



UFAM



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

SABRINA DA SILVA SANTANA

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE LODO DE
GALVANOPLASTIA ORIUNDO DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS
NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA CERÂMICA VERMELHA**

MANAUS

2020

SABRINA DA SILVA SANTANA

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE LODO DE
GALVANOPLASTIA ORIUNDO DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS
NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade

MANAUS

2020

SABRINA DA SILVA SANTANA

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA
ORIUNDO DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS COMO MATÉRIA-
PRIMA EM CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade
(Presidente da Banca / Orientador – UFAM / PPGCEM)

Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho
(2º Examinador / Membro Externo – UFAM / PPGECE)

Prof. Dr. José Carlos Calado Sales Junior
(3º Examinador / Membro Externo – UFAM / PPGD)

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S232f	<p>Santana, Sabrina da Silva Influência da incorporação de lodo de galvanoplastia oriundo do polo industrial de Manaus nas propriedades tecnológicas da cerâmica vermelha / Sabrina da Silva Santana . 2020 101 f.: il. color; 31 cm.</p> <p>Orientador: Jean Carlos Silva Andrade Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Resíduo. 2. Galvanoplastia. 3. Argila. 4. Cerâmica Vermelha. I. Andrade, Jean Carlos Silva. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	---

É com muita alegria que dedico este trabalho primeiramente a Deus, as minhas maravilhosas mães, Zilmar e Nivea Santana, que sempre estão ao meu lado me dando forças e torcendo por mim e a Raimundo Santana (*i.m*) meu querido e eterno Pai.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida e pelas graças e vitórias que Ele me concedeu e continua concedendo.

A minha família, em especial minha Mãe Zilmar Santana, por me incentivar sempre.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jean Carlos Silva Andrade, por todo apoio e orientação dada no decorrer do Mestrado.

Agradeço também a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas

pelo apoio financeiro e incentivo ao trabalho que foi desenvolvido.

Ao Laboratório de análises minerais – Rede LAMIM Caeté, na pessoa da Sra. Madga Cristina Ferreira, que abriu as portas do centro, para a realização das análises granulométricas.

Ao analista de Geociências Álvaro Cesar por toda atenção e conhecimentos compartilhados.

Ao laboratório de Materiais (LABMAT -UFAM) pela realização das análises de DRX.

Ao laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – (LaMAC - UFAM), em especial ao Técnico Diogo pelos ensaios de caracterização realizados.

Ao laboratório de Pavimentação da UFAM, em Especial aos técnicos Reinaldo e Zeca, que deram todo auxílio necessário para a realização dos ensaios.

Ao gerente do Setor de Galvanoplastia da Moto Honda da Amazônia, que foi a pessoa primordial para abertura das portas da empresa.

Aos amigos da Pós-graduação Joab Arouche, André Lopes Alexandra Rosas, Bruna Bandeira, Daniel Rocha, Igor Nonato, Ítalo Carvalho, Jessica Raíssa, Larissa Barroso, Mateus Oliveira, e aos demais que não foram citados, mas não são menos importantes, pois sempre estiveram me auxiliando, compartilhando conhecimento, a simpatia e o coleguismo de vocês tornaram o caminho mais leve.

Aos amigos que a vida me deu, Ádria Moraes, Anarienda Muniz, Heloísa Queiroz, Jackeline Dourado, Jéssica Araújo, Lara Palhares e Paulo Manoel, que ajudaram a enfrentar os desafios com palavras de apoio e de incentivo, sem eles seria mais difícil.

E por fim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

A galvanoplastia é um processo químico ou eletrolítico onde uma fina camada de um metal é aplicada sobre uma peça que pode ser metálica ou não, para dar resistência, beleza e evitar a corrosão dessas peças. Por se tratar de uma atividade geradora de resíduos tóxicos, os mesmos são perigosos, e causam impactos ao meio ambiente e aos seres vivos quando descartados de forma inadequada. Esta pesquisa tem como objetivo verificar a incorporação do lodo de galvanoplastia, proveniente de uma empresa do polo industrial de Manaus na massa argilosa para a fabricação de cerâmica vermelha. As matérias-primas foram coletadas e caracterizadas por meios

de ensaios de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análises térmicas (TG e DSC), índices de Atterberg e análise granulométrica. Tomando como base um planejamento experimental fatorial 2^3 foram formuladas amostras com incorporação do resíduo nas proporções de 0, 10 e 20% em peso na argila, as temperaturas de sinterização foram de 850, 950 e 1050°C e se utilizou patamares de queima de 60 min, 120 min e 180 min. Foram preparados corpos de prova com dimensões de 60x20x5 mm³, por prensagem uniaxial de 30 MPa. Foram avaliadas as propriedades tecnológicas como absorção de água, retração linear de queima, tensão de ruptura à flexão, porosidade aparente, massa específica aparente. Complementarmente foi avaliada a imobilização no corpo cerâmico dos elementos perigosos presentes no lodo galvanico, por meio do ensaio de lixiviação (NBR 10005) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção de ruptura. Foi constatado que o aumento da incorporação do lodo de galvanoplastia reduziu a resistência à compressão e aumentou a retração linear, porosidade aparente e absorção de água. Embora a introdução do lodo galvanico tenha influenciado nas propriedades mecânicas e físicas, esses parâmetros são suficientes de acordo com os valores exigidos pelos padrões normativos. Por meio do planejamento fatorial, foi possível verificar que absorção de água e a tensão de ruptura à flexão dos corpos de provas com percentual de até 20% de resíduo na massa cerâmica, podem ser adequados para a produção de tijolos maciços para a vedação, tijolos para vedação com furos horizontais e telhas atendendo aos requisitos exigidos pela NBR 15270-1 e pela literatura. Verificou-se também que a temperatura de sinterização para a porcentagem de 20% pode ser menor que a máxima usada (1050 °C), promovendo uma economia de energia. O teste de lixiviação, indicou imobilização do metal Cr analisado de acordo com a NBR 10004, tornando-se possível a utilização desse resíduo para minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente e a saúde humana.

Palavras-chave: Resíduo. Galvanoplastia. Argila. Cerâmica Vermelha.

ABSTRACT

Electroplating is a chemical or electrolytic process where a thin layer of a metal is applied over a part that can be metallic or not, to give resistance, beauty and prevent corrosion of these parts. Because it is an activity that generates toxic waste, they are dangerous, and cause impacts to the environment and living beings when disposed of inappropriately. This research aims to verify the incorporation of electroplating sludge from a company in the Manaus industrial pole in the clay mass for the manufacture of red ceramics. The raw materials were collected and characterized by means of X-ray fluorescence tests, X-ray diffraction, thermal analysis (TG and DSC), Atterberg indexes and particle analysis. Based on a 2^3 factorial experimental design, samples were

formulated with incorporation of the residue in the proportions of 0, 10 and 20% by weight in the clay, the sintering temperatures were 850, 950 and 1050°C and 60 min firing levels were used, 120 min and 180 min. Specimens with dimensions of 60x20x5 mm³ were prepared by uniaxial pressing of 30 MPa. Technological properties such as water absorption, linear burning shrinkage, flexural rupture stress, apparent porosity, apparent specific mass were evaluated. In addition, the immobilization in the ceramic body of the dangerous elements present in the galvanic sludge was evaluated, by means of the leaching test (NBR 10005) and scanning electron microscopy (SEM) of the rupture section. It was found that the increase in the incorporation of electroplating sludge reduced the compressive strength and increased the linear shrinkage, apparent porosity and water absorption. Although the introduction of galvanic sludge has influenced the mechanical and physical properties, these parameters are sufficient according to the values required by normative standards. Through factorial planning, it was possible to verify that water absorption and the flexural tensile strength of the specimens with a percentage of up to 20% of residue in the ceramic mass, can be suitable for the production of solid bricks for sealing, bricks for sealing with horizontal holes and tiles meeting the requirements required by NBR 15270-1 and by the literature. It was also found that the sintering temperature for the percentage of 20% may be lower than the maximum used (1050 °C), promoting energy savings. The leaching test indicated immobilization of the Cr metal analyzed according to NBR 10004, making it possible to use this residue to minimize the negative impacts caused to the environment and human health.

Keywords: Waste. Electroplating. Clay. Red Ceramics.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 A INDÚSTRIA E O MEIO AMBIENTE	17
2.2 POLO INDUSTRIAL DE MANAUS E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	17
2.3 RESÍDUOS SÓLIDOS	18

2.3.1 Classificação dos resíduos sólidos	19
2.4 GALVANOPLASTIA	19
2.4.1 Etapas do processo de galvanoplastia	20
2.4.2 Lodo de galvanoplastia	23
2.4.3 Estudos realizados com resíduo de galvanoplastia na matriz cerâmica	24
2.5 INDÚSTRIA DE CERÂMICA NO BRASIL E NO AMAZONAS	25
2.6 MATERIAIS CERÂMICOS	26
2.7 ARGILA.....	26
2.8 ARGILOMINERAIS	27
2.9 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	30
2.9.1 Análise química.....	30
2.9.2 Análise mineralógica	30
2.9.3 Análise Física	30
2.9.3.1 Índice de Plasticidade.....	30
2.9.3.2 Granulometria	31
2.9.4 Análise Térmica	31
2.10 PROPRIEDADE DAS ARGILAS	31
2.10.1 Composição química	31
2.10.2 Plasticidade	32
2.10.3 Composição granulométrica	33
2.10.4 Comportamento ao calor	34
2.11 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	35
2.11.1 Classificação.....	36
2.11.1.1 Tijolos furados e blocos	36
2.11.1.2 Telhas, capas	37
2.11.1.3 Tijolos maciços	37
2.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	38
2.12.1 Planejamento fatorial 2 ³ com ponto central	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAIS.....	42
3.2 MÉTODOS.....	44
3.2.1 Preparação das matérias-primas.....	44
3.2.2 Caracterização das matérias-primas	45
3.2.2.1 Granulometria.....	45
3.2.2.2 Limites de Atterberg.....	45
3.2.2.2.1 Limite de Liquidez (LL).....	46
3.2.2.2.2 Limite de Plasticidade (LP).....	46

3.2.2.2.3 Índice de Plasticidade	46
3.2.2.3 Caracterização química	46
3.2.2.4 Caracterização mineralógica	47
3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termodiferencial (DSC)	47
3.2.3 Produção e caracterização dos materiais cerâmicos	48
3.2.3.1 Condições experimentais das amostras utilizando o planejamento fatorial 2 ³ com ponto central	48
3.2.2.2 Confecção dos corpos de provas	50
3.2.2.3 Obtenção das propriedades tecnológicas	52
3.2.2.3.1 Absorção de água	52
3.2.2.3.2 Porosidade aparente	53
3.2.2.3.3 Massa específica aparente	53
3.2.2.3.4 Retração linear de queima	54
3.2.2.3.5 Tensão de ruptura a flexão	54
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	54
3.2.2.5 Teste de lixiviação	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	56
4.1.1 Limites de Atterberg da Argila	56
4.1.2 Análise granulométrica das matérias-primas	56
4.1.3 Análise química dos materiais por fluorescência de raios X	58
4.1.4 Análise por Difração de Raios X dos materiais	59
4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
4.1.6 Propriedades tecnológicas	63
4.1.7 Análise da Fluorescência de Raio X das condições experimentais sinterizadas	66
4.1.8 Análise da Difração de Raio X das condições experimentais sinterizadas	67
4.1.7 Análise estatística dos resultados	69
4.1.7.1 Validação dos modelos estatísticos	69
4.1.7.2 Modelos estatísticos	71
4.1.7.3 Diagramas de Pareto	72
4.1.7.4 Ajustamento do modelo linear	75
4.1.7.5 Aperfeiçoamento das propriedades por meio das superfícies de respostas	77
4.1.7.5.1 Porosidade aparente	78
4.1.7.5.2 Absorção de água	79

4.1.7.5.3 Massa Específica Aparente.....	81
4.1.7.5.4 Retração Linear de Queima	83
4.1.7.5.5 Tensão de ruptura à flexão	84
4.1.8 Variação de cor.....	86
4.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	87
4.1.10 Teste de Lixiviação	89
CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de galvanoplastia.....	20
Figura 2 - Processo de galvanoplastia até a geração do resíduo.....	22
Figura 3 - Composição química dos depósitos argilosos do polo cerâmico Manacapuru – Iranduba	25
Figura 4 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b)	28
Figura 5 - Estrutura cristalina da caulinita	29
Figura 6 - Estrutura cristalina da esmectita.	29
Figura 7 - Diagrama de Winkler.....	34

Figura 8 - Fluxograma do Experimento	41
Figura 9 - Argila armazenada na indústria de cerâmica vermelha	42
Figura 10 - Localização da indústria de cerâmica até o município do Cacau Pirera .	43
Figura 11 - Moto Honda da Amazônia.....	43
Figura 12 - Lodo de galvanoplastia seco.....	44
Figura 13 - Granulômetro à Laser	45
Figura 14 - Umidade ótima da argila	50
Figura 15 - Curva de compactação	51
Figura 16- Etapas de preparação das amostras.	52
Figura 17 - Curvas granulométricas das matérias-primas.....	57
Figura 18 - Difração de raio X da argila.....	60
Figura 19 - Difração de raio X do Lodo Galvânico.....	61
Figura 20 - Curva TGA/DSC da argila.....	62
Figura 21 - Curva TGA/DSC do Lodo galvânico.....	63
Figura 22 - Difração de Raio X das condições C1, C3, C5, C7 e C10 após a queima	68
Figura 23 - Diagrama de Pareto para Porosidade Aparente	73
Figura 24 - Diagrama de Pareto para Absorção de Água	73
Figura 25 - Diagrama de Pareto da Massa Específica Aparente.....	74
Figura 26 - Diagrama de Pareto para a Retração Linear de Queima	74
Figura 27 - Diagrama de Pareto para Tensão de Ruptura à Flexão.....	75
Figura 28 - Gráfico do modelo de ajustamento da PA.....	76
Figura 29 – Gráfico do modelo de ajustamento da AA.....	76
Figura 30 – Gráfico do modelo de ajustamento da Massa Específica Aparente	76
Figura 31 – Gráfico do modelo de ajustamento da Retração Linear de Queima.....	77
Figura 32 – Gráfico do modelo de ajustamento para a Tensão de Ruptura à Flexão	77
Figura 33 – Superfície de Resposta e curvas de níveis para PA em função da PR e TS.....	78
Figura 34 - Superfície de Resposta e curvas de níveis para PA em função da PQ e TS.....	79
Figura 35 - Superfície de Resposta e curva de nível para PA (%) em função de PR e PQ	79
Figura 36 - Superfície de Resposta para AA (%) em função de TS e PR	80
Figura 37 - Superfície de Resposta para AA (%) em função de PR e PQ.....	80
Figura 38 - Superfície de Resposta e curva de nível para AA (%) em função de TS e PQ.....	81
Figura 39 - Superfície de resposta e curva de nível para MEA (g/cm ³) em função de PR e TS.....	82
Figura 40 - Superfície de Resposta e curva de nível para MEA (g/cm ³) em função de PR e PQ	82
Figura 41 - Superfície de Resposta e curva de nível para MEA (g/cm ³) em função de PR e PQ.....	83
Figura 42 - Superfície de Resposta e curva de nível para RLQ (%) em função de PR e TS.....	83
Figura 43 - Superfície de Resposta e curva de nível para RLQ (%) em função de PR e PQ.....	84

Figura 44 - Superfície de Resposta e curva de nível para RLQ (%) em função de TS e PQ.....	84
Figura 45 - Superfície de Resposta e curva de nível para TRF (MPa) em função de PR e TS.....	85
Figura 46 - Superfície de Resposta e curva de nível para TRF (MPa) em função de PR e PQ.....	85
Figura 47 - Superfície de Resposta e curva de nível para TRF (MPa) em função de TS e PQ.....	86
Figura 48 - Variação de cor das formulações estudadas	86
Figura 49 - MEV das superfícies de fratura: (a)Formulação F1, (b) Formulação F3, (c) Formulação F5, (d) Formulação F7 e (e) Formulação F10	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificações usuais das argilas naturais segundo diversos critérios técnicos.....	27
Tabela 2 - Limites de Atterberg para argilominerais.....	33
Tabela 3 - Composição granulométrica recomendada para a confecção de peças para cerâmica vermelha.....	34
Tabela 4 - Tipos de telhas e cargas de ruptura	37
Tabela 5 – Condições experimentais	48
Tabela 6 - Fatores Codificados	49

Tabela 7 - Matriz do planejamento	49
Tabela 8 - Valores dos Limites de Atterberg da argila.....	56
Tabela 9 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras.....	57
Tabela 10 - Composição química das matérias-primas	58
Tabela 11 - Resultados obtidos das propriedades tecnológicas	64
Tabela 12 - Exigências estabelecidas pelas normas brasileiras para a aplicação na cerâmica vermelha	65
Tabela 13 - Possibilidade de utilização das formulações estudadas em produtos cerâmicos.....	66
Tabela 14 - Composição química das condições experimentais sinterizadas.....	67
Tabela 15 - Matriz com valores reais e codificados.....	69
Tabela 16 - Tabela ANOVA para a Porosidade Aparente	70
Tabela 17 - Tabela ANOVA para Absorção de Água	70
Tabela 18 - Tabela ANOVA para Massa Específica Aparente	70
Tabela 19 - Tabela ANOVA para Retração Linear de Queima.....	70
Tabela 20 - Tabela ANOVA para Tensão de Ruptura à Flexão	71
Tabela 21 - Concentração de metal em Mg.L-1 lixiviado	90

LISTA DE SIGLAS

AA	Absorção de água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CP	Corpos-de-Prova
Cr	Cromo

Cu	Cobre
DRX	Difração de Raios - X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
IP	Índice de Plasticidade
JICA	Agência de Cooperação Internacional do Japão
LG	Lodo Galvânico
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
MEA	Massa Específica Aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Mega Pascal
Ni	Níquel
PA	Porosidade Aparente
PIM	Polo Industrial de Manaus
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PQ	Patamar de queima
PR	Percentual de resíduo
RLQ	Retração Linear de Queima
SUFRAMA	Superintendência da Zona Franca de Manaus
TGA	Análise termogravimétrica
TRF	Tensão de Ruptura à Flexão
TS	Temperatura de Sinterização
ZFM	Zona Franca de Manaus
Zn	Zinco

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial por meio de seus processos e tecnologias para a obtenção de seus produtos, acabam gerando grandes quantidades de resíduos que, em muitos casos, são perigosos (ROCHA; JOREL JR; LANDO, 2017).

A cidade de Manaus abriga um grande centro industrial, onde anualmente gera-se uma grande parcela de resíduos sólidos industriais cuja destinação final ainda é um problema, visto que a maioria das empresas não seguem o modelo gerencial de resíduo químico, proposto pela Lei Nº 12.305 de Política Nacional de Resíduos Sólidos.

A galvanoplastia utiliza uma enorme quantidade de água em seus processos, a qual é destinada a estações de tratamentos que produzem lamas residuais concentradas com substâncias tóxicas que são agressivas ao meio ambiente e ao ser humano, se descartado ou armazenado de forma inadequada (MATTOS, 2011; AYDIN; AYDIN, 2014).

Estima-se que a produção de Resíduos de Lodo Galvânico (LG) nos países desenvolvidos e subdesenvolvidos é superior a 1.000.000 t/ano (SILVA; MELLO-CASTANHO, 2006). E de acordo com o inventário Nacional de resíduos sólidos de Manaus de 2011 a geração de resíduos perigosos caracterizados pelo teste de lixiviação, incluindo o resíduo de galvanoplastia foi de 1.529,42 toneladas por ano.

As empresas geradoras desses resíduos tornam-se inteiramente responsáveis pela destinação final. Para o descarte, o armazenamento é feito em recipientes de polipropileno e o mais comum é serem depositados em terrenos preparados para seu despejo ou levados a empresas de incineração. No entanto, tais medidas não se tratam de alternativas ambientalmente corretas.

A incorporação de resíduos sólidos em matérias-primas no setor cerâmico tem mostrado ser uma maneira viável e de grande potencial, pois não afetam as propriedades dos produtos e torna-se uma opção de destinação mais adequada. Diversos trabalhos obtiveram resultados satisfatórios com a incorporação do resíduo de galvanoplastia, como de Corpas Iglesias *et al.*, (2011), Teloeken (2011) e Bocanegra, Mora e Gonzalez (2017).

Outro fato que motivou fazer a incorporação do LG em produtos da indústria da cerâmica vermelha, foi que a principal matéria-prima (argila) pode ser usada para

realizar a imobilização de íons perigosos de metais pesados impedindo sua lixiviação para o meio ambiente (Churchman *et al.*, 2006; Addy *et al.*, 2012).

Além de que, no processo de produção de peças são utilizadas altas temperaturas, que contribuem para a inertização dos metais tóxicos existentes no resíduo. Fator que pode ser observado em estudos como os de Zhang *et al.*, (2018), Bocanegra, Mora e Gonzalez (2017) e Felisberto (2018).

A incorporação de resíduos galvânicos no setor da cerâmica vermelha traz uma série de vantagens:

- Proteção à saúde da população, reduzindo os possíveis riscos de manuseio, tratamento e destinação final;
- Minimização dos impactos causados pelos resíduos ao meio ambiente;
- Estimulação do reaproveitamento de resíduos;
- Proteção dos recursos naturais não-renováveis.

Portanto, este trabalho contribuirá com as pesquisas sobre a viabilidade e o efeito da incorporação, do resíduo de galvanoplastia em massa cerâmica pertencente a uma olaria da região metropolitana de Manaus.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a incorporação de Lodo Galvânico (LG) em matriz de massa argilosa objetivando a sua aplicabilidade na produção de materiais cerâmicos vermelhos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o Lodo Galvânico e a argila de acordo com as técnicas de caracterização física, química, mineralógica, visando o seu uso na composição da massa para a produção de materiais cerâmicos (tijolo maciço para vedação, tijolos vazados com furos horizontais e telhas);
- Avaliar as respostas das propriedades tecnológicas (AA, RLQ, TRF, PA, MEA) para as formulações estudadas, através de uma análise estatística, aplicando um planejamento experimental do tipo fatorial 2^3 com ponto central.
- Avaliar a microestrutura dos corpos cerâmicos produzidos;
- Avaliar a imobilização dos metais nos artefatos cerâmicos por meios de testes de lixiviação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA E O MEIO AMBIENTE

A geração de resíduos sólidos é cada vez maior, devido ao aumento populacional e o desenvolvimento de atividades industriais. Por isso, é necessário um controle no descarte desses resíduos, de forma que garanta o controle e prevenção do meio ambiente (MATTOS, 2011).

Sabe-se que a variedade de resíduos gerados pelos processos industriais é bastante vasta. E de acordo com Martins (2014), por meio do avanço tecnológico e o aumento das indústrias, juntamente com a necessidade de uma gestão adequada do descarte resíduos sólidos gerados por meio dos processos produtivos, podem acarretar consequências preocupantes ao meio ambiente.

A poluição dos recursos hídricos, do ar e do solo, é ocorrida devido, em sua maioria o gerenciamento inadequado dos resíduos tanto sólidos e líquido gerados pelas indústrias (MARTINS, 2014).

2.2 POLO INDUSTRIAL DE MANAUS E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

A Zona Franca de Manaus (ZFM), ou Polo Industrial de Manaus (PIM), foi criado pela Lei N.º 3.173 de 6 de junho de 1967 com a finalidade de estimular o crescimento econômico da região (ANDRADE, 2014). De acordo com a Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA), o Polo Industrial de Manaus é um dos mais modernos da América Latina, com mais 435 fábricas instaladas até 2011.

Pelo fato de existir dificuldade de obter dados confiáveis sobre a quantidade de resíduos sólidos industriais gerados no Brasil e conseqüentemente em Manaus, o Decreto 7.404, que regulamenta a Lei Federal 12.305, descreve em seu art. 71º, o Sistema Nacional de Informações Sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos – SINIR, pela coordenação e articulação do Ministério do Meio Ambiente, com o objetivo principal de promover um diagnóstico da geração dos resíduos sólidos do país, por meio do inventário de resíduos sólidos (MATTOS, 2017).

Entrando na esfera municipal o Inventário Anual de Resíduos Sólidos Industriais de 2012 de Manaus, a quantidade de resíduo gerada é somente de 44 empresas que mandaram o inventário para a SUFRAMA. De acordo com um estudo

realizado pela Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA), o PIM é responsável 5 mil toneladas de resíduos por dia e gerou no ano de 2011, cerca de 152.759,56 toneladas por ano de resíduos sólidos industriais, sendo 1.529,42 toneladas de resíduos perigosos caracterizados pelo teste de lixiviação.

É evidenciado o grau de desenvolvimento com a implementação do PIM, tanto pelo crescimento industrial da Região Norte quando comparada a outras regiões do Brasil e a competitividade das indústrias instaladas. Mas, apesar de todo esse progresso industrial ter ajudado no desenvolvimento econômico da região, problemas causados por essa industrialização foram gerados. Como já foi mencionado o PIM é um potencial gerador de resíduos, incluindo perigosos, como por exemplo os lodos galvânicos.

2.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

A Norma 10.004 (ABNT, 2004) define resíduos sólidos da seguinte maneira:

Resíduos nos estados sólidos e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistema de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, NORMA BRASILEIRA REGISTRADA – NBR 10.004, 2004, p.1).

Mais recentemente e até mesmo completando um espaço de uma definição legal para resíduos sólidos no Direito Brasileiro, foi promulgada em 2 de agosto de 2010, a Lei n.º 12.305 que discorre sobre a Política Nacional dos Resíduos Sólidos onde os mesmos são apresentados da seguinte forma no artigo 3.º, inciso XVI:

Material, substância, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010, p.2).

2.3.1 Classificação dos resíduos sólidos

A classificação dos resíduos é feita por meio da identificação do processo ou atividade que o originou, e o risco potencial das funções de suas características ao meio ambiente e a saúde pública.

De acordo com a Norma 10.004 (ABNT, 2004), os resíduos são classificados da seguinte maneira.

Resíduos Classe I – Perigosos:

São aqueles que apresentam periculosidade, ou seja, são aqueles que dentre as suas características físicas, químicas ou infectocontagiosas pode exibir:

- a) Risco à saúde pública, acarretando a morte, ocorrência de saúde ou aumentar seus índices;
- b) Risco ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inapropriada.

Resíduos Classe II – Não perigosos

- **Resíduo Classe II A – Não Inerte**

São aqueles que não se delimitam nas classificações de resíduos de classe I – Perigosos ou de resíduos de classe II B – inertes. Os resíduos de classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- **Resíduo Classe II B – Inerte**

Qualquer resíduo que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10.007 (ABNT,2004), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR 10.006 (ABNT,2004), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de portabilidade de água, com exclusão de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

2.4 GALVANOPLASTIA

A galvanoplastia é uma das mais amplas tecnologias divulgadas para o tratamento da superfície dos metais (TELOEKEN, 2011). Caracteriza-se como o

processo de sobrepor várias camadas metálicas sobre um objeto por meio da utilização dos conceitos fundamentais que reagem aos fenômenos da eletrólise, como reações de oxidação e redução. No presente processo os metais não nobres são revestidos por metais mais nobres, para realizar a proteção contra a corrosão e até mesmo para fins estéticos (INEA, 2014). Com o desenvolvimento tecnológico na técnica galvânica foi possível aumentar o brilho e a cor dos metais nobres, e assim, despertar o interesse do mercado (MATTOS, 2011).

De acordo com Teloeken (2011), os metais mais usados na utilização do processo de galvanização são Cr, Sn, Cu, Zn, Ni, Cd e Fe e, para fins específicos, Ag, Au ou Pt. Em tais processos, são originados resíduos altamente insalubres para os seres vivos, pois são concentrados altos teores de metais de grande potencial tóxico (LEMOS, 2009).

2.4.1 Etapas do processo de galvanoplastia

O processo de galvanoplastia pode ser dividido em três etapas de acordo com o Manual da Indústria Galvânica (2007), representadas por meio do fluxograma esquematizado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema do processo de galvanoplastia



Fonte: INEA (2014), adaptado.

A etapa de pré-tratamento fundamenta-se no preparo da superfície que será tratada, por meio mecânico e/ou químico, para garantir uma boa aderência, uniformidade e aparência ao revestimento.

O pré-tratamento mecânico consiste na escovação, lixamento, polimento e jateamento. Para a realização de todas essas atividades é necessário fazer a utilização de escovas de aço ou latão, rolos de esmeril ou de lixas e outros materiais abrasivos para a retirada de irregularidades que possam comprometer o resultado final.

O pré-tratamento químico é dividido em desengraxe e decapagem. O desengraxe que pode ser apresentado de três formas:

- Desengraxe realizado por meio de solventes clorados;
- Desengraxe alcalino;
- Desengraxe eletroquímico.

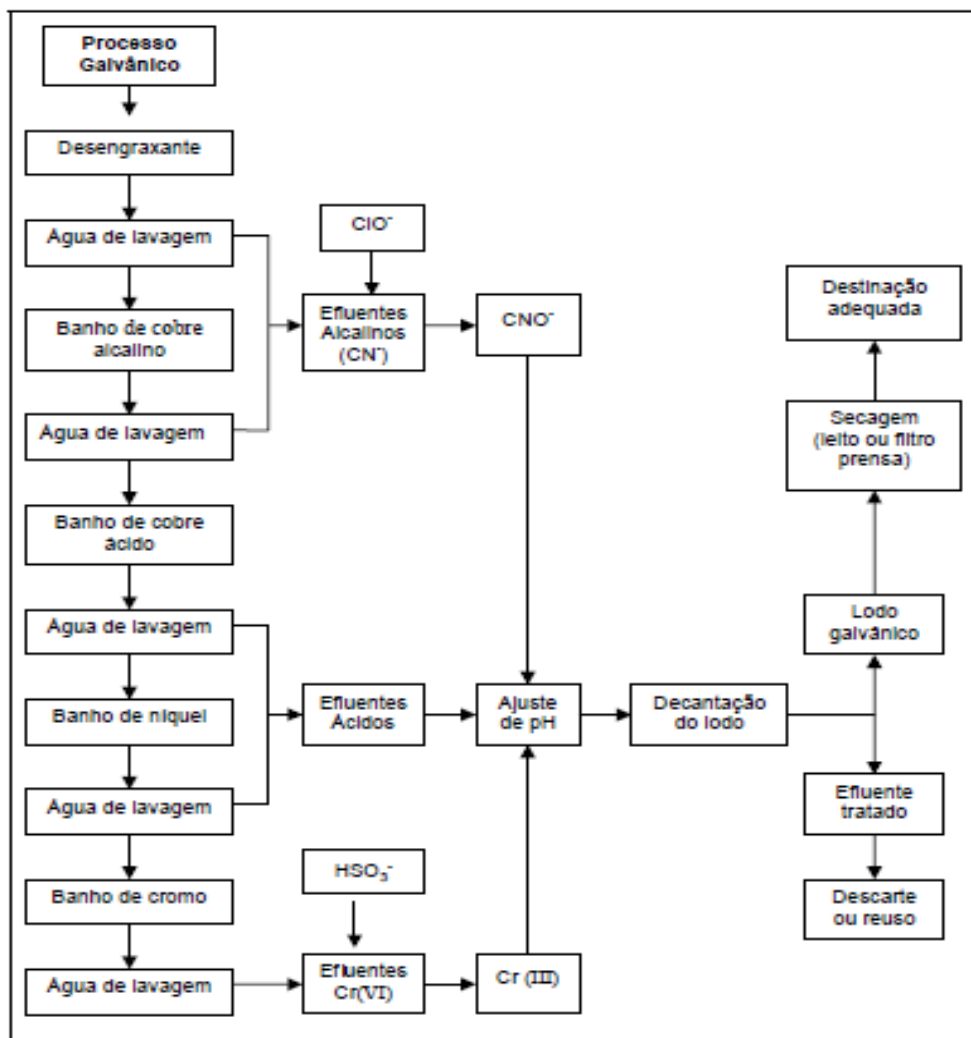
A decapagem é realizada em uma solução ácida, normalmente ácido sulfúrico, clorídrico ou fluorídrico, para a retirada de camadas de óxidos, hidróxidos e outras impurezas sólidas.

Na fase do tratamento a peça é ligada ao polo negativo de uma fonte de corrente contínua, transformando-se em cátodo, onde ocorre a deposição. O tratamento pode ser realizado em uma sequência de banhos, onde as peças são cromadas e niqueladas.

No pós-tratamento, as peças passam por um processo de lavagem de água fria ou quente; secagem em centrífuga, estufas ou jatos de ar; banho de óleo para embalagem e proteção; e pintura ou envernizamento para seguir para embalagem, estoque e distribuição.

Apesar de existir variação nas etapas o processo de galvanoplastia até a geração do resíduo pode se esquematizar por meio da Figura 2.

Figura 2 - Processo de galvanoplastia até a geração do resíduo.



Fonte: PUGAS, (2007)

De acordo com Mattos (2017) o processo mais comum utilizado no tratamento dos efluentes residuais de galvanoplastia são:

- 1) Oxidação do cianeto a cianato (com hipoclorito de sódio)
- 2) Redução do cromo hexavalente a cromo trivalente (com metassulfito de sódio);
- 3) Precipitação do sulfato (com cloreto de bário);
- 4) Precipitação dos metais (com hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou óxido de magnésio);
- 5) Coagulação;
- 6) Floculação;
- 7) Sedimentação ou decantação;
- 8) Secagem

2.4.2 Lodo de galvanoplastia

No processo de galvanoplastia é gerado uma porção de resíduos, dos quais o LG é o mais significativo. Por se tratar de um processo que requer uso de muita energia para redução de metais e o consumo de água bastante é representativo nas etapas de produção e lavagem, conseqüentemente gerando uma enorme quantidade de efluentes e resíduos. Um valor aproximado de 100.000 toneladas métricas (SCHNEIDER *et al.*, 2000; RIBEIRO *et al.*, 2004).

A composição desses resíduos pode ser variada, podendo conter altas concentrações de metais potencialmente tóxicos, principalmente Cr, Ni, Zn, Cu e Cd. Estes elementos são considerados os principais metais prejudiciais à saúde humana. No entanto, possuem diferenças entre eles. Cadmio e Cromo (no estado de oxidação hexavalente) apresentam uma alta toxicidade a humanos e animais, enquanto Cobre, Níquel e Zinco, já apresentam uma toxicidade moderada para humanos e animais, mas para plantas são metais fitotóxico (ALVAREZ-AYUSO *et al.*, 2003).

O resíduo de galvanoplastia dependendo dos metais que estão sendo usando no tratamento das peças, podem apresentar uma quantidade razoável de óxidos, como por exemplo, óxido de cobre e níquel, adição deles segundo Lee (1999) na estrutura argilosa pode apresentar as seguintes propriedades:

- Óxido de cobre é um fundente bastante energético e geralmente se solubiliza em uma matriz vítrea em um intervalo entre 3 a 8%, tendo número de coordenação 4 e 6 com o Oxigênio, o que possibilita variação de cores;
- Óxido de níquel é estável na matriz vítrea, somente no estado Ni^{+2} , devido suas propriedades não serem bem definidas, desta forma podem dar uma ampla gama de cores, por isso, é pouco utilizado como corante.

É possível afirmar que o efeito fundente do cobre é relacionado ao seu baixo ponto de fusão (1085 °C) é o segundo metal com mais baixo ponto de fusão no primeiro período dos metais de transição.

Segundo Lee (1999), devido ao alto ponto de fusão do níquel (1455 °C), para as exigências de queima das cerâmicas vermelhas, pode-se assegurar que o níquel presente no resíduo de galvanoplastia não promove ação fundente na massa cerâmica, mas proporciona melhorias nas propriedades de resistência mecânica e química.

2.4.3 Estudos realizados com resíduo de galvanoplastia na matriz cerâmica

Pesquisas utilizando o LG em diferentes proporções na matriz cerâmica e em temperaturas usuais para cerâmica vermelha apresentaram resultados satisfatórios.

Filho (2008), verificou a reindustrialização de resíduos galvânicos como matérias-primas para esmaltes cerâmicos, onde o mesmo conseguiu transformar o resíduo perigoso de Classe I em material inerte. Observou que o material possuía altas concentrações de materiais cromóforos de cobre e níquel e após a queima foi verificado que as cores se mostrou bastantes a cores já existentes no mercado.

Corpas Iglesias *et al.*, (2011), incorporaram na matriz argilosa o LG em taxas entre 1 e 5% em peso. Os resultados do estudo mostraram que a incorporação do resíduo na matriz cerâmica, possibilitou uma melhoria nas propriedades mecânicas e que o produto resultante atendeu às normas de saúde e segurança referentes a reciclagem dos resíduos perigosos.

Teloeken (2011), incorporou resíduo de galvanoplastia em seis diferentes composições (2%, 5%, 10%, 15%, 20% e 30%) com queima praticada nas temperaturas de 950 °C, 1050°C e 1150°C. Nas substituições com até 15% de resíduo obteve-se um aumento na resistência mecânica em substituições maiores ocorreu um decréscimo.

Bocanegra, Mora e González (2017), verificaram três diferentes composições do lodo (1%, 5% e 10%), em massa. Obtiveram resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas, técnicas e estéticas do produto com a incorporação até 10% de LG.

Felisberto *et al.*, (2018), avaliaram a compatibilidade ambiental dos materiais vitrocerâmicos obtidos com a incorporação de resíduos de lodo galvânico e resíduos de vidro com soda-cal. As formulações formuladas do LG foi de 1, 5, 10 e 20% e temperaturas variando de 750 °C a 1050°C. Foi observado que os elementos nocivos presentes no lodo galvânico estudados foram imobilizados com sucesso com corpos de provas com 1% e 5% em peso de lodo galvânico. Os autores evidenciam que os resultados são significativos principalmente quando estendido à escala industrial.

Zhang *et al.*, (2018), a viabilidade de produção de tijolos de argilas queimados com a adição do LG até 10% em peso. Apesar da incorporação do lodo terem influenciado nas propriedades mecânicas e físicas dos corpos cerâmicos, os valores estavam de acordo com os exigidos por normas. Com relação a imobilização os metais

presentes no lodo, o ensaio de lixiviação com 8% de incorporação houve a imobilização desses metais considerado perigosos.

2.5 INDÚSTRIA DE CERÂMICA NO BRASIL E NO AMAZONAS

A indústria da cerâmica vermelha é um ramo formado por 6.903 empresas, geralmente de pequeno porte. Por meio do Relatório Anual da Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER), tal seguimento é responsável por mais de 90% de alvenarias e coberturas produzidas no Brasil. Pelo fato do setor ser diretamente influenciado pela indústria da construção civil, a partir da década de 1960 houve um grande crescimento, em decorrência da implementação de programas habitacionais, tal fato teve bastante interferência para a industrialização de tal ramo.

No Estado do Amazonas o maior polo produtor de materiais cerâmicos está localizado no município de Iranduba, sendo responsável por 75% de toda a produção de cerâmica vermelha do estado do Amazonas, em termos quantitativos são produzidos em média 35.000 toneladas de tijolos por mês (PICANÇO, 2012).

De acordo com D' Antona *et al.*, (2006), por meio de estudos realizados pelo Serviço Geológico do Brasil obtiveram informações de que o Polo cerâmico Manacapuru-Iranduba possui uma reserva de 4,315 bilhões de metros cúbicos de argilas com um enorme potencial para uso na cerâmica vermelha. Em sua maior parte, constitui-se de depósitos residuais, Formação Alter do Chão, composto por quartzo, illita/muscovita, caulinita, feldspato. A Figura 3 mostra a composição química média de depósitos argilosos do Estado do Amazonas.

Figura 3 - Composição química dos depósitos argilosos do polo cerâmico Manacapuru – Iranduba



Fonte: D' Antona *et al.*, (2006)

2.6 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são compostos constituídos por elementos metálicos e não-metálicos, que muitas das vezes são: óxidos, nitretos e carbetos. Essas fases nas cerâmicas apresentam-se na forma cristalina, mas existem também materiais cerâmicos com estrutura amorfa (VAN VLACK, 1973; CALLISTER, 2012).

O termo cerâmica é originado da palavra grega *keramikos*, que quer dizer “matéria queimada”. Nota-se que as características importantes desses materiais são alcançadas geralmente por meio de tratamentos térmicos em temperaturas elevadas denominado cozimento (CALLISTER, 2012).

As principais características dos materiais cerâmicos são sua alta dureza, boa resistência mecânica, evidenciando que a resistência à compressão é bem maior quando é comparada a resistência a tração, ruptura frágil, alta estabilidade química e térmica e baixa condutividade elétrica e térmica (VAN VLACK, 1973).

2.7 ARGILA

A argila é um material inorgânico natural, terroso, de granulação fina de diâmetro inferior a 2 μm , que quando misturado com água, adquire uma certa plasticidade, e rigidez quando secos ou submetidos a aquecimento adequado. (BERGAYA *et al.*, 2006; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Geralmente não se encontram argilas puras, e sim misturadas, por mais que a predominância seja de um mineral dominante. Podendo apresentar diferenças até mesmo em argilas da mesma jazida. São compostas por partículas cristalinas bastante pequenas com um número restrito de minerais denominados como argilominerais. Podendo ser constituída por elementos de um argilomineral ou por uma mistura de argilominerais. Além de argilominerais, as argilas são formadas por matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podendo conter minerais amorfos (PETRUCCI, 1998; SANTOS, 1989).

Devido ser um material bastante fino, frequentemente, com misturas de argilominerais e porções finas de outros minerais, torna-se complexa a identificação das argilas, fornecendo uma grande variedade de nomenclaturas. A Tabela 1 apresenta uma diversidade de terminologias existentes para argilas.

Tabela 1 - Classificações usuais das argilas naturais segundo diversos critérios técnicos

Critérios de classificação	Diversidade terminológica
Aplicação	Argilas comuns ou para cerâmica vermelha, argilas plásticas para cerâmica branca, caulim, argila refratária, bentonitas, argilas descorantes.
Composição mineralógica	Argilas cauliníticas, esmectitas e argilas esmestíticas, elites e argilas ílíticas, gibbsíticas, argilas calcíticas, de composição mista.
Plasticidade	Argila plástica, argila semi-plástica, argila gorda, argila magra
Litologia	Folheto, argilito, siltito, ritmito, varvito, argila turfosa.
Composição Química	Argilas alcalinas, ferruginosas, carbonáticas, aluminosas
Quanto a temperatura de sinterização e refratariedade	Argilas fundentes e argilas refratárias.
Origem geológica	Argilas sedimentares, argilas de alteração, argilas residuais ou primárias, argilas transportadas ou secundárias, argila coluvial, aluvial.
Idade geológica	Argilas quarternárias, terciárias, fanerozoicas
Contexto geomorfológico-geológico	Argilas de baixada, argila de várzea, argila de planície, argila de alto, argila formacional, argila de barranco, argila de morro.
Granulometria	Argila, argila siltica, argila arenosa.

Fonte: Motta *et al.*, (2004).

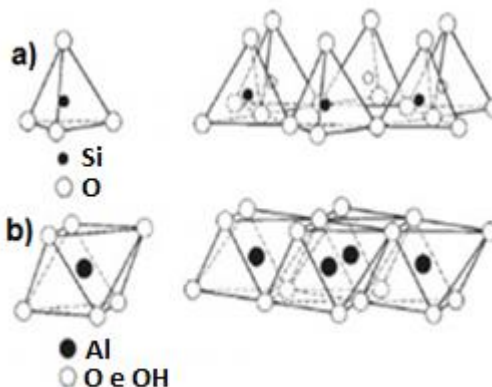
2.8 ARGILOMINERAIS

O termo argilominerais é usado para denominar especificamente os filossilicatos que se apresentam em forma de cristais muito pequenos (<4-8µm) (GRUN, 2007). Estes são compostos principalmente de camadas contendo folhas de tetraedros de sílica (SiO₄) fixados com folhas de octaedros (incluindo alumínio (Al), magnésio (Mg), ferro (Fe) (O, OH)₆ (ISMADIJI *et al.*, 2015).

Nos filossilicatos as folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si-O com cantos compartilhados, como demonstrado na Fig. 4a. Cada tetraedro divide três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, originando a fórmula estrutural de

(Si_2O_5), para a folha. Da mesma maneira, as folhas octaédricas (Figura 4b) são formadas por cátions Al^{3+} ligados a O^{2-} e OH^- , sucedendo em uma fórmula química de Al O (OH)_2 (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Figura 4 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b)

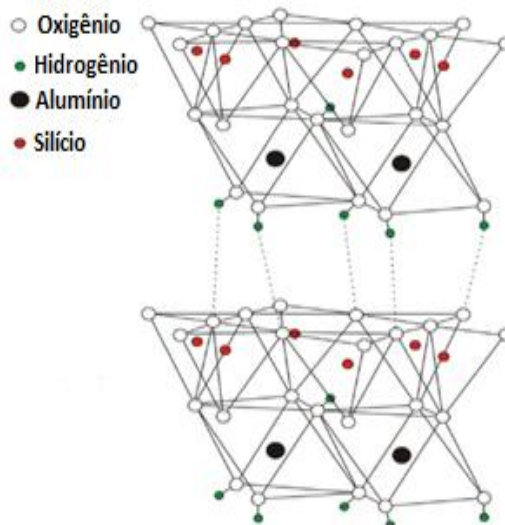


Fonte: TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO (2009)

De acordo com Amorin (2007), existem seis grupos de argilominerais simples: as caulinitas, ilitas, esmectitas, cloritas, vermiculitas e da serpiolita-paligorsquita. Os principais tipos de argilominerais utilizados em massa cerâmicas são a caulinita, montmorillonita, illita e clorita. Entretanto para a produção de tijolos são utilizadas basicamente a caulinita e a montmorillonita. O grupo da caulinita é composto pelos minerais dioctaédricos (caulinita, dickita, nacrita e halloysita) e trioctaédricos (antogorita, chamosita, crisolita e cronstedtita). Os pertencentes ao grupo da esmectita são os minerais dioctaédricos (montmorillonita, beidellita e nontronita) (SCAPIN, 2003; MURRAY, 2007; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

A estrutura do grupo caulinita é formado por uma camada de tetraedros de sílica e uma camada e de octaedros de alumina. A caulinita é denominada de mineral argila 1:1 pelo fato de ser composta pelo empilhamento de uma camada de cada uma das duas folhas básicas. O diagrama esquemático da estrutura da caulinita está representado na Figura 5. A caulinita possui a fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e em sua composição é encontrado SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O e quantidades menores de Mg, K, Fe, Ti. E suas camadas de células unitárias são empilhadas uma sobre as outras com a espessura da camada de unidade em torno de 7,13 Å (MURRAY, 2007).

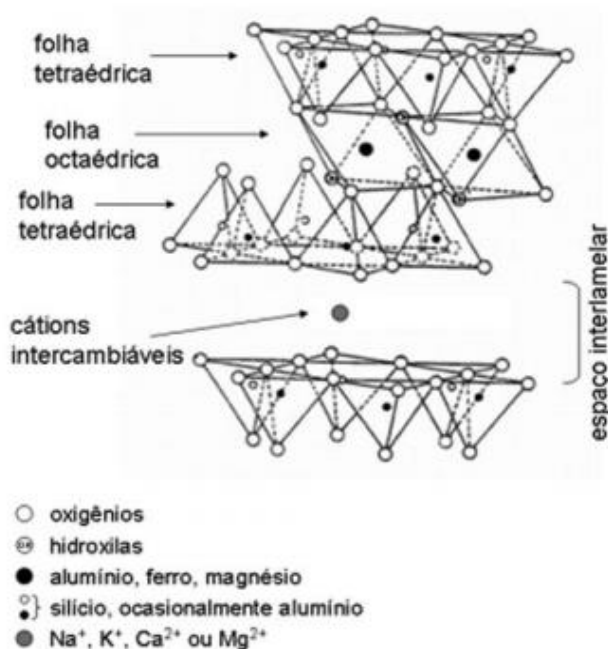
Figura 5 - Estrutura cristalina da caulinita



Fonte: CHENG et al., (2012)

De acordo com Ismadiji et al., (2015), a estrutura e composição dos minerais do grupo da esmectita são diferentes do grupo da caulinita, por isso ambas possuem diferentes propriedades físicas e químicas. O grupo das esmectitas é um dos maiores e mais importantes argilominerais dos filossilicatos. A unidade estrutural básica da argila esmectita é uma camada que se constitui de duas folhas tetraédricas voltadas para dentro com uma folha de octaédrica de alumina central (Figura. 6).

Figura 6 - Estrutura cristalina da esmectita.



Fonte: TEXEIRA-NETO; TEXEIRA-NETO (2009)

2.9 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

São inúmeras as técnicas utilizadas para a caracterização das argilas, as mais usuais são: análise química, análises físicas, análise mineralógica feita através da técnica de difração de Raios X, análises térmicas.

2.9.1 Análise química

Segundo Grun (2007) a análise química define-se em uma técnica que determina a composição de uma matéria-prima, gerando os percentuais de óxidos presentes e os valores de perda ao fogo (apud EMILIANI; CORBARA, 1999). Esta análise pode ser química ou física. A química pode ser realizada por meio de precipitação seletiva. Já o método físico pode ser determinado por espectroscopia ou fluorescência de raios - X (CRUZ, 2012)

A técnica de fluorescência de raio X por dispersão em energia vem sendo muito utilizada, pois trata-se de uma técnica não destrutiva, realizada com rapidez, multielementar e relativamente de baixo custo (FELICZAKI; MELQUIADES, 2014).

2.9.2 Análise mineralógica

Para identificação mineralógica a técnica mais utilizada é a difratometria de raios X (DRX), onde é possível realizar a identificação dos minerais e argilominerais presentes na argila, assim como permite verificar as características cristalográficas desses materiais (CRUZ, 2012). Assim como a técnica de FRX, a de DRX é rápida e não destrutiva.

2.9.3 Análise Física

2.9.3.1 Índice de Plasticidade

O índice de plasticidade (IP) é o indicador de plasticidade de um solo. Este índice é maior para solos argilosos e baixos para solos arenosos (FIORI; CARMIGNANI, 2015). É avaliado pela diferença Limite de Liquidez (LL), que corresponde experimentalmente ao teor de umidade do solo quando fecha uma ranhura por meio de 25 golpes no aparelho de Casagrande, tal ensaio é normatizado pela NBR 6459 (ABNT, 2016). O Limite de Plasticidade (LP) é determinado pelo teor

de umidade do solo quando uma pequena quantidade da amostra começa a fragmentar, ao ser moldada com a mão sobre uma placa de vidro, em forma de cilindro com cerca de 10 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro. São normatizados pela NBR 7180 (ABNT, 2016) e NBR 6459 (ABNT, 2016), respectivamente.

2.9.3.2 Granulometria

O método tradicional usado para realizar a análise granulométrica do solo é o ensaio de peneiramento e sedimentação, mas é um ensaio que demanda tempo, quantidade grande de material e passível de erros. Com o tempo métodos foram sendo desenvolvidos, como por exemplo, a técnica de difração a laser, trata-se de uma técnica que possibilita a determinação do tamanho das partículas suspensas em líquido provocando uma descontinuidade no fluxo do fluido (PRADO, 2011).

2.9.4 Análise Térmica

Uma das técnicas de análises térmicas é a calorimetria exploratória diferencial (DSC) que indicam os eventos térmicos ocorridos ao longo de uma determinada temperatura, nesses eventos é possível determinar as reações endotérmicas ou exotérmicas presente na amostra, além de verificar mudanças de fases e capacidade de calor. No caso da argila, tal técnica é usada para a comprovação de minerais e argilominerais (SANTOS, 1989).

Uma outra técnica bastante usada é a análise termogravimétrica (TGA), onde acompanha a variação da amostra, em função da temperatura ou do tempo.

2.10 PROPRIEDADE DAS ARGILAS

Segundo Santos (1989), as principais propriedades das argilas para a produção de tijolos cerâmicos são: a composição química, plasticidade, granulometria e seu comportamento ao calor.

2.10.1 Composição química

A composição química influencia diretamente nas características finais das massas cerâmicas. As argilas para cerâmicas vermelhas, possui como principal característica a cor de queima avermelhada. A presença de alto teores de óxido de

ferro (Fe_2O_3), geralmente acima de 4%, contribuem para a presença da cor avermelhada. A sua presença também reduz a plasticidade, mas diminui a retração e facilita a secagem. (FECANNI, 1992; GRUN, 2007; CABRAL JUNIOR *et al.*, 2008).

A presença de teor de óxido de titânio (TiO_2) favorece um tom alaranjado para a massa cerâmica. O óxido de alumínio (Al_2O_3) mostra a quantidade de argilomineral presente; quanto mais alumina, maior a quantidade de caulinita (SANTOS, 1989).

Algumas argilas podem apresentar pequenas quantidades de compostos solúveis em água como por exemplo: os sulfatos de cálcio (CaSO_4), de magnésio (MgSO_4), de sódio (NaSO_4), de potássio (K_2SO_4), dentre outros sulfatos. Esses sulfatos podem apresentar a presença de eflorescências (GRUN, 2007).

A sílica ou óxido de silício (SiO_2) está relacionado com os argilominerais, micas, feldspatos ou quartzo. Na fabricação de cerâmica vermelha, oferece resistência, age como redutor de plasticidade e torna-se importante no controle de retração de queima. Quando a argila apresenta uma grande proporção de SiO_2 , e um teor significativo MgO e CaO , provavelmente, indica a presença de montmorillonita (SANTOS, 1989; GRUN, 2007).

Os óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O), geralmente apresenta-se na forma de feldspatos, são fundentes e conferem resistência mecânica quando sinterizados entre 950 e 1000 °C. Os óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO), também são fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças, indicam a presença de calcita, dolomita e massas calcárias (SANTOS, 1989; MÁZ, 2002).

2.10.2 Plasticidade

A plasticidade de um solo define a eficiência dos solos de serem moldados, por meio de certas condições de umidade, sem mudança do volume, tornando-se uma propriedade importante de solos finos (argila e silte) (CAPUTO, 1988).

Para Santos (1989), a plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar após aplicação de uma força e de permanecer com essa deformação quando a força aplicada é removida.

Os argilominerais presente no solo influenciam os Limites de Atterberg. A Tabela 2, adaptado de Mitchell e Soga (2005) exemplifica valores desses parâmetros relativos a diferentes argilominerais.

Tabela 2 - Limites de Atterberg para argilominerais.

Grupo de argilomineral	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Montmorillonita	100 - 900	50 - 100	50 - 800
Ilita	60 - 120	36 - 60	24 - 60
Caulinita	30 - 110	25 - 40	05 - 70

Fonte: MICHELL; SOGA (2005), adaptado.

Caputo (1988) classificou os solos em função do índice de plasticidade, em: fracamente plástico: ($1 < IP < 7$); medianamente plástico: ($7 < IP < 15$) e altamente plástico ($IP > 15$).

2.10.3 Composição granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de argila é um aspecto que determina a sua aplicabilidade, tendo a fração fina uma grande importância na confecção de peças cerâmicas. As argilas com granulometria muito fina possuem os índices de plasticidades maiores, favorecendo assim uma maior trabalhabilidade para a moldagem, melhorando a resistência mecânica e de contração, ajudando também que os produtos cerâmicos não trinquem durante a queima (PRADO, 2011).

A massa cerâmica não pode ser composta somente por argilas plásticas, pois apresentam dificuldades no processamento, desde a formação das peças até a secagem e queima. Por isso, a dosagem dos grãos finos, médio e grossos ajuda a minimizar certos problemas que o material cerâmico possa apresentar. E o diagrama de Winkler é ideal para a realização desse estudo (PÉREZ-VILLAREJO *et al.*, 2015).

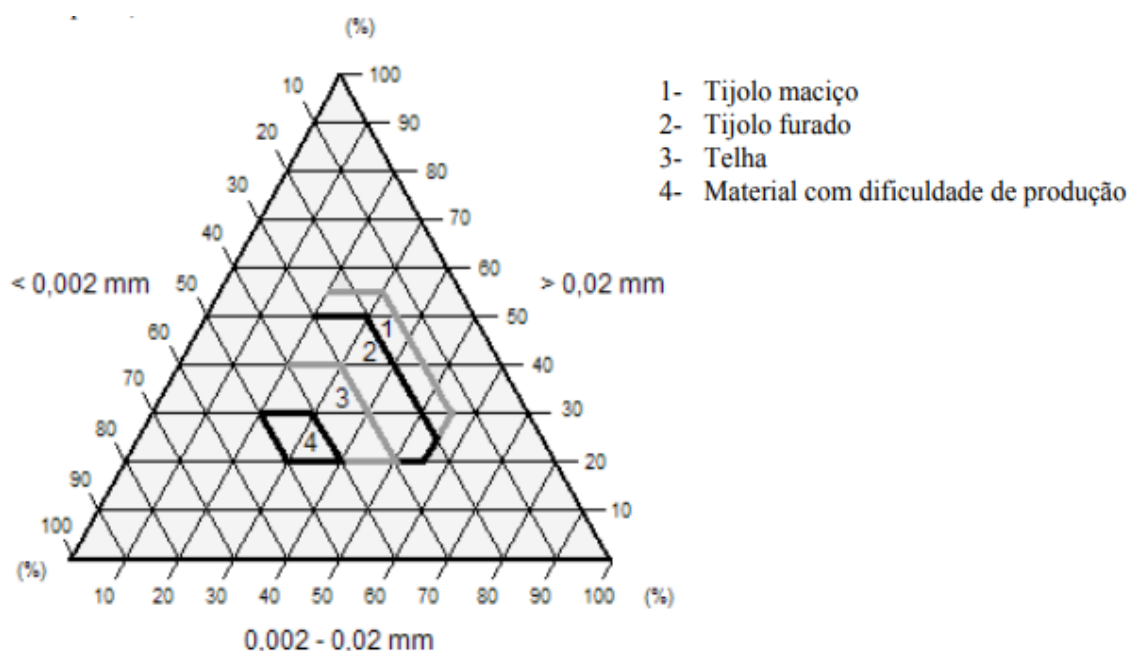
O Diagrama de Winkler, Figura 7, indica as regiões delimitadas que seriam adequadas para a fabricação para cada artefato cerâmico. A região 1 é apropriada para a confecção de tijolos maciços. A região 2 é adequada para tijolos furados. A região 3 para a fabricação de telhas e a região 4 é para produtos com dificuldades de conformação, que necessitam de uma massa com alta plasticidade. A Tabela 3 especifica a composição granulométrica recomendada para a confecção de peças para cerâmicas vermelhas.

Tabela 3 - Composição granulométrica recomendada para a confecção de peças para cerâmica vermelha

Tipo de produto	Composição Granulométrica		
	2 μ m	2 a 20 μ m	20 μ m
Materiais com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
Telhas, capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	25 a 55

Fonte: PRACIDELLI; MELCHIADES (1997).

Figura 7 - Diagrama de Winkler.



Fonte: PRACIDELLI; MELCHIADES (1997).

2.10.4 Comportamento ao calor

A importância no processo de queima é muito importante para a qualidade do produto final. De acordo com Barba *et al.*, (2002), à medida que temperatura aumenta durante a queima de um corpo cerâmico é possível ocorrer os seguintes acontecimentos:

- Por volta de 100 °C ocorre a evaporação da água de umidade, o forno funciona como um secador.
- A 500°C ainda existem moléculas de água compondo a estrutura dos

argilominerais e que não foram afetadas pela secagem. Em torno de 550 °C e 600 °C essa água é eliminada. Acima desta temperatura pode indicar de fato o início da sinterização, a ocorrência de absorção de calor (um pico endotérmico no ensaio de DSC).

- Entre as temperaturas de 560°C e 580°C pode ocorrer uma variação dimensional notável devido à sílica livre na forma de quartzo na composição das matérias-primas, podendo surgir trincas durante o resfriamento.

- Entre 850°C e 1000°C acontece a decomposição dos carbonatos, transformando-se em óxido de cálcio e não reagem com silicatos.

- Acima de 900°C os fundentes (óxidos de potássio, sódio, ferro, entre outros) formam a fase líquida.

- Poucas vezes existem sais no material cerâmico que podem apresentar-se na forma de eflorescências brancas. Acima de 950 °C ocorre a volatilização da maior parte dos sais. Há uma ligação entre a temperatura de sinterização e o aparecimento de eflorescências, temperaturas inferiores a 900°C favorecem a sua formação.

- A partir de 1000°C há variação das características de acordo com a composição química e mineralógica da massa, propiciando a dureza, compactação e impermeabilidade.

2.11 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Depois da secagem e sinterização algumas propriedades dos materiais cerâmicos devem ser observadas para que seja garantida um produto de qualidade e que possua durabilidade. Tais propriedade são: Absorção de água, Porosidade, Retração Linear, Massa Específica Aparente e Módulo de Ruptura a Flexão.

- Absorção de água

A absorção de água do material cerâmico queimado é um critério utilizado para verificar a porosidade aberta e analisar a fundência do material (MEDEIROS, 2010). De acordo com Menezes, Varela e Varela (2016) a absorção é definida como o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo após a sinterização.

- Porosidade

A porosidade é obtida pela razão entre o volume ocupado pelo ar presente na massa granular e o volume total. Quando se tem a união de partículas é certa a presença de vazios, muitas vezes até em ordem nanométricas. A formação desses

poros desempenha um papel importante, sendo algumas vezes desejados e outras precisando ocorrer sua eliminação (FONSECA *et al.*, 2016).

Ainda segundo Fonseca *et al.*, (2016), os poros exercem a função de concentrar tensões e são a principal causa dos defeitos nos produtos cerâmicos, pois facilitam o início de trincas e possivelmente uma fratura. A distribuição dos poros e a porosidade total alteram as propriedades das cerâmicas, como por exemplo, a diminuição da resistência mecânica.

- **Retração Linear**

É a predisposição que a argila tem em diminuir o volume por meio da perda de umidade por secagem e queima. Quando ocorre a queima de um material cerâmico existe uma nova redução de volume, que está relacionada a eliminação da água de constituição e a redução ou eliminação dos poros (CARDOSO, 1995).

- **Massa Específica Aparente**

A massa específica aparente é a razão entre a massa do corpo de prova (CP) e seu volume. Quantifica o volume total de poros fechados dos CP e demonstra seu grau de leveza (SOUSA, 2016).

- **Módulo de Ruptura a Flexão**

Segundo Callister (2012) é a tensão empregada por meio do ensaio de flexão momento da fratura, sendo um parâmetro mecânico significativo para os cerâmicos frágeis. E indica a capacidade que o material suporta os esforços realizados por cargas que podem.

Segundo Santos (1989), para tijolos furados, admite-se valores de tensão de ruptura à flexão maiores que 5,5 MPa. Destaca ainda, faixas mínimas de aceitabilidade a depender do tipo de produto a ser fabricado. Para tijolos furados (blocos), o limite inferior é de 2,5 MPa, e para telhas, o valor mínimo recomendado é de 3 MPa.

2.11.1 Classificação

2.11.1.1 Tijolos furados e blocos

Os tijolos furados ou blocos cerâmicos após o processo de queima são classificados visualmente e posteriormente é realizada avaliação das propriedades geométricas, físicas e mecânicas por meio da NBR 15270-2 (ABNT, 2017).

O índice de absorção de água nos blocos ou tijolos de vedação em paredes vazadas com furos ou vazados horizontais não deve ser inferior a 8%, nem superior a 25%. Para blocos de alvenaria racionalizada em paredes vazadas com vazados verticais não deve ser inferior a 8%, nem superior a 21%.

No que se confere a propriedade mecânica dos tijolos e blocos cerâmicos é a resistência à compressão individual. O limite mínimo normatizado da resistência à compressão de cada tijolo e bloco de vedação, usados com furo na horizontal, deve ser maior ou igual a 1,5 MPa e para blocos estruturais com furos na vertical a resistência mínima deve ser maior ou igual a 3,0 MPa.

2.11.1.2 Telhas, capas

As telhas cerâmicas, capas após o processo de queima são classificados visualmente e posteriormente é realizada avaliação das propriedades geométricas, físicas e mecânicas por meio da NBR 15310 (ABNT, 2009).

O limite máximo admissível para absorção de água é de 20 %.

Com relação as cargas de ruptura a flexão não devem ser inferiores às indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Tipos de telhas e cargas de ruptura

Tipos de telhas	Exemplos	Cargas N (kgf)
Planas de encaixe	Telhas francesas	1000 (100)
Compostas de encaixe	Telhas romanas	1300 (130)
	Telhas capa e canal colonial	
Simples de sobreposição	Telhas plan	1000(100)
	Telhas paulistas	
	Telhas Piauí	
Planas de sobreposição	Telhas alemã e outras	

2.11.1.3 Tijolos maciços

Os tijolos maciços ou perfurados para vedação e os tijolos maciços ou perfurado estrutural após o processo de queima são classificados visualmente e posteriormente é realizada avaliação das propriedades geométricas, físicas e mecânicas por meio da NBR 15270-1 (ABNT, 2017).

A norma específica para tijolos cerâmicos maciços de vedação a resistência

mínima a compressão (f_b) igual à 4,0 MPa (classe VED 40) e para fins estruturais cinco classes (EST60 = 6,0 MPa; EST80 = 8,0 MPa; EST100 = 10,0 MPa; EST120 = 12,0 MPa e EST140 = 14,0 MPa).

2.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A análise científica necessita de planejamento experimental preciso, sendo assim, o estabelecimento antecipado, por escrito, de todas as soluções e atividades que devem ser tomadas e procedidas para a realização do ensaio. O plano do experimento deve estar em concordância com os objetivos específicos da pesquisa e alinhados com o problema e a hipótese, além de ser formulado com o intuito de garantir a derivação das conclusões que o experimento almeja estabelecer para o alcance desses objetivos (SILVA, 2006).

Por muitas vezes esta fase de planejamento é desvalorizada, não se dedicando o devido tempo e atenção necessários para a elaboração do plano experimental. Para Silva (2006) este erro implica em experimentos com geração de resultados não utilizáveis ou em resultados cujas informações não podem ser potencializadas.

Portanto, ao empregar conhecimentos estatísticos, os pesquisadores podem sintetizar do sistema em estudo o melhor das informações úteis com uma quantidade mínima de experimentos. Para Barros Neto (2010), o planejamento experimental possui um domínio de interesse que é a resposta, por conta disso algumas variáveis que chegam a influenciar a resposta são os fatores, enquanto que os valores desses fatores são chamados de níveis e a função que descreve essa influência é chamada de superfície de resposta, com o intuito de mostrar os valores que fornecem o melhor resultado possível.

Certos aspectos são importantes nos estudos onde o planejamento experimental é aplicado, como: a aquisição dos dados experimentais e a avaliação estatística dos resultados. O êxito de um método estatístico depende primordialmente da qualidade dos dados coletados, caso contrário, a técnica será comprometida, vindo a deteriorar o resultado do experimento (BEZERRA, 2013).

A fim de aplicar a abordagem estatística no planejamento e análise de um experimento, faz-se necessária a ideia exata do que será estudado e como os dados serão coletados. Sendo assim, Montgomery (1991) propõe uma metodologia para a

utilização de técnicas estatísticas para o preparo de experimento e análise dos resultados conforme:

- Identificação e afirmação do problema: é necessário ter o conhecimento da origem e da dimensão da informação essencial para a resposta do problema em questão, seguindo, por várias vezes, estudos prévios cujos processos são semelhantes;
- Escolha de fatores, níveis e faixas: o discernimento das variáveis escolhidas é uma junção da compreensão teórica e prática do pesquisador, sendo imprescindível investigar todas as variáveis importantes;
- Seleção da variável de resposta: no processo de seleção é essencial que o erro experimental de medida da variável resposta seja ínfimo, para que seja permitida a avaliação e interpretação estatística dos resultados utilizando um número reduzido de amostragens;
- Escolha do planejamento experimental: trata-se do número de réplicas que o experimento tem, além da sequência de execução dos ensaios. Sendo assim, ao escolher o planejamento experimental o pesquisador é capaz de minimizar o número total de ensaios a serem realizados e, por consequência, abater os custos da pesquisa e o tempo de execução;
- Realização do experimento: através de monitoramento e controle, possibilitando a garantia e a validade do experimento;
- Análise estatística dos dados: nesta etapa os métodos são utilizados objetivando garantir a credibilidade e a validade dos resultados, fornecendo conclusões objetivas e com erros associados a elas de acordo com o grau de confiança pré-estabelecido;
- Conclusões e recomendações: por meio delas são tomadas medidas acerca do procedimento em estudo, como a utilização de gráficos e tabelas para a apresentação dos dados obtidos e análise realizada, assim como possíveis repetições do procedimento, se julgadas necessárias.

Sendo assim, essa etapa compreende, sobretudo, o planejamento da amostra, o planejamento das ações e dos procedimentos para a execução do experimento, embasadas nas definições de modelo estatístico decorrente e dos procedimentos de análise estatística para a derivação de conclusões.

2.12.1 Planejamento fatorial 2^3 com ponto central

Como em planejamento fatorial é possível a variação de todos os fatores (as variáveis de estudo) ao mesmo tempo, se a tendência de variação do efeito de um fator B não for o mesmo de um fator A, diz-se que existe interação entre A e B; assim, quando os percentuais de duas condições A e B são alterados de x para y, se a resposta medida não tiver a mesma tendência para ambas, há interação entre A e B, chamado efeito AB (BERNARDIN, 2003).

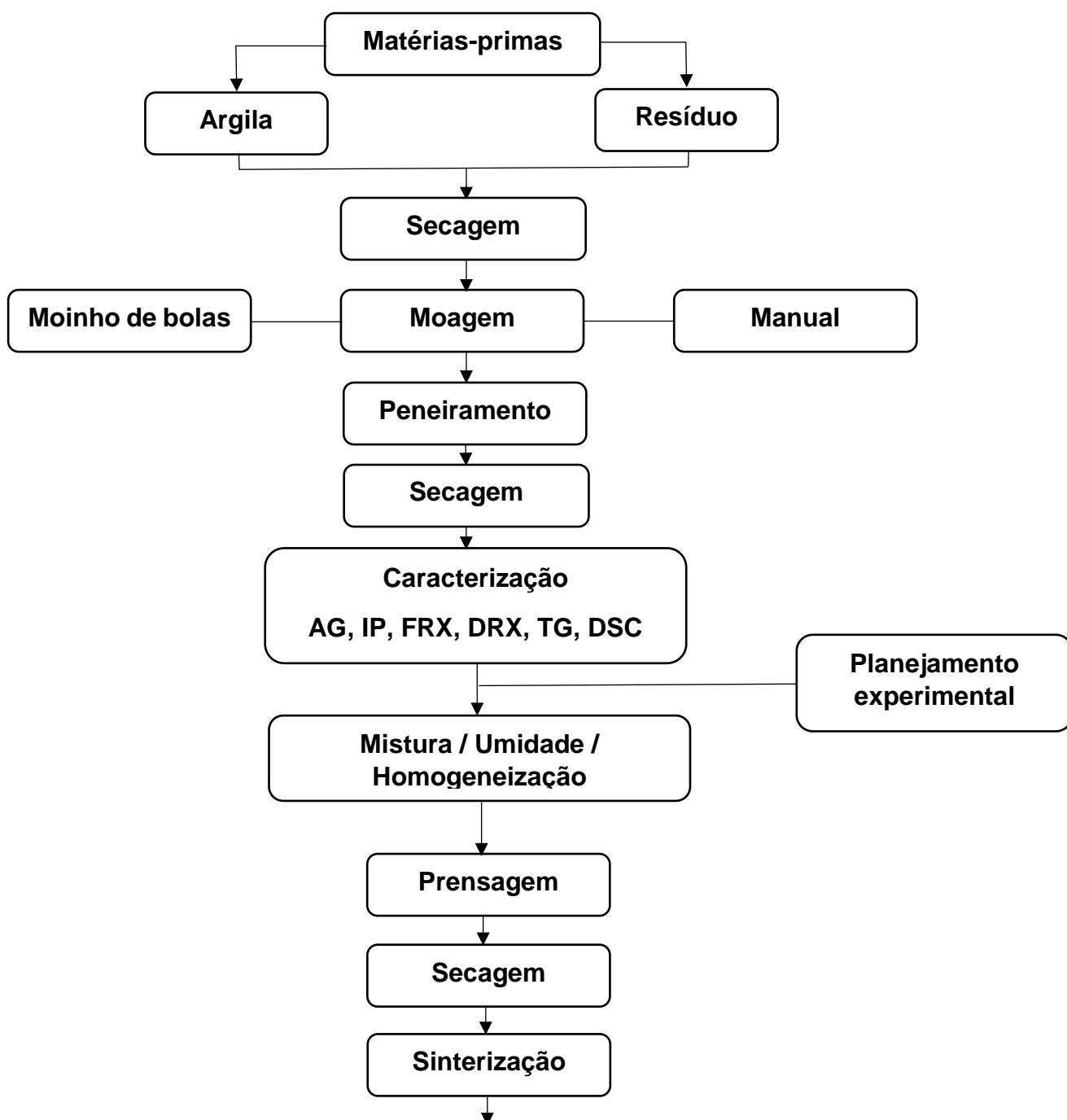
Para se estudar o efeito das variáveis principais e suas interações é utilizado o planejamento fatorial completo, que prevê o efeito das interações entre todos seus fatores. Porém, o número de experimentos pode tornar-se muito elevado se houverem muitos fatores ou níveis. Para experimentos mais rápidos pode-se utilizar o planejamento fatorial fracionado, que desconsidera as interações, projeto utilizado neste estudo.

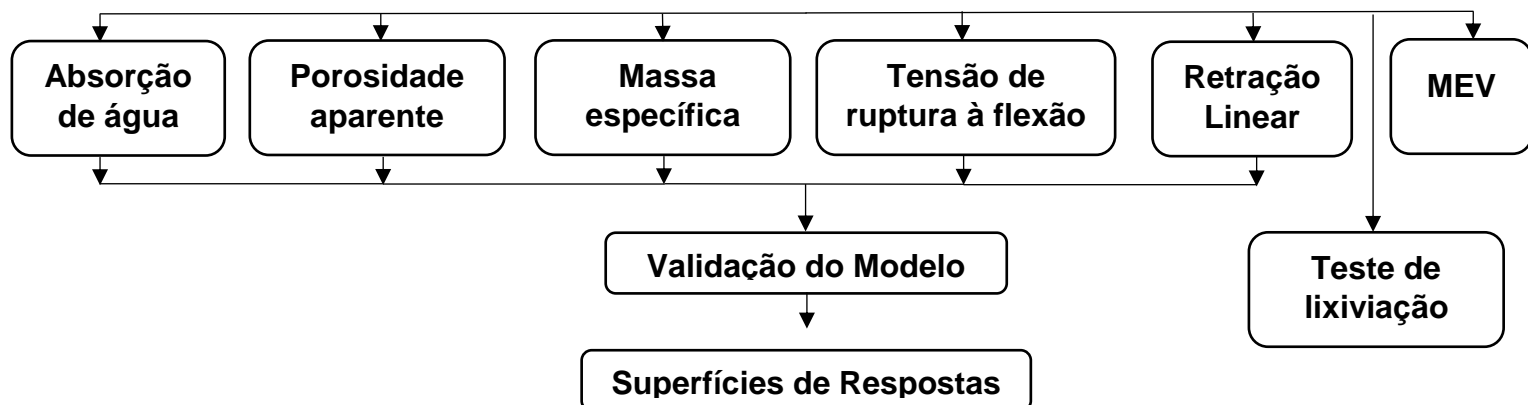
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados para este trabalho. A metodologia foi baseada no trabalho de Santos (1989) e seguiu as Normas da ABNT.

Os procedimentos experimentais foram executados conforme a Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma do Experimento





Fonte: Elaborada pelo autor

3.1 MATERIAIS

A argila foi coletada diretamente do estoque de material da cerâmica 3 irmãos (Figura 9), localizada na rodovia AM 070, ($3^{\circ}10'18''S$ e $60^{\circ}6'29''W$). A jazida da olaria está localizada no distrito de Cacau Pirêra ($3^{\circ}10'7.8''S$ e $60^{\circ}5'3''W$) mostrado na Figura 10, cerca de 5 km de distância da indústria.

Figura 9 - Argila armazenada na indústria de cerâmica vermelha



Fonte: Elaborada pelo autor

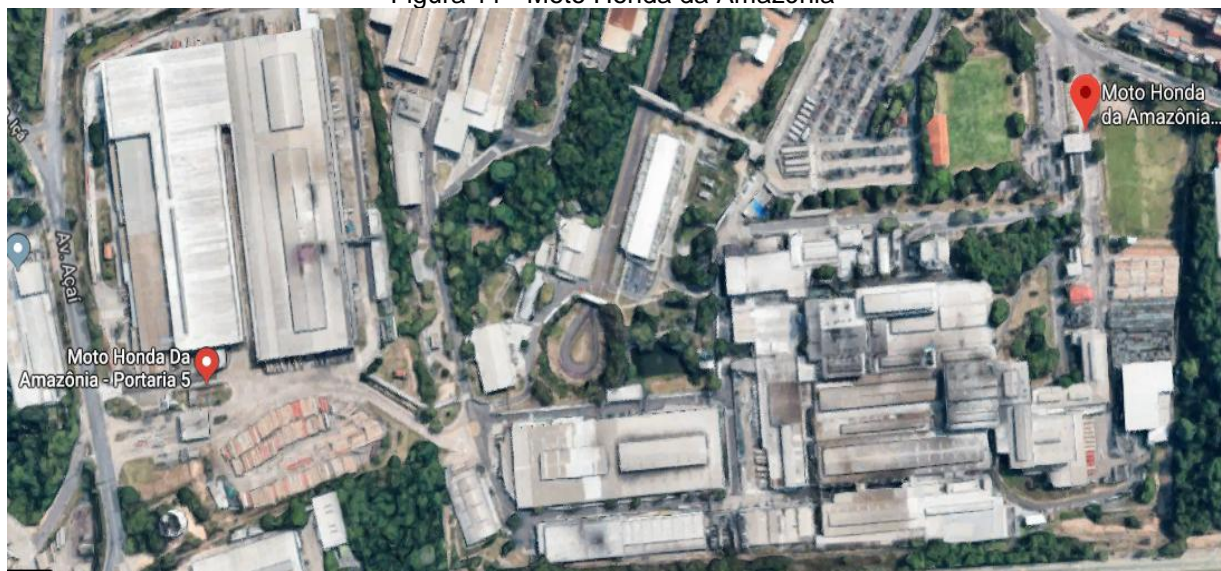
Figura 10 - Localização da indústria de cerâmica até o município do Cacau Pirera



Fonte: Google Maps

O lodo galvânico foi fornecido pela empresa Moto Honda da Amazônia, mostrada na Figura 11, localizada no Polo Industrial de Manaus (3°7'36.822"S e 59°58'9.725"W).

Figura 11 - Moto Honda da Amazônia



Fonte: Google maps

O lodo galvânico possui sais metálicos e é classificado de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004) como Resíduo Classe I – Perigoso.

3.2 MÉTODOS

O desenvolvimento desta pesquisa constituiu-se em duas etapas, primeiramente a caracterização das matérias-primas e posteriormente na produção e caracterização dos compósitos cerâmicos.

3.2.1 Preparação das matérias-primas

A massa cerâmica foi seca em estufa por 24h a uma temperatura de 110 °C, posteriormente foi transportada para um moinho de bolas e moída durante 2h. Após a moagem a massa cerâmica foi peneirada em peneira de 100 mesh (abertura de 0,150 mm). Com a fração passante foram fabricados os corpos de provas.

A Figura 12, apresenta o resíduo que foi utilizado na pesquisa, seco e peneirado. A secagem do resíduo foi realizada primeiramente ao ar livre.

O resíduo também foi seco com o auxílio de uma estufa, foi utilizada uma temperatura de 110°C, durante 24h. Para a realização do destorroamento do lodo não foi necessário o uso do moinho de bolas, somente um almofariz, pois a redução do seu tamanho não exigiu muito esforço.

Figura 12 - Lodo de galvanoplastia seco.



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.2 Caracterização das matérias-primas

3.2.2.1 Granulometria

Para a realização deste ensaio, as amostras foram preparadas de acordo com a NBR 6457 (ABNT, 2016) e passadas em peneira ABNT nº 80 (0,018 mm), o material passante foi disperso em água através de um dispersor Hydros 2000 MU. O equipamento utilizado um granulômetro a laser da marca MALVERN com ilustrado na Figura 13.

As análises foram realizadas no laboratório de sedimentação da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM).

Figura 13 - Granulômetro à Laser



Fonte: Do autor

3.2.2.2 Limites de Atterberg

Os Limites de Atterberg foram determinados somente na massa cerâmica no Laboratório de Pavimentação da Universidade Federal do Amazonas. Foram seguidas as recomendações das normas NBR 7180 (ABNT, 2016) e NBR 6459 (ABNT, 2016) respectivamente.

As amostras para esses ensaios foram secas em estufa por 24h, a 100 °C, posteriormente peneiradas em peneira de malha de 0,42 mm. Foi utilizada a fração de 200 g para a realização de cada ensaio.

3.2.2.2.1 Limite de Liquidez (LL)

Para este ensaio foi colocada a amostra em um recipiente de porcelana, adicionando água em pequenas quantidades e com o auxílio de uma espátula foi feito a homogeneização da massa cerâmica. Posteriormente, transferiu-se parte da amostra para a concha moldando até ser obtida uma espessura de 1 cm. Com o auxílio do cinzel, foi feita uma ranhura ao meio da amostra. Logo após, a concha foi colocada no apoio. Com isso, realizou-se uma sequência uniforme de 2 golpes por segundo até que a ranhura fosse fechada. A quantidade de golpes foi contada e anotada. Posteriormente retirou-se uma parte da amostra da concha e colocou-se em uma cápsula e foi pesada e logo após levada à estufa. O processo foi realizado seis vezes. A partir dos dados obtidos, foi calculado o Limite de Liquidez de acordo com a NBR 6459 (ABNT, 2016).

3.2.2.2.2 Limite de Plasticidade (LP)

Para analisar a plasticidade da argila, foi feita uma mistura da argila com água. Foi necessário retirar uma porção da mistura e fazer a modelagem de uma bola pequena na palma da mão. Essa amostra foi colocada sobre uma placa de vidro e com a palma da mão foi aplicada uma pressão até atingir uma forma cilíndrica de 3 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento e a aparição de pequenas fissuras. Logo após colou-se rapidamente em uma cápsula, pesou-se e a mesma foi colocada em uma estufa na temperatura de 100 °C, durante 24h. Essa análise foi realizada com as recomendações da NBR 7180 (ABNT, 2016).

3.2.2.2.3 Índice de Plasticidade

Determinou-se o índice de plasticidade pela diferença entre o limite de liquidez e limite de plasticidade.

3.2.2.3 Caracterização química

Para a caracterização química foi realizada a técnica de Espectroscopia de

Fluorescência de Raio X por dispersão de ondas. A análise qualitativa e quantitativa foi realizada com o equipamento FRX-DO da Rigaku, modelo Supermini, localizado do Laboratório do grupo Crowfoot de Métodos de Raio X, da Universidade do Estado do Amazonas.

Para a realização deste ensaio, as matérias-primas e as formulações foram preparadas de acordo com a NBR 6457 (ABNT, 2016) e passadas na peneira ABNT nº 200 (0,074 mm).

As pastilhas foram realizadas em triplicata, pesadas em balança analítica na razão de 1:4, ou seja, 1g de amostra para 4,0g de ácido bórico. Para a prensagem, foi utilizada uma prensa pneumática para mistura da amostra ao ácido bórico.

3.2.2.4 Caracterização mineralógica

Para a caracterização mineralógica foi realizada análise de Difração de Raio X – (DRX). Para a preparação das amostras, foram seguindo os mesmos passos utilizados para ED-FRX. Posteriormente foram inseridas em um porta amostra de aço e compactadas para análise de difração de raio X, em equipamento de marca Panalytical e modelo Empryean. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (40kV/40mA), com passo de $0,02^\circ$ e uma faixa de leitura (2θ) de 5° a 100° .

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Universidade Federal do Amazonas.

3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termodiferencial (DSC)

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais compósitos (LAMAC) da Universidade Federal do Amazonas. Para as amostras, as leituras foram realizadas em um SDT da TA Instrument. Foram aferidas aproximadamente 10 mg de todas as amostras, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final de 1050°C , com um fluxo de gás de nitrogênio, com $5.0\text{ ml}/\text{min}$. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

3.2.3 Produção e caracterização dos materiais cerâmicos

3.2.3.1 Condições experimentais das amostras utilizando o planejamento fatorial 2^3 com ponto central

As condições experimentais utilizadas no estudo foram estabelecidas por meio da técnica de planejamento experimental, com o objetivo de obter modelos estatísticos que representem as propriedades tecnológicas do compósito cerâmico.

Nesta pesquisa foi utilizado o planejamento experimental do tipo fatorial 2^3 , um planejamento com 2 níveis (mínimo e máximo), o que levará a realização de 8 condições experimentais. O ponto central foi adicionado ao experimento com 3 repetições, possibilitando um total de 11 condições, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Condições experimentais

Condição	PR(%)	TS (°C)	PQ (min)
C1	0	850	60
C2	0	850	180
C3	0	1050	60
C4	0	1050	180
C5	20	850	60
C6	20	850	180
C7	20	1050	60
C8	20	1050	180
C9	10	950	120
C10	10	950	120
C11	10	950	120

Fonte: Do autor

Os fatores controláveis escolhidos foram a temperatura de sinterização (TS), patamar de queima (PQ) e percentual de resíduo (PR) variou-se em três níveis: inferior, médio e superior. Para o fator TS os limites inferiores e superiores foram utilizados 850 e 1050 °C, para o fator PQ os limites inferiores e superiores foram de 60 min e 180 min e para o fator PR os limites inferiores e superiores serão 0% e 20%. Para o ponto central utilizou-se os valores intermediários de 950°C, 120 min e 10% para os fatores TS, PQ e PR, respectivamente.

Para o uso do planejamento experimental torna-se necessário codificar os valores e devem ser representados por (-1), níveis inferiores, (0) níveis intermediários e (+1) níveis superiores, tais níveis estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 - Fatores Codificados

Variáveis	NÍVEIS		
	-1	0	1
Resíduo (%)	0	10	20
Temperatura (°C)	850	950	1050
Patamar (min)	60	120	180

Fonte: Do autor

As variáveis de respostas foram as seguintes propriedades tecnológicas: Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA), Massa Específica Aparente (MEA), Retração Linear de Queima (RLQ) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF). Com isso foi possível construir a matriz de planejamento fatorial, composta por 11 condições experimentais, denominadas de C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10 e C11, conforme a Tabela 7.

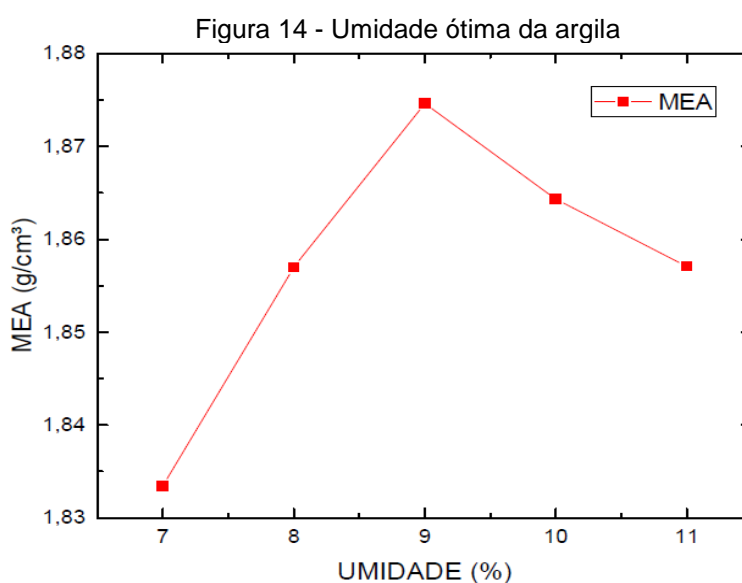
Tabela 7 - Matriz do planejamento

Condições	Valores Codificados			Variáveis de Respostas				
	(%)	(°C)	(min)	PA	AA	MEA	RLQ	TRF
	Resíduo	Temp	Patamar	(%)	(%)	(g/cm ³)	(%)	(MPa)
C1	-1	-1	-1	-	-	-	-	-
C2	-1	-1	+1	-	-	-	-	-
C3	-1	+1	-1	-	-	-	-	-
C4	-1	+1	+1	-	-	-	-	-
C5	+1	-1	-1	-	-	-	-	-
C6	+1	-1	+1	-	-	-	-	-
C7	+1	+1	-1	-	-	-	-	-
C8	+1	+1	+1	-	-	-	-	-
C9	0	0	0	-	-	-	-	-
C10	0	0	0	-	-	-	-	-
C11	0	0	0	-	-	-	-	-

Fonte: Do autor

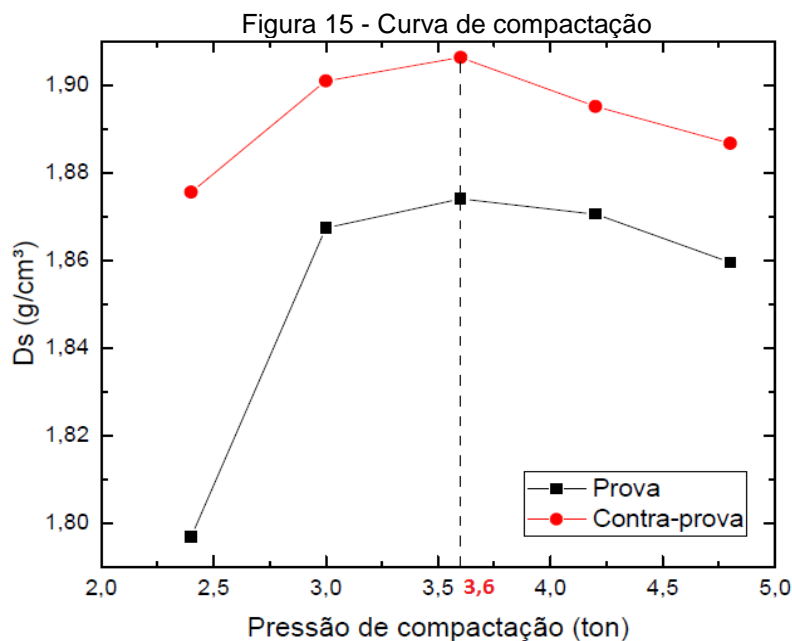
3.2.2.2 Confeção dos corpos de provas

Para realizar a conformação por prensagem dos corpos de provas foi verificado o teor de umidade ótima para ser adicionado na matriz argilosa por meio da densidade. Foi verificada a umidade a partir de 5 leituras de umidade. Na Figura 14, é possível verificar que a umidade ótima para a argila, matriz em questão, foi de 9% para a produção das amostras, realizado através da densidade ou MEA (g/cm^3) medida para cada teor de umidade (7 a 11%).



Fonte: Do autor

Após ter encontrado a umidade ótima para a conformação das peças, foi necessário verificar a pressão de compactação ideal da massa padrão umidificada com 9% de água, em conformidade da análise de umidade do estudo piloto. A carga aplicada na prensagem foi de 3,6 toneladas, equivalente a 30 MPa, em conformidade à pressão analisada na curva de compactação (densidade x pressão de compactação), conforme mostrado na Figura 16.

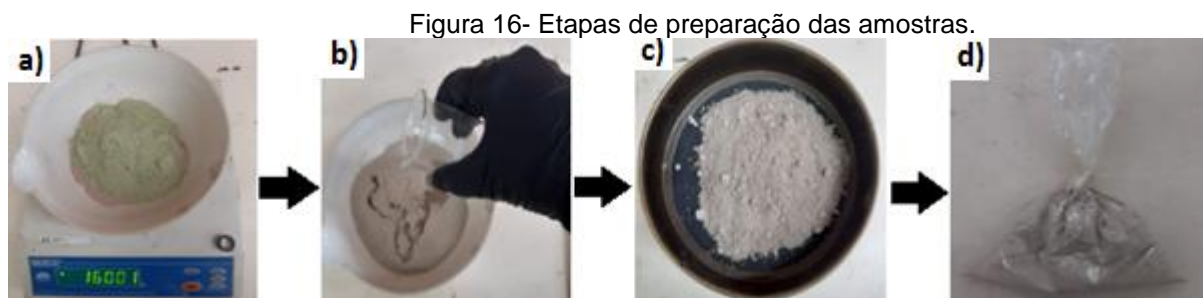


Fonte: Do autor

Após a verificação da pressão de compactação ideal e umidade ótima, a próxima etapa consistiu na pesagem dos materiais para a produção dos corpos de prova. Foram feitos para cada formulação um total de 7 CPs, cada um com 13 gramas de material, gerando um total de 77 corpos de prova.

A preparação das amostras para cada formulação, (Figura 16 a b, c e d), foi realizada de acordo com as etapas abaixo:

- dosagem – esta etapa consistiu por pesagem em balança com precisão de 0,01g levando em consideração as proporções em peso da argila e o peso resíduo, para as formulações que usariam resíduos;
- mistura – a argila e o resíduo foram misturados juntamente com água em um almofariz, com o auxílio de uma espátula até que a mistura estivesse uniforme;
- armazenamento – após o término da mistura a quantidade de amostra foi passada na peneira ABNT N° 30 (0,59 mm) para homogeneizar e facilitar a prensagem, acondicionada posteriormente em sacos plásticos por 24h.



Após a etapa da preparação das amostras, corpos de provas foram preparados com um auxílio de um molde com dimensões de 60x20x5 mm. Os corpos de provas foram obtidos por compactação uniaxial em uma prensa hidráulica da marca Bovenau modelo P30000 com capacidade de 30 toneladas, utilizando uma pressão de compactação de 360 kgf/cm².

As peças depois de cada etapa, prensagem, secagem e queima, foram pesadas em balança digital com precisão de 0,01g e medidas suas dimensões com auxílio de um paquímetro digital. Após a prensagem dos corpos de provas, os mesmos foram secos em estufa por um período de 24 horas a uma temperatura de 110°C, posteriormente deu-se o início à sinterização das amostras nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e isotermas de 60 min, 120 min e 180 min, de acordo com o planejamento experimental proposto.

3.2.2.3 Obtenção das propriedades tecnológicas

3.2.2.3.1 Absorção de água

Para a obtenção da absorção de água dos corpos de provas foi efetuado o procedimento de acordo com a Norma Brasileira NBR 15270-2 (ABNT, 2017), e determinado pela equação (1):

$$AA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

AA = absorção de água (%);

M_u = massa do corpo de prova saturado de água (g);

M_s = massa do corpo de prova seco (g).

3.2.2.3.2 Porosidade aparente

Foi utilizado o princípio de Arquimedes para a obtenção da porosidade aparente. O procedimento foi realizado juntamente com o ensaio de absorção de água, onde após a retirada da imersão em água, durante 24 horas, as amostras foram pesadas imersas em água. A porosidade aparente foi determinada por meio da Equação 2.

$$PA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

PA = porosidade aparente;

M_u = massa do corpo de prova úmido (g);

M_s = massa do corpo de prova seco (g);

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

3.2.2.3.3 Massa específica aparente

A massa específica aparente (MEA) é a razão entre o peso do corpo de prova após a queima em gramas e o seu volume total em cm^3 . A MEA foi determinada de acordo com a Equação 3.

$$MEA (g/\text{cm}^3) = \frac{M_q}{V_q} \quad (3)$$

Onde:

MEA = massa específica aparente;

M_q = massa dos corpos de prova após a queima (g);

V_q = volume dos corpos de prova após a queima (cm^3).

3.2.2.3.4 Retração linear de queima

Com o auxílio de um paquímetro digital foram determinadas as dimensões dos corpos de provas após a prensagem, secagem e queima, para todas as formulações. A retração linear de queima (RLQ) foi determinada por meio da Equação 4.

$$RLQ = \frac{C_s - C_q}{C_s} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

RLQ = retração linear de queima (%);

C_s = comprimento do corpo de prova após a secagem (cm);

C_q = comprimento do corpo de prova após a queima (cm).

3.2.2.3.5 Tensão de ruptura a flexão

A tensão de ruptura a flexão (TRF) é definida como a força por unidade de área necessária para o rompimento da peça cerâmica. Foi analisado por meio do teste de flexão em três pontos. O equipamento utilizado para o rompimento, foi um flexímetro da marca Nannetti modelo CC/96-2006, está localizado no Laboratório de Laminação da UFAM. O valor da TRF foi determinado por meio da Equação 5.

$$TRF \text{ (kgf/cm}^2\text{)} = \frac{3 PL}{2bh} \quad (5)$$

Onde:

TRF = tensão de ruptura à flexão (MPa);

P = carga alcançada no momento de ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

b = largura do corpo de prova (mm);

h = altura do corpo de prova (mm).

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

O estudo microscópico foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na área que ocorreu a ruptura do corpo de prova. As micrografias foram

realizadas por meio do equipamento de modelo LMU-VEGA3, da marca Tescan localizado no Laboratório temático de microscopia ótica e eletrônica do Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPA).

3.2.2.5 Teste de lixiviação

A lixiviação dos metais tóxicos foi realizada de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004). As amostras foram misturadas em água destilada na proporção de 1:20 (amostra: água), utilizou-se a solução 1 que é composta por ácido acético glacial e hidróxido de sódio (NaOH) para as formulações e a solução 2 composta somente por ácido acético glacial para o resíduo. O tempo de extração foi de 18 horas a uma rotação de 30 rpm. O extrato foi filtrado por meio de uma Micropelícula de porosidade de 0,6 μm a 0,8 μm . e as concentrações dos metais Zn, Cr, Ni foram determinadas por meio de um Espectrômetro de Absorção Atômica da marca Thermo Scientific e modelo ICE 3000 series, pertencente à Central Analítica da UFAM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Limites de Atterberg da Argila

A Tabela 8 mostra as características da plasticidade da massa cerâmica obtida por meio dos Limites de Atterberg. De acordo com os parâmetros de mecânica dos solos a amostra foi classificada como altamente plástica ($IP > 15\%$). Pelo valor de IP faz com que a argila demande uma quantidade maior de água na conformação, o que deve exigir uma secagem mais prolongada.

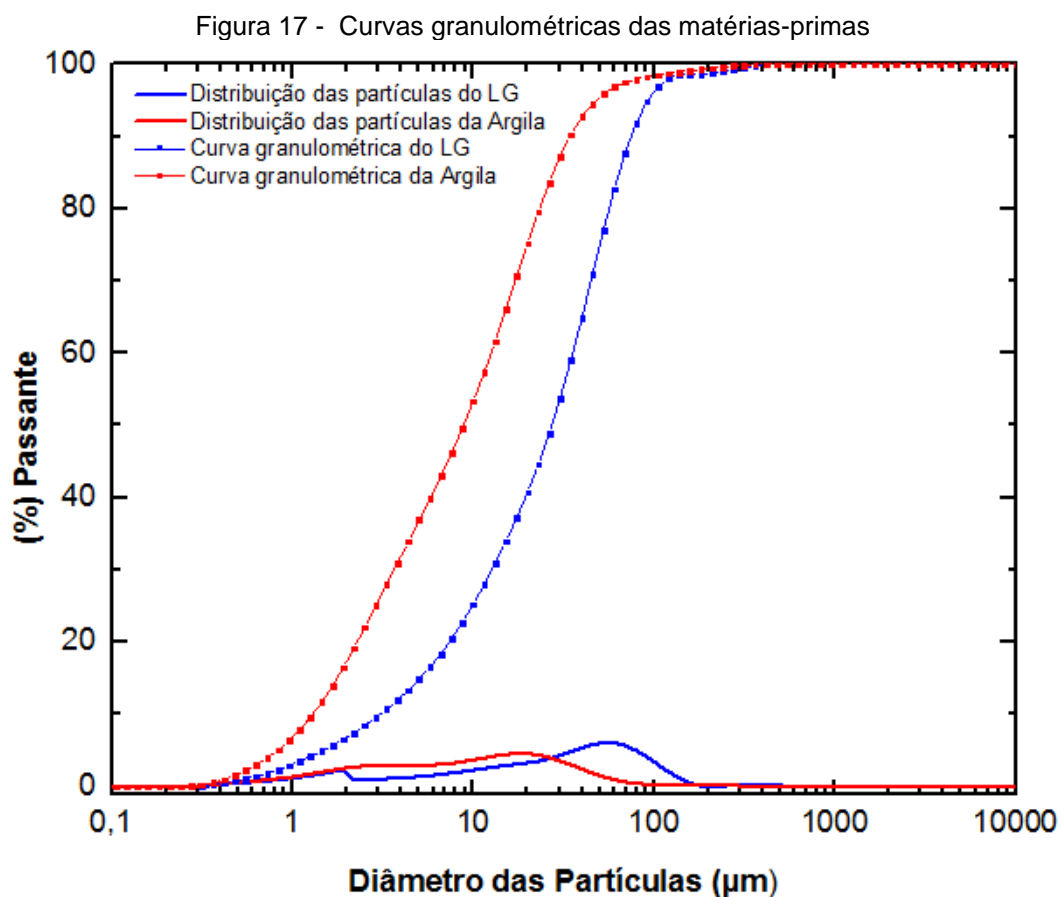
Tabela 8 - Valores dos Limites de Atterberg da argila

Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
76,8	34,72	42,08

Os valores encontrados para o LL e LP também indicam a presença do argilomineral caulinita. Pois, de acordo com Michell e Soga (2005), a porcentagem de LL e LP deve estar entre 30%-100% e 25%-40%, respectivamente. Afirmação que poderá ser confirmada por meio das análises de DRX e DSC.

4.1.2 Análise granulométrica das matérias-primas

As curvas granulométricas da massa cerâmica e do lodo galvânico estão indicadas na Figura 17.



A Tabela 9 apresenta as distribuições granulométricas das amostras estudadas. É possível verificar que as matérias-primas possuem um comportamento granulométrico um pouco distinto. A distribuição granulométrica do lodo galvânico é mais grosseira do que a argila por apresentar 6,54% de partículas menores que 2 µm e 17,33% de partículas com tamanhos entre 65 µm e 2000 µm.

Tabela 9 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras

Amostra	% Argila ($< 2\mu\text{m}$)	% Silte ($2 \leq X < 65 \mu\text{m}$)	% Areia ($65 \leq X < 2000 \mu\text{m}$)	Diâmetro Médio (μm)
Argila	16,47	80,38	3,15	3,34
Lodo Galvânico	6,54	76,13	17,33	6,9

Obteve-se ainda que 10% da amostra da argila apresentam diâmetros de até 1,29 µm e o resíduo de até 3,05 µm, 50% da argila apresenta diâmetro de até 8,83 µm e de resíduo até 27,19 µm, e 90% da amostra de argila apresenta diâmetros de

até 34,27 μm e o resíduo de 74,79 μm . Os diâmetros médios para argila e resíduo foram de 16,33 μm e 36,31 μm , respectivamente.

De maneira geral, o lodo apresenta partículas maiores que a amostra de argila, fator interferiu, possivelmente, nas propriedades mecânicas dos compósitos que possuíram resíduo em suas formulações apresentaram um número maior de vazios, aumentando a porosidade dos compósitos, fazendo com que tivessem uma maior taxa de absorção, isso será observado mais adiante.

4.1.3 Análise química dos materiais por fluorescência de raios X

Os resultados espectroscopia de fluorescência de raios X estão identificados na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição química das matérias-primas

Óxidos	Concentração (%)	
	Argila	Lodo Galvânico
SiO₂	58,21	6,98
Al₂O₃	29,36	0,19
Fe₂O₃	8,18	5,42
TiO₂	2,31	-
K₂O	1,22	0,13
MgO	0,26	0,29
NaO₂	0,13	0,31
P₂O₅	0,07	3,28
SO₃	0,08	14,92
CaO	0,08	10,37
ZrO₂	-	0,02
SrO	-	0,15
NiO	-	50,03
CuO	-	0,11
ZnO	-	0,12
Cr₂O₃	-	7,28
TOTAL	99,95	99,58

Na argila as maiores concentrações são de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, o que é aspecto característicos da matéria-prima utilizada para a cerâmica vermelha (SANTOS, 1989; ZAIED *et al.*, 2015). Os óxidos de SiO₂ (58,21%) e Al₂O₃ (29,36%) podem estar associados principalmente a caulinita e sílica proveniente do quartzo. A presença de material vítreo nas massas cerâmicas (SiO₂+Al₂O₃) pode conferir às

peças queimadas maiores valores de resistência à compressão em função da maior vitrificação das peças (SANTIS *et al.*, 2013).

O teor de ferro (8,18%), além do seu papel fundente confere a característica avermelhada após a queima, além de reduzir a refratariedade. Quanto a presença de TiO_2 (2,31%) também pode modificar sensivelmente a cor das argilas queimada e geralmente indica origem sedimentar (CELIK, 2010; BARROS, 2015).

Observa-se também na matéria-prima argilosa uma pequena quantidade de K_2O (1,22%), trata-se de um composto alcalino, possui um efeito fundente, ampliando a fase líquida necessária para a solidificação das partículas, aumentando a retração linear (CARGNIN, 2011).

A Tabela 9 apresenta também a composição química do resíduo galvânico. É possível observar que possui elevadas quantidades níquel, e cálcio. Em quantidades menores aparecem a sílica (6,98%), fósforo (3,28%), ferro (5,42%) e cromo (7,28%).

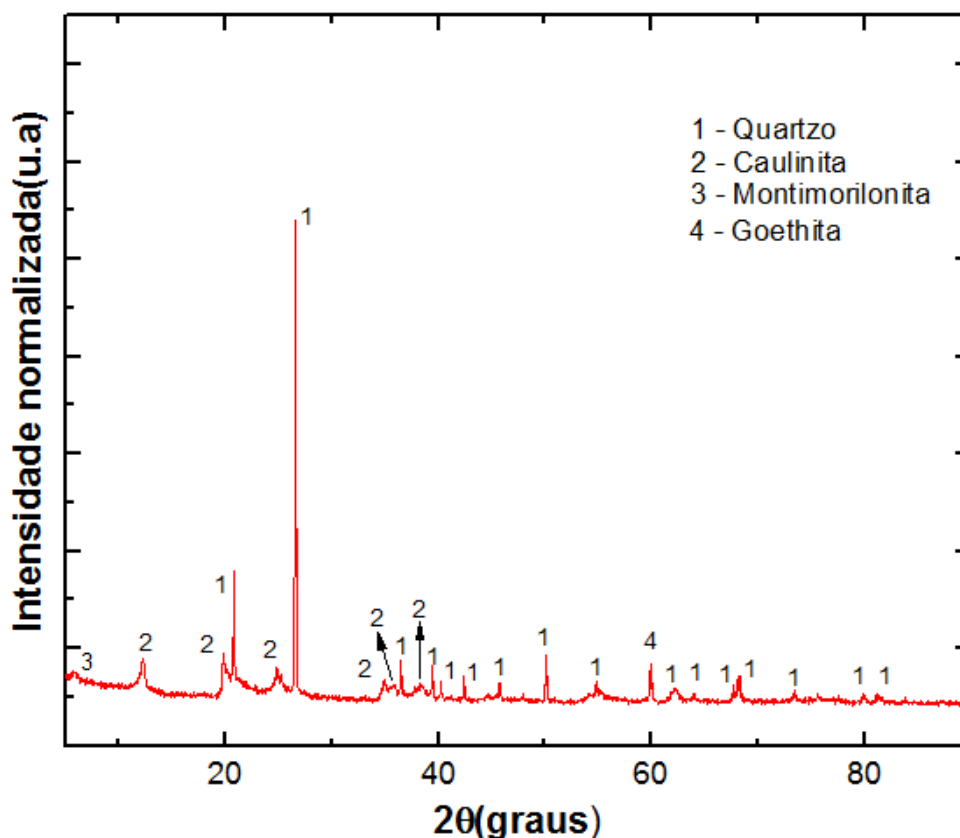
O lodo galvânico estudado é proveniente do processo de tratamento de superfícies de peças do setor automobilístico. O que talvez possa explicar a presença da grande parcela de níquel (50,03%), provenientes do processo de niquelação das peças.

O cálcio (10,37%) presente no resíduo deve-se ao fato de ser incorporado cal como aditivo para tratamento de águas residuais de estações de tratamento de efluentes, contribuindo na fase de coagulação - floculação, no qual a calcita é usada como agente coagulante, fazendo com que a matéria em suspensão solidifique e se agrupem em flocos de tamanho maior, para facilitar o processo de decantação (GARCIA-VALLES *et al.*, 2007; BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017). O teor de óxido de ferro pode estar associado a resíduos provenientes das ligas metálicas que são revestidas.

4.1 4 Análise por Difração de Raios X dos materiais

A figura 18 apresenta o difratograma de raios X da massa cerâmica. Foram observados picos comuns característicos de fases cristalinas: Caulinita, Quartzo Goethita e montmorillonita.

Figura 18 - Difração de raio X da argila

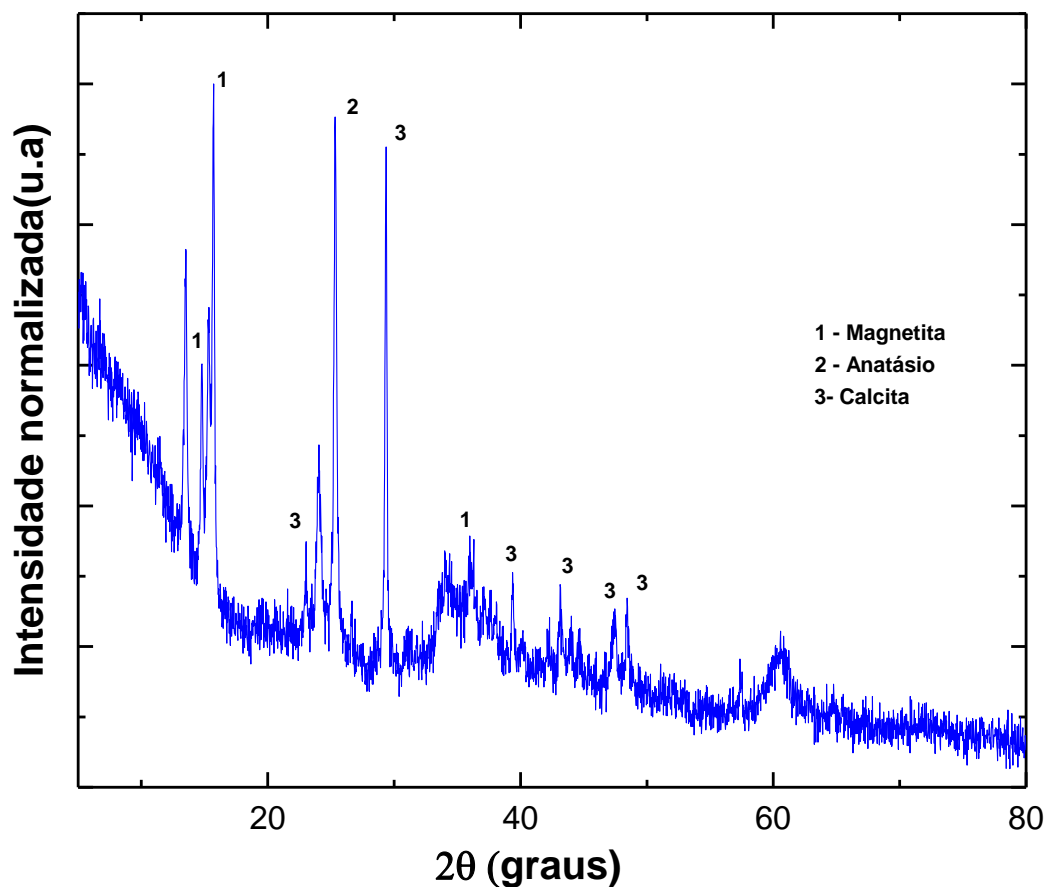


A caulinita é o argilomineral presente em muitas argilas empregadas para a confecção de artefatos cerâmicos, além de ser um resultado do intemperismo abundante da região amazônica. A caulinita é responsável pela plasticidade quando combinado com a água. Os picos intensos de quartzo, que são a principal impureza natural presente na massa cerâmica, exercendo na redução de sua plasticidade e baixa retração linear, além de auxiliar na melhoria na resistência mecânica, pois é um dos cristais formadores da fase vítrea. O pico de goethita revela o teor de ferro presente na amostra (RAMOS, 2010; VIEIRA; PINHEIRO, 2011; SANTIS *et al.*, 2013).

Na argila estudada foi identificado um pico de montmorillonita de baixa intensidade em 2θ de 2 graus. A montmorillonita é um argilomineral altamente plástico e que apresenta uma tendência de reidratação, o que pode ocasionar problemas no processamento (PEREIRA *et al.*, 2011).

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X do LG. Foram observados picos comuns característicos de três fases cristalinas: o ferro está presente na forma de magnetita, o cálcio está somente na calcita e titânio na forma do mineral anatásio.

Figura 19 - Difração de raio X do Lodo Galvânico

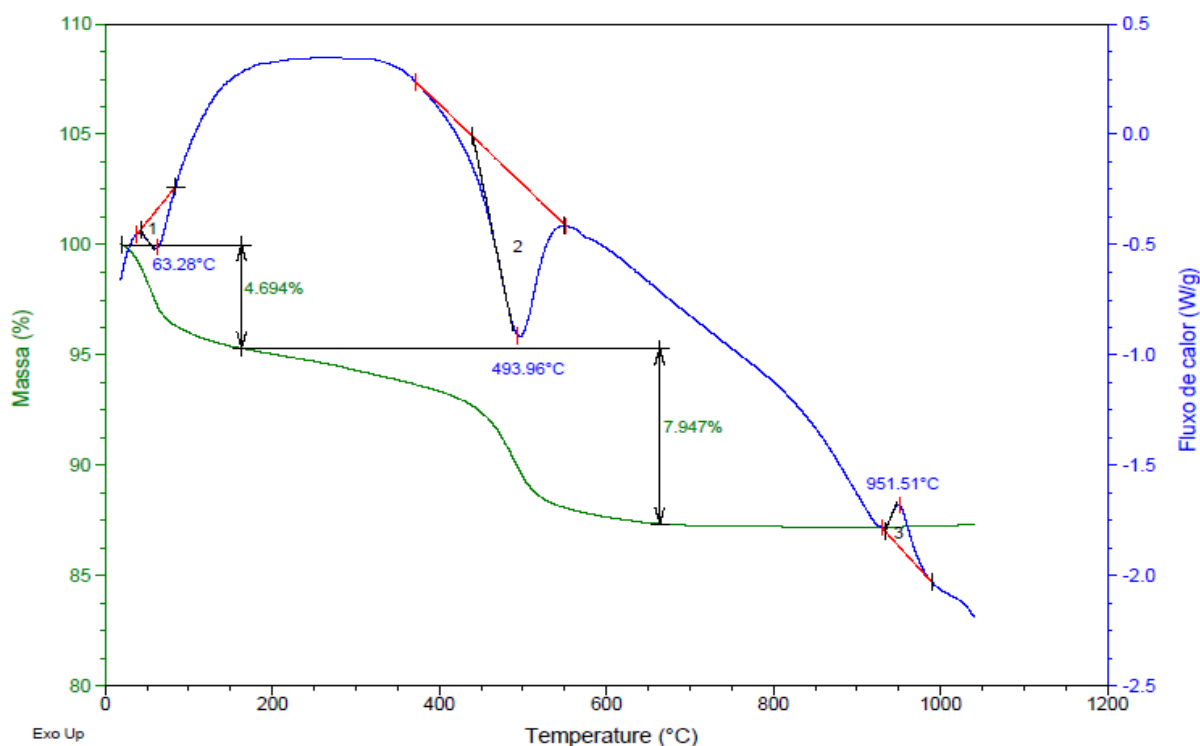


Os resultados demonstrados no difratograma do LG corroboram com o que foi citado a respeito da Calcita, visto que o pré-tratamento das águas residuais, utiliza grandes quantidades Cal hidratada para a floculação e hidróxido de cálcio para a precipitação química dos íons metais. Estudos similares de DRX também mostraram a predominância das fases já mencionadas (TELOEKEN, 2011; HUYEN *et al.*, 2016; BOCANEGRA; MORA; GONZÁLEZ, 2017).

4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico da argila determinado por curvas DSC/TGA é mostrado na Figura 20 e corrobora com a presença da Caulinita no DRX. A amostra apresentou uma perda de massa de aproximadamente 13%, valor aproximado da perda de massa teórica da caulinita (13,97%), esta perda de massa geralmente é atribuída à água higroscópica e a matéria orgânica (MERCURY *et al.*, 2012)

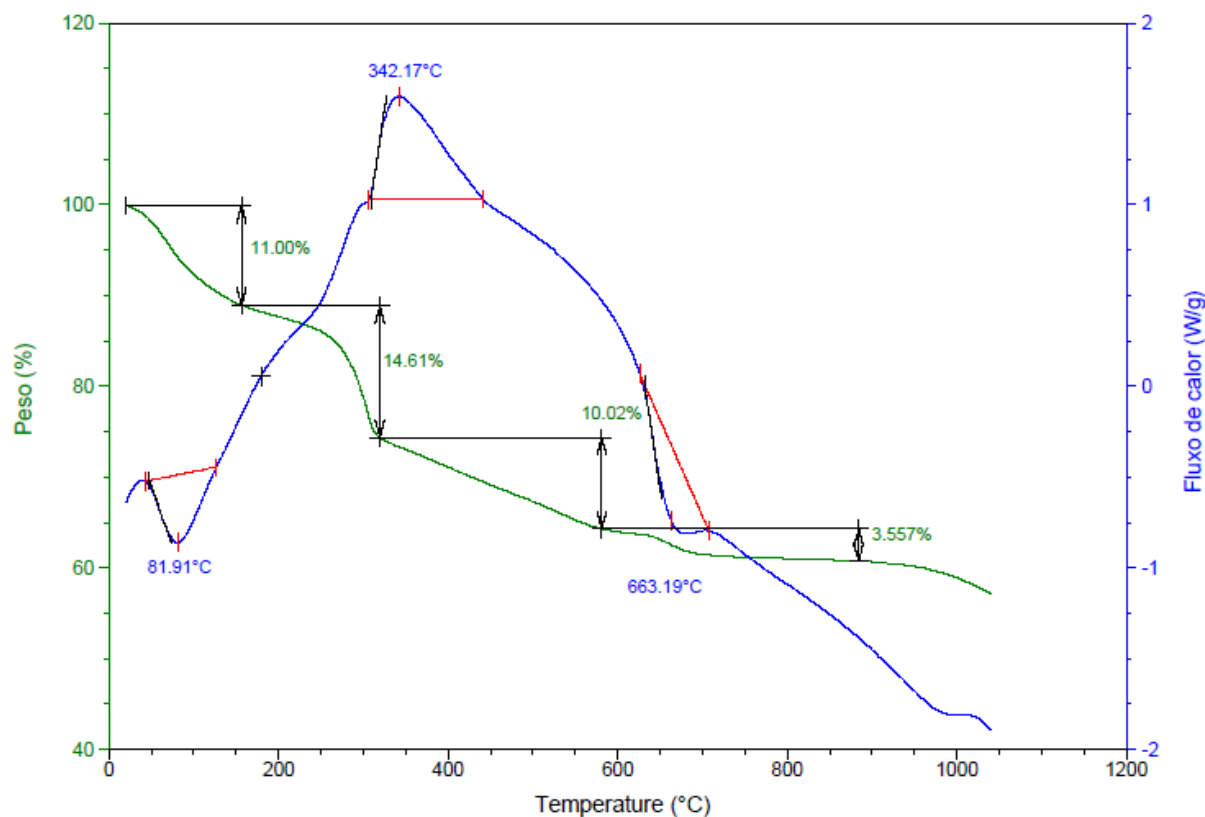
Figura 20 - Curva TGA/DSC da argila



Perdas de massa em duas etapas são identificadas na Curva TG. A primeira perda de massa ($\Delta m = 4,69\%$) é em virtude da evaporação da água livre e a formação da caulinita. Esta transformação refere-se ao pico endotérmico na curva de DSC a uma temperatura de 63,28 °C. A segunda perda de massa ($\Delta m = 7,94\%$) é devido à desidroxilação da caulinita e a formação da metacaulinita, que corresponde ao pico a 493,96 °C. Um outro pico exotérmico foi constatado na curva de DSC, à uma temperatura de 951,51 °C que é atribuído a transformação da fase cristalina da Mulita e da sílica amorfa (SiO_2). Tais afirmações estão condizentes com o que foi reportado por Ptáček *et al.*, (2010), Mercury *et al.*, (2012) e Redaoui *et al.*, (2017).

O comportamento térmico do resíduo galvânico que foi analisado via DSC/TGA é mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Curva TGA/DSC do Lodo galvânico



Primeiramente é possível verificar uma reação endotérmica até 179 ° C, devido a fenômenos de desidratação. A forte reação exotérmica com um pico máximo de 342,17 ° C pode estar associada a grande matéria orgânica que o lodo pode conter. A cerca de 663 ° C uma nova reação endotérmica é registrada provavelmente relacionada a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3). Tais afirmações estão condizentes com o que foi reportado por Magalhães *et al.*, (2005) e Corpas Iglesias *et al.*, (2011).

A importante perda de massa observada, mesmo na amostra de resíduo seca, indicou que a sua incorporação em uma matriz argilosa, foi um dos fatores que produziu vazios ou encolhimento, ou ambos, durante a queima (CORPAS IGLESIAS *et al.*, 2011).

4.1.6 Propriedades tecnológicas

As propriedades tecnológicas foram alcançadas de acordo com o que está descrito no item 3.2.9, os ensaios foram realizados com 7 amostras para cada uma

das formulações, sendo obtido como resultado a média dessas amostras, como mostrado na Tabela 11.

Realizando a comparação das formulações somente com argila com as que continham resíduos, é possível verificar que apresentaram valores bem próximos para as propriedades de PA, AA, RLQ e MEA, com exceção das formulações C3, C4, C7 e C8 que foram sinterizadas na temperatura de 1050 °C, onde mostraram um resultado maior para RLQ e menor para PA, AA.

Tabela 11 - Resultados obtidos das propriedades tecnológicas

RESUMO DOS EXPERIMENTOS								
Condição	Fatores			Respostas				
	PR (%)	TS (°C)	PQ (min)	PA (%)	AA (%)	MEA (g/cm³)	RLQ (%)	TRF (MPa)
C1	0	850	60	35,25	20,00	1,70	1,71	13,93
C2	0	850	180	35,23	19,77	1,78	2,39	18,72
C3	0	1050	60	27,11	13,43	1,93	5,71	33,09
C4	0	1050	180	24,24	11,57	2,05	6,69	37,18
C5	20	850	60	41,27	25,86	1,58	2,79	8,40
C6	20	850	180	40,56	25,09	1,61	2,87	10,17
C7	20	1050	60	25,64	13,03	1,96	9,79	21,85
C8	20	1050	180	26,96	14,31	1,97	9,81	21,41
C9	10	950	120	36,28	20,96	1,69	3,47	16,65
C10	10	950	120	34,29	21,38	1,71	3,91	17,34
C11	10	950	120	36,40	21,15	1,69	3,65	16,11

Para a propriedade de TRF (MPa) é possível verificar que à medida que se adiciona o resíduo nas formulações, o valor para esta propriedade diminui, isso pode ser bem observado quando é feito a comparação das formulações sem resíduo e as formulações com 20% de resíduo.

Com relação a propriedade de RLQ é bem notório que as formulações que ficaram com valores bem maiores quando comparadas com as demais, foram C7 (9,79%) e C8 (9,81%). Esses percentuais de retração são devido a influência dos 20% de LG e da temperatura de sinterização (1050°C).

Ainda é possível verificar que o menor valor de AA foi da formulação C4 (11,57%), essa diminuição da absorção, pode ser atribuída a temperatura de 1050°C,

do PQ de 180 minutos e da distribuição granulométrica mais fina, em virtude da formulação da massa ser 100% de argila. Já o maior valor para a absorção foi na formulação C5 (25,86%), devido a uma distribuição granulométrica mais grossa, devido ao resíduo nela contido. Nota-se que o valor para a porosidade aparente é diretamente proporcional a absorção de água, ou seja, quanto maior a quantidade de poros, maior é a absorção de água.

Conforme os resultados da Tabela 12 a MEA (g/cm^3) variou entre $1,58 \text{ g/cm}^3$ na formulação C5 e $2,05 \text{ g/cm}^3$ na formulação C4, sendo a maior massa específica aparente entre as formulações, essa maior massa para essa formulação pode ser explicada de acordo com Santos (1989), onde o mesmo descreve que o ponto de fusão dos argilominerais ocorre próximo a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, este fato modifica as propriedades de fusão do maior percentual de argilomineirais, contribuindo para o aumento de contato e no preenchimento dos interstícios entre as partículas. É este preenchimento que ocorre no tratamento térmico que colabora para o aumento da massa específica.

Por meio das normas brasileiras NBR 15270-1 (ABNT, 2017), NBR 15310 (ABNT, 2009) e a do trabalho de Santos (1989) foi possível verificar se as propriedades de Absorção de Água e Tensão de Ruptura à Flexão atendem as exigências estabelecidas para a aplicação em produtos de cerâmica vermelha, que estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 - Exigências estabelecidas pelas normas brasileiras para a aplicação na cerâmica vermelha

PROPRIEDADES FISICO-MECANICAS		
APLICAÇÕES	AA (%)	TRF (MPa)
Bloco ou Tijolo de vedação com furos horizontais	$8\% < AA < 25\%$	$\geq 1,50$
Tijolo Maciço para vedação	$8\% < AA < 25\%$	$\geq 4,00$
Telhas	$AA < 20\%$	$\geq 6,50$

Por meio dos resultados das propriedades tecnológicas classificou-se quais das condições estudadas podem ser usadas para a fabricação de produtos cerâmicos e estão listadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Possibilidade de utilização das formulações estudadas em produtos cerâmicos

Condição	PR (%)	TS (°C)	PQ (min)	Tijolo Maciço para vedação	Tijolo Furado Na horizontal	Telha
C1	0	850	60	Sim	Sim	Sim
C2	0	850	180	Sim	Sim	Sim
C3	0	1050	60	Sim	Sim	Sim
C4	0	1050	180	Sim	Sim	Sim
C5	20	850	60	Não	Não	Não
C6	20	850	180	Não	Não	Não
C7	20	1050	60	Sim	Sim	Sim
C8	20	1050	180	Sim	Sim	Sim
C9	10	950	120	Sim	Sim	Não
C10	10	950	120	Sim	Sim	Não
C11	10	950	120	Sim	Sim	Não

Pela tabela 13 pode-se afirmar o seguinte, todas as condições podem ser usadas para a produção tijolos maciços e furados (blocos), exceção das condições C5 e C6 que foram com 20% em massa de resíduo e sinterizadas em 850°C, devido a sua alta taxa de absorção de água (superior a 22%). Para telhas as condições que não atenderam as exigências estabelecidas pela norma foram C1, C5, C6, C9 e C11, apesar de terem boas TRF, possuíam valores para AA de água superiores a 20%.

4.1.7 Análise da Fluorescência de Raio X das condições experimentais sinterizadas

Os resultados da análise química por fluorescência de raios X das formulações sinterizadas, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8 e C10, apresentam-se na Tabela 14. As formulações C9 e C11 não foram incluídas por apresentarem os mesmos fatores formulação C10 (PR, TS e PQ).

É notório por meio da Tabela 14 que as condições experimentais que não possuíam lodo galvânico em suas composições, ou seja, C1, C2, C3 e C4 são semelhantes quando são comparadas, não obtiveram muita variação na concentração dos óxidos identificados, apesar de condições experimentais diferentes.

Tabela 14 - Composição química das condições experimentais sinterizadas

ÓXIDOS	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C10	
SiO₂	53,66	56,91	55,49	57,00	38,74	38,43	37,49	37,68	44,04	
Al₂O₃	26,58	29,45	29,42	25,85	21,32	20,00	18,06	18,72	24,65	
Fe₂O₃	13,75	9,03	10,27	11,83	11,78	11,40	12,22	11,38	11,38	
NiO	-	-	-	-	15,57	17,71	19,96	20,60	10,06	
TiO₂	3,71	2,64	2,64	2,44	2,21	2,48	2,76	2,67	3,02	
K₂O	1,23	1,23	1,23	1,23	0,95	0,87	0,83	0,80	0,80	
Na₂O	0,15	0,18	0,20	0,18	0,25	0,18	0,16	0,15	0,15	
MgO	0,14	0,20	0,23	0,24	0,26	0,18	0,23	0,18	0,18	
CaO	0,14	0,09	0,08	0,09	3,40	2,99	3,72	3,67	1,56	
SO₃	0,09	0,07	0,06	0,07	2,18	1,64	0,79	0,32	0,55	
Cr₂O₃	0,11	0,05	0,06	0,07	1,68	2,21	2,12	2,12	1,31	
P₂O₅	0,07	0,06	0,08	0,06	1,42	1,41	1,33	1,33	0,66	
ZrO₂	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,19	0,04	-	0,18	

As condições experimentais C5, C6, C7 e C8, que possuíam a incorporação de 20% do lodo também apresentaram uma composição bem semelhante quando comparadas entre si, independente da diferença de temperatura de sinterização e a diferença no patamar de queima.

Já a última condição que foi a C10, que foi incorporado 10% de lodo em sua composição se diferenciou das demais, com isso é perceptível que as variáveis temperatura e patamar de queima não influenciam na variação da concentração dos óxidos, e sim a porcentagem de lodo incorporada na massa argilosa.

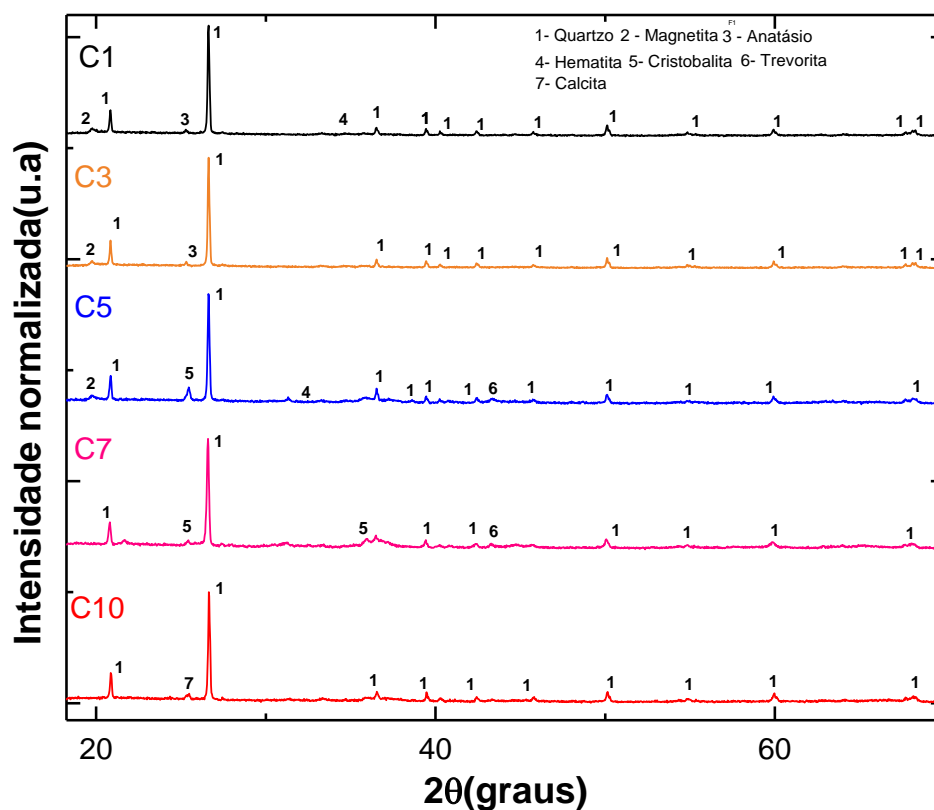
4.1.8 Análise da Difração de Raio X das condições experimentais sinterizadas

A Figura 22 apresenta os difratogramas das formulações C1, C3, C5, C7 e C10, já sinterizadas. Os difratogramas das formulações C2, C4, C6, C8 não foram adicionados por possuírem as mesmas fases das amostras C1, C3, C5 e C7 respectivamente, não apresentaram mudanças com a variável patamar de queima. As formulações C9 e C11 não foram também acrescentadas por disporem das mesmas condições experimentais da formulação C10.

As formulações C1 e C3 foram as formulações que não foram incorporadas com resíduos e quase não foi observada diferença em relação as fases cristalinas encontradas, apesar da diferença de temperatura entre as duas formulações. A C1 apresentou as seguintes fases cristalinas: quartzo, magnetita, anatásio e hematita.

Como foi identificado a fase de goethita na argila sem tratamento térmico, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação formando hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (MAGALHÃES, 2008). Explicando o seu aparecimento na C1 e C5.

Figura 22 - Difração de Raio X das condições C1, C3, C5, C7 e C10 após a queima



Ao analisar os difratogramas das formulações é notório que a Caulinita não é identificada em nenhuma das formulações. Isto é explicado pela razão de que quando submetida a faixa de temperaturas de 476 e 663°C ocorre a desidroxilação da caulinita e formação da metacaulinita. Pelo fato de que após a transformação a metacaulinita ser considerada um material amorfo e torna-se difícil a sua identificação por difração de raios X.

Nas formulações C5 e C7 aparecem duas fases diferentes devido a incorporação do resíduo e a elevação de temperatura acima de 1000°C que é a trevorita (NiFe_2O_4) e a fase referente a cristobalita, que se trata de um polimorfismo do mineral quartzo. Na formulação C10, foram apenas identificados picos de calcita e quartzo (BRASIL, 2017).

4.1.7 Análise estatística dos resultados

Os resultados experimentais foram inseridos no programa Statistica 10.0 para a obtenção das equações dos modelos lineares que representam o desempenho das propriedades tecnológicas do material cerâmico. A Tabela 15 corresponde a matriz de planejamento experimental utilizada, com as variáveis independentes codificadas, com três repetições para o ponto central.

Tabela 15 - Matriz com valores reais e codificados

Condição	Valores codificados					Respostas		
	PR (%)	TS (°C)	PQ (h)	PA (%)	AA (%)	MEA (g/cm ³)	RLQ (%)	TRF (Mpa)
C1	-1	-1	-1	35,25	20,00	1,7	1,71	13,93
C2	-1	-1	1	35,23	19,77	1,78	2,39	18,72
C3	-1	1	-1	27,11	13,43	1,93	5,71	33,09
C4	-1	1	1	24,24	11,57	2,05	6,69	37,18
C5	1	-1	-1	41,27	25,86	1,58	2,79	8,4
C6	1	-1	1	40,56	25,09	1,61	2,87	10,17
C7	1	1	-1	25,64	13,03	1,96	9,79	21,85
C8	1	1	1	26,96	14,31	1,97	9,81	21,41
C9	0	0	0	36,28	20,96	1,69	3,47	16,65
C10	0	0	0	34,29	19,33	1,71	3,91	17,34
C11	0	0	0	36,4	21,15	1,69	3,65	16,11

Por meio das médias dos resultados de respostas foi possível verificar estatisticamente o comportamento das respostas encontradas por meio da geração de equações de regressão para cada uma das propriedades tecnológicas.

4.1.7.1 Validação dos modelos estatísticos

Depois da execução do planejamento experimental por meio software Statistica 10.0 foi possível verificar quais variáveis possuíram efeitos significativos sobre as respostas observando a validade do modelo encontrado.

Tal validade foi investigada por meio da Análise de Variância (ANOVA) para verificar a significância da regressão e da falta de ajuste ao nível de 95% de confiança,

utilizando o teste F para o planejamento estudado. Tal validade foi verificada por meio das Tabelas 16, 17, 18,19 e 20 para as propriedades de PA, AA, MEA, RLQ e TRF.

Tabela 16 - Tabela ANOVA para a Porosidade Aparente

ANOVA - Porosidade Aparente							
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	R²	Significância
Regressão	355,85	7	50,84	26,36	8,89	0,98465	Significativo
Resíduos	5,79	3	1,93				
Falta de ajuste	2,98	1	2,98	2,12	18,51		Preditivo
Erro puro	2,81	2	1,40				
Total	361,64	10					

Tabela 17 - Tabela ANOVA para Absorção de Água

ANOVA - Absorção de Água							
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	R²	Significância
Regressão	232,91	7	33,27	27,49	8,89	0,98465	Significativo
Resíduos	3,63	3	1,21				
Falta de ajuste	1,63	1	1,63	1,63	18,051		Preditivo
Erro puro	2	2	1,00				
Total	236,54	10					

Tabela 18 - Tabela ANOVA para Massa Específica Aparente

ANOVA - Massa Específica Aparente							
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	R²	Significância
Regressão	355,85	7	50,84	26,36	8,89	0,98465	Significativo
Resíduos	5,79	3	1,93				
Falta de ajuste	2,98	1	2,98	2,12	18,51		Preditivo
Erro puro	2,81	2	1,40				
Total	361,64	10					

Tabela 19 - Tabela ANOVA para Retração Linear de Queima

ANOVA - Retração Linear de Queima							
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	R²	Significância
Regressão	81,29	7	11,61	305,43	8,89	0,9986	Significativo
Resíduos	0,11	3	0,04				
Falta de ajuste	0,02	1	0,02	0,33	18,51		Preditivo
Erro puro	0,10	2	0,05				
Total	81,41	10					

Tabela 20 - Tabela ANOVA para Tensão de Ruptura à Flexão

ANOVA - Tensão de Ruptura à Flexão							
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab	R ²	Significância
Regressão	771,56	7	110,22	316,36	8,89	0,9986	Significativo
Resíduos	1,05	3	0,35				
Falta de ajuste	0,29	1	0,29	0,75	18,51		Preditivo
Erro puro	0,76	2	0,38				
Total	772,60	10					

O coeficiente de determinação R² varia entre 0 e 1, e a partir dele é possível verificar os valores observados. Quanto mais próximo de 1 o coeficiente se aproxima, maior será a convergência entre os valores preditos e os observados, ou seja, o modelo será melhor ajustado à amostra.

Para verificar se os modelos foram significativos, foi comparado por meio da distribuição F a um nível de 95% de confiança, o valor do Fcal com o Ftab e pode-se notar a significância de todos os modelos, pois apresentaram valores para o F calculado superiores aos F tabelado, com variação do coeficiente de determinação de 0,984653 e 0,9986, indicando que os modelos obtiveram valores explicativos acima de 98,46% da variação dos dados observados.

Por meio teste F realizado para a falta de ajuste em relação ao erro puro pode-se notar que os modelos são preditivos, pois a razão entre o Fcal e o Ftab foi menor que 1, indica que os modelos foram validados para a realização de previsões dentro do intervalo proposto.

4.1.7.2 Modelos estatísticos

As equações abaixo mostram o modelo de ajustamento estatístico mais adequado para representar as respostas referentes as variáveis de respostas PA, AA, MEA, RLQ e TRF. As equações que mais se ajustaram ao modelo estatísticos foram as quadráticas, pois obtiveram melhores resultados no teste F.

$$PA = 35,65667 + (1,575 \times PR) - (3,62417 \times PR^2) - (6,045 \times TS) - (0,285 \times PQ) - 1,2625 \times (PR \times TS) + 0,4375 \times (PR \times PQ) - 0,1025 \times (TS \times PQ) \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 AA = & 20,48 + (1,68125 \times PR) - (2,58875 \times PR^2) - (4,80625 \times TS) - \\
 & (0,20625 \times PQ) - 1,09625 \times (PR \times TS) + 0,33375 \times (PR \times PQ) - \\
 & 0,6125 \times (TS \times PQ)
 \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 MEA = & 1,696667 - (0,0425 \times PR) + (0,125833 \times PR^2) + (0,155 \times TS) - \\
 & (0,03 \times PQ) + 0,03 \times (PR \times TS) + 0,02 \times (PR \times PQ) - 0,0025 \times (TS \times PQ)
 \end{aligned} \tag{8}$$

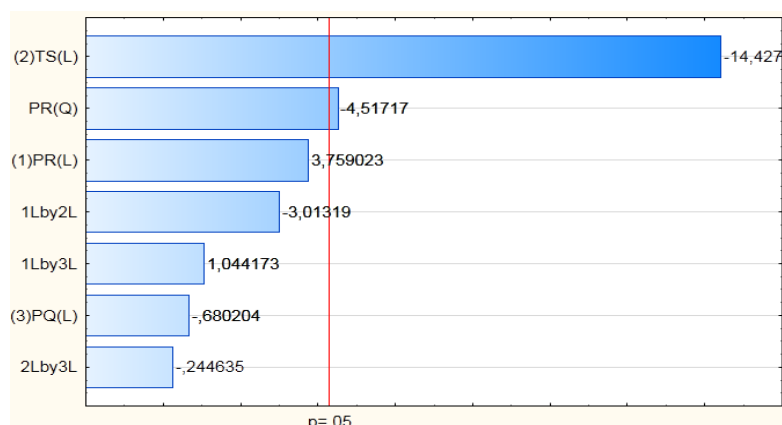
$$\begin{aligned}
 RLQ = & 3,67777 + (1,095 \times PR) + (1,543333 \times PR^2) + (2,78 \times TS) - (0,22 \times PQ) + \\
 & 0,705 \times (PR \times TS) + 0,195 \times (PR \times PQ) - 0,03 \times (TS \times PQ)
 \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 TRF = & 16,7 - (5,13625 \times PR) + (3,89375 \times PR^2) + (7,78875 \times TS) + \\
 & (1,27625 \times PQ) - 1,61625 \times (PR \times TS) + 0,94375 \times (PR \times PQ) - \\
 & 0,36375 \times (TS \times PQ)
 \end{aligned} \tag{10}$$

4.1.7.3 Diagramas de Pareto

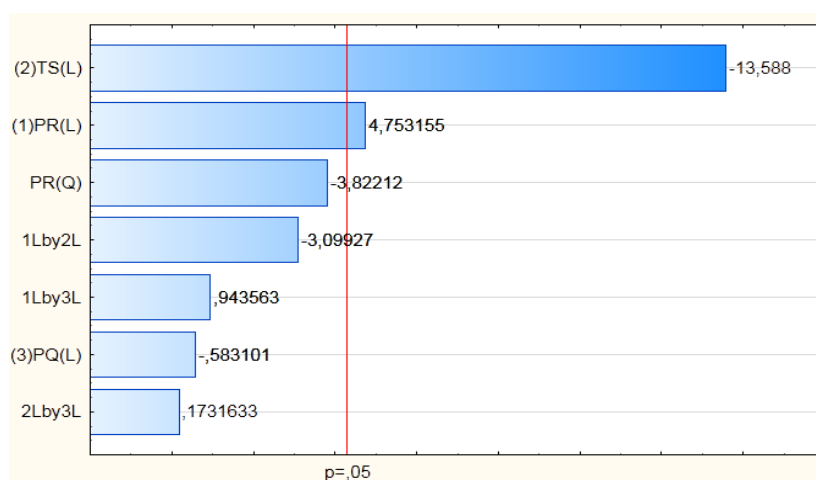
Com base no diagrama de Pareto referente a porosidade aparente, demonstrado na Figura 23, é possível observar que a variável TS exerce influência significativa na variável de resposta para a PA, exercendo de forma inversamente proporcional, portanto, quando maior a temperatura menor é a porosidade aparente. É possível observar a significância da influência quadrática da variável PQ, também de forma inversamente proporcional em relação a PA. As variáveis de PR e a influência linear da variável PQ não possui efeitos significativos, assim como também a interação das variáveis também não são significantes.

Figura 23 - Diagrama de Pareto para Porosidade Aparente



O diagrama correspondente a propriedade de Absorção de Água demonstrado na Figura 24, apresenta um comportamento semelhante a porosidade aparente já que essas duas propriedades são ligadas entre si. A única diferença é que a significância da influência quadrática não se apresenta de forma significativa.

Figura 24 - Diagrama de Pareto para Absorção de Água

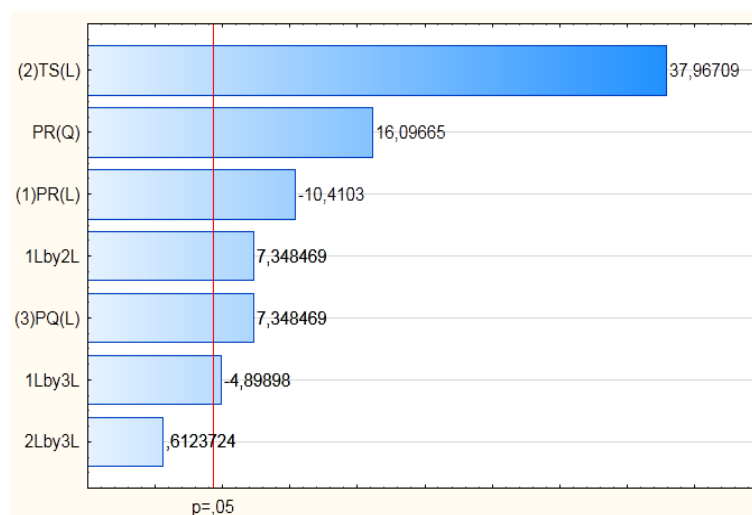


É possível verificar que somente a variável TS apresentou influência significativa na propriedade de resposta AA. As variáveis PR e PQ não se apresentaram efeito significativo para essa resposta, assim como também as interações das variáveis não mostraram tal efeito.

No diagrama apresentado na Figura 25, percebe-se que as variáveis TS, PR e PQ exercem influência linear significativa e diretamente proporcional para a resposta referente a MEA, assim como também a variável PR apresenta influência quadrática significativa e diretamente proporcional para esta resposta. Com relação as interações

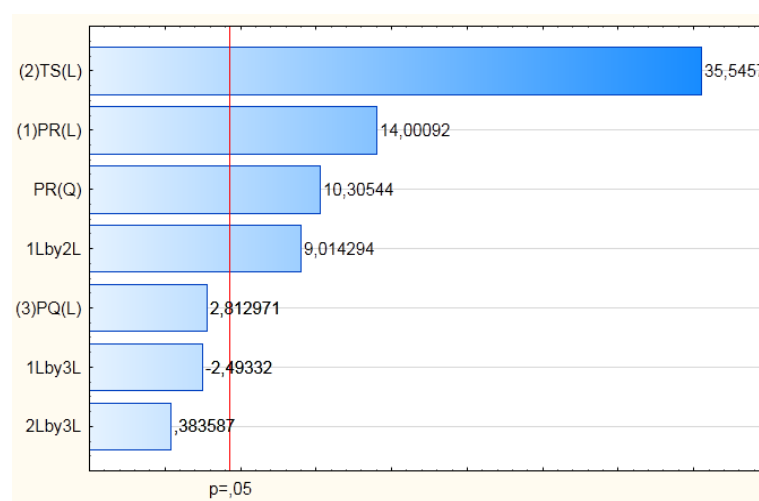
das variáveis somente a entre a TS e a PQ não possui efeito significativo.

Figura 25 - Diagrama de Pareto da Massa Específica Aparente



Por meio de diagrama presente na figura 25 é observado que a variável TS influencia de maneira significativa para a resposta RLQ, assim como também é diretamente proporcional, ou seja, quanto maior for o valor para TS, maior será a retração linear de queima dos corpos de provas. É observável que a variável PR exerce influência significativa tanto linear quanto quadrática, mas na forma quadrática é notável uma influência menor. No que se diz respeito às interações das variáveis somente a interação de TS e PQ não é significativa.

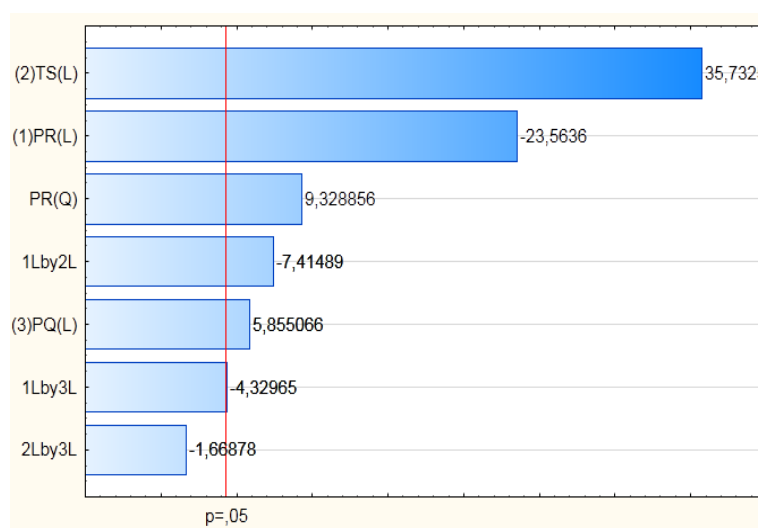
Figura 26 - Diagrama de Pareto para a Retração Linear de Queima



Por fim, o diagrama de pareto apresentado na Figura 27, é visível que TS, PR e PQ exercem influência sobre as respostas para TRF, sendo que TS que possuem

maior influência, de forma diretamente proporcional à TRF. É possível observar a influência quadrática da variável PR de forma diretamente proporcional à TRF, no entanto com uma menor significância que em sua forma linear. Há um efeito significativo da interação entre as variáveis TS e PR e da interação entre TR e PQ e possuem um efeito inversamente proporcional a TRF, mas a última interação possui uma significância mínima, como é possível identificar no diagrama que ultrapassa muito pouco a linha vermelha referente a significância. E finalmente a interação entre as variáveis TS e PQ não possui efeitos significativos.

Figura 27 - Diagrama de Pareto para Tensão de Ruptura à Flexão



Por meio das análises dos diagramas de Pareto das respostas que foram observadas no presente estudo foi possível verificar que as variáveis que obtiveram, uma maior influência para efeitos significativos foram a TS e PR, e que PQ quase não teve tanta influência nas respostas, somente na MEA e TFR.

4.1.7.4 Ajustamento do modelo linear

As figuras 28, 29, 30, 31 e 32 apresentam os gráficos de ajustamento do modelo linear dos valores observados, juntamente com os previstos que são obtidos pelo modelo de ajustamento das equações 6, 7, 8, 9 e 10.

Figura 28 - Gráfico do modelo de ajustamento da PA

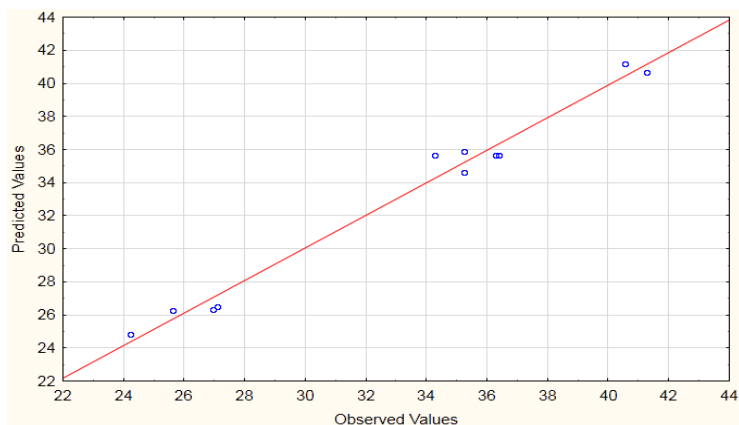
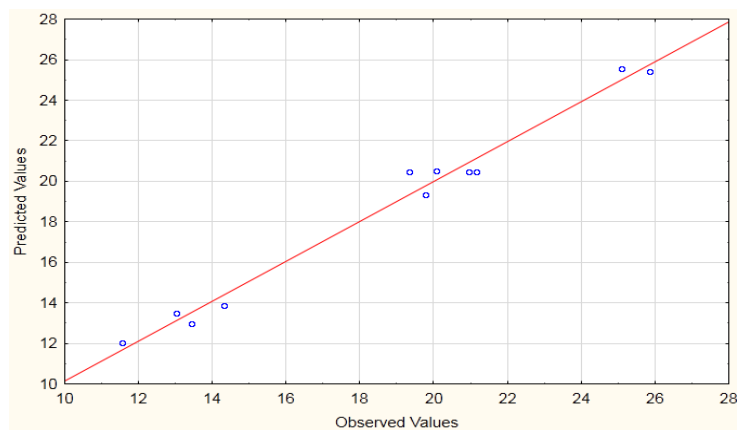


Figura 29 – Gráfico do modelo de ajustamento da AA



Por mais que os valores não sejam totalmente idênticos entre os valores observados e os previstos, é possível verificar que os pontos obtidos experimentalmente estão bem próximos da linha que indica os pontos previstos pela equação.

Figura 30 – Gráfico do modelo de ajustamento da Massa Específica Aparente

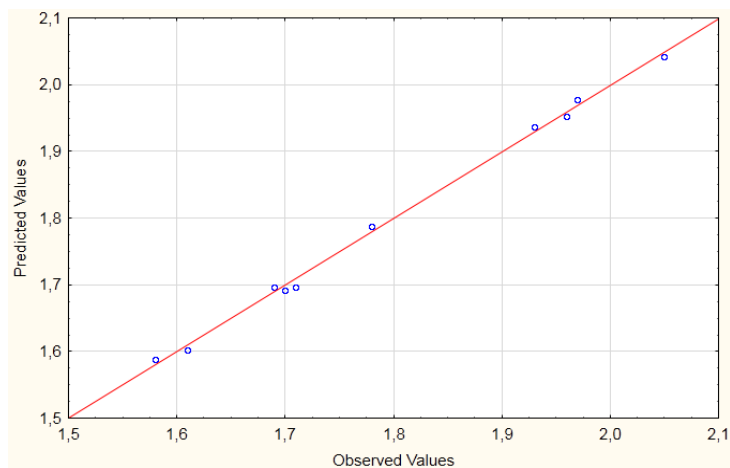


Figura 31 – Gráfico do modelo de ajustamento da Retração Linear de Queima

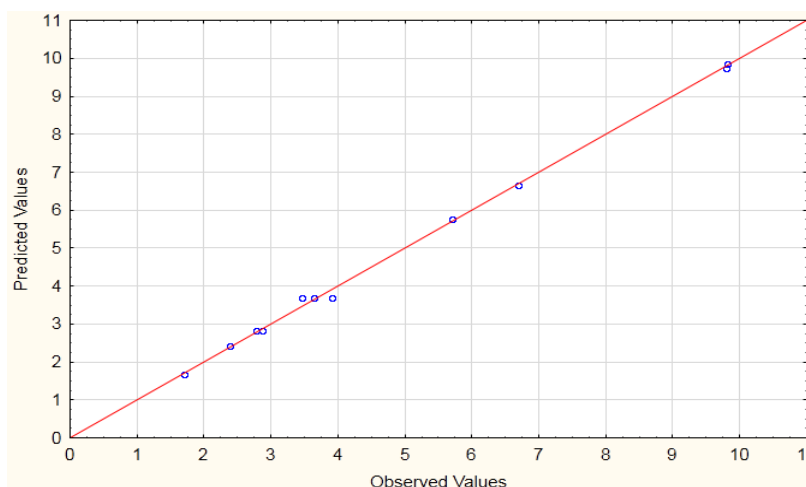
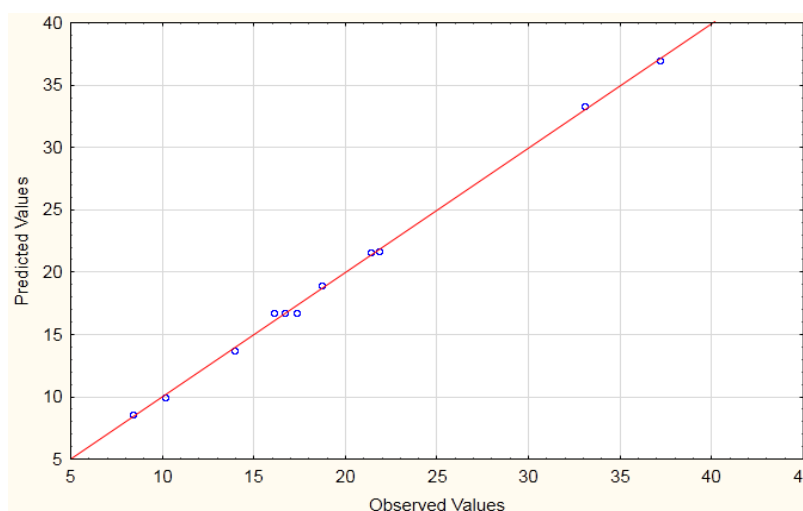


Figura 32 – Gráfico do modelo de ajustamento para a Tensão de Ruptura à Flexão



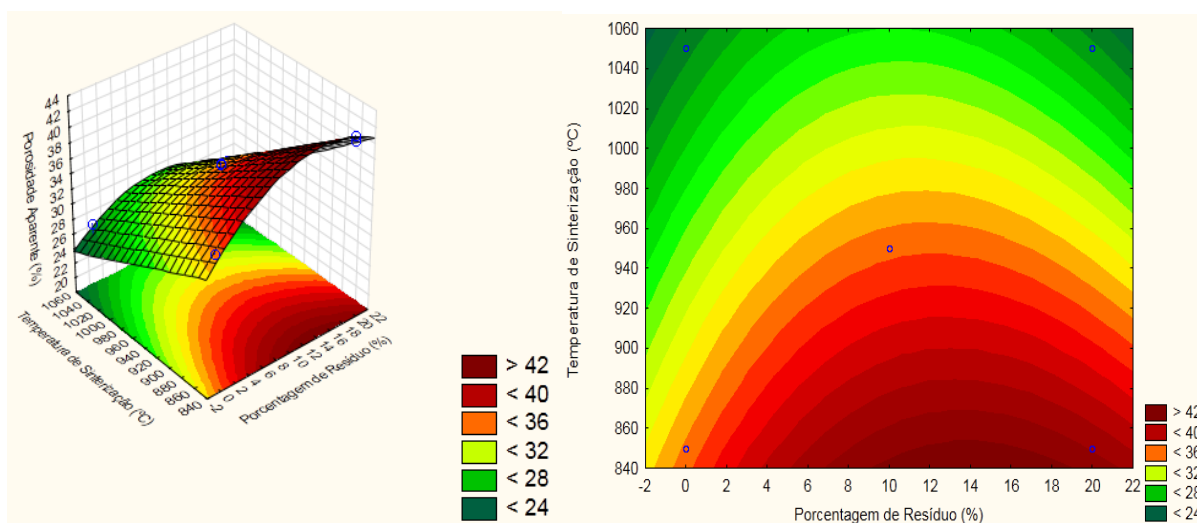
4.1.7.5 Aperfeiçoamento das propriedades por meio das superfícies de respostas

As superfícies de respostas foram analisadas visando buscar um resultado ótimo e de acordo com o que as normas e literaturas reportam, tentando possibilitar uma maior incorporação de resíduo na matriz argilosa, assim como uma maior economia de energia, diminuindo a temperatura de queima e o patamar de queima, sem afetar os valores das propriedades.

4.1.7.5.1 Porosidade aparente

Nas figuras de 33 são demonstradas as superfícies de respostas do modelo ajustado, juntamente com sua projeção no plano horizontal, traçando as curvas de contorno.

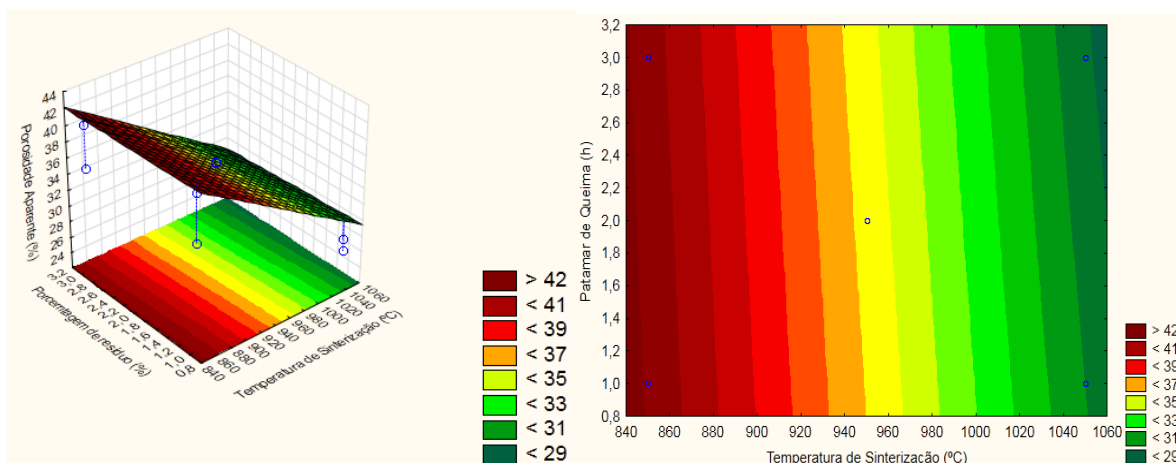
Figura 33 – Superfície de Resposta e curvas de níveis para PA em função da PR e TS



Por meio das figuras 33, conclui-se que quanto maior o valor TS e menor o PR, menor será a porosidade aparente. Isso possivelmente pode ser devido a granulometria do resíduo ser mais grossa que da massa cerâmica, apresentando mais vazios entre as partículas, conseqüentemente, gerará o aumento da porosidade e pelo fato da decomposição dos carbonatos presentes no resíduo que afeta na densificação dos corpos de prova.

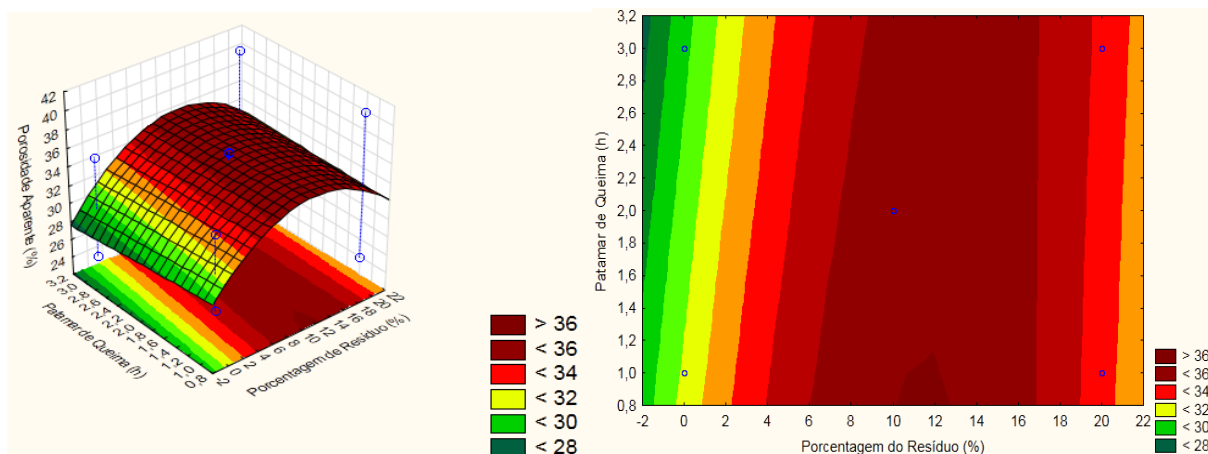
Nas Figuras 34 verifica-se que quanto maior for a temperatura de sinterização, menor será a porosidade. A variável PQ também não exerce efeito significativo de acordo com o modelo de ajustamento.

Figura 34 - Superfície de Resposta e curvas de níveis para PA em função da PQ e TS



É observado nas Figuras 35, que a quanto maior TS, menor será a porosidade, e o patamar de queima é um fator que não influencia em tal propriedade, como já foi observado nos diagramas de pareto o PQ não exerce efeito significativo na resposta da porosidade aparente.

Figura 35 - Superfície de Resposta e curva de nível para PA (%) em função de PR e PQ

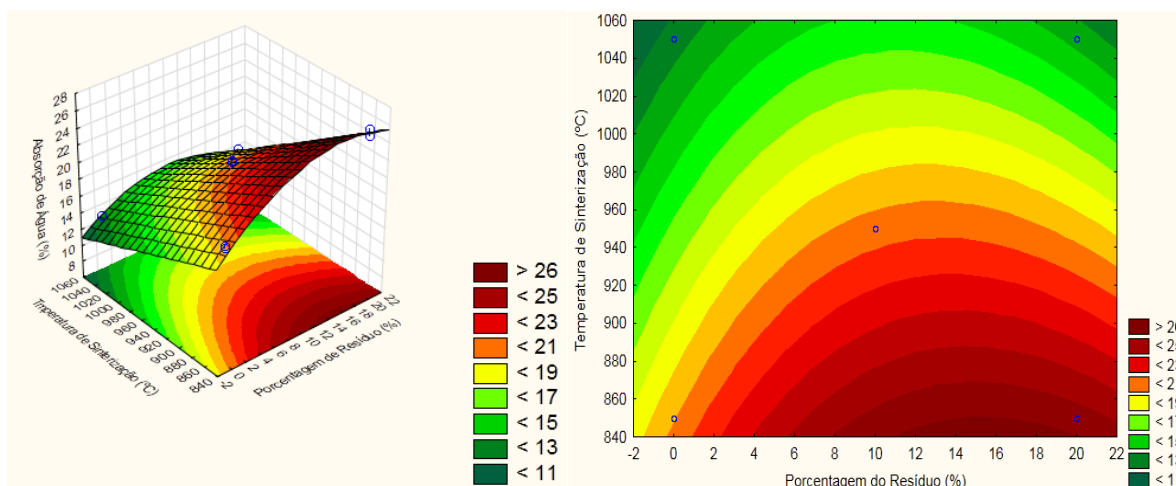


4.1.7.5.2 Absorção de água

Por meio das Figuras 36 verifica-se que quanto maior a temperatura de sinterização e menor a porcentagem de resíduo, menor será a absorção de água. Ainda é possível identificar que a região que atende aos requisitos para absorção de água estabelecidos pela NBR 15270-1 (ABNT, 2017) para tijolo maciço de vedação e furado na horizontal está a partir da quinta faixa vermelha até a faixa verde, pois compreende o intervalo de 8% a 25%. Para telhas o limite proposto pela NBR 15310

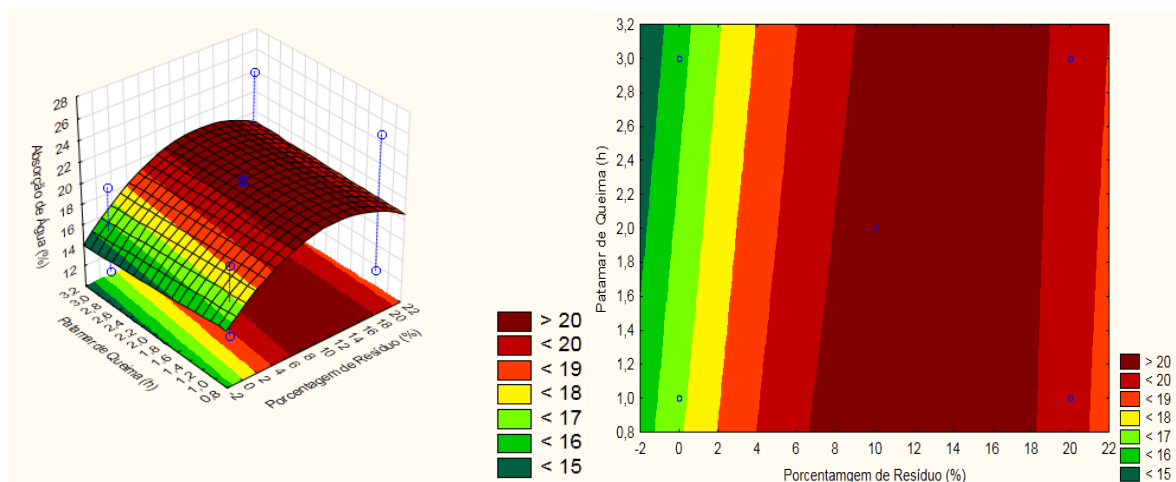
(ABNT, 2009) para absorção de água é de 20%. Portanto, para esta propriedade o obteve-se o aproveitamento do resíduo no valor de 20%, assim como também um menor valor para a temperatura, sendo possível utilizar um menor valor para TS, de aproximadamente 900 °C, tanto para tijolos furados na horizontal, tijolos maciços para vedação e 930 °C para telhas, gerando uma economia de energia.

Figura 36 - Superfície de Resposta para AA (%) em função de TS e PR



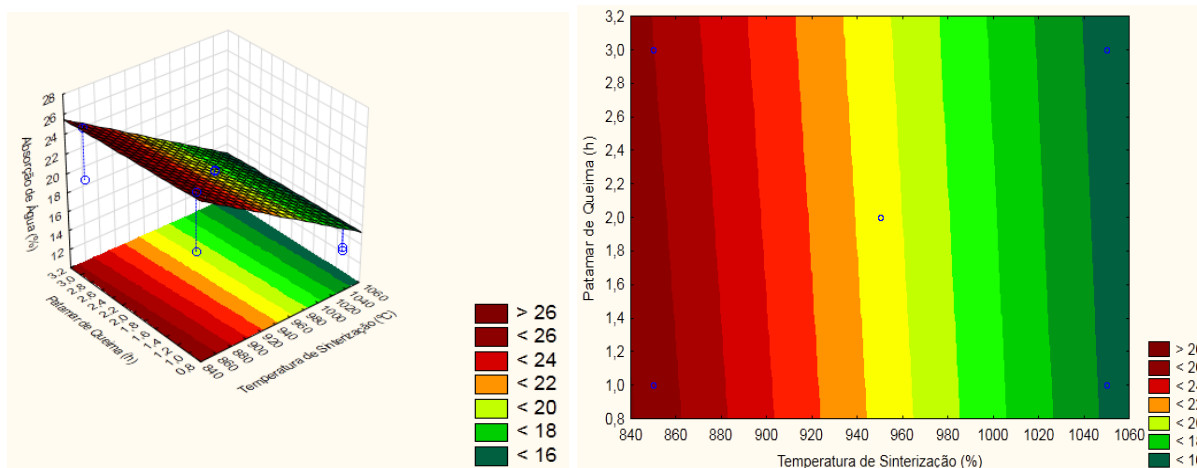
Analisando a Figuras 37 quanto maior PR maior a absorção de água, a variável PQ não influencia de forma significativa na variável em questão, visto que não demonstrou ter influência significativa.

Figura 37 - Superfície de Resposta para AA (%) em função de PR e PQ



Na Figura 38 quando a variável TS menor a AA e a variável PQ não influencia também na AA. Portanto, para a produção de peças cerâmicas que atenda aos requisitos necessários basta a análise da Figura 36.

Figura 38 - Superfície de Resposta e curva de nível para AA (%) em função de TS e PQ

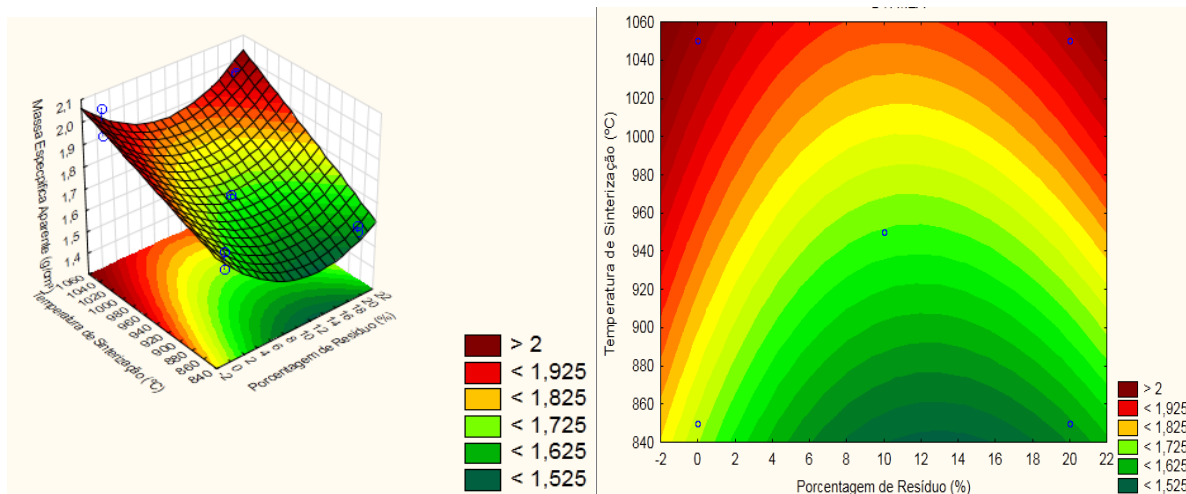


Portanto, para esta propriedade o aproveitamento do resíduo pode ser até o valor máximo estudado, de 20%, sendo possível utilizar um menor valor para TS, de 900 °C para tijolos furados na horizontal, tijolos maciços para vedação e 930 °C para telhas, gerando uma economia de energia e atendendo os parâmetros normativos necessários para esses tipos de peças cerâmicas.

4.1.7.5.3 Massa Específica Aparente

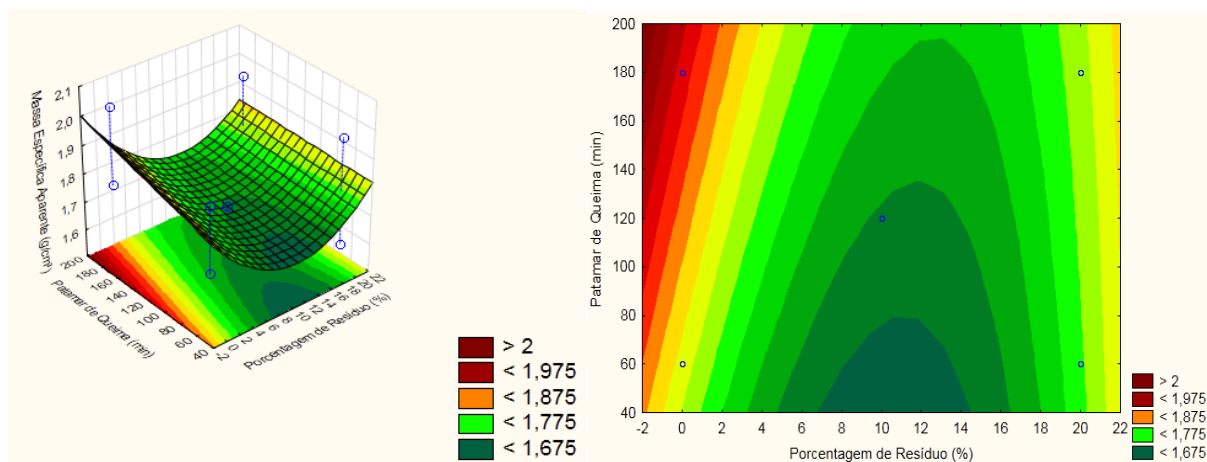
Por meio da Figura 39, verifica-se nas que quanto maior a variável TS e quanto maior a variável PR, maior será a massa específica aparente. De acordo com Santos (1989) a massa específica aparente está entre 1,7 e 2,1 g/cm³ para argilas usadas na cerâmica vermelha. Portanto, visando incorporar o percentual de resíduo de 20%, e o valor mínimo pra TS de 930 °C para telhas e 900°C para os dois tipos de tijolos (maciço para vedação e com furos na horizontal), conforme pode ser observada a partir da faixa verde clara, equivalente a 1,725 g/cm³.

Figura 39 - Superfície de resposta e curva de nível para MEA (g/cm^3) em função de PR e TS



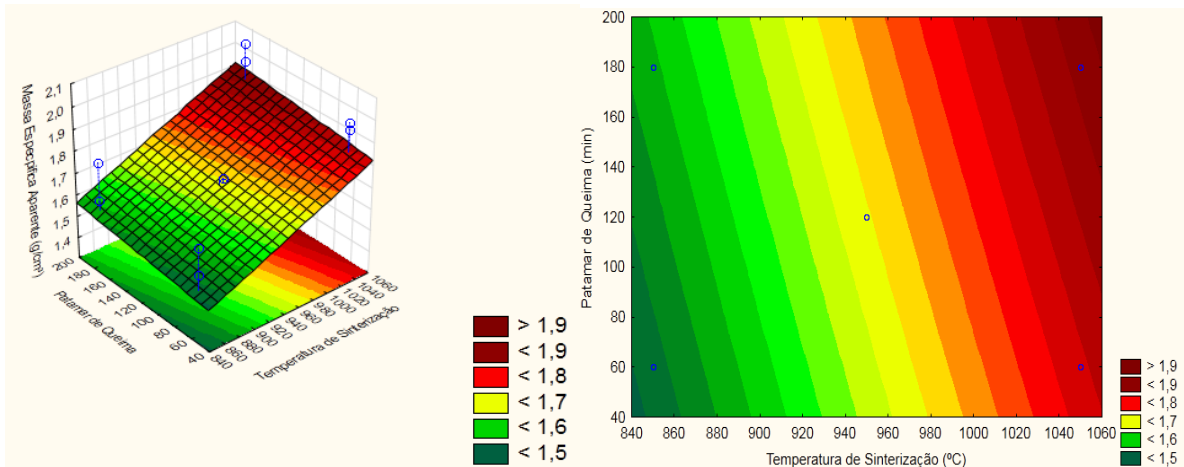
A Figura 40 é possível verificar quando maior o valor do PR e maior o PQ, maior será o índice da massa específica aparente.

Figura 40 - Superfície de Resposta e curva de nível para MEA (g/cm^3) em função de PR e PQ



Na Figura 41 observa-se que quanto maior o valor da variável TS e maior o valor da variável PQ, maior será o índice da massa específica aparente, ou seja, maior será a densificação.

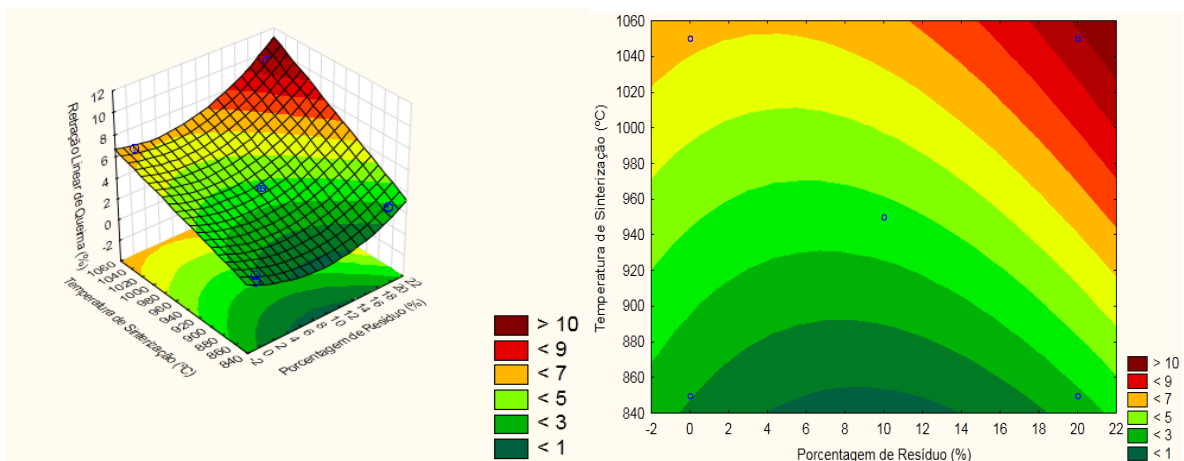
Figura 41 - Superfície de Resposta e curva de nível para MEA (g/cm^3) em função de PR e PQ



4.1.7.5.4 Retração Linear de Queima

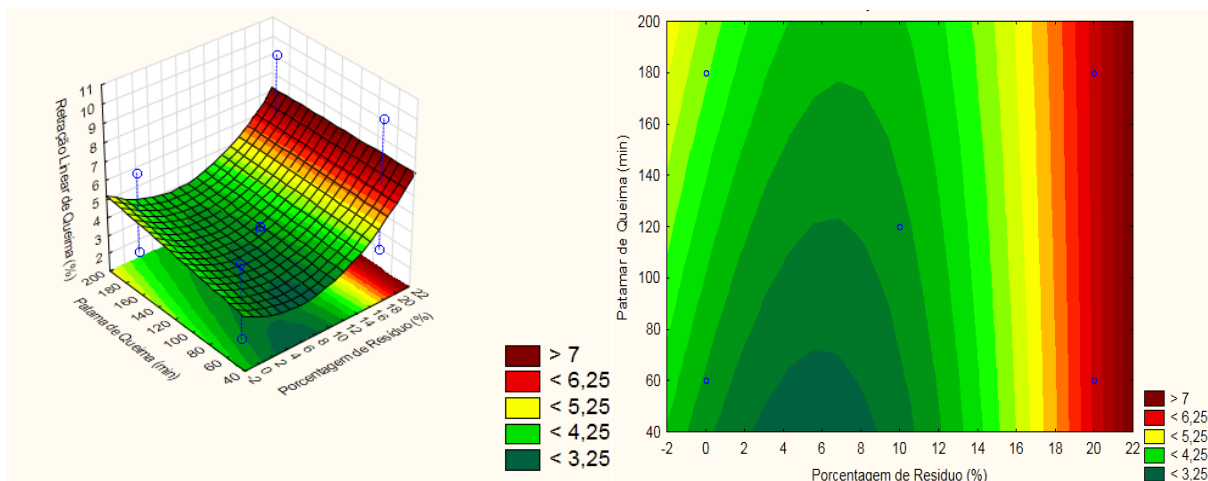
Por meio da Figura 42 é possível examinar que quanto maior a porcentagem de resíduo e menor a temperatura, menor será a retração linear de queima. Santos (1989) propõe que a retração linear de queima para telhas seja menor ou igual a 5%, portanto a região de interesse compreende-se da faixa verde mais escuro até a faixa verde mais clara. Para a produção de tijolos o mesmo, recomenda que a retração linear seja menor ou igual a 6%, tal região compreende-se da curva de nível verde escuro até a curva amarela. Portanto, para essa propriedade excepcionalmente, analisando esses fatores, torna-se viável fazer a incorporação máxima de 20%. Além disto o valor da temperatura pode ser a mínima, 850 °C, o que favorece a economia de energia.

Figura 42 - Superfície de Resposta e curva de nível para RLQ (%) em função de PR e TS



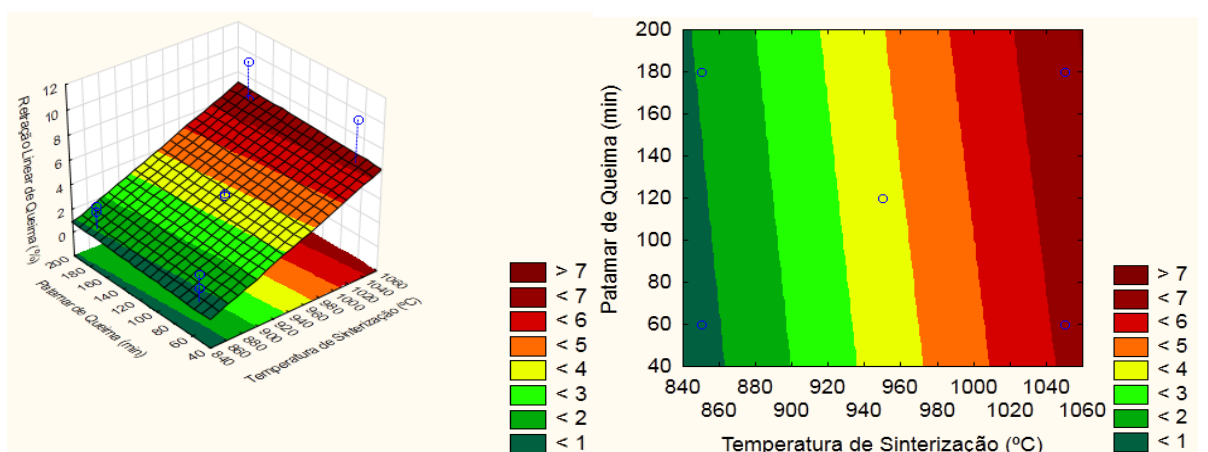
Analisando a Figuras 43 nota-se que a variável PQ não irá interferir com alterações significantes na propriedade RLQ, somente a variável PR.

Figura 43 - Superfície de Resposta e curva de nível para RLQ (%) em função de PR e PQ



Observando a figura 44, conclui-se que quanto menor o valor de TS, menor será o valor de RLQ, e de acordo com o que foi visto por meio do diagrama de pareto, PQ não influencia nessa resposta.

Figura 44 - Superfície de Resposta e curva de nível para RLQ (%) em função de TS e PQ

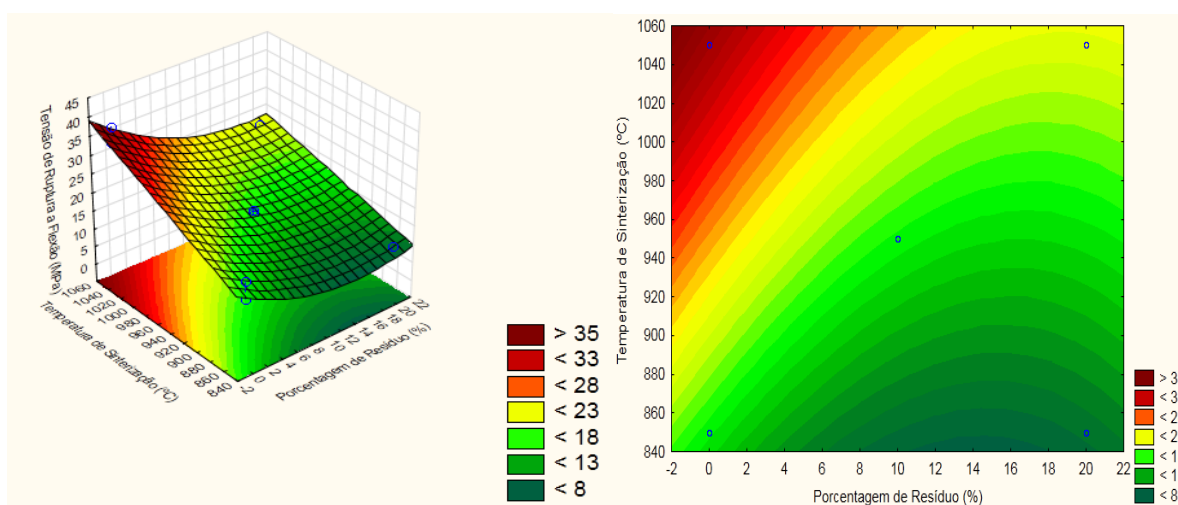


4.1.7.5.5 Tensão de ruptura à flexão

A partir da Figura 45, pode-se concluir que quanto maior a TS e menor a PR, maiores são os valores de tensão de ruptura a flexão. Isso ocorre principalmente pela transformação de suas fases cristalinas, onde o material tende a fusão em altas

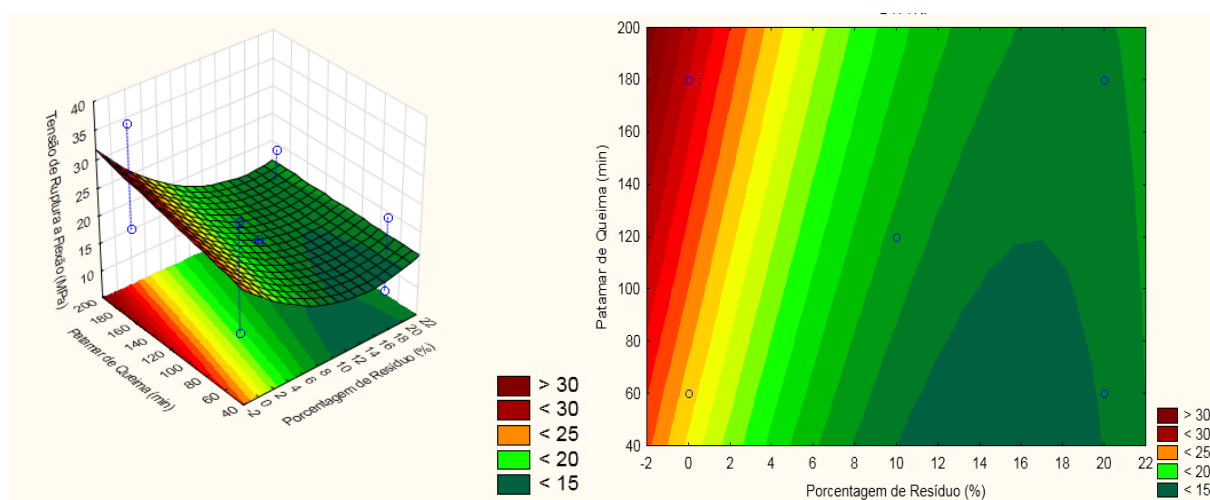
temperaturas, dissolvendo a sílica e alguns outros materiais, favorecendo a fase vítrea da cerâmica com o fechamento dos poros. Com isso pode-se observar que todas as faixas atendem a propriedade referente a tensão de ruptura à flexão normalizada pela NBR 15270-1 (ABNT, 2017) para a fabricação de tijolos maciços para vedação (TRF $\geq 4,00$ MPa), tijolos com furos na horizontal (TRF $\geq 1,50$ MPa). E a tensão de ruptura indicada por Santos (1998) para telhas (TRF $\geq 6,50$ MPa)

Figura 45 - Superfície de Resposta e curva de nível para TRF (MPa) em função de PR e TS



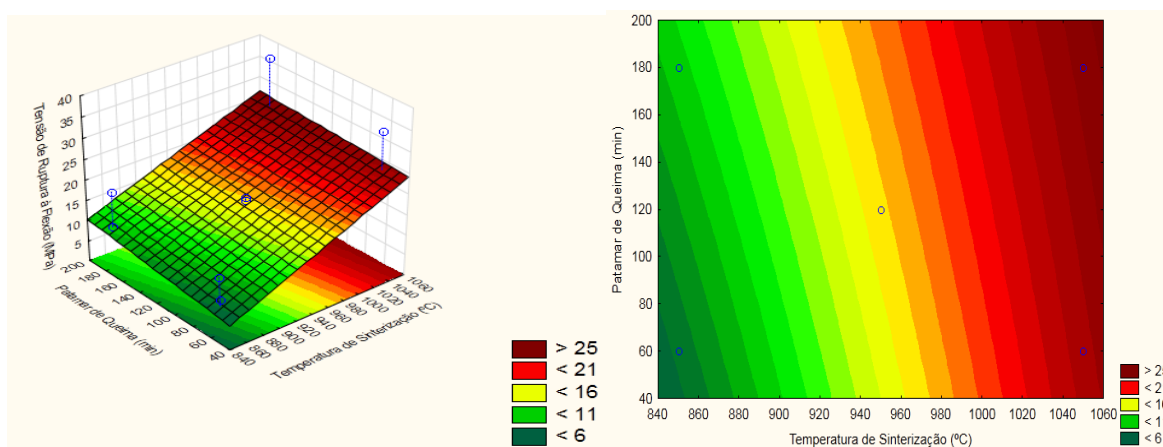
Por meio da Figura 46, pode concluir que quanto maior a porcentagem de resíduo menor será a TRF, e conforme visto no diagrama de pareto a interação dessas duas variáveis não apresentam alterações significativas para essa propriedade.

Figura 46 - Superfície de Resposta e curva de nível para TRF (MPa) em função de PR e PQ



Observando a Figura 47, pode-se concluir que quanto maior a variável TS, maior será o valor para TRF, e conforme visto no diagrama de pareto, a interação dessas duas variáveis não apresentam alterações significativas para essa propriedade.

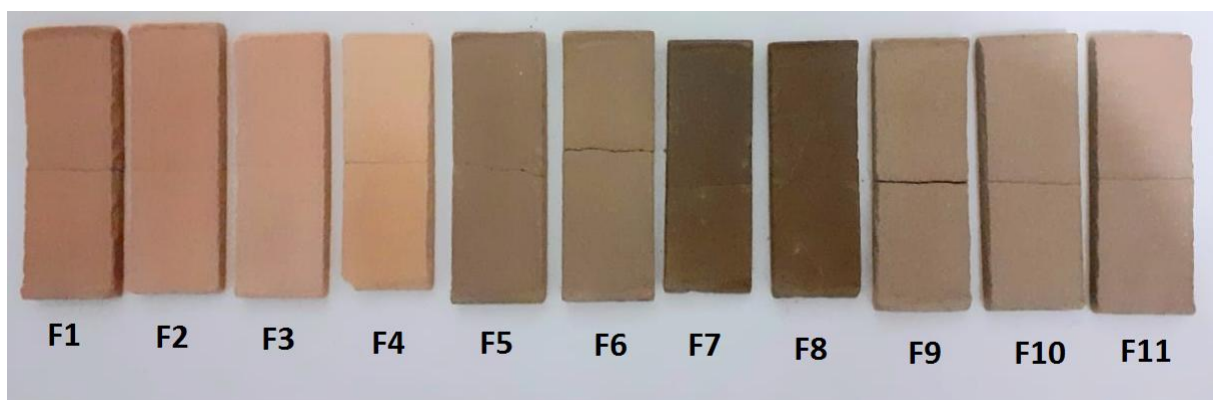
Figura 47 - Superfície de Resposta e curva de nível para TRF (MPa) em função de TS e PQ



4.1.8 Variação de cor

A variação das tonalidades é observada na Figura 48, pode-se verificar que a coloração avermelhada característica dos corpos cerâmicos vai mudando a partir do aumento da incorporação do resíduo e o aumento da temperatura. As formulações F7 e F8 que foram queimadas a 1050°C apresentaram uma coloração marrom bem escura.

Figura 48 - Variação de cor das formulações estudadas



4.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

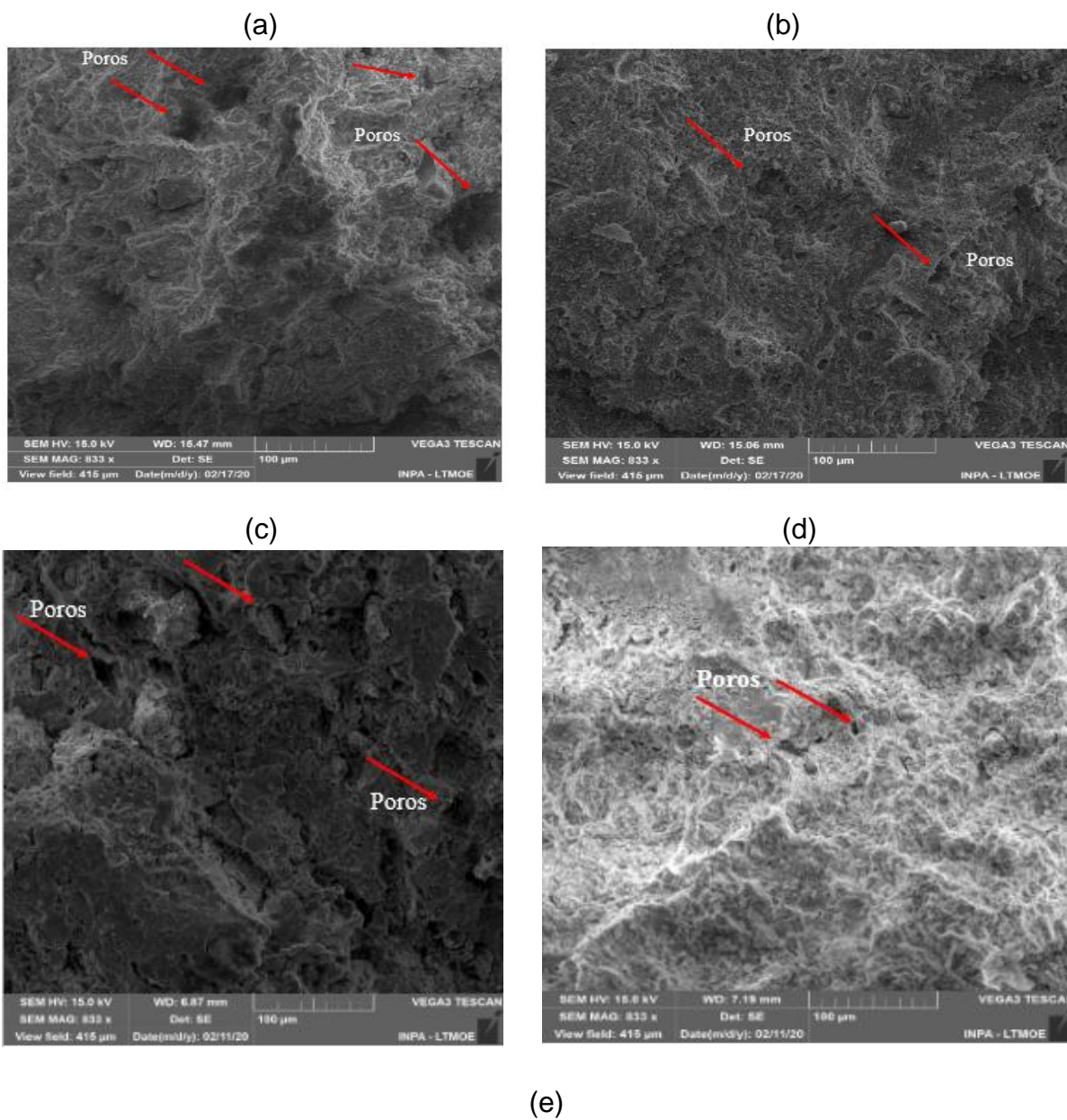
Por meio do MEV foi possível analisar a superfície de fratura das peças cerâmicas, fazendo a comparação da morfologia das amostras em função da porcentagem de resíduo na matriz cerâmica e as diferentes temperaturas.

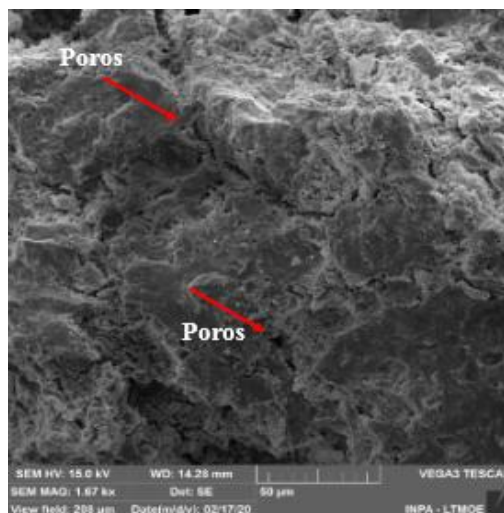
As análises foram feitas para as formulações C1, C3, C5, C7 e C10, tais amostras foram escolhidas por terem condições diferentes para a porcentagem de resíduo e temperatura de sinterização. As formulações C2, C4, C6 e C8 não foram mostradas, pelo fato de apresentarem um patamar de queima de 3h, diferentemente das formulações selecionadas, que apresentam um patamar de queima de 1h. E a partir da análise estatística esse fator não gerou alterações significantes nos resultados, por isso as formulações com um menor tempo foram selecionadas, visando a produção em escala industrial um menor tempo de queima, gera uma produção mais rápida e economia de energia. As formulações C9 e C11, por apresentarem as mesmas condições da amostra C10.

As micrografias das Figuras 49 (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem as formulações C1, C3, C5, C7 e C10, todas com uma ampliação de 100 μm , exceto a formulação C7, que possui uma ampliação de 500 μm .

Realizando a comparação das Figuras 49 (a) e (b), percebe-se que o aumento da temperatura promove uma maior uniformidade com fase líquida, uma maior densificação, e diminuição de tamanho e quantidade de poros. Justifica-se através dos resultados menos significativo das propriedades de AA (20%) e TRF (13,93 MPa) da formulação C1, comparando com os da formulação C3, AA (13%) e TRF (33,09 MPa).

Figura 49 - MEV das superfícies de fratura: (a) Formulação F1, (b) Formulação F3, (c) Formulação F5, (d) Formulação F7 e (e) Formulação F10





Analisando a Figuras 61 (c), (d) e (e), que apresenta as condições com porcentagens de (LG), é possível verificar uma superfície não uniforme, rugosa, menor quantidade de fase líquida, fraturas visíveis, e uma grande quantidade de poros. Os resultados significativos são os apresentados nas propriedades de AA (13,03%) e TRF (21,85MPa) na Figura 61 (d) da formulação C7, com uma menor quantidade de poros e a superfície sendo menos rugosa.

4.1.10 Teste de Lixiviação

A Tabela 21 apresenta os dados da análise química dos testes de lixiviação para os corpos cerâmicos queimados com o objetivo de observar se os metais pesados foram imobilizados. De acordo com a classificação dos resíduos sólidos prescritos pela NBR 10004 (ABNT, 2004) para os limites máximos para o extrato lixiviado foi realizado a análise de três elementos, que foram o Cromo, o Níquel e Zinco. Mas somente o Cromo se encontra listado no Anexo F da NBR 10.004.

Por meio da Tabela é possível verificar que nenhuma das formulações ultrapassou o limite estabelecidos pela norma para o elemento Cromo. Os limites estabelecidos para os metais Ni e Zn ainda não foram definidos pela NBR, mas é possível verificar pela Tabela 21 que quanto maior a temperatura de sinterização, menor é o a concentração do metal.

Tabela 21 - Concentração de metal em Mg.L-1 lixiviado

Formulação	Concentração dos metais (mg/L)		
	Ni	Cr	Zn
F1	ND	0,0117	0,007
F2	ND	0,0099	0,005
F3	ND	0,0023	0,004
F4	ND	0,0034	0,002
F5	1,109	0,3123	0,096
F6	0,932	0,0625	0,011
F7	0,126	0,1562	0,009
F8	0,142	0,1874	0,010
F9	0,465	0,0312	0,006
F10	0,434	0,0312	0,005
F11	0,452	0,0312	0,005
Resíduo	1,779	1,62	0,051
NBR 10.004 (2004)	-	5,0	-

CONCLUSÕES

Por meio do estudo realizado pôde-se concluir que:

- Foi possível obter corpos cerâmicos formulados com argila e a adição de lodo galvânico;
- Todas as formulações estudadas com a incorporação do lodo, com exceção a formulação C5 e C6, possuíram o valor de absorção de água dentro dos padrões exigidos pela norma, para a fabricação de telhas e tijolos cerâmicos;
- As formulações C9, C10 e C11 não apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos de absorção de água, para a fabricação de telhas, mas obtiveram resultados aceitáveis para a produção de tijolos maciços indicados para a vedação e tijolos com furos na horizontal;
- O lodo galvânico pode ser incorporado a massa cerâmica para a produção de tijolos maciços para vedação e furados horizontalmente utilizando o máximo de resíduo estudado, que foi o equivalente a 20%, uma temperatura de sinterização de 900°C e patamar de queima de 60 min. Para a fabricação de telhas também é possível incorporar 20% de resíduo, mas com uma temperatura de mais elevada, de 930°C, ou ainda, em temperaturas mais baixas, pode-se diminuir o percentual do resíduo, levando em consideração as curvas de nível para as propriedades de TRF e AA.
- Todas as formulações tiveram resultados para o metal pesado Cromo abaixo do limite proposto pela NBR 10004. Infelizmente a norma brasileira
- Finalmente, pode-se concluir, que o lodo galvânico estudado, apresenta um grande potencial de aplicação na indústria da cerâmica vermelha, assim como a sua aplicação minimizaria impactos do setor galvânico, pode trazer benefícios para qualidade do produto com sua incorporação na matriz cerâmica, para a questão ambiental e para a saúde humana, além de promover economia de matérias primas e energia.

REFERÊNCIAS

ADDY, M.; LOSEY, B.; MOHSENI, R.; ZLOTNIKOV, E.; VASILIEV, A. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. **Applied Clay Science**, v. 59-60, p. 115-120, 2012.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 36, p. 4855-4862, 2003.

AMORIN, C. L. G. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raio X**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ANDRADE, J. B. L. **Indicadores de Sustentabilidade aplicáveis à gestão e políticas públicas para os Resíduos Sólidos Industriais**: uma contribuição com foco no Polo Industrial de Manaus. Manaus: Edua, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 6459**: Solo – Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 7180**: Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 2016

_____. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10007**: Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 15270-1**: Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 15270-2**: Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 2: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 15310**: Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos, e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2009.

AYDIN, A. A.; AYDIN, A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 35-45, 2014.

Barba, A. *et al.* Materias primas para la fabricación de suportes de baldosas cerámicas, 2ª Ed., Instituto de Tecnología Cerámica -ITC/AICE, Castañeda, Castellón, Espanha (2002) 292p.

BARROS, R. M. M. **Incorporação do resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo em formulações cerâmicas.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BARROS NETO, Benício de, Spacino, I. S., Bruns, R. E. (2010): Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman. 414p.

BERGAYA, F.; LAGALY. G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., Eds., **Handbook of Clay Science**, Vol. 1, Elsevier Ltd, New York, 2006. Cap. 1, p. 1-18.

BEZERRA, A. A. M. (2013): Extração de Óleo e Cálcio Utilizando Tensoativo Iônico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 78 p

BRASIL. **Lei nº 12.305**, 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20072010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em 29 abr. 2020.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002.** Publicada no Diário Oficial da União nº 226, de 22 de novembro de 2002, p. 85-96

BRASIL, F. M. **Transformação de lodo galvânico em pigmentos inorgânicos.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Amazonas. Manaus,

BOCANEGRA, J. J. C.; MORA, E. E.; GONZÁLEUZ, G. I. C. Encapsulation in ceramic material of metals Cr, Ni and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, p. 3834-3843, 2017.

CABRAL JR, M.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA Argila para cerâmica vermelha. In: LUZ. A, B.; LINS, F. A.R. (Orgs.). **Rochas e Minerais Industriais: uso e especificações.** 2.ed. Rio de Janeiro: CETET/MTC. Cap. 33, p. 747-770.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução.** 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações fundamentais.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1988.

CARDOSO, A. P. **Tecnologia da cerâmica vermelha do Norte do Paraná aplicada na produção de componente para alvenaria estrutural**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade de São Paulo, São Carlos.

CARGNIN, M. et al. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. **Cerâmica**, v. 57, p. 461-466, 2011.

CELIK, H. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 245-254, 2010.

CHENG, H. J.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13. 2012

CHURCHMAN, G. J.; GATER, W. P.; THENG, B. K. G.; YUAN, G. Clays and minerals for pollution control. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clays Science**. 5.ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2006. cap.11.1, p. 625-675.

CORPAS IGLESIAS, F. A.; PÉREZ VILLAREJO, L.; BENÍTEZ GUERRERO, M.; ARTIAGA DÍAZ, R.; PASCUAL COSP, J. Use of mud from metallic surface treatment industries as additive to ceramic matrices. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, n. 3, p. 117-124. 2011

CRUZ, F. J. R. **Utilização de cinza de aveloz de fornos cerâmicos para a produção de tijolos e telhas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Pernambuco. Caruaru.

D'ANTONA, R. J. G; REIS, N. J; ARAÚJO, I. B; MAIA, M. A. M; ROSA, S. F; NAVA, D. B. **Projeto Materiais de Construção da Área Manacapuru – Iranduba – Manaus – Careiro (Domínio Baixo Solimões)**. Manaus: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2006.

EMILIANI, G P.; CORBARA, F. **Tecnología Cerámica - Le Materia Prime**, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, Itália (1999)

FACINCANI, E. **Tecnologia ceramica**. 2. Ed. – Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice. 1992.

FELICZAKI, R. M; MELQUIADES, F. L. Simulação de fluorescência de Raios X em amostras de solo com influência de umidade. **Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada**, v.1, n.1, p. 1-8, 2014.

FELISBERTO, R.; SANTOS, M. C.; ARCARO, S.; BASEGIO, T. M.; BERGMANN, C. P. Assessment of environmental compatibility of glass-ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda-lime glass residue. **Process Safety and Environment Protection**, 2018.

FILHO, S.D. **Reindustrialização de resíduo de galvanoplastia como matérias-primas para esmaltes cerâmicos**. 2008. Tese (Doutorado em Geociências) – Programa de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro.

FIORI, A. P; CARMIGNANI, L. **Fundamento de mecânica dos Solos e Rochas: Aplicações na Estabilidade de Taludes**. 3. ed. São Paulo: Oficina de textos, 2015.

FONSECA, M. H. S. *et al.* Estudo da influência da porosidade em materiais cerâmicos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22., 2016, Natal. **Anais do 23º CBECiMat**. Rio Grande do Norte: p. 1341-1352.

GARCIA-VALLES, M. *et al.* Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass–ceramic process. **Chemosphere**, v. 68, p. 1946-1953, 2007.

GRUN, E. **Caracterização de argilas provenientes de Canelinhas/SC e estudo de formulações de massas cerâmicas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville.

HUYEN, P. T. *et al.* Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. **Hydrometallurgy**, v. 164, p. 295–303, 2016.

INEA. **Galvanoplastia: orientações para o controle ambiental**. Rio de Janeiro – RJ, 2014. 48 p.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. **Clay materials for environmental remediation**. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

LEE, J. D., **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEMOS, R, G. **Viabilidade de Reaproveitamento de Logo Galvânico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 190f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

MAGALHÃES, J. M. *et al.* Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. **Journal of Hazardous Materials**, v.B151, p.69-78, 2005.

MARTINS, B. E. D. B. S. **Avaliação da Influência do coagulante contido no lodo gerado na ETA em corpos cerâmicos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MÁS, E. **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha**. São Paulo: Pólo Produções LTDA, 2002.

MATTOS, C. S. **Geração de resíduos sólidos de galvanoplastia em regiões densamente povoadas – Avaliação, inertização e destinação**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MATTOS, C. S. **Uso de resíduos galvânicos como materiais secundários de interesse agrônomo: avaliação das reações de solubilização e do risco ambiental**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências na Área de concentração em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduo de cinza de cascade arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. 2010. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.

MELLO-CASTANHO, S. R. H.; DA SILVA, A. C.; ESTEBAN-CUBILLO, A.; PECHARROMÁN, C.; MOYA, J. S. Vidrios de silicato a partir de resíduos galvânicos com alto conteúdo em Cr y Ni. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v.45, n. 1, p. 52-57, 2006.

MENEZES, J. N.; VARELA, D. L.V.; VARELA, M.L. Avaliação da porosidade aparente e absorção de água da massa cerâmica para porcelanato em função da incorporação de resíduo de caulim. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: BB Editora. p. 1996-2006.

MERCURY, J. M.R. et al. Ceramic raw materials from the States of Maranhão, Brazil. Part 1: Chemical and mineralogical characterization and technological properties of clays from São Luis, Rosario, Pinheiro and Mirinzal. **Revista Escola de Minas**, v.65, n. 4, p. 513-521. 2012

MITCHELL, J.K; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

MONTGOMERY, D.C. (1991): Diseño y análisis de experimentos. Traduzido por Jaime Delgado Saldivar. México, Iberoamérica.

MURRAY, H.H. Structure and composition of the clays minerals and their physical and chemical properties. In: ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.(Orgs). **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays**. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. cap. 2, p. 7-31.

PEREIRA, P. S.; MORAIS, A. S. C.; CALDAS, T. C. C.; RIBEIRO, M. M.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização de argila utilizada para a fabricação de cerâmica vermelha. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica 55., 2011. Porto de Galinhas. **Anais do 55º CBC**. Pernambuco: p. 807-816.

PEREZ-VILLAREJO, L.; MARTINÉZ- MARTINÉZ, S.; CARRASCO-HURTADO, B.; ELICHE-QUESADA, D.; UREÑA-NIETO, C.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay briks. **Applied Clay Science**, v. 105-106, p. 89-99, 2015.

PETÁCEK, P. et al. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, v.501, p. 24-29, 2010.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 11. ed. São Paulo: Globo, 1998.

PICANÇO, H. M. **Incorporação de resíduo cerâmico a um solo argiloso superficial de Manaus visando seu emprego em pavimento**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos da Amazonia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 02, n. (01/02), p. 31-35, 1997.

PRADO, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha do Estado de Sergipe**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo**. 2007. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade São Paulo, São Paulo.

RAMOS, S. O. et al. Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v, 5.3, p. 65-70, 2010.

REDAOUI, D. et al. Thermal decomposition kinetics of Algerian Tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v. 27, p. 1849-1855.

RIBEIRO, M. J.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M. F.; LABRINCHA, J. A. Production of Al-rich sludge-containing ceramic bodies by different shaping techniques. **Journal of Materials Processing Technology**, v.148, p. 139-146, 2004.

ROCHA, R. D. C.; JR ZOREL, H. E.; LANDO, T. Utilização de planejamento experimental no estudo da imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais. **Cerâmica**. v. 63, p. 1-10, 2017

SANTIS, B. C. et al. Caracterização de massas cerâmicas do estado de S. Paulo para a produção de agregados leves para concreto. **Cerâmica**, v. 59, p. 198-205, 2013.

SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios x (WDXRF): Ensaio de argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo.

SCHNEIDER, V.E.; BETTIN, F.; PARISE JÚNIOR, F. Situação das Indústrias Galvânicas na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul quanto ao passivo ambiental de lodos de estações de tratamento de efluentes. In: Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre. **Anais...** Rio Grande do Sul.

SILVA, J. G. C. Estatística experimental: planejamento de experimentos: versão preliminar. Pelotas: UFPel, Instituto de Física e Matemática, 2006.

SILVA, A. C.; MELLO-CASTANHO, S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1300-1305, 2008.

SOUSA, J. M. B. et al. Análise de massa específica aparente na produção de porcelanato utilizando resíduos de caulim e granito sinterizados a temperatura de 1200°C. In: Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas, 13., 2016, Poços de Caldas. **Anais....** Poços de Caldas: Editora Blusher e BeeGreen, 2016.

SUPERINTENDÊNCIA DA ZONA FRANCA DE MANAUS (SUFRAMA). **Inventário Anual de Resíduos Sólidos Industriais 2012 – (Dados de 2011)**: Polo Industrial de Manaus. Manaus, 2012.

TELOEKEN, A. C. **Utilização de lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha: Obtenção, caracterização de propriedades tecnológicas e aspectos ambientais**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TEXEIRA-NETO, E.; TEXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para a obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.809-817, 2009.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M. Avaliação de argilas caulínicas de campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 319-323, 2011.

ZAIED, F. H. B. et al. Potentiality of clay raw materials from Gram area (Northern Tunisia) in the ceramic industry. **Applied Clay Science**, v 112-113, p. 1-9, 2015.

ZHANG, M.; CHEN, C.; MAO, L.; WU, Q. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation. **Construction and Building Materials**, v 159, p. 27-36, 2018.

