

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA - ITEC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ITALO JORGE TAVARES JIMENEZ**

**UTILIZAÇÃO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE INJEÇÃO PLÁSTICA COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA INDÚSTRIA CERÂMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**BELÉM - PA**

**2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA - ITEC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**UTILIZAÇÃO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE INJEÇÃO PLÁSTICA COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA INDÚSTRIA CERÂMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica com ênfase em Processos Industriais.

**ITALO JORGE TAVARES JIMENEZ**

**Orientador: Prof. Dr. JOSÉ ANTÔNIO DA SILVA SOUZA**

**BELÉM - PA**

**2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA - ITEC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ITALO JORGE TAVARES JIMENEZ**

**Utilização do lodo de estação de tratamento de efluentes da Indústria de  
Injeção Plástica como matéria-prima para Indústria Cerâmica**

**DEFESA DO MESTRADO**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Elétrica na Área de concentração em Processos Industriais do Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Pará – ITEC – UFPA**

Manaus, 28 de Fevereiro de 2011

---

**PROF. DR. JOSÉ ANTÔNIO DA SILVA SOUZA**  
**COORDENADOR**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza  
FEQ/ITEC/UFPA - Orientador

---

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza  
UFPA

---

Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma  
UFPA

*“Dedico este trabalho a Deus pelo Dom da vida, inspiração e saúde. Aos meus pais Mário Jorge Vicente Jimenez e Maria Aládia Tavares Jimenez meus maiores exemplos de vida, por todo apoio incondicional em meus estudos. A minha namorada e amiga Chrystiellen Carvalho de Lima minha fonte de carinho e amor, por fazer parte das maiores conquistas da minha vida, dando-me sempre suporte emocional para nunca desanimar. A todos os meus familiares e amigos que torceram por mim e compreenderam minhas ausências durante esta jornada.”*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. José Antônio da Silva Souza pela oportunidade, apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Em especial a Eng<sup>a</sup>. Fabrícia da Silva Brito, que de forma extremamente atenciosa e profissional contribuiu com os ensaios, levantamento dos dados e acompanhamento de todas as etapas deste trabalho.

A Faculdade de Engenharia Química da UFPA pelo uso do laboratório.

A Usina de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da UFPA, pelo apoio dado durante os ensaios.

Aos técnicos da Usina de Materiais e do Laboratório de Análise Química de Materiais da UFPA, pela colaboração técnica em diversas análises.

A toda a equipe do Laboratório de Raio-X do Instituto de Geociências da UFPA, pela realização das análises fundamentais a conclusão deste.

Ao Laboratório de Controle de Qualidade da Pará Pigmentos S.A., pelos ensaios de análise granulométrica.

A Cosmosplast, pelo incentivo e confiança a mim empregados durante a execução deste trabalho.

Expresso aqui meu reconhecimento a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigado!

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Processo da Indústria de Injeção Plástica .....	26
<b>Figura 2.2.</b> Processo de moldagem plástica por injeção .....	27
<b>Figura 2.3.</b> Cabine de pintura .....	28
<b>Figura 2.4.</b> Efluente gerado após processo de pintura em peças plásticas por injeção .....	28
<b>Figura 2.5.</b> Estação de tratamento de efluentes da indústria de injeção plástica.....	29
<b>Figura 2.6.</b> Filtro prensa utilizado no processo de tratamento de lodo gerado pela indústria de injeção plástica.....	30
<b>Figura 2.7.</b> Folha tetraédrica (a esquerda) e folha octaédrica (a direita). (adaptado de Kaolin Clay, 2009).....	36
<b>Figura 2.8.</b> (a) Representação esquemática da camada estrutural básica de uma argila 1:1 (b) Representação esquemática da camada estrutural básica de uma argila 2:1 (COELHO e SANTOS, 2007).....	37
<b>Figura 2.9.</b> Estrutura da Caulinita (Kaolin Clay, 2009).....	44
<b>Figura 2.10.</b> Mecanismo da Sinterização: (a) partículas soltas de pó, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.....	48
<b>Figura 2.11.</b> Mecanismo de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida: 1) evaporação/condensação, 2) escoamento viscoso, 3) difusão superficial, 4) difusão volumétrica, 5) difusão pelo contorno de grão .....	49
<b>Figura 2.12.</b> Expansão térmica de algumas das fases polimórficas da sílica. (MARINO e BOSCHI, 1998) .....	51
<b>Figura 3.1.</b> Procedimento Experimental utilizado.....	54
<b>Figura 3.2.</b> Jazida de Argila nas margens do Rio Guamá-PA.....	55
<b>Figura 3.3.</b> Resíduo bruto (à esquerda) e resíduo moído (à direita).....	55
<b>Figura 3.4.</b> (a) Porta-amostra de aço inox com material para caracterização no difratômetro de RX, (b) Utensílios utilizados para preenchimento do porta-amostra.....	57
<b>Figura 3.5.</b> Medidor de tamanho de partículas.....	59
<b>Figura 3.6.</b> Prensa hidráulica utilizada para a prensagem dos corpos de prova.....	60
<b>Figura 3.7.</b> Estufa para secagem dos corpos de prova moldados.....	61
<b>Figura 3.8.</b> Forno utilizado para queima dos corpos de prova.....	62
<b>Figura 3.9.</b> Dispositivo utilizado para ensaio de tensão de ruptura à flexão.....	64
<b>Figura 3.10.</b> (a) Três pontos para ensaio de TRF; (b) Mangueira jogando água no recipiente até rompimento da amostra.....	65
<b>Figura 4.1.</b> Difratograma de Raios-X para a argila.....	69
<b>Figura 4.2.</b> Porcentagem de argila retida nas peneiras, de acordo com as aberturas.....	70
<b>Figura 4.3.</b> Distribuição granulométrica da argila.....	71
<b>Figura 4.4.</b> Porcentagem retida do resíduo moído, de acordo com as aberturas.....	72
<b>Figura 4.5.</b> Distribuição granulométrica do resíduo moído em porcentagem retida acumulada e passante acumulada.....	72
<b>Figura 4.6.</b> Retração linear em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.....	74
<b>Figura 4.7.</b> Absorção de água em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.....	75

<b>Figura 4.8.</b> Porosidade aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.....	76
<b>Figura 4.9.</b> Massa específica aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.....	77
<b>Figura 4.10.</b> Tensão de Ruptura à flexão em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R5 e R10.....	78
<b>Figura 4.11.</b> Difratoograma de rios-X do produto cerâmico a 1050°C sem adição de resíduo adicionado a massa argilosa (R0).....	79
<b>Figura 4.12.</b> Difratoograma de rios-X do produto cerâmico a 1050°C com 2% de resíduo adicionado a massa argilosa.....	79
<b>Figura 4.13.</b> Difratoograma de rios-X do produto cerâmico a 1050°C com 5% de resíduo adicionado a massa argilosa.....	80
<b>Figura 4.14.</b> Difratoograma de rios-X do produto cerâmico a 1050°C com 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.....	81
<b>Figura 4.15.</b> Difratoograma de rios-X da comparação dos produtos cerâmicos a 1050°C com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.....	81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Classificação dos Argilominerais 2:1 (Trifórmicos).....	38
<b>Tabela 2.2.</b> Classificação dos Argilominerais 1:1 (Difórmicos).....	38
<b>Tabela 2.3.</b> Composição química de argilas utilizadas em cerâmica vermelha.....	43
<b>Tabela 2.4.</b> Classificação dos solos.....	46
<b>Tabela 3.1.</b> Abertura das peneiras utilizadas para ensaio granulométrico das matérias primas.....	58
<b>Tabela 3.2.</b> Formulação das massas cerâmica (argila + resíduo).....	60
<b>Tabela 3.3.</b> Distribuição quantitativa do processo de queima.....	62
<b>Tabela 4.1.</b> Composição química em porcentagem da argila, do resíduo moído e do resíduo calcinado.....	68
<b>Tabela 4.2.</b> Resultado da análise granulométrica da argila.....	70
<b>Tabela 4.3.</b> Resultado da análise granulométrica utilizando o medidor de tamanho de partículas.....	71
<b>Tabela 4.4.</b> Resultado da análise granulométrica do resíduo moído.....	72
<b>Tabela 4.5.</b> Caracterização das formulações à temperatura de 950°C por 3 horas.....	73
<b>Tabela 4.6.</b> Caracterização das formulações à temperatura de 1000°C por 3 horas.....	73
<b>Tabela 4.7.</b> Caracterização das formulações à temperatura de 1050°C por 3 horas.....	74

## RESUMO

A indústria de injeção plástica é de fundamental importância para a economia nacional, pois é responsável pela produção de insumos primários para várias indústrias de eletroeletrônicos. Estas empresas geram efluentes procedentes das unidades de pintura por jateamento e aspersão. Este resíduo necessita de tratamento especial para sua separação, armazenagem e destino final. Este trabalho estuda uma forma alternativa de utilização deste resíduo na indústria de cerâmica vermelha, avaliando parâmetros que influenciam em propriedades importantes nos artefatos fabricados com argila vermelha como: densidade, porosidade e resistência à flexão, avaliados para misturas de 2%, 5% e 10% em peso de resíduo, em relação a argila utilizada, os resultados mostram que há influência deste material nas reações de estado sólido podendo haver melhora nas propriedades citadas.

## **ABSTRACT**

The plastic injection industry has a fundamental importance to the national economy because it is responsible for the production of primary inputs for many industries from electronics. These companies produce effluents coming from units of paint by blasting and spraying. This waste requires special treatment for their separation, storage and disposal. This paper studies an alternative way to use this waste in the red ceramic industry, evaluating parameters that influence important properties of artifacts made of red clay as density, porosity and bending strength, measured for mixtures of 2%, 5% and 10 % by weight of waste, for the clay used, the results show that there is influence of this material in solid state reactions and can improve the properties cited.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Estudar a possibilidade de reciclagem do resíduo da indústria de injeção plástica na produção de cerâmica vermelha	16
1.1.2 Avaliação da influência da adição do resíduo nas reações de estado sólido para a produção de cerâmica vermelha	16
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>17</b>
2.1 O QUE SÃO OS RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA PROBLEMÁTICA NO MUNDO CONTEMPORÂNEO	17
2.1.1 Identificação e classificação dos resíduos sólidos	19
2.1.2 Reciclagem de Resíduos	21
2.1.3 Impactos da Reciclagem	23
2.2 AS ATIVIDADES INDUSTRIAIS E AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS (ETEIs)	24
2.2.1 Indústria de injeção plástica	25
2.2.2 Resíduo da estação de tratamento de efluentes da indústria de injeção plástica	28
2.2.3 Aproveitamento do lodo de ETEI's	30
2.3 IMPORTÂNCIA DA CERÂMICA VERMELHA	33
2.4 ARGILA	34
2.4.1 Argilominerais	35
2.4.2 Principais propriedades das argilas	39
2.4.2.1 Granulometria	39
2.4.2.2 Capacidade de troca de íons	39
2.4.2.3 Viscosidade	40

2.4.2.4	Plasticidade	41
2.5	ARGILAS PARA CERÂMICA VERMELHA	42
2.6	CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS	45
2.6.1	Análise Química	45
2.6.2	Difração de Raios-X	45
2.6.3	Análise Granulométrica	46
2.7	TRANSFORMAÇÕES DE FASES E REAÇÕES EM MATERIAIS CERÂMICOS	47
2.7.1	Endurecimento após secagem ou queima	49
2.7.2	Sílica	50
2.7.3	Caulinita	51
2.7.4	Matéria Orgânica	53
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>		<b>54</b>
3.1	MATÉRIAS PRIMAS	55
3.1.1	Argila	55
3.1.2	Resíduo sólido	55
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	56
3.2.1	Análise Química	56
3.2.2	Difração de Raios-X	57
3.2.3	Análise Granulométrica	58
3.3	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	59
3.3.1	Homogeneização	59
3.3.2	Prensagem	60
3.3.3	Secagem	61
3.3.4	Queima	62
3.4	ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DOS CORPOS DE PROVA	63

3.4.1	Determinação da umidade de prensagem	63
3.4.2	Variação da massa devido à queima	63
3.4.3	Tensão de ruptura à flexão - TRF	64
3.4.4	Retração Linear após a queima	65
3.4.5	Ensaio para determinação da absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente	65
3.4.5.1	Absorção de água	66
3.4.5.2	Porosidade aparente	66
3.4.5.3	Massa específica aparente	67
3.5	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NOS PRODUTOS CERÂMICOS	67
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>		<b>68</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	68
4.1.1	Análise Química	68
4.1.2	Difração de Raios-X	69
4.1.3	Análise Granulométrica	69
4.1.3.1	Análise granulométrica da argila	69
4.1.3.2	Análise granulométrica do resíduo moído	71
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA APÓS QUEIMA	73
4.2.1	Difração de raios-X nos produtos cerâmicos	78
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>		<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>		<b>84</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais têm despertado grande interesse e importância no cenário ambiental, na indústria e na comunidade acadêmica, uma vez que são gerados por vários tipos de processos produtivos, resultando em enormes quantidades no Brasil e no mundo (MORETE *et al.*, 2006). Isto tem motivado a busca de soluções que sejam tecnologicamente viáveis e capazes de, ao mesmo tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente e minimizar os custos decorrentes desta atividade.

Algumas indústrias solucionam esse problema incinerando o resíduo após processos de secagem, mas restam as cinzas para dispor. Além disso, se não forem operados adequadamente, os incineradores podem lançar no ar, poluentes indesejáveis.

As indústrias de injeção plástica, inerentes ao seu processo produtivo, geram efluentes, alguns com problemas de descarte, mesmo após os devidos tratamentos. Os efluentes líquidos destas indústrias, após tratamento, produzem grandes quantidades de rejeitos sólidos com perigo potencial em relação à lixiviação, quando aterrado. Entre estes resíduos, destaca-se o lodo obtido através da estação de tratamento de efluentes da etapa de pintura de peças plásticas, os quais despertam preocupações com relação à sua disposição na natureza, pois podem apresentar em sua composição diferentes compostos metálicos que agredem de forma direta o meio ambiente quando dispostos de forma livre.

Neste contexto, uma das alternativas que vem sendo estudada por pesquisadores nos últimos anos é a incorporação de resíduos sólidos em matrizes cerâmicas. Essa incorporação quando realizada com sucesso pode resultar em ganhos tanto para os fornecedores de resíduos, resolvendo o problema de descarte, quanto para as indústrias cerâmicas, reduzindo custos com a produção, reduzindo o consumo de energia, além de diminuir as atividades extrativas de argila (componente essencial do produto cerâmico). Algumas das razões favoráveis para reciclagem de resíduos industriais como materiais de construção civil são: i) a indústria cerâmica utiliza grandes quantidades de matérias-primas naturais não renováveis; ii) as massas cerâmicas utilizadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha permitem uma larga variabilidade de sua composição química e mineralógica; iii) o processo produtivo

não sofre grandes modificações; e iv) os metais pesados e substâncias tóxicas podem ser encapsuladas na matriz vitrificada do produto cerâmico sinterizado.

Neste sentido, o desenvolvimento de um trabalho que verifique a possibilidade de utilização de lodo gerado no processo de estações de tratamento de efluentes industriais (ETEIs) como matéria prima alternativa na indústria cerâmica é uma pesquisa necessária e importante, visto que resultados de pesquisas anteriores obtiveram resultados satisfatórios com a utilização de lodo em matrizes cerâmica.

O uso de lodos procedentes de ETEIs como matéria prima cerâmica pode ser uma alternativa viável, tanto econômica como técnica, reduzindo custos ambientais relacionados com a disposição final desses materiais.

## 1.1 OBJETIVOS

### **1.1.1 Estudar a possibilidade de reaproveitamento do resíduo da indústria de injeção plástica na produção de cerâmica vermelha**

Pretende-se estudar a possibilidade de reaproveitamento do lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes da Indústria de Injeção Plástica, a Cosmosplast LTDA, situada em Manaus, incorporando-o em diferentes proporções à argila extraída das proximidades da Universidade Federal do Pará, nas margens do Rio Guamá, a fim de estabelecer misturas que possibilitem a fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil. Isto possibilitaria a confecção de produtos cerâmicos argilosos com maior valor agregado, além de benefícios de caráter ambiental e econômico, pois se faria uso de um rejeito, que seria descartado no meio ambiente, como fonte de matéria prima para a cerâmica, reduzindo o impacto ambiental causado pelo acúmulo do mesmo.

### **1.1.2 Avaliação da influência da adição do resíduo nas reações de estado sólido para a produção de cerâmica vermelha**

A UFPA através da Faculdade de Engenharia Química possui um “**Programa de pesquisa para reciclagem de resíduos sólidos**”. Para este caso a proposta da pesquisa é a Reciclagem de Resíduo da Indústria de Injeção Plástica na indústria cerâmica. O objetivo é avaliar a influência do resíduo da indústria de injeção de plástico na cerâmica vermelha, apresentando a caracterização do resíduo e discutindo suas implicações nas reações de estado sólido responsáveis pelas propriedades do produto final.

## **CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 O QUE SÃO OS RESÍDUOS SÓLIDOS E SUA PROBLEMÁTICA NO MUNDO CONTEMPORÂNEO**

Sabe-se que a relação entre sociedade e natureza desenvolvidas até o século XIX, pautou-se no processo de produção capitalista, em considerar homem e natureza como ponto excludentes. Ao longo do tempo lidou-se com a natureza como objeto, fonte ilimitada de recursos à disposição do homem, entretanto, a compreensão tradicional dessa relação perdurou por décadas.

Porém, a partir dos anos de 1960 e 1970, acontece a percepção de que os recursos naturais são esgotáveis, afirma Bernardes (2003), que o crescimento sem limites se revela instável, novos valores e paradigmas emergem rompendo com a contradição sociedade/natureza. Que “revolução ambiental” foi um dos movimentos sociais mais importantes dos últimos tempos, transformando o comportamento da sociedade e da organização política e econômica. Suas raízes remontam no século XIX. Entretanto, no que concerne à questão ambiental, as mudanças ocorrem de fato após a Segunda Guerra Mundial, é nesse momento que a sociedade percebe a finitude dos recursos naturais e o perigo quanto ao seu uso incorreto.

A nossa civilização chega ao século XXI como a civilização dos resíduos, marcada pelo desperdício e pelas contradições de um desenvolvimento industrial e tecnológico sem precedentes na história da humanidade, enquanto populações inteiras são mantidas à margem, não só dos benefícios de tal desenvolvimento, mas das condições mínimas de subsistência.

Ao mesmo tempo em que utilizamos os recursos da biosfera como se fossem inexauríveis, todos os dias lançamos à natureza o desafio de ter que assimilar novos produtos artificiais, desconhecidos dos agentes naturais, incapazes, portanto, de promover o controle de seus usos e riscos, ultrapassando os limites da capacidade dos ciclos naturais e dos fluxos de energia.

A unificação dos habitantes da Terra pela globalização dos efeitos no meio ambiente e a constatação tecnocientífica da possibilidade de responsabilizar-se pelo fim da humanidade, colocam o homem moderno frente à questão central da vida.

*"Donde a centralidade nos dias que correm da questão ética"; uma vez "que o maior ou menor equilíbrio das forças materiais das quais emergimos como espécie, depende diretamente do nosso agir e, por conseguinte, das nossas escolhas e decisões" (BARBOSA, 1992: 03).*

Embora existam evidências de uma tomada de consciência dos problemas ambientais, os movimentos mundiais de proteção da natureza e do meio ambiente têm uma atuação descoordenada e confusa e sofrem a interferência do sistema político-econômico-capitalista dominante, cuja hegemonia extrapola os limites do mundo ocidental e começa a alcançar o mundo todo.

Um grande número de localidades urbanas e rurais, no cenário mundial, vem sofrendo transformações ambientais danosas decorrentes do crescimento populacional, industrial e da oferta de bens de consumo descartáveis, gerando o lixo e resíduos industriais diversos, que necessitam cada vez mais de vazadouros e/ou aterros sanitários para sua disposição, muitas das vezes inadequados a esse fim.

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de produtos que se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada por fatores de contaminação ambiental, principalmente por importantes fatores: acúmulo de matérias-primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte ou disposição inadequada e ineficiência nos processos de conversão, o que implica a geração de resíduos. Dessa forma, sendo a emissão de poluentes (sólidos, líquidos e gasosos) uma conseqüência do processo produtivo, impactos danosos causados ao meio ambiente podem ser amenizados através da diminuição das quantidades descartadas.

Os resíduos provenientes das atividades industriais crescem em importância no cenário ambiental, uma vez que são gerados por vários tipos de processos, representando uma produção de milhões de toneladas por dia em todo o mundo. A antiga visão de que a questão ambiental se concentrava nos recursos hídricos e atmosféricos foi ampliada quando a disposição adequada de resíduos passou a ser primordial para a preservação ambiental. Daí a necessidade de se desenvolverem mecanismos para promover a conscientização e a busca de soluções para a implantação de tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente e reduzir os custos envolvidos nesta atividade (GIFFONI *et al.*, 2005). Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem (KRÜGER, 1995).

#### 2.1.1 Identificação e classificação dos resíduos sólidos

A ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, através da NBR 10004/04, adota a seguinte definição para resíduos sólidos:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia possível (p. 1).

Segundo a norma NBR 10004/04, os resíduos sólidos são classificados como:

– **Resíduos Classe I – Perigosos:** São classificados como classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou misturas de resíduo que, em função das suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

– **Resíduos Classe II A – Não Inertes:** São classificados como II A ou resíduos não inertes os resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou na Classe II B – inertes. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

– **Resíduos Classe II B – Inertes:** São classificados como classe III ou II B ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 – “Solubilização de Resíduos – Procedimento”) não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos na Listagem G – “Padrões para o teste de Solubilização”. Como exemplo destes materiais, podem-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos.

São considerados como resíduos sólidos tóxicos determinados resíduos do processamento industrial que apresentem, em teste de lixiviação, determinados elementos ou compostos acima de níveis fixados em normas ou regulamentos. Esses elementos ou compostos tóxicos, que conferem periculosidade ao resíduo são: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio, cianeto, prata, compostos organoclorados, compostos organofosforados e produtos contendo bifenil-policlorado. A presença de alguns desses elementos ou compostos acima de certa concentração, no resíduo sólido, leva a considerá-lo como perigoso, ou seja, resíduo de classe I.

Os resíduos que contêm metais pesados são perigosos para o meio ambiente e à saúde humana, pois, de acordo com FERGUSSON (1990), quando depositados de forma errônea, podem infiltrar-se no solo e atingir lençóis freáticos, entrando assim no ecossistema aquático, nos rios e nos mares, sendo incorporados na cadeia alimentar, aumentando sua concentração nos seres vivos através do efeito da bioacumulação.

Os resíduos não inertes são aqueles que apresentam no teste de solubilidade, segundo NBR 10005, algum constituinte acima do recomendado, podem ainda apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos inertes são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou

deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água, excetuando-se os padrões de espectro, cor, turbidez e sabor.

### 2.1.2 Reciclagem de Resíduos

O último levantamento da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE mostra que, das 86,5 milhões de toneladas de resíduos industriais geradas por dez estados em 2007, mais de 3,7 milhões foram de resíduos perigosos. A geração diária de rejeitos industriais em todo o país é estimada em 150 mil toneladas, volume semelhante ao dos resíduos urbanos. Logo, reduzir a produção e reaproveitar materiais é o caminho para evitar a saturação de aterros e lixões e a contaminação de solo e água.

Pelas leis brasileiras e internacionais, o manejo e o tratamento dos resíduos sólidos industriais é uma responsabilidade das fontes geradoras. No caso brasileiro, no entanto, a disposição final, muitas vezes é uma incógnita, em função da carência de informações geradas por estudos sistemáticos. Mesmo as informações geradas a partir de órgãos de controle ambiental não são confiáveis, uma vez que poucas são as empresas que buscam o licenciamento, e quando o fazem muitas vezes é em decorrência de processos de autuação, não representando, portanto, a realidade do universo das empresas geradoras. O fato mais preocupante é que, diariamente, estes resíduos são dispostos a céu aberto, poluindo o solo, o ar e os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Considerando-se a diversidade e o porte do parque industrial brasileiro, LIMA (1991) afirma que, em termos ambientais, a quantidade e a qualidade dos produtos gerados assumem importância considerável no processo de degradação do ambiente. As questões do manejo, tratamento e destino final dos resíduos sólidos e industriais no Brasil só não são mais críticas pelo total desconhecimento da realidade, pois a desinformação conduz a uma visão equivocada e parcial do problema.

Segundo TEIXEIRA (2002), pode-se dizer que os resíduos sólidos são gerados de duas formas na indústria: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das estações de tratamento de efluentes industriais (ETEI's). Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação.

A reciclagem pode ser definida como a reintrodução de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente destinado à estocagem, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia. As maiores vantagens da reciclagem são a minimização da utilização de fontes naturais, muitas vezes não renováveis; e a minimização da quantidade de resíduos que necessita de tratamento final, como aterramento, ou incineração.

Para compreendermos a reciclagem, é importante "reciclarmos" o conceito que temos de lixo, deixando de enxergá-lo como uma coisa suja e inútil em sua totalidade. No contexto reciclagem, é importante a correta definição de termos como (ESTRELA, 1996):

- **Resíduo:** utilizado para designar o que resta de um processo produtivo
- **Rejeito:** utilizado para designar o resíduo que não apresenta aplicação
- **Subproduto:** utilizado para designar um resíduo que pode ser aplicado como matéria-prima para uma série de outras indústrias.

A reciclagem traz os seguintes benefícios:

- Contribui para diminuir a poluição do solo, água e ar.
- Melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população.
- Prolonga a vida útil de aterros sanitários.
- Melhora a produção de compostos orgânicos.
- Gera empregos para a população não qualificada.
- Gera receita com a comercialização dos recicláveis.
- Estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas virgens.
- Contribui para a valorização da limpeza pública e para formar uma consciência ecológica.

No Brasil, seria importante que as pequenas e médias empresas recicladoras tivessem apoio financeiro e tecnológico para melhorar suas tecnologias de reciclagem, pois assim estariam contribuindo na geração de empregos, na diminuição de lixo e na produção de produtos de melhor qualidade com tecnologia "limpa".

A grande solução para os resíduos sólidos é aquela que prevê a máxima redução da quantidade de resíduos na fonte geradora. Quando os resíduos não podem ser evitados, deverão ser reciclados por reutilização ou recuperação, de tal modo que seja o mínimo possível o que tenha como destino final os aterros sanitários.

A reciclagem surgiu como uma maneira de reintroduzir no sistema uma parte da matéria (e da energia), que se tornaria lixo. Assim desviados, os resíduos são coletados, separados e processados para serem usados como matéria-prima na manufatura de bens, os quais eram feitos anteriormente com matéria prima virgem. Dessa forma, os recursos naturais ficam menos comprometidos.

Nesta visão, a reciclagem de resíduos é fundamental para uma sociedade apoiada no desenvolvimento sustentável (ENBRI, 1994), capaz de satisfazer as necessidades do conjunto da população do presente, sem comprometer a capacidade de sobrevivência das gerações futuras. Desta forma, o desenvolvimento de estudos visando à reciclagem (ou reutilização) dos resíduos representa uma alternativa capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas, diminuindo os custos finais dos setores industriais geradores e consumidores dos resíduos, além de preservar o meio ambiente.

### 2.1.3 Impactos da Reciclagem

A reciclagem de resíduos, assim como qualquer atividade humana, também pode causar impactos ao meio ambiente. Variáveis como o tipo de resíduo, a tecnologia empregada, e a utilização proposta para o material reciclado, podem tornar o processo de reciclagem ainda mais impactante do que o próprio resíduo o era antes de ser reciclado.

Dessa forma, o processo de reciclagem acarreta riscos ambientais que precisam ser adequadamente gerenciados (JOHN, 2000).

Segundo JOHN (2000), a quantidade de materiais e energia necessários ao processo de reciclagem pode representar um impacto para o meio ambiente. Todo o processo de reciclagem necessita de energia para transformar o produto ou tratá-lo de forma a torná-lo apropriado a ingressar novamente na cadeia produtiva. Tal energia dependerá da utilização proposta para o resíduo, e estará diretamente relacionado aos processos de transformações

utilizados. Além disso, muitas vezes, apenas a energia não é suficiente para a transformação do resíduo. São necessárias também matérias-primas para modificá-lo física e/ou quimicamente.

Como qualquer outra atividade, a reciclagem também pode gerar resíduos, cuja quantidade e características também vão depender do tipo de reciclagem escolhida. Esses novos resíduos nem sempre são tão ou mais simples que aqueles que foram reciclados. É possível que eles se tornem ainda mais agressivo ao homem e ao meio ambiente do que o resíduo que está sendo reciclado. Dependendo de sua periculosidade e sua complexidade, estes rejeitos podem causar novos problemas, como a impossibilidade de serem reciclados, a falta de tecnologia para o seu tratamento, a falta de locais para dispô-los e todo o custo que isto ocasionaria. Um parâmetro que geralmente é desprezado na avaliação é o risco à saúde dos usuários do novo material, e dos próprios trabalhadores da indústria recicladora, devido à lixiviação de frações solúveis ou até mesmo pela evaporação de frações voláteis.

Os resíduos geralmente são constituídos por elementos perigosos como metais pesados (Cd, Pb) e compostos orgânicos voláteis. Conforme JOHN (2000), estes materiais mesmo quando inertes nos materiais após a reciclagem, podem apresentar riscos, pois nem sempre os processos de reciclagem garantem a imobilização destes componentes.

Dessa forma, é preciso que a escolha da reciclagem de um resíduo seja criteriosa e pondere todas as alternativas possíveis com relação ao consumo de energia e matéria-prima pelo processo de reciclagem escolhido.

## 2.2 AS ATIVIDADES INDUSTRIAIS E AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS (ETEIs)

O crescimento industrial gera problemas ambientais decorrentes da eliminação dos rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados em seus processos. A eliminação de produtos tóxicos é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, que tem levado os pesquisadores a buscar novas ferramentas para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes gasosos, líquidos e sólidos formados, levando em conta as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental.

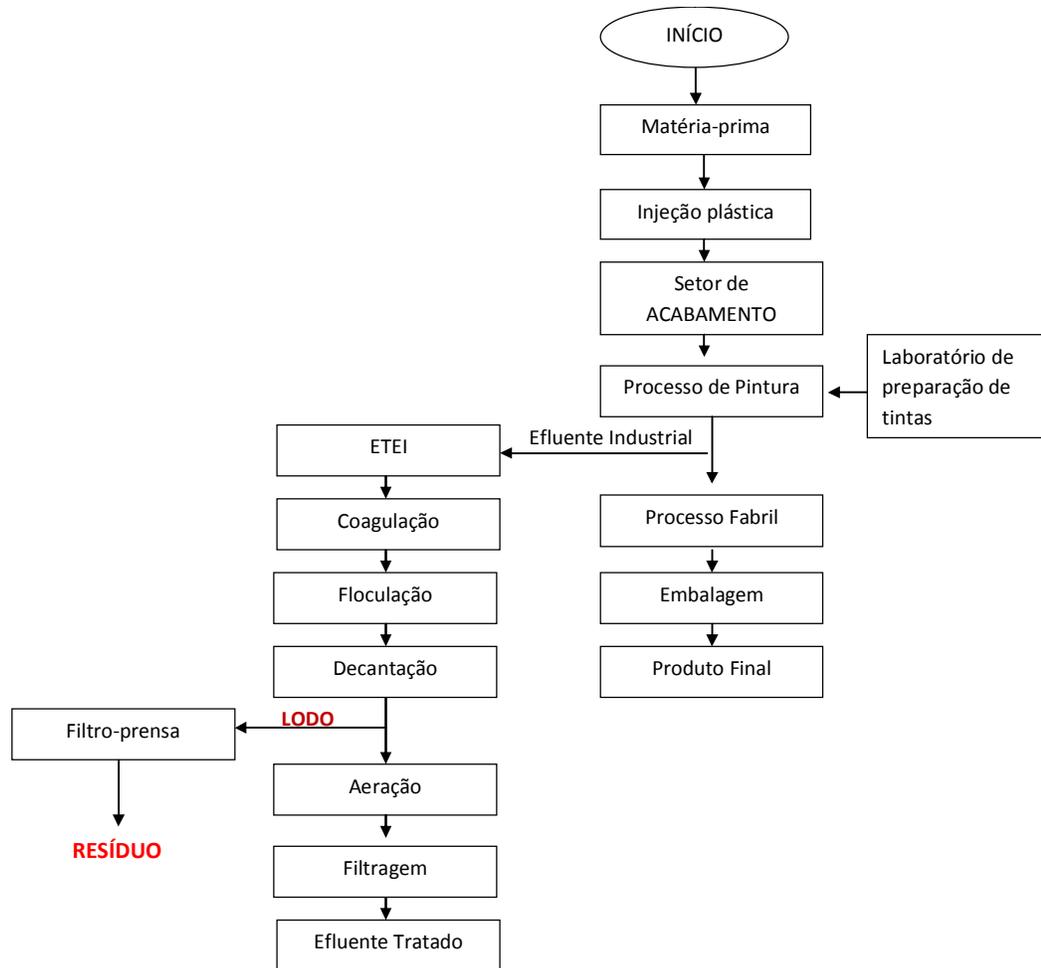
### 2.2.1. Indústria de injeção plástica

Nos últimos anos, nota-se que os produtos utilizados e comercializados por diferentes setores da indústria brasileira (construção civil, calçados, brinquedos, agricultura, utilidades domésticas, saúde, embalagens, eletroeletrônicos, aviação e automobilístico) vêm sendo fabricados cada vez mais com diferentes resinas termoplásticas. A evolução do consumo desses materiais é produzida pelo avanço tecnológico dos equipamentos de fabricação, padrões de qualidade, redução do peso dos produtos, facilidade de fabricação, exigências ambientais, consumidores, custos de aplicação e pelas vantagens comerciais que esses produtos representam para a economia nacional.

O processamento de termoplásticos (polímeros que amolecem com a temperatura) passa normalmente por etapas que envolvem o aquecimento do material, seguida de conformação mecânica e acabamentos superficiais.

Vários métodos são usados na produção de peças plásticas como extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, calandragem, rotomoldagem, entre outros.

As etapas de um processamento por injeção plástica pode ser visto na Figura 2.1.



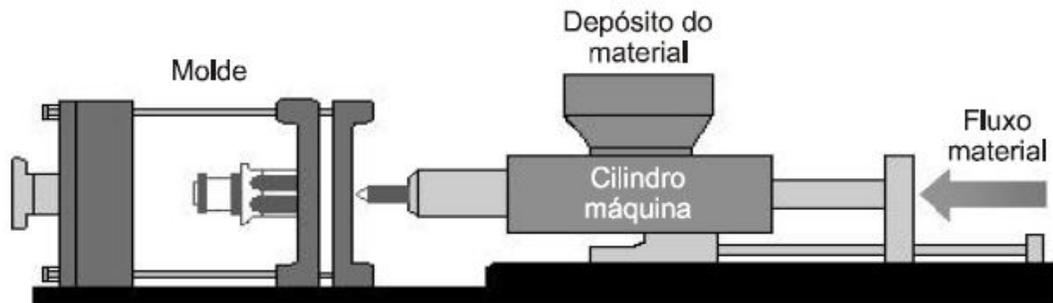
**Figura 2.1.** Processo da Indústria de Injeção Plástica.

(adaptado da Cosmosplast Indústria e Comércio de Plástico LTDA, 2009)

O processo de moldagem por injeção consiste essencialmente no amolecimento do material num cilindro aquecido e sua conseqüente injeção em alta pressão para o interior de um molde relativamente frio, onde endurece e adquire a forma final. A peça moldada é então expelida do molde por meio dos pinos ejetores, ar comprimido, prato de arranque ou outros equipamentos auxiliares (LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE POLÍMEROS E COMPÓSITOS, 2009). Um ciclo completo consiste das operações seguintes (ver Figura 2.2):

- 1- Dosagem do material plástico granulado no cilindro de injeção.
- 2- Fusão do material até a consistência de injeção.
- 3- Injeção do material plástico fundido no molde fechado.
- 4- Resfriamento do material plástico até a solidificação.

5- Extração do produto com o molde aberto.



**Figura 2.2.** Processo de moldagem plástica por injeção.

(GALDAMEZ e CARPINETTI, 2004).

A peça moldada por injeção segue para etapa de acabamento afim de conferir ao material a aparência desejada. O produto acabado pode necessitar de algumas propriedades tais como: proteção contra substâncias agressivas, proteção contra raios ultravioleta e intemperismo, reprodução exata e constante de cores, ocultar defeitos na superfície, resistência a abrasão, aparência metálica, entre outras. Tais propriedades podem ser obtidas através de pintura das peças.

Para o processo de pintura é necessário a preparação das tintas em laboratório. O tipo de tinta utilizada depende do material plástico e das propriedades desejadas para este material, podendo ser de poliuretano/acrílico, poliuretano/poliéster, entre outras. A aplicação das tintas é realizada em cabines de pintura, conforme figura 2.3, e pode ocorrer através de diversas técnicas, dentre elas se incluem pistola convencional (utiliza ar comprimido para pulverizar a tinta), pintura hidráulica (utiliza força hidráulica para atomizar a tinta) e pintura eletrostática (consiste em formar um campo elétrico entre o aplicador e a peça, a fim de aumentar a força de impacto entre as partículas de tinta e a peça).



**Figura 2.3.** Cabine de pintura. (Cosmosplast Indústria e Comércio de Plástico LTDA, 2009)

Após aplicação da tinta, a peça pintada segue para o processo de cura da tinta que pode ser feito a temperatura ambiente ou em estufa dependendo do sistema de pintura envolvido. Dependendo do material plástico produzido, além do processo de pintura, para se chegar ao produto final, é necessário passar pelas etapas de montagem, serigrafia, tampografia e/ ou soldagem (etapas constituintes do processo fabril).

#### 2.2.2 Resíduo da estação de tratamento de efluentes da indústria de injeção plástica

As indústrias de injeção plástica, inerentes ao seu processo produtivo, geram efluentes alguns com problemas de descarte, mesmo após os devidos tratamentos. Entre estes efluentes, destaca-se o gerado pelo processo de pintura das peças plásticas, conforme Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Efluente gerado após processo de pintura em peças plásticas por injeção. (Cosmosplast Indústria e Comércio de Plástico LTDA, 2009).

Este efluente líquido é destinado à estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) a qual por sua vez, após etapas de coagulação, floculação e decantação, respectivamente, gera um lodo, e através desse lodo, após filtração por prensagem obtém-se grandes quantidades de rejeitos sólidos. Estes rejeitos sólidos despertam preocupações com relação à sua disposição na natureza, pois podem apresentar em suas composições diferentes compostos metálicos prejudiciais ao meio ambiente quando dispostos inadequadamente.

Estação de Tratamento de Efluentes (ETEIs), é uma infraestrutura que trata as águas residuais de origem industrial, comumente chamadas de despejos industriais, para depois serem escoadas para o mar ou rio com um nível de poluição aceitável (ou então, serem "reutilizadas" para usos domésticos), através de um emissário, conforme a legislação vigente para o meio ambiente receptor.

Nas Figuras 2.5 e 2.6 observa-se a estação de tratamento de efluentes industriais e o filtro prensa, respectivamente.



**Figura 2.5.** Estação de tratamento de efluentes da indústria de injeção plástica.  
(Cosmosplast Indústria e Comércio de Plástico LTDA, 2009)



**Figura 2.6.** Filtro prensa utilizado no processo de tratamento de lodo gerado pela indústria de injeção plástica. (Cosmosplast Indústria e Comércio de Plástico LTDA, 2009)

### 2.2.3 Aproveitamento do lodo de ETEIs

Atualmente, um dos principais problemas nos tratamentos de águas residuárias é a geração do lodo (quantidade e disposição final). Com relação às diferentes terminologias adotadas para este tipo de resíduo a *Water Environmental Federation* - WEF (Federação Ambiental da Água dos EUA) usa o termo “biossólido” para designar o lodo produzido pelos sistemas de tratamento biológicos de esgotos, desde que seu destino final tenha uma finalidade útil.

O lodo é um produto semi-sólido que tem origem nos tratamentos primários e secundários das ETEIs. Os lodos primários são aqueles obtidos naturalmente por sedimentação natural ou flotação de parte do material sólido em suspensão, sem utilização de produtos químicos. Na classe dos lodos químicos estão aqueles cuja obtenção se dá com o auxílio de produtos químicos, que podem ser realizados no tratamento primário ou terciário. Os lodos secundários são obtidos nos tratamentos biológicos, os quais podem ser aeróbios ou anaeróbios (BRAILE e CAVALCANTI *apud* ROSA 2004).

Dentre os diferentes contaminantes dos lodos industriais, os metais pesados são os mais discutidos na literatura. Muita atenção foi dada aos metais devido ao potencial deles afetarem os rendimentos dos vegetais e a qualidade do solo. ROSA (2004), observa que nos últimos anos, foram conduzidas inúmeras pesquisas em relação às interações metais-solo e

metais-planta. Isto pode ser atribuído, em parte, à relativa facilidade de determinações analíticas de metais no lodo, solo e tecido da planta, em contraposição ao que acontece com compostos orgânicos tóxicos devido à dificuldade envolvida com a determinação de quantidades traços.

A quantidade de lodo gerado em estações de tratamento é um fator econômico importante no contexto de tratamento de rejeitos líquidos. Segundo SANEPAR (1999), a disposição do lodo é problemática e pode representar até 60% dos custos operacionais de uma unidade de tratamento de efluentes.

Qualquer atividade humana é por natureza geradora de resíduos. As atividades industriais por sua natureza são grandes geradoras de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, os quais devem ser gerenciados corretamente visando à minimização de custos e redução do potencial de geração de impactos ambientais. Os resíduos sólidos, em função de sua natureza, podem gerar impactos, à atmosfera, solo, lençol freático e ecossistema, durante todo seu ciclo de vida, seja nas dependências da empresa e, principalmente, em sua etapa de destinação final, a qual normalmente é externa à empresa. Um adequado sistema de gestão de resíduos, para atender plenamente às diretrizes atuais de proteção ambiental e responsabilidade social, deve ter por objetivo, em ordem decrescente de prioridade, a eliminação, minimização, reuso ou reciclagem dos resíduos (UNIÁGUA, 2008).

É com este intuito de reciclagem e minimização da poluição ambiental que as indústrias cada vez mais investem em alternativas de reuso de resíduos em seu processo produtivo. Além da responsabilidade ambiental ser cumprida, é possível também reduzir custos devido ao menor gasto de matérias-primas para produção de seus produtos. A indústria de cerâmica estrutural (tijolos, blocos, telhas, etc.) é um exemplo da incorporação de resíduos sólidos; cada vez mais pesquisas vêm sendo paulatinamente realizadas a fim de identificar resíduos que possam dar ao produto final condições necessárias e satisfatórias de uso, proporcionando assim uma reciclagem de resíduos e conseqüentemente a diminuição dos gastos de produção.

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria de papel e celulose, metalúrgica, etc. que, independente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria

cerâmica. As massas utilizadas na indústria de 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 significantes.

Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições (MENEZES *et al*, 2002).

VIEIRA *et al*. (2007) avaliaram a incorporação do resíduo da indústria siderúrgica para a fabricação de telhas e tijolos, a utilização da lama fina de aciaria foi utilizada na argila em proporções de até 20% em peso, corpos-de-prova foram queimados a 800°C, os resultados mostraram que a utilização do resíduo aumenta a quantidade de hematita na cerâmica, contribuindo para o enaltecimento da cor avermelhada, embora a adição acima de 5% na massa provoca a não aderência dos aglomerados porosos da lama fina de aciaria à matriz argilosa, os resultados indicaram ser perfeitamente viável a reciclagem da lama fina de aciaria em cerâmica argilosa.

O trabalho de MOREIRA *et al*. (2005) demonstra a viabilidade da incorporação de resíduos sólidos provenientes de rochas ornamentais do tipo gnaisse em cerâmica vermelha; o resíduo é gerado a partir da extração e do corte das rochas formando uma elevada quantidade de resíduos em forma de lama abrasiva. Os resultados mostraram que corpos cerâmicos contendo até 20% em peso do resíduo possuem propriedades promissoras (retração linear, absorção de água e resistência mecânica) para serem utilizados na fabricação de tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas, dependendo da temperatura de queima.

TEIXEIRA *et al*. (2002) estudaram a reciclagem do lodo da estação de tratamento de água (ETA). O resíduo foi adicionado a uma massa cerâmica previamente caracterizada e as propriedades de absorção de água, porosidade e tensão de ruptura à flexão foram avaliadas. A incorporação de até 10% de lodo à massa cerâmica padrão não alterou significativamente as propriedades analisadas, comprovando então a viabilidade da reciclagem do lodo para produção de materiais de cerâmica estrutural.

MENEZES *et al.* (2007) investigaram a utilização dos resíduos sólidos provenientes da indústria de mineração e beneficiamento de caulim, o resíduo que é constituído basicamente de caulinita, quartzo e mica e com larga distribuição de tamanho de partículas mostrou ser eficaz para a incorporação em cerâmica estrutural, podendo ser adicionada uma quantidade de até 50% em peso do material para a produção de tijolos e telhas, representando uma significativa economia de matérias-primas para os produtores cerâmicos e uma alternativa economicamente viável, devido ao seu grande volume de produção para os mineradores e beneficiadores de caulim.

VIEIRA *et al.* (2006) estudaram a possibilidade da incorporação do resíduo oleoso do setor petrolífero, também conhecido como borra de petróleo encapsulada, obtido através da separação de água e óleo realizado na plataforma marítima após a extração do petróleo e então encapsulada com 20% em massa de bentonita. Foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas de uma massa argilosa com adição do resíduo na proporção de até 10% em peso e posteriormente queimadas a 900°C. Os resultados mostram que o resíduo possibilitou uma melhora na performance técnica da cerâmica, com incremento na densidade aparente, redução da absorção de água e incremento na resistência mecânica; já no caso das propriedades de queima, os resultados obtidos são atribuídos à melhora das reações de sinterização com a incorporação de resíduo oleoso devido ao seu poder calorífico, decorrente do seu conteúdo de hidrocarbonetos.

### 2.3 IMPORTÂNCIA DA CERÂMICA VERMELHA

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2009), entende-se por cerâmica vermelha todos os materiais de coloração avermelhada utilizados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno.

A cerâmica é um material milenar e muito versátil. Desde sua descoberta se tornou de extrema importância para a humanidade. No ramo da construção civil, a cerâmica é um dos materiais mais antigos e, apenas eram utilizados em construções luxuosas. Contudo, após a Segunda Guerra Mundial (1939-1945) tornou-se popular, com a utilização de novas tecnologias e a conseqüente queda dos preços, foram produzidos em massa dando assim incentivo aos estudos e pesquisas voltados a melhoria do produto final (SANTOS, 2007).

Nos últimos anos, com a crescente demanda no setor da construção civil, tem ocorrido rápidos avanços tecnológicos nesta área, impondo uma renovação no tratamento e na gestão dos materiais, integrado aos conhecimentos fundamentais aplicados à Ciência e Tecnologia dos Materiais (SANTOS, 2007).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2009), a abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias do país evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada. A cerâmica na economia do Brasil tem participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, o que corresponde a aproximadamente 6 bilhões de dólares.

Se tratando de cerâmica vermelha, utiliza-se a argila como matéria prima para sua fabricação e de acordo com SANTOS (1989), para tanto, torna-se necessário seu estudo mais aprofundado, considerando suas características e podendo analisar suas propriedades. Este estudo, juntamente com as análises das propriedades físicas e mecânicas do produto cerâmico é de importância inquestionável para a melhoria na qualidade do produto final.

## 2.4 ARGILA

A argila é um material natural, terroso, resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Apresenta baixa granulometria, certa plasticidade quando umedecido com água, torna-se rígido após secagem e adquire dureza de aço após queima em uma temperatura elevada adequada (SANTOS, 1989).

As argilas são constituídas predominantemente por minúsculos cristais conhecidos como “argilominerais”. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Além dos argilominerais podem conter as argilas, outros materiais e minerais, tais como “matéria orgânica”, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, minerais residuais e minerais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

Em termos de granulometria, a “fração argila” compreende partículas com diâmetro inferior a  $4\ \mu\text{m}$ , segundo Wentworth (1922), ou inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , segundo outros autores. Inúmeras análises granulométricas mostraram que os argilominerais se concentram na fração de diâmetro inferior a  $2\ \mu\text{m}$  ou os argilominerais de maiores dimensões se desagregam quando em contato com água abaixo de  $2\ \mu\text{m}$ . Já para os não-argilominerais, as análises mostraram que estão geralmente ausentes na fração inferior a  $2\ \mu\text{m}$  (SANTOS, 1989). Segundo a ABNT, as argilas são compostas por partículas coloidais de diâmetro inferior a  $0,005\text{mm}$  (PAIXÃO, 2005).

As argilas são sistemas complicados de classificar. Tal complexidade deve-se as variadas condições geológicas de formação das argilas, a variação qualitativa e quantitativa na composição mineralógica dos argilominerais e não-argilominerais, a variação da distribuição granulométrica das partículas minerais que as formam e as suas características texturais. Essa dificuldade de classificação das argilas nos leva ao conceito de que não existem duas argilas iguais (SANTOS, 1989).

Segundo SANTOS (1989), algumas argilas são classificadas pela localidade de onde foram extraídas (nomenclatura geográfica), outras são identificadas através da sua origem geológica como: argilas primárias ou residuais, quando encontradas no lugar em que se formaram (rocha matriz); ou argilas secundárias, sedimentares ou transportadas, quando os depósitos se formaram distantes da rocha matriz.

Dentre os diversos tipos de argilas, temos: argilas cauliníticas, argilas refratárias, betonitas, argilas plásticas para cerâmica branca (*ball clays*), terras fuller e argilas comuns.

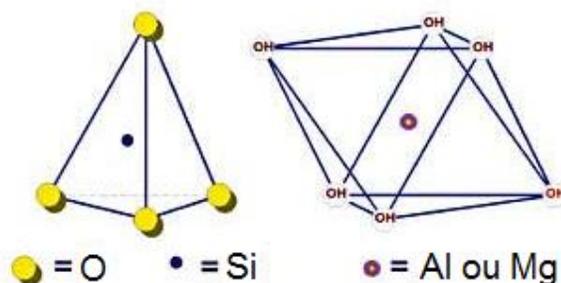
#### 2.4.1 Argilominerais

São minerais geralmente cristalinos em camadas (filossilicatos) constituídos por folhas contínuas de  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com camadas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; são essencialmente constituídos por partículas de pequenas dimensões; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros (SANTOS, 1989).

Os argilominerais originam-se a partir de substâncias minerais resultantes da desagregação do feldspato das rochas ígneas, por ação da temperatura, da água do gás carbônico. Como as rochas ígneas e os feldspatos são de diversos tipos, há também diversos tipos de argilominerais (PAIXÃO, 2005).

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de características, tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas, o que explica sua grande variedade de aplicações tecnológicas das argilas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2009).

São conhecidos como tetraédricos e octaédricos os grupos fundamentais que constituem todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais. Esses grupos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas, chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas (ver figura 2.7). As dimensões dessas folhas podem se encaixar ou reajustar entre si para formar camadas em uma variedade de maneiras, originando a maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais (SANTOS, 1989).



**Figura 2.7.** Folha tetraédrica (a esquerda) e folha octaédrica (a direita).

(adaptado de Kaolin Clay, 2009)

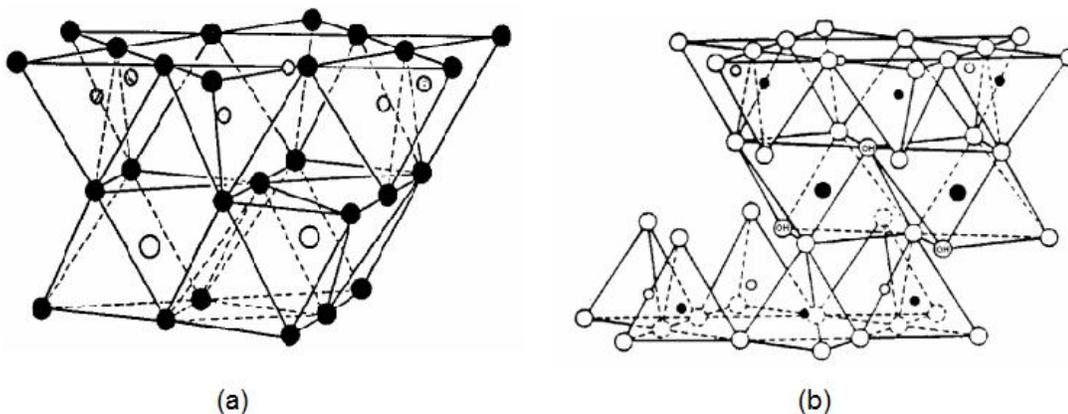
O que diferencia estes argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições isomórficas que podem ocorrer dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro, e conseqüente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2009).

Os argilominerais são classificados em grupos com base na estrutura e nas composições químicas. Podem ser classificados em amorfos ou cristalinos. Os principais são os argilominerais cristalinos que podem ser subdivididos em duas classes gerais, segundo sua estrutura:

- a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar;
- b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.

Os silicatos cristalinos de estrutura fibrosa são constituídos por dois argilominerais: sepiolita e paligorskita (atapulgita). Já os silicatos cristalinos de estrutura em camadas podem ser divididos em dois grupos: camadas 1:1 ou difórmicos e camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 se dá ao número de camadas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e 2:1 ao número de octaedros de hidróxidos, ambos entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SANTOS,1989). Na figura 2.8, estão ilustrados os modelos básicos da camada estrutural de uma argila.

Além do arranjo estrutural, o espaçamento basal dessas unidades caracteriza os argilominerais dos diversos agrupamentos, destacando-se os grupos da caulinita, illita e esmectita como os mais importantes ao uso cerâmico.



**Figura 2.8.** (a) Representação esquemática da camada estrutural básica de uma argila 1:1  
 (b) Representação esquemática da camada estrutural básica de uma argila 2:1  
 (COELHO e SANTOS, 2007)

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 abaixo podem ser encontrados os nomes dos principais argilominerais, cuja estrutura cristalina é experimentalmente bem conhecida.

**Tabela 2.1.** Classificação dos Argilominerais 2:1 (Trifórmicos)

Classe Geral	Família	Nome do Grupo	População de camada octaédrica	Argilominerais do Grupo	Fórmula da cela unitária (extremo da série)
Silicatos em camadas ou lamelares	Trifórmicos (distância interplanar basal de 10Å na forma anidra)	Esmectita	Dioctaédrica	Beidélita	$0,33M^+.Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
				Nontronita	$0,33M^+.Fe_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
				Volkonscoíta	$0,33M^+.(Fe,Cr,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Vermiculita	Dioctaédrica	Montmorillonita	$0,33M^+.(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
				Saponita	$0,33M^+.Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
				Sauconita	$0,33M^+.(Mg,Zn)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
				Hectorita	$0,33M^+.(Mg,Li)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
		Micas hidratadas ou hidromicas	Dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica	$0,67M^+.(Al,Fe \text{ etc})_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
				Vermiculita	$0,67M^+.(Al,Fe \text{ etc})_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
				Moscovita-ilita	$(K,H_3O)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
				Glauconita	$(K,H_3O)(Al,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
				Paragonita	$NaAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
				Celadonita	$K(Fe,Al)(Mg,Fe)Si_4O_{10}(OH)_2$
				Flogopita	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
				Biotita-lediquita	$(K,H_3O)Mg_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
Lepidomelana	$K(Fe^{2+},Fe^{3+})_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$				
Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$				
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$				
Silicatos em cadeia	10Å 12Å	Poligorsquita	Trioctaédrica	Paligorsquita	$(Mg_{2,5-x}Ak)(Si_{4-x}Ak)O_{10}$
		Sepiolita	Trioctaédrica	Sepiolita	$(Mg_{4-x}Ak)(Si_{6-x}Ak)O_{15}$

FONTE: Santos (1989)

**Tabela 2.2.** Classificação dos Argilominerais 1:1 (Difórmicos)

Classe Geral	Família	População de camada octaédrica	Nome do Grupo	Argilominerais do Grupo	Fórmula da cela unitária (extremo da série)	
Silicatos em camadas ou lamelares	Difórmicos (distância interplanar basal de 7Å)	Dioctaédrica	Caulinita	Nacrita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	
				Diquita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	
				Caulinita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	
				Haloisita - 7Å	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	
				Haloisita - 10Å	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$	
				Antigorita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$	
		Trioctaédrica	Serpentina	Ortosserpentina de 6 camadas	Crisotila	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
					Lizardita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
					Amesita	$(Mg_4Al_2)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_8$
					Cronstedtita	$(Fe_4^{2+}Fe_2^{3+})(Si_2Fe_2^{3+})O_{10}(OH)_8$
					Chamosita (Bertierina)	$(Fe_{3,6}^{2+}Mg_{0,4}Al_{1,6})(Si_{2,6}Al_{1,4})O_{10}(OH)_8$

FONTE: Santos (1989)

## 2.4.2 Principais propriedades das argilas

### 2.4.2.1 Granulometria

O conhecimento da granulometria da argila é de grande importância, visto que o tamanho das partículas do material argiloso influencia muitas outras propriedades, como: plasticidade, tensão ou módulo de ruptura à flexão a seco e capacidade de troca de íons (NORTON, 1973).

Como já mencionado, as argilas são materiais geológicos finamente divididos, em regra com diâmetro esférico inferior a  $2 \mu m$ . Segundo Norton (1973), a porção mais ativa da argila está na fração mais fina (especialmente abaixo de  $1 \mu m$ ) devido a grande área específica. As partículas que não atingem o tamanho da fração mais fina nas argilas tem pouco significado na avaliação do ponto de vista de reatividade química, que depende diretamente da área específica.

### 2.4.2.2 Capacidade de troca de íons

As argilas apresentam íons (que podem ser orgânicos e inorgânicos) fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina. Esses íons podem ser trocados por outros íons através de reação química em solução aquosa sem que isso modifique sua estrutura cristalina, ou ainda, através de reação química entre faces unidas, ou entre partículas de argilomineral e outro mineral qualquer. Essa permutação de íons apresenta influência significativa sobre as propriedades físico-químicas, tecnológicas e plásticas das argilas (SANTOS, 1989).

A capacidade de troca catiônica de uma argila pode ser resultado do desequilíbrio de suas cargas elétricas. Este desequilíbrio é resultante da substituição isomórfica na estrutura cristalina, das ligações químicas partidas ao longo das arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxila (SANTOS, 1989).

Segundo NORTON (1973), quando um argilomineral, como a montmorilonita que apresenta uma estrutura cristalina equilibrada, tiver íons trocados por outros de diferentes

valências, ocorrerá uma deficiência de carga no retículo cristalino total que será equilibrada por cátions adsorvidos na superfície do cristal do argilomineral. Já a caulinita que também apresenta estrutura equilibrada pode adsorver um pequeno número de íons de outro modo, pelas ligações quebradas nos bordos e arestas do cristal (NORTON, 1973). Essa capacidade de troca devido às ligações quebradas nas caulinitas aumenta com a diminuição das dimensões das partículas (SANTOS, 1989).

Sabe-se muito pouco sobre a capacidade de troca aniônica, devido à instabilidade dos argilominerais diante das reações químicas de permuta de ânions. Essa permutação pode ser o resultado de ligações quebradas nos bordos das partículas dos argilominerais e da substituição de hidroxilas. O fosfato e o sulfato são ânions que parecem ter uma forte tendência de reagir com os argilominerais, devido a um ajuste geométrico da sua estrutura com as unidades silicatos da estrutura do argilomineral. A caulinita pode fixar ânions como o de fosfato, de forma quase que irreversível, isto é de grande importância para a fertilidade dos solos (SANTOS, 1989).

Quando uma argila é dispersa em água (sistema argila + água), a presença de íons afeta as partículas do argilomineral de três maneiras e podem ocorrer simultaneamente:

- a) influencia a estrutura da camada de água adsorvida (espessura e na orientação);
- b) a partícula de argilomineral fica com carga negativa;
- c) causa separação das partículas em partículas menores, separando paralelamente ao plano basal e formando lamelas mais finas.

#### 2.4.2.3 Viscosidade

Viscosidade de um fluido significa a resistência que ele oferece a fluidez. No sistema argila + água o comportamento reológico assemelha-se ao de um fluido constituído por um número infinito de moléculas lamelares que, quando em movimento, deslizam umas sobre as outras.

A viscosidade de qualquer suspensão pode aumentar continuamente e irreversivelmente com o tempo, quando não for lhe adicionada água. Esse efeito recebe o nome de envelhecimento de uma suspensão e pode ser justificado pela desagregação progressiva dos agregados de partículas de argila e à clivagem dos cristais individuais dos

minerais argilosos por ação da água, aumentando o contato entre as partículas e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade. Esse efeito pode ser acelerado pela ação de um agitador mecânico ou ultrassônico.

#### 2.4.2.4 Plasticidade

Plasticidade é a propriedade de o material úmido ficar deformado (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada se anula.

Segundo SANTOS (1989), a plasticidade em argilas resulta das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares. Admiti-se que a plasticidade se desenvolve quando a argila tem água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma película de “água rígida”, isto é, não-líquida mais um pouco de água “líquida”, isto é, não orientada, que age como meio lubrificante facilitando o deslizamento das placas uma sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada. Esse fato significa que a água atua não somente como um meio inerte para separar as partículas de argilominerais e variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também tem um papel muito ativo na propriedade de plasticidade.

A plasticidade está diretamente correlacionada com:

- **Granulometria das partículas:** em geral, um aumento na porcentagem de partículas finas nas argilas corresponde a um aumento de plasticidade. A distribuição dimensional das partículas também é muito importante, visto que reflete diretamente na superfície específica, pois quanto maior é a superfície específica maior é a quantidade de água que se pode fixar numa superfície disponível maior (FREITAS, 2003).

Argilas de granulometria mais finas são altamente plásticas, porém algumas argilas de granulometria grosseira, contendo pequena quantidade de montmorilonita ou de matéria orgânica rica em ácido húmico podem ser plásticas. Por outro lado, folhelhos argilosos, argilitos e argilas tipo *flint* somente adquirem plasticidade após moagem fina (NORTON, 1973).

- **Fatores mineralógicos:** são os minerais argilosos a causa essencial da plasticidade nas argilas. Em argilas do mesmo tipo, quanto maior o teor de minerais argilosos maior a plasticidade. Argilas com composições diferentes apresentam comportamentos plásticos diferentes. Argilas contendo apreciáveis quantidades de minerais acessórios como, por exemplo, quartzo, feldspato, micas, etc, reduzem a plasticidade.
- **Forma dos cristais:** a morfologia lamelar dos minerais é um fator muito influente na plasticidade aliada à clivagem basal perfeita (FREITAS, 2003). Minerais com clivagens definidas são mais plásticos do que os que não as têm, pois as superfícies clivadas facilitam a orientação das moléculas de água. Em geral, os minerais de morfologia lamelar apresentam maior plasticidade do que os que têm clivagem perfeita em outro hábito cristalino (SANTOS, 1989).
- **Natureza dos íons de troca e estado de deflocação da argila:** uma argila em que o  $\text{Na}^+$  é o cátion de troca, requer muito menos água para fluir do que uma argila em que o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  são cátions de troca. Na argila-Ca há formação de aglomerados de partículas, que sedimentam sob a ação da própria massa (fenômeno de precipitação ou floculação) e o empacotamento delas é desordenado formando-se estruturas abertas com espaços preenchidos por água, sendo necessário uma “tensão de cedência” elevado e maior quantidade de água para fluir. Já na argila-Na a aglomeração das partículas é fraca devido a elevada energia de repulsão entre elas que provoca a dispersão no meio (deflocação). O empacotamento das partículas é mais denso, visto que a água retida é reduzida. Conseqüentemente, a argila-Na requer menos água e menos tensão aplicada para fluir (SANTOS, 1989; FREITAS, 2003).

## 2.5 ARGILAS PARA CERÂMICA VERMELHA

As argilas utilizadas para produção de cerâmica vermelha são geralmente argilas sedimentares, quaternárias, de deposição recente em margens de rios, lagos ou várzeas, como também em encostas de morros, ricas em ferro e álcalis, de granulometria fina e contendo teor apreciável de matéria orgânica e plasticidade (NORTON, 1973).

Na natureza são pretas, vermelhas, marrons, amarelas ou esverdeadas. A 950°C apresentam coloração avermelhada e, a 1250°C (super queima), cor marrom ou preta. Estas argilas, ricas em fundentes (principalmente ferro, potássio e cálcio), podem apresentar fusão

parcial (arredondamento das arestas) ou total. Pode também ocorrer um inchamento produzido por um desprendimento de gases que deforma totalmente o corpo de prova (SANTOS, 1989).

Estas argilas podem ser moldadas facilmente, ter um valor médio ou elevado de tensão de ruptura antes e após queima e, quando queimadas a 950°C devem possuir o mínimo de trincas e empenamentos. Elevados teores de ferro divalente, elementos alcalinos e alcalinos terrosos podem prejudicar a peça cerâmica pelo fato de causar excessiva retração, redução da faixa de vitrificação e colorações indesejáveis (SANTOS, 1989).

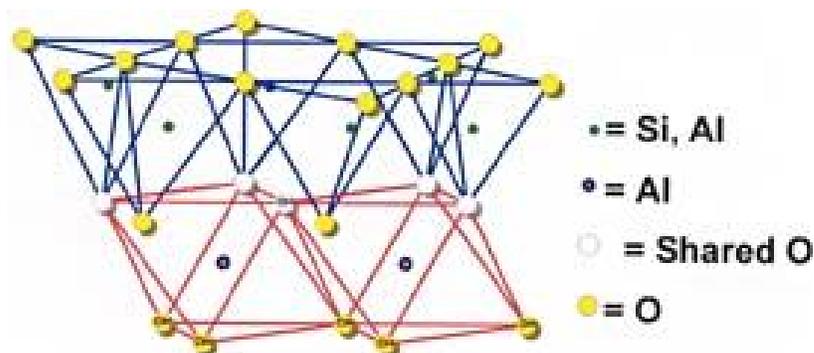
Geralmente, as argilas para cerâmica vermelha são predominantemente cauliníticas e podem apresentar composição química conforme a Tabela 2.3, a qual apresenta as composições químicas de argilas cauliníticas extraídas de Barcarena e Santarém, ambas situadas no estado do Pará.

**Tabela 2.3.** Composição química de argilas utilizadas em cerâmica vermelha.

CONSTITUINTES ( % )	AMOSTRAS	
	Bragança	Santarém
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,00	23,50
SiO <sub>2</sub>	59,90	55,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,50	7,20
TiO <sub>2</sub>	1,23	1,32
CaO	0,67	0,02
MgO	0,04	0,09
Na <sub>2</sub> O	<0,08	<0,06
K <sub>2</sub> O	0,12	0,27
P.F	9,80	11,60

Fonte: Laboratório de Engenharia Química / UFPA

Argilas cauliníticas são encontradas em abundância na natureza e possuem o argilomineral caulinita. A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO<sub>4</sub> e uma folha de octaedros Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, também chamada de gibsita, ligadas em uma única camada pelo oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar (ver Figura 2.9). Embora os íons dentro das folhas estejam ligados fortemente, as ligações de hidrogênio e oxigênio entre as camadas são do tipo Van der Waals que são consideradas fracas (SANTOS, 1989).



**Figura 2.9.** Estrutura da Caulinita (Kaolin Clay, 2009)

A fórmula estrutural da caulinita é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  e sua composição teórica percentual aproximada:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 39,5%,  $\text{SiO}_2$  - 46,54% e  $\text{H}_2\text{O}$  - 13,96%. Essa composição pode sofrer variações de acordo com o processo de formação da caulinita. Segundo MARTELLI (2006), na água do processo de cristalização, o Fe dissolvido pode ser incluído no processo e substituir íons de Al. Outro íon substituinte pode ser Ti. Esta é a razão pela qual a composição química citada é apenas aproximada.

Em geral, os cristais de caulinita apresentam-se na forma de cristais lamelares de perfil hexagonal. A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas (também chamada de distância basal) é de 7,16 Å ou 0,716 nm. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å, o espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas, moléculas essas com cerca de 2,90 Å de diâmetro (COELHO, SANTOS, PÉRSIO e SANTOS, Helena, 2007).

É possível introduzir ou intercalar moléculas eletricamente neutras, orgânicas e/ou inorgânicas, entre as camadas 1:1 e, em consequência, a distância basal de 7,16 Å aumenta. Contudo, não é usual referir-se ao grupo da caulinita como sendo um grupo que apresenta “basal expansível” (COELHO, SANTOS, PÉRSIO e SANTOS, Helena, 2007).

## 2.6 CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS

As matérias primas empregadas na produção de cerâmica, ou seja, as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturam durante o processo de formação. As características e a constituição do produto cerâmico dependem desses minerais ou compostos químicos qualitativa e quantitativamente e de outros parâmetros próprios da matéria prima como a granulometria, o comportamento térmico e o comportamento em presença de água.

Desta forma, caracterizar uma argila é conhecer a variabilidade de suas propriedades e, para isso, existem diversas técnicas comuns ou mais sofisticadas, dentre as quais as mais usuais são: análise química por fluorescência de Raio-X, análise térmica, análise mineral por difração de Raio-X, além de propriedades físicas e mecânicas que fornecem o resultado do tratamento térmico como: a retração linear, porosidade aparente, densidade aparente, absorção de água e resistência mecânica.

### 2.6.1 Análise Química

A análise química consiste em determinar a composição de uma matéria prima, através das concentrações percentuais dos óxidos presentes e também valores de perda ao fogo. São utilizados métodos químicos ou físicos para realizar a análise química. Os métodos químicos geralmente são através de reações de precipitação seletiva e reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser através de espectrofotometria ou ainda por fluorescência de raios-X.

A fluorescência de raios-X é freqüentemente utilizada para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não-destrutivo.

### 2.6.2 Difração de Raios-X

A difratometria de raio X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgicas, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raio X após colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase de energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua portanto, como centro de emissão de raio X.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

### 2.6.3 Análise Granulométrica

De uma forma geral, a parte sólida dos solos é composta por um grande número de partículas que possuem diferentes dimensões.

A Análise Granulométrica é o processo que visa definir, para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, a percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise.

A análise granulométrica pode ser realizada por peneiramento, quando temos solos granulares como as areias e os pedregulhos, por sedimentação, no caso de solos argilosos, ou pela combinação de ambos os processos.

No Brasil, segundo a ABNT NBR 6502/95, temos a seguinte classificação dos solos (Tabela 4) de acordo com sua granulometria:

**Tabela 4.** Classificação dos solos

<b>Tipo de solo</b>	<b>Diâmetro dos grãos (mm)</b>
Argila	< 0,002
Silte	0,06 - 0,002
Areia	2,0 - 0,06
Seixo	> 2,0

Fonte: ABNT NBR 6502/95

## 2.7 TRANSFORMAÇÕES DE FASES E REAÇÕES EM MATERIAIS CERÂMICOS

As transformações de fases que ocorrem em materiais cerâmicos são de vital importância para um conhecimento completo do processo de queima, que incluem mudanças químicas e físicas no corpo cerâmico.

O corpo em pó compactado quando queimado torna-se ligado em uma rígida matriz por vitrificação, no qual envolve a formação de vidro, ou por sinterização, onde pouco ou nenhum líquido está presente (REMMEY, 1994 apud MARTELLI, 2006).

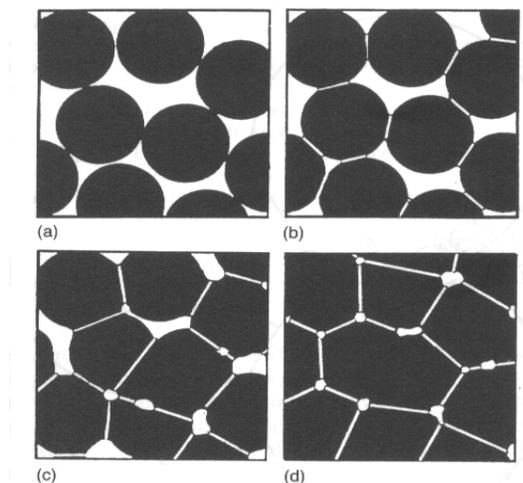
Segundo REMMEY (apud MARTELLI, 2006, p.16) define a vitrificação como um processo de redução ou eliminação de poros de uma composição cerâmica, com a formação de fase vítrea como resultado de um tratamento térmico. A formação vítrea costuma ter início em torno de 1100°C e acelera com o acréscimo da temperatura. A quantidade da fase de vidro formada que é tolerada para ser desenvolvida varia de uma cerâmica para outra, conforme as propriedades desejadas no produto.

A sinterização é um processo que consiste no aquecimento do composto pulverizado ou em pó, no qual a temperatura de processamento varia dependendo do material que está sendo sinterizado. Durante a sinterização, as partículas do material se ligam entre si por mecanismo de crescimento e contorno de grãos, transformando o material em um produto resistente e com porosidade reduzida.

Embora a razão da área superficial pelo volume da partícula dependa até certo ponto da sua forma, em geral ela varia inversamente com o diâmetro da partícula. A energia livre total de um grande número de partículas finas é então maior do que a de um número menor de partículas maiores ou a de um bloco sólido de igual volume sólido. É então razoável supor que a força impulsora da sinterização de pó fino é a redução da área total da superfície e da energia livre total (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2009).

A sinterização por fase sólida dar-se por um mecanismo de transporte de massa onde, primeiramente, ocorre uma aproximação ou empacotamento das partículas, o que reduz a porosidade. A força motriz é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento entre os grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para

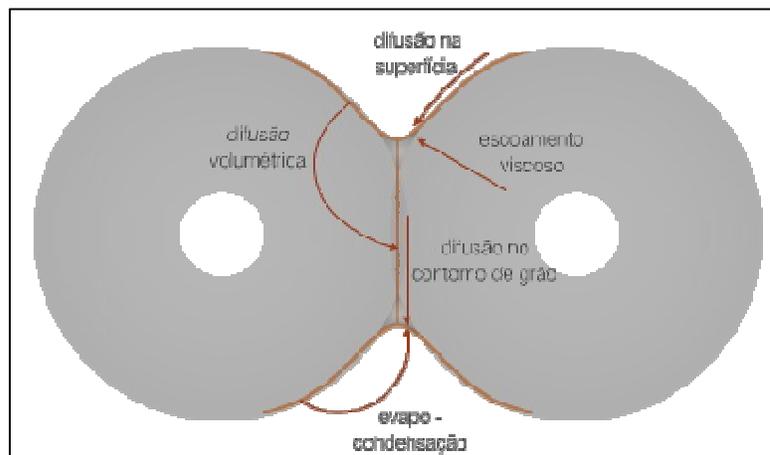
os maiores, e os poros são substituídos por matérias sólidos (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2009). A Figura 2.10 resume os três estágios representativos do mecanismo de sinterização.



**Figura 2.10.** Mecanismo da Sinterização: (a) partículas soltas de pó, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.  
(CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2009)

O estágio inicial da sinterização (figura 10.b) mostra o rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas, onde a densidade relativa aumenta cerca de 10%. Na figura 10.c, tem-se o estágio intermediário da sinterização onde o tamanho dos contatos aumenta, a porosidade diminui substancialmente e partículas se aproximam levando à retração da peça; contornos de grãos são formados e crescem lentamente; a densidade relativa pode chegar a aproximadamente 90%. Por conseguinte, ocorre o estágio final da sinterização (figura 10.d), onde os poros se fecham e estão localizados nos contornos dos grãos. A densificação completa ocorre quando todos os poros estão fechados.

Os caminhos de transporte de massa que ocorre no processo de sinterização estão representados na Figura 2.11.



**Figura 11.** Mecanismo de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida: 1) evaporação/condensação, 2) escoamento viscoso, 3) difusão superficial, 4) difusão volumétrica, 5) difusão pelo contorno de grão (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2009)

Cada um dos caminhos mostrados na Figura 2.11 pode predominar num dado material, como exemplo, para o caso do escoamento viscoso que predomina no processo de sinterização das partículas vítreas. A difusão é aparentemente o principal mecanismo de sinterização dos produtos cerâmicos com fases simples.

### 2.7.1 Endurecimento após secagem ou queima

O endurecimento que ocorre quando uma argila ou massa cerâmica é seca ou aquecida é uma transformação na qual se fundamenta a indústria cerâmica desde os tempos mais remotos. Durante a secagem e a queima dos corpos cerâmicos ocorrem retrações ou contrações de volume.

A retração após secagem (temperatura em torno de 110°C) ocorre por consequência da eliminação de água utilizada na conformação do corpo. Ao ser eliminada a água, surgem vazios por ela deixados ocorrendo uma aproximação das partículas devido às forças de atração eletrostáticas, provocando um adensamento ou aglomeração na peça cerâmica. Os corpos cerâmicos secos adquirem certa resistência mecânica que permite a sua manipulação no decorrer do processo de fabricação. Essa resistência depende de parâmetros como: forma e espessura do corpo cerâmico, tipo e teor de argila, bem como finura e forma das partículas.

À medida que o aquecimento prossegue acima da temperatura de secagem, mais água é expelida e a peça cerâmica vai ficando mais porosa. Com a elevação da temperatura, as partículas aumentam a atração uma para com as outras, reduzindo gradativamente a porosidade, ocasionando retração no corpo cerâmico. Essa retração ocorre devido as modificações estruturais dos componentes minerais que constituem o corpo cerâmico. As estruturas muitas vezes colapsam e, para temperaturas relativamente elevadas sofrem um processo de adensamento das partículas sólidas com a eliminação ou redução dos poros mediante o tratamento térmico, mantendo as partículas sua individualidade, mas estando ligadas entre si, seja como consequência de formação de fase líquida, seja por difusão de átomos no estado sólido. Por isso, a queima proporciona aumento notável da resistência mecânica dos corpos cerâmicos.

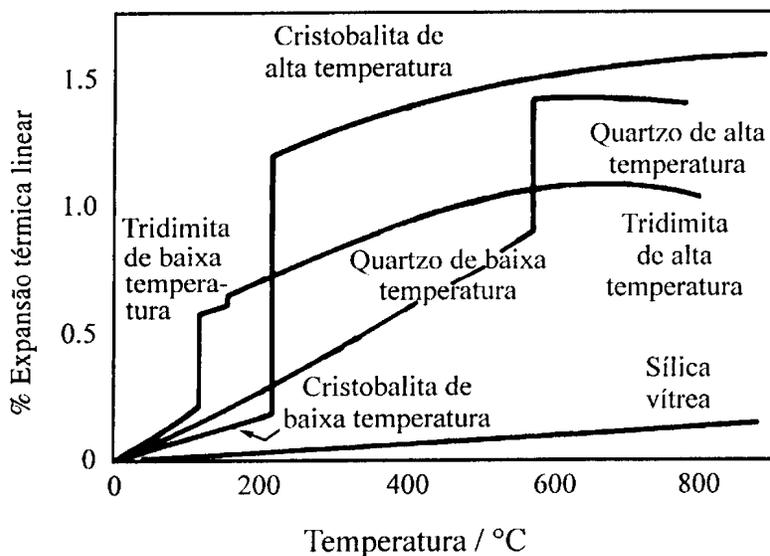
Durante a queima dos corpos cerâmicos ocorrem também várias reações que dependem da composição química, mineralógica e granulométrica da argila.

### 2.7.2 Sílica

Sílica é o nome dado a um grupo de minerais compostos de silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. É encontrada comumente no estado cristalino, mas ocorre também em um estado amorfo resultante da fossilização, intemperismo ou plâncton (*The European Association of the Silica Sand Producers* - [www.ima-eu.org/eurosil.html](http://www.ima-eu.org/eurosil.html)).

Apesar de sua fórmula química simples,  $\text{SiO}_2$ , a sílica existe em muitas formas diferentes. Há pelo menos seis formas cristalinas ou polimorfos de sílica, todas compostas de um reticulado tridimensional de tetraedros de silício-oxigênio compartilhando os vértices (NORTON, 1973). Pelo seu polimorfismo apresenta habilidade de cristalizar-se com mais de um tipo de estrutura (em função da mudança de temperatura, pressão, ou ambas).

As transformações de uma espécie em outra, em função da temperatura, envolvem inversões reversíveis e irreversíveis seguida de rearranjo dos tetraedros  $\text{SiO}_2$  e expansão térmica, como apresentadas pela Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Expansão térmica de algumas das fases polimórficas da sílica. (MARINO e BOSCHI, 1998).

A forma mais densa de sílica é o quartzo, a qual inverte reversivelmente a 573°C para a forma alta. Uma estrutura mais porosa é a tridimita com inversões a 117°C a 163°C. Um tipo intermediário de empacotamento dá cristobalita com uma inversão a cerca de 250°C. Em todas essas inversões reversíveis, há uma leve rotação dos tetraedros, mas não há quebra das ligações Si-O. Por outro lado, quando o quartzo é mantido acima de 870°C por um longo tempo, transforma-se lentamente em tridimita, a qual, por sua vez, muda para cristobalita acima de 1470°C.

Essas mudanças requerem um maior rearranjo da estrutura, com algumas ligações sendo quebradas e outras se formando. Isso é um processo relativamente lento e irreversível. Impurezas de átomos que tendem a distorcer o reticulado cristalino da sílica aceleram grandemente a transformação ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (NORTON, 1973).

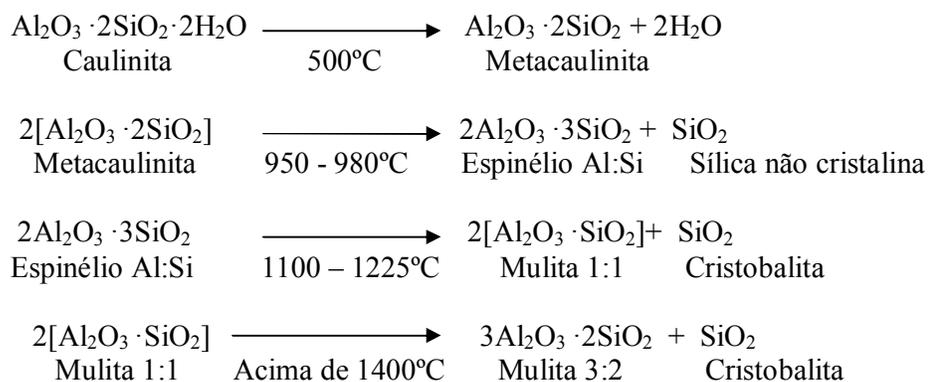
### 2.7.3 Caulinita

Um argilomineral do grupo da caulinita quando aquecido em temperaturas crescentes, apresenta uma sequência de transformações, resultantes de reações químicas e de modificações nas estruturas cristalinas (MARTELLI, 2006).

No início do aquecimento de 100°C até 200°C ocorre a perda de água de umidade e de água adsorvida. A 450°C inicia-se a reação de desidroxilação, que é completada a 600°C e, nestas condições, forma-se a metacaulinita que é amorfa, porém com alguma estrutura residual, e mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original. Com a perda de de hidroxilas há apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons-alumínio na camada octaédrica. A metacaulinita é solúvel em ácidos e pode ser usada para a extração de sais de alumínio e na fabricação de zeólitas. A 573°C ocorre a transformação do quartzo- $\alpha$  (baixo), que acompanha a caulinita, para o seu polimorfo quartzo- $\beta$  (alto). Da metacaulinita formada, vai sendo eliminada a sílica, também não cristalina, quando aquecida até cerca de 950°C (SANTOS, 1989 e GOMES, 1988).

De 950°C a 980°C tem-se a formação da fase espinélio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\gamma$  ou do espinélio Al-Si de composição próxima a  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . A formação da primeira fase líquida deve ocorrer, teoricamente, cerca de 985°C. Este líquido reage com a sílica eliminada da metacaulinita. Do restante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , da metacaulinita, forma-se mulita primária, com cristais lamelares muito pequenos que aparecem reunidos em agregados, onde previamente se situava a caulinita. O desenvolvimento da fase líquida vai aumentando até 1150°C, ou seja, até aqui tem-se fase líquida, mulita primária e o quartzo. A cristalização da mulita secundária em forma de cristais aciculares ou prismáticos desenvolve-se cerca de 1200°C, onde se torna abundante. Aumentando a temperatura, o quartzo presente começa a ser dissolvido formando-se cristobalita em torno de 1300°C. (GOMES, 1988).

Segundo SANTOS (1989), a seqüência de reações pode ser representada da seguinte forma:



As propriedades físico-mecânicas dos materiais de cerâmica vermelha dependem grandemente da mulita formada a partir da caulinita existente nas argilas utilizadas. Ferro, boro e titânio facilitam a formação de mulita e, portanto, esta se forma em temperaturas mais baixas e em maiores quantidades. A retração de queima da caulinita atinge seu máximo a cerca de 950°C; a vitrificação se inicia entre 950°C e 1225°C devido à liberação de cristobalita, que irá reagir com óxidos metálicos livres, formando vidros, principalmente os alcalinos, alcalinos terrosos e ferro (SANTOS, 1989).

#### **2.7.4 Matéria Orgânica**

A oxidação dos materiais orgânicos ocorre entre 300-400°C. É importante oxidar todo o carbono no corpo cerâmico eliminando-o da cerâmica sob a forma de CO<sub>2</sub>, antes de ser iniciada a densificação, que se constitui no fechamento dos poros. (REMMEY, 1994; SEGADÃES, 1997 apud MARTELLI, 2006). Se o carbono não for retirado ocorre o defeito de formação do “coração negro”, que é o carbono puro não queimado encontrado no interior da peça. Outra possibilidade é de ocorrer estofamento causado pelo CO ou CO<sub>2</sub> presos no interior da peça pelos poros fechados. (REMMEY, 1994 apud MARTELLI, 2006).

Os efeitos exotérmicos causados pela pirólise e combustão da matéria orgânica de argila são freqüentemente tão pronunciados de modo a reduzir e mesmo eliminar algum efeito endotérmico que ocorra simultaneamente (SANTOS, 1989).

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente estudo, foram utilizadas duas matérias primas: resíduo proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria de injeção plástica, COSMOSPLAST, situada em Manaus e argila das margens do Rio Guamá, do estado do Pará. Essas matérias primas foram misturadas em diferentes proporções a fim de se estudar as propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova após a queima. Estes ensaios foram analisados comparando-se com os corpos de prova constituídos apenas de argila. Na Figura 3.1 está contido de forma simplificada o procedimento experimental utilizado.

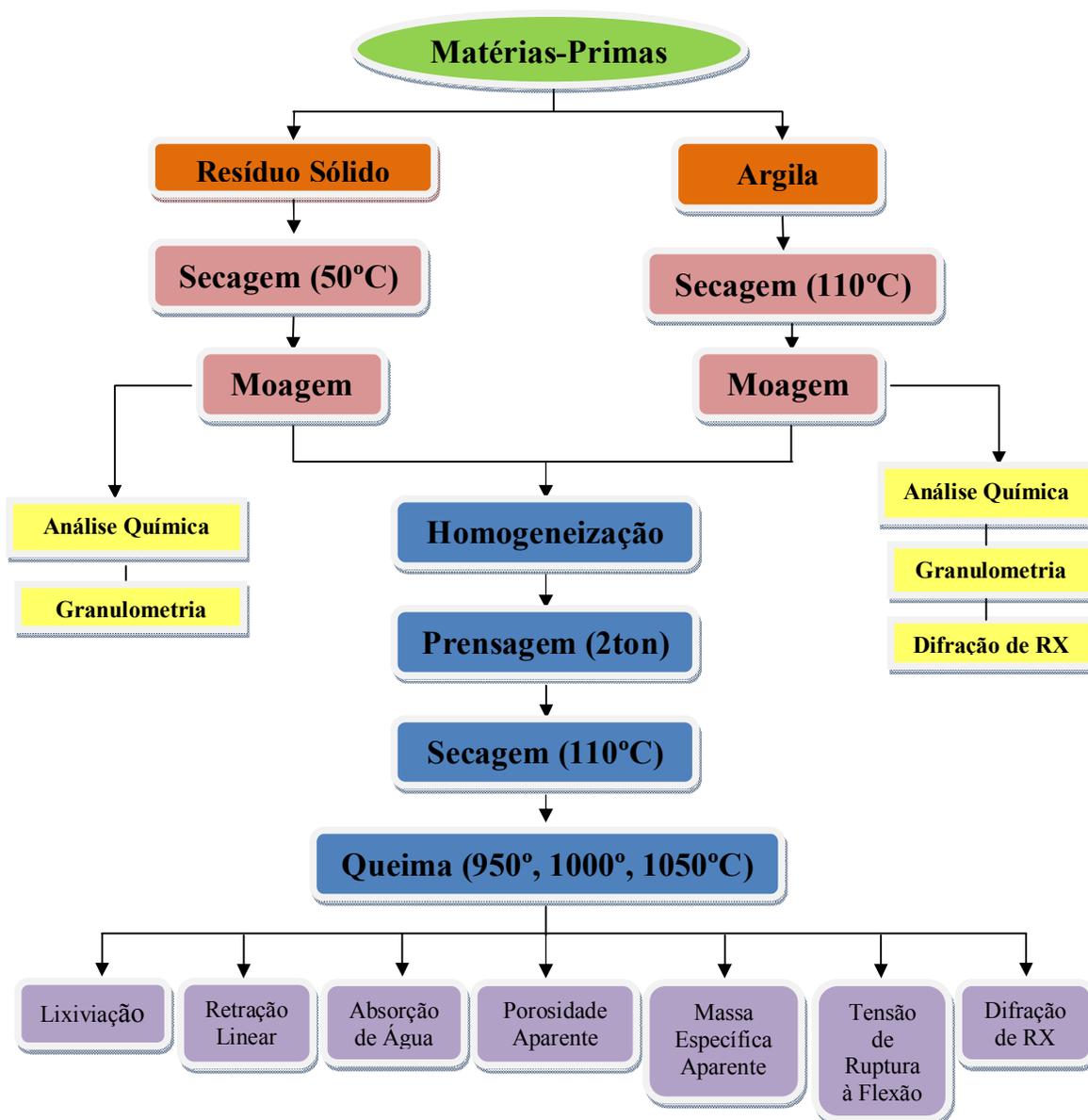


Figura 3.1. Procedimento Experimental utilizado

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

#### 3.1.1 Argila

A argila foi coletada nas margens do Rio Guamá (ver Figura 3.2), nas proximidades da Universidade Federal do Pará, e levada a Usina de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da UFPA, onde foi submetida ao processo de secagem em estufa a 110°C por 24 horas e, posteriormente, moída em moinho de bolas por 30 minutos, a fim de reduzir os torrões de argila.



**Figura 3.2.** Jazida de Argila nas margens do Rio Guamá-PA

#### 3.1.2 Resíduo Sólido

O resíduo sólido cedido pela indústria de injeção plástica, COSMOPLAST de Manaus, chegou a Usina de Materiais, onde foi realizada sua secagem a 50°C por 48 horas. Em seguida, realizou-se a moagem em moinho de bolas por 30 minutos. Na Figura 3.3, tem-se o resíduo a ser reutilizado. Foram calcinados 15 gramas do resíduo a 1000°C por 3 horas, em forno elétrico Linn Elektro Therm LM 312.06, para posteriores análises.



**Figura 3.3.** Resíduo bruto (à esquerda) e resíduo moído (à direita)

As moagens tanto da argila quanto do resíduo foram realizadas em moinho de bolas para ensaio WORK INDEX, da marca CIMAQ, série 005 e modelo MA 08/20. Após moagem as matérias primas foram caracterizadas.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a caracterização das matérias primas (argila e resíduo), as seguintes análises foram realizadas.

#### 3.2.1 Análise Química

Foram realizadas as análises químicas da argila, do resíduo moído e do resíduo calcinado, no Laboratório de Raios-X do Instituto de Geologia da UFPA, através da fluorescência de raios X. Essa é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas.

As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios X em disco de vidro e pastilha prensada para elementos maiores e traços, utilizando o espectrômetro seqüencial *Axios Minerals*, tubo de raio-x cerâmico anodo de Rh de 2,4kW, PANalytical.

A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%. Na preparação da pastilha prensada foi utilizado 3 gramas de amostra para 0,600 gramas de parafina.

Dado de perda ao fogo (PF) obtido a 1000°C.

### 3.2.2 Difração de Raio-X

A técnica de difração de raios-X é um dos métodos mais utilizados na caracterização microestrutural de materiais cristalinos nos mais diversos tipos de materiais, sejam eles de origem natural ou sintéticos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciência dos materiais.

Para o presente estudo, a técnica de difração de RX foi realizada no Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da UFPA, através do método do pó, onde o material (argila) foi preparado utilizando-se um suporte de amostras, o qual é constituído por dois círculos acoplados entre si, mas independentes, de aço inoxidável de cerca de 3 cm de diâmetro, com uma espessura de 0,5 cm. Um desses círculos é acoplado à base, aquele que possui uma abertura circular, para então ocorrer o preenchimento da amostra. Um bastão e uma lâmina auxiliam para uma melhor compactação da amostra no círculo. A etapa seguinte consiste em encaixar a outra parte do porta-amostra na base, este sofre uma rotação de 180° e então os dois círculos são retirados da base e colocados no suporte de amostras. A Figura 3.4 mostra os utensílios utilizados na preparação da amostra para a difração de RX.



**Figura 3.4.** (a) Porta-amostra de aço inox com material para caracterização no difratômetro de RX, (b) Utensílios utilizados para preenchimento do porta-amostra

Para a análise da estrutura e identificação da composição mineralógica da argila foi utilizado um aparelho de difração de RX, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W- 60kV) e filtro  $K\beta$  de níquel. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (Real Time Multiple Scanning), atuando no modo Scanning e com um active length de 2,122°.

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5° a 75° em 2 $\theta$ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,017° em 2 $\theta$  e 10,34s o tempo/passo; fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

O software usado para o processamento de dados da análise foi o X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o software usado na identificação de fases cristalinas foi o X'Pert High Score versão 2.1b, ambos da PAnalytical.

### 3.2.3 Análise Granulométrica

As análises granulométricas da argila e do resíduo foram realizadas na Usina de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da UFPA, por peneiramento via úmido, utilizando-se as peneiras conforme Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Abertura das peneiras utilizadas para ensaio granulométrico das matérias primas.

<b>Peneira ABNT</b>	<b>Abertura</b>	
	<b>mm</b>	<b><math>\mu\text{m}</math></b>
#40	0,425	425
#60	0,250	250
#100	0,150	150
#200	0,075	75
#270	0,053	53
#325	0,045	45
#400	0,038	38

Para obter maior precisão na análise granulométrica da argila, foi necessário realizar um novo ensaio granulométrico utilizando um sistema medidor de tamanho de partículas da marca Micromeritics, modelo Serigraph 5100, conforme Figura 3.5. Este ensaio foi realizado no Laboratório de controle de qualidade da empresa Pará Pigmentos S.A. As aberturas utilizadas foram (em micrometros): 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 2, 1 e 0,5.



**Figura 3.5.** Medidor de tamanho de partículas

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos de prova com mistura de resíduo e argila para a realização de análises após secagem e queima. Os resultados destas análises foram comparados com as mesmas análises de corpos de provas constituídos apenas de argila. As etapas de preparação dos corpos de prova estão descritas a seguir.

#### 3.3.1 Homogeneização

Para a elaboração das massas cerâmicas, primeiramente mediu-se a umidade da argila e do resíduo, que foram de 4% e 7%, respectivamente, a fim de realizar as devidas correções nas misturas. Utilizando-se uma balança analítica de marca GEHAKA, modelo BG4000, pesou-se as matérias primas variando as concentrações de resíduo em 0%, 2%, 5% e 10%, conforme a tabela 6. Em seguida adicionou-se água às formulações em 10% da massa, para facilitar a conformação dos corpos de prova. Cada mistura submeteu-se a um processo de homogeneização por 1 hora em moinho de bolas.

**Tabela 3.2.** Formulação das massas cerâmica (argila + resíduo)

Massas Cerâmicas	% em peso da matéria prima	
	Argila	Resíduo
R0	100	0
R2	98	2
R5	95	5
R10	90	10

### 3.3.2 Prensagem

A prensagem é uma das etapas básicas do processamento de materiais a partir do pó, na qual se obtém a forma estrutural da peça, como também as primeiras propriedades do produto. Nessa etapa foi utilizado um molde de aço sob a forma de lâminas prismáticas, com as dimensões de 100x50mm para o processo de prensagem dos corpos de prova que em seguida foram levados a uma prensa hidráulica, marca MARCONI, série 011639, com capacidade máxima de até 20 toneladas, utilizando uma pressão de 2 toneladas.

Foram confeccionados 48 (quarenta e oito) corpos de prova, sendo 12 (doze) para cada formulação, com dimensões na ordem de 100x50x10mm. A Figura 3.6 mostra a prensa hidráulica MARCONI.

Após a prensagem, foram medidas as massas dos corpos de prova confeccionados, com balança analítica GEHAKA, sendo denominadas de massa úmida ( $M_u$ ) e o valor do comprimento ( $L_0$ ), com paquímetro STARRET, nº 125MB, antes de passar pelo processo de secagem.

**Figura 3.6.** Prensa hidráulica utilizada para a prensagem dos corpos de prova

### 3.3.3 Secagem

A secagem teve por objetivo remover a água na superfície dos corpos de prova por evaporação e por difusão na parte interna, antes de submetê-los ao processo de sinterização. Nessa etapa, devido à remoção de água, podem ocorrer pequenas contrações de volume, desejáveis para permitir uma aproximação das partículas constituintes, evitando com isso a ocorrência de defeitos nas amostras durante a queima. Desta forma, deve-se tomar cuidado em controlar a temperatura de secagem, pois um efeito negativo dessas contrações pode ocorrer quando a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão, a superfície irá secar contraindo seu volume mais rapidamente que o interior, podendo ocasionar deformações nas amostras.

Colocou-se os corpos de prova moldados em estufa da marca NEVONI NV 1.3, série 7048 (conforme Figura 3.7), com temperatura em torno de 110°C, por 24h.

Após secagem, foram medidas as massas dos corpos de prova, com balança analítica GEHAKA, denominadas de massa seca ( $M_s$ ). Não foram anotados os comprimentos das amostras após secagem, pois não foram observadas mudanças notáveis nesses comprimentos.



**Figura 3.7.** Estufa para secagem dos corpos de prova moldados.

### 3.3.4 Queima

O processo de queima dos corpos de prova foi realizado em forno elétrico Linn Elektro Therm LM 312.06 (Figura 3.8), nas temperaturas de 950°C, 1000°C e 1050°C, com o patamar de temperatura de 3 (três) horas e rampa de aquecimento de 10°C/min.



**Figura 3.8.** Forno utilizado para queima dos corpos de prova.

Na Tabela 3.3 estão as quantidades de corpos de prova que sofreram o processo de queima nas seguintes temperaturas com as determinadas proporções de matérias primas.

**Tabela 3.3.** Distribuição quantitativa do processo de queima.

% em peso de matérias primas		Quantidade de Corpos de Prova	Temperatura de Queima
Argilas	Resíduo		
100	0	4	950
		4	1000
		4	1050
98	2	4	950
		4	1000
		4	1050
95	5	4	950
		4	1000
		4	1050
90	10	4	950
		4	1000
		4	1050

Foram medidas as massas dos corpos de prova após a queima ( $M_q$ ), com balança analítica GEHAKA, além do valor do comprimento ( $L_1$ ), da espessura ( $h$ ) e da largura ( $b$ ) destes corpos, com paquímetro STARRET, nº 125MB.

### 3.4 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DOS CORPOS DE PROVA

Foram realizados os seguintes ensaios nos corpos de prova:

- Determinação da umidade de prensagem
- Variação da massa devido à queima (Perda ao fogo)
- Tensão de ruptura à flexão (TRF)
- Retração Linear após a queima (RL)
- Absorção de água (AA)
- Porosidade Aparente (PA)
- Massa específica aparente (MEA)

Esses ensaios físicos e mecânico são de extrema importância, sendo através desses ensaios que se determina a qualidade do material.

#### 3.4.1 Determinação da umidade de prensagem

A umidade de prensagem foi obtida utilizando-se os valores medidos de massa úmida ( $M_u$ ) e massa seca ( $M_s$ ) de cada amostra, realizadas antes e após a secagem, respectivamente. O valor da umidade de prensagem foi calculado através da equação:

$$U(\%) = \left( \frac{M_u - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

#### 3.4.2 Variação da massa devido à queima

Para calcular o valor percentual da variação de massa após a queima, utilizou-se a equação:

$$PF(\%) = \left( \frac{M_s - M_q}{M_s} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

onde,

$M_s$  = massa da amostra seca em estufa

$M_q$  = massa da amostra após queima

### 3.4.3 Tensão de ruptura à flexão - TRF

A medida da tensão de ruptura à flexão foi determinada através de um dispositivo desenvolvido no Laboratório de Engenharia Química por alunos, como trabalho de conclusão de curso, conforme Figura 3.9.



**Figura 3.9.** Dispositivo utilizado para ensaio de tensão de ruptura à flexão

Esse dispositivo pode medir a TRF em três posições (Figura 3.10a), onde cada posição produz uma intensidade de força que aumenta quanto mais próximo estiver do eixo fixo do dispositivo. Para esse ensaio, utilizou-se a TRF na posição 3 (posição mais próxima do eixo fixo).

A mangueira joga água no recipiente preso ao suporte que é apoiado na amostra, até seu rompimento pela massa da água mais a massa do recipiente (Figura 3.10b). A soma das massa (água + recipiente) é convertido para tensão de ruptura pela equação:

$$TRF(Kgf/cm^2) = \frac{3}{2} \times \frac{P \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (3.3)$$

onde,

$P$  = massa da água + massa do recipiente (em Kgf)

$L$  = distância entre os pontos de apoio do dispositivo (em cm)

b = largura do corpo de prova (em cm)

h = espessura do corpo de prova (em cm)



**Figura 3.10.** (a) Três pontos para ensaio de TRF; (b) Mangueira jogando água no recipiente até rompimento da amostra.

#### 3.4.4 Retração Linear após a queima

Com as medidas dos comprimentos das amostras antes da secagem ( $L_0$ ) e após a queima ( $L_1$ ), determina-se a retração linear dos corpos de prova após a queima, através da seguinte equação:

$$RL(\%) = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \quad (3.4)$$

#### 3.4.5 Ensaio para determinação da absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente

Para a realização destes ensaios, utilizaram-se as metades das amostras que foram submetidas ao ensaio de tensão de ruptura à flexão. Primeiramente, mediu-se a massa seca dos pedaços ( $P_s$ ). Posteriormente, colocaram-se essas amostras em um recipiente com água e manteve-se em ebulição por 1 (uma) hora. Após esse tempo, interrompeu-se o aquecimento, adicionando-se água ao recipiente à temperatura ambiente.

Todas as medidas de massa foram realizadas em balança analítica GEHAKA, modelo BG 4000.

- Medida da massa imersa do corpo de prova

Cada metade dos corpos de prova teve sua massa medida quando imerso em água ( $P_i$ ). O tempo que a água ficou em ebulição foi o suficiente para que a água penetrasse nos poros abertos formados pela queima dos corpos de prova. Os valores dessa medida são importantes para o cálculo da porosidade aparente e da massa específica aparente.

- Medida da massa úmida do corpo de prova

Após a medida da massa imersa ( $P_i$ ), retirou-se os corpos de prova da água, enxugando-os com papel absorvente e, novamente mediu-se a massa úmida dos corpos de prova fora da água ( $P_u$ ). Os dados desta medida, além de mostrar a variação da massa devido à absorção de água pelos poros abertos formados pela queima dos corpos de prova, também são importantes para os cálculos da porosidade aparente e massa específica aparente.

#### 3.4.5.1 Absorção de água

Para o cálculo da absorção de água das amostras, a equação utilizada foi:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (3.5)$$

onde,

$P_u$  = massa do corpo úmido (g)

$P_s$  = massa do corpo seco (g)

#### 3.4.5.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente das amostras foi determinada através da seguinte equação:

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (3.6)$$

$P_i$  = massa do  
corpo imerso em  
água (g)

### 3.4.5.3 Massa específica aparente

A massa específica aparente é a medida da densidade dos corpos, calculada através da equação:

$$MEA(\%) = \frac{P_s}{P_U - P_i} \times 100 \quad (3.7)$$

## 3.5 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X NOS PRODUTOS CERÂMICOS

Para identificação da composição mineralógica dos produtos cerâmicos, as análises de difração de Raio-X foram realizadas nos corpos de prova com formulações de massa cerâmica de 0%, 2%, 5%, e 10%, todos sinterizados a temperatura de 1050°C. Estes corpos de prova foram pulverizados em moinho de bolas WORK INDEX, da marca CIMAQ, série 005 e modelo MA 08/20, até textura de pó, e em seguida os porta-amostra de aço inox foram preenchidos.

Para esta análise também foi utilizado um aparelho de difração de RX, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W- 60kV) e filtro  $K\beta$  de níquel. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (Real Time Multiple Scanning), atuando no modo Scanning e com um active length de 2,122°.

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de 5° a 75° em 2 $\theta$ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,017° em 2 $\theta$  e 10,34s o tempo/passo; fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

O software usado para o processamento de dados da análise foi o X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o software usado na identificação de fases cristalinas foi o X' Pert High Score versão 2.1b, ambos da PANalytical.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

#### 4.1.1 Análise Química

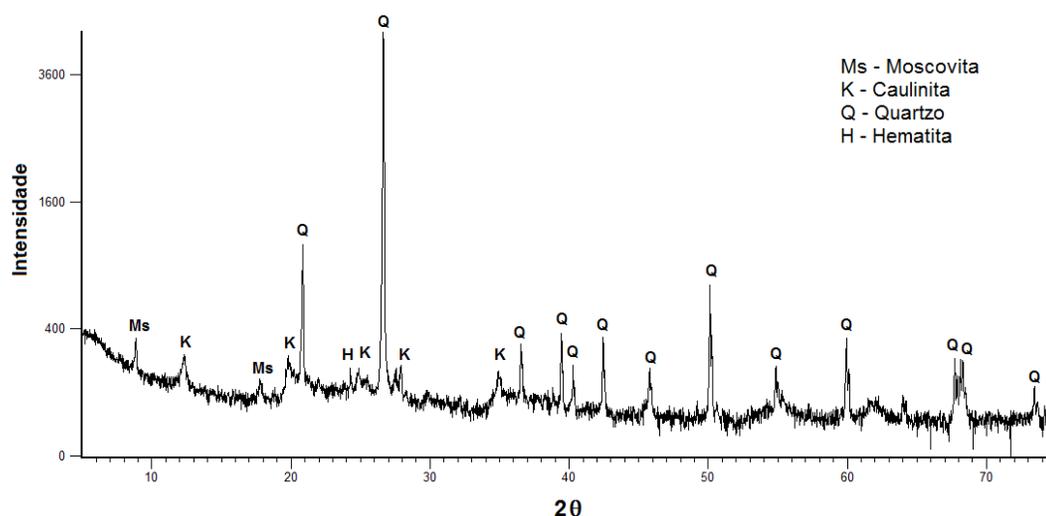
Na tabela 4.1 estão apresentados os resultados das análises químicas utilizando a técnica de fluorescência de RX em amostras de argila, resíduo moído e resíduo calcinado a 1000°C por 3 horas.

**Tabela 4.1.** Composição química em porcentagem da argila, do resíduo moído e do resíduo calcinado.

Composto	Concentração (%)		
	Argila	Resíduo Moído	Resíduo Calcinado
SiO <sub>2</sub>	61,396	7,967	23,494
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,705	12,389	33,505
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,435	11,945	33,794
K <sub>2</sub> O	2,095	0,180	0,508
TiO <sub>2</sub>	1,199	1,164	3,278
MgO	0,800	0,257	0,866
MnO	0,021	–	0,023
SO <sub>3</sub>	0,042	0,830	0,045
Na <sub>2</sub> O	0,317	0,199	0,725
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,085	0,203	0,580
Rb <sub>2</sub> O	0,014	–	–
SrO	0,010	–	–
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004	0,004	0,012
ZrO <sub>2</sub>	0,053	0,009	0,036
BaO	0,072	–	–
ZnO	–	0,444	1,394
CaO	0,141	0,536	1,523
CuO	–	0,031	0,077
PF	6,610	63,840	0,140

#### 4.1.2 Difração de Raios-X

Conforme a Figura 4.1 que representa o difratograma da argila obtido através da análise de difração de raios-X, foi constatado que a argila extraída das margens do Rio Guamá é constituída de quatro fases: caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), moscovita ( $\text{Al}_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ao considerar os resultados da análise química da argila e comparar com o difratograma, verifica-se que a presença de quartzo é bastante intensa, mostrando-se no difratograma com o pico majoritário nesta matéria prima, seguido da caulinita. Nota-se também a presença de mica moscovita que, segundo Norton (1973) é encontrada como um acessório em muitas argilas. Segundo Santos (1989), micas, especialmente moscovita, podem se alterar pela ação do intemperismo em caulinita, por este fato é possível afirmar que esta argila caulínica tenha se originado de uma mica moscovita, justificando assim sua presença na amostra. A presença significativa de ferro verificada na análise química, pode ser percebida no pico de hematita mostrado no difratograma.



**Figura 4.1.** Difratograma de Raios-X para a argila.

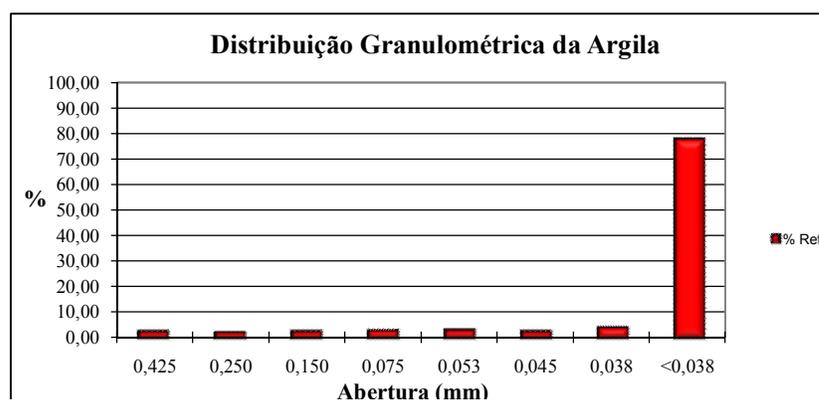
#### 4.1.3 Análise Granulométrica

##### 4.1.3.1 Análise granulométrica da argila

Na tabela 4.2 tem-se o resultado da análise granulométrica da argila e na Figura 4.2 pode ser visto a distribuição granulométrica da argila pela porcentagem retida desse material.

**Tabela 4.2.** Resultado da análise granulométrica da argila

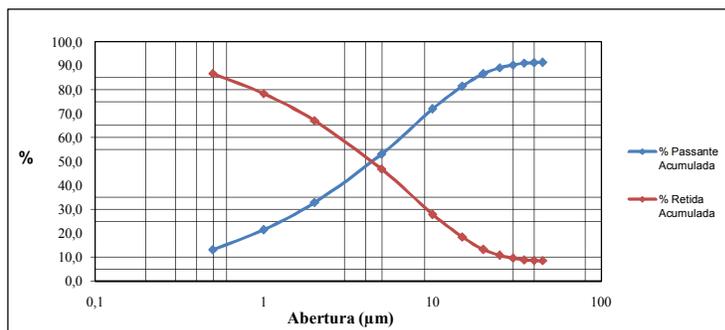
MALHA ABNT (#)	Abertura		Peneira Vazia (g)	Pen.+ Amost. (g)	Massa Retida (g)	% Retida	% Passante	% Retida Acumulada	% Passante Acumulada
	(mm)	( $\mu$ m)							
40	0,425	425	467,06	468,48	1,42	2,84	97,16	2,84	97,16
60	0,250	250	393,10	394,36	1,26	2,52	97,48	5,36	94,64
100	0,150	150	384,53	385,98	1,45	2,90	97,10	8,26	91,74
200	0,075	75	364,22	365,87	1,65	3,30	96,70	11,56	88,44
270	0,053	53	365,11	366,82	1,71	3,42	96,58	14,98	85,02
325	0,045	45	371,88	373,32	1,44	2,88	97,12	17,86	82,14
400	0,038	38	364,73	366,88	2,15	4,30	95,70	22,16	77,84
-400	<0,038	<38	-	-	38,92	77,84	22,16	100,00	0,00

**Figura 4.2.** Porcentagem de argila retida nas peneiras, de acordo com as aberturas.

De acordo com esses resultados, observa-se que mais de 70% da argila possui granulometria inferior a 0,038mm (#400 ABNT). Desta forma, para o conhecimento mais preciso do tamanho do médio das partículas de argila, tem-se o resultado da análise granulométrica realizada com sistema de medidor de tamanho de partículas na Tabela 4.3 . Na Figura 4.3, pode ser visualizado a distribuição granulométrica da argila pela análise da porcentagem retida acumulada e passante acumulada, de acordo com as aberturas.

**Tabela 4.3.** Resultado da análise granulométrica utilizando o medidor de tamanho de partículas.

Abertura (mm)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	% Passante Acumulada	% Retida Acumulada
0,045	45	91,4	8,6
0,04	40	91,3	8,7
0,035	35	91,1	8,9
0,030	30	90,3	9,7
0,025	25	89,1	10,9
0,02	20	86,7	13,3
0,015	15	81,5	18,5
0,01	10	72,0	28,0
0,005	5	53,1	46,9
0,002	2	32,9	67,1
0,001	1	21,6	78,4
0,0005	0,5	13,2	86,8



**Figura 4.3.** Distribuição granulométrica da argila

De acordo com a tabela 10, nota-se que 32,9% das partículas de argila estão abaixo de  $2\mu\text{m}$ , 53,8% estão entre  $2\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$  e 13,3% estão acima de  $20\mu\text{m}$ . Analisando a Figura 4.3, observa-se que o tamanho médio das partículas de argila estão entre  $4,5\mu\text{m}$  e  $5\mu\text{m}$ .

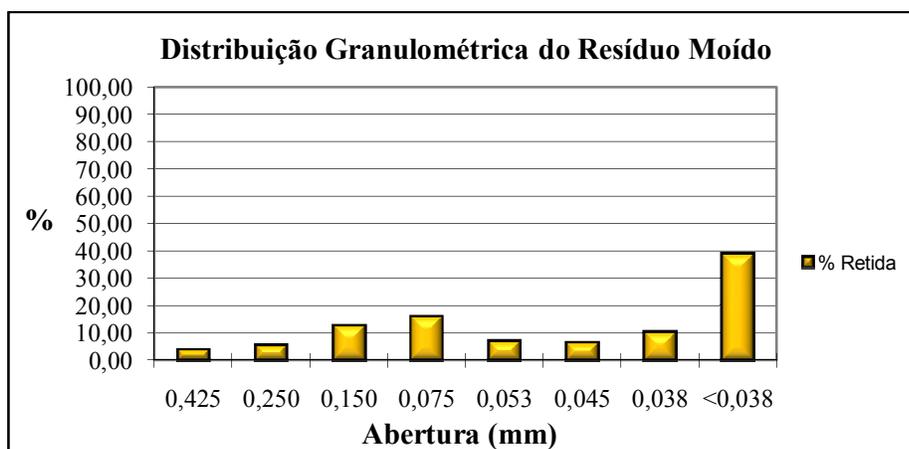
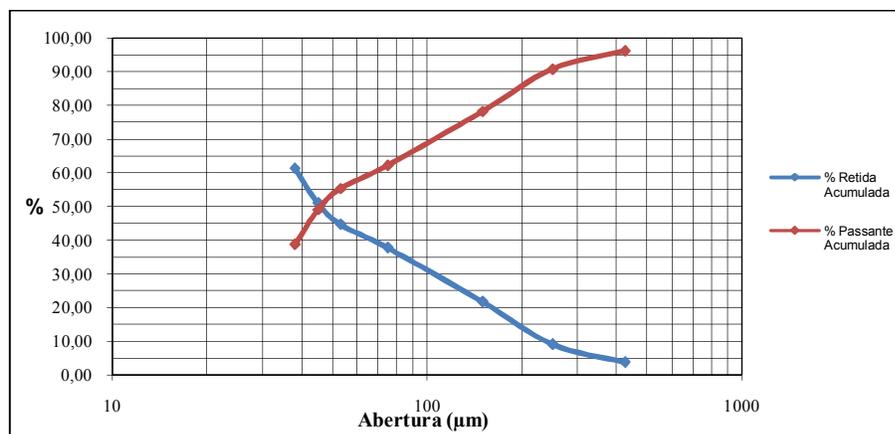
#### 4.1.3.2 Análise granulométrica do resíduo moído

Na Tabela 4.4 tem-se o resultado da análise granulométrica do resíduo moído via úmida.

**Tabela 4.4.** Resultado da análise granulométrica do resíduo moído.

Malha ABNT (#)	Abertura (mm)	Peneira ( $\mu\text{m}$ )	Peneira Vazia (g)	Pen.+Amost. (g)	Massa Retida (g)	% Retida	% Acumulada	% Passante
40	0,425	425	467,06	468,95	1,89	3,78	3,78	96,22
60	0,250	250	393,10	395,80	2,70	5,40	9,18	90,82
100	0,150	150	384,53	390,83	6,30	12,60	21,78	78,22
200	0,075	75	364,22	372,20	7,98	15,96	37,74	62,26
270	0,053	53	365,11	368,59	3,48	6,96	44,70	55,30
325	0,045	45	371,88	375,01	3,13	6,26	50,96	49,04
400	0,038	38	364,73	369,89	5,16	10,32	61,28	38,72
-400	<0,038	<38	-	-	19,36	38,72	100,00	0,00

As classificações granulométricas do resíduo moído estão nas Figuras 4.4 e 4.5 que mostram a porcentagem do material retido e as porcentagens passante acumulada e retida acumulada, respectivamente, de acordo com as aberturas das peneiras.

**Figura 4.4.** Porcentagem retida do resíduo moído, de acordo com as aberturas.**Figura 4.5.** Distribuição granulométrica do resíduo moído em porcentagem retida acumulada e passante acumulada.

Através da Figura 4.4, observa-se que 38,72% das partículas de resíduo moído estão abaixo de 38 $\mu$ m, 39,50% estão entre 150 e 38 $\mu$ m e 21,78% estão acima de 150 $\mu$ m. Pela Figura 4.5 observa-se que o tamanho médio das partículas de resíduo moído é de aproximadamente 45 $\mu$ m.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA APÓS QUEIMA

Os resultados dos ensaios de retração linear, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente realizados nos corpos de prova após queima nas temperaturas de 950°C, 1000°C e 1050°C, com concentrações de 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo são mostrados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, sendo utilizados 4 corpos de prova para cada formulação.

**Tabela 4.5.** Caracterização das formulações à temperatura de 950°C por 3 horas.

Nomenclatura	Formulações	Temperatura de Queima				
		950°C				
		RLq (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (%)	TRF(Kgf/cm <sup>2</sup> )
R0	Argila 100%	2,308	21,805	36,402	1,671	6,047
R2	Argila 98% Rejeito 2%	2,163	20,900	33,685	1,640	21,001
R5	Argila 95% Rejeito 5%	3,173	21,617	35,113	1,619	18,671
R10	Argila 90% Rejeito 10%	5,120	21,883	36,582	1,645	15,566

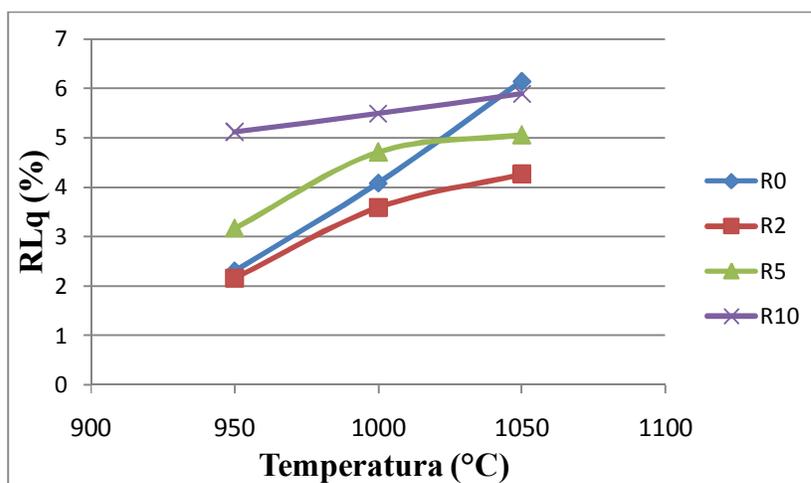
**Tabela 4.6.** Caracterização das formulações à temperatura de 1000°C por 3 horas.

Nomenclatura	Formulações	Temperatura de Queima				
		1000°C				
		RLq (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (%)	TRF(Kgf/cm <sup>2</sup> )
R0	Argila 100%	4,087	20,604	35,148	1,708	8,260
R2	Argila 98% Rejeito 2%	3,594	17,095	29,878	1,759	23,451
R5	Argila 95% Rejeito 5%	4,712	17,922	30,193	1,685	20,919
R10	Argila 90% Rejeito 10%	5,490	24,007	37,240	1,560	22,390

**Tabela 4.7.** Caracterização das formulações à temperatura de 1050°C por 3 horas.

Nomenclatura	Formulações	Temperatura de Queima				
		1050°C				
		RLq (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (%)	TRF(Kgf/cm <sup>2</sup> )
R0	Argila 100%	6,144	15,937	29,595	1,859	22,440
R2	Argila 98% Rejeito 2%	4,267	16,533	29,683	1,762	20,529
R5	Argila 95% Rejeito 5%	5,060	16,970	27,404	1,635	36,735
R10	Argila 90% Rejeito 10%	5,889	25,568	37,265	1,474	37,576

A partir das Tabelas 4.5 a 4.7, foi elaborada a Figura 4.6 com a retração linear dos produtos cerâmicos em função da temperatura de queima para as formulações com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.



**Figura 4.6.** Retração linear em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.

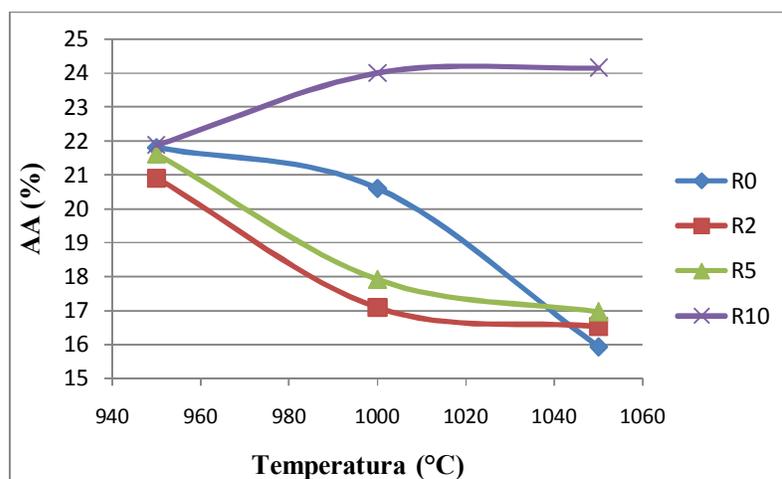
Analisando a Figura 4.6, nota-se que para todas as formulações ocorreu um aumento na retração linear a medida que se aumenta a temperatura de queima, indicando que se tem um favorecimento do processo sinterização nos corpos de prova.

Comparando-se as massas cerâmicas R2, R5 e R10 com R0, na temperatura de 1050°C, pode-se notar o decréscimo da retração linear, provavelmente devido à presença de

matéria orgânica do resíduo que é volatilizada na queima do material cerâmico e em elevadas temperaturas pode prejudicar sua estrutura cristalina.

Todos os valores apresentados de retração linear estão na faixa aceitável para esta propriedade que é abaixo de 8%, de acordo com a ABNT (1984).

A partir dos dados das tabelas 4.5 a 4.7, foi elaborada a figura 4.7, que representa as medidas de absorção de água em função da temperatura de queima para as formulações com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.

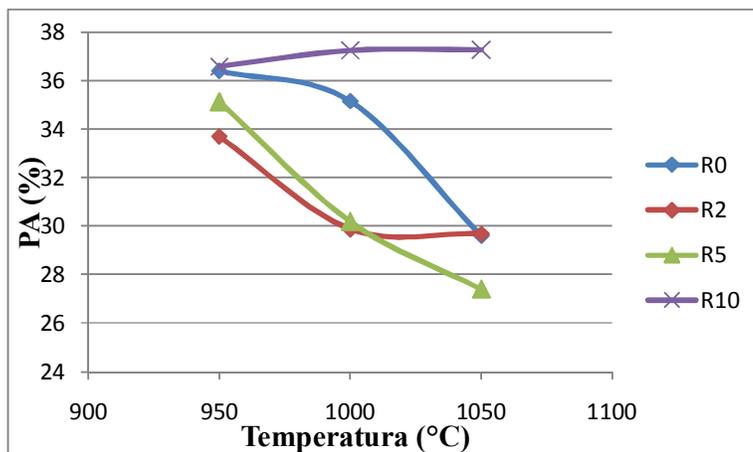


**Figura 4.7.** Absorção de água em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.

Pode-se observar que a absorção de água decresce com o aumento da temperatura para as formulações R0, R2 e R5 e para R10 aumenta, indicando que a presença de resíduo na mais alta porcentagem utilizada aumenta a absorção de água. É possível analisar também o acréscimo da absorção de água nas formulações com resíduo incorporado (R2, R5 e R10), na temperatura de queima de 1050°C, comparado com a formulação 100% argila (R0).

Observa-se ainda que os valores de absorção de água estão dentro do limite observado para a produção de blocos cerâmicos que é menor que 25%, de acordo com a ABNT.

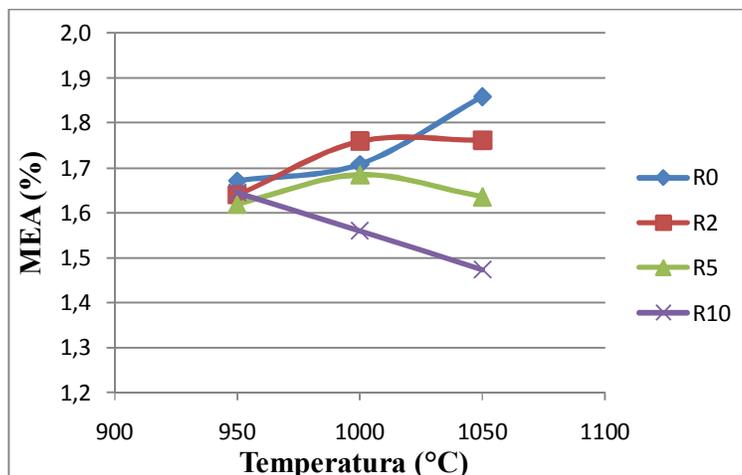
A Figura 4.8 representa as medidas de porosidade aparente em função da temperatura de queima para as formulações com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.



**Figura 4.8.** Porosidade aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.

Observa-se na Figura 4.8 que nas temperaturas de 950°C a 1000°C houve um decréscimo significativo na porosidade aparente das formulações R2 e R5 comparado com R0 e já a 1050°C não nota-se tão significativo decréscimo desta propriedade, fazendo-se a mesma comparação. Este comportamento está de acordo com o decréscimo dos valores de absorção de água mostrados na figura 29, uma vez que a diminuição nos valores de absorção de água são acompanhados pela diminuição na porosidade aparente. Observa-se também o aumento da porosidade aparente com o aumento de temperatura para a formulação com 10% de resíduo incorporado a massa argilosa.

A Figura 4.9 mostra a massa específica aparente dos produtos cerâmicos em função da temperatura de queima para as formulações com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.

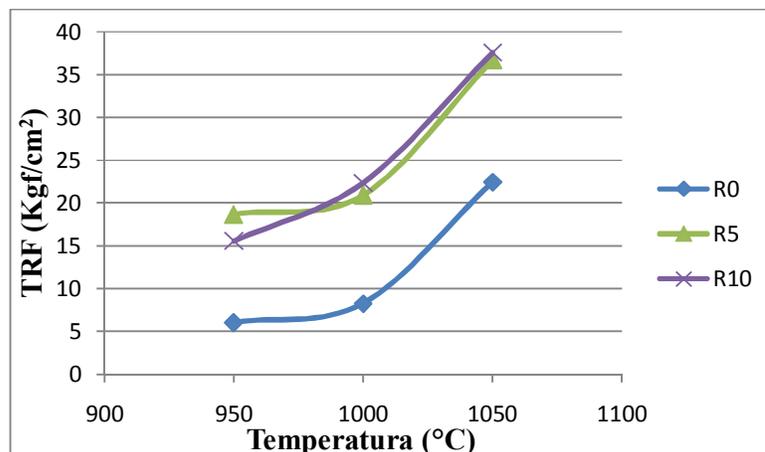


**Figura 4.9.** Massa específica aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.

Pode-se notar que com o aumento da temperatura de 950°C a 1000°C há o aumento da massa específica aparente nas formulações R0, R2 e R5. Observa-se que as formulações com adição de resíduo (R2, R5 e R10), à medida que se aumenta a temperatura a 1050°C ocorre um decréscimo nas massas específicas aparentes dos corpos de prova.

Nota-se também o decréscimo da massa específica ao se aumentar a temperatura para a formulação R10, resultado esperado, pois os corpos de prova R10 apresentaram expansão de volume, o que implica necessariamente em um comportamento não convencional para as matérias primas cauliniticas, utilizadas em cerâmica vermelha.

A Figura 4.10 tem-se a tensão de ruptura à flexão dos produtos cerâmicos em função da temperatura de queima para as formulações com 0%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.



**Figura 4.10.** Tensão de Ruptura à flexão em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R5 e R10.

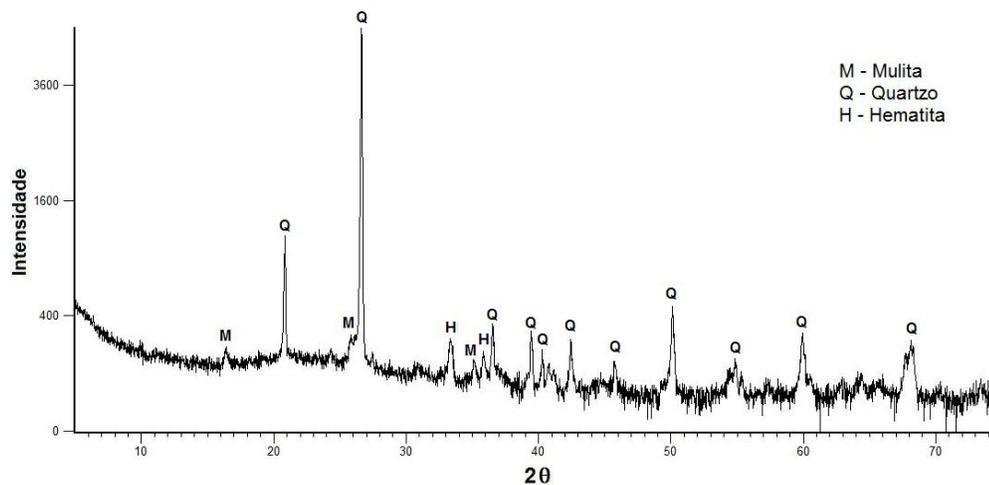
Pode-se constatar pela Figura 4.10 que a tensão de ruptura à flexão aumenta com o aumento da temperatura, mostrando que a adição de resíduo melhora significativamente a resistência do material à flexão, evidenciando melhor eficiência nas reações de estado sólido para a sinterização deste material.

Observa-se que a adição deste resíduo em mistura com argila, nos produtos cerâmicos contribui para o aumento significativo da tensão de ruptura à flexão. Devido à falta de energia elétrica durante as análises, não foi possível realizar a TRF para formulação R2.

#### 4.2.1 Difração de raios-X nos produtos cerâmicos

Verificou-se a influência da adição de resíduo na massa argilosa na temperatura de 1050°C, através da análise de difração de raios-X nos produtos cerâmicos com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo incorporado.

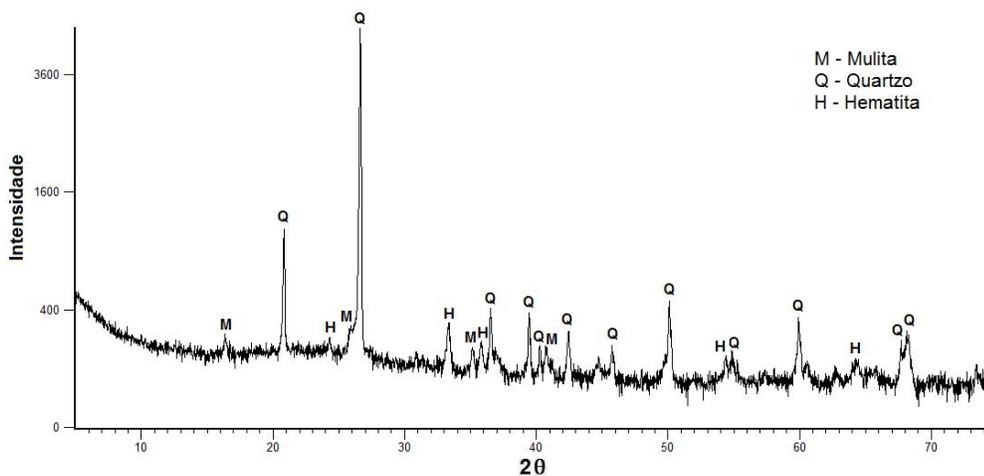
A Figura 4.11 representa o difratograma do produto cerâmico apenas com argila, sem presença de resíduo adicionado a massa argilosa (R0), sinterizado a 1050°C. Por meio da Figura 4.11 é possível observar a formação de três fases cristalinas: mulita ( $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A formação da mulita é resultado das reações de estado sólido que ocorrem com a caulinita em elevadas temperaturas. Essa substância é a grande responsável pelas propriedades características dos produtos cerâmicos. O quartzo e a hematita são constituintes existentes antes da queima da massa.



**Figura 4.11.** Difratoograma de raios-X do produto cerâmico a 1050°C sem adição de resíduo adicionado a massa argilosa (R0).

O difratograma do produto cerâmico com adição de 2% de resíduo a massa argilosa sinterizado a 1050°C, conforme Figura 4.12, mostra a formação de três fases cristalinas: mullita ( $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

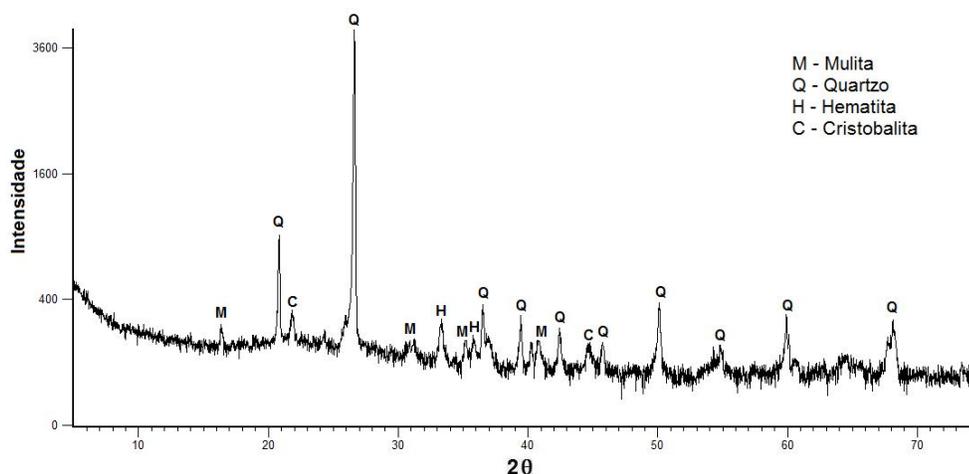
Nota-se o aparecimento de novos picos de hematita quando comparado a Figura 4.11, devido à existência de significativa concentração de ferro no resíduo, como mostrado na análise química deste.



**Figura 4.12.** Difratoograma de raios-X do produto cerâmico a 1050°C com 2% de resíduo adicionado a massa argilosa.

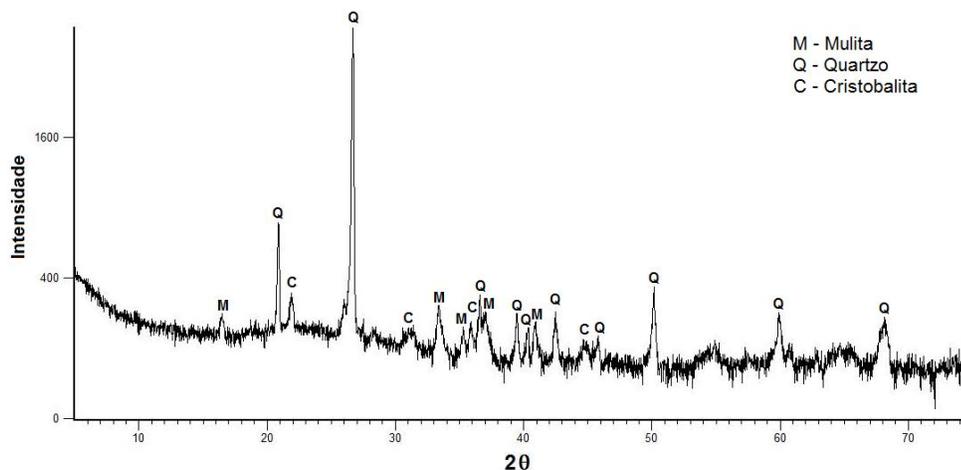
Verifica-se no difratograma dos produtos cerâmicos com 5% de resíduo incorporado a massa argilosa, conforme Figura 4.13, a presença de quatro fases cristalinas: mulita ( $\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ).

Nota-se o surgimento da cristobalita (polimorfa de sílica), decorrente das transformações térmicas na sílica. É possível observar também o aparecimento de picos de cristobalita e mulita e o desaparecimento de picos de hematita. Segundo NORTON (1973), a presença de impurezas de átomo como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tendem a distorcer o reticulado cristalino da sílica acelerando grandemente suas reações de estado sólido.



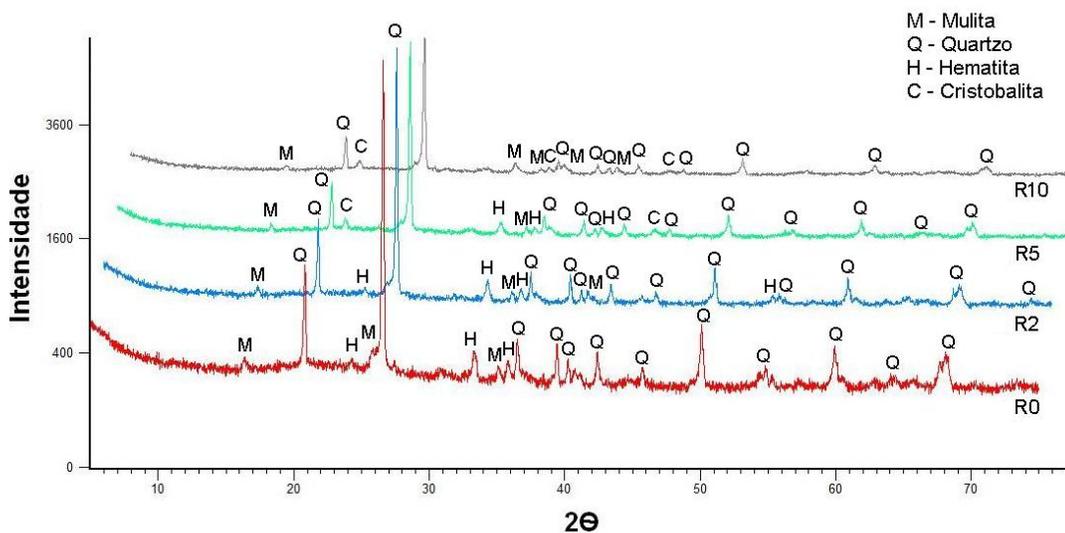
**Figura 4.13.** Difratograma de raios-X do produto cerâmico a 1050°C com 5% de resíduo adicionado a massa argilosa.

No difratograma dos produtos cerâmicos com 10% de resíduo adicionado a massa argilosa (Figura 4.14) pode ser observado o total desaparecimento da fase cristalina hematita. Desta forma, nota-se que a presença de ferro, constituinte principal do resíduo calcinado como mostra a análise química na Tabela 4.1, em elevadas concentrações favorece o aparecimento de cristobalita e mulita.



**Figura 4.14.** Difratoograma de raios-X do produto cerâmico a 1050°C com 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.

A Figura 4.15 mostra o difratograma de comparação dos produtos cerâmicos com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa, na temperatura de 1050°C. Nota-se que há a diminuição da intensidade dos picos com a elevação da concentração de resíduo incorporado a massa argilosa. Observa-se também que a adição de resíduo favorece o aparecimento de picos de hematita e quando essa adição é aumentada, o ferro existente tende a acelerar as reações de estado sólido, dando lugar a uma nova fase cristalina, a cristobalita e favorecendo o aparecimento de mulita.



**Figura 4.15.** Difratoograma de raios-X da comparação dos produtos cerâmicos a 1050°C com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O resíduo da indústria de injeção plástica é constituído principalmente de matéria orgânica, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O resíduo de natureza orgânica contribuiu com parte da energia solicitada na queima, principalmente para atingir a temperatura de formação de mulita, melhorando sensivelmente propriedades como porosidade aparente, absorção de água e resistência à flexão.

A matéria orgânica presente no resíduo é volatilizada na queima do material cerâmico, prejudicando a estrutura cristalina para teores maiores que 10% em peso. Como pôde ser observado nos resultados de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente.

Os metais presentes no resíduo, principalmente os alcalinos, desenvolvem um papel importante na formação da fase vítrea, contribuindo para a redução de viscosidade da mesma e facilitando a nucleação e crescimento de mulita com morfologia acicular, que é a grande responsável pelo aumento das propriedades mecânicas deste material.

O resíduo da indústria de injeção de plástico estudado apresenta bons resultados em mistura com argila caulínica até cerca de 5%, a partir deste valor a carga de matéria orgânica passa a interferir diretamente nas reações de estado sólido e na geração de calor, expandindo o material para temperaturas em torno de  $1000^\circ\text{C}$  bem como há uma intensa liberação de produtos voláteis, presentes no resíduo.

A importância deste trabalho foi de possibilitar a reciclagem de um resíduo industrial para a obtenção de materiais de qualidade para a indústria cerâmica, permitindo resultados que beneficiam o meio ambiente por meio da minimização de despejos de resíduos na natureza e da diminuição de remoção de recursos naturais (argila), resultando em uma melhoria para a qualidade de vida e bem estar da sociedade.

As seguintes sugestões podem ser utilizadas para o prosseguimento do presente trabalho:

- Incorporação de um maior número de matérias-primas na formulação dos materiais cerâmicos, acrescentando maior quantidade de componentes no planejamento experimental, com o objetivo de avaliar os efeitos de outros componentes.
- Estudar a adição do resíduo em diferentes formulações.
- Realizar a análise quantitativa de fases cristalinas das matérias-primas argilosas.
- Testar a influência das propriedades da etapa de queima da cerâmica estrutural sobre as propriedades físicas do material obtido, tais como: tempo de permanência em patamar de sinterização e taxa de aquecimento.
- Avaliação da qualidade do produto através da conformação por extrusão.
- Avaliar o consumo de energia na produção material cerâmico com a adição do resíduo, com o objetivo de minimizar os custos produtivos.

## REFERÊNCIAS

- ABC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações Técnicas**. Disponível em: [http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_59.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_59.asp). Acessado em maio de 2009.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10004: Resíduos sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10006: Solubilização de Resíduos - Procedimento**. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502/95: Classificação dos solos**. Rio de Janeiro, 1995.
- ANDRADE, P. M.; NETO, H. S. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. **Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulinitica**. Cerâmica, Rio de Janeiro, 51, p.361-370, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n320/29533.pdf>. Acesso em: out.2009.
- BARBOSA, W. V., 1992. **Tecnociência, Ética e Natureza ou Considerações sobre o Desafio dos Desafios**. Versão Preliminar. Rio de Janeiro: IFICS/UFRJ. (Mimeo.)
- BERNARDES, J. A.; FERREIRA, F. P. M. Sociedade e natureza. In: CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T. (Org). **A questão ambiental: diferentes abordagens**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2003. p.17-42.
- CARTER, C.B; NORTON, M. G. **Ceramic Materials – Science and Engineering**. Ed. Springer, 2007.
- CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org>. Acesso em: 10 dez.2009.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P.S; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão**. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a42v30n5.pdf>. Acesso em: 07 out.2009.
- COSMOSPLAST Indústria e Comércio de Plástico Ltda. Disponível em: <http://www.cosmosplast.com.br/>. Acesso em: 25 dez.2009.
- ENBRI. **Development of a framework for environmental assessment of building materials and components** (ENBRI Proposal to European Community BRITE EURAM Program). 1994.
- ESTRELA, S. P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 1996. 181p.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects.** 7<sup>th</sup> ed. Oxford: Pergamonn Press, 1990. 614p.

FIEC, FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO CEARÁ. **Resíduos Sólidos.** Artigos científicos, Meio Ambiente, 2003. Disponível em: <http://www.sfiec.org.br/artigos>, Acessado em julho de 2008.

GALDAMEZ, E. V. C.; CARPINETTI, L.C.R. **Aplicação das Técnicas de Planejamento e análise de Experimentos no Processo de Injeção Plástica.** Gestão & Produção, v.11, n. 1, p. 121-134, jan/abr. 2004.

GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C.; **A utilização da borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v.10, n.2, p. 128-136, 2005.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento.** São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Tese (livre docência), 2000. 102p.

KRÜGER, P. V. **Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia.** Metalurgia e Materiais, p.116-119, 1995.

LIMA, L. M. Q. **Tratamento do lixo.** 2<sup>a</sup> edição revista. São Paulo: Editora Hemus, 1991. 243p.

MARTELLI, M. C. **Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil.** Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia apresentado ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará . Belém, 2006.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L. FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA H. C. **Utilização do Resíduo de Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos.** Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.12, n.1, 2007.

MOREIRA, J. M. F.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. **Reaproveitamento de Resíduo de Rocha Ornamental Proveniente do Noroeste Fluminense em Cerâmica Vermelha.** São Paulo: Cerâmica, n.51, p.180-186, 2005.

MORETE, G. F.; PARANHOS, P. R.; HOLANDA, J. N. F. **Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem.** Rio de Janeiro: Matéria, v.11, n.3, p. 232-237, 2006.

NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica.** São Paulo-Brasil: Editoria Edgard Blücher Ltda, 1973.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F. **Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente do setor siderúrgico em cerâmica vermelha.** Cerâmica, Campos dos Goytacazes-Rio de Janeiro, 50, p. 75-80, 2004. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132004000200002](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132004000200002)>.

Acesso em: nov.2009.

PAIXÃO, L. C. C. **Aproveitamento de Lodo de Estação de Tratamento de Água em Cerâmica Vermelha.** 2005. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, 2005.

ROSA, E. V. C. **Reaproveitamento de lodo têxtil em solo florestal: estudos dos aspectos físico-químicos, agrônômicos e ecotoxicológicos.** Tese. Programa de Pós-Graduação em Química . UFSC, Florianópolis, 2004.

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná, 1999. **Reciclagem de Biossólidos: Transformando Problemas em soluções.** Ed. Andreoli C.V. e Aderlene I. I. Curitiba, PR. 288p.

SANTOS, O. C. **Influência da Adição de Rejeitos Cerâmicos nas Propriedades de Cerâmica Vermelha na Região do Recôncavo Baiano.** 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal 2007.

SANTOS, S. P., **Ciência e tecnologia de Argilas.** v.1. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, J. A.; SOUZA, N. R. **Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) pela indústria cerâmica.** In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2002.

VIEIRA, C. M. F.; INTORNE, S.C.; VERNILLI, F. **Cerâmica Vermelha Incorporada com Lama Fina de Aciaria.** Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.12, n.2, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. **Cerâmica Argilosa Incorporada com Resíduo Oleoso Proveniente do Setor Petrolífero.** Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.11, n.3, p.217-222, 2006.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO, S. N. **Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulinitica e nefelina sienito.** Cerâmica, Rio de Janeiro, 54, p.184-192, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v54n330/a0854330.pdf>>.  
Acesso em: out.2009.