Chartered Institution of Water and Environmental Management, 2002. p. 9-20.

ALÉSIO, P.; TEIXEIRA, S. R. Efeito da data de coleta de lodo de ETA nas propriedades físicas de corpos de prova cerâmicos com lodo incorporado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49., 2005, São Pedro. [*Anais eletrônico...*]. São Paulo: ABC, 2005.1 CD-ROM.

ALMEIDA, M.I.A. *et al*. Ceramic building materials: an alternative in disposal of sewage sludge. *Key Engineering Materials*. v.132-136, n. 3, p. 2280-2283.1997.

ALMEIDA, Marys Lene Braga. *Alternativas de usos e aplicações dos resíduos sólidos das industrias independentes de produção de ferro-gusa do Estado de Minas Gerais*. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2001.

AMORIN, Luciana Viana *et al*. Reciclagem de rejeitos da construção civil para uso em argamassas de baixo custo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 3, n. 2, p. 222-228, 1999.

ANDRADE. Patrícia de Souza. *Avaliação do impacto ambiental da utilização de resíduos de estações de tratamento de água em industrias de cerâmica vermelha*: estudo de caso. 2005. 240 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005

ANICER - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA. *Dados do setor*. Disponível em: <www.anicer.com.br/dados.htm>. Acesso em: 20 ago.2007.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater***,** 20. ed. New York: United Book 1998. 2v.

AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Water quality and treatmet. In: _____. *A handbook of community water supplies*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1999, cap 16, p. 16.1-16.51.

_____; KIWA – KEURINGS INSTITUUT VOOR WATERLEIDINGARTIKELEN. *Slib, Schlamm, Sludge*. Cooperative research report. Denver: AWWARF, 1990. 308 p.

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, p. 129-164, 2007.

BARBOSA, Rosana Maria. *Avaliação do impacto de efluentes (lodos) de estações de tratamento de água à biota aquática através de testes de toxicidade*. 2000. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

BASEGIO, Tânia *et al*. Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 22, n. 13, p. 2251-2259, 2002.

BRASIL. Lei n. 9433 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 República Federativa do Brasil,* Brasília, 9 jan. 1997. Seção 1, p. 470, v. 135, n. 6. 17 p.

_____. Lei n. 9605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil,* Brasília, 13 fev. 1998. 21 p.

_____. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Ministério da Saúde. Brasília: 26 mar. 2004. 28 p.

CARTY, William M.; SENAPATI. Udayan. Porcelain – raw materials, porcessing, phase evolution, and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, n. 1, p. 3-20, 1998.

CENIBRA – CELULOSE NIPO-BRASILEIRA S/A. *Relatórios técnicos da ETA CENIBRA no ano de 2006 e 2007*. Belo Oriente. 2006.

CERH-MG – CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Deliberação Normativa n. 6, de 4 de outubro de 2002. Estabelece as Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais. *Minas Gerais*, Belo Horizonte, 5 out. 2002.

_____. Deliberação Normativa n. 15 de 22 de setembro de 2004. Altera a Deliberação Nomativa n. 6, de 4 de outubro de 2002. *Minas Gerais*, Belo Horizonte, 18 nov. 2004.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 2 ed. São Paulo: CETESB, 1976. v.2, 951 p.

CHAO, Iara Regina Soares. *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, 2006.

CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2389-2397. 2004.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 18 mar. 2005. 23 p.

_____ . Resolução n. 375 de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Ministério do Meio Ambiente. Brasília: 30 ago. 2006. 32 p.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa n.01 de 5 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Minas Gerais*, Belo Horizonte, 13 maio 2008. 30 p.

CORDEIRO, João Sérgio. *Disposição, tratabilidade e reuso de lodos de estações de tratamento de água*. 1981. 155 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1981.

_____. *O problema dos lodos gerados nos decantadores em estações de tratamento de água*. 1993. 342 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

_____. Processamento de lodos de estações de tratamento de água (ETAs). In: Marco Antônio Penalva Realli (coord). *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água*. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 1-19.

_____. Importância do tratamento e disposição adequada dos lodos de ETAs. In: Cleverson Vitório Andreoli (coord). *Resíduos sólidos do saneamento*: processamento, reciclagem e disposição final. 1 ed. Rio de Janeiro: Rima, 2001. p. 121-142.

CORNWELL, D. A.; MUTTER, R. N.; VANDERMEYDEN, C. Commercial application and marketing of water plant residuals. Denver: AWWA, 2000.

CUCHIERATO, Gláucia. Caracterização tecnológica de resíduos da mineração de agregados da região metropolitana de São Paulo (RMSP), visando seu aproveitamento econômico. 2000. 201 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

D'AGOSTINO, Liz Zanchetta; SOARES, Lindolfo. O uso de finos de pedreira de rocha granítico-gnáissica em substituição às areias naturais na elaboração de argamassa. *Revista Geociências*, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 65-73, 2003.

DEGRÈMONT (Ed.). *Water treatment handbook*. 6. ed. Paris: 1991. v. 1, 592 p.

DEMATTOS, M *et al*. Redução do volume de lodo gerado em estações de tratamento de água: a proposta de recuperação do coagulante pelo processo de acidificação no Sistema Rio Manso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. [*Anais eletrônico...*]. Rio de Janeiro: ABES, 2001. 1 CD-ROM..

DI BERNARDO, L.; CARVALHO, Eraldo Henriques; SCALIZE, Paulo Sérgio. Disposição de resíduos líquidos de ETAs em ETEs. In: Marco Antônio Penalva Realli (coord). *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água*. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 169-202.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: RIMA, 2005. v. 1, 792 p.

FERNANDES, Adilson Nunes. *Balanço de massa e produção de lodo da Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista – SABESP*. 2002. 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

FONTANA, Antônio Osmar. *Sistema de leito de drenagem e sedimentador como solução para redução de volume de lodo de decantadores e reuso de água de lavagem de filtros*: Estudo de caso – ETA Cardoso. 2004. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GAIDZINSKI, Roberta. Fatores envolvidos no sazonamento e suas implicações nas propriedades de argilas para a indústria cerâmica. 2006. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GALARNEAU, E; GEHR, R. Phosphorus removal from wastewaters: experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Research*, v. 31, n. 2, p. 328-338, Feb. 1997.

GOMES, C. F. *Argilas o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Cal Gulbenkian, 1988. 457 p.

GRIM, Ralph E. *Applied clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1962. 422 p.

_____. *Clay mineralogy*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1968. 596 p.

GUIMARÃES, Nelson Cunha. *Recuperação de coagulante a partir da acidificação de resíduos gerados na Estação de Tratamento de Água do Rio Manso*. 2005. 124 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2005.

HINZ, Wilhelm. *Die silikatsysteme und die technischen silicate*. Berlin, Verlag, 1979. 427 p.

HOPPEN, Cinthya *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.

HUANG, C *et al*. Reuse of water treatment plant sludge and dam sediment in brick-making. *Water Science and Technology*, v. 44, n. 10, p. 273-77, 2001.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa Nacional de Saneamento 2000*. Rio de Janeiro: IBGE, 2002. 431p.

_____. Contagem da população 2007. Rio de Janeiro: IBGE, 2007 Disponível em: <www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/contagem_final/tabela1_1_17.pdf - 2007-12-21>. Acesso em: 15 jan. 2009.

IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do Rio Doce em 2005. Relatório anual. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2006. 138 p.

_____. Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do Rio Doce em 2006. Relatório anual. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2007. 160 p.

_____. Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do Rio Doce em 2007. Relatório anual. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2008. 171p.

ISAAC, Ricardo de Lima.; MORITA, Dione Mari. *Projeto Beta* – Uso do Lodo de Estação de Tratamento de Água na Construção Civil: Relatório Final. Campinas, 2004. 204 p.

JARDIM, F. A. *et al*. Cyanobacteria blooms in waters of river intake áreas in Minas Gerais – Brazil, during the dry season of 2007 – Contingency Plants. In: SIMPOSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 9., 2008, Florença (Itália). [*Anais eletrônico...*]. Roma: ANDIS, 2008. 1 CD-ROM.

JORDÃO, M. A. P.; ZANDONADI, A. R. *Curso de matérias-primas*: parte I. Blumenau: ABC, 1994, 45 p.

_____. Informação Técnica. In: ABC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Anuário Brasileiro de Cerâmica. São Paulo, 2002, p. 26-64.

LANGMUIR, Donald. Iron and Sulfur Geochemistry. In: _____. *Aqueous environmental geochemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 1997. cap. 12, p. 431-485.

LENZI, E.; NOGAMI, E. M.; GALLI, D. Estudo do lodo da ETA de Maringá (PR) e seu possível destino. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. [*Anais eletrônico...*]. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 1 CD-ROM.

LIMA, R. C. A. *et al*. Efeito de altas temperaturas no concreto. In: II SEMINÁRIO DE PATOLOGIAS DAS EDIFICAÇÕES. 2., 2004, Porto Alegre. *Trabalhos técnicos...* Disponível em:< www.ppgec.ufrgs.br/leme/seminario/LEME_30anos_Rogerio.pdf>.

MAKRIS, Konstantinos C.; HARRIS, Willie G.; O'CONNOR, George A.; OBREZA, Thomas A.; ELLIOTT, Herschel A.. Physicochemical properties related to long-term phosphorus retention by drinking-water treatment residuals. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 11, p. 4280-4289, 2005.

MELCHIADES, F. G. *et al*. Controle dimensional e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte I: dimensões. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v. 6, n. 5, p. 27-33, set./out. 2001.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ S. A. *Rochas, minerais e minérios*. Disponível em:<http://www.pr.gov.br/mineropar/htm/rocha/argila.html>. Acesso em: 8 fev. de 2006.

MONTEIRO, S. N. *et al*. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Construction and Building Materials.* v. 22, p. 1281-1287, 2008.

MONTGOMERY, J. M. *Water treatment principles and design*. New York: John Wiley, 1985. 696 p.

MORITA, D. M. *et al*. Incorporação de Lodos de Estações de Tratamento de Água em Blocos Cerâmicos. In: SIMPÓSIO LUSOBRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – SILUBESA, 10., 2002, Braga. *Anais eletrônico...* Braga: APESB, APRH, ABES, 2002, p 1-15.

MOTHÉ, C. G. *et al*. Utilização do lodo residual do tratamento de água para a indústria da cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004, Curitiba. *Anais* ... São Paulo: ABC, 2004.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 28-39, mar./abr. 2001.

_____. *et al*. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, jan./fev. 2001.

NOVAES, Rafael Menni. Viabilidade técnica da incorporação de lodos das estações de tratamento de água do município de Campinas em blocos cerâmicos. 2005. 213 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2006

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*. São Paulo, v. 50, n. 316, p. 324-330, 2004.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J.N.F. Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente de setor siderúrgico em cerâmica vermelha. *Cerâmica*. São Paulo, v. 50, n. 314, p. 75-80, 2004.

OLIVEIRA, J. M. F.; OLHERO, S. M. Al rich sludge treatment towards recycling. *Journal of the European Ceramic Society*. v.22, n. 13, p. 2224-2249, 2002.

OLIVEIRA. A. P. N. Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 33-41, maio/jun. 1998.

PAIULSRUD, B.; STORHAUG, R.; HEM, L.J. Management of wastes from drinking water treatment in Norway. In: MANAGEMENT OF WASTES FROM DRINKING WATER TREATMENT, 2002, London. *Procedings...* London: Chartered Institution of Water and Environmental Management, 2002.

PAIXÃO, Luiz Carlos Cardoso. *Aproveitamento do lodo de estação de tratamento de água em cerâmica vermelha*. 2005. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT (UFOP, CETEC, UEMG). Ouro Preto. 2005.

PAIXÃO, L. C. C. *et al*. Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa. *Cerâmica*. São Paulo, v. 54, p. 63-76, 2008.

PAN, J. R.; HUANG, C.; LIN, S. Reuse of fresh water sludge in cement making. *Water Science and Technology*. v. 50, n. 9, p. 183-188, 2004.

PELS-LEUSDEN, C. O. Verbesserung der Eigenschaften von Ziegeltonen durch die Aufbereitung. *Ziegelindustrie*, n. 6, p. 223-233, 1976.

PISSATO, Edílson; SOARES, Lindolfo. Utilização de finos de pedreira em misturas de solo-cimento: correção granulométrica de um solo argiloso. *Revista Exacta*, São Paulo, v. 4, n.1, p. 143-148, jan./jun. 2006.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massas cerâmicas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v. 2, n. 1/2, p. 31-35, jan./abr. 1997.

RAUPP-PEREIRA, F.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; LABRINCHA, J. A. Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. *Ceramic International*. v.32, p. 173-179, 2006.

REALI, Marco Antônio Penalva. Principais características quantitativas e qualitativas do lodo de ETAs. In: _____ (coord). *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água*. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1999, p. 21-39.

REED, J. S. *Principles of ceramic processing*. 2. ed. New York: John Wiley, 1995. 658 p.

RICHTER, Carlos A. *Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. 102 p.

_____.; AZEVEDO NETTO, José M. de. *Tratamento de Água*.Tecnologia atualizada. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 332 p.

SANTOS, I. S. S.; SILVA, N. I. W. *Manual de cerâmica vermelha*. Porto Alegre: SEBRAE/RS, 1995. 56 p.

SANTOS, Pérsio de Souza. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v.1.

SCHALCH, V.; CAMPOS, R. Digestão anaeróbia e a recuperação de materiais presentes nos resíduos sólidos urbanos. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., 1992. Rio de Janeiro. *Anais*... Rio de Janeiro: ABES, 1992, v. 2, p 3-10.

SECKLER, S.; ALÉM SOBRINHO, P. Considerações sobre o tratamento de despejos líquidos gerados em estações de tratamento de água. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, n. 3 e 4, p. 128-136, 1998.

SGM – SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL. Anuário Estatístico: Setor de Transformação de Não Metálicos/ Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília, SGM, 2006. 60 p.

SILVA, J. B. *et al*. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. *Cerâmica*. São Paulo, v. 51, n. 320, p. 325-330. 2005.

SIMPSON, A.; BURGESS, P.; COLEMAN, S. J. The management of potable water treatment sludge: present situation in the UK. In: MANAGEMENT OF WASTES FROM DRINKING WATER TREATMENT, 2002, London. *Procedings*... London: Chartered Institution of Water and Environmental Management, 2002. p. 29-36.

SOARES, L. & MENDES, K. S. O aproveitamento de finos de pedreiras. *Revista Brasil Mineral*, n. 179, p. 38-45, 1999.

SOUZA, Francis Rodrigues de. *Estudo da eco-eficiência de argamassas e concretos reciclados com resíduo de estação de tratamento de água e de construções e demolições*. 2006. 91 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil). Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2006a.

SOUZA, G. P.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. Effect of varying quartz particle size and firing atmosphere on densification of Brasilian clay-based stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, 2006b.

STUM, Werner; MORGAN, James J. Metal ions in aqueous solution: aspects of coordination chemistry. In: _____. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. USA: John Wiley & Sons, 1996. cap. 6, p. 252-348.

TEIXEIRA, S. R. *et al*. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. *Cerâmica*. São Paulo, v. 52, n. 323, p. 215-220, 2006.

TEIXEIRA, S. R. *et al*. Influência da data de coleta do lodo de ETA incorporado em massas cerâmicas nas suas propriedades tecnológicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004, Curitiba. *Anais* ... São Paulo: ABC, 2004

TERRA, Luis Eulálio Morais. Finos de pedreira para confecção de concreto estrutural: práticas recomendadas. In: SEMINÁRIO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL. 3., 2000, São Paulo. Comitê técnico 206, p. 65. São Paulo, IBRACON, 2000.

TSUTIYA, M. T.; HIRATA, A. Y. Aproveitamento e disposição final de lodos de Estações de Tratamento de Água do Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. [*Anais eletrônico...*] Rio de Janeiro: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

VIEIRA, C. M. F.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction and Building Materials*. v. 22, p. 781-787. 2008.

VIEIRA, C. M. F.; SALES, H. F.; M.; MONTEIRO, S. N. Efeito da adição de argila fundente ilítica em cerâmica vermelha de argilas cauliníticas. *Cerâmica*. São Paulo, v. 50, p. 239-246. 2004.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.;MONTEIRO, S. N. Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. *Cerâmica*. São Paulo, v. 49, p. 245-250. 2003.

VILLAR, V. S. *Perfil e perspectivas da indústria da cerâmica vermelha do sul de Santa Catarina*. 1988. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 1988.

VITORINO, Marcela Domingues. *Estudo do lodo gerado na estação de tratamento de água da CENIBRA*. 2007. 97 f. Monografia (Especialização em Tecnologia de Celulose e Papel) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

WENG, Chih-Huang; LIN, Deng-Fong; CHIANG, Pen-Chi. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*. v. 7, p. 679-685, 2003.

WESTERHOFF, G.P, DAILY, M.P. Water, treatment, plant wastes disposal. In: *Processing Water treatment Plant Sludge*. Denver: AWWA, 1974. p. 119-150.

WINKLER, H. G. F. Bedeutung der Korngrössenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für Grobkeramische Erzeugnisse. Berichte der. Deutschen. Keramischen Gesellschaft v.31, p. 337-343, 1954.

WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; LANDIM, A. B.; VITORINO, M. D. A caracterização do lodo da ETA CENIBRA para emprego na cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. [*Anais eletrônico...*]. Rio de Janeiro: ABES, 2007.1 CD-ROM..

WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; LANDIM, A. B.; VITORINO, M. D; SANTOS, W. L. A substituição da argila por lodo de ETA na produção de cerâmica vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador. [*Anais eletrônico...*]. São Paulo: ABC, 2007.1 CD-ROM.

YANG, Y.; ZHAO, Y. Q.; KEARNEY, P. Influence of ageing on the structure and phosphate adsorption capacity of dewatered alum sludge. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 2, p. 276-284, Dec. 2008.

YANG, Y.; ZHAO, Y. Q.; BABATUNDE, A. O.; WANG, L.; REN, Y. X.. HAN, Y. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Separation and Purification Technology*, v. 51, n. 2, p. 193-200, Sep. 2006.

ANEXOS

ANEXO 1

INSTRUÇÕES PARA COLETA E PRESERVAÇÃO DO LODO DE ETA PARA ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICAS

Prazo para análise: 24 horas

Determinação	Preservação	Vol./análise (ml)	Referência SMEWW	LD (mg/L)
MBAS(ABS)	Refrigeração	250	5540 C	0,1
Cianeto total	2ml NaOH 10N para 1L amostra Refrigeração	1000	4500 B, C, D, E	0,01
Coliformes termotolerantes	Frasco especial Refrigeração	150	9222	< 2
Coliformes totais				< 2
Escherichia coli			9225	< 2

Prazo para análise: 7 dias

Determinação	Preservação	Vol./análise (ml)	Referência SMEWW	LD (mg/L)
Sólidos Sedimentáveis	Refrigeração,	3000	2540 F	< 0,1 mL/L
Sólidos Dissolvidos	Refrigeração		2540 C	1
Sólidos Totais	Refrigeração		2540 B	1
Sólidos Suspensão	Refrigeração		2540 D	1
Nitrogênio Total	Refrigeração	1000	4500 B	0,05

Prazo para análise:28 dias

Determinação	Preservação	Vol./análise (ml)	Referência	LD (mg/L)
Fenóis	1 ml H_2SO_4 para 1L amostra/Refrigeração	1000	5530 B,C,D	0,001
Fósforo total	1 ml H_2SO_4 ou HCl para 1L amostra/Refrigeração	100	4500 B,E	0,01
Fósforo dissolvido	Filtração em membrana. 0,45 µm e adição de 1 ml H_2SO_4 ou HCl concentrado para 1L amostra	100		0,01
Óleos e Graxas	Frasco de vidro 3 ml HCl concentrado para 1L amostra Refrigeração	1000	5520 B	1
Sulfeto	2 ml acetato de zinco 2N + NaOH até pH > 9 Refrigeração	300	4500 E	0,002
Cloretos	Refrigeração	200	4500 B	0,01
Fluoretos	Refrigeração	50	4500 C	0,1
Sulfato	Refrigeração	200	4500 E	1
Sílica	Refrigeração	100	3030 3120 B	0,1

Prazo para análise: 30 dias

Determinação	Preservação	Vol./análise (ml)	Referência SMEWW	LD (mg/L)
Mercúrio	2,5 ml HNO_3 concentrado para 1L amostra Refrigeração	500	3112 B	0,0002

Prazo para análise: 6 meses

Determinação	Preservação	Vol./análise (ml)	Referência SMEWW	LD (mg/L)
Metais dissolvidos				
Alumínio	Filtração em membrana. 0,45 µm e adição de 2,5 ml HNO3 concentrado para 1L amostra	500	3030 E	< 1
Cobre				< 0,05
Cromo				< 0,05
Ferro				< 0,05

Prazo para análise: 6 meses

Determinação	Preservação	Vol./análise (ml)	Referência SMEWW	LD (mg/L)
Metais em geral				
Alumínio	2 ml HNO_3 concentrado para 1L amostra (pH < 2) Refrigeração	1000	3030 E	< 1
Antimônio			3110	< 0,005
Arsênio			3114 B	0,01
Bário			3030 E	< 0,2
Berílio				< 0,01
Cádmio				< 0,02
Cálcio				< 0,05
Chumbo				< 0,2
Cobre				< 0,05
Cromo				< 0,05
Ferro				< 0,05
Magnésio				< 0,005
Manganês				<0,02
Níquel				< 0,05
Potássio				< 0,5
Selênio			3114 B	0,01
Sódio			3030 E	< 0,2
Tálio				< 0,1
Titânio				< 0,01
Zinco				< 0,01

ANEXO 2

Artigo a ser publicado

MÉTODO DA COMBINAÇÃO DE VARIÁVEIS APLICADO AO PROJETO DE MISTURA DE LODO DE ETA E RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE PARA A PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Eliane Wolff – wolffeliane@gmail.com
Wilfrid Keller Schwabe – keller@desa.ufmg.br
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. do Contorno, 842/806 Belo Horizonte – MG, CEP: 30110-060, Brasil. Fone: +55 (31) 3409-1017. Fax: +55 (31) 3409-1879.

Jisela Aparecida Santanna-Greco – jisela@etg.ufmg.br
Departamento de Engenharia de Transportes e Geotecnia, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. do Contorno, 842/608 Belo Horizonte – MG, CEP: 30110-060, Brasil. Fone: +55 (31) 3409-1021. Fax: +55 (31) 3409-1793.

Marcelo Greco – mgreco@civil.cefetmg.br
Departamento de Engenharia Civil, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Av. Amazonas, 7675/Prédio 12 Belo Horizonte – MG, CEP: 30510-000, Brasil. Fone: +55 (31) 3319-6824. Fax: +55 (31) 3319-5241.

Resumo

Trata da determinação das proporções dos materiais componentes de uma mistura a fim de que a mesma apresente as características granulométricas almejadas, definidas pelo diagrama de Winkler. O problema considerado restringiu-se ao caso específico em que o número de restrições granulométricas impostas é menor que o número de materiais disponíveis. Nesse caso o problema consiste na resolução de sistemas de equações lineares com número de equações menor que o número de incógnitas. Tais sistemas geralmente são compatíveis e indeterminados e para a obtenção dos intervalos de possíveis soluções foi empregado o método da combinação de variáveis. Para implementação da ferramenta numérica proposta foi utilizada a linguagem computacional *FORTRAN*.

Palavras-chave*:* cerâmica vermelha, lodo de ETA, *dregs*, *grits*, lama de cal, pó de granito, projeto de misturas, sistemas lineares.

Introdução

A geração de resíduos em atividades industriais constitui-se em um grande desafio a ser enfrentado pela sociedade moderna. O descarte inadequado de resíduos tem produzido passivos ambientais, capazes de comprometer os recursos naturais e a qualidade de vida das atuais e futuras gerações.

No Brasil, tais problemas têm gerado políticas públicas e legislações tendo como foco a sustentabilidade do meio ambiente e a preservação da saúde. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) juntamente com outros órgãos ambientais estaduais, têm o papel de estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente.

Com a Lei de Crimes Ambientais, Lei 9.605 (BRASIL, 1998), maior atenção tem sido dada aos resíduos decorrentes das estações de tratamento de águas de abastecimento (lodo de ETA), que são descarregados diretamente nos cursos de água, prática ainda comum no Brasil. A partir de então, nova postura é exigida dos gerentes desses sistemas de tratamento de águas, para a sua correta disposição no meio ambiente.

Neste trabalho, o lodo de ETA de uma indústria situada em Belo Oriente (MG) que realiza o processo de coagulação com sulfato de alumínio e tratamento convencional (composto por unidades de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e correção final de pH), combinado com três resíduos decorrentes da recuperação de reagentes químicos da indústria de celulose (*dregs*, *grits* e lama de cal) e outro decorrente da britagem de granito (pó de granito) foram usados como matéria-prima na formulação de massas visando a produção de tijolos.

Essa formulação baseou-se na distribuição granulométrica dos resíduos (fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de materiais cerâmicos) e na proporção dos óxidos de cálcio (CaO), sódio (Na_2O) e potássio (K_2O) na mistura. Inicialmente foram determinadas as proporções nas quais os rejeitos lodo de ETA, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito deveriam ser misturados, a fim de que o produto resultante apresentasse distribuição granulométrica entre determinados limites, estabelecidos pelo Diagrama de Winkler. Em seguida, procedeu-se à verificação das proporções dos óxidos de cálcio, sódio e potássio, selecionando-se dentre as misturas granulometricamente estáveis, aquelas que apresentaram proporções satisfatórias entre os referidos óxidos.

Projeto de mistura de materiais

As aplicações de materiais para as mais diversas finalidades são regidas por normas ou especificações técnicas, que estabelecem dentre outras características as faixas granulométricas a serem atendidas. No processo de fabricação de material cerâmico, as matérias-primas podem ser inicialmente classificadas de acordo com a granulometria, para em seguida ser realizada a etapa de dosagem dos componentes e na seqüência a preparação da massa.

A etapa de dosagem dos materiais componentes, ou projeto de mistura de materiais, consiste na determinação das porcentagens em que cada material deve ser empregado, a fim de que o produto final atenda a determinadas especificações, destacando-se as especificações granulométricas.

A estabilização granulométrica ou correção granulométrica é obtida por meio da mistura de materiais que isoladamente não apresentam a distribuição granulométrica necessária, mas quando misturados em proporções adequadas geram um produto resultante granulometricamente satisfatório.

Dada uma especificação granulométrica a ser seguida e considerando-se as distribuições granulométricas dos materiais disponíveis, o problema consiste em determinar as porcentagens em que cada material deve ser empregado para a composição da mistura final. Esse processo denomina-se projeto de misturas de materiais.

Estudos referentes à busca por granulometrias ideais a serem seguidas pelos mais diversos materiais há muito vêm sendo realizados. Goode e Lufsey (1962) propuseram uma nova forma gráfica para avaliação das granulometrias de agregados destinados a misturas asfálticas, incluindo considerações referentes à densidade, volume de vazios e estabilidade Marshall dos corpos de prova das misturas asfálticas compactadas. O gráfico permite ajustes nas granulometrias, de modo que as misturas apresentem maiores ou menores volumes de vazios.

Correia *et al* (2004) estudaram a influência das proporções utilizadas de três diferentes matérias-primas, denominadas argila, feldspato e quartzo, na resistência à flexão de corpos de prova cerâmicos. No caso particular de misturas cerâmicas com três componentes, um triângulo eqüilátero foi usado para representar a composição das misturas cerâmicas, sendo utilizadas equações de regressão não linear múltipla para definição das proporções entre os materiais a serem misturados.

As especificações referentes à distribuição granulométrica das partículas estabelecem percentuais mínimos e máximos para alguns diâmetros de referência. Em geral o número de diâmetros de referência especificados é maior que o número de materiais disponíveis, o que leva à busca por soluções aproximadas para sistemas incompatíveis, com mais equações que incógnitas. Existem diversos métodos disponíveis para o projeto de mistura de materiais nesses casos, incluindo métodos gráficos, método de tentativa e erro, métodos matemáticos e suas variações, como o método algébrico e métodos estatísticos.

Os métodos gráficos e o método de tentativa e erro não fornecem respostas exatas e, além disso, requerem vasta experiência para aplicação. Métodos algébricos, embora não exijam experiência, implicam em extensos cálculos iterativos e também dificilmente fornecem respostas exatas, ou seja, dificilmente fornecem misturas com distribuição granulométrica próxima ao centro do intervalo especificado (Lee, 1973; Popovics, 1973).

Os métodos estatísticos baseiam-se na minimização do erro para a busca aproximada da solução e são apropriados sempre que o número de restrições granulométricas a serem atendidas for superior ao número de materiais disponíveis para comporem a mistura (Santanna-Greco e Greco, 2007). Nesse caso, os sistemas de equações gerados possuem mais equações que incógnitas e são geralmente incompatíveis. Para a solução aproximada de sistemas desse tipo faz-se necessária a aplicação de algum método algébrico ou numérico. Uma alternativa é a utilização do método dos mínimos quadrados, muito utilizado para ajustar curvas a partir de pontos dados, de maneira a minimizar o erro. O erro encontrado pode ser dividido proporcionalmente entre as incógnitas do problema, de modo a atender a equação de restrição, que estabelece que a soma das porcentagens utilizadas de cada material componente da mistura deve ser igual a cem.

No caso do problema aqui exposto, entretanto, o número de materiais disponíveis é maior que o número de restrições estabelecidas. Nesse caso geralmente recai-se na solução de um sistema compatível e indeterminado, que permite infinitas soluções. O problema consiste então em se determinar quais são as soluções possíveis, que atendam as condições estabelecidas para a mistura final. Com esse fim pode ser aplicado um método probabilístico de combinação de variáveis.

Descrição do método da combinação de variáveis proposto

Considere-se a disponibilidade de *n* materiais para a composição de uma mistura caracterizada por restrições estabelecidas para um certo número *p* de diâmetros médios. Sejam $x_1, x_2, x_j, \ldots, x_n$ as proporções nas quais os materiais disponíveis serão empregados e a_{ij} a porcentagem de partículas do material j com diâmetro médio inferior ao diâmetro i. Definindo-se $b_1, b_2, b_i, \ldots, b_p$ como as porcentagens que a mistura resultante deve apresentar de partículas com diâmetros inferiores aos diâmetros de controle $\phi_1, \phi_2, \phi_i, \ldots, \phi_p$, porcentagens essas correspondentes aos valores centrais dos intervalos granulométricos especificados, obtém-se um sistema de p equações e n incógnitas, conforme Eq. (1).

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \ldots a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \ldots a_{2n}x_n &= b_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad\quad \vdots \quad \vdots & \\ a_{p1}x_1 + a_{p2}x_2 + \ldots a_{pn}x_n &= b_p \end{aligned} \tag{1}$$

Deve-se atender ainda a uma equação adicional, Eq. (2), denominada equação de restrição, que estabelece que a mistura será composta por n materiais, empregados nas proporções $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

$$x_1 + x_2 + \ldots x_n = 1 \quad \text{sendo} \quad x_i \geq 0 \quad \text{para} \quad i = 1, n \tag{2}$$

Os problemas analisados neste artigo geram sistemas com número de equações menor que o número de incógnitas. Isso porque o número de diâmetros de referência utilizados somado à equação de restrição ($m = p + 1$) é menor que o número *n* de materiais disponíveis para a composição da mistura ($m < n$). Este tipo de sistema linear, apresentado na Eq. (3), geralmente é compatível e indeterminado, com infinitas soluções. Entretanto cabe ressaltar que existe a possibilidade de ocorrência de sistemas lineares com menos equações do que incógnitas que sejam incompatíveis, ou seja, sem solução real.

$$[A]_{m \times n}\, x_n = \{b\}_m \tag{3}$$

Com o objetivo de encontrar as possíveis soluções para sistemas lineares compatíveis e indeterminados aplicou-se o Método da Combinação de Variáveis (MCV), que consite em combinar as n incógnitas do problema de acordo com o número m de equações do referido sistema linear. Ou seja, são gerados C_n^m subsistemas quadrados de equações lineares $m \times m$, que são resolvidos e cujas soluções servirão de base para as misturas de materiais, dentro das especificações granulométricas estabelecidas.

Os possíveis subsistemas singulares são descartados no algoritmo quando a sub-matriz dos coeficientes $[A_c]_{m\times m}$ deixar de ser positiva definida, e a combinação é então desconsiderada. De acordo com Leon (2005), uma matriz é positiva definida quando todos os seus autovalores forem maiores que zero. O critério utilizado para a classificação da matriz $[A_c]_{m\times m}$ é apresentado na Eq. (4). Quando a Eq. (4) é atendida, a matriz $[A_c]_{m\times m}$ é positiva definida, sendo o vetor v_m qualquer vetor não-nulo em R^n.

$$\{v\}_m^T [A_c]_{m\times m} \{v\}_m > 0 \tag{4}$$

O Método da Combinação de Variáveis utilizado neste artigo é uma versão automatizada da técnica de tentativa e erro, porém considerando-se todas as combinações não singulares possíveis. A fórmula da combinação, apresentada na Eq. (5), pode ser encontrada na teoria clássica das probabilidades, em livros como Devore (2007).

$$C_n^m = \frac{n!}{m!\,(n-m)!} \tag{5}$$

As combinações entre as incógnitas dos sistemas de equações foram montadas utilizando-se o algoritmo AS 88, implementado em linguagem FORTRAN, apresentado em Gentleman (1975). Para cada combinação é criada uma sub-matriz $[A_c]$. O vetor independente $\{b\}$ é sempre o mesmo para todas as combinações de sistemas lineares criados. As soluções dos sistemas lineares possíveis são representadas pelos vetores das incógnitas $\{x_c\}$. Os sistemas de equações gerados são apresentados na Eq. (6).

$$[A_c]_{m\times m} \{x_c\}_m = \{b\}_m \tag{6}$$

A partir das soluções encontradas, são descartadas aquelas que apresentarem como resposta valores negativos, uma vez que as porcentagens dos materiais devem ser positivas. O índice c representa a combinação considerada. Tem-se assim:

$$(x_c)_i \geq 0 \quad \text{para} \quad c = 1, C_n^m \quad \text{e} \quad i = 1, m \tag{7}$$

Para as combinações factíveis, são definidos valores para as variáveis desconsideradas nas combinações, de maneira a definir faixas de soluções que atendam às especificações para o projeto de mistura. As variáveis desconsideradas nas combinações alteram os vetores dos termos independentes, fornecendo assim novos sistemas de equações a serem resolvidos, conforme apresentado na Eq. (8).

$$[A_c]_{m\times m} \{x_c\}_m = \{b\}_m - [\overline{A}]_{m\times d} \{\overline{x}\}_d \tag{8}$$

Ainda sobre a Eq. (8), a matriz $[\overline{A}]_{m\times d}$ é constituída por coeficientes associados aos materiais com porcentagens prescritas, representados no vetor $\{\overline{x}\}_d$. O índice d representa o número de variáveis prescritas e tem valor igual à diferença entre incógnitas e equações do problema ($d = n - m$).

É possível prescrever valores para apenas um material ou até para todos os materiais excluídos da mistura em determinada combinação. Na formulação proposta, a prescrição de variáveis é feita a partir de passos de variação (S) e incrementos percentuais nas variáveis ($\Delta\overline{x}_j$). Consideram-se estruturas de repetição no programa, que fazem os acréscimos por varredura. Ou seja, todas as variáveis prescritas, que não foram incluídas em cada combinação, sofrem todas as variações incrementais possíveis dentro de certo limite prescrito. Matematicamente, o procedimento computacional pode ser resumido na Eq. (9), onde o índice j é livre.

$$0 \leq \overline{x}_j \leq S\Delta\overline{x}_j \quad \text{para} \quad j = 1, d \tag{9}$$

Para os materiais que não farão parte da mistura atribuem-se valores nulos para as respectivas variáveis na entrada de dados dos problemas.

No caso dos problemas analisados pela formulação proposta, as soluções dos sistemas de equações são exatas, inclusive quando são fixadas as porcentagens de ocorrência das variáveis ou materiais inicialmente excluídos da mistura. Portanto, não é necessária a distribuição de erro entre as variáveis.

Aplicação do projeto de misturas para obtenção de cerâmica vermelha

Os rejeitos considerados para a obtenção das massas cerâmicas destinadas à produção de tijolos foram lodo de ETA, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito, descritos anteriormente. Esses cinco materiais, cujas distribuições granulométricas encontram-se apresentadas na TAB.1, foram combinados em proporções tais que resultassem em misturas finais com granulometria previamente estabelecida. Após modificações nas distribuições granulométricas do pó de granito foi obtida mais uma mistura, denominada mistura 8, que se restringiu à utilização de apenas dois materiais, o pó de granito modificado e o lodo. A determinação das proporções entre os materiais componentes foi realizada através da aplicação do Método da Combinação de Variáveis. A granulometria almejada para as misturas finais foi estabelecida por meio do Diagrama de Winkler.

TABELA 1– Distribuições granulométricas dos materiais disponíveis para a composição das misturas

Diâmetros médios de referência (mm)	**Materiais disponíveis % em peso passante**						**Média do intervalo especificado**
	grits	**lama**	**pó de granito**	**pó de granito modificado**	**lodo**	***dregs***	
2,4	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0
0,02	21,4	71,3	12,6	9,3	62,7	35,4	65,0
0,002	14,5	6,2	10,2	4,5	32,2	15,4	25,0

O Diagrama de Winkler, mostrado na FIG.1, é um diagrama triangular cujos vértices estabelecem a composição granulométrica das massas cerâmicas e seus respectivos campos de aplicação, contemplando a fração argila menor que 2 µm; os constituintes maiores que 20 µm e ainda uma fração intermediária.

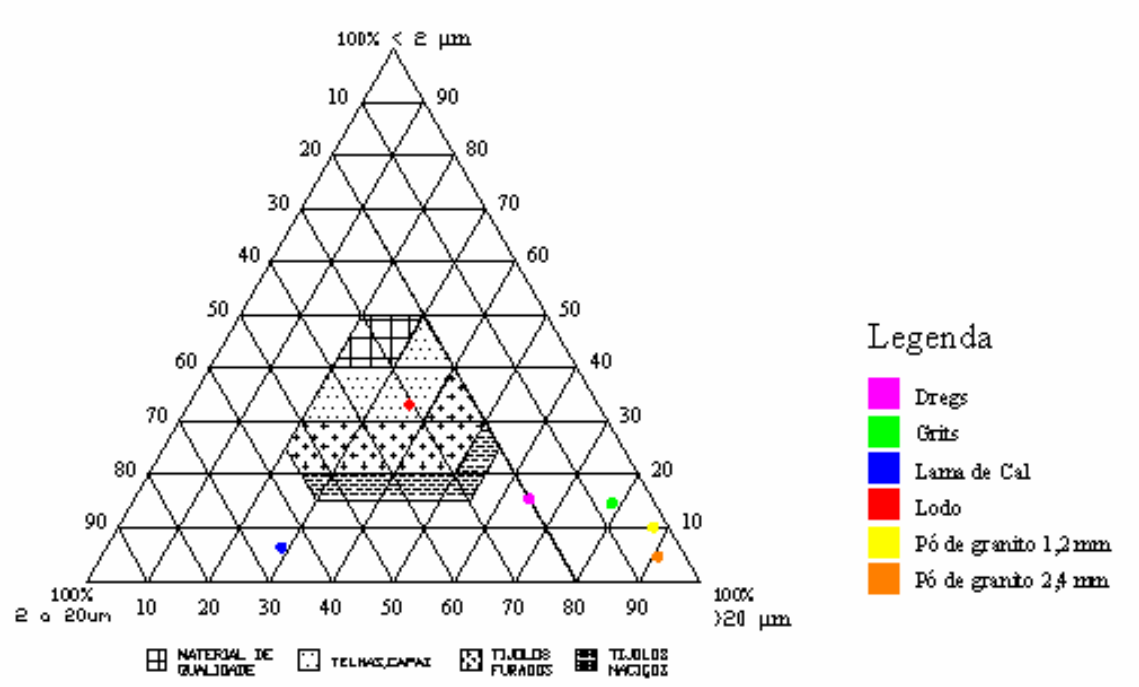


FIGURA 1 – Diagrama de Winkler e a distribuição granulométrica dos resíduos usados na formulação das massas cerâmicas

Segundo o Diagrama de Winkler, as regiões adequadas para a fabricação de tijolos são as regiões C e D, que apresentam um percentual de argila de 15 a 30%. De acordo com a FIG. 1, onde é apresentada também a distribuição granulométrica dos resíduos utilizados na formulação das massas cerâmicas, o lodo de ETA localiza-se numa região apropriada para a fabricação de telhas e capas, com uma fração argila de 36%. Adicionalmente à composição granulométrica, que reflete o conteúdo de argilominerais e quartzo, o lodo de ETA também contém proporções variadas de matéria orgânica, material que contribui para maior plasticidade e resistência mecânica a cru das peças.

De acordo com o Diagrama de Winkler, foram especificados os intervalos granulométricos a serem atendidos pelas misturas finais, apresentados na TAB. 2. Além das características granulométricas, as misturas também deveriam atender a requisitos relativos às proporções dos óxidos de cálcio (CaO), sódio (Na_2O) e potássio (K_2O), sendo necessário a determinação da composição química de cada resíduo, TAB. 3.

TABELA 2 - Intervalos granulométricos estabelecidos por meio do Diagrama de Winkler

Diâmetros médios de referência (mm)	**% em peso de partículas com diâmetro inferior ao de referência**	
	Intervalo especificado	**Média do intervalo**
2,4	100	100
0,02	50 – 80	65
0,002	20 – 30	25

TABELA 3 – Composição química das matérias-primas (% em massa)

Amostras	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**MnO**	**Na_2O**	**SiO_2**	**TiO_2**	**P.F.**
Lodo	30,5	0,24	12,4	0,88	0,43	0,25	0,21	37,7	1	17,05
Dregs	2,09	69,8	1,6	0,83	7,04	0,97	5,21	3,9	0,09	42,75
Grits	< 0.1	95,4	0,22	0,08	0,85	0,01	0,76	0,78	0,05	41,67
Lama de cal	0,26	96,2	0,31	0,05	0,93	0,02	0,63	1,67	0,08	41,05
Pó de granito	12,8	1,23	2,07	3,72	0,32	0,06	2,79	74,8	0,15	0,59

O procedimento seguido para atender a todas as especificações simultaneamente foi inicialmente fazer a dosagem dos materiais considerando-se unicamente a exigência relativa à distribuição granulométrica, para em seguida selecionarem-se dentre as misturas granulometricamente possíveis, as que apresentassem também proporções satisfatórias dos óxidos já mencionados.

Para que fossem obtidas todas as misturas granulometricamente possíveis, ou seja, todas as combinações entre os materiais disponíveis que resultassem em um produto final com curva granulométrica dentro dos limites especificados na TAB. 2, foi empregado o Método da Combinação de Variáveis. Os resultados inicialmente obtidos são apresentados na TAB 4.

TABELA 4 - Combinações (Cb) das variáveis (Var) para montagem dos subsistemas quadrados

Cb	Var	Valor	Cb	Var	Valor
	1	-		1	-
1	2	-	**6**	4	-
	3	-		5	-
	1	-		2	0.2758
2	2	-	**7**	3	0.0020
	4	-		4	0.7222
	1	-		2	-
3	2	-	**8**	3	-
	5	-		5	-
	1	-		2	-
4	3	-	**9**	4	-
	4	-		5	-
	1	-		3	-
5	3	-	**10**	4	-
	5	-		5	-

Na TAB. 4 são apresentadas todas as combinações (Cb) possíveis entre os materiais disponíveis, denominados variáveis (Var), e as porcentagens (Valor) a serem empregadas de cada material para a composição da mistura final. Os materiais disponíveis (Var) foram numerados de um a cinco, na seguinte ordem: *grits* (1), lama de cal (2), pó de granito (3), lodo de ETA (4) e *dregs* (5).

Pode-se notar que, a princípio, foi obtida apenas uma combinação entre as variáveis, denominada combinação (Cb) 7, na qual são utilizados basicamente apenas dois materiais, os materiais 2 e 4, ou seja, lama de cal e lodo de ETA, nas porcentagens aproximadas de 28% e 72%, respectivamente. Considerando-se apenas o aspecto granulométrico, esta seria a mistura ideal, com curva de distribuição granulométrica praticamente coincidente com a média dos intervalos granulométricos especificados. Entretanto, além da mistura ideal do ponto de vista granulométrico foi necessário também obter todas as misturas granulometricamente possíveis, uma vez que dentre as opções disponíveis seriam escolhidas as misturas com proporções satisfatórias dos óxidos de cálcio (CaO), sódio (Na_2O) e potássio (K_2O).

Dessa forma deu-se prosseguimento à aplicação do método proposto, definindo-se valores para as porcentagens de emprego dos materiais inicialmente excluídos da mistura, *grits*, pó de granito e *dregs*, e verificando-se a adequação da granulometria das misturas resultantes. Foram utilizadas na análise dez passos de variação (S=10), com incrementos percentuais de 5% e 2% ($\Delta\bar{x}_j = 0.05$ e $\Delta\bar{x}_j = 0.02$) para as variáveis inicialmente não consideradas.

Do conjunto total de misturas obtidas foram selecionadas as que apresentaram, além da granulometria adequada, proporções satisfatórias dos referidos óxidos. Foram encontradas oito misturas com tais características, cujas curvas de distribuição granulométrica encontram-se apresentadas na FIG. 2. Nesta figura podem ser observadas também as curvas limites definidas pelo diagrama de Winkler e a curva média, definida pelos pontos médios dos intervalos granulométricos especificados para os diâmetros de referência.

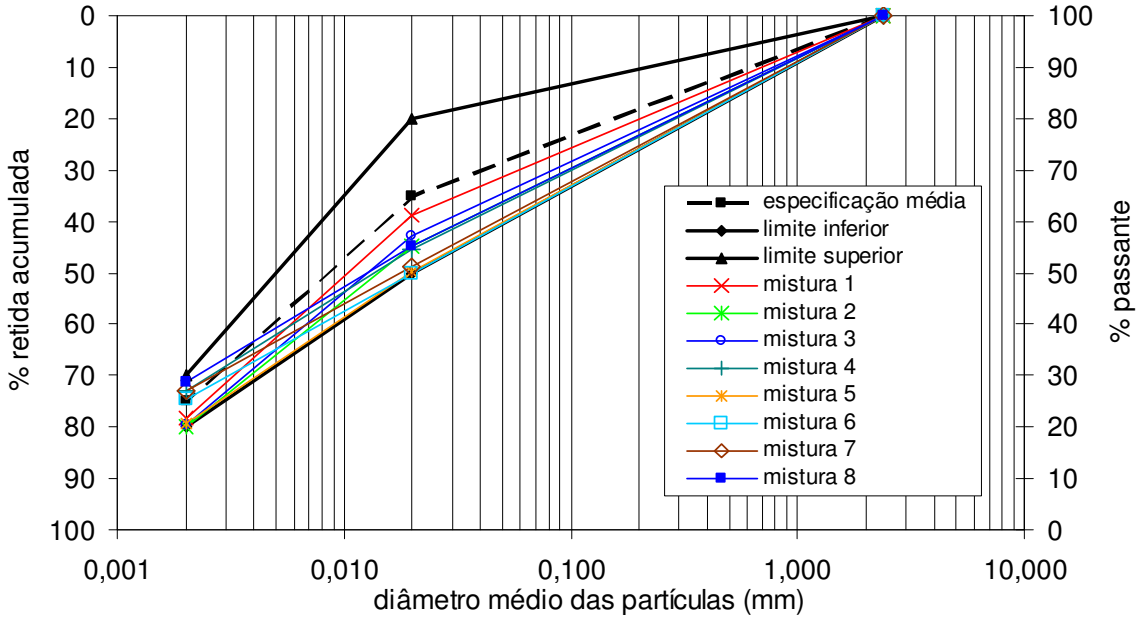


FIGURA 2 – Curvas de distribuição granulométrica das misturas possíveis

Na TAB. 5 encontra-se uma descrição das misturas obtidas, com as porcentagens de cada material componente.

TABELA 5 – Descrição da composição granulométrica das misturas projetadas

Mistura	**Porcentagens dos materiais disponíveis**				
	grits **(%)**	**lama (%)**	**pó de granito (%)**	**lodo (%)**	***dregs*** **(%)**
1	0	30	0	55	15
2	0	30	20	50	0
3	0	30	12	50	8
4	0	0	0	70	30
5	10	20	20	50	0
6	0	0	15	65	20
7	10	0	15	75	0
8	0	0	15	85	0

Considerações finais

Os recursos naturais estão cada vez mais escassos, o que incentiva a utilização de materiais alternativos, como os resíduos industriais. Essa substituição, além de significar redução de custo, representa também ganho ambiental decorrente da preservação dos recursos naturais, como também a diminuição da quantidade de resíduos a se dispor corretamente.

Geralmente, se considerarmos o resíduo isoladamente ele não apresentará as características adequadas para uso. Recorre-se então ao recurso da mistura de materiais para a obtenção de um novo material que atenda às especificações necessárias.

Este artigo apresenta um método de mistura de materiais, específico para os casos onde o número de materiais disponíveis é maior que o número de diâmetros de referência utilizados, sendo que cada diâmetro corresponde a uma equação a ser atendida. O Método da Combinação de Variáveis empregado mostrou-se uma ferramenta adequada para o problema em questão, pois permite a rápida definição das possíveis misturas, o que se reflete em economia de recursos e tempo de trabalho.

A aplicação do Método da Combinação de Variáveis permitiu a obtenção de várias opções de mistura com granulometria adequada, dentre as quais foram escolhidas as que atendessem às restrições adicionais, que no caso referiram-se às maiores proporções dos óxidos de cálcio (CaO), sódio (Na_2O) e potássio (K_2O) nas misturas finais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), a Celulose Nipo-Brasileira S/A - CENIBRA pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

BRASIL. Lei n. 9605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil,* Brasília, 13 fev. 1998. 21 p.

Correia, S.L.; Curto, K.A.S.; Hotza, D.; Segadães, A.M. (2004), "Using statistical techniques to model the flexural strength of dried triaxial ceramic bodies", *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2813-2818.

Devore, J.L. (2007), "*Probability and statistics for engineering and the sciences"*, 7th ed, Duxbury Press, Pacific Grove.

Gentleman, J. F. (1975), "Algorithm AS 88: Generation of All nCr Combinations by Simulating Nested Fortran DO Loops", *Applied Statistics*, 24**,** 374-376.

Goode, J. F.; Lufsey, L.A. (1962), "A New Graphical Chart for Evaluating Aggregate Gradations", *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists* (AAPT), 31, 176-207.

Lee, D.-Y. (1973), "Review of aggregate blending techniques", *Highway Research Record – Highway Research Board*, 441**,** 111-127.

Leon, S.J. (2005), "L*inear algebra with applications"*, 7th ed., Prentice Hall, New Jersey.

Popovics, S. (1973), "Methods for the determination of required blending proportions for aggregates", *Highway Research Record – Highway Research Board*, 441**,** 65-75.

Santanna-Greco, J.A.; Greco, M. (2007), "Application of the method of least squares to the mix design of pavement materials", *XXVIII Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering*, Porto, Portugal. (*in Portuguese*)

ANEXO 3

Análises de classificação do lodo mistura, *dregs*, *grits*, lama de cal e pó de granito quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente

Lodo mistura

Lixiviado

Parâmetros Inorgânicos

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0006	1,0
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	1,2397	70,0
Cádmio	SMEWW 3030,3120 B	0,0108	0,5
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	0,0260	1,0
Cromo total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0078	5,0
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,1	150,0
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,1
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	5,0
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0003	1,0

Parâmetros Orgânicos – (Pesticidas)

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Adrin e Dieldrin	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,003
Clordano (todos isômeros)	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,02
DDT (todos isômeros)	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,2
Pentaclorofeno I	EPA 3510/8270 C	< 0,01	0,9
2,4-D	EPA 3510/8270 C	< 0,01	3,0
Endrin	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,06
Heptacloro e Heptacloro Epoxido	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,003
Lindano	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,2
Metoxicloro	EPA 3510/8270 C	< 0,001	2,0
Toxafeno	EPA 3510/8081 B	< 0,002	0,5
2,4,5-T	EPA 3510/8270 C	< 0,002	0,2
2,4,5-TP	EPA 3510/8270 C	< 0,01	1,0

Parâmetros Orgânicos (outros orgânicos)

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Benzeno	EPA 8260B	< 0,04	0,5
Benzo (a) pireno	EPA 3510/8270	< 0,002	0,07
Cloreto de Vinila	EPA 8260B	< 0,04	0,5
Clorobenzeno	EPA 8260B	< 0,01	100
Clorofórmio	EPA 8260B	<0,04	6,0
o-Cresol	EPA 3510/8270 C	< 0,01	200
m-Cresol	EPA 3510/8270 C	< 0,01	200
p-Cresol	EPA 3510/8270 C	< 0,01	200
1,4-Diclorobenzeno	EPA 8260B	< 0,04	7,5
1,2-Dicloroetano	EPA 8260B	< 0,04	1,0
1,1-Dicloroetileno	EPA 8260B	< 0,04	3,0
2,4-Dinitrotolueno	EPA 3510/8270 C	< 0,01	0,13
Hexaclorobenzeno	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,1
Hexaclorobutadieno	EPA 8260B	< 0,04	0,5
‘Hexacloroetano	EPA 3510/8270 C	< 0,01	3,0
Metil-etil cetona	EPA 8260B	< 0,5	200
Nitrobenzeno	EPA 3510/8270 C	< 0,01	2,0
Piridina	EPA 8260B	< 0,01	5,0
Tetracloreto de carbono	EPA 8260B	< 0,04	0,2
Tetracloroetileno	EPA 8260B	< 0,04	4,0
Tricloroetileno	EPA 8260B	< 0,04	7,0
2,4,5-Triclorofenol	EPA 3510/8270 C	< 0,01	400
2,4,6-Triclorofenol	EPA 3510/8270 C	< 0,01	20

Solubilizado

Parâmetros Inorgânicos

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0009	0,01
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	0,5848	0,7
Cádmio	SMEWW 3030, 3120 B	0,0036	0,005
Manganês	SMEWW 3030, 3120 B	**36,3457**	0,1
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0204**	0,01
Cianeto	SMEWW 4500 B, C, D, E	< 0,002	0,07
Cobre	SMEWW 3030, 3120 B	0,0026	2,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0065	0,05

Solubilizado

Parâmetros Inorgânicos

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Ferro	SMEWW 3030, 3120 B	**2,1579**	0,3
Fenóis Totais	SMEWW 5530 B, C, D	< 0,001	0,01
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,2	1,5
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,001
Nitrato	SMEWW 4500 B	< 0,05	10,0
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	0,05
Alumínio	SMEWW 3030, 3120 B	**1,5785**	0,2
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0003	0,01
Sulfatos	SMEWW 4500 E	58,62	250
Cloretos	SMEWW 4500 B	89,56	250
Sódio	SMEWW 3030, 3120 B	6,75	200
Surfactantes	SMEWW 5540 C	< 0,067	0,5
Zinco	SMEWW 3030, 3120 B	0,0367	5,0

Parâmetros Orgânicos

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Adrin e Dieldrin	EPA 3510/8270 C	$< 2,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$
Clordano (todos os isômeros)	EPA 3510/8270 C	< 0,0002	$2,0 \times 10^{-4}$
2,4-D	EPA 3510/8270 C	< 0,01	0,003
DDT (todos isomeros	EPA 3510/8270 C	< 0,001	$2,0 \times 10^{-3}$
Endrin	EPA 3510/8270 C	< 0,0002	$6,0 \times 10^{-4}$
Heptacloro e seu epóxido	EPA 3510/8270 C	$< 2,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-3}$
Hexaclorobenzeno	EPA 3510/8270 C	< 0,001	$1,0 \times 10^{-3}$
Lindano	EPA 3510/8270 C	< 0,001	$2,0 \times 10^{-3}$
Metoxicloro	EPA 3510/8270 C	< 0,001	0,02
Toxafeno	EPA 3510/8270 C	< 0,002	$5,0 \times 10^{-3}$
2,4,5-T	EPA 3510/8270 C	< 0,002	$2,0 \times 10^{-3}$
2,4,5-TP	EPA 3510/8270 C	< 0,01	0,003

Dregs

Lixiviado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0003	1,0
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	3,8595	70,0
Cádmio	SMEWW 3030,3120 B	0,0199	0,5
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	0,0762	1,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,0005	5,0
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,1	150,0
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,1
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	5,0
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0002	1,0

Solubilizado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	**0,0244**	0,01
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	**1,6**	0,7
Cádmio	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0182**	0,005
Manganês	SMEWW 3030, 3120 B	0,0775	0,1
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0707**	0,01
Cianetos	SMEWW 4500 B, C, D, E	< 0,002	0,07
Cobre	SMEWW 3030, 3120 B	0,0696	2,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0839**	0,05
Ferro	SMEWW 3030, 3120 B	**3,0173**	0,3
Fenóis	SMEWW 5530 B, C, D	**0,10**	0,01
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,2	1,5
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,001
Nitrato	SMEWW 4500 B	< 0,05	10,0
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	0,05
Alumínio	SMEWW 3030, 3120 B	**28,1202**	0,2
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0012	0,01
Sulfatos	SMEWW 4500 E	193,10	250
Cloretos	SMEWW 4500 B	93,29	250
Sódio	SMEWW 3030, 3120 B	**1156,25**	200
Surfactantes	SMEWW 5540 C	< 0,097	0,5
Zinco	SMEWW 3030, 3120 B	0,3981	5,0

Grits

Lixiviado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0017	1,0
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	4,7952	70,0
Cádmio	SMEWW 3030,3120 B	0,0191	0,5
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	0,0719	1,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0117	5,0
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,1	150
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,1
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	5,0
Selênio	SMEWW 3114 B	< 0,0002	1,0

Solubilizado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,01	0,01
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	**0,85**	0,7
Cádmio	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0423**	0,005
Manganês	SMEWW 3030, 3120 B	0,0338	0,1
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0728**	0,01
Cianeto	SMEWW 4500 B, C, D, E	< 0,002	0,07
Cobre	SMEWW 3030, 3120 B	0,0766	2,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0313	0,05
Ferro	SMEWW 3030, 3120 B	0,3	0,3
Fenóis Totais	SMEWW 5530 B, C, D	**0,26**	0,01
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,2	1,5
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,001
Nitrato	SMEWW 4500 B	< 0,05	10,0
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	0,05
Alumínio	SMEWW 3030, 3120 B	**10,8852**	0,2
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0003	0,01
Sulfatos	SMEWW 4500 E	**344,82**	250
Cloretos	SMEWW 4500 B	44,78	250
Sódio	SMEWW 3030, 3120 B	**2593,75**	200
Surfactantes	SMEWW 5540 C	< 0,097	0,5
Zinco	SMEWW 3030, 3120 B	0,111	5,0

Lama de cal

Lixiviado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0027	1,0
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	8,6547	70,0
Cádmio	SMEWW 3030,3120 B	0,0203	0,5
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	0,1003	1,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0052	5,0
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,1	150
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,1
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	5,0
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0003	1,0

Solubilizado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	< 0,0002	0,01
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	**1,5204**	0,7
Cádmio	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0092**	0,005
Manganês	SMEWW 3030, 3120 B	0,0095	0,1
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	**0,039**	0,01
Cianeto	SMEWW 4500 B, C, D, E	< 0,002	0,07
Cobre	SMEWW 3030, 3120 B	0,0091	2,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,0005	0,05
Ferro	SMEWW 3030, 3120 B	0,0417	0,3
Fenóis Totais	SMEWW 5530 B, C, D	**0,58**	0,01
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,2	1,5
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,001
Nitrato	SMEWW 4500 B	< 0,05	10,0
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	0,05
Alumínio	SMEWW 3030, 3120 B	0,1289	0,2
Selênio	SMEWW 3114 B	0,0002	0,01
Sulfatos	SMEWW 4500 E	124,13	250
Cloretos	SMEWW 4500 B	< 3,6	250
Sódio	SMEWW 3030, 3120 B	133,75	200
Surfactantes	SMEWW 5540 C	0,4	0,5
Zinco	SMEWW 3030, 3120 B	0,0351	5,0

Pó de granito

Lixiviado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0005	1,0
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	0,2105	70,0
Cádmio	SMEWW 3030,3120 B	0,0116	0,5
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	0,0353	1,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0065	5,0
Fluoreto	SMEWW 4500 C	< 0,1	150
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,1
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	5,0
Selênio	SMEWW 3114 B	< 0,0002	1,0

Solubilizado

Parâmetro	Método de análise	Resultado (mg/L)	Limite máximo permitido (mg/L)
Arsênio	SMEWW 3114 B	0,0009	0,01
Bário	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,0002	0,7
Cádmio	SMEWW 3030, 3120 B	0,0036	0,005
Manganês	SMEWW 3030, 3120 B	0,0465	0,1
Chumbo	SMEWW 3030, 3120 B	**0,0223**	0,01
Cianeto	SMEWW 4500 B, C, D, E	< 0,002	0,07
Cobre	SMEWW 3030, 3120 B	0,0052	2,0
Cromo Total	SMEWW 3030, 3120 B	0,0143	0,05
Ferro	SMEWW 3030, 3120 B	**1,1909**	0,3
Fenóis Totais	SMEWW 5530 B, C, D	**0,69**	0,01
Fluoreto	SMEWW 4500 C	<0,200	1,5
Mercúrio	SMEWW 3112 B	< 0,0002	0,001
Nitrato	SMEWW 4500 B	< 0,05	10,0
Prata	SMEWW 3030, 3120 B	< 0,001	0,05
Alumínio	SMEWW 3030, 3120 B	**1,933**	0,2
Selênio	SMEWW 3114 B	< 0,0002	0,01
Sulfatos	SMEWW 4500 E	11,72	250
Cloretos	SMEWW 4500 B	< 3,6	250
Sódio	SMEWW 3030, 3120 B	4,94	200
Surfactantes	SMEWW 5540 C	<0,097	0,5
Zinco	SMEWW 3030, 3120 B	0,0384	5,0

ANEXO 4

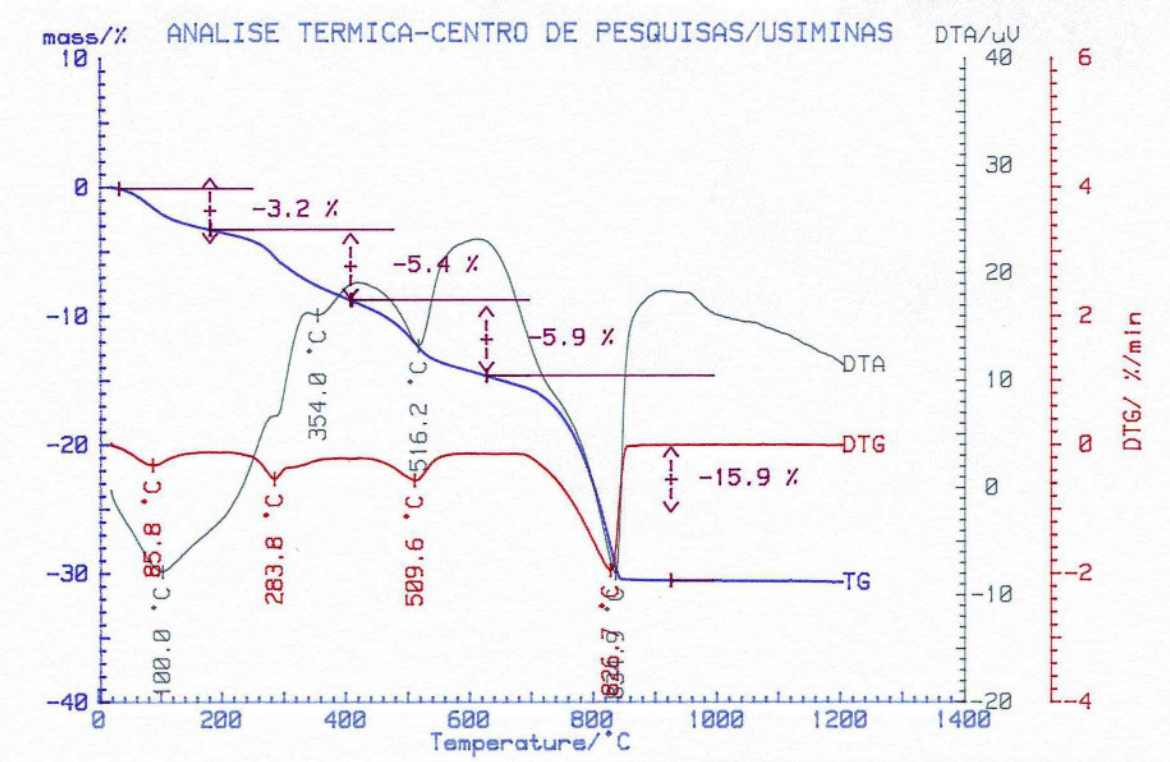
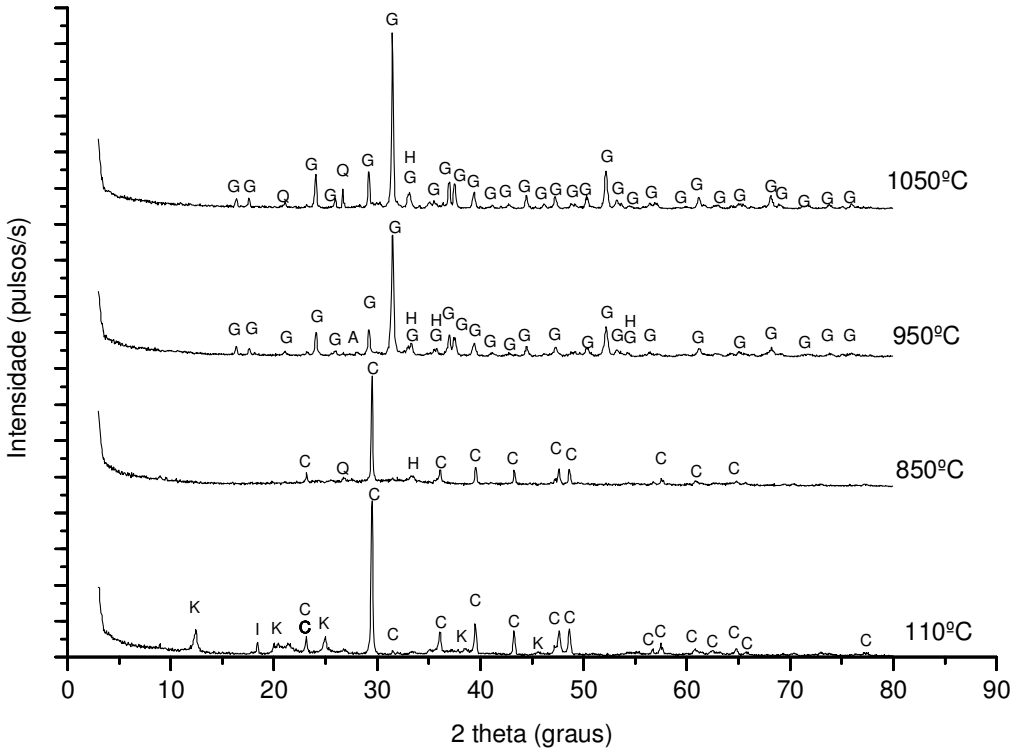


FIGURA A.1– CurvasTG/DTG/DTA da mistura A



Legenda: C - calcita K - caulinita I - gibbsita H - hematita G - gehlenita A - albita

FIGURA A.2– Difratograma da mistura A

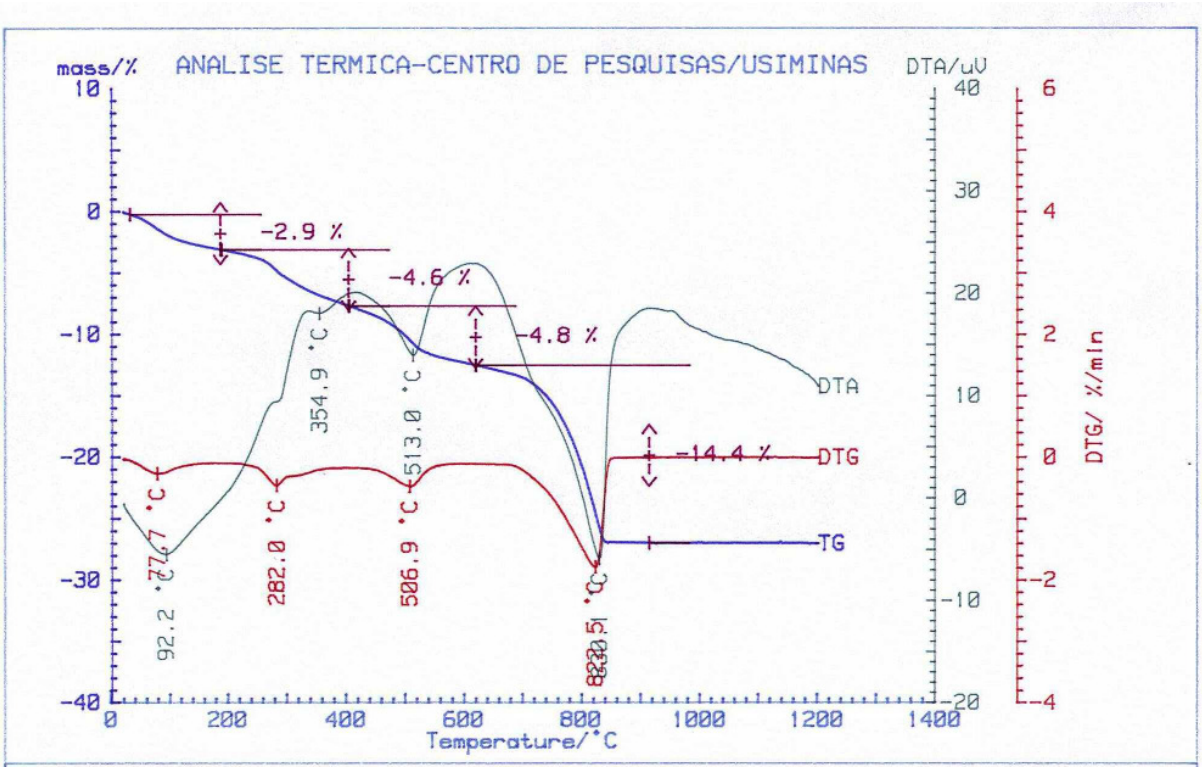
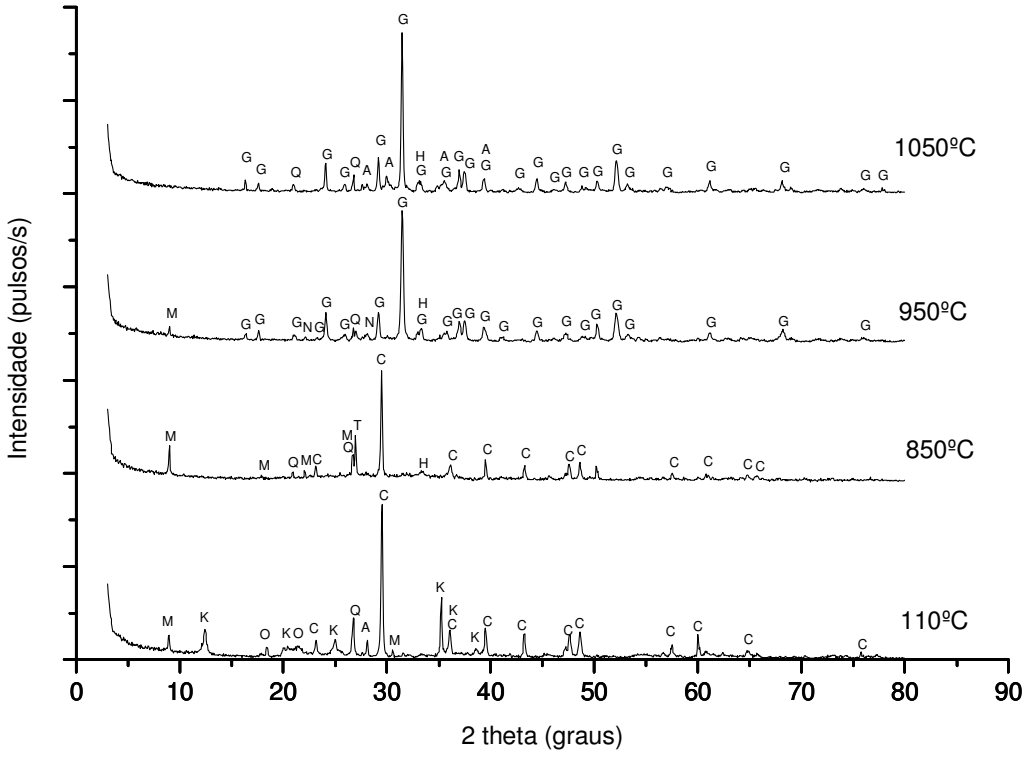


FIGURA A.3 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura C



Legenda: C - calcita K - caulinita O - goethita M - muscovita Q - quartzo H - hematita A - albita N - anortita G - gehlenita T - ortoclásio

FIGURA A.4 – Difratograma da mistura C

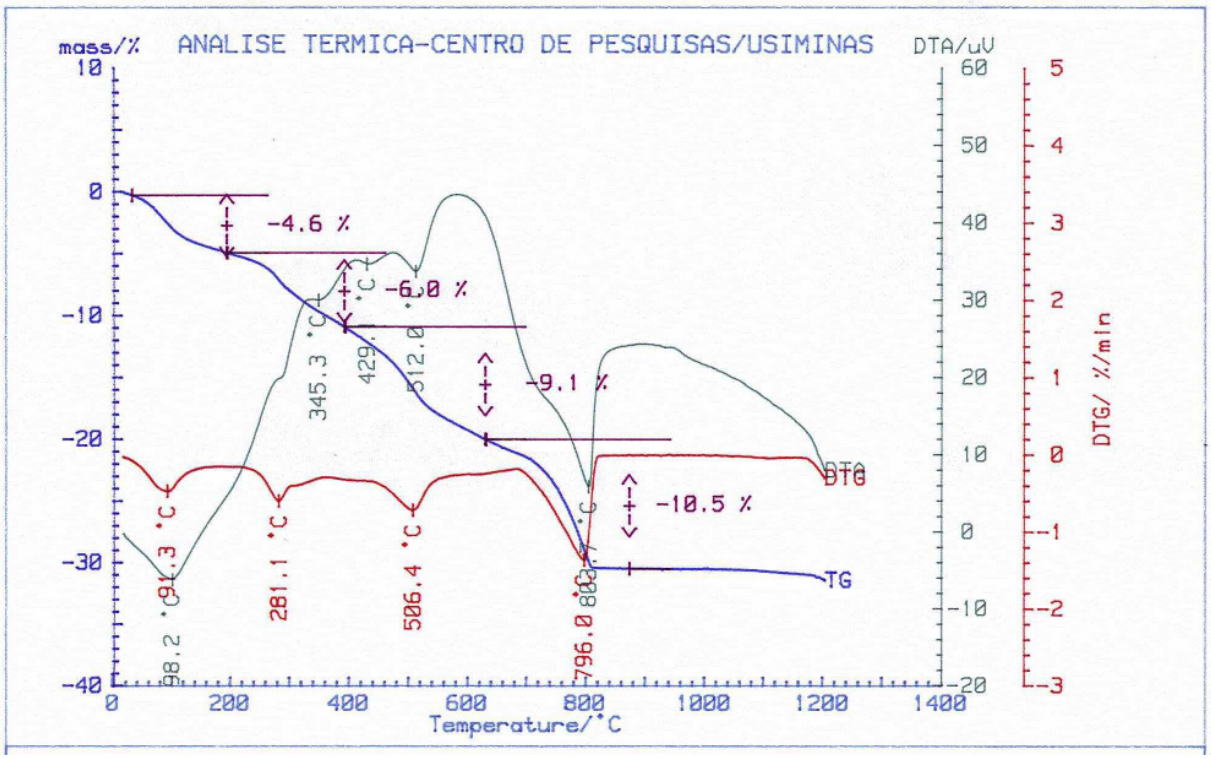
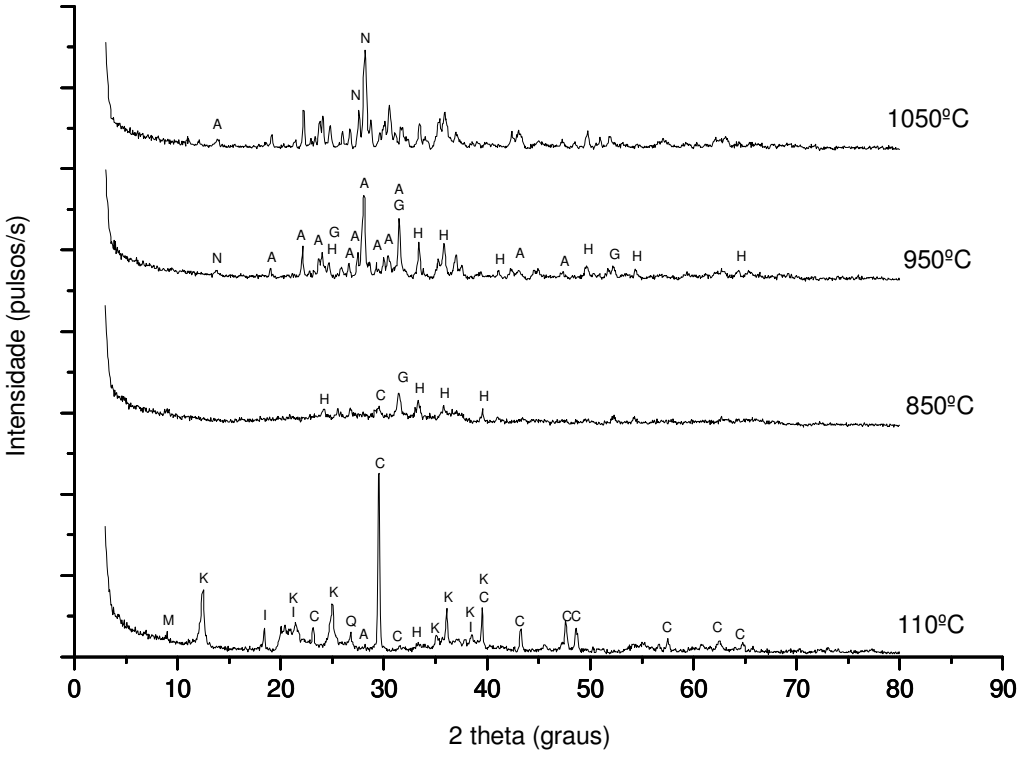


FIGURA A.5– CurvasTG/DTG/DTA da mistura D



Legenda: C - calcita K - caulinita I - gibbsita Q - quartzo H - hematita A - albita
N - anortita G - gehlenita

FIGURA A.6 – Difratograma da mistura D

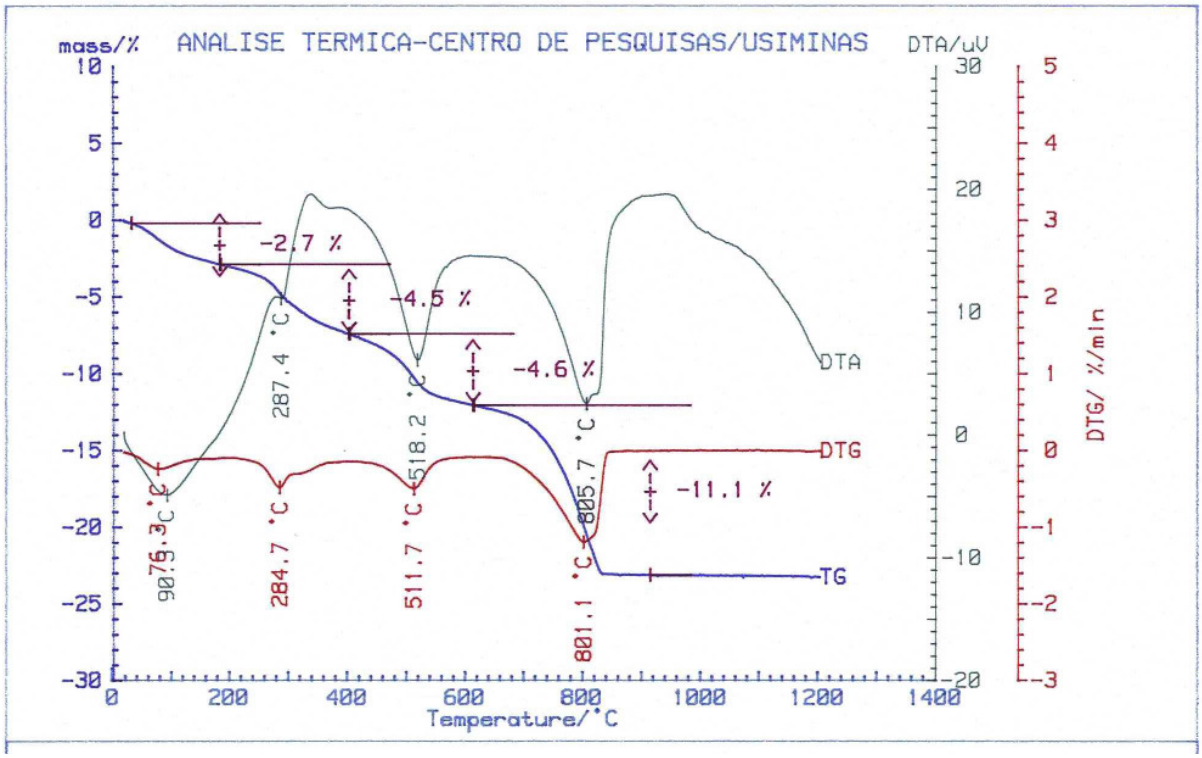
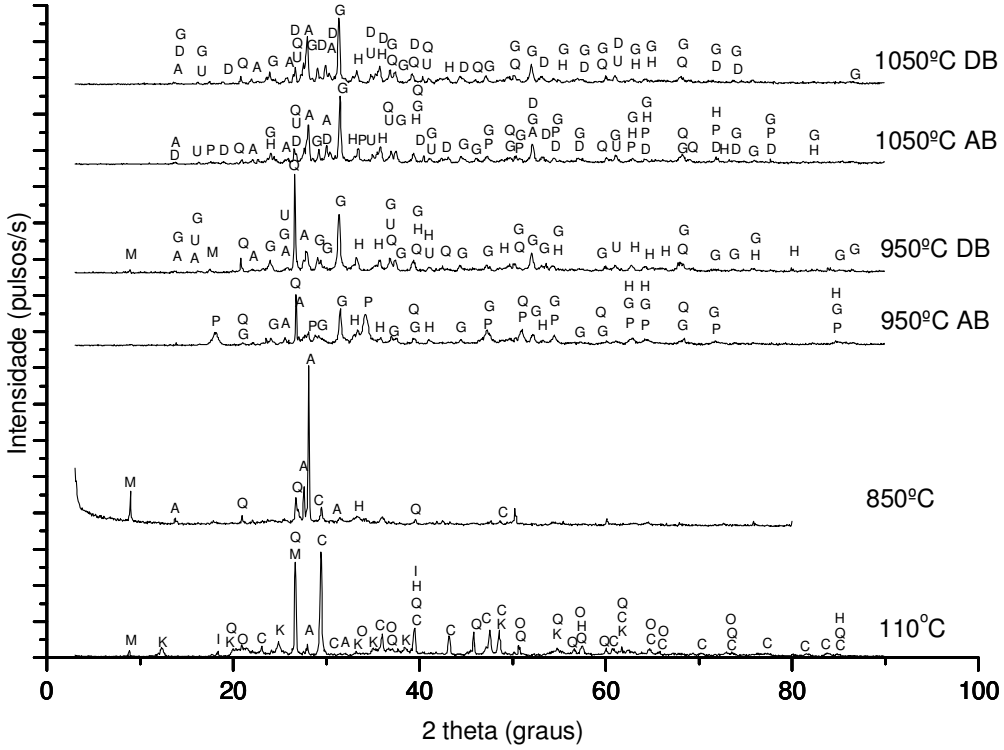


FIGURA A.7– CurvasTG/DTG/DTA da mistura E



Legenda: C - calcita K - caulinita I - gibbsita M - muscovita Q - quartzo H - hematita
A - albita N - anortita G - gehlenita P - portlandita D - diopsídio U - mulita

FIGURA A.8– Difratograma da mistura E

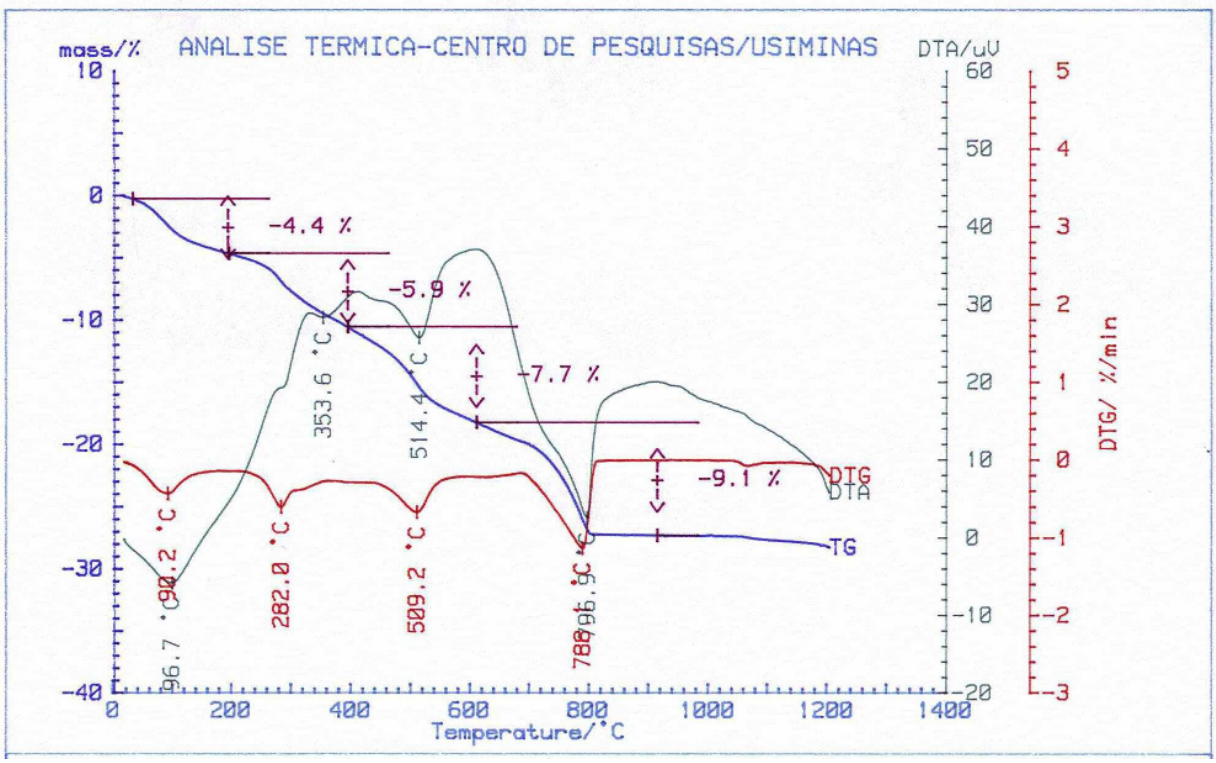
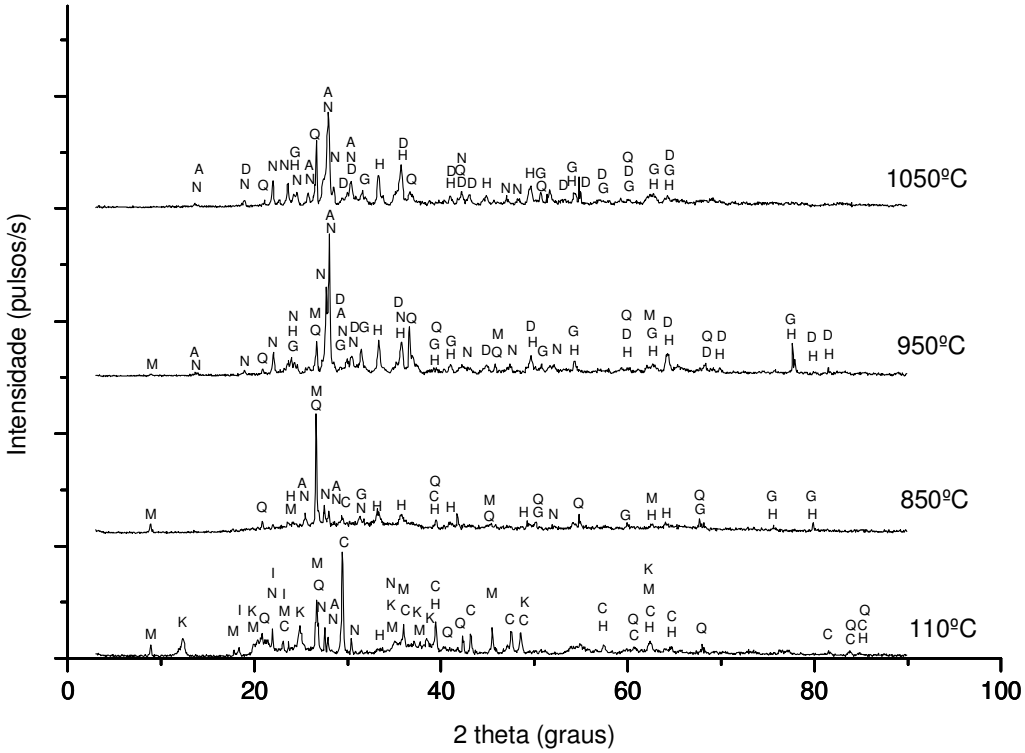


FIGURA A.9 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura F



Legenda: C - calcita K - caulinita I - gibbsita M - muscovita Q - quartzo H - hematita
A - albita N - anortita G - gehlenita D - diopsídio

FIGURA A.10 – Difratograma da mistura F

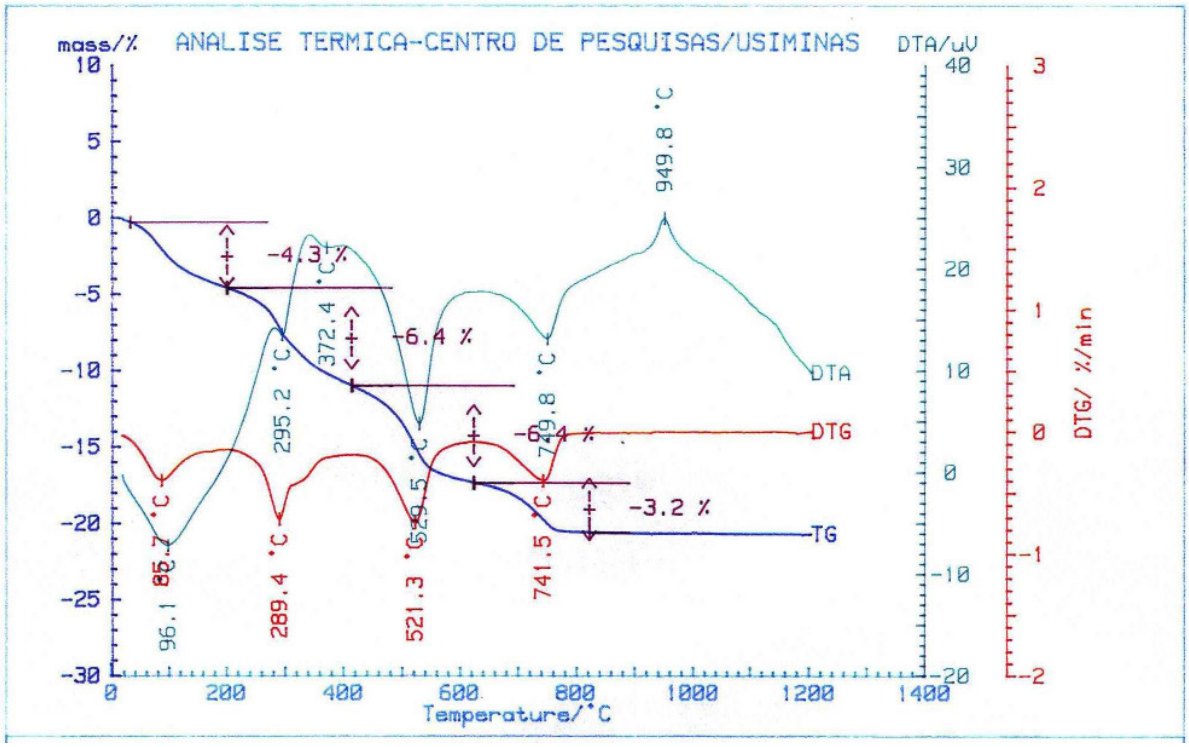
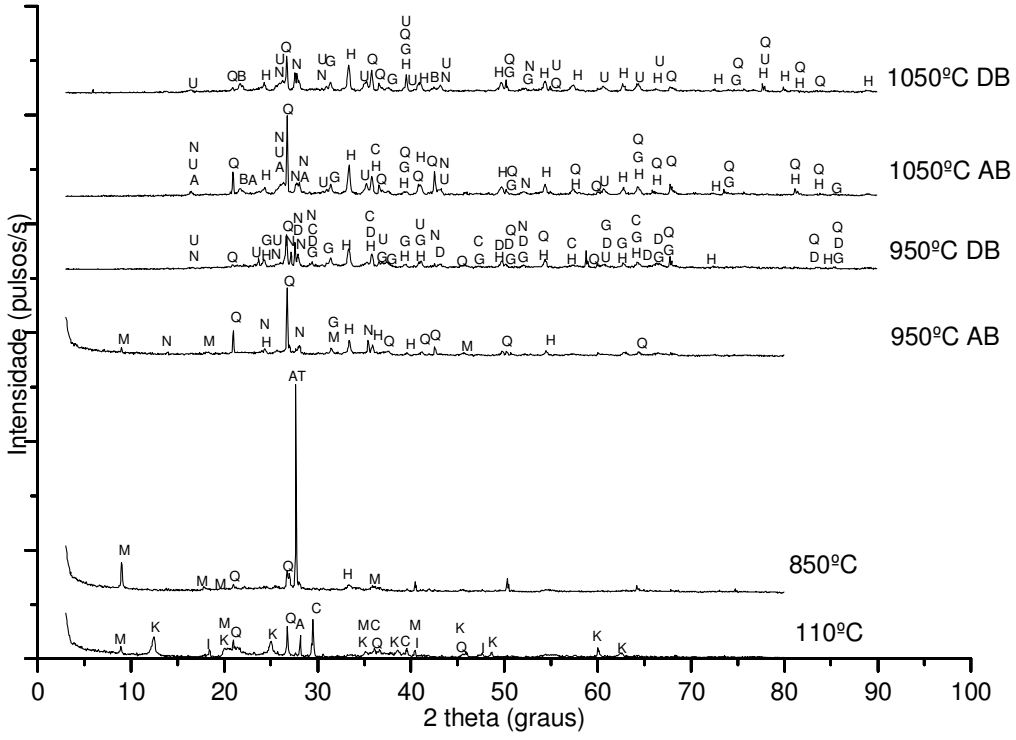


FIGURA A.11 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura G



Legenda: C - calcita K - caulinita I - gibbsita M - muscovita Q - quartzo H - hematita
AT - anortoclásio N - anortita G - gehlenita B - cristobalita D - diopsídio U - mulita

FIGURA A.12 – Difratograma da mistura G

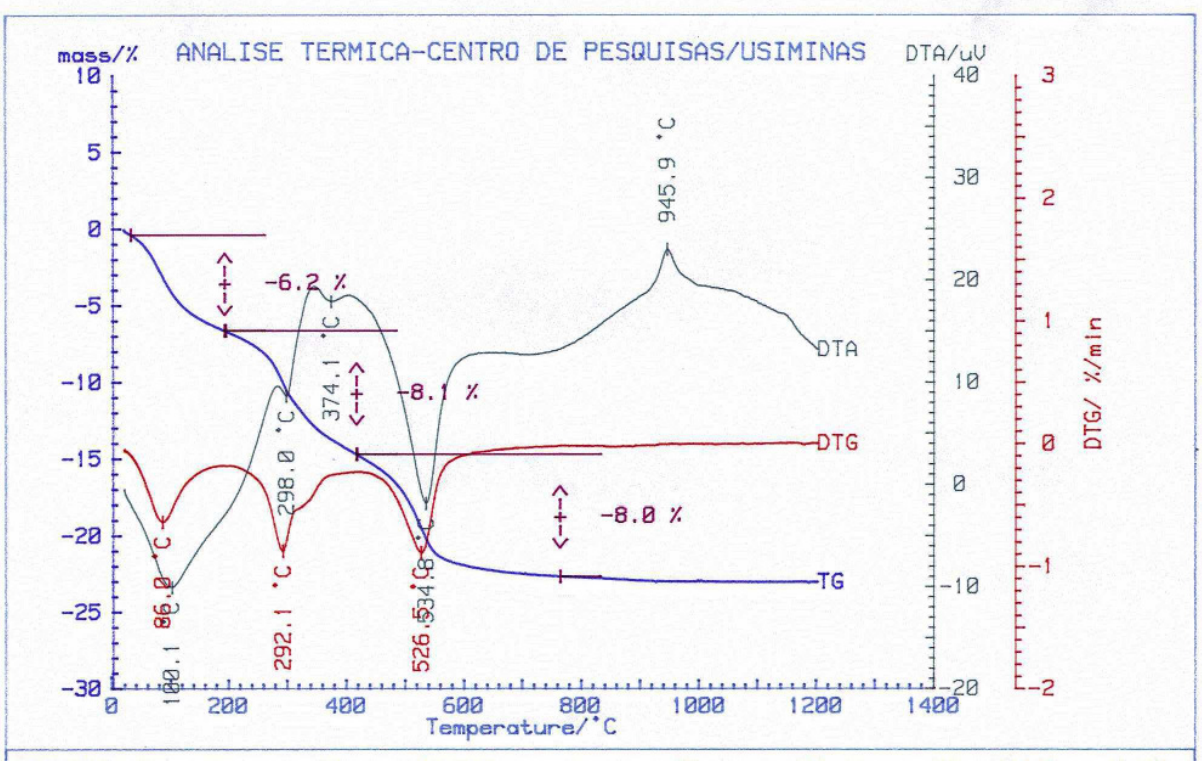
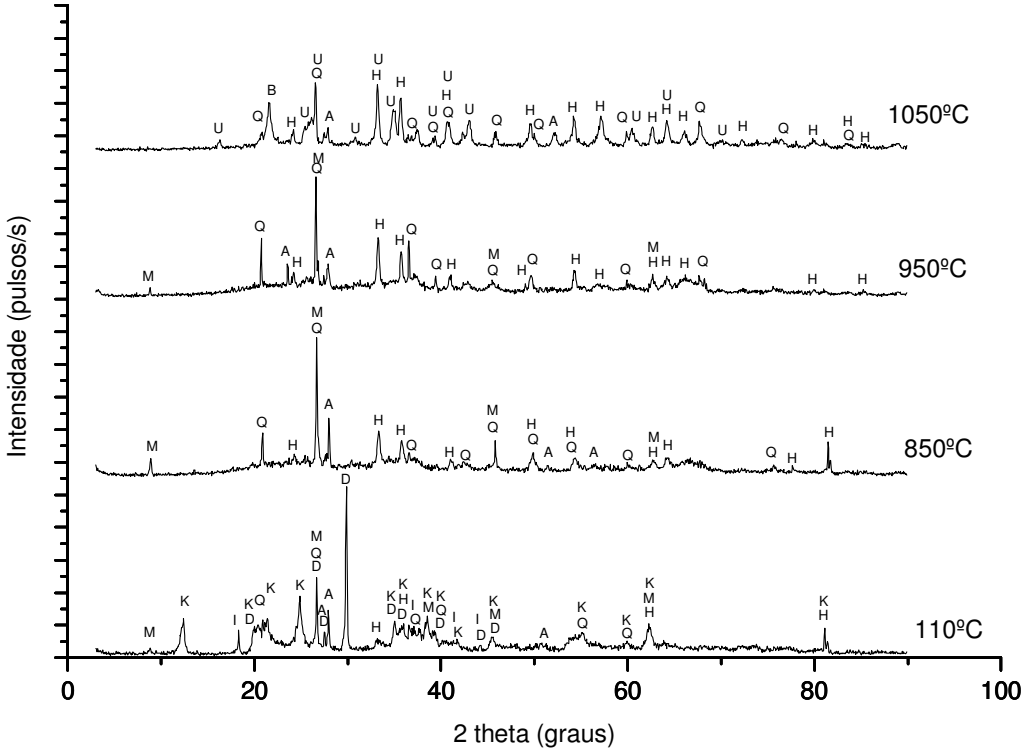


FIGURA A.13 – CurvasTG/DTG/DTA da mistura H



Legenda: K - caulinita M - muscovita Q - quartzo H - hematita
A - albita I - gibbsita D - diopsídio U - mulita B - cristobalita

FIGURA A.14 – Difratograma da mistura H

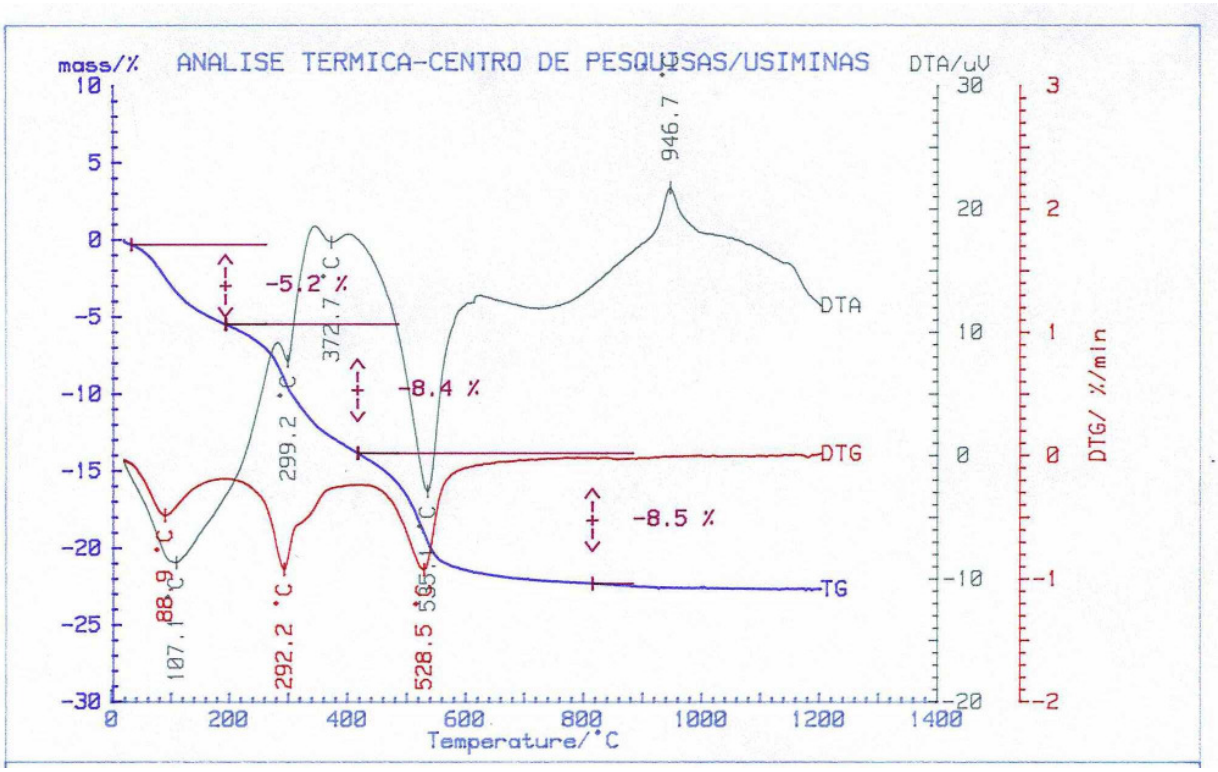
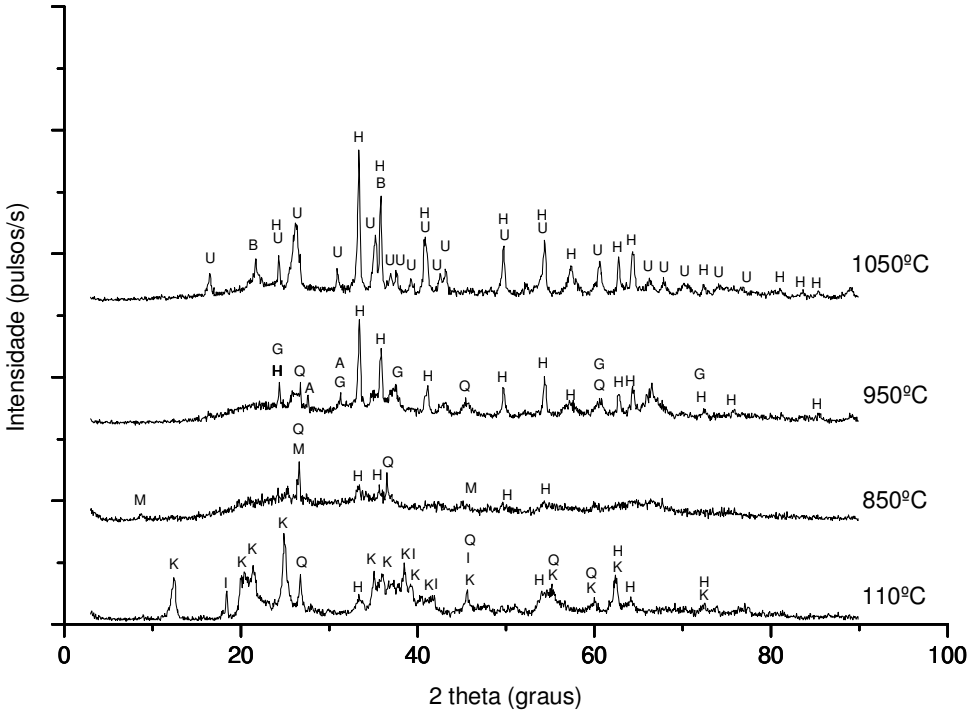


FIGURA A.15 – CurvasTG/DTG/DTA do lodo I



Legenda: K - caulinita I - gibbsita M - muscovita Q - quartzo H - hematita
A - albita G - gehlenita U - mulita B - cristobalita

FIGURA A.16 – Difratograma do lodo I

ANEXO 5

Valores de referência, determinados em laboratório a 950 ^{o}C, para ensaio em matérias-primas destinadas a cerâmica vermelha.

(Santos, 1989) e NBR 15270-1 e 2 (ABNT, 2005)

Ensaios	Tijolo maciço	Tijolo furado (bloco)	Tijolo para laje	Telha
Perda ao fogo	≤ 10%	≤ 10%	≤ 10%	≤ 10%
Retração de secagem	≤6%	≤6%	≤6%	≤6%
Retração de Queima	≤6%	≤6%	≤6%	≤6%
Retração Total	≤12%	≤12%	≤12%	≤12%
Tensão de ruptura à flexão (secagem)	≥ 15 kgf/cm^2 ou 1,4 MPa	≥ 25 kgf/cm^2 ou 2,4 MPa	≥ 55 kgf/cm^2 ou 5,4 MPa	≥ 65 kgf/cm^2 ou 6,4 MPa
Tensão de ruptura à flexão (queima)	≥ 20 kgf/cm^2 ou 2,0 MPa	≥ 55 kgf/cm^2 ou 5,4 MPa	≥ 55 kgf/cm^2 ou 5,4 MPa	≥ 30 kgf/cm^2 ou 2,9 MPa
Absorção	-	8% ≤ AA ≤ 22%	8% ≤ AA ≤ 22%	≤ 20%
Porosidade	17% ≤ PA ≤ 35%	17% ≤ PA ≤ 35%	17% ≤ PA ≤ 35%	17% ≤ PA ≤ 35%
Densidade aparente	≥ 1,7 g/cm^3	≥ 1,7 g/cm^3	≥ 1,7 g/cm^3	≥ 1,7 g/cm^3
Cor de Queima	Tendência ao vermelho	Tendência ao vermelho	Tendência ao vermelho	Tendência ao vermelho