

ANÁLISE DOS GASES EMITIDOS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS
COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

VANESSA PEREIRA DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ

MARÇO – 200

ANÁLISE DOS GASES EMITIDOS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS
COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

VANESSA PEREIRA DE SOUZA

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre (MSc.) em Ciências Naturais”.

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior

Co-orientador: Professor Dr. Helion Vargas

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ

MARÇO – 2007

ANÁLISE DOS GASES EMITIDOS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS
COM ADIÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

VANESSA PEREIRA DE SOUZA

“Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre (MSc.) em Ciências Naturais”.

Aprovado em 01 de março de 2007.

Comissão Examinadora:

Shirley Cosin (Dr.(a) em Geologia Regional) – Consultora

Prof. Marcelo Gomes da Silva (D. Sc. em Física) – LCFIS/CCT/UENF

Prof. Marcelo Silva Sthell (D. Sc. em Física) – LCFIS/CCT/ UENF

Prof. Helion Vargas (Ph. D. em Física) – LCFIS/CCT/UENF
Co-orientador

Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D. Sc em Física.) – LCFIS/CCT/UENF
Orientador

*Avalia-se a inteligência de um indivíduo pela quantidade de incertezas que ele
é capaz de suportar.*

(Emmanuel Kant).

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família,
a todas as crianças,
que no futuro possam usufruir de todo o conhecimento exposto entre as folhas desta
dissertação e
à Dr(a). Rosane Toledo, pela sua participação especial em todas as etapas, através
do seu profissionalismo, da sua dedicação incessante e acima de tudo a certeza
pela satisfação de transmitir o seu conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela magnitude da criação do mundo e por nos dar a vida para que possamos apreciar a beleza da natureza, pela qual a ciência busca fundamentar seus fenômenos.

Ao orientador Prof. Roberto Faria, pelo seu incentivo e experiência através da sua participação direta e efetiva no desenvolvimento deste trabalho, além da sua amizade em todas as horas.

Ao Co-orientador Prof. Helion Vargas, pela sua luta e perseverança em nome da pesquisa científica.

Aos meus pais, José Maria e Vilma, pelos seus ensinamentos de vida, trabalho e honestidade.

Ao meu irmão, Leonardo, pela sua alegria e companheirismo.

À minha avó, Alzira de Souza (*in memoriam*), pelas suas orações.

Ao meu marido, Fernando, pelo companheirismo e compreensão nas horas em que estive ausente durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Rosane Toledo, pela sua atenção e presteza em se dedicar aos resultados de raios-x,

Aos técnicos Milton Pereira e Vanuzia Ferreira, do Laboratório de Solos / LECIV, pelas suas orientações que contribuíram para o enriquecimento dos resultados.

Ao técnico Luiz Antônio, do Laboratório de Eletrônica, por todas as vezes que o URAS precisou de reparos.

Aos Professores Carlos Maurício Vieira e José Nilson F. de Holanda pela colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

À aluna de Engenharia de Materiais, Estelamaris Intorne, pela confecção dos corpos-de-prova.

Ao Prof. Marcelo Souza, pela sua incansável coragem na formação de seus alunos.

Aos amigos Milena (Mi), Francisco (Chico) e Milton (Miltinho), os chamados “Sub-Júdice”, que juntos estiveram presentes em todas as horas difíceis e alegres, provando que realmente a amizade não tem preço.

Aos bolsistas Ronaldinho e Léo, pelas horas de revezamento no Laboratório, principalmente durante as medidas.

A todos, que direta ou indiretamente, colaboraram na construção deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Objetivos.....	5
1.2 - Justificativas.....	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 – O sistema cerâmico da região Norte Fluminense.....	6
2.2 - Definição de argila.....	8
2.2.1 – Os argilominerais.....	9
2.3 - Definição de cerâmica.....	12
2.4 – Resíduos.....	14
2.4.1 – Resíduos na indústria cerâmica.....	18
2.5 - O processo de queima.....	21
2.6 – As fases cerâmicas e suas propriedades.....	23
2.7 – Identificação dos argilominerais.....	26
2.7.1 – Difração de raios-x.....	26
2.8 – Caracterização elementar.....	28
2.9 – Técnica fototérmica.....	28
2.9.1 – Efeito fotoacústico.....	30
CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA EMISSÃO GASOSA NA NATUREZA.....	31
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 – Materiais.....	35

4.2 – Caracterização elementar e mineralógica.....	36
4.3 – Sistema de detecção.....	36
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1- Características da escória de aciaria do tipo LD.....	40
5.2 - Lama de estação de tratamento de água do Rio Paraíba do Sul.....	48
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	53
SUGESTÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE AMOSTRAS DE SOLOS.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura1 – Aumento vertiginoso do Efeito Estufa causado pela radiação solar, concentração de CO ₂ e aumento da temperatura em função dos séculos na faixa de 1600 a 2000 anos.....	2
Figura 2 – Aspectos geológicos do município de Campos dos Goytacazes.....	6
Figura 3 – Estrutura tetraédrica SiO ₄ e octaédrica Al ₂ (OH) ₆ ou Mg ₃ (OH) ₆ respectivamente.....	10
Figura 4 – Folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO ₄	10
Figura 5 – Folha em arranjo hexagonal de octaedros.....	11
Figura 6 – Esquema da camada 1:1 na formação dos argilominerais.....	11
Figura 7 – Corpos-de-prova queimados em diferentes temperaturas com variação na coloração.....	21
Figura 8 – Representação esquemática da Lei de Bragg para o fenômeno da difração.....	27
Figura 9 – Experimento realizado por Alexandre Graham Bell.....	29
Figura 10 - Sistema URAS-14.....	37
Figura 11– Sistema de Funcionamento do URAS-14.....	38
Figura 12 – Sistema de conexão URAS-FORNO.....	39
Figura 13 - Difratoograma de raios-x da escória de aciaria.....	41
Figura 14 – Liberação do gás CO ₂ em função da temperatura.....	43
Figura 15 – Liberação do gás CO em função da temperatura, mediante condições atmosféricas do forno.....	43

Figura 16 - Difratoograma de raios-x dos corpos-de-prova verde com 10% de escória.....	44
Figura 17 - Difratoograma de raios-x dos corpos-de-prova com 10% de aciaria queimados a 400°.....	45
Figura 18 – Difratoograma de raios-x do corpo-de-prova com 10% de escória de aciaria queimado a 600 °C.....	46
Figura 19 – Difratoograma de raios-x do corpo-de-prova com 10% de escória de aciaria queimado a 800 °C.....	46
Figura 20 – Difratoograma de raios-x do corpo-de-prova com 10% de escória de aciaria queimado a 1100 °C.....	47
Figura 21 – Difratoograma de raios-x da lama.....	49
Figura 22 – Liberação de CO ₂ em função da temperatura.....	50
Figura 23 – Liberação de CO em função da temperatura mediante as condições atmosféricas do forno.....	50
Figura 24 – Liberação de NO em função da temperatura.....	51
Figura 25 – Liberação de CH ₄ em função da temperatura.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos grupos de argilominerais mais freqüentes na composição das argilas.....	12
Tabela 2: Temperatura / Efeitos térmicos.....	25
Tabela 3: Efeitos causados por diferentes concentrações de CO no ar.....	31
Tabela 4: Efeitos causados por diferentes concentrações de NO ₂ no ar.....	32
Tabela 5: Efeitos causados por diferentes concentrações de SO ₂ no ar.....	34
Tabela 6: Composição química da escória.....	40
Tabela 7: Composição química da lama de estação de tratamento.....	48

RESUMO

As atividades humanas vêm intensificando cada vez mais a degradação do meio ambiente e as indústrias de cerâmica vermelha contribuem principalmente pela extração de argila, possuindo um perfil que necessita se adequar aos acordos mundiais de proteção ambiental. Um dos recursos de minimizar o impacto da extração de argila, além de, em alguns casos melhorar a qualidade do produto final, é a adição de resíduos à matéria-prima, que podem ainda resolver problemas de descarte de outros setores industriais. No entanto, há a grande preocupação com a emissão de gases poluentes na queima desses novos materiais. O presente trabalho tem o objetivo de analisar as emissões gasosas liberadas durante a queima da mistura de argilas com diferentes resíduos industriais. Como resultado foram preparados corpos-de-prova de diferentes concentrações em peso (0, 5, 10%) do resíduo de escória de aciaria, do processo LD de refino do aço e 0, 15 e 100% de lama de estação de tratamento d'água (ETA), e queimados em forno tubular de laboratório, com controle digital, até 1100 °C. O sistema de detecção e quantificação dos gases consiste em um analisador de gases na faixa do infravermelho, comercialmente conhecido como URAS-14, também considerado como detector fototérmico, cujas espécies analisadas foram CO, CO₂, NO, CH₄, SO₂ e NH₃. Os resultados foram analisados e comparados com as características estruturais dos corpos-de-prova.

Palavras-Chaves: resíduos industriais, técnica fototérmica, gases poluentes.

ABSTRACT

The environment degradation has been increased by the human beings activities and the red ceramics industries mainly contribute for the clay extraction, whose profile should adjust to the worldwide ambient protection agreements. One of the methods to minimize the clay extraction impact, or, in some cases to improve the final product quality, is the addition of residues to the raw material, which can still solve problems of other industrial sectors discarding. However, pollutant gases emitted by the firing process of these new materials can be enhanced. The present work has the objective to analyze the set free gaseous emissions during the burning of the mixture of clays with different industrial residues. As result, clay samples with incorporation of different concentrations in weight (0, 5, 10%) of slag steel residue, LD process of steel refining and of 0%, 15% and 100% of mud of water treatment station (ETA) are fired in a tubular laboratory furnace, with digital control, from ambient temperature up to 1100 °C. The gas quantification and detection system consists of a gas infra-red analyzer, commercially known as URAS-14, which is also considered as a photothermal detector, whose analyzed species have been CO, CO₂, NO, CH₄, SO₂ and NH₃. The results ware analyzed and compared with the samples' structural features.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A conscientização ambiental, em âmbito global, encontra-se em um estágio de transformação tal que a visão sobre o planeta Terra e do papel que desempenham os diversos povos que a habitam mudou com o decorrer dos tempos. Atualmente o grande desafio é incorporar o conceito de preservação ambiental integrado à sociedade como um sistema, tornando o homem parte da natureza. A sociedade está descobrindo que todos os fenômenos, por mais individualizados que pareçam, estão ligados entre si, pois a lei da natureza é única.

Uma grande realização ou descoberta ou produção efetiva pelo Homem, pode causar, por um outro lado, catástrofes ou danos ao meio ambiente ou à sociedade, destacando, assim, a necessidade de adequação ambiental dos setores produtivos, do conhecimento das leis e normas que o regem.

Devido a variações climáticas, em especial após o aumento exponencial de várias catástrofes ocorridas nas últimas décadas, há uma preocupação mundial em relação aos problemas ambientais provocados pelo aumento da temperatura da Terra, ocorrido principalmente pelo efeito estufa (*Internacional Energy Agency*, 2005). Como consequência, a maioria dos países encontra-se em processo de conscientização sobre a importância de reduzir a emissão dos gases do efeito estufa, que são: dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4)

A qualidade do ar ou o nível de poluição do ar é determinado pela interação entre as fontes de poluição e a atmosfera e pelas condições meteorológicas locais, que determinam uma maior ou menor dispersão dos poluentes presentes, além de ser determinada através de medidas de concentração de poluentes escolhidos como indicadores da qualidade do ar. Considerando aqueles poluentes que ocorrem em maior frequência e que maiores danos causam ao meio ambiente, são eles: material particulado, dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio, (NO e NO_2), dióxido de carbono (CO_2) e oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O_3).

Os gases metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e o óxido nitroso (N_2O) também formam camadas na atmosfera, contribuindo para fortalecer o efeito estufa. A grande quantidade de CO_2 no ambiente é consequência do fluxo excessivo tão rapidamente lançado na atmosfera, no qual plantas verdes não conseguem

fotossintetizá-lo totalmente. Além disso, as áreas verdes se tornam cada vez menores. Continuamente, mais extensões de terras são utilizadas para atividades agropecuárias ou industriais e também para a construção de residências. Por isso a porcentagem de CO_2 no ar aumentou mais de 20 % no último século. Esta camada extra de CO_2 na atmosfera atua como o vidro de uma estufa. O efeito que este aumento de temperatura tem sobre a atmosfera terrestre e o clima é o objeto de muitos estudos científicos e é motivo de controvérsias (Internacional Energy Agency, 2005).

A Figura 1 mostra o aumento da radiação solar, da concentração de CO_2 na atmosfera terrestre e da temperatura global em função dos anos, a partir de 1600. Observa-se um aumento simultâneo nos três eventos a partir de 1900, sendo coincidente com a Revolução Industrial, onde indústrias passaram a ter um maior rendimento e eficiência após a utilização de combustíveis fósseis como o carvão.

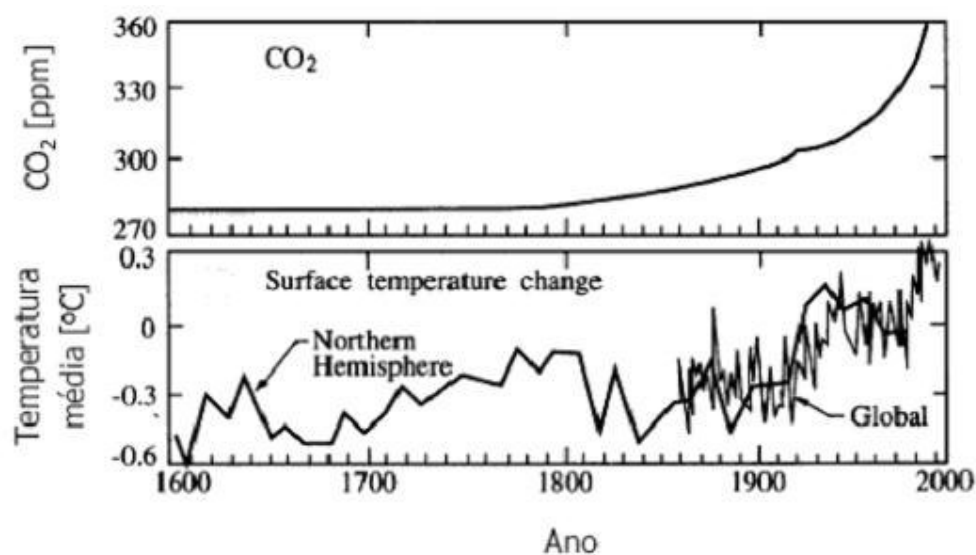


Figura 1: Perfis da Radiação Solar, concentrações de CO_2 e temperatura média na superfície terrestre em função dos séculos na faixa entre 1600 e 2000 anos.

Não só o efeito estufa é uma consequência prejudicial que está em destaque, mas as chuvas ácidas, o desmatamento de florestas e o buraco na camada de ozônio contribuem para o impacto destrutivo ao meio ambiente.

O protocolo de Kyoto foi discutido e negociado em Kyoto, no Japão, em 1997, e foi aberto para assinaturas em 16 de março de 1998 e ratificado em 15 de março de 1999. Oficialmente entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005 onde compromete

uma série de nações industrializadas a reduzir suas emissões em 5,2 % – em relação aos níveis de 1990 – para o período de 2008 – 2012 (PALMA, 2005).

A redução das emissões deverá acontecer em várias atividades econômicas. O protocolo estimula os países signatários a cooperarem entre si, através de algumas ações básicas:

- Reformar os setores de energia e transportes;
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis;
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercado inapropriados aos fins da Convenção;
- Limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos;
- Proteger florestas e outros sumidouros de carbono.

Se o protocolo de Kyoto for implementado com sucesso, estima-se que deva reduzir a temperatura global entre 0,002 °C e 0,28 °C até 2050, entretanto, isto dependerá muito das negociações pós-período 2008/2012, pois comunidades científicas afirmam categoricamente que a meta de redução de 5,2 % em relação aos níveis de 1990 é insuficiente para a mitigação do aquecimento global (PALMA, 2005).

As indústrias brasileiras inevitavelmente deverão se adequar às novas leis vigentes relacionadas ao meio ambiente. Sabe-se também que as indústrias cerâmicas são responsáveis por uma parcela da emissão dos gases poluentes, necessitando de investigações técnico-científicas que possam direcionar ao controle e adequação aos padrões de qualidade ambiental.

Algumas indústrias de grande porte estão se adaptando para reduzir a quantidade de gases poluentes liberados, principalmente no processo de queima dos produtos cerâmicos. Órgãos fiscalizadores, por exemplo, FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente-RJ), CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-SP), entre outros, já se fazem presentes com mais rigor, e mesmo que timidamente, exigem que as indústrias se adequem a essa nova realidade mundial.

Pressões externas e internas, com apoio irrestrito da sociedade estão cada vez mais atuantes. Além da questão ecológica na produção de cerâmica, existe o fator da qualidade do produto.

Os produtos de cerâmica vermelha sofreram poucas modificações no Brasil. Até o século XIX o sistema de produção pouco se alterou. A produção permaneceu manual, a secagem era realizada ao sol e a queima em fornos trapezoidais; ou seja, o processo de fabricação permaneceu praticamente o mesmo, caracterizado pela tradição familiar. Como conseqüência, o setor de cerâmica vermelha é o mais atrasado da construção civil brasileira. Cerca de 90 % das fábricas são de pequeno porte e usam métodos rudimentares; as restantes são fábricas de médio porte que usam tecnologias já desenvolvidas há cerca de quarenta anos. A contribuição para o desperdício é significativa, tanto na fase de construção propriamente dita, como na fase de pós-ocupação, causando aumento na geração de rejeitos, maior consumo de materiais e mão-de-obra, e prejuízos na imagem social do setor. Outro fator que provocou uma cultura setorial sem compromisso com a qualidade do produto foi o aumento vertiginoso da produção para atendimento da demanda, além de intervenientes diretos no processo. Observa-se, que a despeito de tão longo tempo de sua existência e das evoluções tecnológicas experimentadas pelo setor da construção civil, os produtos cerâmicos ainda estão a dever com relação ao atendimento das prescrições mínimas de qualidade, enquanto seus sucedâneos, dentre eles os blocos de concreto e outros, têm surgido como alternativa, demonstrando boa aceitação no mercado (DIAS e TOFFOLI, 2000).

Estas afirmações são alguns exemplos do sistema atual de cerâmica vermelha. Um dos recursos para minimizar o impacto e até melhorar a qualidade do produto final, é a adição de resíduos à matéria-prima, que podem ainda resolver problemas de descartes de outros setores industriais. No entanto, há a grande preocupação com a emissão de gases poluentes na queima desses novos materiais. Os tempos mudaram e a busca de qualidade é hoje uma questão imprescindível para o desenvolvimento do setor, impulsionada pela abertura do mercado e regularizada pelas novas exigências técnicas e ambientais e pelo despertar do direito do consumidor. O olhar sobre o meio ambiente e a suscetibilidade das atividades produtivas devem fazer parte dos objetivos de qualquer empresa, tornando o seu produto “ambientalmente correto”.

O presente trabalho destaca-se por contribuir na investigação das liberações gasosas provenientes da queima de materiais cerâmicos com adição de resíduos industriais como os de escória de aciaria e da lama de estação de tratamento d'água.

1.1 – OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o de avaliar, do ponto de vista ambiental, a incorporação de resíduos industriais em massas argilosas para a fabricação de cerâmica; possui ainda como metodologia a investigação das emissões de gases durante o processo de produção de materiais cerâmicos adicionados com resíduos industriais. A indústria cerâmica apresenta enorme potencial para absorver resíduos industriais, mas acredita-se que a ação benfeitora ao se retirar resíduos do ambiente, adicionando-o à argila, possa levar a uma situação mais grave ao meio ambiente, durante o processo de queima. Podem liberar ao ambiente, grandes quantidades de gases prejudiciais à saúde de seres-vivos e que ainda contribuam para o efeito estufa, o problema do buraco na camada de ozônio e o aumento da chuva ácida. Há ainda a possibilidade de determinados resíduos coibirem a emissão de certos gases poluentes, favorecendo ao controle do impacto ambiental.

1.2 – JUSTIFICATIVAS

Os seguintes pontos destacam-se como justificativas desta pesquisa:

➤ O estudo quantitativo das emissões gasosas permite indicar a concentração de resíduo que pode ser adicionada à massa sem que haja uma emissão excessiva de determinado gás poluente que, em grande escala, gera problemas ambientais e, em muitos casos, problemas na saúde humana.

➤ Através do estudo dos gases, a escolha do tipo de resíduo a ser utilizado na indústria cerâmica poderá certificar, juntamente com os resultados das propriedades cerâmicas, se o determinado resíduo trará vantagens comerciais, qualitativas e ambientais.

➤ A pesquisa, através de seus objetivos técnico-científicos, poderá vir a contribuir para o desenvolvimento do setor cerâmico da região Norte Fluminense e de outras regiões, como também, para outros setores industriais que geram gases poluentes, destacando assim a importância da preocupação e preservação do meio ambiente.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O SISTEMA CERÂMICO DA REGIÃO NORTE FLUMINENSE

O solo da região Norte Fluminense, onde se situa o município de Campos dos Goytacazes – estado do Rio de Janeiro, com aproximadamente 400.000 habitantes e área de 4.469 km² é constituído por uma imensa planície costeira quaternária formada na desembocadura do rio Paraíba do Sul. Geograficamente (Figura 2), mais da metade da área do município apresenta-se como uma planície com cerca de 75 km de comprimento, 40 km de largura e 17 m de altitude (VIEIRA, 2001). É constituída por terraços marinhos arenosos de idade pleistocênica (há 120.000 anos) e de sedimentos lagunares e fluviais de idade holocênica (há 5.100 anos) (MARTINS *et al.*, 1984).

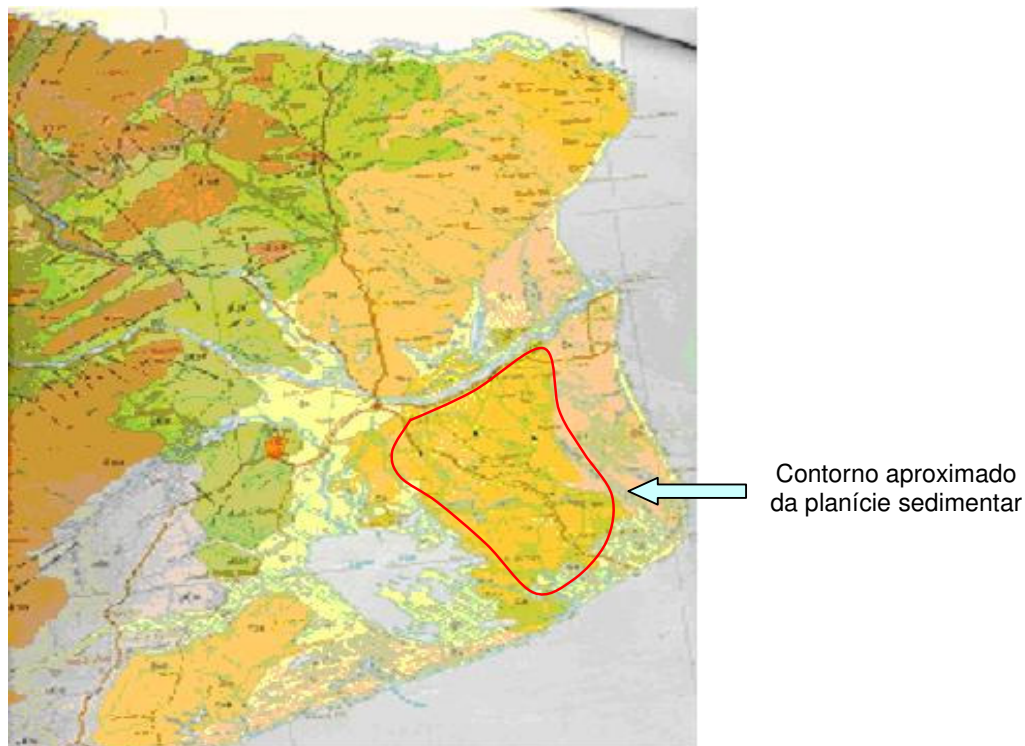


Figura 2: Aspectos geológicos do município de Campos dos Goytacazes.

Com a decadência das usinas açucareiras da região, a indústria cerâmica tornou-se uma atividade de destaque, absorvendo a mão-de-obra advinda do campo. No estado do Rio de Janeiro o município é o maior pólo cerâmico,

totalizando 35% da produção e 35% de indústrias cerâmicas do estado. São cerca de 100 indústrias cerâmicas, gerando aproximadamente 3000 empregos diretos, com uma produção estimada em 75 000 000 de peças por mês, segundo o Sindicato dos Ceramistas de Campos. No entanto, a qualidade do produto final das indústrias, em geral, é baixa. Visto que as implicações da falta de conformidade atuam em cadeia, culminando com a ocorrência de patologias diversas, com prejuízos de ordem técnica, ecológico-ambiental e financeira (ALEXANDRE, 2000).

A região Norte Fluminense dispõe de grandes reservas de matérias-primas cerâmicas. O pólo cerâmico instalado no município, apesar de ser um dos mais importantes do estado, fabrica somente produtos de cerâmica vermelha principalmente blocos cerâmicos de vedação, tijolos e telhas (SOUSA, 2005).

A qualidade da argila da região Norte Fluminense é boa, possibilitando uma forte base para alavancar a região, como um dos maiores pólos cerâmicos do Brasil.

No Brasil, existem normas para o setor desde 1943, as quais contêm prescrições que os produtos devem apresentar como dimensões, resistência à compressão, absorção e ainda, planeza das faces e desvio com relação ao esquadro (estas para blocos). Da conformidade com tais especificações, pressupõe-se o atendimento aos requisitos necessários na utilização dos produtos.

Longe de pensar que as normas são definitivas, mas pelo contrário, elas devem evoluir com o desenvolvimento do setor, pois são os referenciais técnicos necessários que devem nortear o setor produtivo para que o produto fabricado apresente os requisitos especificados. A questão da normalização e da qualidade devem ser tratadas como ponto de honra, respeitando o consumidor e consolidando a imagem do produto.

Com a recente implantação do gasoduto na região, as indústrias poderão ter condições de produzir produtos mais eficientes, além de poluírem menos. O gás proporciona uma queima mais uniforme, devido a uma constância e uniformidade maior da temperatura de queima do forno proporcionando uma queima muito mais homogênea, resultando em produtos de melhor qualidade além de atingir temperaturas mais altas (até 1200 °C) do que o forno a lenha que só chega ao máximo de 800 °C. Assim, haverá conseqüentemente um melhor controle do processo. Um estudo da caracterização das jazidas, das matérias-primas das

indústrias cerâmicas e do produto final é de fundamental importância (RAMOS, 2000).

2.2 – DEFINIÇÃO DE ARGILA

A argila é uma rocha finamente dividida, resultante da ação do intemperismo, da ação hidrotermal ou que foi depositado como sedimento fluvial, marinho, lacustre ou eólico, constituída essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”, exceto os compostos por alofanas que são argilas amorfas, provenientes de cinzas vulcânicas. Em geral, uma argila é composta por um ou mais argilominerais, podendo conter carbonatos, como a calcita (CaCO_3), além de pequenas quantidades de magnesita (MgCO_3) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$); matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica e não muito freqüentes, minerais primários, além da presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Os minerais de ferro presentes nas rochas argilosas são a magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), limonita ($\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$), goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) e siderita (FeCO_3), além de outras impurezas caracterizando-se por:

- a) Ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos;
- b) possui elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de $2\ \mu\text{m}$;
- c) Quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica após secagem. Torna-se dura e rígida após a queima a uma temperatura elevada (superior a $1000\ ^\circ\text{C}$) adquirindo a dureza do aço;
- d) Possui capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meg/100g de argila.

O teor de matéria orgânica contida em muitas argilas aumenta a sua plasticidade, o que muitas vezes é desejável por facilitar uma melhor modelagem das peças. O carbono é o elemento mais abundante da matéria orgânica e que é despreendido com maior facilidade em forma de CO_2 , CO e CH_4 , quando aquecida, permitindo um aumento inicial de porosidade e uma posterior contração das peças cerâmicas (SANTOS, 1989).

O termo argila, no *latu sensu*, não possui necessariamente uma conotação mineralógica, sendo aplicado a todas as partículas com granulação fina encontradas em sedimentos e solos. Este é um conceito de argila, baseado na granulometria, segundo o qual, independentemente da composição química ou mineralógica, compreende partículas, segundo o MIT¹, com diâmetros inferiores a 0,002 mm e para a ABNT², com diâmetros inferiores a 0,005 mm (FRANJNDLICH *et al.*, 2001).

2.2.1 – Os argilominerais

São minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Quimicamente são silicatos hidratados, de alumínio e ferro, contendo ainda, certos tipos de elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. Geralmente, com certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos.

Os argilominerais são silicatos com estruturas placóides similares às micas. Praticamente, todos os argilominerais são cristalinos, exceto a alofona e a imogolita [r. Al₂O₃/s. SiO₂/ t. H₂O], (r, s e t são números racionais), que são argilominerais amorfos, constituídos por solução sólida, contendo proporções variáveis de sílica, alumina e hidroxilas. As semelhanças das propriedades ópticas entre si, o tamanho bastante reduzido (geralmente com alguns micrometros de diâmetro) e a freqüente mistura de vários tipos de argilominerais dificultam ou praticamente impossibilitam a identificação óptica pelos métodos convencionais. Além disso, a aparência em seção delgada pode ser modificada pela espessura, pelos teores de várias substâncias corantes e impurezas que, também podem modificar os índices de refração.

Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si⁴⁺ e Al³⁺, ocasionalmente Fe³⁺, Fe²⁺. Nos grupos tetraédricos são Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, ocasionalmente Cr³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Li⁺; nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica.

¹ MIT – Massachusetts Institute of Technology

² ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

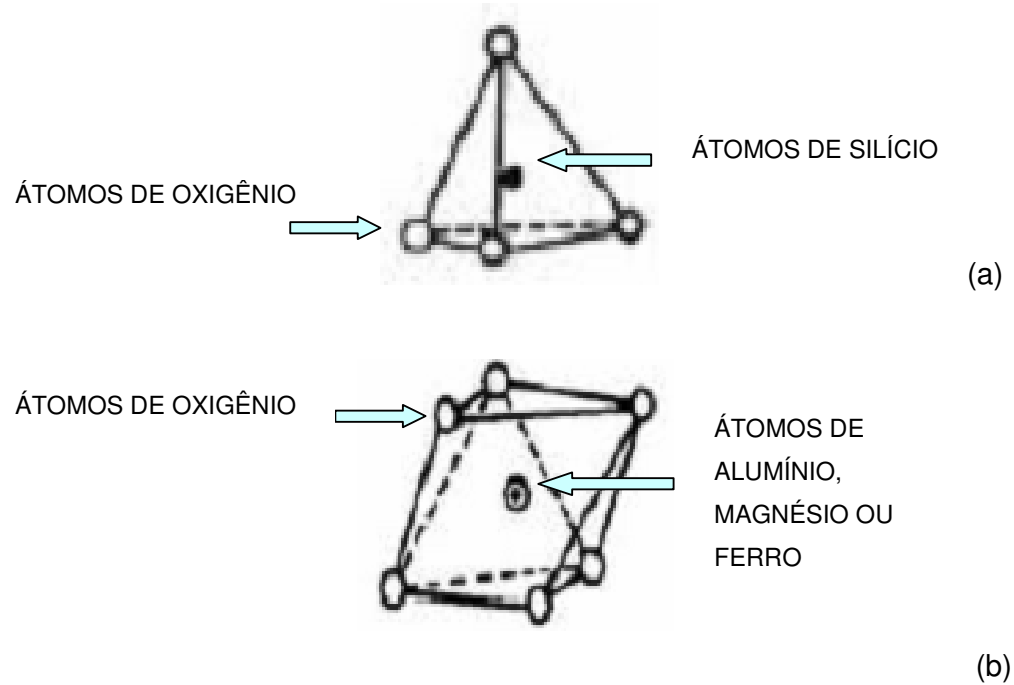


Figura 3: (a) Estrutura tetraédrica SiO_4
 (b) octaédrica $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ respectivamente.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas; essas folhas são usualmente chamadas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente (Figuras 4 e 5).

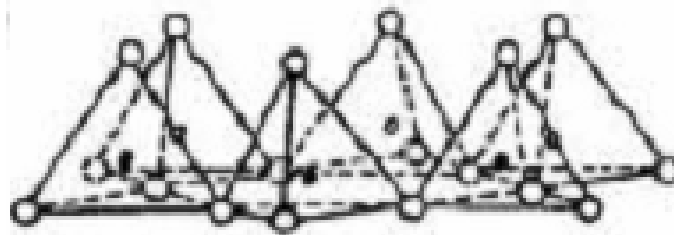


Figura 4: Folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO_4

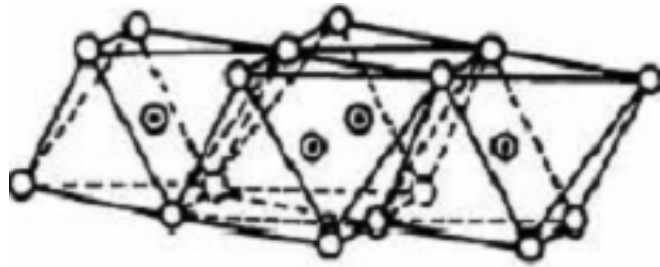


Figura 5: Folha em arranjo hexagonal de octaedros

A Figura 6 mostra o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica formando uma camada 1:1.

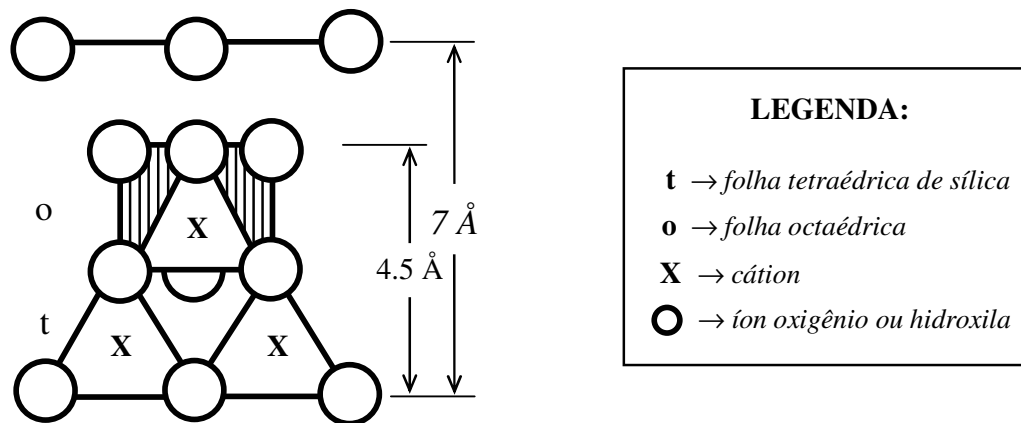


Figura 6: Esquema da camada 1:1 na formação dos argilominerais (TOLEDO, 2003).

As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar camadas numa variedade de formas, as quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos (SOUSA *et al.*, 2005).

A Tabela 1 apresenta, a seguir, a classificação dos grupos de argilominerais mais freqüentes na composição das argilas.

Tabela 1: Classificação dos grupos de argilominerais mais frequentes na composição das argilas (TOLEDO, 2003).

Grupo	Fórmula química típica	Tipo de camada	Espécies
Caulinita	$[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=0 ou 4)	1:1	Caulinita, dickita, nacrita, halloysita
Ilita	$M_x[\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Ilita, glauconita
Vermiculita	$M_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Vermiculita
Esmectita	$M_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita
Clorita	$(\text{Al}(\text{OH})_{2.55})_4 \cdot [\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1 com hidróxido na intercama da	Nomes baseados na composição: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}

2.3 – DEFINIÇÃO DE CERÂMICA

O nome cerâmica é derivado do grego *keramikos* que significa material queimado. Isto porque as propriedades desejadas de certos materiais eram obtidas através da queima deles. Por muito tempo, o termo foi aplicado a materiais usados em louça, porcelana, tijolos, telhas, entre outros. Posteriormente, o vidro e outros materiais usados em altas temperaturas passaram a ser tratados por este nome também. Atualmente, os materiais como louça de mesa-porcelana, sanitários, revestimentos (pisos e azulejos) são tratados como cerâmica tradicional ou estrutural. Materiais como vidros, cimento, refratários, abrasivos, tijolos, telhas são classificados como cerâmica vermelha e uma nova categoria de materiais cerâmicos foi desenvolvida com alta tecnologia, envolvendo extremo controle das etapas de síntese da matéria-prima e seu processamento é a chamada cerâmica avançada onde se enquadram componentes de elétrica e eletrônica, biocerâmica, nuclear, catalisadores e filtros. Enquanto as matérias-primas dos produtos cerâmicos

estruturais são encontradas e coletadas na natureza sem preocupação com a pureza, os materiais cerâmicos de alta tecnologia são em geral sintetizados industrialmente com rigoroso controle de composição. Enquanto, as cerâmicas tradicionais são processadas por métodos rústicos, as cerâmicas avançadas exigem equipamentos sofisticados e condições bem controladas. Em compensação, as aplicações das cerâmicas avançadas são muito mais sofisticadas. Elas exibem uma larga variedade de propriedades e são usadas em condições muito mais rigorosas que as cerâmicas tradicionais.

A cerâmica é definida como material inorgânico, não metálico, cuja produção ou aplicação envolve tratamento térmico. Geralmente são duros, porém frágeis, possui ponto de fusão elevado e são isolantes elétricos. Os materiais cerâmicos, em geral, apresentam elevada resistência ao calor, considerável resistência à oxidação e ao ataque químico, elevada resistência à deformação plástica e alta rigidez mecânica. Contudo, apresentam baixa resistência ao impacto e grande variação da resistência à fratura ou quebras. Possui uma estrutura porosa, básica para a avaliação da maioria das propriedades dos produtos cerâmicos, possibilitando, assim, sua aplicação em diversas áreas (SENGUPTA *et al.*, 2002).

Em relação à porosidade, alguns parâmetros podem caracterizar a estrutura porosa: quantidade de poros, distribuição do tamanho dos poros e conexão entre os poros. A quantidade de poros é definida normalmente pela porcentagem em massa de absorção de água pelo produto. Como os produtos cerâmicos podem ser expostos à água ou outros fluidos, a quantidade de poros estará relacionada com a quantidade de líquido que penetra no volume da peça. A penetração dos líquidos poderá influenciar na taxa de corrosão da peça e na sua resistência. A distribuição do tamanho dos poros é particularmente significativa quando relacionada com a resistência do produto, pois poros maiores influenciam na perda da resistência. A conexão entre poros influencia a permeabilidade da peça. Caso eles sejam tortuosos, a permeabilidade é dificultada, evitando neste caso a penetração dos fluidos e o formato das passagens entre os poros.

A porosidade varia não só em função da temperatura de queima do produto cerâmico como na granulometria, na seleção da matéria-prima. Em temperaturas elevadas, normalmente acima de 1000 °C, ela diminui vertiginosamente, principalmente devido aos componentes químicos que são liberados dos

constituintes da argila, como a matéria orgânica, argilominerais e fundentes. Assim, os poros podem ser selados. Além da porosidade, outros parâmetros também são importantes para analisar a qualidade e as propriedades da matéria-prima, por exemplo, os obtidos pelos ensaios tecnológicos, como: tensão de ruptura à flexão, retração linear, retração volumétrica e lixiviação, e ainda pela caracterização geotécnica de amostras como a análise granulométrica, limite de plasticidade, limite de liquidez, densidade real dos grãos.

O Apêndice A apresenta a caracterização física de amostras de solos com seus respectivos ensaios tecnológicos.

O produto cerâmico antes de ser queimada é chamada de cerâmica verde. A substância sinterizada auxilia na eliminação dos poros pela união das partículas, preenchendo os espaços vazios. Os poros pequenos são os primeiros a desaparecerem. Logo, a extensão do produto sinterizado determina a quantidade de poros e influencia na distribuição dos tamanhos dos poros. O material se solidifica sob resfriamento e produz uma ligação entre os vários constituintes presentes nos materiais.

Quando a fase vítrea do produto cerâmico torna-se suficientemente pastosa para “recheiar” os poros e espaços vazios, ocorre o processo de sinterização. Na queima de uma massa argilosa comum já começa haver indícios de sinterização por volta de 600 °C, entretanto, a sinterização só acontecerá acima de 1000 °C.

A composição mineralógica, a plasticidade e a porosidade do material argiloso, bem como os ciclos de queima são parâmetros fundamentais para as aplicações industriais (MARINO *et al.*, 1998).

2.4 – RESÍDUOS

Os resíduos industriais e urbanos vêm se tornando um dos problemas mais preocupantes que a sociedade moderna enfrenta.

O impacto de uma atividade de produção de cerâmica manifesta-se no meio ambiente, através da emissão de pós, gases, descarga de águas industriais e rejeitos, além de resíduos da fabricação e de tratamento.

Resíduo é definido como restos provenientes de quaisquer atividades ou processos de origem industrial, doméstico, hospitalar, comercial, agropecuária entre outros, incluindo os lodos e cinzas provenientes de sistemas de controle de poluição ou de tratamento de água que não possuam utilidade imediata (ABNT, 1987a).

Os resíduos podem apresentar-se sob diferentes formas físicas, níveis de periculosidade variados e são oriundos de diversas atividades, dentre outras origens (ABNT, 1987b; ABNT, 1987c; FEEMA, 1995; FEEMA 1998).

Quanto ao estado físico, os resíduos podem ser:

➤ Resíduo líquido: material fluido, resultante de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços, considerados inúteis, indesejáveis ou descartáveis.

➤ Resíduo sólido: material sólido ou semi-sólido, inútil, indesejável ou descartado, cuja composição ou quantidade de líquido não permita que escoe livremente.

De acordo com a norma técnica da ABNT (ABNT, 1987a), os resíduos sólidos podem ser classificados como:

➤ Resíduos perigosos (classe I): apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;

➤ Resíduos inertes (classe II); quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização (ABNT, 1987b), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excentuando-se os padrões de aspecto: cor, turbidez e sabor;

➤ Resíduos não-inertes (classe III): são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos das classes I e II, nos termos da NBR 10004 (ABNT, 1987a). Os resíduos classe III, não-inertes, podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Quanto à origem os resíduos podem ser:

➤ Resíduos industriais: resultantes de processos industriais e de manufaturas.

➤ Resíduos urbanos: são resíduos originados no interior de residências, algumas vezes chamados de resíduos domésticos. São os resíduos sólidos e semi-sólidos ou líquidos gerados num aglomerado urbano, exceto os resíduos industriais, hospitalares, sépticos e aqueles gerados em aeroportos e portos.

➤ Resíduos comerciais: são aqueles gerados por lojas, escritórios e outras atividades que, ao final, não apresentam um produto utilizável.

➤ Resíduos hospitalares: resíduos que contenham material orgânico e inorgânico provenientes de ambulatórios, centros de assistência, clínicas, centros cirúrgicos e outras atividades médicas.

➤ Resíduos agrícolas: são resíduos que resultam da criação e abate de animais e do processamento da produção das plantações e cultivos; e

➤ Resíduos institucionais: são aqueles originados dos serviços de saúde, educação, pesquisa entre outros.

Em linhas gerais, os resíduos industriais se definem como quaisquer materiais sólidos, pastosos ou líquidos, resultantes de processos industriais de fabricação, transformação, utilização, consumo ou limpeza, cujo produtor ou possuidor destina-o ao abandono.

No contexto de equilíbrio do consumo e da conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a reciclagem exerce um importante papel na economia de jazidas escassas de matéria-prima bruta, na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia. Pode transformar uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição, com menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população.

A reciclagem é um conjunto de técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e resíduos e reintroduzi-los no ciclo de produção. A reciclagem de resíduos, independentemente do seu tipo, apresenta várias vantagens em relação à utilização de recursos naturais “virgens”. A vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora.

A reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Na América do Norte e na Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável. Na Europa, por exemplo, a Itália,

líder em produção, técnicas de fabricação e inovação tecnológicas, não só a questão da reciclagem se destaca no setor econômico como também a questão da prevenção e redução da poluição, em particular das fontes industriais, bem como a proteção ao meio ambiente, são objetos de leis específicos nacionais e internacionais na Europa, desde os anos 60 (PALMONARI *et al.*, 2002).

Para quem produziu o resíduo é de sua propriedade e responsabilidade, mesmo depois de ser enviado para tratamento ou disposição em terceiros (LAGE, 2000), principalmente em relação ao destino do resíduo.

Os destinos dos resíduos, que não sejam os usualmente comuns para tal fim, isto é, os incineradores e os aterros industriais autorizados, são pouco explorados, técnica e comercialmente, pois as empresas geradoras buscam as soluções que lhes tragam menores responsabilidades, enquanto os potenciais usuários ou aplicadores não sabem como administrar adequadamente tais materiais. Além disto, e principalmente, não sendo a atividade principal do gerador do resíduo a de desenvolver tais usos racionais, ou seja, não faz parte do “*core business*” das empresas envolvidas, enormes quantidades de valores monetários e materiais são desprezadas diariamente.

Há certos resíduos que, por si só, justificam qualquer utilização ecologicamente viável e correta ou eliminação integral, pois a sua disposição, mesmo que controlada, acarreta em impacto de tal magnitude que induz a extinção dos seres vivos, pela progressiva contaminação dos recursos naturais ou pelo contato direto. Existem ainda utilizações não controladas de resíduos com contaminantes, como disposição em aterros não apropriados (aterros sanitários, por exemplo) e uso no meio agrícola. Neste caso, a mistura direta ao solo destinado à agricultura contamina o mesmo, os mananciais e até os vegetais produzidos, ou seja, com impacto direto sobre animais ou sobre o ser humano.

Este problema é comum em várias partes do Brasil e do mundo. Hoje, com as novas leis de proteção ao meio ambiente, e a crescente e progressiva implantação de novas e exigentes diretrizes na gestão de resíduos para as sociedades industrializadas, na perspectiva de um desenvolvimento sustentável, faz-se necessário desenvolver métodos alternativos e eficazes em substituição ao simples descarte desses em aterros sanitários.

A indústria cerâmica brasileira tem participação de cerca de 1 % do PIB nacional, sendo que 40 % desta participação são representadas pelo setor de cerâmica vermelha estrutural (GESICKI *et al.*, 2002). No tocante ao mercado consumidor, destaca-se a cerâmica vermelha pelo consumo da ordem de 70 milhões de toneladas peça/ano, através de 11.000 empresas. A maioria, de pequeno porte, distribuída pelo país, como São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Rio Grande do Norte, Paraná, Santa Catarina e Bahia como os principais produtores.

Em função do fator econômico e, de maneira crescente, do controle ambiental, têm sido empreendidos esforços para o reaproveitamento de resíduos. A quantidade adicionada varia com o tipo de resíduo, com o objetivo de manter as propriedades cerâmicas em níveis aceitáveis, de modo a atingir aos requisitos das especificações (SUGUIO, 2003). A indústria cerâmica pode destacar-se como uma forte consumidora desses resíduos devido ao seu processo produtivo que requer muita matéria-prima natural, tornando economicamente viável e ecologicamente correta para reciclagem de resíduos.

2.4.1 – Resíduos na indústria cerâmica

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea; geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significativas.

De acordo com suas características e influência sobre as propriedades das formulações e corpos cerâmicos, pode-se agrupar os resíduos sólidos, quando absorvidos pela indústria cerâmica, em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, resíduos da incineração de rejeitos urbanos e radioativos, ressaltando-se que uma classificação sistemática de resíduos é muito complexa, em virtude da grande variabilidade de suas propriedades e de sua influência nas formulações das massas cerâmicas.

Os resíduos redutores de plasticidade caracterizam-se por serem materiais friáveis que, quando adicionados às massas cerâmicas provocam a redução de sua plasticidade; em geral, eles são provenientes das indústrias de

mineração e beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variáveis, dependendo da origem dos materiais. Dentre esses resíduos pode-se citar: os de extração de ardósia, os provenientes de esteatitos e pedra sabão, resíduos de mineração e beneficiamento das rochas graníticas, resíduos da própria indústria cerâmica. Sabe-se que alguns desses resíduos já foram utilizados na produção de cimento Portland, argamassa e concreto (SANTOS *et al.*, 2005) e resíduo de amianto (MENEZES *et al.*, 2002).

Outros tipos de resíduo são os resíduos fundentes, cuja principal característica é a de contribuir para uma diminuição na temperatura de queima do corpo cerâmico, possibilitando redução do consumo energético devido às novas características da massa cerâmica. Esses resíduos são geralmente provenientes do processo de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica e possui uma composição sílico-aluminosa ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 50\%$) com porcentagens variáveis de metais pesados (em alguns casos bem elevada), alcalinos e alcalinos terrosos, com presença freqüente de Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, entre outros, rejeito de água de unidades de galvanização, de resíduos de escória de alto forno e de resíduos de aciaria (COUTO *et al.*, 2001, BELYAKOV *et al.*, 1998) na produção de tijolos, telhas, blocos e revestimentos cerâmicos, sendo atingida boa inertização dos agentes poluentes (MENEZES *et al.*, 2002).

Resíduos com caráter fundente particular são os do processo de fabricação de produtos cerâmicos esmaltados, constituídos basicamente por restos de matérias-primas, peças cruas, produtos acabados fora de especificação e lamas provenientes do tratamento das águas de limpeza por se situarem na fronteira entre os redutores de plasticidade e fundentes, já que a forma de coleta impede a separação entre esmalte e lamas de esmaltação das peças cruas e queimadas fora de esmaltação.

A utilização de resíduos combustíveis por parte das indústrias cerâmicas pode ser aplicada de duas formas: por incorporação dos resíduos à massa cerâmica ou mistura com os combustíveis responsáveis pela queima do corpo cerâmico; no entanto, ambos os casos é utilizado o poder calorífico dos resíduos para auxiliar a queima.

Os resíduos provenientes de processos industriais que contêm elevado teor de substâncias orgânicas e que lhes conferem alto poder calorífico são classificados

como resíduos combustíveis. Esta categoria inclui os resíduos das estações de tratamento de rejeitos urbanos (MARABINI *et al.*, 1998, GUILLE *et al.*, 1997), resíduos da exploração de carvão (KNISS *et al.*, 2006), resíduos da indústria têxtil (MUNHOZ, 2006) e de curtume, resíduos derivados da extração do refino do petróleo e da indústria do papel e madeira, casca de arroz.

Ainda como curiosidade, existem os resíduos radioativos que não são necessariamente considerados matérias-primas cerâmicas, a não ser que se esteja trabalhando com materiais nucleares; todavia, esses resíduos são, algum tempo, incorporados aos materiais cerâmicos, a fim de se poder armazená-los de forma mais segura, enquadrando-se então como resíduo absorvido pela indústria cerâmica (MENEZES *et al.*, 2002).

Antes de o resíduo ser utilizado como produto final, algumas técnicas de tratamento são adotadas, mesmo aqueles que não possuem propriedades adequadas de uso.

O resíduo passa por tratamento físico-químico, incineração, operações de inertização (estabilização/solidificação, vitrificação) e aterro (ANDRADE, 2005).

Resumindo, os resíduos industriais, originado de grandes atividades industriais, podem ser reciclados dentro do próprio processo (regeneração), podem ser tratados e/ou classificados para serem utilizados como insumos em outros processos e produtos (reciclados), ou finalmente podem ser transformados em rejeitos, que devem receber tratamento adequado para evitar sua transformação em poluentes. Preocupados com os rejeitos não tratados e não administrados, os órgãos de controle ambiental trabalham no sentido de disciplinar seu destino final, evitando que contaminem o meio ambiente, e desta forma causem agressão ao ser humano. No Brasil, a geração de resíduos é ainda no presente uma atividade não muito controlada, e, portanto não é lhe é dada uma importância merecida (CANASSA *et al.*, 1991).

Em vista disto, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de valorizar (reaproveitar) resíduos de naturezas diferentes, utilizando-os como matéria-prima em diferentes produtos.

2.5 – O PROCESSO DE QUEIMA

A queima é a etapa principal do processo de transformação químico-físico de um produto cerâmico. É nesta etapa que ocorre a consolidação do formato da peça definido na operação de conformação do pó (KINGERY *et al.*, 1975). Esta etapa do processo de fabricação vem passando nos últimos anos, no setor de revestimentos cerâmicos, por constantes modificações com destaque para redução cada vez mais significativa dos ciclos de queima levando a um incremento na produtividade (MELCHIADES *et al.*, 1996, DONDI *et al.*, 1999). A introdução de ciclos de queima rápidos constitui-se numa das mais importantes inovações do setor de revestimentos cerâmicos. O comportamento das diferentes matérias-primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia de produto a ser fabricado, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima. Outro fator de importância é a condição atmosférica em que o forno se encontra, se estiver rico em oxigênio; por exemplo, o Fe contido na argila irá reagir de forma a modificar a coloração da peça cerâmica como apresenta a Figura 7.



Figura 7: Corpos-de-prova queimados em diferentes temperaturas com variação na coloração.

O monitoramento das propriedades tecnológicas é de fundamental importância para que se conheça o intervalo de queima em que as dimensões e a porosidade da peça cerâmica não variem excessivamente (MELCHIADES *et al.*, 1997).

O ciclo de queima deverá ser ajustado de modo que a velocidade de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior. Se por um lado, a temperatura de queima fornece a energia para que as transformações térmicas possam ocorrer, por outro, o tempo de queima irá permitir que essas transformações possam atingir o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica. Além disso, é a combinação dos fatores temperatura e tempo de queima (ciclo térmico) que estabelece o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima (SOUSA, 2003). Portanto, é importante que se conheça a sensibilidade de uma massa cerâmica a variações no ciclo de queima.

Durante o processo de queima devem-se considerar as reações químicas que estão ocorrendo com a massa (utilizada) e verificar o comportamento da peça cerâmica. Essas reações é que dão origem às fases presentes no produto final e, dessa forma, influenciarão consideravelmente as propriedades dos mesmos. Por essa razão é que produtos diferentes precisam ter formulações diferentes. Muda-se o reagente e, portanto as reações que ocorrem durante a queima assim como os produtos (que são as fases) e, conseqüentemente, as propriedades do produto final.

Para a identificação das reações químicas que ocorrem durante a queima e as fases formadas como resultado das mesmas, os métodos comumente utilizados são a análise térmica diferencial (ATD), análise termo gravimétrica (ATG) e a difração de raios-X. O presente trabalho irá destacar o emprego da técnica de detecção de gases poluentes pelo analisador, na faixa do infravermelho, URAS -14.

Os principais poluentes gasosos, oriundos dos processos de secagem e queima dos produtos cerâmicos incluem os produzidos pela combustão, tais como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), amônia (NH₃), metano (CH₄), clorina (Cl₂), fluorina (F₂), compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos associados à matéria-prima e ao combustível, que podem ser madeira, de diversas espécies, óleo diesel, gás natural (menos poluente) que também, são emitidos durante o processo cerâmico (MORGAN, 1993).

A matéria orgânica, muitas vezes presente nas argilas naturais, é composta de ácidos húmicos e fúlvicos que têm uma larga faixa de grupos orgânicos funcionais que podem interagir com os vapores liberados pelos processos de desidratação e de desidroxilação das argilas (300-600°C), bem como, com o oxigênio da atmosfera do forno e gases dos combustíveis que contribuem para as liberações de CO, CO₂, NO_x, SO₂, NH₃, e CH₄

A importância de se conhecer as reações que ocorrem durante a queima, mesmo que elas não afetem significativamente a qualidade do produto final, está relacionada ao fato de que as propriedades do produto final são uma consequência das fases presentes e da sua microestrutura. As fases, por sua vez, dependem, dessas reações.

Em geral, o processo cerâmico envolve três etapas de tratamento térmico que se dividem em secagem, queima ou cozedura e resfriamento das peças. Não há um padrão a seguir. É importante ter conhecimentos prévios, que envolvam o comportamento da matéria-prima e suas principais transformações, eficiência de combustíveis adotados, características do forno, etc., para que se busque equacionar o ciclo de queima-resfriamento, otimizando o processo produtivo e minimizando perdas (TOLEDO, 2003).

2.6 – AS FASES CERÂMICAS E SUAS PROPRIEDADES

Entende-se por fase uma porção de matéria formada pela combinação de determinados átomos ligados por um certo tipo de ligação química e arranjos no espaço de uma determinada maneira. Portanto uma fase não pode ser expressa simplesmente por uma fórmula química como SiO₂ ou Al₂O₃. Analisando a sílica, por exemplo, ela é constituída de átomos de silício e oxigênio unidos por ligações covalentes-iônica. Dependendo do arranjo dos átomos, a sílica pode estar como a fase conhecida como quartzo, cristobalita ou tridimita. Todas essas fases são formadas pelos mesmos átomos ligados pelo mesmo tipo de ligação química. Entretanto, para cada uma dessas fases a disposição dos átomos no espaço, uns em relação aos outros, é ligeiramente diferente e, como consequência, cada uma das fases da sílica apresenta propriedades também ligeiramente diferentes. Se isso ocorre com um material constituído pelos mesmos átomos, ou seja, variações

polimórficas da sílica, pode-se imaginar que se a composição química variar as propriedades variarão ainda mais.

Portanto, é através da escolha das matérias-primas que compõem a massa e da proporção entre elas que se estabelece as fases que poderão ser formadas durante a queima e estarão presentes no produto final. São as características individuais de cada uma dessas fases e a microestrutura da peça queimada que definirão as propriedades do produto obtido. Assim sendo, se as composições da massa, por exemplo, contiverem matérias-primas que poderão reagir entre si e formar fases que possuem elevado coeficiente de expansão térmica, que é consequência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia) no produto final, e se essas reações ocorrerem, apresentará um elevado coeficiente de expansão térmica.

Resumindo, o coeficiente de expansão térmica é resultado da somatória dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente e sua fração volumétrica, somados aos efeitos de microestrutura. Entretanto, se a fase com coeficiente de expansão térmica relativamente elevada estiver envolvida por uma matriz contínua com um coeficiente de expansão térmica menor, ela poderá, no resfriamento quando diminuir de tamanho mais rapidamente que a matriz, se soltar da matriz e não mais afetar a sua expansão (SENGUPTA *et al.*, 2002). A Tabela 2 mostra os possíveis efeitos térmicos.

Tabela 2: Temperatura / Efeitos Térmicos (TOLEDO, 2003).

Temperatura °C	Efeitos Térmicos
Até 150	Evaporação de águas de plasticidade, de amassamento e de capilaridade - águas não ligadas, presentes nos poros e preenchendo vazios.
100 – 400	Liberação contínua de água zeolítica (presente entre as moléculas de alguns tipos de argilas)
280	A gibsita $[Al(OH)_3]$ sofre desidroxilação
200 – 600	Oxidação da matéria orgânica
450 – 600	Em caulinitas ocorre uma rápida saída de água, processo de desidroxilação, transformando-as na fase da amorfa metacaulinita. Nesta etapa, os gases formados a partir de outros materiais são liberados. É importante que a atmosfera do forno seja oxidante para que ocorram reações completas das liberações gasosas.
573	Inversão polimorfa do quartzo $(SiO_2)\alpha \leftrightarrow \beta$; provoca alterações de volume $\pm 2\%$ (expande no aquecimento)
700 – 950	Ocorre a desidratação química (perda da água de constituição das moléculas pelos processos de desidroxilação) dos minerais micáceos (muscovita e da illita, considerando que o início do processo de desidroxilação contínua ocorre em torno dos 400 °C), cujo efeito máximo ocorre em torno de 850 °C
> 950	Ocorre a vitrificação seguida da cristalização
980	Nucleação da mulita
1050	Sílica amorfa inicia a formação da cristobalita
1050 – 1200	Feldspatos presentes na massa iniciam fusão, dissolvem a sílica e alguns outros materiais, favorecem a formação de uma fase vítrea da cerâmica com o fechamento de poros e rápido decréscimo da porosidade. Presença de mulita e cristobalita, dependendo da matéria-prima.

2.7 – IDENTIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

A identificação dos argilominerais presentes na argila é relativamente simples quando a amostra é pura, isto é, contém apenas um argilomineral. Misturas de argilominerais de vários grupos geralmente apresentam dificuldades, quer pela possibilidade de interferência nos diversos métodos de identificação, quer pelo fato de determinados argilominerais não serem detectáveis abaixo de determinado teor na amostra, teor esse que varia com o argilomineral e com o método de ensaio. Geralmente são utilizados, como métodos de estudo a análise química, a determinação da capacidade de troca de cátions, a análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica, a difração de raios-X e a espectroscopia no infravermelho (SOUSA *et al.*, 2005).

2.7.1 – Difração de raios-X

A difração de raios-x representa a principal ferramenta de identificação das argilas, embora outros métodos vêm sendo usados gradativamente.

Dois experimentos foram marcantes para a disseminação dessa técnica; a descoberta dos raios-X por Rontgen em 1895 e a descoberta da difração de raios-X por von Laue e seu grupo em 1912, seguidos da contribuição de W.L. Bragg que determinou uma relação geométrica específica para explicar o fenômeno, conhecido como Lei de Bragg (KITTEL, 2005).

Na difração, o comprimento de onda dos raios-x deve ser próximo à distância entre os centros de dispersão (espaçamentos entre átomos e espaçamento entre os planos atômicos). O grupo de von Laue mostrou que o comprimento e os espaçamentos entre os átomos dos cristais atendiam essa condição. Em difração de raios-X, a faixa de comprimento de onda utilizada com mais frequência vai de 0,5 Å a 0,25 Å (MOORE and REYNOLDS, 1997)

W. L. Bragg apresentou uma simples explicação para o fenômeno de difração de raios a partir de um cristal, quando o ângulo de incidência for idêntico ao ângulo de reflexão, θ , para a distância interplanar dos planos cristalográficos d , comprimento de onda λ e ordem de reflexão n ,

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

Quando a Lei de Bragg é satisfeita, isso mostra que a diferença do caminho óptico entre os feixes espalhados pelos planos cristalográficos é igual ao comprimento de onda λ ou um múltiplo dele (Figura 8). Para os casos em que esta lei não é satisfeita, a interferência entre as ondas espalhadas é destrutiva e nenhuma intensidade de espalhamento significativo é observada (KITTEL, 2005).

Em termos experimentais, seleciona-se uma faixa de varredura em 2θ (ângulo de espalhamento ou de difração), λ é conhecido (radiação incidente) e calcula-se a distância entre planos cristalinos da amostra, d , através da Equação 1, para os picos de difração detectados. Os valores da intensidade de difração, I , e de d são comparados com valores padrões tabelados pelo JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards) e as fases cristalinas presentes na amostra são identificadas.

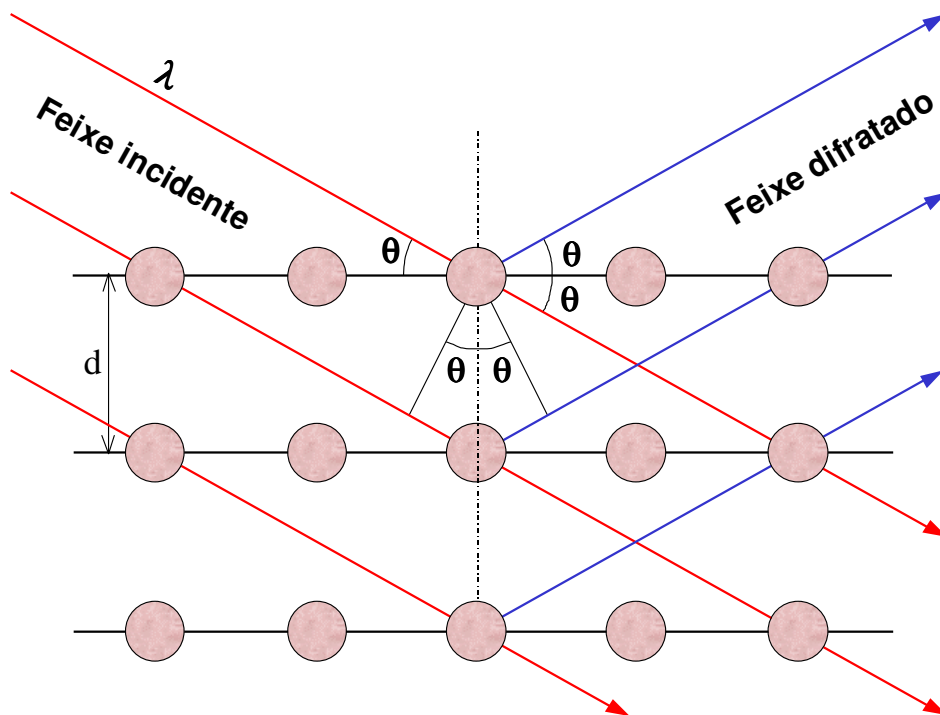


Figura 8: Representação esquemática da Lei de Bragg para o fenômeno da difração

2.8 – CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR

A composição química dos materiais pode ser determinada por espectroscopia de raios-X ou por fluorescência de raios-X.

A técnica de espectroscopia de raios-X consiste de um feixe de raios-X primário incidindo sobre a amostra, que provoca a emissão de raios-X fluorescentes da amostra ou feixe secundário. Esses raios-X fluorescentes são dirigidos para um cristal analisador (com d conhecido). Portanto, no espectrômetro, a amostra é uma fonte de raios-X, cujo feixe é policromático, composto de diversos comprimentos de onda resultantes das emissões de cada elemento químico presente na mesma.

A fluorescência de raios-X é uma técnica instrumental e não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando as intensidades dos raios-X característicos emitidos. Esta técnica tem adquirido importante papel em análises químicas, devido a possibilidade de detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e de concentração, e de não necessitar de pré-tratamento químico, além de ter custo relativamente baixo e ser de fácil operação.

Em termos experimentais, a distância interplanar de um conjunto de planos (hkl) de um determinado cristal, utilizado como cristal analisador, é conhecido. O ângulo de Bragg para um feixe de raios-X difratado por aquele plano (hkl) é medido. Portanto, o comprimento de onda de raios-X emitidos pela amostra é determinado pela Equação 1, permitindo identificar os elementos químicos presentes na amostra (CARNEIRO, *et al.*, 2006).

2.9 – TÉCNICA FOTOTÉRMICA

Fototérmica como ciência, abrange um conjunto de técnicas que se baseiam no efeito fotoacústico, fenômeno que resulta da interação de radiação com a matéria, cuja característica básica envolve a detecção do calor produzido na amostra, decorrente da absorção de uma radiação modulada (TOLEDO, 2003).

O efeito fotoacústico, considerado o mais antigo entre os fenômenos fototérmicos, descoberto em 1880 por Alexandre Graham Bell, em suas experiências com o fotofone, onde podia transmitir a voz através de uma luz modulada ao longo de uma distância de 213 m. Ocorreu acidentalmente quando percebeu que um som audível podia ser produzido com a incidência de um feixe de luz solar, rapidamente interrompido, em uma substância sólida na forma de diafragma conectado a um tubo acústico (Rosencwaig e Gersho, 1976)

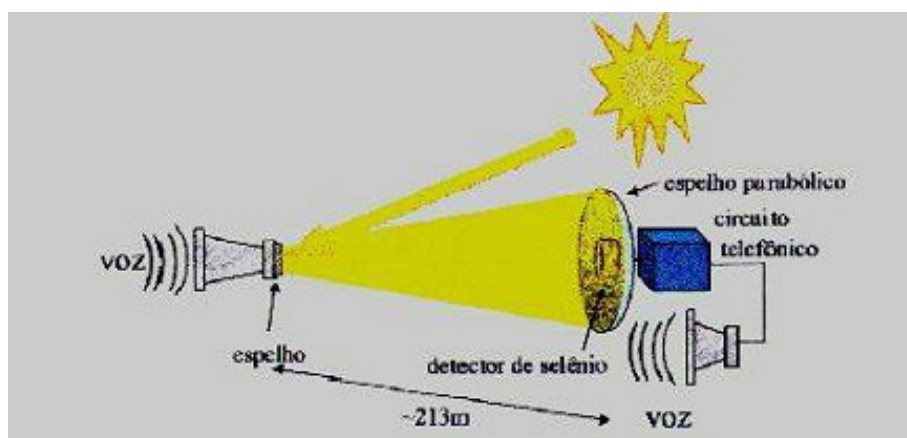


Figura 9: Experimento realizado por Alexandre Graham Bell

Motivados pela descoberta de Bell, Tyndall (1881) e Röntgen (1881) descobriram que um sinal acústico podia ser gerado com a incidência de um feixe luminoso modulado em um gás dentro de uma célula.

Em uma série de experimentos posteriores Bell demonstrou que o efeito fotoacústico em sólidos dependia da absorção de luz e que a intensidade do sinal acústico era dependente de quanta luz era absorvida pelo material na célula. Neste mesmo trabalho, Bell também investigou o efeito fotoacústico em líquidos e gases. O efeito fotoacústico para amostras gasosas já era bem entendido por volta de 1880, porém no caso de amostras líquidas e sólidas o mesmo já não ocorria (MACHADO, 2005).

No início dos anos 70, o efeito fotoacústico foi redescoberto, em particular, devido ao aparecimento do laser, e também com o desenvolvimento da eletrônica, como microfones e amplificadores (PAULA, 2006).

A espectroscopia fotoacústica tem despertado enorme interesse em várias áreas do conhecimento. Tem sido amplamente utilizada, não somente na Física, como também na Engenharia, Química, Medicina, Biologia, entre outras. Isto é devido à sensibilidade da técnica de detectar a geração de calor em materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos (MACHADO, 2005).

Em geral a ciência fototérmica abrange uma vasta extensão de técnicas e fenômenos, baseados na conversão da energia de excitação em calor (LIMA, 2001).

2.9.1 – Efeito fotoacústico

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico num gás (geralmente o ar) dentro de uma célula fechada devido à absorção de radiação modulada (ou pulsada) por parte de uma amostra contida na célula. Ao absorver radiação, a amostra tem seus níveis internos de energia (eletrônicos e vibracionais) excitados, que ao decaírem na forma de relaxação térmica, causam um aquecimento periódico local. Esse aquecimento gera uma onda térmica que se propaga pela amostra até a interface amostra-gás. Como resultado, uma fina camada de gás se aquece e se expande de forma periódica, gerando a onda acústica no interior da célula que será detectada como um sinal elétrico pelo microfone.

O sinal fotoacústico resultante depende não somente da quantidade de calor gerado na amostra (isto é, do coeficiente de absorção óptica e também da eficiência da conversão de luz em calor), mas também de como o calor se difunde através da troca com o gás na célula (VARGAS e MIRANDA, 1988).

CAPÍTULO 3 - INFLUÊNCIA DA EMISSÃO GASOSA NA NATUREZA

Os gases analisados neste trabalho são prejudiciais não só à natureza, como ao ambiente em que vivemos, mas também à saúde humana quando emitidos em grandes quantidades, sem um tratamento ou controle adequado. A seguir a relação dos gases com os sintomas causados.

➤ Monóxido de carbono (CO): A via mais importante de penetração é a respiratória, e o CO se difunde rapidamente através da membrana alveolar, chegando a corrente sanguínea, onde se une à hemoglobina das hemácias, acarretando interferência imediata do suprimento de oxigênio à atividade celular dos tecidos.

A hemoglobina possui grande afinidade com o CO, cerca de 200-300 vezes maior em relação ao oxigênio. Em consequência, pequenas quantidades da substância no ar são suficientes para que seus efeitos se manifestem (Tabela 3).

Tabela 3: Efeitos causados por diferentes concentrações de CO no ar (SILVA, 2000).

Concentração Atmosférica de CO (ppm)	Concentração de Carboxi-hemoglobina (%)	Sintomas
10000	95	Morte
1000	60	Coma
500	45	Náuseas, vômitos, colapso.
250	25	Dor de cabeça severa e tontura
100	12	Dor de cabeça severa e tontura
50	7	Dor de cabeça leve

➤ Dióxido de Carbono (CO₂): A liberação excessiva de CO₂ na natureza afeta, em grandes proporções, toda a Terra através do aumento da temperatura. O aquecimento global pode gerar danos irreversíveis ao homem, a fauna e a flora.

Dores de cabeça, problemas respiratórios, câncer e deficiência neurológica são algumas das doenças causadas pela exposição do CO₂.

➤ Óxidos de Nitrogênio (NO, NO₂): Em exposição aguda o NO₂ atinge os alvéolos pulmonares transformando em ácido nitroso e ácido nítrico que são altamente irritantes para o tecido pulmonar, provocando tosse e dificuldade para respirar. A concentração do gás entre 100-500 ppm pode ocasionar a morte súbita devido a broncoespasmo (constricção dos brônquios), edema pulmonar e insuficiência respiratória. Semanas após, alguns sintomas como bronquite, pneumonia e outras infecções pulmonares podem levar a morte (SILVA, 2003). Seu efeito tóxico está relacionado ao fato de ser um agente oxidante (BRAGA *et al.*, 2006). Mais detalhes na Tabela 4, segundo Reis Jr. (2006).

Tabela 4: Efeitos causados por diferentes concentrações de NO₂ no ar.

Concentração de NO ₂ no ar (ppm)*	Tempo de exposição	Efeitos sobre a saúde humana, vegetação, materiais e visibilidade
300	-	Morte rápida
150	-	Morte após 2 ou 3 semanas por bronquite fibrosa
50	-	Bronquite não fatal reversível
5	15 min	Redução do transporte normal de gases entre o sangue e os pulmões em adultos saudáveis
2,5	2 horas	Aumento da dificuldade respiratória em adultos saudáveis
2,0	4 horas	Injúria foliar na vegetação
1,0	15 min	Aumento da dificuldade respiratória em pessoas com bronquite
0,3	-	Cor castanha no horizonte a 1 km
0,25	Período de crescimento	Redução no crescimento e produtividade de tomateiros e laranjeiras
0,2	8 horas	Tecidos brancos se tornam amarelados
0,1	12 semanas	Desbotamento de cores no <i>nylon</i>
0,05	12 semanas	Desbotamento de cores no algodão e <i>rylon</i>

*1 ppm de dióxido de nitrogênio equivale a 1882 µg/m³ (298 K, 101325 kPa)

➤ Metano (CH_4): O metano é considerado um asfixiante simples, isto é, este gás é considerado fisiologicamente inerte, onde o perigo está ligado à sua alta concentração pela redução da pressão parcial do oxigênio.

Num ambiente sem oxigênio, a perda de consciência é imediata e a morte ocorre em alguns minutos. A concentração de oxigênio inferior a 11 % provoca perda de consciência e concentrações abaixo de 6 % causam parada respiratória e morte.

O gás metano possui um poder de aquecimento 23 vezes maior que o CO_2 .

➤ Amônia (NH_3): Perda da sensibilidade específica do olfato, cancerígeno e possui um alto poder corrosivo.

➤ Cl_2 : Age na decomposição do ozônio aumentando o buraco na camada de ozônio, gerando doenças dermatológicas e chuvas ácidas.

➤ FL_2 :Doenças respiratórias, corrosão de materiais, perda do brilho dos vidros, toxidade para plantas, chuvas ácidas.

➤ Dióxido de enxofre (SO_2): O SO_2 é um gás irritante e seus efeitos são devido à formação de ácidos sulfúrico e sulfuroso ao contato com as mucosas umedecidas, em consequência de sua rápida combinação com a água.

A intoxicação aguda resulta da inalação de concentrações elevadas de SO_2 . A absorção pela mucosa nasal é bastante rápida, sendo distribuído prontamente pelo organismo, atingindo tecidos e cérebro.

Experimentos com voluntários humanos sadios, expostos por 10 minutos a concentrações de 5 a 10 ppm de SO_2 , demonstraram alterações da função pulmonar como: aumento da resistência à respiração e diminuição do volume expiratório de reserva, secundários à constrição brônquica.

A exposição ao gás pode ainda levar à perda do brilho de dentes, cáries dentárias, distúrbios das gengivas, acidose, desordens no metabolismo das proteínas, carboidratos e deficiências de vitaminas B e C (SILVA, 2000).

A Tabela 5 apresenta mais detalhadamente outros efeitos.

Tabela 5: Efeitos causados por diferentes concentrações de SO₂ no ar (REIS Jr, 2006).

Concentração de SO₂ no ar (ppm)*	Tempo de exposição	Efeitos sobre a saúde humana, vegetação, materiais e visibilidade
400	-	Edema pulmonar inflamação nos brônquios
20	-	Irritação nos olhos, tosse em indivíduos adultos saudáveis
10	10 min	Espasmos bronquiais
8	-	Irritação na garganta em indivíduos adultos saudáveis
5	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em indivíduos adultos saudáveis em repouso
1	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em asmáticos fazendo exercícios físicos
0,5	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em asmáticos em repouso e indivíduos adultos saudáveis fazendo exercícios físicos
0,5	-	Limiar de percepção de odor do SO ₂
0,2	3 horas	Injúria foliar na vegetação
0,19	24 horas	Agravamento de doenças crônicas respiratórias em adultos
0,07	1 ano	Agravamento de doenças crônicas em crianças

***1 ppm de dióxido de enxofre equivale a aprox. 2000 µg/m³ (298 K, 101325 kPa)**

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS

Os corpos-de-prova utilizados na realização deste trabalho foram cedidos pelo Laboratório de Materiais Avançados, da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Consistiram da mistura de argila e resíduos descritos a seguir:

➤ Argila normalmente empregada na fabricação de cerâmica vermelha no município de Campos dos Goytacazes-RJ,

➤ Resíduos:

Escória de aciaria do tipo LD (Linz-Donawitz), após o processo de peneiramento em malha (*mesh*) 20 e moagem, proveniente da siderurgia nacional que utiliza o processo LD de refino do aço;

Lama de estação de tratamento de água do Rio Paraíba do Sul, após secagem em estufa, destorroamento e peneiramento em malha 20.

As misturas foram realizadas manualmente com as seguintes composições:

- Escória de aciaria: 0, 5 e 10 % do resíduo adicionados à argila.
- Lama de estação de tratamento de água (ETA): 0 e 15 % do resíduo adicionados à argila e 100% também investigados.

Os corpos-de-prova foram conformados, simulando o produto final lançado ao mercado, (com dimensões reduzidas), em formato retangular e com dimensões 114 x 25 x 10 mm com 8 % de umidade conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa. Consistiam em média 50 g. Em seguida, foram secos em estufa a 110 °C até peso constante.

A partir de então, foram levados ao forno tubular resistivo especial para a detecção de gases e caracterização mineralógica, em processo de queima individual de acordo com a composição da mistura.

O monitoramento dos gases nesta pesquisa foi repetido 3 vezes, para que pudessem dissipar erros de metodologia ou humanos. Além disto, houve apoio de

testes físicos, mecânicos e estruturais, que auxiliaram na investigação da origem das liberações gasosas decorrentes da queima.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E MINERALÓGICA

A análise química elementar dos resíduos foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia em equipamento EDX, marca SHIMADZU, realizada previamente no laboratório da Engenharia Civil.

As análises das fases cristalinas presentes nos resíduos, nas misturas, bem como em amostras queimadas em temperaturas específicas foram realizadas em difratometro modelo URD 65/67, fabricante SEIFERT, com radiação de cobalto ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) e equipado com filtro de ferro no feixe primário.

- Condições experimentais:

Potência: 40 kV / 30 mA

Varredura: 6,5 a 60° e 0,02° / 2s.

4.3 – SISTEMA DE DETECÇÃO

Os principais equipamentos utilizados na queima e na qualificação e quantificação dos gases foram:

- Forno tubular digital INTI, fabricante MAITEC, modelo FT-1200BI, com controlador microprocessado com precisão de queima de 0,5 °C, modelo: FE50RP da FLYEVER equipamentos.

- URAS - 14 – Analisador de gases na faixa do infravermelho da ABB.

- Sistema de aquisição de dados gráficos.

O sistema de quantificação e detecção de gases consistiu em um analisador de gases na faixa do infravermelho que utiliza a técnica fototérmica, acima abordada, o URAS -14 (marca ABB), apresentado na Figura 10.

O analisador de gases URAS -14 consiste de um emissor de luz, no qual as emissões alcançam a célula da amostra, após a passagem por um dispositivo (*chopper*) que faz com que a luz infravermelha passe a ser modulada, além de

conter uma célula dividida em 2 compartimentos: uma célula de medida, pela qual a amostra analisada flui e uma célula de referência preenchida com gás inerte, o nitrogênio (N_2). O detector do analisador consiste de duas câmaras seladas separadas por um diafragma ou membrana capacitiva. Ambas as câmaras são preenchidas com o gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. Os feixes de luz que saem da amostra e da célula de referência alcançam independentemente as duas câmaras do detector, provocando uma pressão diferencial que é proporcional à absorção de luz pela amostra. A diferença de pressão é convertida pelo diafragma capacitivo em um sinal elétrico.



Figura 10: Sistema URAS-14

Tanto o sinal de referência quanto o sinal que é convertido pela membrana são entradas de um amplificador diferencial que fornece como saída, a diferença entre os sinais de entrada. Esta diferença de sinal representa a quantidade do gás especificada na câmara de análise em ppm ou % vol.

Uma segunda janela óptica serve para garantir que nenhum resíduo de radiação possa alcançar a câmara de análise que é dividida em duas partes saturadas com o gás certificado.

Os gases que podem ser medidos pelo URAS - 14 são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxido de enxofre (SO₂) amônia (NH₃), óxido de nitrogênio (NO), óxido nitroso (N₂O) e metano (CH₄) que são detectados simultaneamente para um fluxo de gás a ser determinado no início da pesquisa.

A Figura 11 apresenta o sistema de funcionamento do URAS -14.

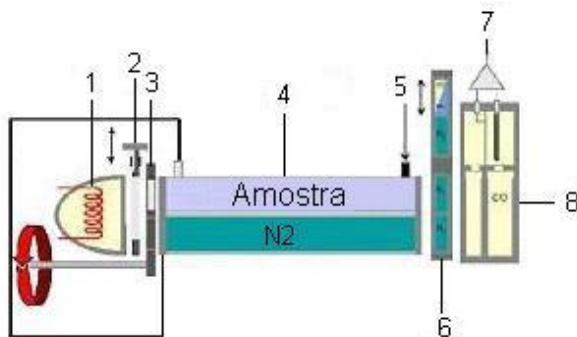


Figura 11: Sistema de funcionamento do URAS -14

Onde:

- 1 – Fonte Térmica (infravermelho)
- 2 – Janela óptica
- 3 – *Chopper*
- 4 – Câmara de gases (N₂ e amostra)
- 5 – Entrada do gás de amostra
- 6 – Janela óptica
- 7 – Amplificador
- 8 – Câmara de análise

Vale ressaltar que o URAS - 14 possui uma aplicação em escala industrial, ou seja, a sua capacidade de percepção está para grandes concentrações gasosas o que permite uma oscilação na sensibilidade de pequenas concentrações.

A Figura 12 apresenta a montagem experimental. A primeira etapa do processo de queima e monitoramento dos gases foi a limpeza e programação do forno com a seleção das temperaturas em 150, 300, 450, 550, 650, 800, 950, 1050 e 1100 °C e da velocidade de aquecimento de 2 °C/min até 400 °C e 4 °C/min até 1100 °C.

Em seguida foi realizada a calibração do URAS -14 com gás nitrogênio por 30 minutos, a fim de remover algumas impurezas fixadas nas conexões. Na

programação do URAS -14 foi ativada a bomba, *pump*, para que o fluxo de ar fosse constante durante toda a queima.

A saída do forno foi conectada à entrada do analisador URAS -14 sob uma taxa de fluxo de 3 ml/min. Para uma queima normalizada, na parte anterior ao forno, onde se encontra a entrada de ar foi conectado um saco coletor (saco *Thermo Andersen*, com válvula *Robert*) preenchido com oxigênio com a finalidade de manter uma atmosfera homogênea para todas as queimas. Para obter um controle dos gases emitidos nesse processo de queima, as medidas dos gases foram feitas após 20 minutos de permanência (tempo em escala laboratorial) nas temperaturas selecionadas no forno.

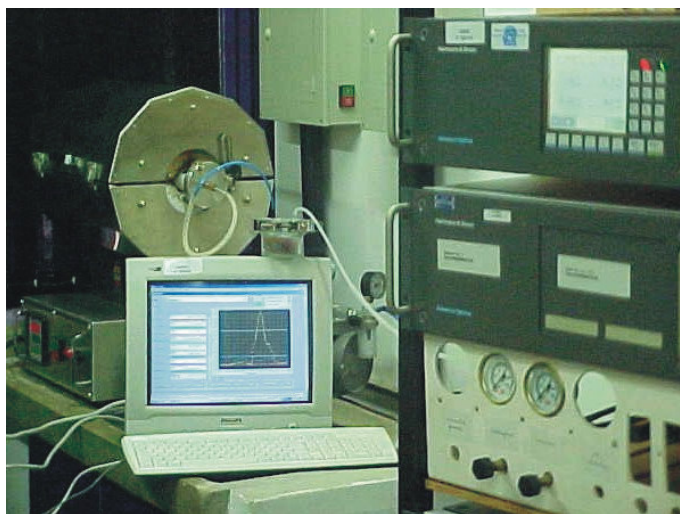


Figura 12: Sistema de Conexão URAS -14 e o forno

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um dos objetivos deste trabalho foi simular o processo de queima, de argilas com aditivos, em relação às indústrias, porém os valores das concentrações gasosas apresentadas a seguir não podem ser considerados reais em escalas industriais. Portanto, foi considerado o comportamento das taxas de emissão, isto é, a função das curvas que relacionam o perfil das emissões gasosas com a temperatura de queima, que devem se aproximar aos perfis apresentados nas indústrias, liberados pelos fornos industriais. Desta forma, pode-se prever como será a dinâmica das emissões gasosas em relação aos resíduos incorporados, possibilitando, então, a comparação dos gases poluentes entre os corpos-de-prova puros e com adição de resíduos.

Os resultados apresentados a seguir mostram a composição química dos resíduos através da técnica de fluorescência de raios-X, a composição mineralógica das fases cristalinas pela técnica de difração de raios-X dos resíduos e dos corpos-de-prova e os perfis dos gases em relação às temperaturas selecionadas e as porcentagens de resíduos.

5.1 – CARACTERÍSTICAS DA ESCÓRIA DE ACIARIA DO TIPO LD

A Tabela 6 apresenta a composição química da escória de aciaria (% em peso).

Tabela 6: Composição química da escória.

Óxidos em peso (%)									
CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	SrO
51,82	11,87	11,82	11,66	6,20	3,33	2,08	0,62	0,39	0,21

A escória é predominantemente formada por compostos de Ca, Fe, Mg e Si. Vale ressaltar que a escória de aciaria pode apresentar uma composição mineralógica bastante complexa, em função das reações que podem ocorrer dentre

diversos constituintes utilizados na obtenção do aço e das próprias características do processamento.

A etapa seguinte foi à identificação dos minerais existentes na escória.

A Figura 13 mostra o difratograma de raios-X da escória de aciaria, que apresenta picos de difração associados às fases cristalinas predominantemente formadas de Ca e Fe. As fases ricas em Ca são a calcita (CaCO_3) e os silicatos de Ca, larnita (Ca_2SiO_4) e wolastonita (CaSiO_3). Os compostos de Fe identificados estão presentes na forma de magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO), além da ocorrência de fosfato de ferro ($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$). Foi ainda identificada a presença de óxido de titânio (TiO_2).

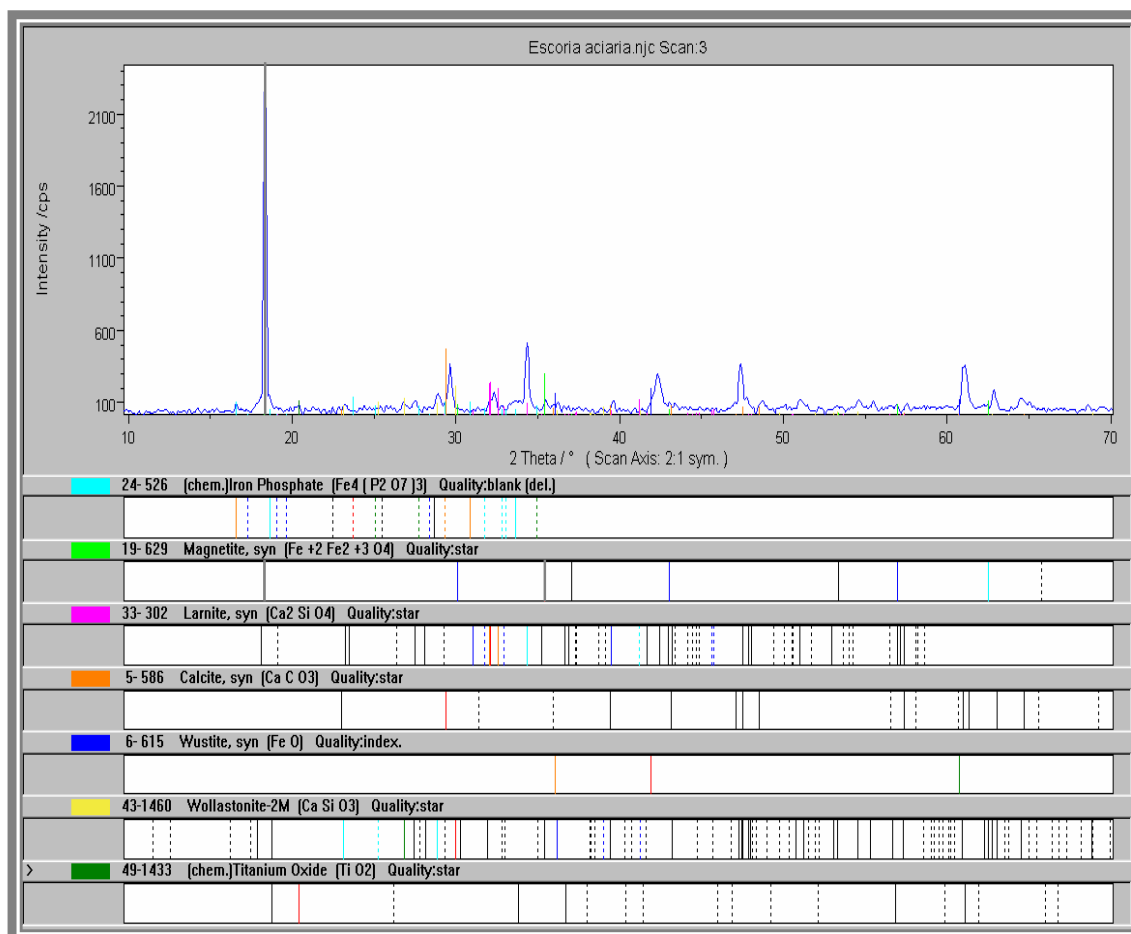


Figura 13: Difratograma de raios-X da escória de aciaria

Em seguida foi feita a detecção dos gases durante a queima dos corpos-de-prova com diferentes porcentagens do resíduo.

De acordo com Santos Jr. (2005) a incorporação da escória de aciaria em massa argilosa acarreta mudanças significativas nas propriedades tecnológicas do produto cerâmico final. Os resultados dos ensaios tecnológicos indicaram que a reciclagem de escória em cerâmica vermelha deve ser realizada em temperaturas máximas de 850 °C, para que não ocorra a decomposição completa da calcita e para quantidades máximas incorporadas ao redor de 10 % em peso para que não causem um incremento da porosidade e redução da resistência mecânica. Por essa razão, o enfoque da análise dos gases será em torno dos 5% e 10 % de adição de resíduos de aciaria.

Os gases detectados foram CO₂ e CO mostrados nas figuras 14 e 15, respectivamente. O CO₂ e o CO estão associados pela relação de combustão ocorrida, durante a queima dos corpos-de-prova, através das condições atmosféricas do forno. A detecção dos outros gases investigados (CH₄, NO, N₂O, NH₃ e SO₂) foi de valores não significativos.

Em análises de gases é possível que ocorra imprecisão de medidas, evento normal em ambiente de laboratório devido a fatores como temperatura ambiente, atmosfera do forno e a contaminação, discreta, do tubo de queima no interior do forno. Diante destas hipóteses, as Figuras 14 e 15 apresentam margem de erro de 10 % para os valores medidos de CO₂ nas concentrações de 0, 5 e 10 % de escória. Ressalta-se que o perfil do comportamento das liberações de CO₂ para as três concentrações é bastante coerente.

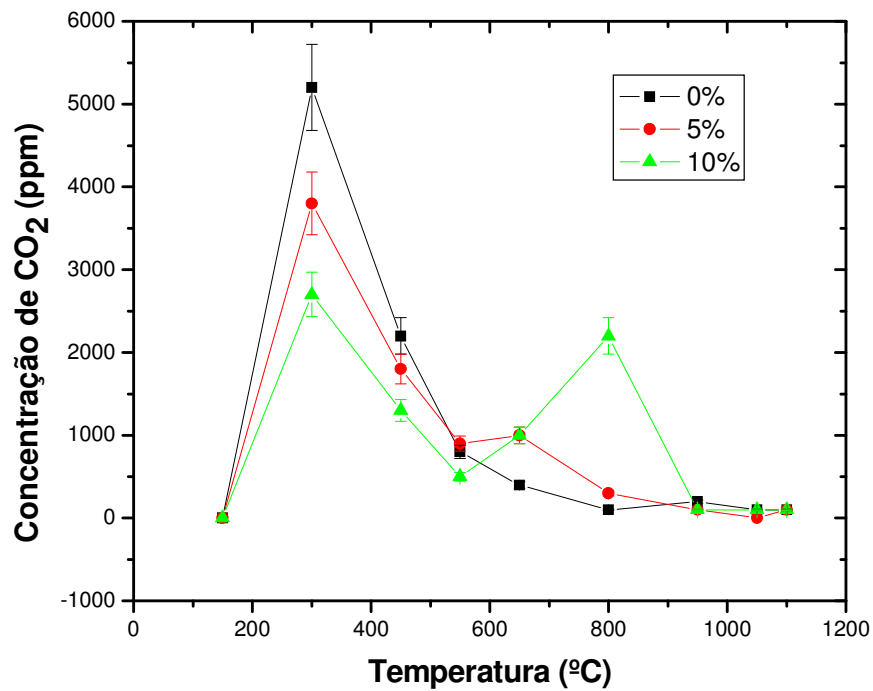


Figura14: Liberação do CO₂ em função da temperatura.

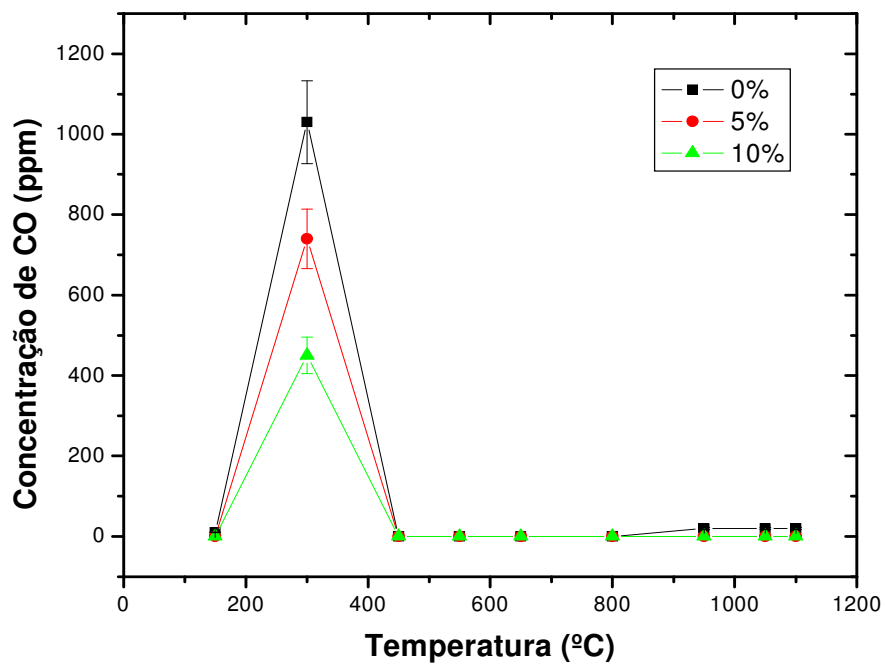


Figura 15: Liberação do CO em função da temperatura, mediante condições atmosféricas do forno.

Comparando as diferentes porcentagens de resíduos adicionados à massa cerâmica, observou-se a redução das concentrações dos gases CO_2 e CO , até a faixa de temperatura dos $550\text{ }^\circ\text{C}$, à proporção que se aumentava a porcentagem de resíduo à massa.

No perfil de CO_2 , nos corpos-de-prova com 10% de escória, no pico referente a $800\text{ }^\circ\text{C}$, houve um aumento da concentração. Uma provável origem é a quebra de carbonatos presentes na escória que se desequilibram estruturalmente nesta faixa de temperatura. O carbonato mais abundante detectado pelo difratograma (Figura 13) foi a calcita, que se decompõe de forma completa ocorrendo entre $675\text{ }^\circ\text{C}$ até $950\text{ }^\circ\text{C}$. Segundo Todor (1976), caso a calcita esteja associada a outras espécies de mineral, a sua decomposição ocorre em temperaturas menores, aproximadamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Para uma análise mais detalhada nos corpos-de-prova com 10 % de escória foi realizada a caracterização, por difração de raios-X, investigando desde o seu estado verde até os queimados a temperaturas de $400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados são mostrados nas Figuras 16 a 21.

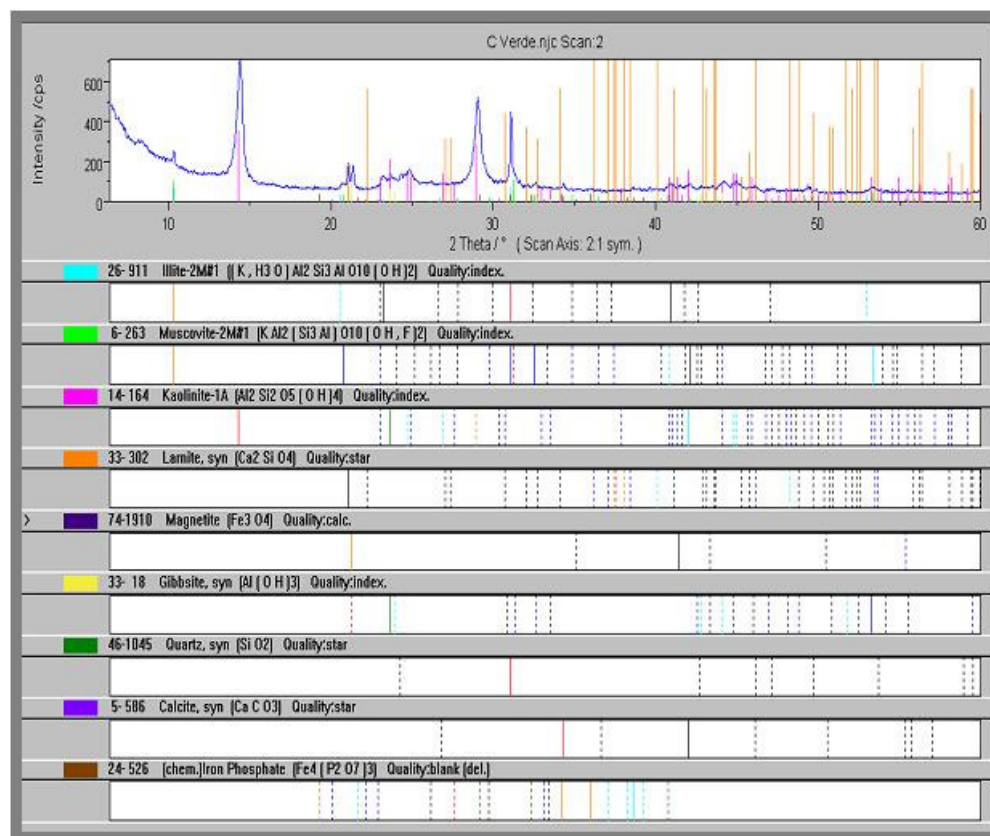


Figura 16: Difratograma de raios-x do corpo-de-prova verde com 10 % de aciaria.

De acordo com a Figura 16 a amostra com 10 % de aciaria apresentou, ao natural, além dos principais minerais identificados no resíduo puro que são calcita, larnita, magnetita e fosfato de ferro (Figura 13), as fases cristalinas comuns, presentes nas argilas da região: caulinita, illita, gibsita, quartzo e mica muscovita.

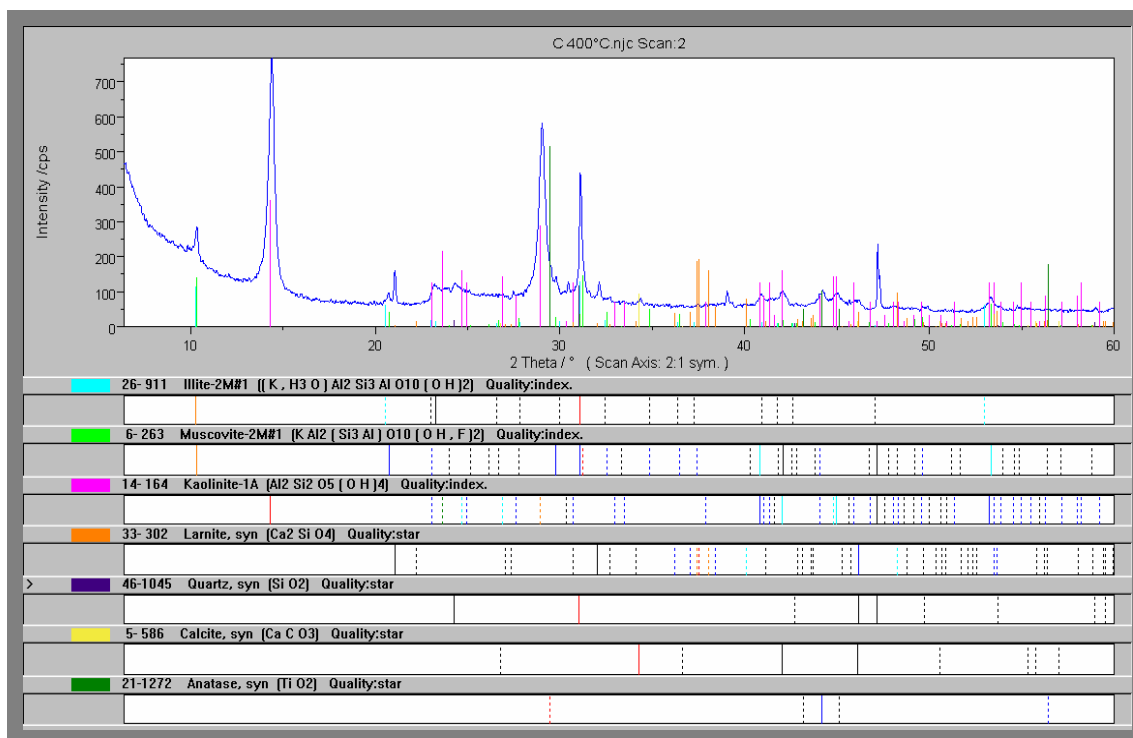


Figura 17: Difratoograma de raios-X do corpo-de-prova com 10 % de escória de aciaria queimado a 400 °C.

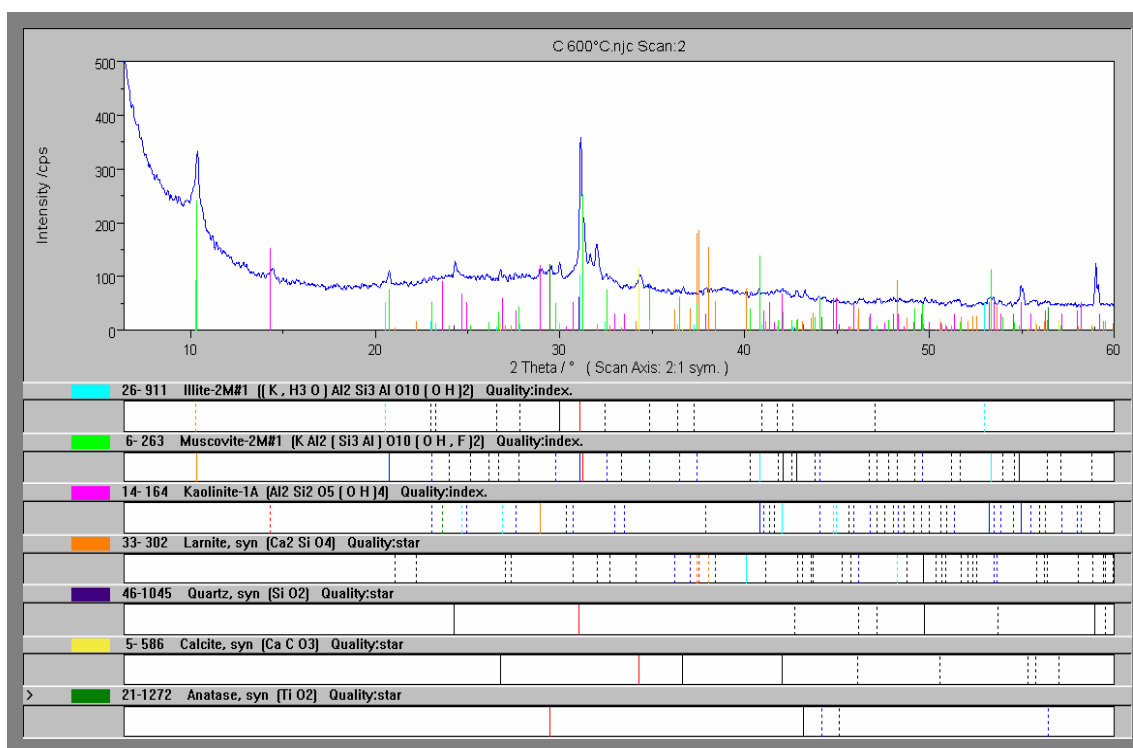


Figura 18: Difratograma de raios-x do corpo-de-prova com 10 % de escória de aciaria queimado a 600 °C.

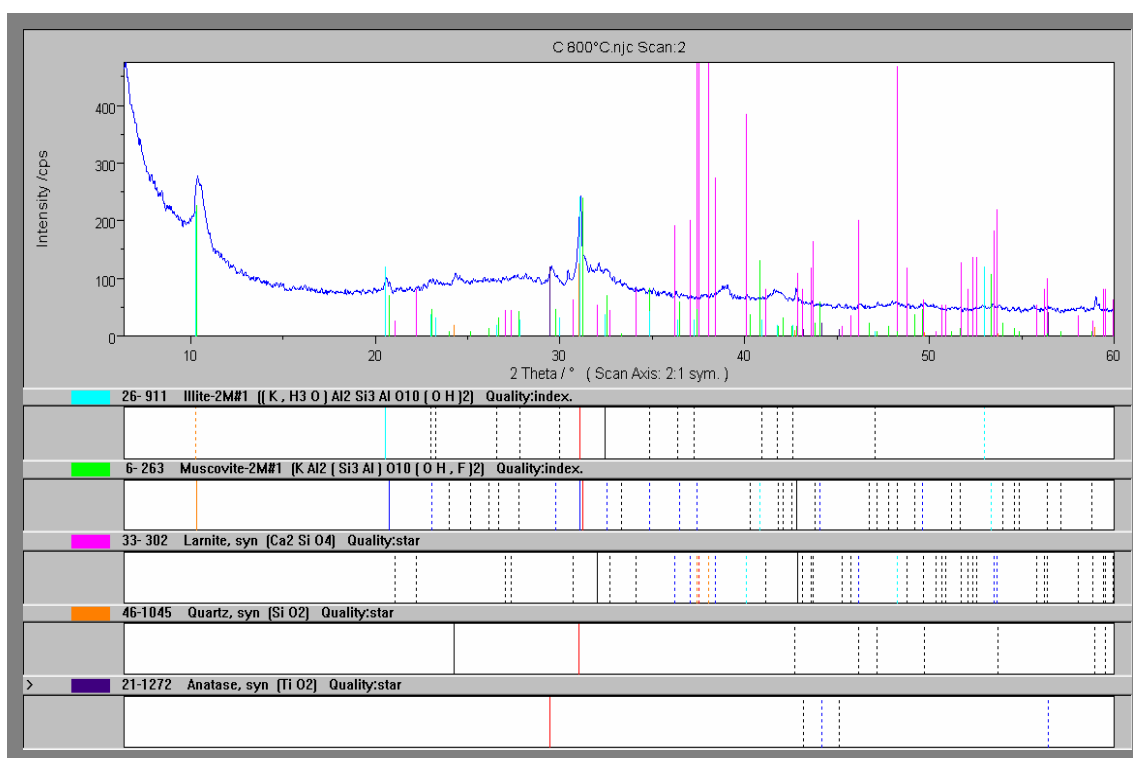


Figura 19: Difratograma de raios-x do corpo-de-prova com 10 % de escória de aciaria queimado a 800 °C.

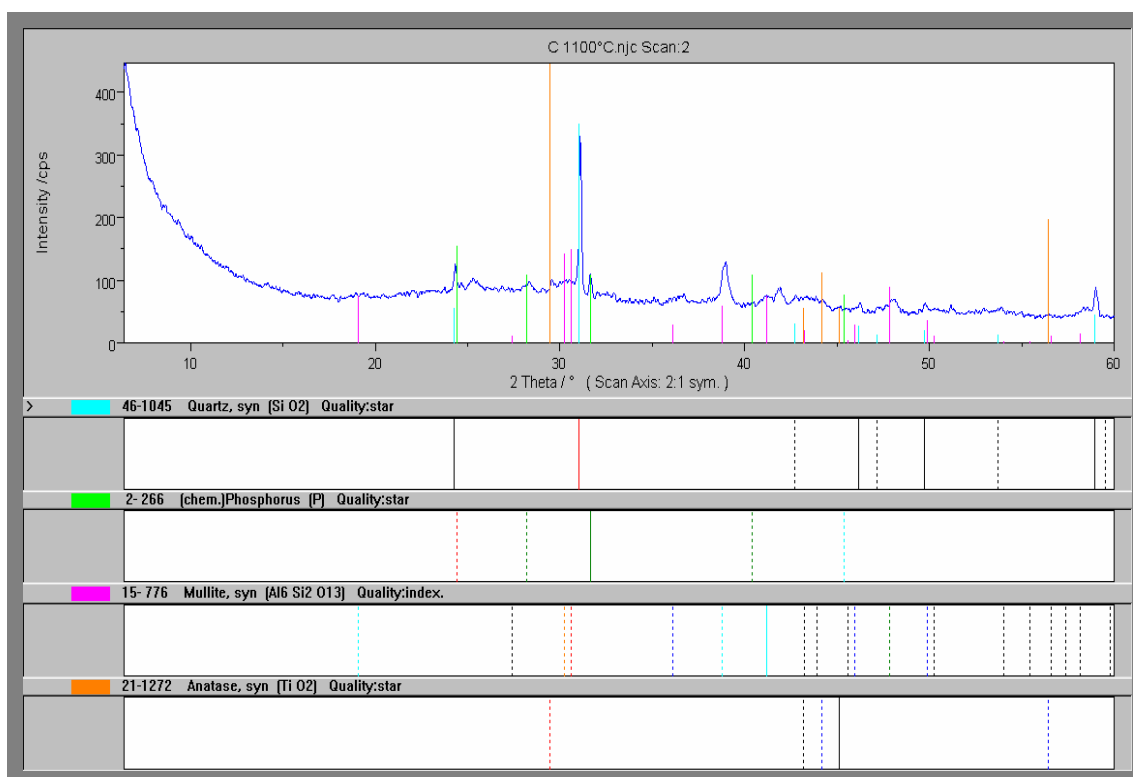


Figura 20: Difratoograma de raios-x do corpo-de-prova com 10% de escória de aciaria queimado a 1100 °C.

Após a queima a 400 °C, Figura 17, foram identificados os seguintes minerais oriundos da argila: caulinita, quartzo, illita e muscovita. Não foi detectada a presença de gipsita, concordante com a sua possível desidroxilação por volta dos 270 °C como reporta a literatura (TOLEDO, 2003). Das fases presentes no resíduo, foram identificadas calcita, larnita e anatásio.

Para as amostras tratadas a 600 °C, Figura 18, foram identificadas, illita, muscovita, quartzo, calcita, larnita e anatásio. Além destas, também foi detectada a presença de caulinita, justificada pelo ciclo rápido de queima. A caulinita é o argilomineral mais extensivamente estudado e a literatura aponta a ocorrência de sua desidroxilação em temperaturas inferiores a 600 °C (SANTOS, 1989; TOLEDO, 2003).

Para as amostras calcinadas a 800 °C, Figura 19, foram identificados os minerais micáceos illita e muscovita, quartzo, larnita e anatásio. Observa-se que apesar da queima rápida, a calcita já se desintegrou não sendo mais identificada por difração de raios-X, fortalecendo a suposição de Todor (1976) de que a calcita possa

estar associada à presença de outras espécies minerálicas, reduzindo a temperatura de quebra total da estrutura cristalina.

Em 1100 °C, Figura 20, as amostras tratadas apresentaram o quartzo, mineral inerte (não de combinou com outras espécies), fósforo, anatásio e mulita, formação esperada do rearranjo de Al e Si proveniente da metacaulinita, fase amorfa decorrente da desidroxilação da caulinita.

5.2 – LAMA DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DO RIO PARAÍBA DO SUL

A Tabela 7 apresenta a composição química da lama de estação de tratamento de água.

Tabela 7: Composição química da lama.

Óxidos em peso (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Na ₂ O
43,24	38,17	15,40	1,32	0,70	0,45	0,42	0,12	0,11	0,07

De acordo com Souza (2002) a composição química do resíduo de ETA é muito semelhante ao das argilas usadas no Pólo Ceramista da região de Campos dos Goytacazes-RJ. As argilas desta região são provenientes de sedimentos quaternários (recentes) originados de processo de decantação de material sílico-argiloso da carga de suspensão, após eventos de enchentes do Rio Paraíba do Sul. Do ponto de vista químico, o resíduo da lama é constituído basicamente por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ que juntos correspondem à cerca de 96,81 %. O teor de SiO₂ está associado à estrutura cristalina dos argilominerais, como por exemplo, caulinita, ou ainda apresentar-se na sua forma livre como quartzo. O teor de alumina está associado à estrutura dos argilominerais, ou ainda ao hidróxido de alumínio (gibbsite).

O elevado teor de Fe pode estar presente na forma de óxidos ou hidróxidos de difícil identificação por difração de raios-X por apresentarem estruturas pouco cristalinas ou ainda pode estar em substituição parcial do alumínio na rede cristalina da caulinita.

A Figura 21 mostra o difratograma de raios-X da lama que apresenta picos de difração característicos das fases cristalinas referentes à sílica (SiO_2), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ainda, há indícios da presença da illita e quartzo.

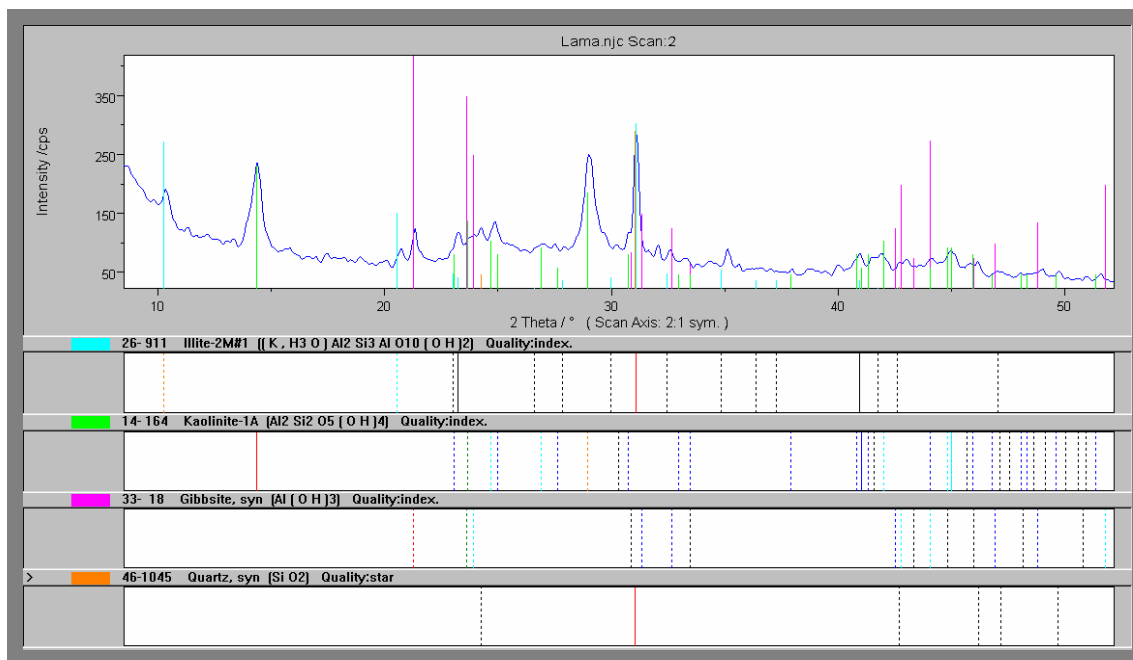


Figura 21: Difratograma de raios-X da lama

De acordo com Oliveira (2003) a quantidade de até 15 % de lama de estação de tratamento d'água adicionada à massa cerâmica não afeta, por exemplo, a retração linear, ocorrendo pequenas alterações dentro da dispersão, bem como não acarreta modificações significativas na densificação, o que indica que a densificação dos corpos cerâmicos isentos de resíduo e com resíduo de ETAs é semelhante. Também esta adição praticamente não altera a absorção de água e não provoca mudanças significativas na tensão de ruptura dos corpos cerâmicos. Isto foi observado para todas as temperaturas estudadas.

Com resíduo de lama de estação de tratamento de água foram detectados os gases: CO_2 , CO , NO , CH_4 , apresentados nas Figuras 22 a 25.

Diante das imprecisões de medidas, foi realizada, também para a lama, a margem de erro devido às condições laboratoriais já citadas.

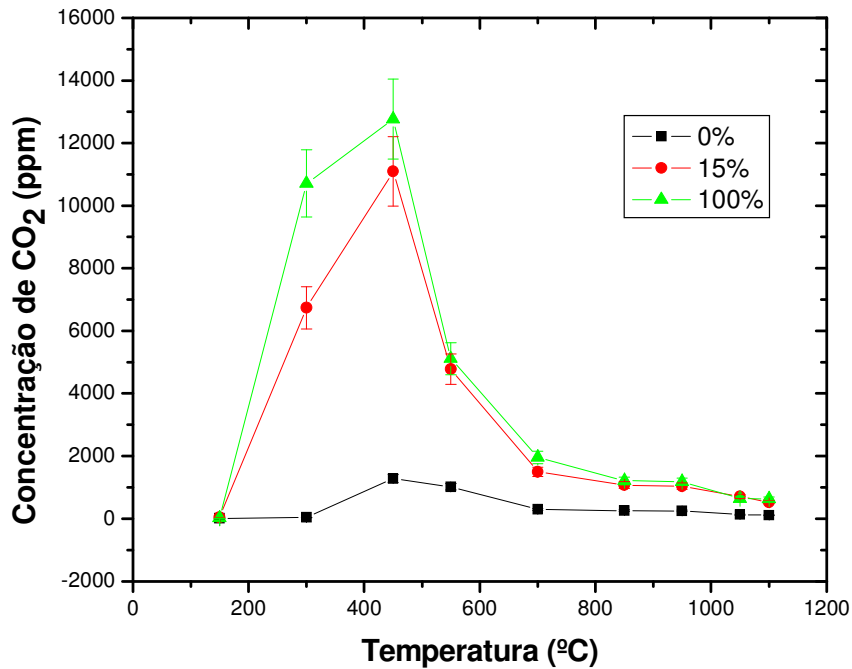


Figura 22: Liberação de CO₂ em função da temperatura

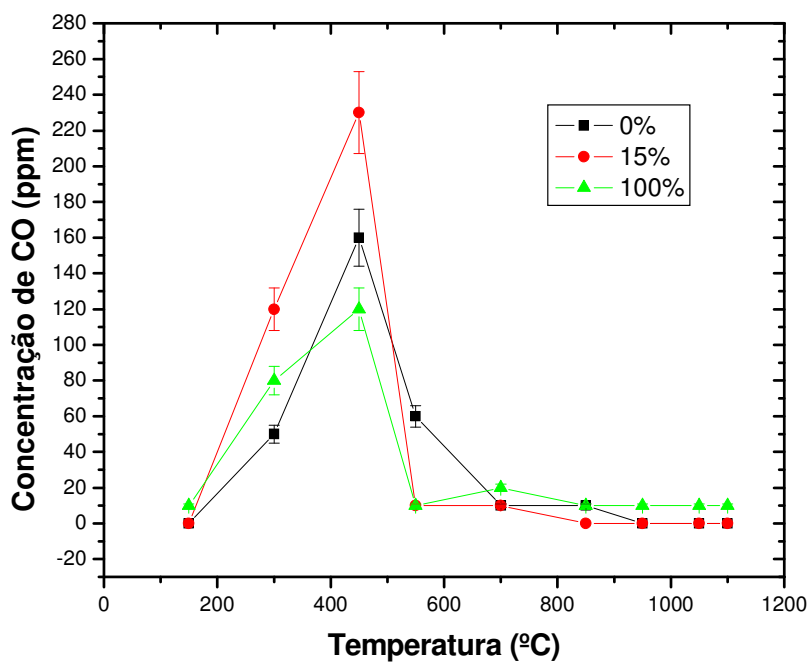


Figura 23: Liberação de CO em função da temperatura, mediante as condições atmosféricas do forno.

De acordo com as Figuras 22 e 23, a partir de 300 °C, nota-se já uma elevada concentração dos gases carbônicos, culminando com um pico em torno de 400 °C. Como já citado, a origem está na combustão da matéria orgânica, facilitada pelos eventos de desidroxilação que ocorrem a partir dos 270 °C para a gibsita seguido da forte desidroxilação da caulinita entre 400 e 550 °C.

Através dos resultados observou-se ainda que houve uma maior liberação de gases quando se aumentou a concentração do resíduo. Por exemplo, a concentração da emissão do CO₂, para 15 % de resíduo adicionado à argila, foi multiplicada por 10 em relação a 0%.

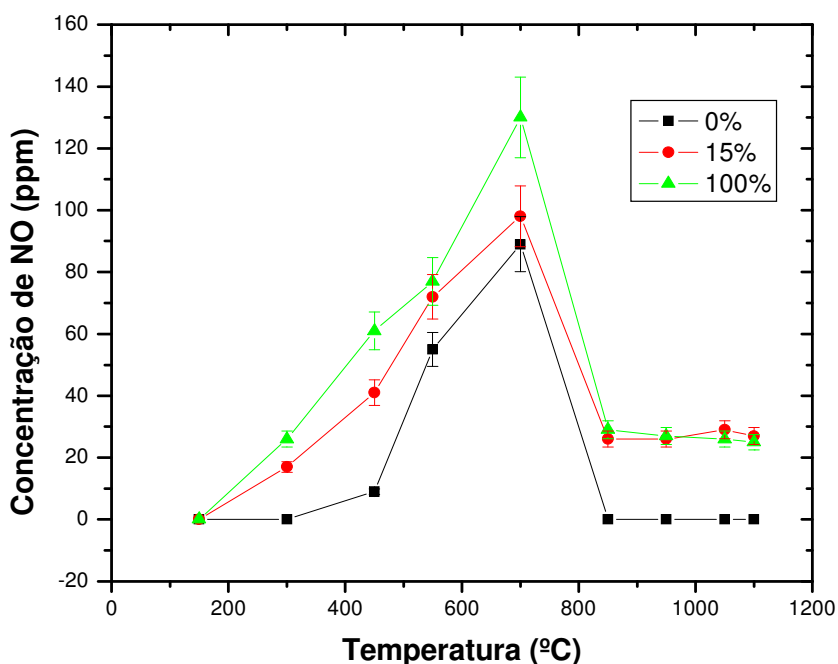


Figura 24: Liberação de NO em função da temperatura.

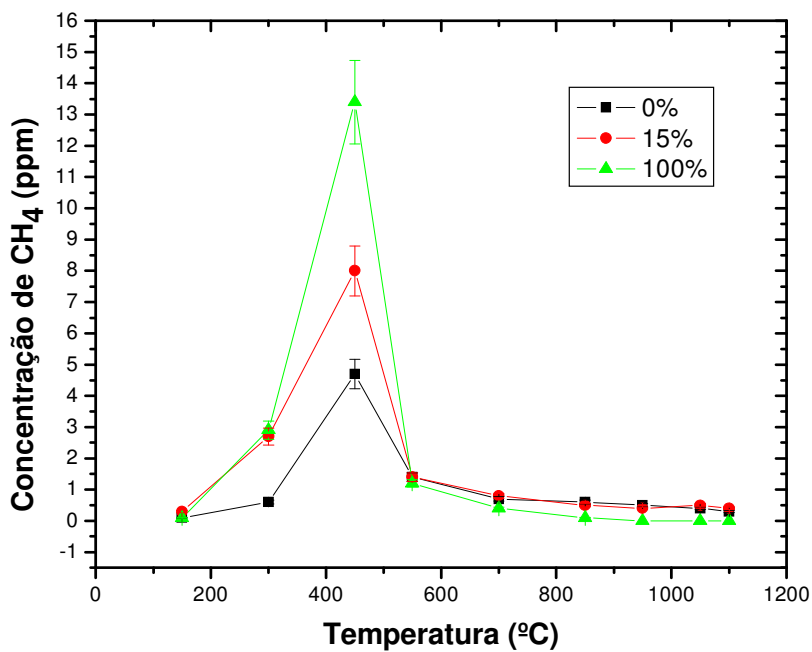


Figura 25: Liberação de CH₄ em função da temperatura.

Em temperaturas aproximadamente de 477 °C, observou-se nos gráficos do CO₂ e CH₄, que ocorreu uma liberação de gases mais intensa nos corpos-de-prova com 15 e 100 % de lama de estação de tratamento de água, devido provavelmente, ao ápice da desidroxilação da caulinita, levando à formação de metacaulinita. Ressalta-se que os resultados indicam a necessidade de se atentar a estes fatos, quando se decidir pela mistura deste resíduo, para o caso de uma produção em larga escala.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Destaca-se a importância da preparação e da confecção dos corpos-de-prova. A boa mistura, ou seja, a boa homogeneização garante uma maior confiabilidade dos resultados, visto que qualquer alteração, mesmo que pequena, pode acarretar em discretas oscilações na detecção dos gases, dificultando as análises dos resultados.

A análise do comportamento térmico de materiais argilosos poliminerálicos é geralmente uma tarefa difícil. Pois em uma mesma faixa de temperatura pode estar ocorrendo reações e eventos variados, que podem se associar ou não, ficando praticamente impossível fazer uma análise completa de toda a dinâmica que ocorre dentro do forno em função da temperatura.

Em relação à escória de aciaria, as propriedades tecnológicas investigadas por Santos Jr. (2005), indicaram que o teor máximo deste resíduo a ser incorporado à argila é de 10%. De acordo com os resultados, pode-se afirmar que à proporção que se incorpora o resíduo, diminui-se a emissão dos gases poluentes na faixa de 200 a 500 °C. Em compensação, entre 600 °C e 950 °C, onde na argila pura da região Norte Fluminense, normalmente há uma baixa emissão de gases, há um pico de intensidade alta de CO₂, acarretando, no caso dos corpos-de-prova com 10% de incorporação de escória, um aumento considerável da emissão de CO₂, o que se torna preocupante em termos de impacto ambiental.

Em relação à lama de estação de tratamento de água, pode-se afirmar que a incorporação da lama à argila aumenta em demasia a emissão dos gases poluentes aqui estudados, devido a presença da caulinita, principalmente quando ocorre a desidroxilação, proporcionando a abertura dos poros, favorecendo então a liberação dos gases, indicando assim uma preocupação sob o aspecto ambiental em avaliar a aplicação deste resíduo.

SUGESTÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No intuito de contribuir para pesquisas futuras, ficam sugeridos alguns pontos a desenvolver:

- Analisar novos resíduos e as emissões gasosas;
- Fazer um levantamento estatístico dos resíduos analisados;
- Classificar os resíduos quanto à emissão gasosa, referente à porcentagem de resíduo adicionada à massa cerâmica;
- Diante da classificação, a análise granulométrica dos resíduos poderá influenciar na emissão dos gases, visto que a dimensão dos poros e a área de contato entre os grãos variam de acordo com a granulometria dos constituintes da massa cerâmica, onde o objetivo é a diminuição da emissão gasosa. Portanto sugere-se investigar a dependência da granulometria para as emissões gasosas em função da queima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDRE, J.** (2000). *Análise de Matéria-Prima e Composições de Massa Utilizada em Cerâmicas Vermelhas*, Tese (Doutorado em Ciência de Engenharia com ênfase em Geotecnia), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 174p.
- ANDRADE, P.M.** (2005). *Reciclagem De Lama Fina De Aciaria Em Cerâmica Vermelha*. Projeto de dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense -UENF.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT** (1987b) Solubilização de Resíduos – Procedimento: NBR 10006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT** (1987c) Resíduos Sólidos – classificação: NBR 10004.
- BELYAKOV V.,** Komissarov, S. A, Korchuganova, T.M., *Glass and Ceramics* 55, 3-4 (1998) 65.
- BRAGA, A.,** Pereira, L.A.A., Saldiva P.H.N., (2006). Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana. Disponível em:
- CANASSA, E.M;** Castilho A.B. (1991), “*Modelo Gerencial de Planejamento e Controle do Processo de Coleta e Destino Final de Resíduos Sólidos Urbanos*” – 3^a Encontro Nacional de Estudos Sobre o Meio Ambiente, Londrina PR, 332 a 339p.
- CARNEIRO, A E.V.,** Filho Nascimento, V.F. (2006). Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios-x por dispersão de energia. Disponível em: <http://www.scielo.br>.
- COUTO D.M.S.,** Silva R. F., Castro F., Labrincha, J.A., *Industrial Ceramics* 21, 3 (2001) 163 .
- DIAS, J.F. e** Toffoli S.M. (2000) Cerâmica vermelha – a qualidade necessária é possível. 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais do 44^o congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro. SP. 45501-45511
Disponível em: <http://www.iea.org./Textbase/nppdf/free/2005/CIAB.pdf>
- DONDI, M.,** Marsigli, M., Venturi, I., Brit. (1999). *Ceram. Trans.* 98, 112-18.

- FRANJNDLICH**, E., Lemes M, Riella H (2001). Avaliação do teor de fluoreto em argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis-SC.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE – FEEMA** (2005). Disponível em:<http://www.feema.rj.gov.br>. Acesso em 18/07/2005.
- GESICKI**, A L. D., Boggiani, P.C., Salvetti, A R. (2002), *Cerâmica Industrial* 7 (1): 44.
- GUILLE**, M. D.(1997), “*Nuevos materiales cerámicos para la construcción mediante revalorización de lodos de aguas residuales urbanas: Proyecto Ecobrick*”. Tese de Doutorado, Departamento de Física; Engenharia Nuclear, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha.
- <http://libdigi.unicamp.br/document/?view=1039>.
- INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA)** (2005) Reducing Greenhouse Gas Emission, *The Potencial of Coal*, França.
- KINGERY**, W.D., Bower, H.K., Uhlmann, D.R. (1975), Introduction to Ceramics, 2ª Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 295.
- KITTEL**, C. (2005). “Introduction to Solid State Physics”. 8ª edição. Estados Unidos: Editora John Wiley & Sons, Inc.
- KNISS**, C.T; Prates, P. B; Milanez, K. W; Riella,H.G; Kuhnen, N. C. (2006) “Influência da adição de cinzas pesadas de carvão na resistência mecânica à flexão de revestimentos cerâmicos.”, CD-ROM dos Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Revestimento Cerâmico, Blumenau, SC, Brasil.
- LAGE**, H. (2000). Resíduos “Quem cuida do que tem não se queixa a ninguém”, Meio Ambiente Industrial, Edição 27 número 26, 96 a 97p.
- LIMA**, J. A P. (2001) *Contribuição ao Estudo das Propriedades Ópticas e Térmicas de Líquidos e Misturas gasosas usando A Interferometria de Ondas Térmicas*. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 113p.
- MACHADO**, F. A. L. (2005) *Aplicação de Técnica Fototérmica em Materiais Cerâmicos*. Monografia (Graduação em Licenciatura em Física), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.
- MARABINI**, A. M., Plescia P., Maccari D., Bugarrato F., Pelino M. (1998), “*New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre*”, Int. J. Miner. Process 53, 121-134p.

- MARINO**, L.F., Boschi, A (1998), A Expansão de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa. *Revista Cerâmica Industrial*, 3 (1/2) Janeiro/Abril.
- MARTINS**, L., Suguio, K., Flexor, J. M., Tessler, M.G. e Eichler, B.B. (1984), *Significado geológico das variações dos graus de arredondamento das areias holocêntricas da planície costeira do rio Paraíba do Sul*, Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, pág. 119.
- MELCHIADES**, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A.O. (1996), *Cerâmica Industrial* 1, 4-5, 30.
- MELCHIADES**, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A.O. (1997), *Cerâmica Industrial* 2, 1-2, 23.
- MENEZES**, R.R., Neves, G. A, Ferreira, H.C. (2002), O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 6 (2): 303-313.
- MOORE**, D.M. and Reynolds Jr., D.C. (1997) X-Ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second edition. New York: Oxford University Press. 378p.
- MORGAN**, D. J., (1993), Thermal analysis including evolved gas analysis of clay raw materials, *Applied Clay Science*, 8, 81.
- MUNHOZ** Jr, A.H. (2006) “Estudo da reciclagem de um resíduo sólido de uma indústria têxtil em cerâmica vermelha”, CD-ROM dos Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Meio Ambiente, Blumenau, SC, Brasil.
- OLIVEIRA**, E.M.S., Sampaio, V.G., Machado, S.Q., Holanda, J.N.F. (2003) Aproveitamento de resíduo de ETA para uso cerâmico. Anais da 3ª Mostra de Pós-Graduação da UENF, Campos dos Goytacazes-RJ: v.1. p. 31-31.
- PALMA**, A., (2005), 9 States in Plan to Cut Emissions by Power Plants, *The New York Times*, New York, 24.ago. on line.
- PALMONARI**, C., Timellini G., (2002), A Indústria de Revestimentos Italiana e o Meio Ambiente, *Cerâmica Industrial*, 7: 7-11.
- PAULA**, F. R. A (2006) *Determinação do Coeficiente de Difusão através de um Fluxo Unidimensional em um Solo não Saturado*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 57p.

- RAMOS**, I.S. (2000) *Delimitação, Caracterização e Cubagem da Região de Exploração de Argila no Município de Campos dos Goytacazes*. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 83p.
- REIS JR.**, N.C. – Poluição do Ar:
[http://www.inf.ufes.br/~neyval/Rec_Atm\(modulol\).pdf](http://www.inf.ufes.br/~neyval/Rec_Atm(modulol).pdf) em 24/04/06.
- RONTGEN**, W.C. (1881), *Philos, Mag.*, 31, 307.
- ROSENCWAIG**, A., Gersho, A. (1976). Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics* 47: 64-69
- SANTOS JR.**, E.L., Intorne, S.C., Dias, D.P.,Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N. (2005) Incorporação de escória de aciaria em cerâmica vermelha. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro, SP.
- SANTOS**, I.M.G., Silva, J.M., Trindade, M.F.S., Soledade, L.E.B., Souza, A.G., Paskocimas, C.A., . Longo, E, (2005). ***Cerâmica*** 51: 144-150.
- SANTOS**, P. (1989). “Ciência e Tecnologia de Argilas”. 2ªedição. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA.
- SENGUPTA**, P., Saikia, N., Borthakur N., (2002). ***J. Environmental Eng.*** - ASCE 128, 11:1090.
- SILVA**, F.A.N (2000). *Caracterização Microestrutural e Avaliação Ambiental de Cerâmicas Argilosas com Incorporação do Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 151p.
- SOUSA** S.J.G., Holanda J.N.F. (2005), ***Cerâmica*** 51: 70-76.
- SOUSA**, S.D.C. (2003) *Uma Abordagem evolucionária da Dinâmica Competitiva em Arranjos Produtivos Locais*. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 342 p.
- SUGUIO**, K (2003). “Geologia Sedimentar”. 1ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA.
- TYNDALL**, J. (1881). Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat upon Gaseous Matter. *Proc. R. Sc London* 31:307-317.
- TODOR**, D.N. (1976) *Thermal Analysis of Minerals*. Inglaterra: Abacus Press 256p.

- TOLEDO, R.** (2003) *Técnicas Fototérmicas e de Raios-x para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos*. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 315p.
- VARGAS, H.** and Miranda, L.C.M. (1988). ***Photoacoustic and Related Photothermal Techniques Physics Reports*** (Review Section of Physics Letters). North Holland/Amsterdam 161 (2): 43-101.
- VIEIRA, C.M.F.** (2001). *Caracterização de Argilas de Campos dos Goytacazes-RJ Visando à Fabricação de Revestimento Cerâmico Semiporoso*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 118p.

APENDICE A

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE AMOSTRAS DE SOLOS

De acordo com ABNT, NBR 7181, este ensaio prescreve o método para a caracterização granulométrica de solos, realizada por peneiramento ou por uma combinação de sedimentação e peneiramento (ABNT, 1984a).

A partir de uma quantidade significativa (≈ 2 kg) do material já pesado, o primeiro passo é o processo de peneiramento.

Para solos finos, comuns na região Norte Fluminense, o material é passado na peneira, malha (*mesh*) 10 (abertura de 2 mm), sendo necessário em alguns casos desmanchar no almofariz todos os torrões eventualmente existentes. A Figura A3 mostra um almofariz de porcelana branca, uma mão de gral recoberta de borracha para desagregar o solo cuidadosamente, sem triturar partículas individuais e uma peneira metálica.



Figura A3: Almofariz, mão de gral e peneira.

Após o peneiramento, a parte retida na peneira é lavada, secada na estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, até a constância de massa. Após a secagem é feita a pesagem. Do material passado na peneira tomar cerca de 120 g, se solos arenosos, ou 70 g, se solos siltsos ou argilosos, para sedimentação e peneiramento fino. O material deverá ser transferido para um béquer juntamente com 125 ml de solução de hexametáfosfato e moncarbonato de sódio. Para 1 litro da solução, mistura-se 7,90 g de moncarbonato de sódio e 45,70 g de hexametáfosfato. Agitar bem a mistura e deixar, no mínimo, por 12 horas em descanso. A Figura A4 mostra os frascos de moncarbonato de sódio e de hexametáfosfato, além das misturas do solo e solução para sedimentação.



Figura A4: Misturas em solução, transferidas para vidros.

Após 12 horas, a mistura é colocada no dispersor por 15 minutos. Sempre havendo o cuidado de retirar todo o material com água destilada. A Figura A5 apresenta a foto de um dispersor.



Figura A5: Dispersor.

Em seguida, transferir a dispersão para a proveta, completando com água destilada até a marca de 1000 cm^3 (Figura A6).

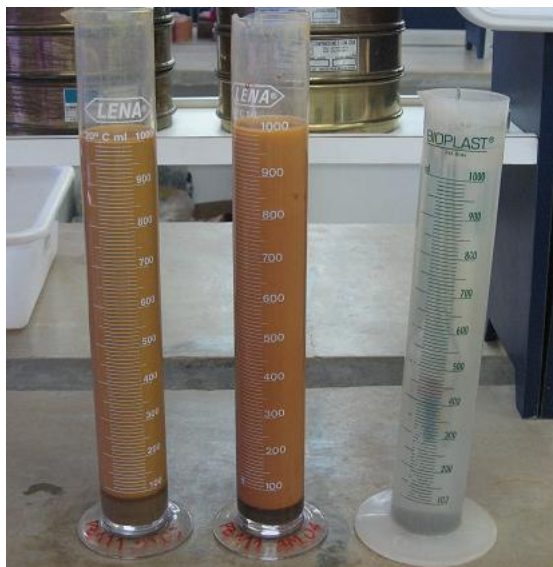


Figura A6: Dispersão na proveta.

Feito isto, agitar por pelo menos 1 minuto. Em seguida, medir a temperatura e mergulhar cuidadosamente o densímetro (Figura A7) na dispersão. A leitura será feita em 15 s, 30 s, 1 e 2 minutos. Depois, retirar o densímetro lentamente.

As leituras subseqüentes serão em 4, 8, 15 e 30 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas.



Figura A7: Densímetro

Depois desta etapa, o material é lavado passando por peneira *mesh* 200 (abertura de 0,075 mm). O que ficou retido na peneira é pesado e vai à estufa até a constância da massa; após este processo, o material seco é colocado em um agitador mecânico, passando pelas peneiras *mesh* 20 (abertura de 0,850 mm), 40 (abertura de 0,425 mm), 60 (abertura de 0,250 mm), 100 (abertura de 0,150 mm) e 200 (abertura de 0,075 mm).

Na seqüência, são anotados os valores das massas retidas e acumuladas em cada peneira.

O cálculo da massa total é feito segundo a Equação A1.

$$M_s = \frac{M_t - M_g}{100 + h} \times 100 + M_g \quad (A1)$$

M_s – massa total da amostra seca;

M_t – massa da amostra seca ao ar;

M_g – massa do material seco retido na peneira *mesh* 10;

h – umidade higroscópica do material passado pela peneira *mesh* 10. Umidade higroscópica é a umidade natural que cada material possui no momento do ensaio.

A2 – DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE LIQUIDEZ

O limite de liquidez representa o menor teor de umidade com que uma amostra de um solo pode ser capaz de fluir. De acordo com a ABNT, NBR 6459, este ensaio prescreve o método para a determinação do limite de liquidez dos solos (ABNT, 1984) no processo padronizado, que utiliza o aparelho de Casagrande, com o qual se aplicam golpes deixando a concha do aparelho cair de uma altura padrão até que a ranhura se feche em uma extensão convencional.

A seqüência de operações do ensaio é executada pelo menos por cinco vezes, para garantir resultados mais precisos. Amostras pequenas são retiradas na região de fechamento do sulco, para a determinação de seu teor de umidade. Anota-se o número de golpes necessários para fechar a ranhura, a cada tentativa. Colocam-se esses valores em gráfico semi-logarítmico.

Portanto, o procedimento básico envolve separar cerca de 250 g do material passado em peneira *mesh* 40, colocar em uma cápsula de porcelana, adicionando pequenas quantidades de água destilada, amassar cuidadosamente com uma espátula, até chegar a uma forma homogênea. O tempo de homogeneização deve estar compreendido entre 15 e 30 minutos.

Transferir parte da mistura para a concha do aparelho de Casagrande, ilustrado na Figuras A8, moldando-a com a ajuda da espátula, de forma que na parte central a espessura seja da ordem de 10 mm.



Figura A8: Aparelho de Casagrande e cinzel.

Com a ajuda do cinzel é feita uma ranhura na parte central da concha (Figura A9). Após colocar o material na concha, gire a manivela golpeando a concha contra a base. Anote o número de golpes necessários para que as bordas inferiores da ranhura se unam ao longo de 13 mm de comprimento. Após o processo, transfira uma quantidade do material para um recipiente para determinar a umidade.

O limite de liquidez ideal é obtido na faixa dos 25 golpes, que é extraído do gráfico, golpes x umidade. Normalmente colhidos dois pontos abaixo de 25, e dois pontos acima de 25 golpes.

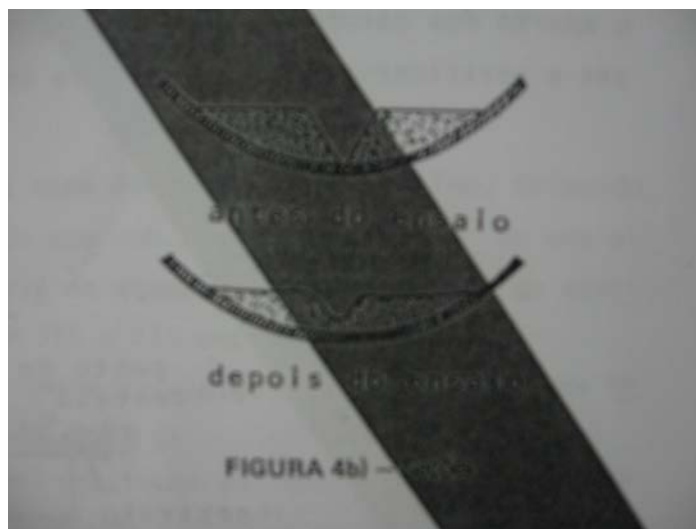


Figura A9: Aspecto da ranhura no ensaio de Casagrande.

Plasticidade é definida como a propriedade de certos sólidos serem moldados sem grande variação de volume (ou ruptura). A plasticidade de certas argilas existe porque a forma lamelar de seus grãos favorece um deslocamento relativo das partículas sem que haja variação de volume. Para se notar a plasticidade, há necessidade de umidade da argila, tal que permita a lubrificação entre as partículas (lamelares), possibilitando o deslizamento de umas sobre as outras.

De acordo com a ABNT, NBR 7180, este ensaio prescreve o método para a determinação do limite de plasticidade e para o cálculo do índice de plasticidade dos solos (ABNT, 1984 b).

Após o término do ensaio do limite de liquidez, a mesma mistura homogênea obtida é utilizada para o ensaio de limite de plasticidade. É preciso fazer uma pequena bola, que deve ser rolada sobre uma placa de vidro com pressão suficiente da palma da mão para lhe dar a forma de um cilindro que deve alcançar o diâmetro de 3 mm, mostrada na Figura A10. Se a amostra se fragmentar muito rápido, indica que é necessário acrescentar mais água ou se a amostra se fragmentar algum tempo depois é necessário adicionar mais solo. Alcançando o ponto, transferir os fragmentos para um recipiente para determinar a umidade. Repetir o processo por pelo menos 5 vezes.

O Limite de Plasticidade é o teor de umidade em que o solo, estando do estado plástico, se perder umidade, passa para o estado semi-sólido. Portanto, é o

teor de umidade em que o solo começa a se fraturar quando se tenta moldar com ele, um cilindro com as dimensões já mencionadas (3 mm de diâmetro e cerca de 100 mm de comprimento).



Figura A10: Placa de vidro e o gabarito cilíndrico com 3 mm de diâmetro e cerca de 100 mm de comprimento.

O índice de plasticidade é determinado pela Equação A2.

$$IP = LL - LP \quad (A2)$$

Onde:

IP – índice de plasticidade;

LL – limite de liquidez;

LP – limite de plasticidade

A4 – DENSIDADE REAL DOS GRÃOS

Algumas propriedades dos materiais cerâmicos estão relacionadas à densidade e à existência de poros em sua estrutura. Para o ensaio de densidade é necessário colocar 10 g da amostra seca, em estufa, no picnômetro e preenche meio funil com água.



Figura A11: Picnômetros

Após esse procedimento, colocar o conjunto em um recipiente que contenha água e que o nível da água esteja abaixo do nível do picnômetro. Deixe ferver. Depois da fervura, completar com água todo o volume do picnômetro, medir a temperatura (30, 29, 28 °C) e pesar. Repetir este processo mais 2 vezes, sempre colocando a tampa e secando.

Então:

$$Volume = (Massa\ do\ pic. + \acute{A}gua) + (Massa\ do\ solo) - (Massa\ do\ pic. + Solo + \acute{A}gua)$$

$$Densidade = Massa\ do\ solo / Volume$$

A massa de cada picnômetro + água já está tabelada de acordo com o picnômetro que estiver sendo utilizado, além de serem calibrados anualmente devido aos desgastes naturais dos picnômetros.

A porosidade aberta é geralmente citada nos padrões de qualidade de materiais cerâmicos estruturais e sua medição é normatizada. As formas de se representar a porosidade aberta são: absorção de água e porosidade aparente. Os corpos-de-prova são colocados em um recipiente com água destilada por 24 horas ou em fervura por 2 horas (Figura A12).



Figura A12: Corpos-de-prova em fervura

Depois de esfriar, pesar o corpo-de-prova em uma balança hidrostática. (peso imerso). Depois do peso imerso, medir o peso saturado, que se refere quando o corpo-de-prova é seco apenas na superfície por um pano úmido.



Figura A13: Balança hidrostática

Após este processo é calculada então a absorção com a seguinte expressão:

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\%) \quad (A3)$$

Onde:

AA – Absorção de água, em %

M_u – Massa da peça úmida ou saturada – após removida da água e retirado o excesso de água com pano úmido, em g;

M_s – Massa da peça seca e mantida em dessecador, em g.

A6 – POROSIDADE APARENTE

A porosidade aparente é determinada de acordo com a norma ASTM C373-72, utilizando a seguinte expressão:

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (\% \text{ vol}) \quad (\text{A4})$$

Onde:

PA – porosidade aparente, em % vol

M_u – Massa da peça úmida ou saturada – após removida da água e retirado o excesso de água com pano úmido, em g;

M_s – Massa da peça seca e mantida em dessecador, em g;

M_i – Massa da peça imersa em água (g).

A7 – RESISTÊNCIA MECÂNICA

Materiais cerâmicos respondem diferentemente quando submetidos a diversos tipos de tensão, portanto a resistência mecânica deve ser medida para os diversos tipos de tensão e os valores medidos devem expressar o tipo de tensão usado para obtê-los. Os testes de medição de resistência são descritos a seguir.

A7.1 – Resistência à Flexão

Visto que há uma facilidade de preparação das amostras e de realização da medida, a execução de ensaios de flexão são muito comuns em materiais cerâmicos.

A tensão de ruptura à flexão de 3 pontos dos corpos-de-prova é determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b) com auxílio de uma máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 5582 com velocidade de aplicação de carga de 0,1 mm/min.

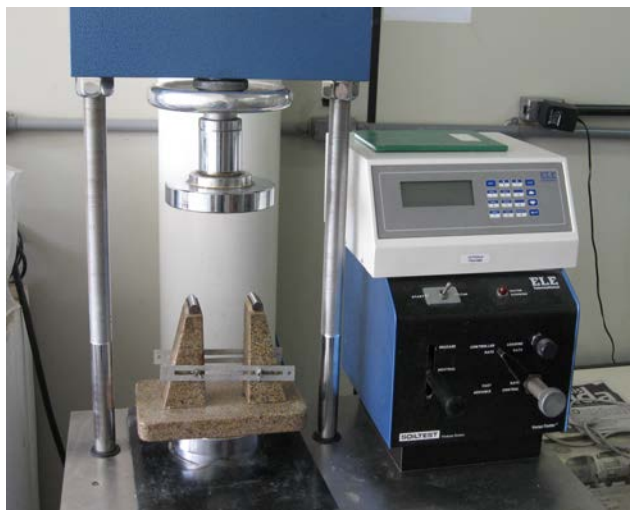


Figura A14: Máquina de ensaios – Instron.

A largura entre os cutelos foi de 90 mm. A amostra é apoiada sobre dois suportes eqüidistantes de suas extremidades. A carga é exercida na parte superior da amostra ou em um suporte colocado bem no centro da amostra, ou por dois suportes colocados eqüidistantes das extremidades da amostra. A pressão é exercida até que a amostra se rompa. A resistência à flexão da amostra ou Módulo de Ruptura é definida como a tração máxima na amostra no momento da fratura. A tensão de ruptura à flexão é calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (MPa) \quad (5)$$

Onde:

M – Tensão de ruptura à flexão, em MPa;

P – Carga aplicada, em N

L – Largura entre os cutelos, em mm;

b – Largura do corpo-de-prova, em mm;

d – Espessura do corpo-de-prova, em mm.

A8 – ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

O ensaio de lixiviação obedece a norma NBR 10005 (ABNT, 1987b). Os corpos-de-prova são submetidos a uma desagregação em água corrente que varia com o tempo de acordo com o tipo de análise a ser estudada. As fotos seguintes ilustram um ensaio de lixiviação.



Figura A15: Ensaio de lixiviação em corpos-de-prova com dimensões reais.

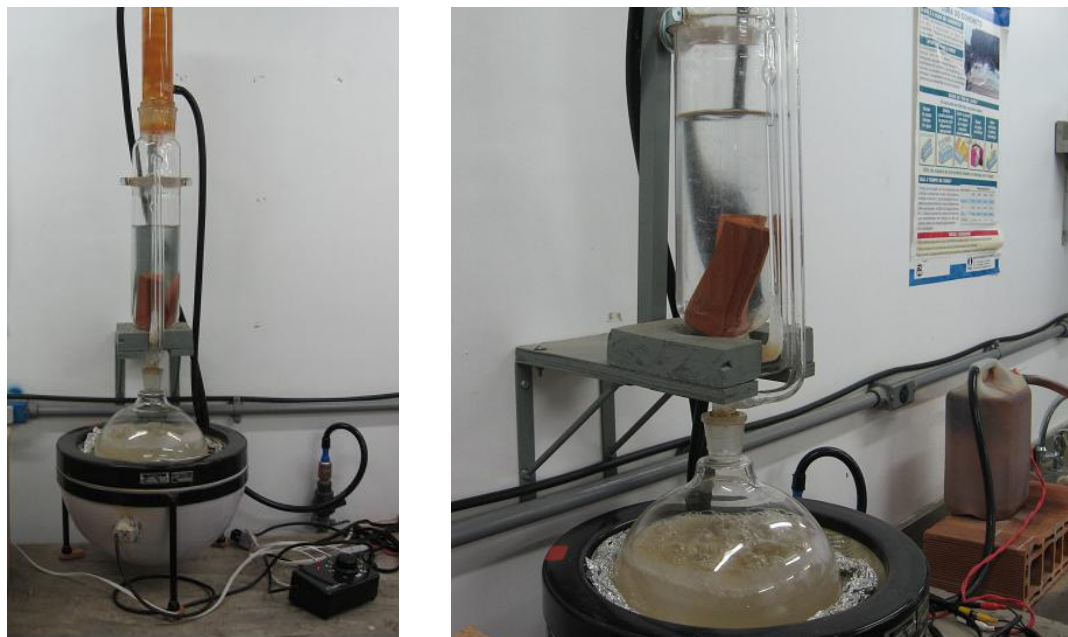


Figura A16: Ensaio de lixiviação em corpos-de-prova com dimensões reduzidas.