MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA UTILIZANDO NA MATÉRIA-PRIMA RESÍDUO ARGILOSO DO RERREFINO DE ÓLEOS MINERAIS

Paula Luciana Bezerra da Silva

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA UTILIZANDO NA MATÉRIA-PRIMA RESÍDUO ARGILOSO DO RERREFINO DE ÓLEOS MINERAIS

Paula Luciana Bezerra da Silva
Tecnólogo em Materiais

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre – RS
2010

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DE TECNOLOGIA MINERAL, AMBIENTAL E METALURGIA EXTRATIVA, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL, PELOS ORIENTADORES E PELA BANCA EXAMINADORA DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

Orientador: Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
Profa. Dra. Tania Maria Basegio
Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Há aqueles que lutam um dia; e por isso são muito bons;
Há aqueles que lutam muitos dias; e por isso são muito bons;
Há aqueles que lutam anos; e são melhores ainda;
Porém há aqueles que lutam toda a vida; esses são imprescindíveis.
Bertold Brecht

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por nunca me deixar só. Por ser sempre minha maior força e determinação em tudo que faço.

À Professora Doutora Rejane Tubino pelo incentivo à pesquisa e orientação.

Ao Engenheiro Fernando Pozza pelo fornecimento do resíduo utilizado neste trabalho.

Ao Professor Doutor Carlos Pérez Bergmann pela orientação, oportunidade de conhecer o trabalho no LACER e aprender muito com o laboratório e principalmente com os amigos que fiz nele.

É com imenso carinho que agradeço:

À Tânia Basegio pelos esclarecimentos e pelo apoio nessa longa caminhada, meus sinceros agradecimentos.

Ao Antônio Takimi muito obrigada por toda ajuda e incentivo.

À Juliane Vicenzi. Ju, muito obrigada, você foi muito importante para mim, seus esclarecimentos e sua disposição em sempre me ajudar foram fundamentais.

A todos os amigos do Lacer pelos momentos de descontração: Cibele Melo, Ramaugusto, Priscila Panta, Anne, Arianne, André, Allan, Giordano, Daniel e Micheline.

Aos meus amigos com quem compartilhei tantas boas risadas, os almoços, os vinhos e as polentas, a saudade de casa em pleno dia de muito sol, quando nossa vontade era realmente de está a beira mar.... Laís Vasconcelos, Renato Dantas e Everton Pedroza.

Aos meus pais que com tanto carinho e dedicação me incentivaram a buscar novos rumos, a eles meu muito obrigada.

Aos meus irmãos, Paola e Luzardo, pela compreensão e força passada em cada telefonema, em cada email...

Ao Felipe Fernandes de Oliveira... meu amigo e companheiro presente sempre em todos os momentos, obrigada pela imensa paciência e carinho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS **4**

LISTA DE TABELAS **6**

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS **7**

RESUMO **8**

ABSTRACT **9**

1 INTRODUÇÃO **10**

2 OBJETIVOS **12**

2.1 OBJETIVO GERAL 12

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 12

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA **13**

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **14**

4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA 14

4.2 PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 15

4.3 CONFORMAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS 17

4.3.1 Compactação 19

4.3.2 Secagem 20

4.3.3 Queima 22

4.4 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS 24

4.4.1 Materiais não plásticos 26

4.5 RESÍDUOS SÓLIDOS 26

4.5.1 Petróleo e a geração de resíduos 30

4.5.2 Resíduo: torta de filtro 31

4.6 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS 34

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 37

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS 37

5.1.1 Composição Química 38

5.1.2 Composição Mineralógica 38

5.1.3 Propriedades Físicas 39

5.2 METODOLOGIA 40

5.2.1 Formulação 40

5.2.2 Conformação 41

5.2.3 Secagem 41

5.2.4 Queima 41

5.2.5 Caracterização dos corpos cerâmicos após queima 41

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 48

6.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS 48

6.1.1 Composição Química 48

6.1.2 Composição Mineralógica 49

6.1.3 Propriedades Físicas 51

6.2 ENSAIOS PÓS-QUEIMA 55

6.2.1 Curva de Gresificação 55

6.2.2 Porosidade 56

6.2.3 Resistência Mecânica 57

6.2.4 Análise de Microestrutura 59

6.3 APLICAÇÃO TECNOLÓGICA E AMBIENTAL 61

7 CONCLUSÕES 67

8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS 69

REFERÊNCIAS 70

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Processo de fabricação da cerâmica vermelha (LOPES, 2005). .. 15

Figura 4.2 - Classificação ternária do diagrama de winkler (PUREZA, 2004). . 16

Figura 4.3 - Representação esquemática do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos (BARBA, 1997). 19

Figura 4.4 - Variação da compactabilidade de misturas de esferas em função da proporção de esferas grandes..... 20

Figura 4.5 - Fenômenos de transporte que ocorrem durante a secagem (BARBA, 1997)..... 21

Figura 4.6 – Sinterização de microesferas de vidro com a formação de fase vítrea (CETEC-MG, 2010)..... 23

Figura 4.7 - Fluxograma de Classificação dos resíduos sólidos (NBR10004 – ABNT, 2004)..... 29

Figura 4.8 – Resíduo torta de filtro obtida no rerrefino de óleos minerais. 32

Figura 5.1 - Fluxograma do procedimento experimental realizado..... 37

Figura 5.2 - Matérias - primas utilizadas: (A) resíduo de torta de filtro e (B) argila vermelha..... 38

Figura 5.3 - Representação esquemática da disposição dos corpos cerâmicos para o ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B). 43

Figura 5.4 - Amostra para ensaios de lixiviação e solubilização dos corpos cerâmicos produzidos..... 45

Figura 5.5 - Equipamento utilizado para emissões atmosféricas geradas durante a queima de formulações cerâmicas (BASEGIO, 2004). 47

Figura 6.1 - Difratograma de raios X da argila vermelha..... 50

Figura 6.2 - Difratograma de raios X do resíduo 50

Figura 6.3 - Análise termogravimétrica (TGA) e (DTA) da argila vermelha. 52

Figura 6.4 - Análise termogravimétrica (TGA) e (DTA) do resíduo torta de filtro. 53

Figura 6.5 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos em diferentes temperaturas de queima..... 56

Figura 6.6 - Porosidade dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações: F100, F97, F95, F90 e F85..... 57

Figura 6.7 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima com diferentes teores de resíduo. 58

Figura 6.8 - Análise da microestrutura dos corpos cerâmicos com teores de 0%,5% e 15% de resíduo nas temperatura de 1000ºC e1150ºC. 59

Figura 6.9 - Micrografia de MEV da superfície da amostra com análise química pontual de EDS da formulação F85: (A) amostra sem ataque e (B) amostra atacada com ácido fluorídrico a 10% (20s). 60

Figura 6.10 - Relação dos elementos presentes nas emissões gasosas com o aumento da adição de resíduo na temperatura de 1000ºC. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resíduos produzidos na indústria petrolífera. 31

Tabela 5.1 – Formulações utilizadas nos ensaios. 40

Tabela 6.1 – Composição química obtida por fluorescência de raios X da argila e do resíduo. 48

Tabela 6.2 – Análise granulométrica das matérias-primas estudadas. 51

Tabela 6.3 – Identificação das fases das matérias-primas por difração de raios X após calcinação nas temperaturas indicadas pela análise térmica. 55

Tabela 6.4 – Composição química analisada por EDS para a formulação F85: (A) sem ataque e (B) com ataque químico com ácido fluorídrico a 10% (por 20s). 61

Tabela 6.5 – Dados de absorção de água e da resistência mecânica dos materiais cerâmicos..... 62

Tabela 6.6 – Ensaio de lixiviação de acordo com a NBR 10.005 (ABNT,2004) para a amostra com teor de 15% de resíduo (F85) na temperatura de queima de 1000ºC. 63

Tabela 6.7 – Elementos analisados no extrato solubilizado para as temperaturas de 1000ºC e 1150ºC..... 64

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA= Absorção de água

P_{ap}=Porosidade aparente

P_u= peso úmido

P_i= peso imerso

P_s= peso seco

RL= Retração linear de queima

L_s= Comprimento após secagem

L_q= Comprimento após queima

σ= tensão máxima de ruptura

P= carga máxima aplicada

b= base do corpo-de-prova

d= altura do corpo-de-prova

l= distância entre os apoios superiores

L=distância entre os apoios inferiores

NBR - Normas Brasileiras

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ANP- Agência Nacional de Petróleo

ATG – Análise térmica gravimétrica

ATD – Análise Térmica Diferencial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS -. Espectroscopia por dispersão de energia

FEPAM – Fundação Estadual de proteção Ambiental Luis Roesler - RS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

ASTM- American Society for Testing and Materials.

RESUMO

Este trabalho investigou a incorporação de um resíduo da indústria petroquímica de rerrefino de óleos minerais, uma argila contaminada com hidrocarbonetos, como matéria-prima para a indústria cerâmica tradicional. O resíduo foi incorporado a uma massa cerâmica com o objetivo de obter produtos de cerâmica vermelha. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas quanto à composição mineralógica, química e granulométrica. Neste estudo, foram realizadas formulações com 0%, 3%, 5%, 10% e 15% em massa de resíduo para a obtenção dos corpos-de-prova. Os corpos-de-prova obtidos foram sinterizados nas temperaturas de 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C. Foram avaliadas as seguintes propriedades tecnológicas: absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e resistência à flexão a quatro pontos. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de resíduo na massa cerâmica apresentou melhor desempenho nas suas propriedades tecnológicas, enquadrando-se a normas para produtos cerâmicos tradicionais, como telhas, blocos cerâmicos e pisos de revestimentos. Em consideração ao aspecto ambiental, as amostras foram submetidas aos ensaios de lixiviação, solubilização e emissões gasosas. Nos testes de lixiviação não foram encontrados elementos que a classificassem como resíduo perigoso de acordo com a NBR 10.004. Nos ensaios de solubilização, todas as composições com adição de resíduo na temperatura de 1000°C foram classificadas como resíduo classe II A – não inertes, enquanto a 1150°C foram classificadas como resíduo classe IIB- inertes. Em relação às emissões gasosas, estas apresentaram baixas concentrações dos elementos zinco, sódio, cálcio e silício na água coletada durante a queima. Os resultados indicaram a possibilidade de utilização deste resíduo na produção de cerâmica vermelha.

Palavras-Chave: Reciclagem de resíduos, cerâmica vermelha, rerrefino de óleos minerais.

ABSTRACT

This work investigated the incorporation of a waste of the petrochemical industry of mineral oils rerefining, a clay contaminated with hydrocarbons, as raw material to traditional ceramic industry. The waste was incorporated into the ceramic mass to obtain red ceramics products. The raw material was characterized by the mineralogical, chemical and granulometric composition. In this study were incorporated 0, 3, 5, 10 and 15 % waste weight to formulate the samples. The samples were sintered at temperatures 1000°C, 1050°C, 1100°C and 1150°C. The technological properties evaluated were: water absorption, apparent porosity, linear shrinkage and flexural rupture strength by the four point test. The results obtained showed that the waste added to the ceramic mass contributed to improve the quality of the ceramic samples. In the environmental aspects, the samples were submitted to leaching and solubilization tests and gaseous emissions. In the leaching test samples did not present elements classified as dangerous, according to NBR 10004. In the solubilization test, all compositions with waste, sintered at 1000°C, were classified as class IIA -not inert and at 1150°C class IIB - inert. The gaseous emissions demonstrated low concentration of the elements: zinc, sodium, calcium, and silicium in the water collected during the sinterization process. The results indicated the possibility of using this waste in the red ceramic production.

Key-words: Waste recycling, red ceramic, mineral oil rerefining

1 INTRODUÇÃO

Diante do grande crescimento industrial é cada vez maior a geração de resíduos obtidos nas diversas etapas de produção, sejam eles de origem metálica, cerâmica, plástica, mineral, siderúrgicos, petrolíferos, entre outros. A sua geração é um fator preocupante principalmente quando se trata da disposição final destes resíduos no meio ambiente.

De acordo com a nova lei de resíduos sólidos (Lei 12.305/2010) é de responsabilidade do poder público, fabricantes, importadores, distribuidores ou comerciantes, a responsabilidade relacionada ao ciclo de vida de todo o tipo de produto, ou seja, das etapas como desenvolvimento, obtenção de matérias-primas, insumos, processo produtivo, consumo e a disposição final do produto.

Dentre os diversos resíduos produzidos, os derivados de petróleo merecem uma maior atenção por serem de difícil tratamento; como óleos lubrificantes, combustível líquido, gases, dentre outros que são facilmente dispersados na atmosfera, solos e nas águas de rios e mares. Logo, tais resíduos tornam-se extremamente nocivos ao meio ambiente e consequentemente a população (VIEIRA e MONTEIRO, 2009).

Além disso, os resíduos e rejeitos produzidos têm gerado grande interesse de estudo tecnológico devido à possibilidade de agregar valor a tais materiais que atualmente geram gastos para a indústria. As principais vantagens obtidas no reaproveitamento de resíduos são: a economia de energia, baixo custo do processo e substituição da matéria–prima. A substituição da matéria – prima é um dos fatores relevantes quando relacionada aos 15 milhões de toneladas de argilas consumidas mensalmente pelas indústrias cerâmicas, segundo a ANICER.

A produção de cerâmica vermelha tem-se mostrado promissora para a absorção de resíduos. Isso se deve a boa plasticidade das argilas, a elevada variação da composição química que aceita sem perder suas características tecnológicas, além da boa oferta de matéria-prima dos argilominerais para este tipo de cerâmica (PINHEIRO e HOLANDA, 2009).

É neste contexto que se procura realizar o aproveitamento de um resíduo argiloso, proveniente da indústria petroquímica de rerrefino de óleos minerais, visando uma forma de aplicação viável do resíduo além da preservação ambiental proporcionada pela redução na disposição do mesmo no meio ambiente. O resíduo argiloso produzido pela indústria petroquímica

Durante o processo de rerrefino de óleos minerais são produzidos mensalmente cerca de 150 a 180 toneladas do resíduo argiloso, para obtenção de cerâmica vermelha, faz-se necessário um estudo do processamento cerâmico e as transformações que ocorrem na massa cerâmica contendo argila e teores desse resíduo. A obtenção de propriedades de interesse tecnológico no produto cerâmico vai depender da relação – processamento cerâmico – propriedades obtidas -, onde a investigação da microestrutura é ferramenta fundamental. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a incorporação de uma argila contaminada com hidrocarbonetos (proveniente da indústria de rerrefino de óleos minerais) na produção de materiais cerâmicos tradicionais (cerâmica vermelha) de forma a avaliar o desempenho frente as suas propriedades de interesse tecnológico e ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterização do resíduo e das argilas quanto às características físicas e químicas;

- Caracterização das massas cerâmicas formuladas com e sem o resíduo em diferentes teores, quanto às propriedades tecnológicas: resistência mecânica a quatro pontos, absorção de água, porosidade aparente e retração linear de queima.

- Avaliação dos produtos cerâmicos quanto ao aspecto ambiental, pelo controle das emissões gasosas e pelos ensaios de lixiviação e solubilização e seu enquadramento segundo a NBR 10.004.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

O desenvolvimento do presente trabalho apresentou limitações quanto a aos resultados e sua interpretação. Entre estas, destacam-se :

- A coleta do resíduo foi feita pela empresa geradora, de forma aleatória, ressaltando que uma nova coleta pode gerar um resíduo com características químicas e mineralógicas diferentes.

- A argila utilizada para as massas cerâmicas foi fornecida por uma empresa da cidade de Arroio dos Ratos – RS, na forma natural, sendo cominuída para a utilização, sua amostragem foi aleatória;

- Na conformação dos corpos-de-prova, foi empregada a prensagem simples diferente da que é utilizada industrialmente para produtos da cerâmica vermelha (extrusão).

- A queima praticada em laboratório difere da praticada em ambiente industrial devido às taxas de aquecimento, patamares de queima, como pelo tipo de equipamento utilizado.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

A produção de cerâmica vermelha para obtenção de produtos cerâmicos do tipo: telha, tijolos, blocos cerâmicos são realizadas de forma rudimentar na maioria das olarias, devido à falta de equipamentos modernos e infraestrutura.

A necessidade de investimento na melhoria da qualidade de produção é uma preocupação crescente no setor e novas tecnologias estão sendo implantadas lentamente. Segundo Macedo *et al.* (2008), a indústria cerâmica brasileira tem participação de cerca de 1% no PIB nacional, sendo 40% desta participação representada pelo setor da cerâmica vermelha, este responsável pelo consumo de cerca de 70 milhões de toneladas de matérias-primas por ano, através das doze mil empresas de pequeno porte, gerando assim centenas de empregos.

A Figura 4.1 apresenta o processo de fabricação de cerâmica onde são mostradas as etapas, desde a extração até a expedição do material. De acordo com Lima (2009), após a extração é realizada o sazonamento (estocagem a céu aberto das argilas), geralmente depositadas em pátios descobertos. As matérias - primas são transportadas para o dosador (caixão alimentador) que determinará a quantidade para alimentar a linha de produção. Antes, porém, este material é separado, formando pequenos montes de argila onde são misturados e homogeneizados por equipamentos como retroescavadeiras ou pás carregadeiras. A mistura dosada no caixão alimentador é transportada para desintegradores (destorrador), onde os grandes blocos de argila são desintegrados e as pedras, se presentes são separadas.

No laminador são produzidas lâminas de argilas que são diretamente encaminhadas para o misturador, onde recebe, quando necessário, a adição de água, sendo então homogeneizada e encaminhada para a extrusora que extrude uma coluna de acordo com a boquilha utilizada e que será cortada por cortadores nas dimensões desejadas, conforme o tipo de produto.

Após esta etapa, o produto cerâmico utilizado é encaminhado para a secagem onde será eliminada a água adicionada durante a conformação. A

secagem pode ser natural ou forçada. A primeira ocorre com a exposição das peças ao ar livre, sendo armazenadas em pátios com exposição direta ao sol tornando-se, portanto mais rápida ou então arrumada em prateleiras sendo neste caso mais lentas. E por fim, ocorre a queima do produto cerâmico sob temperaturas entre 850ºC a 1000ºC.

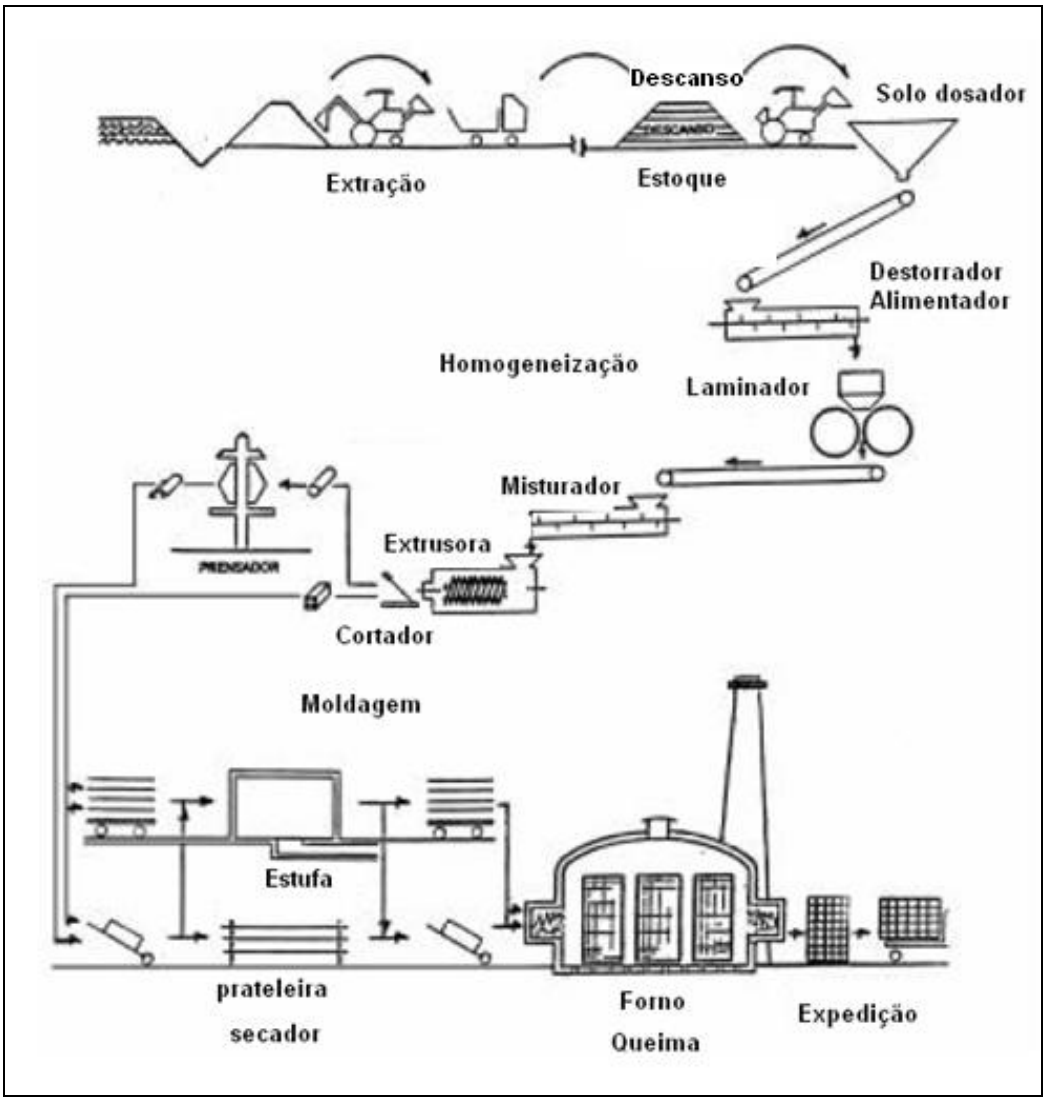

Figura 4.1 - Processo de fabricação da cerâmica vermelha (LOPES, 2005).

4.2 PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As argilas são extraídas geralmente em várzeas de rios e lagos, estes localizados próximos às indústrias. A intensa exploração deste recurso natural tem intensificado a preocupação na preservação do meio ambiente, já que

houve um aumento significativo na extração e no consumo de argilas pelo setor cerâmico (FERNANDES, 2002).

Após a extração, as argilas são estocadas em depósitos ou boxes e em seguida, caracterizadas já que é indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades para estabelecer as formulações e condições de processamento mais adequadas para obter produtos com as características desejadas (MORAIS e SPOSTO, 2006). Uma das principais etapas de preparação da argila é a homogeneização que consiste em reduzir a granulometria das partículas através do uso de britadores de mandíbulas e moinhos de martelo (COLLATTO, 2008).

A Figura 4.2 apresenta o diagrama de Winkler para produtos argilosos baseado na distribuição granulométrica de grãos e partículas em relação ao uso das matérias-primas: (A) materiais de qualidade com dificuldade de produção, (B) telhas, (C) tijolos furados, (D) produtos maciços.

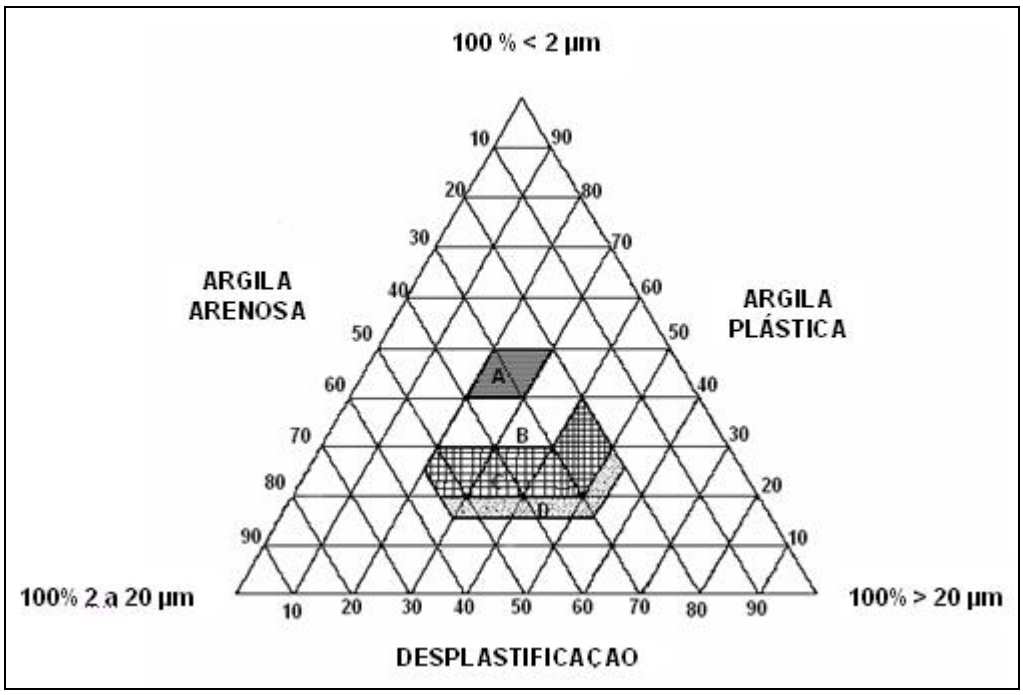

Figura 4.2 - Classificação ternária do diagrama de winkler (PUREZA, 2004).

Segundo Pracidelli (1997), as argilas com granulometrias muito finas apresentam dificuldades no processamento e por isso, é adicionado na sua

composição outras argilas ou materiais não plásticos a fim de obter uma distribuição granulométrica adequada ao processamento favorecendo a redução de custos, matérias-primas e eliminação de desperdícios.

Para que ocorra a completa produção do material cerâmico são necessárias além da homogeneização, etapas de conformação, secagem, e queima.

4.3 CONFORMAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

São várias as técnicas de conformação utilizadas pela indústria cerâmica: extrusão, colagem, moldagem por injeção, prensagem, entre outros.

A técnica de extrusão é aplicada para obtenção de materiais cerâmicos. Esta técnica permite a obtenção de peças com formatos diferenciados; perfis, barra de seção circular, chapas e filmes. Podendo variar as dimensões das peças produzidas através de trocas das boquilhas na extrusora.

A colagem de barbotina ocorre a consolidação de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente. A parte líquida geralmente a água é retirada por um molde poroso, o gesso. Quando a água é absorvida pelo molde, ocorre a aproximação das partículas de pó e a formação da parede com a espessura desejada, formando assim, a peça a verde. As vantagens obtidas na utilização deste método são as formas relativamente complexas das peças, com paredes finas e uniformes, economia nas pequenas produções e moldes mais baratos (CATAFESTA,2007).

Moldagem por injeção

A moldagem por injeção é um dos processos mais utilizados devido principalmente à produtividade e possibilidade de obtenção de peças com geometria complexa. Para a utilização desta técnica em metais e materiais cerâmicos é fundamental a presença de material particulado, além de componentes que possibilitem o processamento. Trata-se de um processo promissor, combinando a versatilidade e produtividade quando relacionada as propriedades dos materiais metálicos e cerâmicos (OLIVEIRA, 2004).

Prensagem

A prensagem é uma das técnicas de conformação mais utilizada na atividade cerâmica. Segundo Collato (2008), a prensagem quando aplicada proporciona ao material um controle dimensional, alta produtividade e uma qualidade superficial superior ao processo de extrusão. A distinção entre esses processos é obtida através do teor de umidade na massa utilizada, já que na extrusão utiliza-se em torno de 18%, enquanto na prensagem a seco em torno de 7%. È também o teor de umidade que implica na consistência dimensional da peça.

De acordo com Pureza (2004) a prensagem é um processo dinâmico de preenchimento de poros, decorrente da ruptura e arranjo de aglomerados durante as aplicações da carga. Trata-se, portanto, de uma compactação de pós confinados a uma matriz de prensagem, onde pequenas quantidades de água e aditivos auxiliam na densificação relacionado diretamente com a distribuição do tamanho de partículas e a friabilidade do material.

A escolha do processo a ser aplicado está relacionada com as características desejáveis do produto e principalmente das matérias-primas. Casagrande (2006) define como um processo responsável pelas características básicas e propriedades mecânicas que se desenvolverão no produto final queimado, já que fatores como: tempo de aplicação da carga, granulometria e distribuição de tamanho das partículas interferem no processo de compactação.

A conformação-prensagem pode ser realizada por diversos métodos. A prensagem hidráulica uniaxial de ação simples é utilizada na conformação de peças de geometrias simples, espessura reduzida, alta conformidade dimensional e produtividade. O sistema de funcionamento desta forma de conformação se dá através da pressão que chega aos punções é transmitida mediante um fluído pressurizado, normalmente um óleo (ALBERO, 2001).

A prensagem uniaxial de ação dupla é empregada em casos que a espessura da peça é muito grande para a utilização da técnica de ação simples. Já, a prensagem uniaxial por ação simples ou dupla com molde ou matriz móvel é geralmente aplicável quando ocorre a fricção entre os grânulos (partículas formadas por aglomeração devido à presença de água) provocando

uma excessiva heterogeneidade na densidade da peça e/ou a formação de trincas durante a extração da peça.

4.3.1 Compactação

A compactação determina o comportamento da massa durante a conformação exercendo influência tanto nas propriedades da peça a verde (resistência mecânica, porosidade), quanto após a sinterização (resistência mecânica, absorção de água e manuseio). Durante a compactação é possível obter diferenças quando se relaciona os diferentes tamanhos de partículas nas peças conformadas. Uma maior compactabilidade pode ser alcançada mediante a mistura de diferentes tamanhos de partículas (Barba, 1997). A Figura 4.3 mostra o comportamento das esferas nos diferentes tamanhos de partículas.

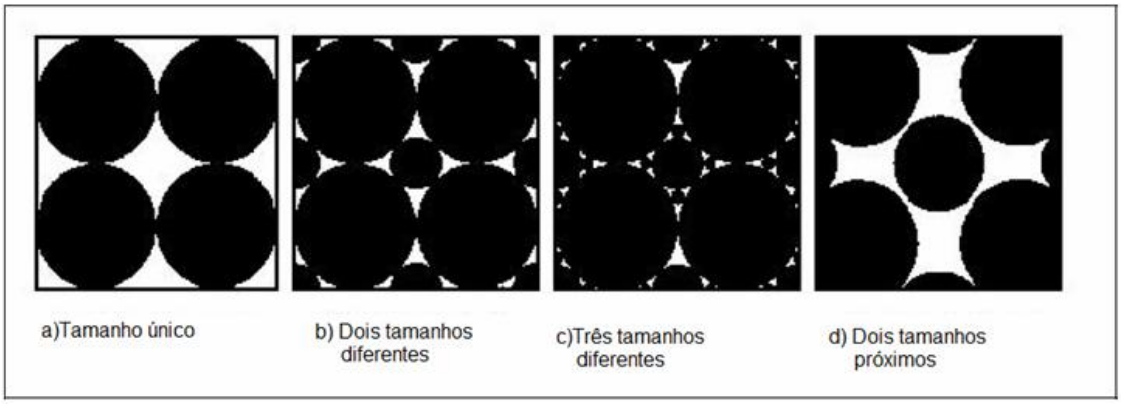

Figura 4.3 - Representação esquemática do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos (BARBA, 1997).

É importante ressaltar também que a presença de esferas de tamanhos reduzidos, acaba ajudando na ocupação de espaços existentes entre as esferas maiores. Caso sejam utilizadas apenas esferas com tamanhos muito grandes, ainda existe um aumento na compactação, embora não seja efetivo, devido às alterações na ordenação original nas esferas de tamanhos maiores.

A proporção em que estas partículas se encontram na mistura também é um fator importante, pois há um ponto máximo em que se obtém uma melhor compactação.

Na Figura 4.4 é possível observar a relação entre a variação na proporção de esferas, em que as grandes até determinado momento atingem uma melhor compactabilidade quando unidas a esferas menores na mistura. Fato causado devido a essas esferas ocuparem espaços vazios existentes entre as de maior tamanho. Na presença de uma menor quantidade de esferas pequenas nas misturas, existirão vazios que não serão ocupados, em caso contrário haverá uma diminuição da compactabilidade da mistura (BARBA, 1997).

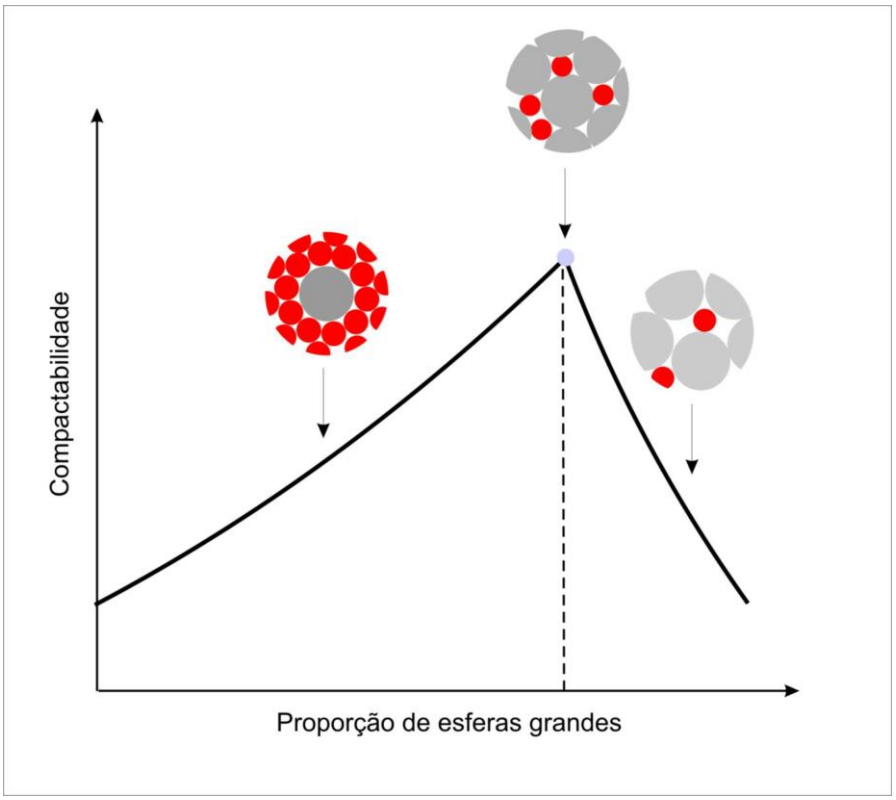

Figura 4.4 - Variação da compactabilidade de misturas de esferas em função da proporção de esferas grandes.

4.3.2 Secagem

A secagem é a retirada de água utilizada durante a etapa de conformação. A retirada desta água ocorre somente por evaporação na superfície da peça. Por esta razão, a água no interior da peça deve migrar para a superfície através dos poros interligados.Tanto a evaporação quanto a migração por capilaridade são aceleradas pelo aquecimento. A operação consiste em expor um sólido úmido a ação de uma corrente de ar quente e seco, com a finalidade de eliminar o líquido que contém por evaporação

superficial. Essa etapa é de grande importância já que ao serem introduzidas peças no forno excessivamente úmidas, com o aumento da temperatura se produz uma rápida evaporação gerando uma série de tensões podendo ocasionar trincas, fissuras e em alguns casos explosões.

A secagem na peça cerâmica ocorre por meio de dois fenômenos de transportes: transporte de energia e transporte de matéria. A primeira refere-se a forma de energia em forma de calor, desde o começo da fase gasosa,ao sólido úmido. E a segunda, ao transporte de matéria, seja ela água ou vapor, no sentido contrário ao transporte de energia, como apresenta a Figura 4.5.

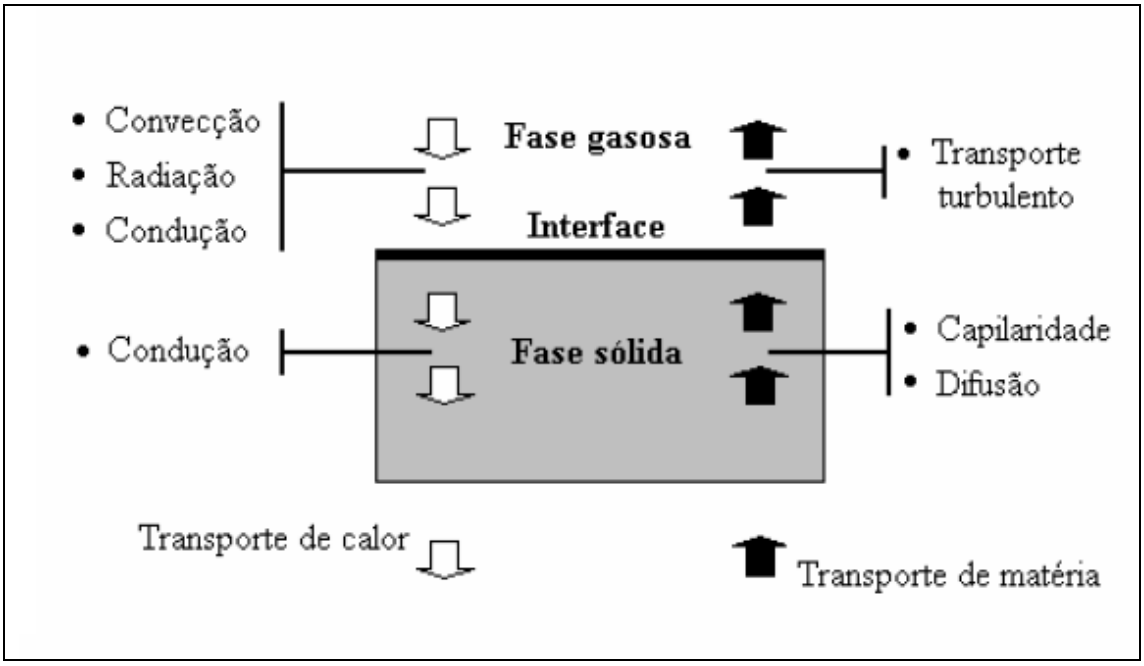

Figura 4.5 - Fenômenos de transporte que ocorrem durante a secagem (BARBA, 1997).

Segundo Reed (1988), o calor pode ser transmitido desde a fase gasosa até a superfície do sólido, por condução, radiação ou convecção.

A água contida no sólido é eliminada por meio de evaporação na interface sólido – gás. Podendo ocorrer do interior até a superfície do solido por difusão e capilaridade, ou da interface sólido gás do começo da massa gasosa por transporte turbulento (convecção forçada).

4.3.3 Queima

Nesta fase, se manifestam todas as operações realizadas durante a fabricação, aparecendo freqüentemente defeitos nas peças acabadas ocasionados em etapas anteriores, sendo assim uma etapa importante no processo. Nesta etapa, não se deve considerar apenas a temperatura desejada mas, as velocidades de aquecimento, resfriamento e o tempo de permanência à temperatura máxima, pois elevado gradiente térmico no produto pode danificá-lo ocasionando o aparecimento de trincas (FERNANDES, 2002).

Conforme Campregher (2005), o processo de queima para argilas vermelhas ocorre em três estágios: reações preliminares para a sinterização, sinterização e resfriamento.

O primeiro estágio refere-se a queima da matéria orgânica e eliminação de produtos da decomposição e oxidação que ocorrem nas seguintes faixas de temperaturas:

i) Na temperatura até 200ºC, ocorre a eliminação de água adsorvida;

ii) Em 350ºC a 650ºC, ocorre a combustão das substâncias orgânicas e liberação de CO_2 e SO_2;

iii) Na faixa de 600ºC e 800ºC, ocorre a liberação de água de constituição dos argilominerais;

iv) De 800ºC a 950ºC, ocorre a decomposição de carbonatos com liberação de CO_2;

v) De 900ºC a 1000ºC, reações com a sílica e alumina com demais elementos e formação de silico aluminatos que conferem ao corpo cerâmico as propriedades físicas e mecânicas características;

vi) Acima de 1000ºC, ocorre a fusão dos silicoaluminatos de forma a promover a formação de fase vítrea.

No segundo estágio ocorre o processo de sinterização que promove aquecimento das partículas visando sua aglomeração. Durante a sinterização características como resistência mecânica, porosidade, cor e densidade se alteram evidenciando as transformações que ocorrem no corpo cerâmico

devido à consolidação das partículas. A sinterização pode ocorrer via fase vítrea ou via fase sólida.

Na sinterização por fase vítrea ocorre a queima de materiais contendo silicatos, que ao atingirem seu ponto de fusão formam um líquido bastante viscoso, capaz de formar uma ligação vítrea muito resistente. A presença desta fase líquida proporciona ao material uma densificação mais rápida em temperatura mais baixa, pois o líquido passa a funcionar como lubrificante facilitando o rearranjo mecânico entre os grãos do pó, preenchendo os espaços vazios e aumentando a densidade (BRAGANÇA, 2002).

A Figura 4.6 apresenta o comportamento entre partículas diante a formação de fase vítrea.

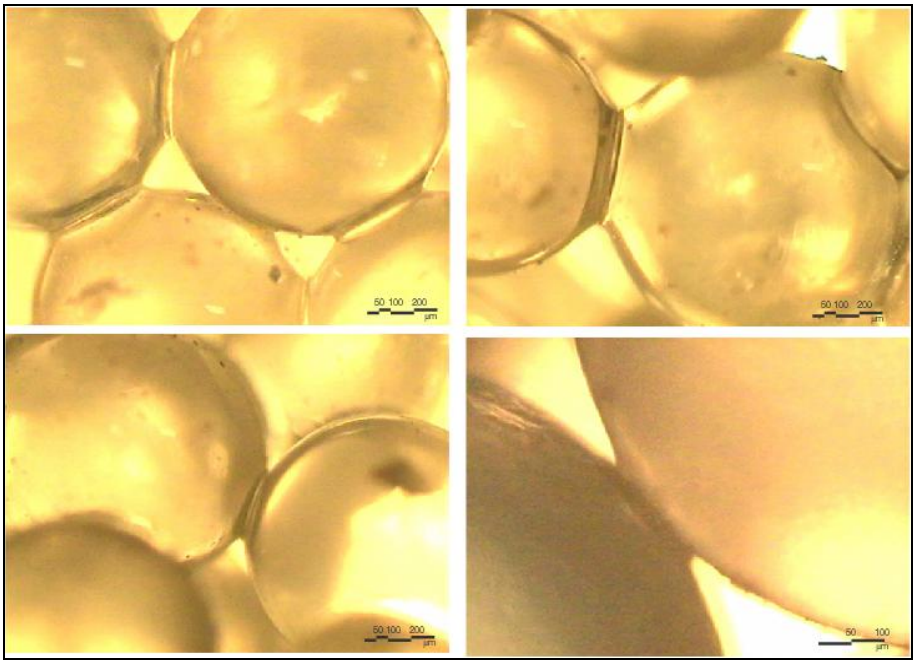

Figura 4.6 – Sinterização de microesferas de vidro com a formação de fase vítrea (CETEC-MG, 2010).

Na sinterização via fase sólida não há a formação de fase vítrea para a densificação das partículas. Essa densificação ocorre através da difusão atômica dos átomos sendo mais rápida em temperaturas mais elevadas. Os átomos se movem por difusão e as regiões de real contato entre as partículas aumentam formando apenas uma interface chamada de contorno de grão.

No último estágio ocorre o resfriamento do material cerâmico, este deve ser resfriado lentamente para que não ocorram variações bruscas de volume podendo danificar o material.

4.4 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS

4.4.1 Argilas

As argilas são os principais componentes na produção de materiais cerâmicos tradicionais. São constituídas principalmente por argilominerais, podendo conter: calcita, dolomita, gipsita, quartzo, pirita, além de matéria orgânica e impurezas Em geral as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem de sua formação geológica e da forma de extração. Os principais argilominerais presentes nas argilas são: caulinita, montmorilonita, ilita, clorita e a paligorsquita (VICENZI, 1999).

Todos os componentes presentes influenciam no desempenho do material produzido. A seguir são descritas algumas características destes argilominerais.

Caulinita é um argilomineral bastante utilizado na indústria cerâmica, compõe geralmente as argilas plásticas, sendo o principal constituinte do caulim. Quando pura apresenta baixa resistência mecânica a verde e plasticidade. Sua sinterização inicia-se a partir de 1250ºC e funde a 1700ºC. Após a queima apresenta cor branca, podendo apresentar outras tonalidades desde que esteja acompanha por outros argilominerais (VICENZI, 1999).

Figueiredo (2008) descreve que a célula unitária da caulinita tem a forma estrutural de simetria triclínica. A caulinita quando bem cristalizada é constituída por lamelas de perfil hexagonal, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicatos e de hidróxido de alumínio.

Montmorilonita: Os argilominerais presentes neste grupo são também chamados de esmectitas. São formadas por duas camadas de silicatos tetraédricos, com uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns as camadas, empilhadas umas sobre as outras de modo raramente

ordenado. A fórmula estrutural teórica destes argilominerais é igual a $Al_4Si_{87}O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (PUREZA, 2004).

A montmorilonita quando pura tem retração linear de secagem de 12 a 23% e mais 20% no pós queima. Com isso, este tipo de argila acaba interferindo no processo de secagem e na queima quando se encontra na composição de algumas argilas. Na sua estrutura o ferro está sempre presente, liberado a 800ºC na forma de hematita, colabora para a coloração vermelha do produto após queima. As argilas que possuem teor de 3% de montmorilonita são geralmente muito plásticas, o que pode provocar a formação de trincas durante a secagem (PUREZA, 2004).

Ilita é uma classe de argilas não expansivas que se apresentam em três camadas. É um silicato de alumínio hidratado com elevado teor de óxido de potássio. Geralmente, aparece em partículas de dimensões coloidais e em mistura íntima com outros argilominerais, conferindo plasticidade a argila (PUREZA, 2004).

Figueiredo (2008), sua estrutura é constituída por camadas alternadas estruturais de gibsita entre duas camadas de brucita, empilhadas,sendo portanto estruturalmente argilas de camadas 2:1.

Paligorsquita é um representante típico dos argilominerais fibrosos de estrutura cristalina constituída por camadas em forma de fita, de duas unidades tetraédricas de silicato ligadas por uma unidade octaédrica central, por meio de oxigênios comuns. O magnésio é o componente dominante nas posições octaédricas, embora exista uma pequena substituição por alumínio e às vezes por ferro. A estrutura cristalina e eletricamente balanceada e a composição da célula unitária é $Mg5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)4.4H_2O$ (VICENZI, 1999).

4.4.2 Matéria Orgânica

Além dos argilominerais, estão presentes na composição da argila a matéria orgânica e algumas impurezas. A matéria orgânica quando encontrada em excesso, pode ocasionar trincas durante a secagem e a presença de coração negro devido à oxidação incompleta da mesma. Já a presença de impurezas como compostos a base de óxidos de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro agem como fundentes promovendo a vitrificação do corpo cerâmico

durante a queima, densificando e proporcionando uma melhor resistência mecânica. Para Pureza (2004), os óxidos alcalinos e alcalinos ferrosos são em geral uma fonte de fundentes que não reagem entre si e os componentes da massa cerâmica, devido à temperatura utilizada usualmente aplicada para a fabricação de materiais cerâmicos.

4.4.3 Materiais não plásticos

Os materiais não plásticos são representados por areias, micas, óxidos de ferro, chamota, cinzas, entre outros, estes agem como agentes desplastificantes na composição, reduzindo a plasticidade quando inseridos em materiais argilosos. Com a aplicação destes na massa proporciona-se uma alteração no comportamento da mesma durante o processamento, são necessários alguns cuidados na homogeneização da massa, no processo de resfriamento lento do produto quando queimado e no uso moderado do desplastificante de forma a não afetar a resistência mecânica (PRACIDELLI,1997).

Os materiais não-plásticos agem diminuindo o grau de compactação da massa, promovendo a diminuição da plasticidade da argila, reduzindo as retrações sofridas pela massa durante a secagem e queima. Para que se possa agir com eficiência sobre as características das argilas, deve-se apresentar granulometria acima de 60µm e ser utilizada em quantidades moderadas (BARBA, 1997).

4.5 RESÍDUOS SÓLIDOS

A geração de resíduos torna-se uma questão preocupante para a sociedade. São gerados milhares de toneladas por ano de resíduos de fontes diversas que são dispostos de forma irregular e precária no país. A disposição incorreta pode gerar danos como: a contaminação da água, do solo e principalmente na saúde da população, uma vez que a presença de substâncias tóxicas nos resíduos industriais tem a capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo entrar na cadeia alimentar e chegar até ao homem (SISSINO, 2003).

Atualmente, a tendência é a criação de leis ou políticas públicas que visem à redução e a prevenção destes resíduos no processo produtivo. No Brasil, a falta de informação e de pessoal especializado faz com que as indústrias dispensem cuidados necessários, ausentando-se de sua responsabilidade como gerador na disposição final do seu resíduo. Esse descaso muitas vezes é motivado pela deficiência na fiscalização e na crença de que o tratamento ou destino adequado dos resíduos acarretará altos custos para a empresa (SILVA, 2006).

No Estado do Rio Grande do Sul, a Lei 9921 de 1993 dispõe sobre a gestão de resíduos sólidos gerados, tendo como principais objetivos: buscar a minimização, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação final dos resíduos produzidos. Fazem parte desta lei medidas como a implantação de programas por parte do governo, capacitação gerencial, estímulo á criação de linhas de crédito, bem como a adoção de medidas mitigadoras do impacto ambiental em áreas degradas pela disposição dos resíduos (SILVA, 2006).

Em relação ao gerenciamento destes resíduos no Estado do Rio Grande do Sul, o Consema - Conselho Estadual do Meio Ambiente, através da resolução nº 05/98, regulamenta a forma de implantação da municipalização no Estado, definindo uma série de atividades de impacto local. Em 31 de dezembro de 1998 é promulgada a Lei Municipal nº 8.267 a qual regulamenta o licenciamento ambiental em Porto Alegre, instituindo a base legal, a competência e os procedimentos para sua realização. Dentre as atividades relacionadas sujeitas a licenciamento estão: Resíduos sólidos, indústrias químicas, tratamento e destinação de resíduos sólidos urbanos, extração mineral, olaria, entre outros.

Para que ocorra tanto a disposição correta dos resíduos e seu armazenamento são realizadas classificações de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através das NBR 10004 (ABNT, 2004), NBR 10005 (ABNT, 2004) e NBR 10006 (ABNT, 2004). A NBR 10004 (ABNT, 2004) define resíduos sólidos como “todos aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, de serviços, de varrição ou agrícola. Incluindo lodos de estações de tratamento de água e esgoto, resíduos gerados em

equipamentos e instalações de controle da poluição e líquidos que não possam ser lançados na rede pública de esgotos, em função de suas particularidades".

Conforme a Figura 4.7, a NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica os resíduos sólidos em duas classes:

- Resíduos Classe I (Resíduos Perigosos): são resíduos que em função das características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxidade e patogenicidade , podem gerar riscos à saúde pública e ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. Estes tipos de resíduos, quando realizados testes de lixiviação apresentam teores de poluentes no extrato lixiviado superiores as concentrações padrão descritas pela NBR 10.004 de Limite Máximo no Extrato obtido no teste de Lixiviação da NBR 10005.
- Resíduos Classe II (Não Perigosos): Esta classe está dividida em não inertes (IIA) e inertes (IIB).
- A classe IIA apresenta resíduos não inertes, ou seja, que não apresentam periculosidade, porém não são inertes. Podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

  Já a Classe IIB se apresenta como Inertes, pois ao serem submetidos aos testes de solubilização de acordo com a NBR 10006 (ABNT, 2004), não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões estabelecidos de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

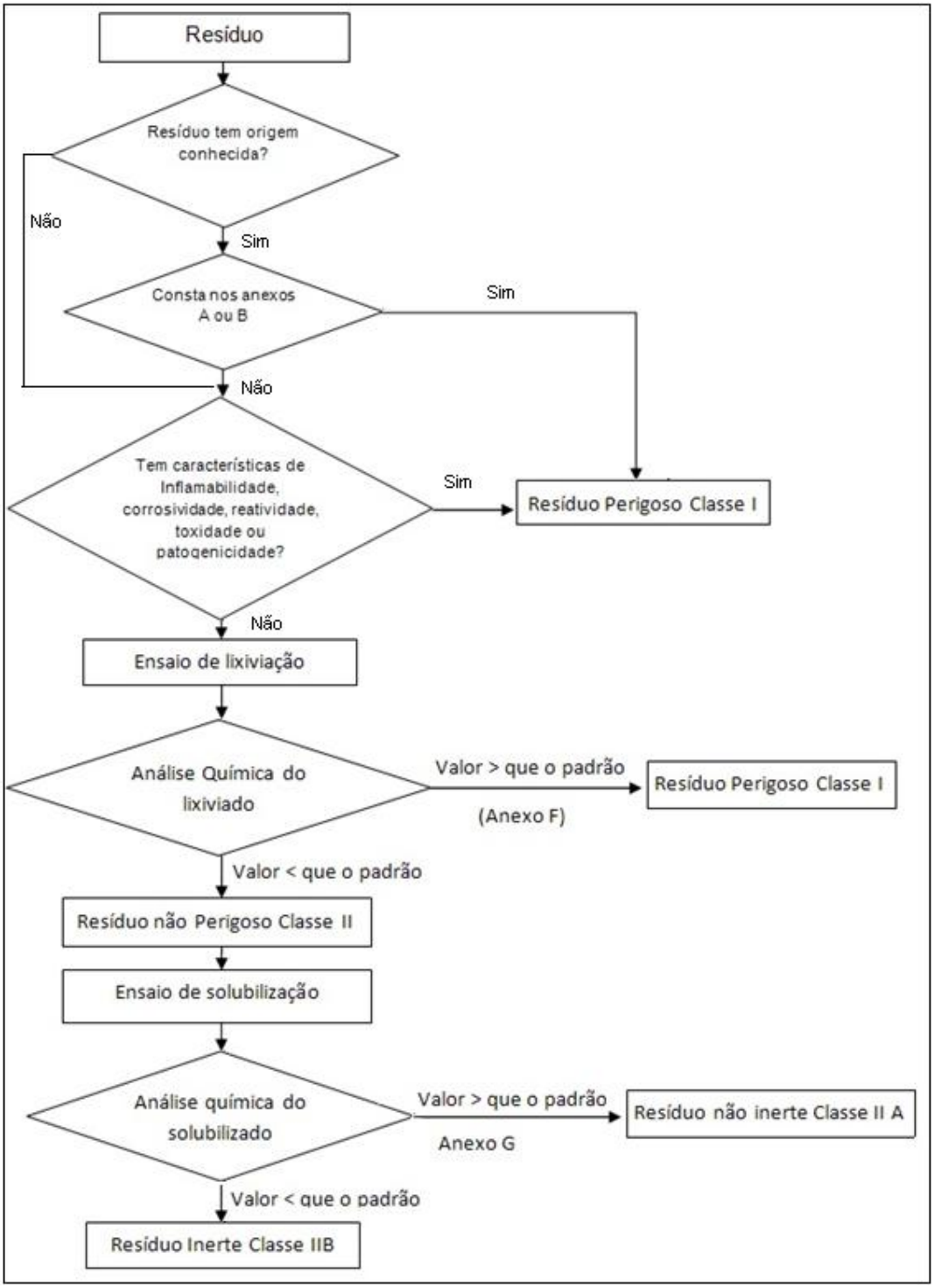

Figura 4.7 - Fluxograma de Classificação dos resíduos sólidos NBR10004 (ABNT, 2004).

4.5.1 Petróleo e a geração de resíduos

Segundo Alves (2003), O petróleo é uma substancia oleosa, inflamável, com cheiro característico e cor variando entre negro e castanho escuro. É uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio, chamadas de hidrocarbonetos. O petróleo é de origem fóssil e levou milhares de anos para ser formado nas rochas sedimentares. Atualmente, tornou-se a maior fonte de energia no mundo moderno. O petróleo está presente como componente básico em mais de 6 mil produtos, além de combustíveis, plásticos, fibras sintéticas, escova de dentes, etc.

Porém, o maior interesse econômico está na produção de hidrocarbonetos como o óleo e o gás. É durante a produção destes que são geradas enormes quantidades de resíduos, os quais muitas vezes não possuem os cuidados adequados na forma de armazenamento, sendo dispostos a céu aberto provocando a degradação do solo (ALVES, 2003).

Ururahy (1998) relata que os resíduos como borras oleosas de petróleo eram armazenados em tanques ou aterros de forma aleatória, devido à inexistência de uma legislação ambiental que regulamentasse os cuidados com esses resíduos. A atividade do setor petrolífero gera diversos resíduos compostos por solos (argilas, cascalho e areias), óleo gerado durante as etapas de produção, transporte, processamento e refino que somados são responsáveis pela grande quantidade de rejeitos. Segundo Alves (2003), os resíduos oleosos são considerados perigosos devido ao alto teor de conteúdo orgânico, principalmente nos teores de óleo e graxa que variam entre 5 e 30%. A seguir são apresentadas na Tabela 4.1 a origem dos principais resíduos oleosos na indústria de petróleo e sua destinação final.

Os tratamentos utilizados pelas indústrias em relação aos resíduos de petróleo são a incineração ou combustão controlada em fornos específicos, o encapsulamento em materiais aglomerantes para a inertização, a disposição em aterros e a incorporação em materiais cerâmicos.

É sob este contexto que diversas iniciativas têm sido desenvolvidas na tentativa de utilizar os resíduos do processo petrolífero como matéria-prima na

produção de materiais cerâmicos, proporcionando a redução dos impactos ambientais e a geração de novos materiais.

Tabela 4.1 – Resíduos produzidos na indústria petrolífera.

RESÍDUO	ORIGEM	DESTINO ATUAL
Resíduo de limpeza de tanques de petróleo	Regiões de produção, Terminais e refinarias.	Landfarming, lagos ou diques de borra.
Resíduo de limpeza de tanques de derivados	Refinarias, terminais e bases de distribuição.	Landfarming, lagoas ou diques de borra.
Resíduos de limpeza de separadores de água e óleo	Regiões de produção, Terminais e refinarias, bases de produção.	Landfarming, lagoas ou diques de borra.
Resíduo de limpeza de caixas e caneletas do sistema de efluentes	Regiões de produção, Terminais e refinarias.	Landfarming, lagoas ou diques de borra.
Resíduos oleosos salinos	Regiões de produção, Terminais e refinarias.	Armazenamento em tambores, lagoas ou diques de borra.
Cascalho oleoso de perfuração	Distritos de perfuração	Lagoas ou diques de borra
Resíduos de limpeza de equipamentos em geral	Regiões de produção e refinarias	Landfarming, lagoas ou diques de borra.

Fonte: Alves, 2003.

4.5.2 Resíduo: torta de filtro

A torta de filtro é um resíduo obtido a partir do rerrefino de óleo lubrificante usado em motores automotivos. Segundo a empresa geradora do resíduo, a geração da Torta de Filtro é de aproximadamente 150 a 180 t/mês, ou seja, 1800 t/ano.

De acordo com os dados fornecidos pela empresa, o resíduo é classificado de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004) como um resíduo do tipo Classe I (perigoso) por apresentar hidrocarbonetos voláteis. Durante o rerrefino é realizado um tratamento do óleo usado através de processos específicos que recuperam a fração de óleo não oxidada e promove a separação de impurezas e produtos poluentes (CERQUEIRA, 2004).

Os principais contaminantes são os produtos leves (água, gasolina e areia), compostos solúveis (compostos oxidados e aditivos) e insolúveis

(hidrocarbonetos oxidados, partículas e óxidos metálicos). A Figura 4.8 apresenta a torta de filtro utilizada no processo.

Figura 4.8 – Resíduo torta de filtro obtida no rerrefino de óleos minerais.

As etapas do processo industrial utilizado pela empresa fornecedora do resíduo no rerrefino do óleo mineral são a seguir descritas:

1º - Recebimento e Filtração.

O óleo lubrificante usado, recebido pela empresa através de seus coletores é descarregado e homogeneizado. Em seguida, analisado pelo Controle de Qualidade, de acordo com as normas da ANP, após a aprovação, é filtrado e armazenado em tanque apropriado, localizado dentro de bacias de tancagem providas de contenção.

2º - Termocraqueamento / Desidratação

Nesta etapa do processo, o óleo lubrificante é submetido à temperatura de 120ºC para a eliminação de água, depois até 280ºC para a remoção dos compostos orgânicos de cadeias carbônicas de baixo peso molecular. O

sistema é provido de uma série de trocadores de calor que fazem o aproveitamento energético do aquecimento gerado e de frações que necessitam de troca térmica.

3º - Evaporação Total

O óleo lubrificante seco obtido no termocraqueamento - desidratação é enviado para a unidade de evaporação total, no qual serão eliminados os principais gases. O processo consiste na aplicação de temperatura acima de 375 ºC, alto vácuo e força centrífuga para a separação das frações mais pesadas contidas no óleo. Estas frações são separadas por evaporação e posteriormente condensadas.

4º - Tratamento Físico – Químico

O óleo proveniente da unidade de evaporação total, já resfriado à temperatura ambiente, ainda possui algumas quantidades de compostos oxidados a serem separados. Para extraí-los, aplica-se um agente floculante, em quantidades ínfimas, que promove a aglomeração dos compostos oxidados que posteriormente decantam, sendo estes separados após algumas horas.

5º - Clarificação

O óleo lubrificante proveniente do tratamento físico-químico é bombeado para o sistema de clarificação, onde recebe a adição do agente clarificante, argila e da cal, responsáveis pela absorção das partículas indesejáveis que conferem coloração ao mesmo, promovendo desta forma a clarificação e neutralização do óleo. A temperatura fica na ordem de 350 ºC, além do vapor para o arraste das frações leves que por ventura ainda estejam presentes no óleo. Para garantir a qualidade do óleo rerrefinado realiza-se as análises laboratoriais que visam atender os padrões de qualidade da empresa.

6º - Filtração

O óleo misturado juntamente com a argila e a cal passa por um sistema de filtros-prensa e mangas de forma a retirar os particulados ainda restantes no processo. O resíduo a ser estudado é a argila presente no filtro prensa durante a filtração do óleo. Em seguida, é feito o bombeamento do óleo para os tanques coletores de óleo básico sendo este rerrefinado a temperatura ambiente.

7º - Gestão de Resíduos

Os resíduos sólidos e efluentes produzidos no processo são enviados para unidades de co-processamento em fornos de indústrias de cimento, devidamente licenciadas pelos órgãos ambientais para utilização e tratamento.

4.6 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS

A utilização de resíduos na produção de novos materiais tem sido uma alternativa aplicada pelas indústrias, já que as favorece em termos econômicos e ambientais. Através da redução de custo com a extração de matérias-primas, danos ao meio ambiente, redução de consumo de energia e descarte.

Neste contexto, a atividade cerâmica industrial tem se tornado o principal exemplo na incorporação de resíduos. Inúmeros autores têm estudado o uso de resíduos como matéria-prima em materiais cerâmicos, por exemplo:

Alves (2003) estudou a adição de borra oleosa oriunda de processo petroquímico como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha. Observou-se que a aplicação deste resíduo pode ser feita para a fabricação de blocos cerâmicos em teores de 10 a 20% em peso proporcionando ao produto melhores propriedades físicas e mecânicas.

Vicenzi (1999) adicionou chamota na massa cerâmica o que proporcionou melhor secagem e menor retração linear. Além disso, foi observado que a chamota com menores granulometrias ao ser adicionado até 5% não altera a resistência mecânica.

Acchar *et al.* (2005) demonstram que é possível adicionar concentrações elevadas de rejeito de mármore e granito a massas argilosas, sem prejudicar a qualidade e propriedades do produto final. Os corpos sinterizados apresentaram, em todas as temperaturas investigadas, 950-1150°C, propriedades melhores do que as especificadas pelas normas para a cerâmica vermelha, mostrando ser possível a incorporação de rejeito de mármore e granito mesmo em baixas temperaturas.

Silva (2006) Obteve resultados satisfatórios ao utilizar resíduo metalúrgico, pó de aciaria, na massa cerâmica. Essa adição proporcionou melhor desempenho nas propriedades físicas e mecânicas, além de classificar o produto como não inerte, tornando – o viáveis para produção de telhas e tijolos maciços na construção civil.

Collatto (2008) adicionou teores de 5, 10, 20 e 40% de resíduos de celulose na massa cerâmica e obteve uma redução na resistência mecânica a medida que aumentava a quantidade de resíduos.

Teixeira (2002), ao utilizar um resíduo oleoso petrolífero na massa cerâmica, verificou um incremento na resistência mecânica devido a presença de hidrocarbonetos o que facilitou no processo de reações de sinterização.

A cinza de bagaço de cana de açúcar, utilizada por Borlini *et al* (2006), indicou um aumento na absorção de água e redução da resistência mecânica com a adição de cinza.

Martins *et al.* (2005) pesquisaram a incorporação de lodo de ETA da indústria de papel, lama não neutralizada de uma ETA da indústria de papel e resíduo de uma indústria de beneficiamento de minérios, onde foi possível obter propriedades físicas de interesses, um teor de até 2,5% não prejudicou o desempenho do material produzido.

Lopes (2005) utilizou resíduo de pó de fumo e os resultados do estudo demonstraram que é viável a incorporação de 10 e 15% de pó de fumo na produção de tijolos maciços, blocos e telhas.

Basegio *et al. (2007)* pesquisaram a utilização de lodo de galvanoplastia. Após a caracterizarão do resíduo foram confeccionados corpos-de-prova com composições cerâmicas de 2, 5 e10%, sendo queimados a 900 e 1100°C. Além disso, verificaram que conforme os resultados obtidos, o uso de resíduos como matéria-prima alternativa na fabricação de materiais cerâmicos é viável.

Viera e Monteiro (2006) estudaram a adição de resíduos oleosos provenientes do setor petrolífero na massa cerâmica da cidade de Campo dos Goyatacazes. Corpos cerâmicos foram produzidos por prensagem uniaxial com teores de 0, 1, 3, 5 e 10% para a determinação das características físicas e mecânicas, tais como absorção de água, retração linear, resistência mecânica

e porosidade aparente, sendo queimada a temperatura de 900°C. Os ensaios avaliaram a potencialidade do uso do resíduo e mostraram que sua adição contribui para a redução da porosidade aparente, além de verificar uma melhoria na qualidade do material cerâmico.

Zuchinni *et al.* (1993) estudaram o melhoramento das propriedades das cerâmicas vermelhas, utilizando uma argila proveniente de clarificação de óleos lubrificantes e hidráulicos, contendo cerca de 30% de óleo em massa. Verificaram que o resíduo poderia ser incorporado em ate 20% com os valores das propriedades mecânicas e físicas dentro da faixa para produtos cerâmicos.

Silva e Belo (1996) estudaram a fabricação de tijolos cerâmicos com incorporação de 10, 15 e 20% de rejeitos sólidos proveniente de uma indústria petroquímica e concluíram que teores de até 10% de resíduo em peso podem ser empregados na produção de tijolos e blocos cerâmicos.

Santos *et al.* (2002) trabalharam com incorporação de 0, 5, 10, 15 e 20% de borra oleosa (resíduo petrolífero) encapsulada a argila e relatam que as características das massas são alteradas devido ao elevado teor de quartzo, este diminui a plasticidade das massas. Os resultados mostram ainda que a borra apresenta potencial para ser utilizada na fabricação de materiais cerâmicos estruturais.

Em todos os estudos citados na literatura mencionada, constatou-se o sucesso em relação às propriedades dos corpos cerâmicos produzidos ao incorporar resíduos, demonstrando assim, a viabilidade de sua utilização como matéria-prima para o processamento cerâmico.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta a metodologia adotada para o desenvolvimento deste trabalho.

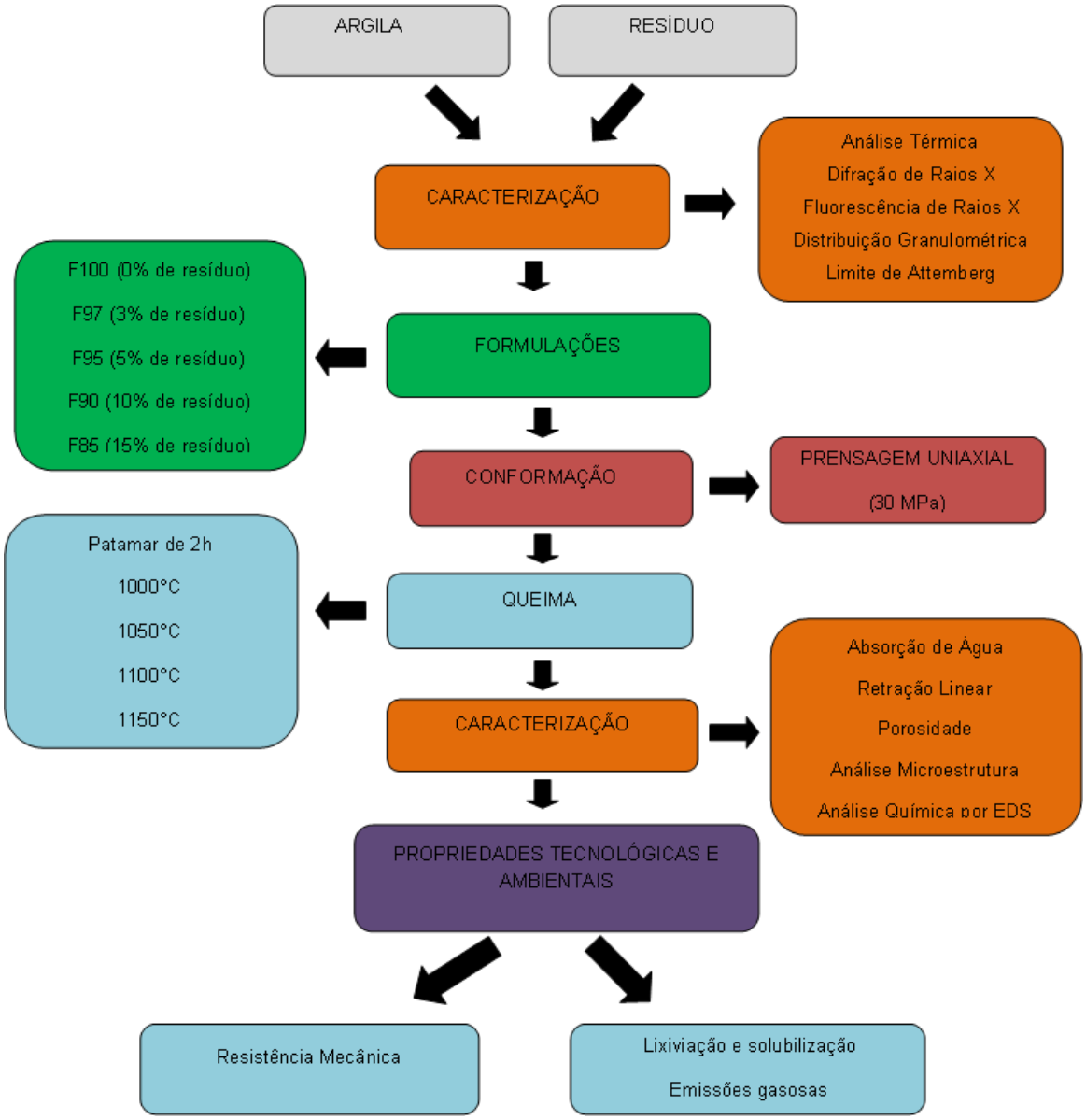

Figura 5.1 - Fluxograma do procedimento experimental realizado.

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas estudadas neste trabalho foram uma argila vermelha obtida no município de Arroio dos Ratos e um resíduo de torta de filtro proveniente de uma indústria Petroquímica localizada no município de Alvorada-RS. A Figura 5.2 (a) e (b) apresentam o material utilizado.

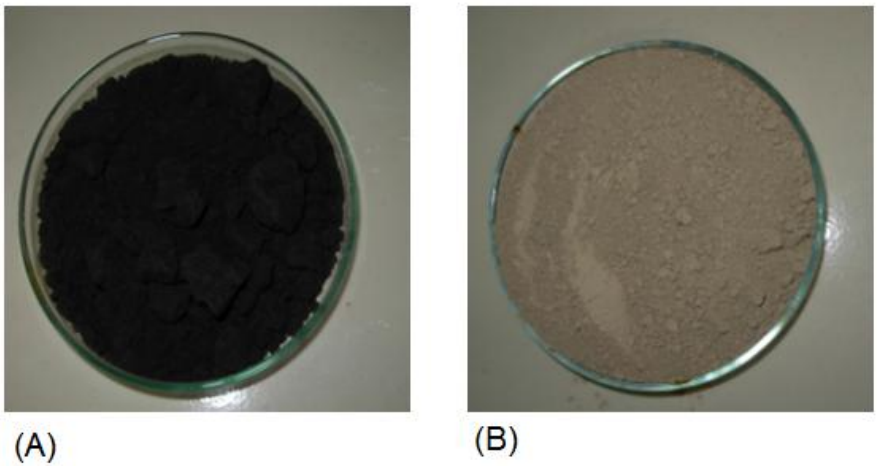

Figura 5.2 - Matérias - primas utilizadas: (A) resíduo de torta de filtro e (B) argila vermelha.

5.1.1 Composição Química

A caracterização química das amostras foram realizadas no Laboratório Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces PUC-RS, pelo método de fluorescência de raios X, modelo em que se utilizou padrões correspondentes para as amostras analisadas.

5.1.2 Composição Mineralógica

A composição mineralógica das argilas foi realizado através da difração de raios X no Laboratório de Materiais cerâmicos LACER – UFRGS. O ensaio consiste em identificar as estruturas cristalinas presentes, bem como o grau de cristalinidade das fases. O ensaio demonstrou os principais constituintes mineralógicos. As medidas foram feitas utilizando o método do pó em equipamento Philips, modelo X'Pert MPD. A varredura ocorreu com radiação Cu-K_α, com passo de 0,02° e 3s em cada passo e ângulo (2θ) de varredura variando de 10° a 80°.

5.1.3 Propriedades Físicas

Foram realizados ensaios de análise granulométrica do resíduo e da argila e ensaios de limite de plasticidade através do limite de Attemberg, este foi utilizado apenas para a argila vermelha.

A análise granulométrica das matérias-primas utilizadas foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos Lacer – UFRGS. A análise da granulometria foi realizada após a moagem durante a preparação das formulações, utilizando método de difração a laser equipamento, Particle Size Distribution Cilas 1180 l.

O limite de plasticidade mede a quantidade de água necessária para que a argila adquira plasticidade e o limite de liquidez é o teor de umidade limite entre o estado líquido e o estado plástico do material. Neste trabalho o método de Attemberg foi o escolhido para determinar o limite de plasticidade e liquidez da argila vermelha baseado na norma ABNT/NBR7180 e ABNT/NBR 6459. Com os resultados obtidos de liquidez e plasticidade pode-se determinar o índice de plasticidade. De acordo com Lima (2009), o índice serve como parâmetro para a classificação da argila, podendo classificá-la de acordo com seu comportamento plástico ou ausência dele. São, portanto, não plásticas (IP= 0), pouco plásticas (1 < IP < 7), média plasticidade (7 < IP < 15) e fortemente plásticas (IP > 15).

Para a realização do limite de plasticidade, coloca-se uma alíquota de amostra em um recipiente e adiciona-se água destilada em quantidade suficiente para se obter uma massa plástica e homogênea. Manualmente é confeccionada uma bola que deve ser rolada sobre uma placa de vidro de forma a obter uma forma cilíndrica com diâmetro de 3 mm sem fragmentar.Deve-se então ,transferir as amostras obtidas para um recipiente e determinar o limite de plasticidade. Já o limite de liquidez foi obtido pelo método de Arthur Casagrande (ABNT/NBR 6459). E o índice de plasticidade pela diferença entre os limites de liquidez e plasticidade.

Os ensaios para analise térmica diferenciais foram realizados no Laboratório de materiais cerâmicos (LACER) utilizando-se os analisadores térmicos TGA/SDTA 851Mettler/Toledo. Os ensaios foram realizados sob uma

temperatura de queima de 1000ºC com taxa de aquecimento de 10ºC/min. Estes ensaios foram realizados em atmosfera de ar sintético com fluxo de ar 60ml/min.

5.2 METODOLOGIA

As matérias-primas utilizadas foram secas ao ar livre por 24 horas e em seguida na estufa por mais 24 horas sob temperatura de 110ºC. Após a secagem as argilas foram desagregadas em moinho periquito na proporção de 16:1 (bola /argila) durante 10 minutos de forma a cominuir o material. Logo, foram homogeneizadas e passadas em peneiras com abertura de 80 *mesh* (180 μm). Em seguida, iniciou-se a preparação das formulações na sequência compactação, secagem, queima e caracterização dos corpos cerâmicos obtidos.

5.2.1 Formulação

A mistura da massa cerâmica foi realizada em moinho periquito para obter uma melhor homogeneização na proporção de 16:1 (bola /argila). Após a homogeneização, a massa foi umidificada com 4% de água em peso e submetida à peneira com aberturas de 20 mesh. A Tabela 5.1 apresenta as formulações analisadas com seus respectivos percentuais de resíduo.

Tabela 5.1 – Formulações utilizadas nos ensaios.

Formulação	Resíduo (%)	Massa Argilosa (%)
F100	0	100
F97	3	97
F95	5	95
F90	10	90
F85	15	85

A Formulação F100 é a amostra padrão utilizada, ou seja, sem adição de resíduo. O número indicado ao lado do F identifica o teor de argila vermelha na massa cerâmica em peso.

5.2.2 Conformação

Os corpos-de-prova foram conformados em uma prensa hidráulica uniaxial com pressão de 30 MPa , em molde metálico com as dimensões de 60x20mm^2. A altura dos corpos-de-prova variou de 5 a 7 mm.

5.2.3 Secagem

A secagem dos corpos-de-prova foi realizada de duas formas: secagem ao ar livre e em estufa. A secagem ao ar livre foi realizada nos corpos cerâmicos expondo-os ao ar sem controle da umidade do ambiente durante 24 horas de forma que fosse eliminado por evaporação o excesso de umidade presente. A secagem em estufa foi realizada por 24 horas sob temperatura de 110°C de forma a eliminar a umidade restante da conformação.

5.2.4 Queima

Os corpos cerâmicos produzidos foram queimados em forno elétrico da marca Sanchis, nas seguintes temperaturas: 1000ºC, 1050ºC, 1100ºC e 1150ºC devido em temperaturas inferiores não ocorrer uma sinterização eficiente. O patamar de queima foi de duas horas e taxa de aquecimento de 150ºC/h. Para cada formulação estudada foram feitos 10 corpos-de-prova.

5.2.5 Caracterização dos corpos cerâmicos após queima

Os corpos cerâmicos produzidos com e sem resíduo tiveram suas propriedades tecnológicas como: retração linear, absorção de água, porosidade, resistência à flexão a quatro pontos analisadas. Além disso, foram realizados ensaios para avaliar o aspecto ambiental do material produzido, por meio de ensaios de lixiviação, solubilização e emissões gasosas. Procedeu-se ainda, a análise da microestrutura de alguns corpos cerâmicos visando correlacionar os resultados.

O procedimento para obtenção da absorção de água e da porosidade aparente foi baseado na determinação da massa da amostra seca, úmida e

imerso. Para que fosse realizada a pesagem dos corpos cerâmicos imersos e úmidos foi necessário que estes fossem imersos em água por 24 horas. Já para a massa imersa, utilizou-se o princípio de Arquimedes, de deslocamento de um fluído por um corpo imerso.

Através deste princípio pode-se determinar a porosidade aparente dos corpos cerâmicos, expressa pela Equação 5.1.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100$$

Equação (5.1)

Os valores de absorção de água estão relacionados diretamente com a porosidade aberta do material, desta forma a absorção é obtida pela Equação 5.2.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100$$

Equação (5.2)

Onde:

AA = Absorção de água (%)

P_{ap} =Porosidade aparente (%)

P_u = peso úmido (g)

P_i = peso imerso (g)

P_s= peso seco (g)

A retração linear foi determinada através da medição do comprimento do corpo-de-prova antes e após a queima nas temperaturas analisadas de acordo com a norma ASTM 210/95. A retração foi obtida através da Equação 5.3.

$$RL = \frac{Ls - Lq}{L_s} * 100$$

Equação (5.3)

Onde:

RL= Retração linear de queima (%)

L_s = Comprimento após secagem (mm)

L_q = Comprimento após queima (mm)

A determinação da resistência mecânica dos corpos-de-prova foi determinada através da resistência à flexão a quatro pontos pela ASTM C – 133/97, este ensaio foi utilizado para todas as formulações estudadas após a queima nas diferentes temperaturas. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo Autograph AG-X 50KN, com uma célula de carga de 50kN.

A Figura 5.3 apresenta a disposição dos corpos-de-prova para ser efetuado o ensaio de resistência à flexão a quatro pontos, assim como o diagrama de distribuição de solicitações (momento fletor).

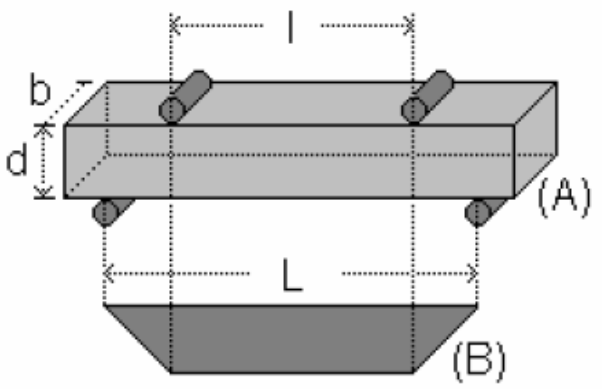

Figura 5.3 - Representação esquemática da disposição dos corpos cerâmicos para o ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).

A resistência mecânica foi calculada usando a Equação 5.4.

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P^* (L-l)}{(b^*d^2)}$$

Equação (5.4)

Onde:

σ= tensão máxima de ruptura (MPa);

P= carga máxima aplicada (N);

b= base do corpo-de-prova (mm);

d= altura do corpo-de-prova (mm);

l= distância entre os apoios superiores (mm);

L=distância entre os apoios inferiores (mm).

A superfície dos corpos cerâmicos após a queima foram analisados em microscópio eletrônico de varredura, JSM 5800 no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras F100, F95 e F85 tiveram suas microestruturas analisadas nas temperaturas 1000ºC e na temperatura de 1150ºC, nesta última temperatura também foram realizados ataque com ácido fluorídrico a 10% para a formulação a F100 e F85 de forma a verificar a presença de fase vítrea na superfície dos corpos cerâmicos sinterizados.

Os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados conforme as normas NBR 10.005 (ABNT, 2004), e NBR 10.006 e classificados de acordo com os parâmetros da NBR 10.004 (ABNT, 2004). De forma, a avaliar a segurança da utilização do material produzido com a incorporação do resíduo torta de filtro quantificando assim os riscos ao meio ambiente. A Figura 5.4

apresenta os corpos-de-prova produzidos para os ensaios de lixiviação e solubilização, segundo as normas em tamanho inferior a 9,5 mm.

Figura 5.4 - Amostra para ensaios de lixiviação e solubilização dos corpos cerâmicos produzidos.

A realização do ensaio de lixiviação consiste em determinar a capacidade de transferências de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, para o meio líquido extrator, classificando o material analisado como: perigoso (classe I) ou não perigoso (classe II). Os ensaios foram obtidos seguindo as prescrições conforme a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004), descriminadas a seguir.

- Utilizar cerca de 100 g da amostra com dimensões menores que 9,5 mm, condição para realizar a extração;
- Escolher a solução de extração;
- Transferir as amostras junto com a solução de extração, esta deve ser cerca de 20 vezes maior que a massa utilizada e em seguida fechar o frasco;

- A solução deve permanecer sob agitação durante 18 horas. E após esse período, a solução deverá ser filtrada utilizando o aparelho de filtração. O extrato obtido foi denominado de extrato lixiviado.
- Este lixiviado foi submetido à análise química por absorção atômica para verificar que elementos se encontravam presentes, de acordo com os elementos analisados para o resíduo conforme o anexo F NBR 10.004 (ABNT, 2004).

O ensaio de solubilização permite diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10.004 como classe II A – não inertes e classe II B - inertes. Os extratos solubilizados foram obtidos da seguinte forma:

- As amostras assim como no extrato lixiviado foram fraturadas de forma a obter partículas com dimensões menores que 9,5 mm;
- Foi utilizada uma amostra representativa cerca de 250g das formulações. Estes foram colocados em frasco com capacidade > 1000ml;
- Foi adicionado junto às amostras cerca de 1000ml de água destilada no frasco e foi submetido a agitação durante 5 minutos, em seguida o frasco foi tampado e permaneceu em repouso durante 7 dias.
- Após esse período, a amostra foi filtrada utilizando aparelho de filtração guarnecido com membrana de 0,45 µm de porosidade.
- O extrato obtido foi denominado de extrato solubilizado e a seguir analisada a concentração dos elementos presentes através de absorção atômica sendo comparado com os limites estabelecidos pela NBR 10.004 (anexo G) para os elementos cromo e sulfato, já que estes foram os únicos elementos que se mostraram presentes na solubilização a 15% na temperatura de 1000ºC.

O ensaio de emissões gasosas foi realizado com o objetivo de verificar os elementos que seriam eliminados durante a queima dos corpos cerâmicos, responsáveis pela contaminação atmosférica. O ensaio foi realizado com uma massa de 40 gramas. Os corpos cerâmicos foram inseridos no reator de quartzo dentro de um forno do tipo mufla, fechado por uma parede de tijolos

isolantes. A Figura 5.5 apresenta um diagrama esquemático do aparato utilizado, segundo (BASEGIO, 2004).

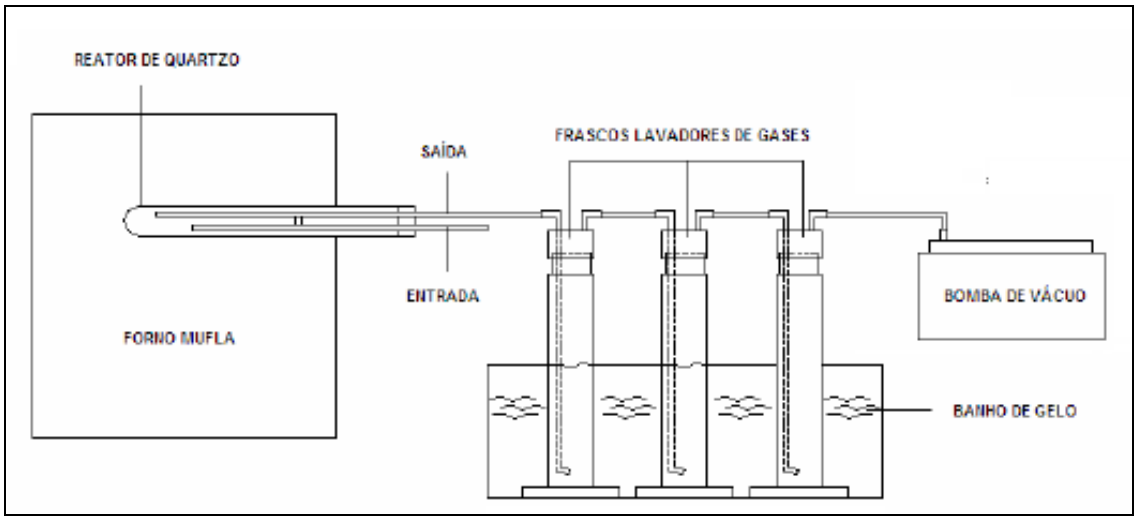

Figura 5.5 - Equipamento utilizado para emissões atmosféricas geradas durante a queima de formulações cerâmicas (BASEGIO, 2004).

O reator utilizado possui dois orifícios, nos quais são encaixados dois tubos de quartzo. Estes tubos eram responsáveis pela entrada e saída de ar. Acoplado ao tubo de saída, responsável pela coleta do ar da atmosfera de queima, encontra-se uma mangueira de silicone que tem como função levar o ar para os frascos lavadores de gases que estão imersos em água de forma a baixar a temperatura, proporcionando assim uma maior solubilidade dos gases. O último frasco utilizado tem a função de reter qualquer condensado e impedir a passagem de umidade para a bomba de vácuo a qual está ligado. O ar foi coletado durante todo o processo de queima com taxa de aquecimento de 2,5^{o}C/min e tempo de patamar de 2 horas na temperatura de 1000ºC,visto que em temperaturas inferiores não ocorreu sinterização eficiente nos corpos- de - prova. O resfriamento do forno ocorreu naturalmente até a temperatura ambiente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos referentes a caracterização das matérias primas , suas propriedades físicas, além da viabilidade ambiental dos corpos cerâmicos produzidos. De acordo com a ordem apresentada:

6.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

6.1.1 Composição Química

A composição química da argila e do resíduo é apresentada na Tabela 6.1. A argila apresenta como seus principais constituintes a sílica, alumina e ferro, com percentuais de 61,8%, 20,5 % e 4,02 % respectivamente.

Tabela 6.1 – Composição química obtida por fluorescência de raios X da argila e do resíduo.

Composto (%)	Argila (%)	Resíduo (%)
SiO_2	61,8	21,0
Al_2O_3	20,5	9,9
Fe_2O_3	4,2	4,0
K_2O	3,9	1,5
TiO_2	0,97	0,45
MgO	0,79	2,2
CaO	0,48	16,2
Na_2O	0,38	0,07
SO_3	0,24	6,3
P_2O_4	0,09	---
ZrO_2	0,07	---
MnO	0,07	0,08
Cr_2O_3	0,01	0,012
ZnO	0,014	0,012
SrO	0,011	0,038
CuO	---	0,004
NiO	-	0,005
Co_2O_3	-	0,014
P_2O_5	-	0,18
Perda ao Fogo	6,5	38,0

Souza (1989) apresenta a composição de cerca de 24 tipos de argilas brasileiras empregadas na produção de cerâmica vermelha. Os seus principais constituintes são a sílica, presente entre 43,2 a 77,6%; a alumina entre 9,9 a 23,3%; e o ferro entre 1,36 a 9,6%, além destes a matéria orgânica com valores entre 6,1 e 15,7%. De acordo com a literatura, Figueiredo (2008), a argila vermelha estudada apresenta valores dentro dos estipulados característicos de uma argila caulinítica.

O resíduo estudado apresenta em sua composição química a sílica com 21%, o óxido de cálcio com 16,23% e o trióxido de enxofre (SO_3) com 6,3%. Além disso, nota-se elevada perda ao fogo do resíduo (38%), devido à presença de hidrocarbonetos provenientes da etapa de filtração no processo de rerrefino.

6.1.2 Composição Mineralógica

As análises por difração de raios X da argila e do resíduo são apresentadas nas Figuras 6.1 e 6.2.

A argila vermelha apresenta picos referentes aos planos cristalinos das fases mineralógicas do quarzto, da caulinita e dos silicatos de potássio (muscovita e microcline). Estes resultados confirmam a classificação da argila do tipo caulinítica quando analisado juntamente com os resultados anteriores de fluorescência de raios X.

Para o resíduo, notam-se as fases mineralógicas de quartzo, caulinita, silicato de alumínio potássio e verifica-se ainda a presença de hidróxido de cálcio. A presença deste sugere o uso de Cal (óxido de cálcio) no processo de rerrefino como agente clarificante, conforme relatado por Guimarães (2006).

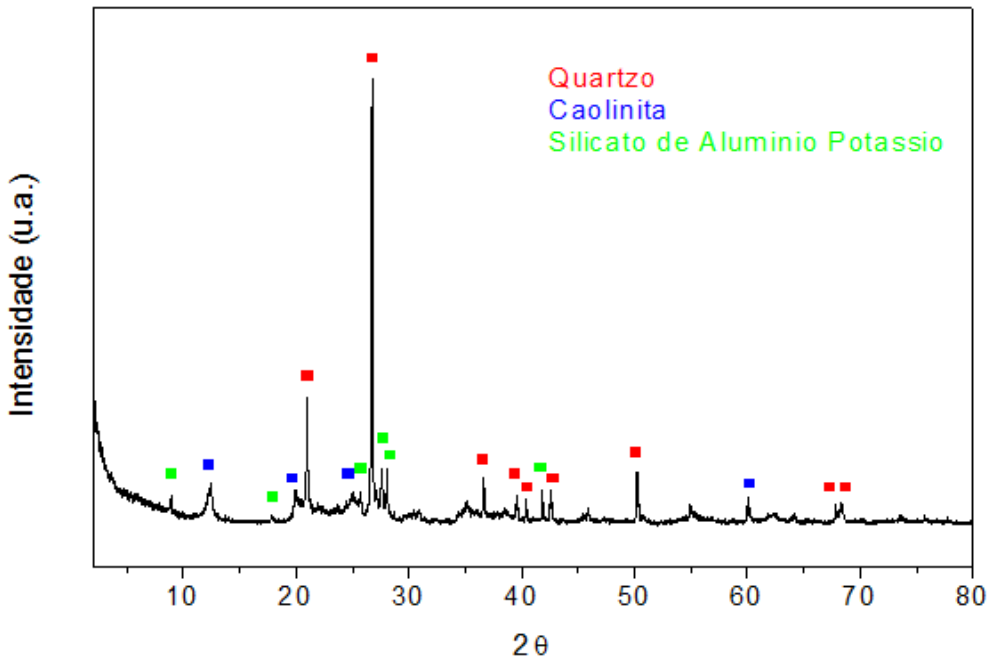

Figura 6. 1 - Difratograma de raios X da argila vermelha.

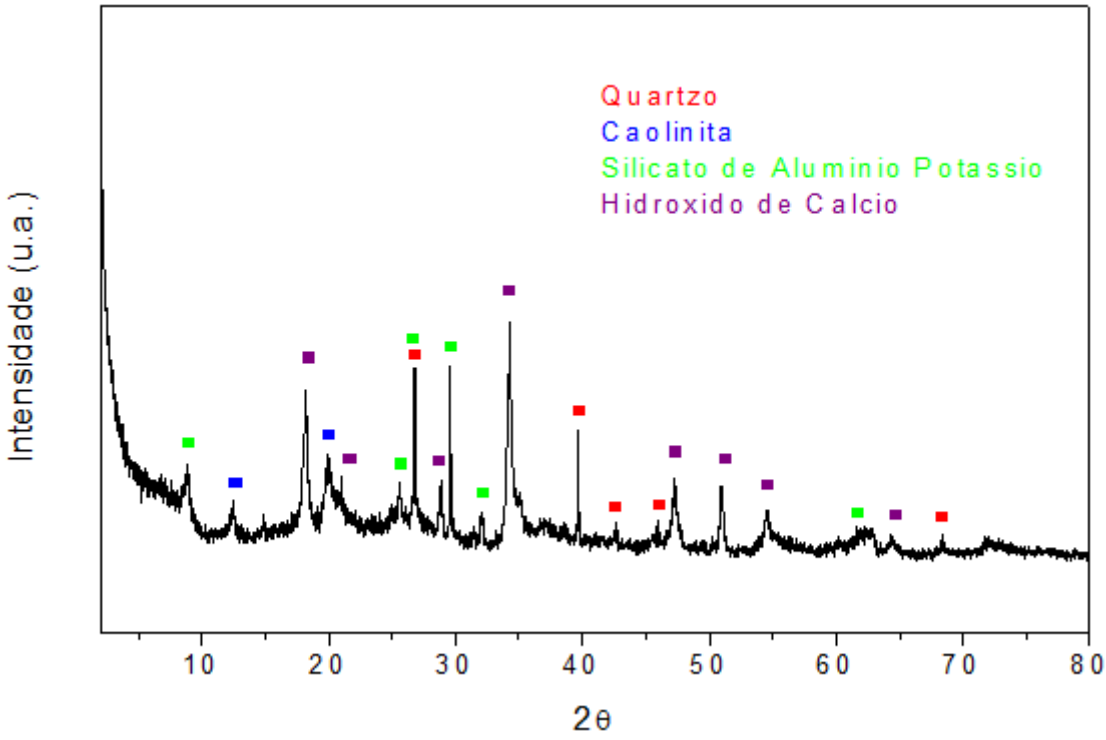

Figura 6. 2 - Difratograma de raios X do resíduo

6.1.3 Propriedades Físicas

A Tabela 6.2 apresenta dados granulométricos das matérias-primas estudadas, onde D_{10}, D_{50}, D_{90} são percentagens (10, 50 e 90%) nas quais as partículas encontram-se abaixo do especificado.

Tabela 6.2 – Análise granulométrica das matérias-primas estudadas.

Matérias-primas	**D_{10} (µm)**	**D_{50} (µm)**	**D_{90} (µm)**	**$D_{médio}$ (µm)**
Argila	1,78	13,03	75,39	26,79
Resíduo	2,22	20,36	98,98	36,87

A argila vermelha apresentou como limite de plasticidade 24% e limite de liquidez 28%. Apresentando, portanto um índice de plasticidade de 4% classificado- a como fracamente plástica.

A análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (TDA) da argila e do resíduo são apresentadas nas Figuras 6.3 e 6.4. O TGA da argila apresenta duas perdas de massa, com estas estão associadas dois picos endotérmicos observados no ATD nas temperaturas de 80ºC e 497ºC.

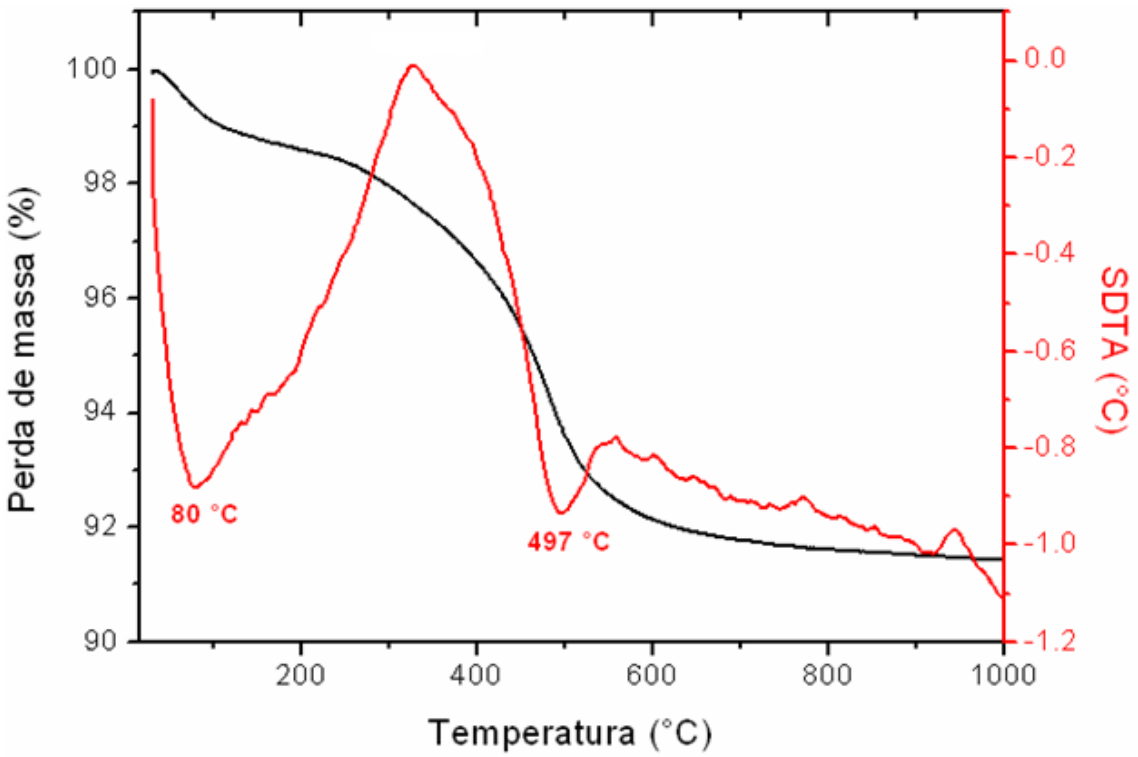

Figura 6.3 - Análise termogravimétrica (TGA) e (DTA) da argila vermelha.

A primeira perda de massa está associada à eliminação de água livre. A segunda perda corresponde a decomposição de matéria orgânica presente na argila e a desidroxilação da caulinita, totalizando uma perda de massa de aproximadamente 7%, Confirmando os resultados já obtidos pela análise química (Perda ao Fogo de 6,5%). A análise termogravimétrica (TGA) do resíduo na Figura 6.4 apresenta três regiões de perdas de massa, no qual correspondem aos picos observados nas temperaturas de 333ºC, 410ºC e 750ºC mostrados pelo DTA. No primeiro pico a 333ºC, ocorre à decomposição dos hidrocarbonetos derivados de petróleo, apresentando uma elevada intensidade do pico exotérmico com perda de massa de 20%.

O pico em 410ºC provavelmente indica um mesmo mecanismo de queima observado na argila vermelha, com pouca diferença de temperatura do pico observado. Além disso, houve uma perda de massa de 7,5% correspondente a este pico. Uma terceira região indica uma redução de massa de 8% relacionada ao pico em 750ºC do DTA. O resíduo apresenta uma redução de massa total de 35%, valor próximo ao indicado pela perda ao fogo da análise química (38%).

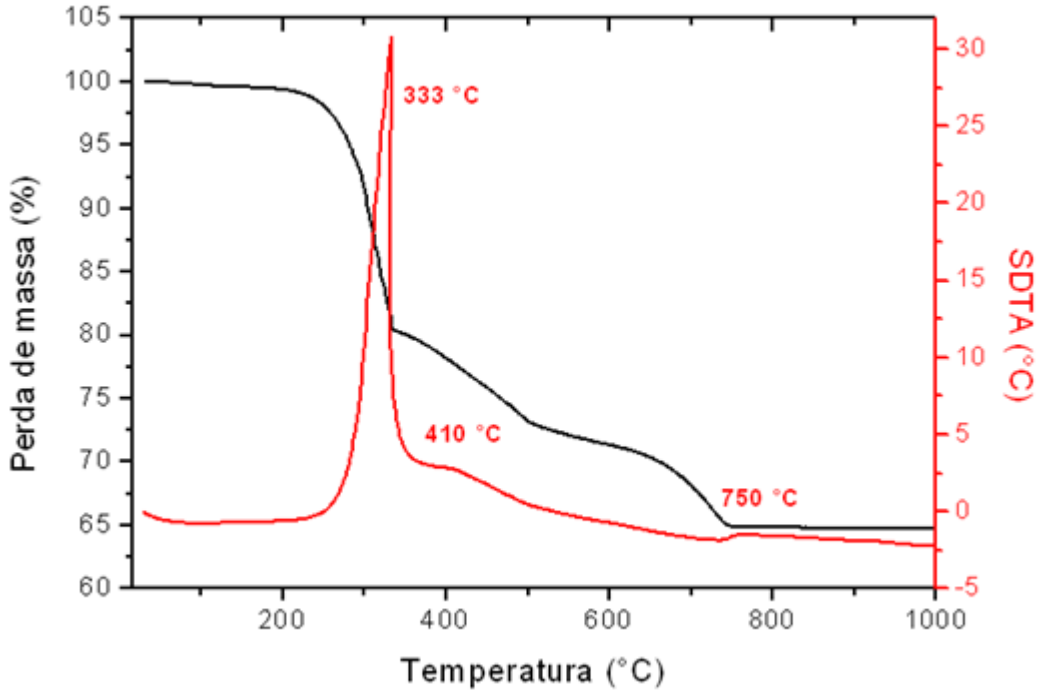

Figura 6.4 - Análise termogravimétrica (TGA) e (DTA) do resíduo torta de filtro.

Visando-se identificar os fenômenos e a formação de possíveis fases que podem ocorrer durante a queima do resíduo e da argila, bem como para explicar os picos identificados na STDA, procedeu-se a análise de difração de raios X para a argila vermelha e para o resíduo nas faixas de temperaturas indicadas pela análise térmica. A Tabela 6.3 apresenta os resultados desta análise. É observado que na temperatura de calcinação a 500°C para a argila vermelha, verificam-se as mesmas fases quando relacionada à mesma sem calcinação, isso reforça a análise térmica, confirmando que ocorre somente uma decomposição de matéria orgânica e liberação de água ligada quimicamente.

Já para o resíduo verifica-se a ocorrência de reações de formação e decomposição de alguns compostos nas diferentes temperaturas calcinadas. Em 330ºC, ocorre a presença de carbonato de cálcio, este provavelmente formado pela reação do óxido de cálcio com o gás carbônico (CO_2) liberado pela vigorosa queima dos hidrocarbonetos e da matéria orgânica em decomposição, como demonstrado pelo intenso pico exotérmico em 333ºC no

SDTA. Porém, verifica-se a fase de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) nesta mesma temperatura.

De acordo com Figueiredo (2008), ocorre uma decomposição do hidróxido de cálcio entre as temperaturas de 400ºC – 500ºC, formando óxido de cálcio (CaO) e liberando água. Tendo em vista que a cinética de reações químicas no resíduo é alterada pela oferta abundante de CO_2, isso explicaria a não observação de CaO no resíduo a temperatura de 500ºC (Tabela 6.3).

Com o aumento da temperatura a 1000ºC não houve a presença do carbonato de cálcio. Isto pode ser explicado ao analisar a formação de um pico em 750ºC na TGA, com perda de massa de 5%, que provavelmente se deve a descarbonatação do carbonato de cálcio, liberando assim o CO_2. De acordo com Figueiredo (2008), o carbonato perde CO_2 num intervalo de temperatura entre aproximadamente 600 e 800°C, o que comprova sua eliminação quando observamos à difração de raios X do resíduo a temperatura de 1000°C.

Nesta temperatura pode-se ainda observar a presença de sulfato de cálcio ($CaSO_4$). A sua formação pode estar relacionada à adição de ácido sulfúrico no processo industrial de rerrefino (Guimarães, 2006), ficando, portanto presente no óleo reagindo com o óxido de cálcio (CaO) obtido na decomposição do carbonato, gerando assim o sulfato de cálcio. A hematita também está presente nesta temperatura, devido ao FeO_3 presente no resíduo agir como um fundente em altas temperaturas. Como pode ser observado na difração de raios X (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 – Identificação das fases das matérias-primas por difração de raios X após calcinação nas temperaturas indicadas pela análise térmica.

Matérias – primas	Temperatura (ºC)	Fases
Argila vermelha	500	quartzo , caulinita e silicatos de alumínio potássio (muscovita e microline)
Resíduo	330	quartzo, carbonato de cálcio , hidróxido de cálcio, caulinita e silicato de alumínio potássio (muscovita e microline)
	500	quartzo , carbonato de cálcio, caulinita e silicatos de alumínio potássio (muscovita e sanidine)
	1000	quartzo , gehlenite “silicato de cálcio”, hematita e sulfato de cálcio

6.2 ENSAIOS PÓS-QUEIMA

6.2.1 Curva de Gresificação

A Figura 6.5 apresenta a curva de gresificação relacionando a absorção de água (AA) e a retração linear (RL) com a temperatura de queima dos corpos cerâmicos formulados a partir do resíduo em função da temperatura de queima.

Os resultados obtidos indicam que ocorre uma diminuição da absorção de água junto com um aumento na retração linear com o aumento da temperatura de queima. Isto se deve aos mecanismos de sinterização já observados anteriormente.

Porém, para a temperatura de 1150ºC observa-se que a formulação F85 não acompanhou a tendência na retração linear conforme apresentaram as outras formulações analisadas. Monteiro e Viera (2005) observaram uma tendência similar a F85 quanto ao comportamento da retração linear quando adicionado teores superiores a 30% de resíduo oleoso. A justificativa para tal comportamento foi sugerida devido a presença de maiores teores de quartzo juntamente com a presença de sulfato de bário, impedindo uma maior retração linear. Neste trabalho, percebe-se uma semelhança no resíduo utilizado, porém ao invés do sulfato de bário tem-se a presença do sulfato de cálcio.

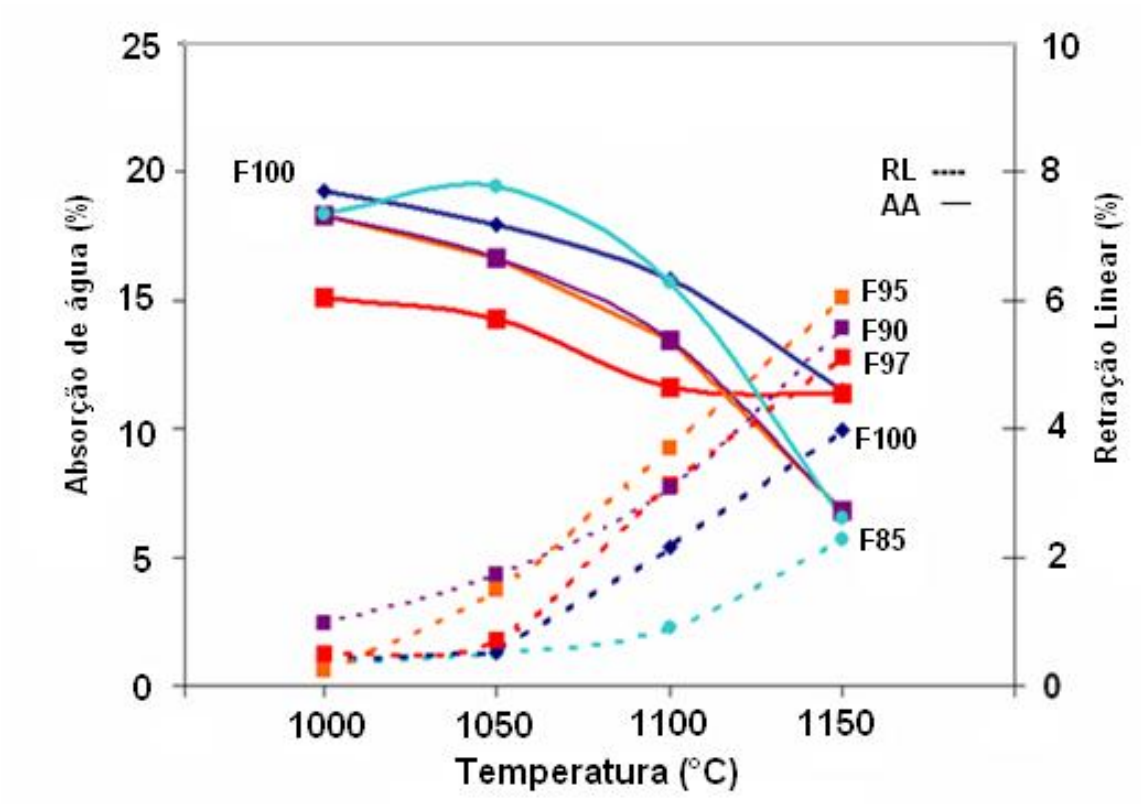

Figura 6.5 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos em diferentes temperaturas de queima.

Além disso, teores de resíduo elevado podem está formando pequenas bolsas oleosas (OKONGWU, 1988; TENA, 1991), o que prejudica o empacotamento do corpo quando queimado, diminuindo o contato entre as partículas e consequentemente impedindo uma melhor retração. Para o resíduo estudado, se observou perda ao fogo elevado (38%), confirmando assim uma maior queima de orgânicos quando adicionado maiores teores de resíduo.

6.2.2 Porosidade

A Figura 6.6 apresenta a variação da porosidade com a temperatura de queima dos corpos cerâmicos com diferentes teores de resíduo na formulação da massa cerâmica. Observa-se que a porosidade diminui à medida que a temperatura de queima aumenta, isso deve ocorrer pelo favorecimento dos mecanismos de sinterização via fase liquida.

Além disso, percebe-se que para a temperatura de 1150ºC ocorre uma diminuição significativa da porosidade aparente para os teores de 5, 10 e 15% de resíduo. Isto pode estar correlacionado com uma melhora na distribuição granulométrica ocasionada pela adição de uma fração mais grosseira proveniente do resíduo, conforme visto na Tabela 6.2.

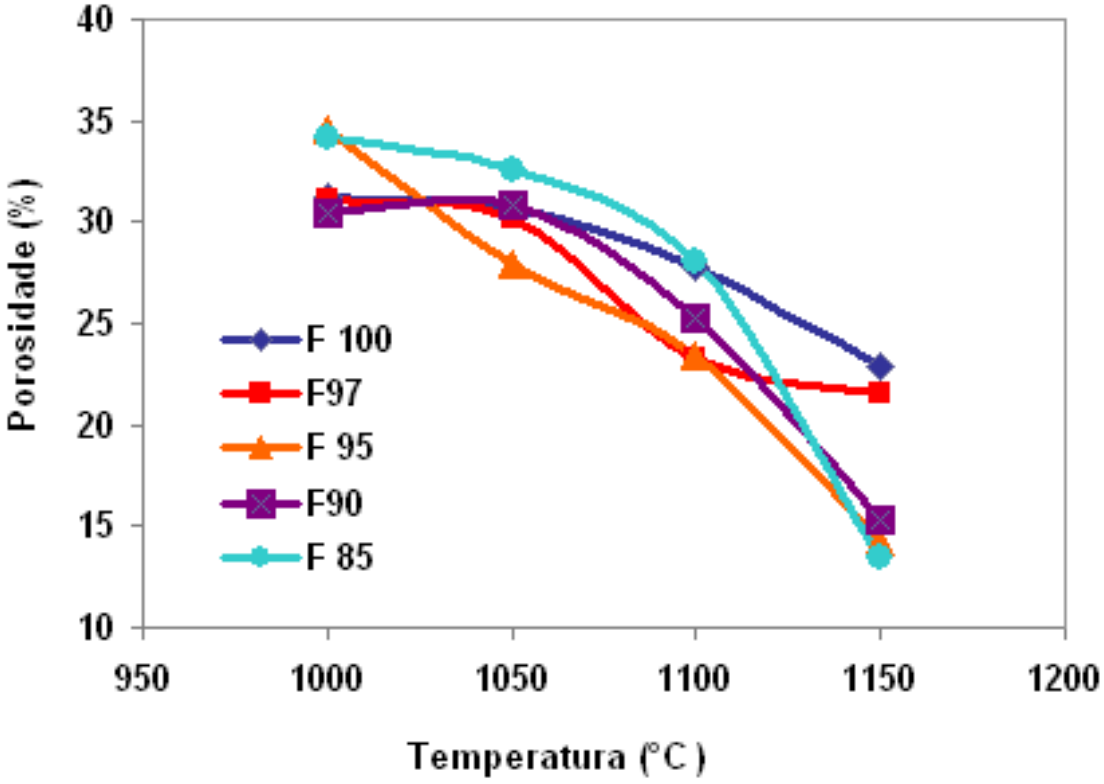

Figura 6.6 - Porosidade dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações: F100, F97, F95, F90 e F85.

6.2.3 Resistência Mecânica

A Figura 6.7 apresenta faixas dos valores máximos (Vmáx) e mínimos (Vmín) da resistência mecânica para cada tipo de produto conforme a aplicação de acordo com a NBR. Os resultados obtidos com adição de resíduo apresentaram resistência mecânica superior a formulação sem adição do mesmo, em todas as temperaturas analisadas, variando de 3 a 22 MPa.

O aumento da resistência está diretamente relacionado à temperatura de queima, pois o aumento da mesma proporciona ao material maior densificação.

Isto pode ser confirmado através dos resultados da porosidade aparente dos corpos cerâmicos, onde se observa que os corpos com menor porosidade apresentaram maior resistência mecânica, são exemplos as formulações F95, F90 e F85. Este fato pode ter sido ocasionado pela formação de uma fase vítrea decorrente do elevado teor de fundentes presentes no resíduo, como o Fe, o que contribuiria para uma melhor densificação por fechamento de poros.

Para a temperatura de 1150°C é verificado um aumento da resistência mecânica com o teor de 5% resíduo, com a adição de maiores teores de resíduo (10 e 15%) verifica-se um decréscimo da resistência. Os resultados são previstos na literatura (OKONGWU, 1988; TENA, 1991). Esse comportamento sugere que para pequenos teores de resíduo rico em hidrocarbonetos está se formado um filme oleoso entre as partículas, isso auxilia a compactação do corpo à verde, consequentemente melhora as propriedades finais após a queima. Porém, o excesso deste resíduo pode está promovendo a formação de pequenas bolsas dentro da microestrutura do corpo à verde e com a posterior queima ocorre formando defeitos que prejudicam a resistência mecânica (MONTEIRO, 1999).

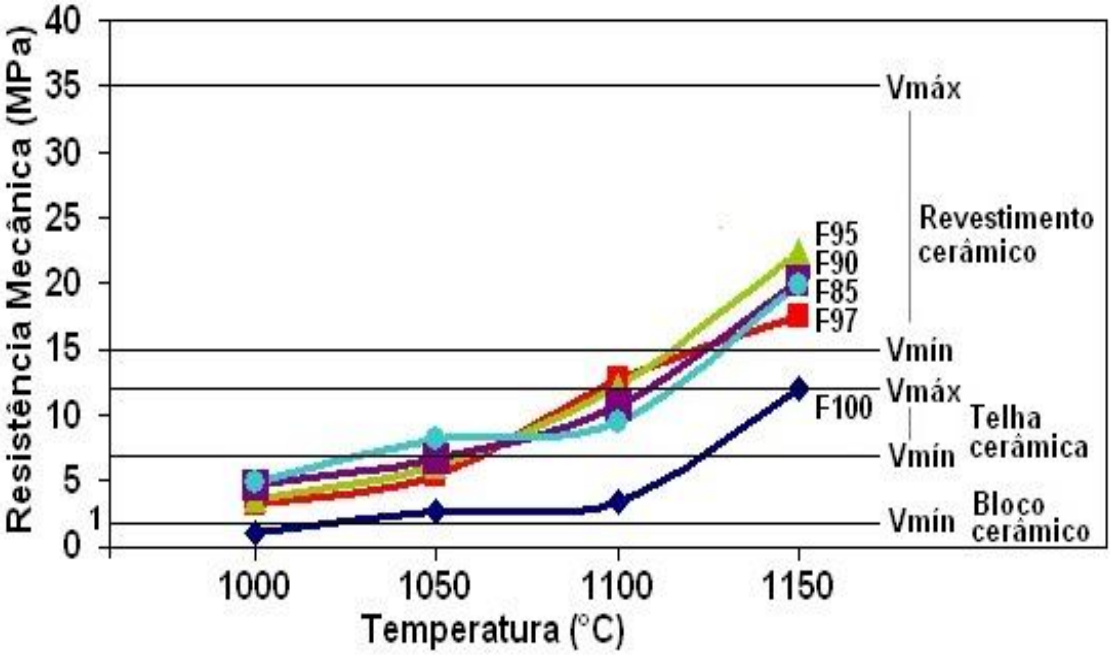

Figura 6.7 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima com diferentes teores de resíduo.

6.2.4 Análise de Microestrutura

A Figura 6.8 apresenta a microestrutura das formulações com teores de resíduo de 0%, 5 % e 15% nas temperaturas de 1000ºC e 1150ºC. Nessas imagens é possível observar que na temperatura de 1000ºC a presença de fase vítrea praticamente não ocorreu independente do teor de resíduo adicionado nos corpos cerâmicos. Já na temperatura de 1150°C foi observada a formação de fase vítrea em todas as composições citadas anteriormente.

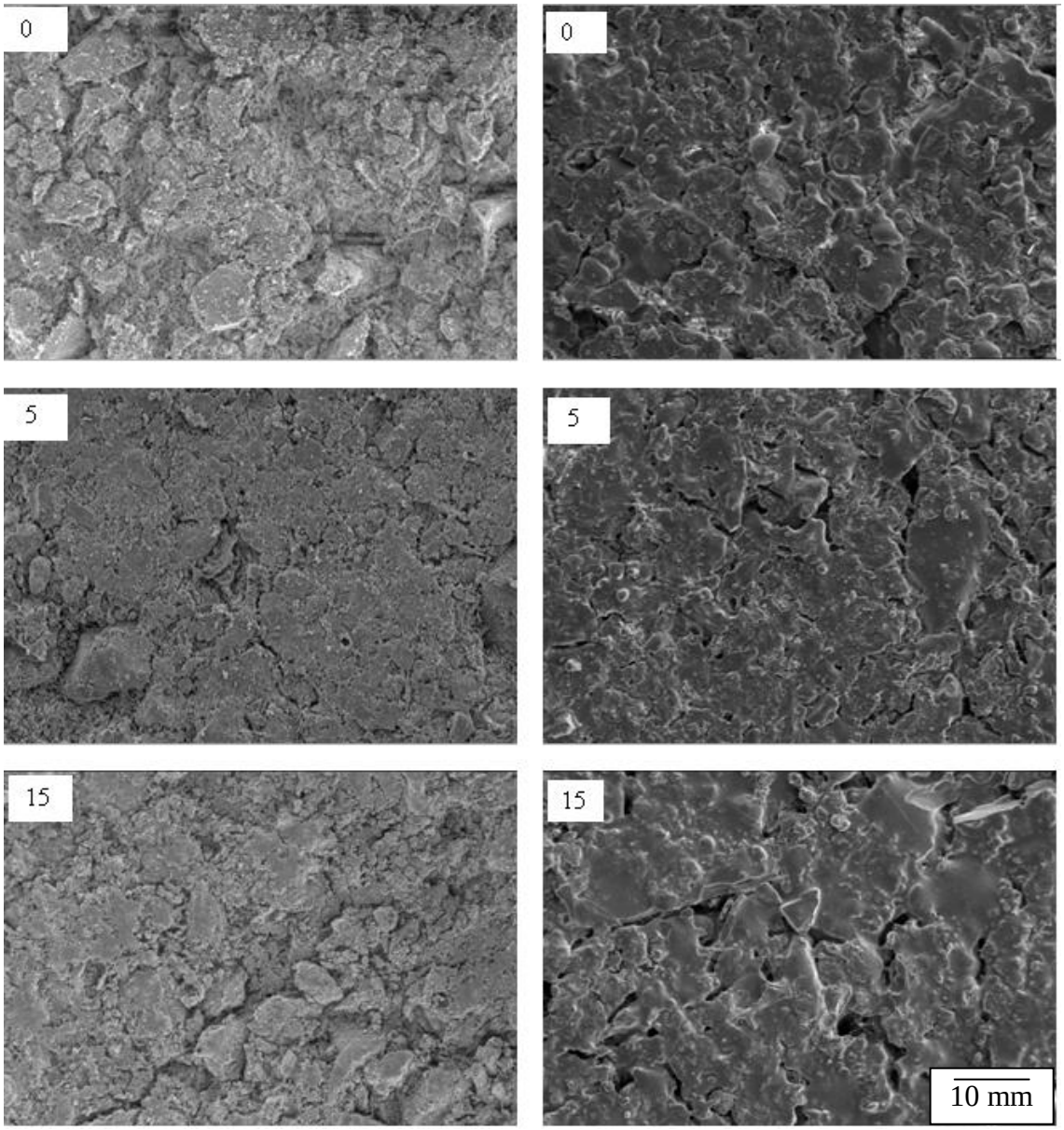

Figura 6.8 - Análise da microestrutura dos corpos cerâmicos com teores de 0%,5% e 15% de resíduo nas temperatura de 1000ºC e1150ºC.

A Figura 6.9 apresenta a microestrutura da formulação F85 a 1150°C evidenciando a formação de fases vítrea (A) e a remoção (B) desta sob ataque com ácido fluorídrico a 10%. Verificou-se a presença de trinca e de poros percorrendo a partícula de quartzo, esses podem agir como defeitos, ou seja, concentradores de tensões reduzindo a resistência mecânica dos corpos cerâmicos, corroborando com os resultados mencionados anteriormente (BRAGANÇA, 2002).

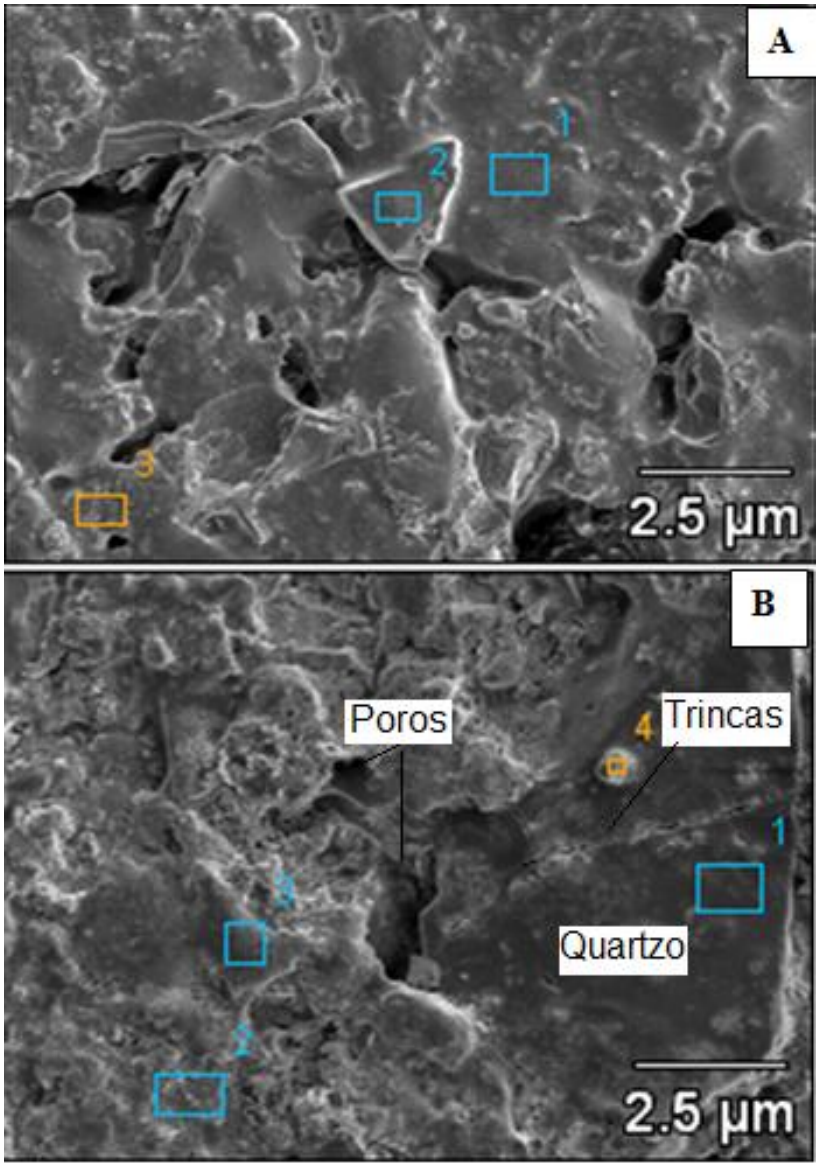

Figura 6.9 - Micrografia de MEV da superfície da amostra com análise química pontual de EDS da formulação F85: (A) amostra sem ataque e (B) amostra atacada com ácido fluorídrico a 10% (20s).

A Tabela 6.4 mostra os elementos identificados na análise química pontual do resíduo por EDS da formulação F85 (A) amostra sem ataque e (B) amostra atacada com ácido. Os pontos observados mostram uma composição química formada principalmente de Si, Al, Ca e K. A sílica está associada com o grão de quartzo, como identificado na Figura 6(B). Já a presença de cálcio é devido ao resíduo, que apresenta carbonato de cálcio em sua composição, este que durante a queima se decompõem em CaO formando outras fases cristalinas.

Tabela 6.4 – Composição química analisada por EDS para a formulação F85: (A) sem ataque e (B) com ataque químico com ácido fluorídrico a 10% (por 20s).

Elementos	O (%)	Na(%)	Mg(%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca(%)
Ponto 1 (A)	6,08	0,55	1,89	14,39	36,69	21,93	18,47
Ponto 2 (A)	3,36	0,00	0,15	15,58	39,19	25,45	16,27
Ponto 3 (A)	2,67	0,02	0,82	12,98	28,66	29,86	24,99
Ponto 1 (B)	4,54	0,00	0,00	3,49	66,65	25,33	0,00
Ponto 2 (B)	2,97	0,00	0,51	20,86	33,66	19,66	22,33
Ponto 3 (B)	3,25	0,07	0,17	14,46	32,68	24,36	25,01
Ponto 4 (B)	3,80	0,30	0,67	9,75	53,11	23,35	9,03

6.3 APLICAÇÃO TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

Em relação aos resultados de absorção de água dos corpos cerâmicos, observa-se que os mesmos ficaram dentro dos parâmetros fornecidos pelas normas técnicas brasileiras para essas propriedades tecnológicas. A Tabela 6.5 apresenta os valores permitidos de resistência mecânica e absorção de água para as aplicações de acordo com as normas da ABNT.

Em relação aos valores obtidos no ensaio de resistência mecânica, os corpos cerâmicos com a adição de resíduo apresentaram valores superiores ao valor mínimo indicado pela norma NBR 7171 (ABNT,1992) de 1 MPa para blocos cerâmicos, em qualquer condição de queima avaliada neste trabalho. Em relação ao produto telhas, foi observado que nas temperaturas acima de 1100ºC, o maior teor de resíduo incorporado, de 10% e 15% atende às condições para esta aplicação. Em relação ao revestimento cerâmico, os dados

obtidos revelam que nas condições investigadas, a queima a temperatura de 1150°C levou a valores de resistência mecânica acima do valor mínimo previsto na norma brasileira NBR 13818 (ABNT, 1986), considerando qualquer teor de resíduo adicionado à massa cerâmica.

Em relação aos resultados de absorção de água dos corpos cerâmicos, observa-se que os mesmos ficaram dentro dos parâmetros fornecidos pelas normas da NBR para telhas NBR 8947 (ABNT, 1986), blocos cerâmicos NBR 7171 (ABNT,1992) e placas para revestimentos NBR 13817 (ABNT, 1997).

Tabela 6.5 – Dados de absorção de água e da resistência mecânica dos materiais cerâmicos.

Materiais cerâmicos	Absorção de água	Resistência mecânica
Telhas	NBR 8947 (ABNT, 1985). Os valores podem ser menores ou iguais a 18%.	NBR 7172 (ABNT,1987) e NB9601 (ABNT,1986). Os valores podem variar de 6,8 a 9,8; e no máximo 12,7 MPa dependendo do tipo de telha.
Blocos cerâmicos	NBR 7171 (ABNT, 1992). Encontra-se nos intervalos entre 8% e 18%.	Está dividido em classes, onde o valor mínimo é de (1MPa).
Placas cerâmicas de revestimentos	NBR 13817 (ABNT, 1997). Pode variar dependendo do tipo de material, (grés, porcelanato, semi-grês, semi-porosos e porosos) podendo atingir valores entre 0,5 a 10% ou superior a este.	NBR 13818 (ABNT, 1997). Pode atingir valores entre 15 a 35 MPa ou superior a este dependendo do tipo de material.

O ensaio de lixiviação foi realizado com a amostra no teor de 15% na temperatura de 1000ºC. Os elementos analisados foram os mesmos da lixiviação do resíduo fornecido pela indústria de acordo com o anexo F da NBR 10.004 (ABNT, 2004). Assim como no resíduo, os corpos cerâmicos formulados com 15% de resíduo não excederam o limite permitido, sendo classificado como resíduo não perigoso (classe II) conforme mostra a Tabela 6.6.

Devido os resultados obtidos para a temperatura de 1000°C não apresentaram concentrações destes elementos superiores ao determinado na norma NBR 10004 para o ensaio de lixiviação, optou-se por não realizá-los a 1150°C, já que sob uma maior temperatura, ocorre um aumento na densificação do material conforme visto em análises anteriores, diminuindo a dissolução de metais na lixiviação. Portanto, foram realizadas análises dos extratos solubilizados das amostras com teores de 5, 10 e 15% nas temperaturas de 1000°C e 1150°C.

O ensaio de solubilização com 15% de resíduo na temperatura de 1000°C resultou em valores superiores ao determinado pela norma NBR 10.004 para os elementos cromo e sulfato. Assim, optou-se por analisar os corpos cerâmicos produzidos com teores de 10% e 5% de resíduo. Os resultados das análises de solubilização podem ser vistos na Tabela 6.7.

Tabela 6.6 – Ensaio de lixiviação segundo a NBR 10.005 (ABNT, 2004) para a amostra com 15% de resíduo (F85) na temperatura de queima de 1000ºC.

Elemento	Unidade	Anexo F Limite Máximo NBR/10004 (ABNT, 2004)	Formulação com 15% de resíduo (F85)
Arsênio	mg/L	1,0	< 0,0006
Bário	mg/L	70	0,034
Cádmio	mg/L	0,5	<0,0002
Chumbo	mg/L	1,0	0,0020
Cromo	mg/L	5,0	< 0,0006
Fluoreto	mg/L	150	1,00
Prata	mg/L	5,0	0,002
Selênio	mg/L	1,0	<0,0004

Tabela 6.7 – Elementos analisados no extrato solubilizado para as temperaturas de 1000ºC e 1150ºC.

Teor	Elementos	1000ºC	1150ºC
5%	*Cromo (mg/L)	0,08	0,0008
	**Sulfato (mg/L)	333	<4,0
10%	Cromo (mg/L)	0,08	0,0054
	Sulfato (mg/L)	692	<4,0
15%	Cromo (mg/L)	0,051	0, 0025
	Sulfato (mg/L)	553	10,6

(*) Limite máximo permitido pela NBR 10.004 para o cromo de acordo com o anexo G: 0,05 mg/L. (**) Limite máximo permitido pela NBR 10.004 para o elemento sulfato de acordo com o anexo G: 250 mg/L.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.7, constata-se que a concentração dos elementos, cromo e sulfato, analisados na solubilização para a temperatura de 1000ºC pode classificar o material cerâmico produzido como resíduo classe II não inerte, devido estes apresentarem valores superiores ao que determina a norma NBR 10.004 (anexo G) nos teores de adição de resíduos de 5,10 e 15%. Já para os ensaios de solubilização a 1150ºC, os materiais cerâmicos produzidos foram classificados como resíduo classe IIB (inertes), já que nenhum dos elementos analisados obteve valores superiores ao que indica a norma NBR 10.004 (anexo G).

No ensaio de emissões gasosas dentre os elementos analisados: alumínio, cálcio, cobalto, cobre, cromo, enxofre, estrôncio, ferro, fósforo, magnésio, manganês, níquel, potássio, silício, sódio, titânio, zinco, zircônio e a dureza da água, apenas os elementos zinco, sódio, cálcio, silício e a dureza da água apresentaram variações significativas em relação aos outros elementos. A Figura 6.10 apresenta as concentrações destes elementos em relação ao teor de resíduo incorporado na temperatura de 1000ºC.

Na Figura 6.10 (A) verifica-se o aumento da concentração do elemento cálcio com a elevação do teor de resíduo, influenciando um aumento da dureza

da água coletada durante a queima dos corpos cerâmicos. De fato, na análise química do resíduo observou-se a presença de 16% de CaO, além disso no processo de obtenção deste resíduo é adicionado o hidróxido de cálcio como agente clarificante, ajudando na retenção de impurezas e clarificação do óleo no processo.

Na Figura 6.6 (B) houve um aumento significativo na concentração do elemento sódio com a elevação do teor de resíduo e um decaimento do elemento zinco quando ocorre a incorporação de 15% de resíduo nos corpos cerâmicos. A Figura 6.6 (C) apresentou um decréscimo do elemento silício à medida que aumenta o teor de resíduo incorporado na massa cerâmica, já que com o aumento da fase vítrea na formulação há pouca liberação deste elemento. De acordo com Pureza, (2004), os dados obtidos são apenas qualitativos não podendo ser comparados com os fornecidos pelo CONAMA.

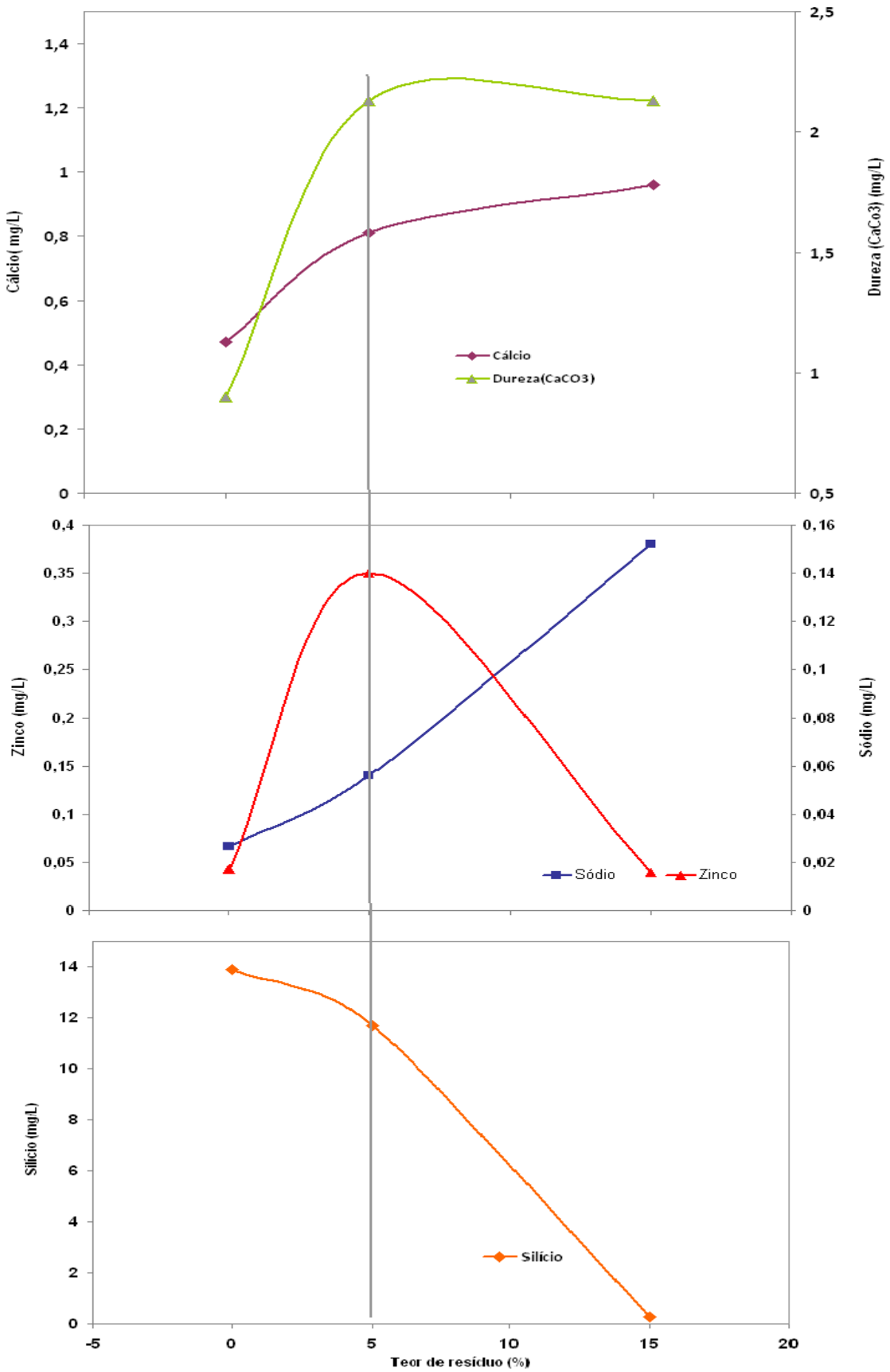

Figura 6.10 - Relação dos elementos presentes nas emissões gasosas com o aumento da adição de resíduo na temperatura de 1000ºC.

7 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho investigativo permitiu inferir as seguintes conclusões:

Quanto à obtenção de materiais cerâmicos utilizando como matéria-prima resíduo argiloso contendo hidrocarbonetos:

A incorporação do resíduo contendo argila contaminada com hidrocarbonetos na massa cerâmica proporcionou a fabricação de materiais cerâmicos com propriedades superiores à formulação sem adição do resíduo.

Além disso, os corpos cerâmicos produzidos em diferentes condições de queima apresentaram uma ampla faixa de aplicações tecnológicas, variando sua utilização desde blocos cerâmicos até revestimentos.

Quanto à caracterização dos produtos obtidos:

Em relação às propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos como absorção de água, retração linear e resistência mecânica apresentaram valores satisfatórios com a adição de resíduo, viabilizando sua aplicação para materiais cerâmicos tradicionais. Portanto, se torna uma alternativa satisfatória quando relacionada ao reaproveitamento destes resíduos na indústria petroquímica.

Com relação à viabilidade ambiental, os corpos cerâmicos queimados a temperatura de 1000ºC foram classificados como não inertes, por apresentarem valores acima dos permitidos para os ensaios de solubilização referentes aos elementos cromo e sulfato.

Na temperatura de 1150°C, os corpos cerâmicos produzidos com diferentes teores de resíduo (máximo 15%) não apresentaram valores acima dos permitidos para os ensaios de solubilização, tornando-se inertes e aplicáveis na produção de materiais cerâmicos tradicionais (telhas, blocos cerâmicos, placas de revestimento) tornando-se, portanto, uma importante alternativa produtiva na destinação dos resíduos, visto que não agride ao meio

ambiente e proporciona a minimização de custos em relação a disposição final do resíduo em áreas de tratamento.

8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

-Investigar a incorporação de maiores teores de resíduo nas condições de queima utilizadas nesse trabalho;

- Produzir em escala industrial lotes dos produtos cerâmicos;

-Estudar a viabilidade da incorporação de vidro na massa cerâmica de forma a obter menores temperaturas de queima, diminuindo os custos de produção.

REFERÊNCIAS

ACCHAR, W; SEGADÃES, A. M.; VIEIRA, F. A.; FONSECA, Y. A. A. Estudo da incorporação de resíduo de granito em massas argilosas. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALÚRGIA EXTRATIVA, 21., 2005,Natal, RN. **Anais...** São Paulo, SP.

ALBERO, J.L. Operação de prensagem considerações técnicas e sua aplicação industrial. Preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica industrial**, São Paulo, v.5, n.5, p.23-27, 2000.

ALVES, M.R.F.V. **Reciclagem de borra oleosa:** uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe. 2003**,**150f**.** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. UFSE, São Cristóvão, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM C - 133/97**: Test method for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 8.947**: determinação da massa e da absorção de água, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 7172:** telha cerâmica tipo francesa, Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 9601**: telha cerâmica de capa e canal, Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 7171**: bloco cerâmico para alvenaria, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 6220** - determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa aparente da parte sólida, Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 13817** - placas cerâmicas revestimento - classificação, Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 13818** - placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios, Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 6459**: solo: limite de liquidez . Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 7180** – limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.004** Resíduos sólidos classificação, São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado. São Paulo, 2004.

BARBA A. *et al.,* **Materias primas para la fabricación de suportes de baldosas cerámicas.** 2. ed. Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica - ITC, 1997.

BASEGIO, T.M; VILLANOVA, D.L.; BERGMANN,C.P. Obtenção de produtos cerâmicos convencionais a base de lodo galvânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador, BA. **Anais...** ABC. São Paulo, SP.

BASEGIO, T. M. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinza de incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004.134f.Tese (doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

BORLINI, M. C. *et al*. Cerâmica com cinza de bagaço de cana de açúcar; avaliação da influencia da cinza e de sua granulometria nas propriedades físicas e mecânicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** CBECIMAT. São Paulo, SP.

BRAGANÇA, S.R. **Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas**. 2002.230f.Tese (doutorado),. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2002.

CAMPREGHER, N. **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico**. 2005.73f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.

CATAFESTA, J. ; ANDREOLA, R. PEROTTONI, C.A; ZORZI, J.E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, São Paulo,v.53, n.325, p 29-34, 2007.

CERQUEIRA, C.P. **Estudo de reaproveitamento Energético de óleos Lubrificantes Usados**. 2004.104f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UNIFACS, Salvador, 2004.

CETEC, MG. Disponível:< http://www.cienciadosmateriais.org >: acessado em: 25/08/2010.

COLLATTO, D., **Utilização de resíduo proveniente da estação de tratamento de efluentes de indústria de papel.** 2008.105f.Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS**,** Porto Alegre**,** 2008**.**

CASTRO R.J.S., **Formulação e caracterização das matérias - primas para revestimento cerâmico com adição de chamote de telhas**.2008.111f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, 2008.

FERNANDES, P.F. **Reaproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica.** 2002.90f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis**,** 2002.

FIGUEIREDO S. C; **Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV) gerada na *millennium inorganic chemicals* em uma matriz cerâmica vermelha.** 2008.164f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFBA, Salvador, 2008.

GUIMARÃES, J., **Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção**. Dissertação (Mestrado). 2006.95f. Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental, UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

Lei Estadual n. 9.921, Gestão de resíduos sólidos, 1993.

Lei Nacional n. 12.305, Política nacional de resíduos sólidos, 2010.

Lei Municipal nº 8.267; O Licenciamento ambiental, 1998.

LIMA, A. D; **Análise da adição de resíduos do tratamento de esgotos em massa cerâmica utilizada para fabricação de telhas**. 2009.124f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, UFRN, Natal, 2009.

LOPES, D. C., **Estudo da viabilidade de adição de resíduo de pó de fumo á massa cerâmica.** 2005.94f**.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFSMA**,** Santa Maria, 2005.

MACEDO, R.S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C., Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. Cerâmica, São Paulo, v.54, n.332, p. 411-417, 2008.

MARTINS, et al. Metodologia para avaliação da possibilidade de incorporação de resíduos industriais em massas cerâmicas conformadas por extrusão. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.10, n.4, p.32-34, 2005.

MORAIS, D. M.; SPOSTO R. M., Propriedades Tecnológicas e Mineralógicas das Argilas e suas Influências na Qualidade de Blocos Cerâmicos de Vedação que Abastecem o Mercado do Distrito Federal. **Cerâmica industrial**, São Paulo, v. 11, n. 5, p.35-38, 2006.

MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C. M. F., Effect of oily waste addition to Clay ceramic. **Ceramics international**, Faenzo, IT. v. 31, n.2, p.353-358, 2005.

OKONGWU, D.A., Effects of additines on the burnt properties of Clay brick. Am. Ceram. Soc. Bull. v.67, n.8, p.1409-1411, 1988.

OLIVEIRA, R.V.B., PINHEIRO, E.A.; SOLDIR, V.; PIRES, A.T.N.; FREDEL, M.C.; Moldagem por injeção de pós cerâmicos: remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. **Polímeros**, v.14, n.3, São Carlos, 2004.

PINHEIRO, J.N.F.; HOLANDA, B.C.A. Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v.209, p.5606–5610, 2009.

PRACIDELLI,S.;MELCHIADES,G.S. A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica industrial,** São Paulo, v. 2, n.2, p.31- 35,1997.

PUREZA, J. C. C. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha.** 2004.148f.Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

REED.J.S.- Introduction to the principles of ceramics processing. Ed.John Wiley & Sons Inc., New York, EUA, cap.12, p. 174-178, 1988.

SISSINO, C.L. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. **Cad. Saúde Pública**, v.19, n. 2, p.369-374, 2003.

SILVA, N. I. W. BELO, P. Avaliação de misturas de resíduo sólido com argila plástica para aplicação em cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica**, v. 42, p. 335 - 338, 1996.

SANTOS, P.S. Tecnologia de argilas-Fundamentos. São Paulo, Ed. Blucher LTDA, v.1, cap.1-12,1975.

SILVA, M.C. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de zinco**.2006.139f.Tese(doutorado).Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

TEIXEIRA, S.R.; PACCOLA, A.D; CHESINE, E.; ELOIZO, A., Caracterização de resíduos produzidos em usina de rerrefino de óleo lubrificante usado visando seu aproveitamento. In: CONGRESSO IBERO AMERICANO DE INGENIERÍA AMBIENTAL,18.,2002, México. **Anais…**

TENA, A. F.; RAMOS, P.; BUENO, J.; PRIETO, M. Study on the influence of using oily residues (mineral oils) as an additive in the fabrication of ceramic pieces for construction (in Spanish), Sociedade Espanhola de Cerâmica. **Vidrio**. v.30 n.4 p.257–260 , 1991

URURAHY, A. F. P. **Biodegradação de resíduo oleoso proveniente de refinaria de petróleo**.1998.145f.Tese (doutorado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro**,** 1998.

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

VICENZI, J. **Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha.**1999.171f.Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS**,** Porto Alegre, 1999.

ZUCCHINI, R. R.; ORTIZ, N.; SAKA, S.; ZANDONADI, A. R. Melhoramento de propriedades de cerâmica vermelha utilizando resíduo industrial argiloso. In: 37º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÃMICA, 37., p. 424-431,1993. **Anais...** São Paulo, SP.