

# Avaliação da utilização das cinzas da espuma gerada em Reator Anaeróbico de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente como pigmento inorgânico de coloração alaranjada

*Evaluation of the use of ashes of scum generated from the Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor as orange inorganic pigment*

**Tanna Elyn Rodrigues Fiuza<sup>1</sup>, Eder Carlos Ferreira de Souza<sup>2</sup>, Sandra Regina Masetto Antunes<sup>3</sup>, Wilson Costa<sup>4</sup>, Maria Elena Payret Arrúa<sup>5</sup>, Augusto Celso Antunes<sup>6</sup>**

## RESUMO

A espuma é um resíduo gerado durante o tratamento anaeróbico de efluentes domésticos que necessita de periódica remoção para não comprometer a eficiência do processo. O presente trabalho teve por objetivo utilizar as cinzas da espuma gerada em Reator Anaeróbico de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente (RALF) como pigmentos inorgânicos. Amostras de espumas coletadas em diferentes meses foram submetidas a tratamento térmico a 900°C por 1h para remoção da matéria orgânica. As cinzas obtidas foram desaglomeradas em peneira e submetidas às análises química (Fluorescência de raios X - FRX), mineralógica (Difração de raios X - DRX), morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo - FE-MEV) e de coloração (espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta-Visível - UV-Vis). As amostras apresentaram composição majoritária de elementos comuns no ambiente, sendo as fases principais identificadas o quartzo (dióxido de silício - SiO<sub>2</sub>), a anidrita (sulfato de cálcio - CaSO<sub>4</sub>) e a hematita (óxido de ferro - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A granulometria das amostras é adequada para a aplicação como pigmento cerâmico; a coloração obtida foi alaranjada intensa e boas propriedades foram identificadas, como boa opacidade, omitindo a coloração do suporte cerâmico, além de não existirem defeitos superficiais que indicassem matéria orgânica residual ou incompatibilidade com o esmalte utilizado. Sendo assim, as cinzas da espuma gerada em RALF apresentaram características interessantes para a aplicação como pigmentos cerâmicos.

**Palavras-chave:** resíduo; esgoto; espuma; pigmento inorgânico.

## ABSTRACT

Scum is a residue generated during the anaerobic treatment of domestic effluents and requires periodical removal in order not to harm the process efficacy. This study aimed to use the scum ashes generated from Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor as inorganic pigments. The scum samples collected in different months were thermally treated at 900°C for one hour for removal of organic matter. These ashes were dispersed and submitted to chemical (X-ray Fluorescence - XRF), mineralogical (X-ray Diffraction - XRD), morphological (Field Emission Scanning Electron Microscopy - FE-SEM) and color (Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy - UV-Vis DRS) analyses. The samples were composed mainly by elements commonly found in the environment. The main crystalline phases are quartz (silicon dioxide - SiO<sub>2</sub>), anhydrite (calcium sulfate - CaSO<sub>4</sub>) and hematite (iron oxide - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Also, these particles presented suitable size for application as ceramic pigment and the color obtained was intense orange. When applied as ceramic pigment at the decorative fire temperature, the enameled piece presented intense color and the pigment had good opacity, hiding the ceramic support color, besides, they presented no surface deformations, which indicates the pigments are compatible with enamel. Thus, scum ashes generated in UASB reactor presented interesting characteristics to be applied as ceramic pigments.

**Keywords:** residue; sewage; scum; inorganic pigment.

<sup>1</sup>Doutoranda em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas (SP), Brasil.

<sup>2</sup>Doutor em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) - Araraquara (SP), Brasil. Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) - Ponta Grossa (PR), Brasil.

<sup>3</sup>Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - São Carlos (SP), Brasil. Professora do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) - Ponta Grossa (PR), Brasil.

<sup>4</sup>Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) - Araraquara (SP), Brasil. Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) - Ponta Grossa (PR), Brasil.

<sup>5</sup>Doutora em Química Orgânica pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo (SP), Brasil. Professora do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) - Ponta Grossa (PR), Brasil.

<sup>6</sup>Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - São Carlos (SP), Brasil. Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) - Ponta Grossa (PR), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Carlos Ferreira de Souza - Universidade Estadual de Ponta Grossa - Departamento de Química - Avenida Gal. Carlos Cavalcanti, 4.748 - Uvaranas - 84030-900 - Ponta Grossa (PR), Brasil - E-mail: ecfsouza@uepg.br

**Recebido:** 28/01/16 - **Aceito:** 24/10/16 - **Reg. ABES:** 158707

## INTRODUÇÃO

Os pigmentos inorgânicos são utilizados no cotidiano das civilizações desde a pré-história e, atualmente, são empregados em diversos ramos da indústria, como em cerâmicas, plásticos, tintas e borrachas (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006; GEORGE *et al.*, 2008). No caso das indústrias de cerâmicas, esse tipo de pigmento é amplamente utilizado em revestimentos decorativos e também na proteção de porcelanas, corpos cerâmicos e vidrados (JANSEN & LETSCHERT, 2000; BONDIOLI *et al.*, 2004). Para tanto, os pigmentos são dispersos em fritas ou esmaltes e aplicados sobre uma superfície, sendo, em seguida, tratados termicamente (HOSSEINI-ZORI & TAHERI-NASSAJ, 2011). Um problema relacionado aos pigmentos inorgânicos de uso comum é a presença de elementos tóxicos, como cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), entre outros. Por isso, são desejáveis novos pigmentos termicamente mais estáveis, com colorações mais intensas e com menor toxicidade ao ambiente e ao ser humano. Como exemplo dos novos pigmentos que estão sendo desenvolvidos, tem-se o uso de íons  $Fe^{3+}$  em sistemas com terras raras, que apresentam colorações industrialmente interessantes e com menor toxicidade se comparados aos elementos supramencionados (OLEGÁRIO *et al.*, 2013; 2014; MARANHA *et al.*, 2016). Entretanto, o custo mais elevado dos pigmentos sintéticos está associado à pureza dos reagentes utilizados, o que eleva o preço final dos produtos produzidos com tais colorantes para o consumidor. Desse modo, estudos que envolvem a aplicação de resíduos de processos industriais na síntese ou na aplicação direta como pigmentos ganham cada vez mais destaque (COSTA *et al.*, 2008). A grande maioria das pesquisas reportadas na literatura envolve a utilização de lodos gerados em tratamento de resíduos industriais, que possuem elevados teores de elementos como ferro (Fe), níquel (Ni), cromo (Cr), manganês (Mn) e zinco (Zn) (COSTA *et al.*, 2008; MARCELLO *et al.*, 2008; HAJAJI *et al.*, 2011). Outros utilizam cinzas de resíduos de agricultura, como cinzas de cascas de arroz, que são ricas em silício (Si) (BONDIOLI *et al.*, 2007; HABEEB & MAHMUD, 2010).

No tratamento de esgotos municipais em reatores anaeróbicos existe a geração periódica de resíduos sólidos, como o lodo e a espuma. O lodo, quando perde sua vida útil, é removido dos reatores, desidratado em leitos de secagem e tratado para remoção de patógenos. Esse resíduo tem sido muito estudado na incorporação em cerâmicas, visando alterar suas propriedades e obter materiais com bom desempenho, além de imobilizar a fração inorgânica na matriz, reduzindo o potencial de contaminação (ANDREOLI, 2006; SAMAE POMERODE, 2015; SANEPAR, 2015; ZHANG *et al.*, 2015). Entretanto, na agricultura, é possível constatar o uso cada vez mais crescente do lodo, após os processos de desidratação, estabilização, desinfecção e análise de teor de elementos tóxicos, sendo então denominados “biossólidos”. Nos EUA e em parte da Europa, em torno de 60% desses lodos são utilizados

como biossólidos na agricultura (MARGUÍ *et al.*, 2016). No Brasil, a atividade ainda não é tão expressiva, mas existem relatos na literatura de que a prática melhora a fertilidade do solo, sendo testada em culturas como o milho e o eucalipto (POGGIANI & MULLER, 2005; TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2008). Os biossólidos provenientes do tratamento de esgotos são conhecidos por alterar as propriedades físicas do solo, em especial no que diz respeito à porosidade, à capacidade de retenção de água e ao fato de conterem micro e macronutrientes (MELO; MARQUES; MELO, 2001).

A espuma, por sua vez, é um resíduo sólido gerado no tratamento de esgotos domésticos que possui, além do lodo que se solta do fundo do reator pelo fluxo de entrada do esgoto, óleos, graxas e resíduos grosseiros, como pedaços de plástico, que não são retidos nas etapas de pré-tratamento (CHERNICHARO *et al.*, 2015). Sua remoção é necessária, pois dificulta a saída dos gases gerados no processo de degradação da matéria orgânica, além de ocupar volume útil do reator (CHERNICHARO *et al.*, 2015). A espuma, mesmo passando pelas etapas de desidratação e desinfecção, não é recomendada para aplicação na agricultura por conter óleos e gorduras, pelo risco de impermeabilização do solo (RANKIN & SCHLENZ, 1947; CHERNICHARO, 2010; METCALF & EDDY INC. *et al.*, 2003). Com isso, a espuma é um passivo ambiental, destinado a aterros, o que gera custos de transporte e disposição. Com a necessidade de ampliação dos sistemas de tratamento de esgoto, é inevitável o aumento da geração de espuma, o que se torna um problema ambiental e econômico. Por isso, buscar métodos para utilização da espuma é essencial para viabilizar a ampliação de sistemas de tratamento de esgotos. Na literatura, é relatada a caracterização da fração oleosa da espuma visando à produção de biodiesel, quando essa apresenta elevado teor de óleos e graxas (OLIVEIRA *et al.*, 2014; DI BITONTO *et al.*, 2016). Outro uso mencionado é a desidratação e utilização do potencial calorífico da espuma para geração de energia (MAGDZIARZ & WILK, 2013). Entretanto, em ambos os casos, o resíduo sólido ao final do processo — torta, no caso da extração do óleo, ou cinzas, no caso do uso como combustível — necessita de disposição apropriada para a imobilização dos compostos inorgânicos. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização das cinzas da espuma como pigmento inorgânico, pois esse processo permite a imobilização das cinzas em uma matriz vítrea, visando à redução da possibilidade de contaminação ambiental, sendo uma alternativa de disposição final da espuma.

## METODOLOGIA

### Obtenção e análise térmica da espuma

As coletas de espuma foram realizadas sempre no mesmo reator, em três períodos diferentes durante o ano, com um intervalo médio de um mês

entre cada coleta, tomando cuidado para que fossem realizadas entre os períodos de remoção do material pela equipe da estação de tratamento de esgoto (ETE), de modo que representassem, de fato, diferentes amostras. A coleta foi realizada em três diferentes pontos do reator: uma no centro dele e outras duas nas extremidades, sendo esses pontos diametralmente opostos. Tais pontos compõem uma única amostra com aproximadamente 2 kg de espuma, que foi depositada em superfície plana e quarteada. De cada fração foram coletadas alíquotas em torno de 25 g, sendo transferidas para um frasco com tampa devidamente identificado, obtendo-se uma amostra de 100 g de espuma, utilizada para todas as análises. Esse procedimento foi realizado para as três coletas, visando obter amostras representativas. Nessa etapa de coleta, foram retirados os resíduos grosseiros, que consistiam basicamente de pequenos pedaços de plástico. Esses resíduos equivaliam, em massa, em torno de 0,5% da massa total coletada. As amostras obtidas após procedimento mencionado foram denominadas como mostrado no Quadro 1.

A decomposição térmica das amostras de espuma foi acompanhada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) (SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA), com atmosfera de ar sintético — fluxo de 0,1 L.min<sup>-1</sup>, valor padrão para o equipamento utilizado —, taxa de aquecimento de 15°C.min<sup>-1</sup> — esta taxa foi utilizada para uma análise rápida, sem prejuízo ao resultado final — e temperatura final de 900°C. Foram utilizados cadinhos de alumina, e a massa para todas as amostras foi de 10 mg, valor limite devido às dimensões do cadinho utilizado.

## Obtenção das cinzas

As amostras de espuma foram transferidas para cadinhos de porcelana de 50 mL e tratadas termicamente a 900°C — temperatura final da análise de TG, em que foi verificada que não havia mais perda de massa — em forno tipo mufla (HydroSan) durante 1h — tempo mínimo suficiente para remoção total de matéria orgânica, determinado após realização de diversos ensaios — em atmosfera de ar estático e taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Cada cadinho de porcelana continha aproximadamente 10 g de espuma, de modo que a calcinação fosse homogênea na superfície e no interior da amostra. As cinzas obtidas após o tratamento térmico foram desaglomeradas em peneiras de abertura de 45 µm. Essa abertura foi

escolhida para reter a areia grosseira presente na amostra e obter um material finamente dividido e adequado para aplicação como pigmentos, isto é, que se dispersa facilmente no meio de aplicação. As amostras foram, então, denominadas como apresentado no Quadro 1.

## Caracterização das cinzas

As cinzas obtidas a 900°C foram caracterizadas por análise térmica — TG e DTA, nas mesmas condições utilizadas para a espuma, mas com temperatura final de 1.100°C. Nesse caso, a maior temperatura final de análise foi escolhida baseando-se na temperatura comum de trabalho usada para esmaltação de peças cerâmicas — 800° – 1.100°C —, para, assim, escolher mais adequadamente as condições para aplicação das amostras como pigmentos. Além disso, foram utilizadas as técnicas de fluorescência de raios X — FRX, *Axios Advanced*, PANalytical, *standardless* —; de difração de raios X — DRX, Shimadzu XRD-6000; Cu-K $\alpha$ , 3-100°, 0,02°.s<sup>-1</sup> —; de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo — FE-MEV, TESCAN MIRA3 LM, com as amostras em pó depositadas sobre fita de carbono e metalizadas com uma liga ouro-paládio (Au-Pd) —; e de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis — DRS UV-Vis, Varian CARY 50, sonda Barreliño, 360-800 nm, iluminante CIE D65, ângulo de observador padrão de 10°, padrão branco de sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>).

## Aplicação das cinzas como pigmentos cerâmicos

A escolha do esmalte foi realizada com base na estabilidade térmica do pigmento, como será discutido adiante. Utilizou-se uma frita com composição majoritária de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), que possui temperatura de aplicação de 850°C. Essa frita foi misturada a caulim — 8% em massa. A esse material foram adicionados os aditivos carboximetilcelulose (CMC) – 0,15% m/m – e tripolifosfato de sódio (TPF) – 0,10% m/m. A mistura final foi moída por 24 horas em moinho de bolas — gira-moinhos de construção própria, utilizando jarro de porcelana Chiarotti, diâmetro de 150 mm, capacidade de 1.000 mL, com carga de 1.250 g de esferas de alumina com diâmetro médio de 10 mm e massa unitária média de 3,5 g — por via úmida com álcool isopropílico, sendo este utilizado para facilitar a posterior secagem do material. Por fim, o conteúdo moído foi seco em estufa (Brasdonto, modelo 4) a 70°C até a obtenção de uma massa constante e desaglomerada utilizando-se peneira com malha abertura de 325 Mesh (45 µm). Nesse caso, a abertura foi escolhida para obter um material finamente dividido e homogêneo, que garantisse a esmaltação adequada, isto é, a fusão homogênea do esmalte durante o aquecimento. Assim, se obtém um esmalte brilhante, com características comparáveis aos comerciais. O material obtido ao fim do processo foi denominado

**Quadro 1** – Códigos das amostras de espuma coletadas e das respectivas cinzas obtidas após o tratamento térmico a 900°C durante 1 h em forno mufla em atmosfera de ar estático.

Coleta	Código da amostra de espuma coletada	Código das amostras obtidas após tratamento térmico
1	EM13	RM13
2	EJ13	RJ13
3	EA13	RA13

esmalte base, cuja formulação objetivou melhorar as propriedades do esmalte pigmentado, reduzindo rachaduras por retração, bem como melhorar a sua dispersão em meio aquoso, formando um material mais homogêneo para aplicação.

O esmalte pigmentado para a aplicação na peça cerâmica foi preparado utilizando-se 95% (m/m) de esmalte base e 5% (m/m) de pigmento, sendo a mistura moída em moinho de bolas — frasco de polietileno de alta densidade de 60 mm de diâmetro, volume de 250 mL, com carga de 150 g de esferas de zircônia estabilizada com ítria com 10 mm de diâmetro médio e massa unitária de 3,2 g — por via úmida com álcool isopropílico por 10 min. Após a secagem, foram adicionados 50% (m/m) de água destilada. A aplicação foi realizada com um aplicador manual Binil (SERVITECH), com espessura de 0,5 mm.

A esmaltação foi realizada em forno mufla a 850°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e tempo de patamar de 20 min. Como pigmento padrão (PP), foi utilizado um pigmento comercial de cor alaranjado (COLORONDA S.L.; OB-112) com estrutura do tipo espinélio, composto por cromo (Cr), ferro (Fe), zinco (Zn) e alumínio (Al).

As cores dos pigmentos esmaltados foram caracterizadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis nas mesmas condições descritas para os pigmentos em pó.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise térmica da espuma

As curvas obtidas na análise termogravimétrica (TG/DTA) se encontram na Figura 1 e os dados de perda de massa são descritos na Tabela 1.

A perda de massa que ocorre até a temperatura de aproximadamente 120°C foi associada à perda de umidade. A perda de massa em torno de 70% indica grande quantidade de água na amostra, o que é coerente com a ausência da etapa de secagem prévia das amostras. A essa temperatura também foi associada a perda de voláteis. Para avaliar essa informação, 10 g de espuma foram colocados em cadinho de porcelana e mantidos a 120°C durante 1h, no mesmo forno utilizado para o tratamento térmico da espuma. Passado esse tempo, verificou-se que o odor característico da espuma havia desaparecido.

Pela Figura 1A, fica evidente que a amostra EJ13 possui menor teor de umidade e voláteis que as demais, pois a perda de massa é inferior às demais.

A perda de massa que ocorre entre 150° e 650°C foi associada à degradação térmica da matéria orgânica presente na amostra, uma vez que a espuma bruta é composta majoritariamente por compostos orgânicos. Como a espuma apresenta, dentre vários compostos, o lodo do reator, é possível sugerir que os eventos exotérmicos verificados possam ser associados àqueles identificados em degradação

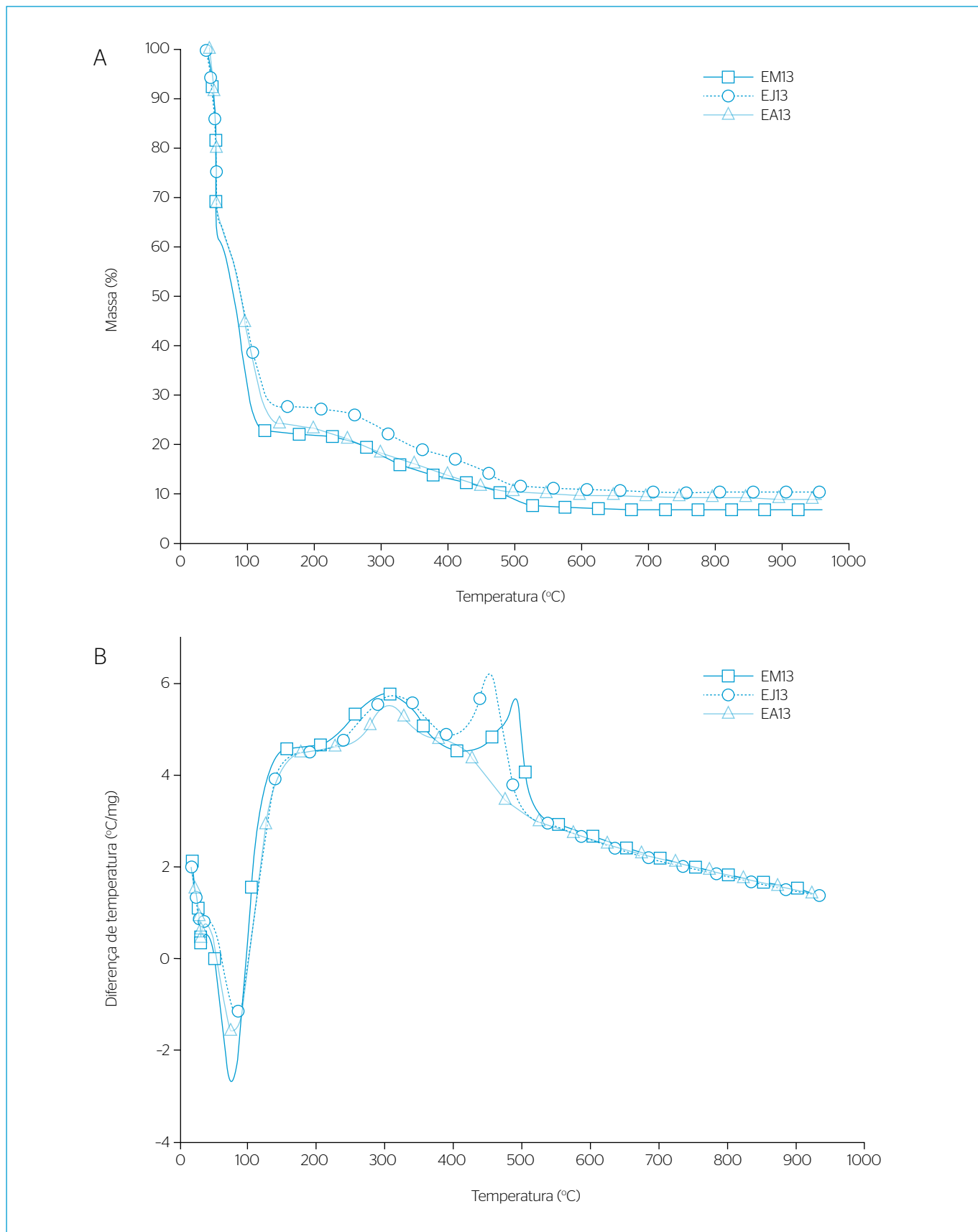
térmica de lodos de estações de tratamento de esgoto. Sendo assim, o evento exotérmico verificado entre 200° e 300°C pode ser associado à decomposição de grupos carboxílicos, possivelmente de lipídios presentes. Já o evento exotérmico entre 400° e 500°C pode ser associado à degradação térmica de compostos orgânicos mais complexos (FRANCIOSO *et al.*, 2010; DE OLIVEIRA SILVA *et al.*, 2012). A amostra EJ13, embora possua menor teor de umidade e voláteis, possui maior perda de massa nesse segundo intervalo de temperatura, sugerindo que é composta por mais matéria orgânica. A amostra EA13 apresenta alteração no evento exotérmico entre 400° e 500°C — Figura 1B —, sendo muito menos intenso do que os das demais amostras, sugerindo composição com menor teor de compostos que se decompõem nesse intervalo de temperatura. Magdziarz e Werle (2014) também relataram esses intervalos de perda de massa na análise de TG de lodo de esgoto em fluxo de ar sintético, apenas com variações na primeira etapa de perda de massa, uma vez que a análise foi feita utilizando lodo desidratado (MAGDZIARZ & WERLE, 2014).

Ao fim da análise, foi verificada a presença de um resíduo de coloração marrom-alaranjada, estável até a temperatura final de análise, uma vez que no intervalo de 650° a 950°C não foram verificados eventos endotérmicos ou exotérmicos associados à transição de fase. Esse resultado é muito próximo ao obtido por Magdziarz e Wilk (2013) para lodo de esgoto, já que eles observaram que a amostra de lodo analisada não perdia massa em temperaturas acima de 650°C (MAGDZIARZ & WILK, 2013). O teor médio de cinzas obtido para as amostras, em relação à espuma bruta — sem secagem —, foi de 8,83±1,83%.

De acordo com os dados obtidos pela análise térmica, considerando 1.000 kg de espuma bruta — sem prévia secagem —, é possível obter 88,3 kg de cinzas brutas e 66,22 kg de pigmentos, uma vez que em torno de 75% da amostra possui granulometria abaixo de 45 mm.

A partir dos valores obtidos por TG, é possível estimar o teor de cinzas para a espuma, caso ela seja desidratada antes do processo de calcinação. Considerando que nenhuma massa seria perdida antes de 120°C, o valor médio de perda de massa seria de 15,49% — intervalo de 150–650°C. Partindo de 1.000 kg de espuma seca, poderiam ser obtidos em torno de 845,10 kg de cinzas brutas e, após separação granulométrica em peneira, podem ser obtidos 633,8 kg de cinzas passíveis de serem aplicados como pigmentos.

A espuma é um material muito heterogêneo desde a sua composição propriamente dita. Ela também pode variar de acordo com o local em que é coletada, uma vez que depende da composição do esgoto que chega ao reator, da presença ou não de infiltrações na rede — a qual pode aumentar a quantidade de compostos inorgânicos presentes —, dentre outros fatores. Além disso, a quantidade produzida e removida relatada pelas estações de tratamento



**Figura 1** - Termogravimetria (A) e análise térmica diferencial (B) das amostras de espuma EM13 (□), EJ13 (○) e EA13 (△), obtidas em análise com fluxo de ar sintético, com aquecimento de 20° a 900°C.

pode variar de maneira considerável, uma vez que é contabilizado o volume removido por caminhões de sucção e não em massa seca, dificultando a real estimativa dos dados. Entretanto, é possível verificar que os resultados obtidos no presente trabalho apresentam similaridades com diversos relatos da literatura sobre lodos de esgoto, que compõem parte da espuma utilizada, sendo um resultado bastante satisfatório.

### Caracterização das cinzas

As curvas de TG e DTA das cinzas se encontram na Figura 2.

As amostras apresentam perfis de TG/DTA muito próximos, sugerindo que são muito parecidas entre si. Foram indicados no gráfico A, da Figura 2, três regiões. Na região (1), a 950°C, é verificada a perda de massa pouco expressiva — inferior a 2% —, sem associação a eventos endotérmicos ou exotérmicos, indicando estabilidade térmica das cinzas nesse intervalo de temperatura. Como exemplo de estabilidade térmica no caso de pigmentos, é possível mencionar o trabalho de Šulcová e Trojan (2008), que relatam que a perda de massa para o pigmento  $Bi_{1,2}Y_{0,8}O_3$  até 1.000°C é de 1%. Assim, é possível dizer que o resultado obtido foi satisfatório, pois é próximo do obtido para um material sintético, muito mais homogêneo do que o obtido a partir da espuma (ŠULCOVÁ & TROJAN, 2008). Além disso, verifica-se que essa é a região ideal para aplicação das amostras como pigmentos, pois não há perda de massa que possa ocasionar defeitos superficiais, como bolhas ou rachaduras. Com a escolha da temperatura, escolheu-se a frita com composição majoritária de  $SiO_2$  e  $K_2O$ , por apresentar temperatura de fusão em torno de 850°C, ideal para a aplicação desejada.

Na região (2), a 1.000°C, a perda de massa começa a extrapolar os 2%, se intensificando em 1.100°C; na região (3), por sua vez, a perda de massa chega a 6%. Isso indica que, acima de 1.000°C, alterações começam a ocorrer no sistema, possivelmente a decomposição de algum composto. Assim, a partir dessa temperatura, espera-se que as cinzas não apresentem bons resultados como pigmentos, por possível formação de bolhas no esmalte devido à perda de massa. Entretanto,

para estimar o que ocorre no sistema é necessário conhecer a composição do mesmo. Na Tabela 2, são mostradas as composições das cinzas obtidas a 900°C, determinadas por FRX, e as fases cristalinas, identificadas por DRX.

As fases cristalinas quartzo (dióxido de silício -  $SiO_2$ ), anidrita (sulfato de cálcio -  $CaSO_4$ ) e hematita (óxido de ferro -  $Fe_2O_3$ ) também foram relatadas por Nowak, Aschenbrenner e Winter (2013) para cinzas de lodo de esgoto, além das fases de  $\beta$ -trifosfato de cálcio ( $b-Ca_3(PO_4)_2$ ), sulfato de potássio e cálcio ( $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e calcita ( $CaCO_3$ ) (NOWAK *et al.*, 2013).

Os resultados obtidos para a composição das cinzas da espuma são próximos aos obtidos por Magdziarz e Wilk (2013) para o lodo de ETE municipal, tendo esse como óxidos majoritários: dióxido de silício ( $SiO_2$ ), óxido de cálcio ( $CaO$ ), óxido de magnésio ( $MgO$ ), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) (MAGDZIARZ & WILK, 2013). É importante destacar que, embora se tenham algumas variações nas quantidades, se compararmos as cinzas da espuma com o do lodo de ETE relatado, o  $Fe_2O_3$  — cromóforo de interesse neste trabalho — apresenta um teor muito próximo, sendo 13,81% relatado por Magdziarz e Wilk (2013), enquanto no presente trabalho tem-se em torno de 11,0%. A vantagem da utilização do  $Fe^{3+}$  como cromóforo se deve a menor toxicidade, se comparado aos elementos amplamente utilizados em pigmentos inorgânicos, como cromo (Cr), cobalto (Co), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) (OLEGÁRIO *et al.*, 2013; 2014).

Assim como na análise termogravimétrica, verifica-se perda de massa a 1.050°C na análise por FRX. Isso pode ser associado à decomposição da anidrita impura, que ocorre de maneira geral no intervalo de 930 a 1.250°C, mas em atmosfera oxidante (ar sintético) ocorre apenas acima de 1.000°C, de acordo com a Equação 1 (O'GORMAN & WALKER, 1973; VASSILEV *et al.*, 1995; JIANGUO *et al.*, 2007):

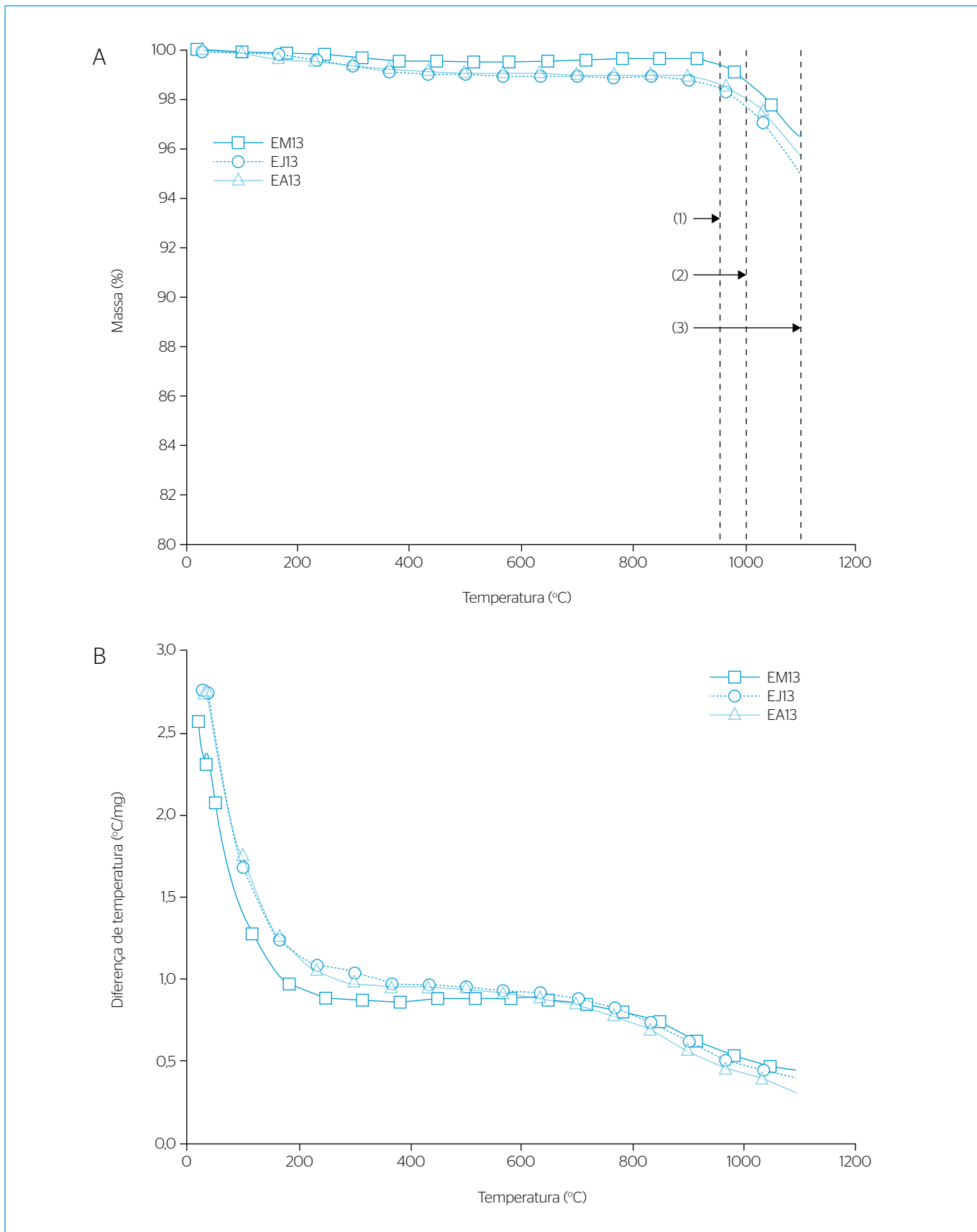


Acima de 1.000°C, quando há presença de sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ), óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e dióxido de silício ( $SiO_2$ ), pode ocorrer a formação de anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) ou gehlenita ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) (SUÁREZ-RUIZ & CRELLING, 2008). A formação de tais compostos está possivelmente associada à reação no estado sólido dos compostos presentes, assim como à decomposição da anidrita ( $CaSO_4$ ). Como na difração de raios X, não foi identificada a presença de  $Al_2O_3$  na forma de alumina. É possível que aluminossilicato de metais alcalinos e alcalinos terrosos — em especial de cálcio, uma vez que o mesmo se encontra entre os elementos majoritários —, além do sistema  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , estejam presentes. Sendo assim, partindo-se do sistema  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , em presença do  $CaO$  a

**Tabela 1 - Variação de massa das amostras de espuma em diferentes intervalos de temperatura, observada na análise termogravimétrica em fluxo de ar sintético de 20 a 900°C.**

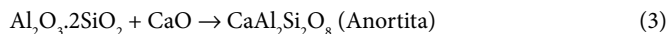
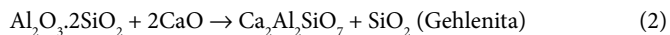
Amostras	$\Delta m$ @ 20-120°C (%)	$\Delta m$ @ 160-650°C (%)
EM13	77,79	15,11
EJ13	72,30	16,96
EA13	75,94	14,41

Variação de massa, em diferentes intervalos de temperatura (de 20 a 120°C e de 160-650°C), observada na análise termogravimétrica das amostras de espuma de 20 a 900°C em fluxo de ar sintético. Acima de 650°C não se observa mais variação de massa para as amostras.



**Figura 2** - Termogravimetria (A) e análise térmica diferencial (B) das amostras RM13 (□), RJ13 (○) e RA13 (△), obtidas em análise com fluxo de ar sintético, com aquecimento de 20 a 900°C.

partir da decomposição da anidrita, podemos escrever as Equações 2 e 3 (JIANGUO *et al.*, 2007).



A partir da composição média das cinzas das escumas, é possível, por meio de um diagrama de fase ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, prever se ocorrerá a formação da anortita ou gehlenita. Para tanto, os teores médios de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO descritos na Tabela 2 foram normalizados em 100,00%, obtendo-se 51,33% de SiO<sub>2</sub>, 31,32% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 17,35% de CaO. A Figura 3 apresenta o diagrama de fase CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, adaptado de Wu *et al.* (2010). O círculo preto indicado no diagrama de fase ternário indica a composição média normalizada das cinzas obtidas a 900°C.

Para confirmar se ocorre a formação de anortita, seguindo a proposta do diagrama de fase, ou de gehlenita, as amostras obtidas a 900°C

**Tabela 2** - Resultado da análise química por Fluorescência de raios X e principais fases identificadas na análise de Difração de raios X das amostras RM13, RJ13 e RA13, mostrando os óxidos acima de 0,1%.

Óxidos	Amostra			Média
	RM13	RJ13	RA13	
SiO <sub>2</sub>	34,00	32,10	35,00	33,70 ± 1,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,30	18,80	21,60	20,57 ± 1,26
CaO	13,30	12,00	8,88	11,39 ± 1,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,20	9,60	10,90	10,57 ± 0,69
SO <sub>3</sub>	6,83	14,30	10,30	10,48 ± 3,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,06	4,57	5,03	4,89 ± 0,22
MgO	2,15	2,12	1,91	2,06 ± 0,11
TiO <sub>2</sub>	1,75	1,51	1,79	1,68 ± 0,12
K <sub>2</sub> O	1,14	1,08	1,20	1,14 ± 0,05
ZnO	0,27	0,22	0,19	0,27 ± 0,03
BaO	0,17	0,12	0,16	0,15 ± 0,02
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,18	0,25	0,20 ± 0,04
MnO	0,12	0,09	0,09	0,10 ± 0,02
PF*	2,18	3,00	2,49	2,56 ± 0,34

Fases principais identificadas por difração de raios X → quartzo (SiO<sub>2</sub>), anidrita (CaSO<sub>4</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Foram representados apenas os óxidos presentes em média acima de 0,1% em massa, pois abaixo desse valor os resultados passam a não ser tão confiáveis, pelo limite de detecção da análise. Óxidos representados com a composição mais estável. SiO<sub>2</sub>: dióxido de silício; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: óxido de alumínio; CaO: óxido de cálcio; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: óxido de ferro; SO<sub>3</sub>: trióxido de enxofre; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: pentóxido de fósforo; MgO: óxido de magnésio; TiO<sub>2</sub>: óxido de titânio; K<sub>2</sub>O: óxido de potássio; ZnO: óxido de zinco; BaO: óxido de bário; Na<sub>2</sub>O: óxido de sódio; MnO: óxido de manganês; PF\*: Perda ao fogo quando aquecido a 1.050°C/1h.

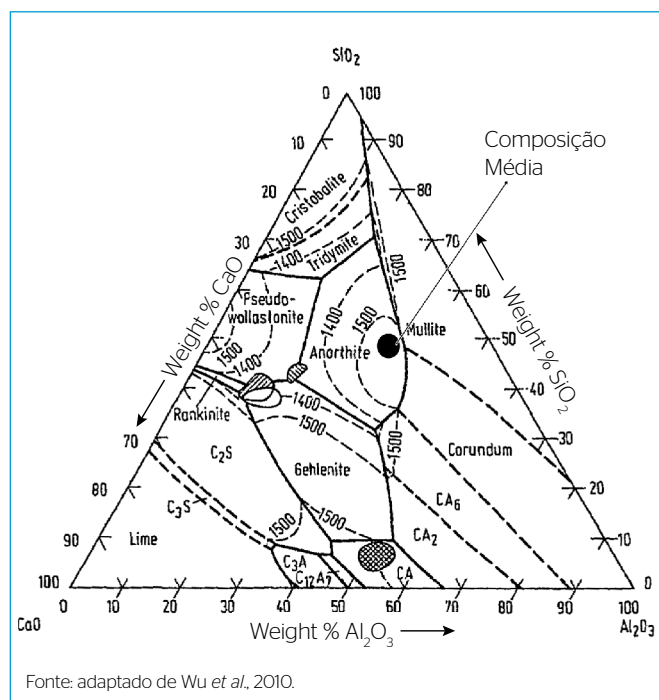
foram submetidas a tratamento térmico em forno mufla Hydrosan, utilizando-se cadinhos de platina, a 1.100°C durante 1h. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 4.

Verificou-se a presença de anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), apresentando coerência com os dados previamente descritos. Também foi identificada a presença de hematita, SiO<sub>2</sub> na forma de quartzo e CaSO<sub>4</sub> na forma de anidrita, remanescente pelo pouco tempo de tratamento térmico.

A formação de outros compostos em temperaturas acima de 1.000°C é um fator limitante na temperatura de utilização das cinzas da espuma como pigmento sem que haja alteração em suas propriedades, corroborando os resultados da TG/DTA sobre a estabilidade térmica das cinzas.

Com relação à morfologia dos pigmentos, a Figura 5 apresenta as imagens obtidas por FE-MEV das cinzas com magnificação de 2.400 vezes.

É possível notar que as amostras apresentam partículas de diferentes formas e tamanhos. A partir de medidas do tamanho das partículas em diferentes micrografias de regiões distintas da amostra de cinza, pode-se inferir que as partículas apresentam tamanho médio no intervalo de 0,1 a 10,0 μm, faixa ideal para aplicação como pigmentos cerâmicos, uma vez que se dispersam bem no meio de aplicação sem serem solubilizados na matriz vítrea, o que leva à perda da cor (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; MONRÓS *et al.*, 2003).



**Figura 3** - Diagrama de fase ternário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, com a indicação da composição média das cinzas obtidas por Fluorescência de raios X. A marcação indica que, pela composição média, preferencialmente se forma anortita com o tratamento térmico das cinzas a 1.100°C.



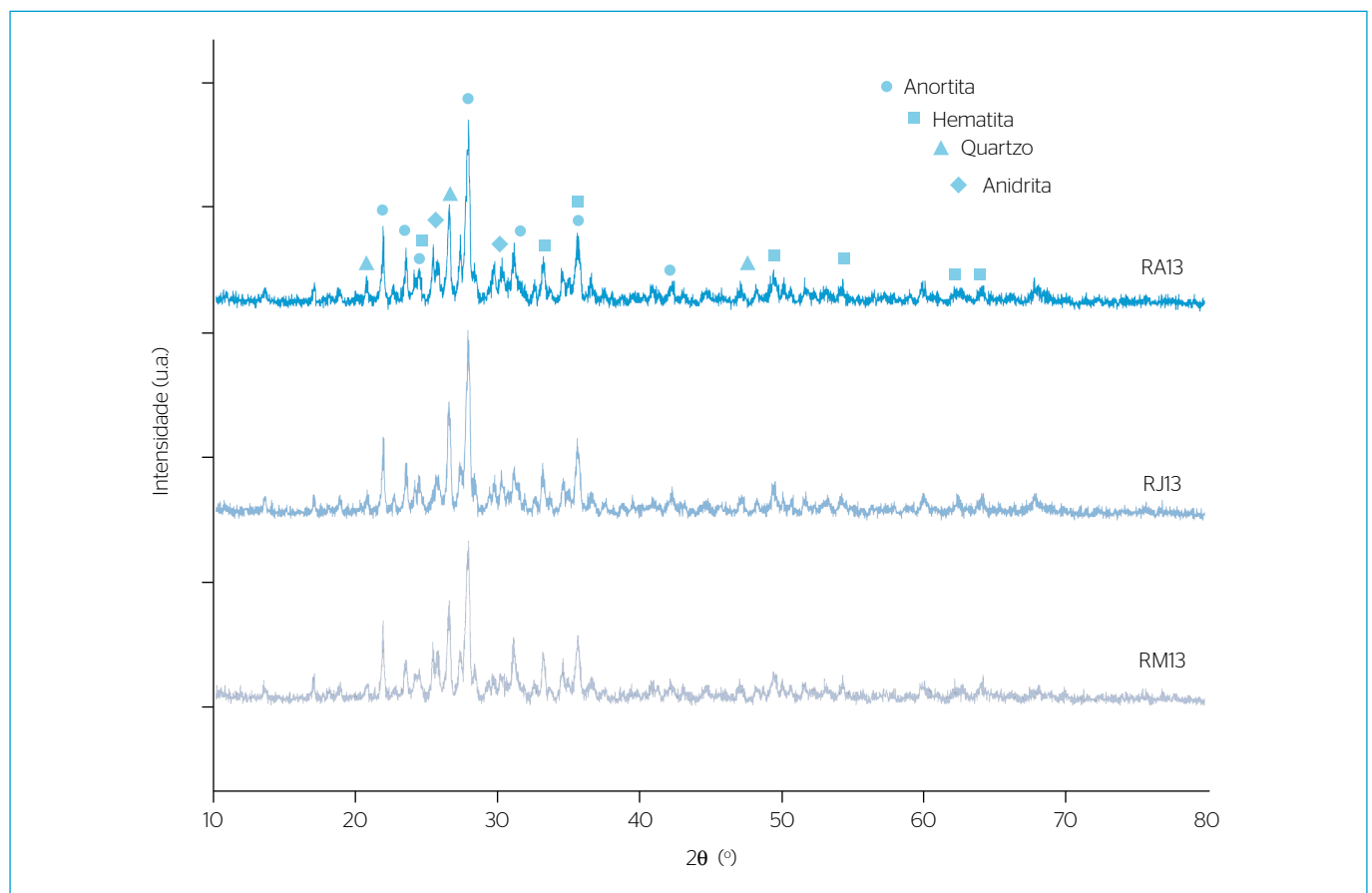
### Aplicação das cinzas como pigmento inorgânico

As amostras obtidas a 900°C e o pigmento padrão comercial (PP) foram aplicados na esmaltação de peças cerâmicas a 850°C, temperatura utilizada em queimas decorativas. Essa temperatura foi escolhida tendo como base a análise de TG/DTA, como mencionado anteriormente. As coordenadas colorimétricas das amostras em pó e das respectivas peças esmaltadas se encontram na Tabela 3.

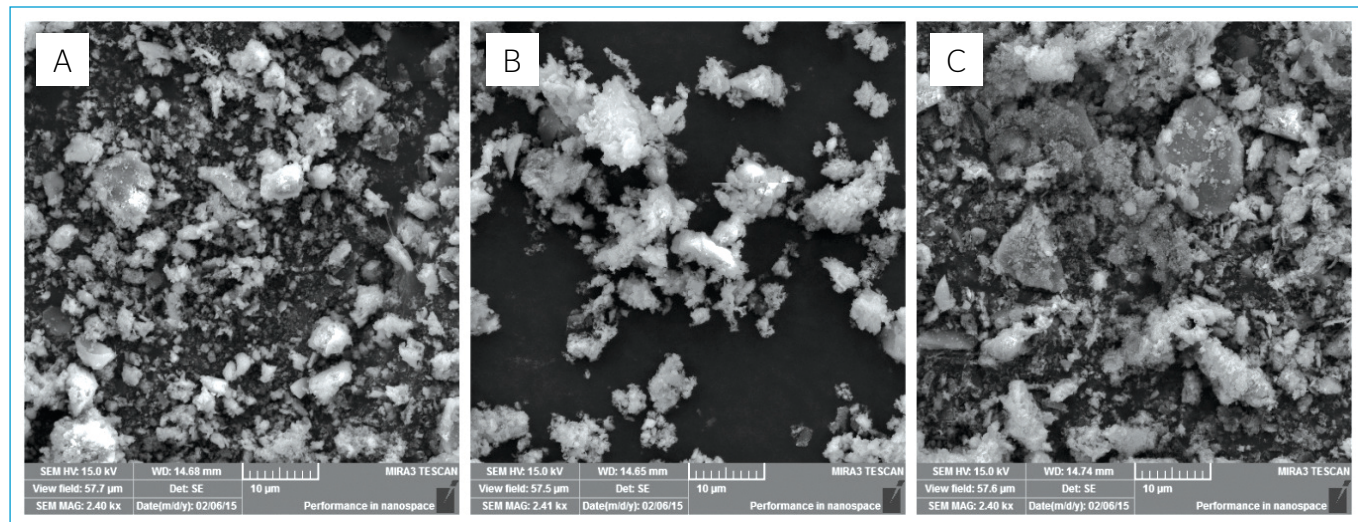
As cinzas apresentaram coordenadas colorimétricas  $a^*$  e  $b^*$  positivas, tendo, portanto, contribuição de vermelho e amarelo, respectivamente, levando à obtenção de pós com colorações alaranjadas. Os valores obtidos são próximos aos do pigmento padrão e entre si. Na esmaltação, obteve-se coloração intensa e opacidade, com o esmalte omitindo completamente a coloração do suporte cerâmico. Foi verificada grande variação de cor da peça esmaltada em relação à cor do pigmento em pó, devido à diminuição dos valores dos parâmetros  $L^*$  e  $b^*$ . Com isso, foi possível identificar que as peças esmaltadas apresentaram a coloração mais escura — menor valor de  $L^*$  — e mais avermelhada — menor valor de  $b^*$  — que as respectivas amostras em pó. A variação da coloração com a esmaltação é

algo comum, como pode ser observado para o pigmento comercial. Vale destacar que a variação de cor dos pigmentos obtidos a partir das cinzas, quando aplicados na esmaltação, foi muito menor que a observada para o pigmento comercial, sendo um ponto favorável, uma vez que o caráter heterogêneo do material de partida não ocasionou grandes problemas no resultado final.

Além da coloração obtida, a qualidade da esmaltação foi muito satisfatória. Foram obtidas peças cerâmicas com brilho, indicando que a granulometria dos pigmentos, de fato, era adequada para a aplicação. Mesmo quando se utiliza esmaltes brilhantes, na presença de pigmentos de granulometria menos controlada, a superfície do esmalte se torna fosca, pela alteração do espalhamento da luz ocasionada pela maior rugosidade da superfície. Outro fator importante que se destaca é a completa remoção da matéria orgânica com o tratamento térmico durante 1 h. No caso de matéria orgânica residual, sua decomposição ocorreria durante o processo de esmaltação, levando à formação de bolhas no esmalte, decorrente da eliminação de gases. Pela superfície regular, verificou-se que o processo de obtenção das cinzas foi eficaz. Por fim, vale destacar



**Figura 4** - Difratogramas de raios X das cinzas tratadas termicamente a 1.100°C durante 1h em forno mufla com atmosfera de ar estático, com indicação das principais fases cristalinas identificadas.



**Figura 5** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo das cinzas RM13 (A), RJ13 (B) e RA13 (C), com magnificação de 2.400 vezes, com escala na imagem de 10 µm.

que a formulação do esmalte base atendeu às necessidades, visto que rachaduras decorrentes de retração do material não foram identificadas. Assim, fica evidente o potencial desse material para a aplicação proposta.

### CONCLUSÃO

As cinzas das amostras de escumas apresentam propriedades interessantes, como a similaridade nas composições, as colorações intensas, a opacidade e a presença de elementos de baixa toxicidade, comuns no ambiente e no cotidiano. Além disso, as cinzas apresentam estabilidade frente à frita no intervalo de temperatura utilizado. Portanto, as amostras em pó obtidas são passíveis de serem aplicadas diretamente na esmaltação de peças cerâmicas nas temperaturas de queima decorativa, sendo uma possível aplicação para a fração inorgânica do resíduo gerado nos reatores anaeróbicos de tratamento de efluentes domésticos.

**Tabela 3** – Coordenadas colorimétricas CIE L\*a\*b\* das amostras RM13, RJ13 e RA13, do pigmento padrão (PP) em pó e das peças esmaltadas com os pigmentos. ΔE<sub>00</sub> é a variação de cor entre o pigmento em pó e a respectiva peça esmaltada.

Amostra	Coordenadas colorimétricas						Variação de cor	
	Amostras em pó			Peças esmaltadas			ΔE <sup>00</sup>	Classificação*
	L*	a*	b*	L*	a*	b*		
RM13	58,70	24,61	35,20	54,30	24,03	28,45	7,97	Facilmente distinguível
RJ13	62,38	21,88	31,38	52,58	17,14	21,35	10,10	Muito grande
RA13	56,72	22,51	32,17	47,16	21,42	24,68	10,16	Muito grande
PP	64,77	19,67	29,26	44,10	21,42	24,51	20,03	Muito grande

\*Classificação de acordo com o relato de Silva, Petter e Schneider (2007).

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento — CAPES, CNPq, Fundação Araucária —, ao C-LABMU/UEPG pelas análises realizadas, e ao técnico de ETE Josnei Souza.

### REFERÊNCIAS

ANDREOLI, C.V. (2006) Biossólidos. In: ANDREOLI, C.V. *Alternativas de uso de resíduos do saneamento*. Rio de Janeiro: ABES. 417 p.

BARNETT, JR.; MILLER, S.; PEARCE, E. (2006) Colour and art: a brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, v. 38, n. 4-6, p. 445-453.

BONDIOLI, F.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T.; FERRARI, A.M. (2007) Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr,Zr)SiO<sub>4</sub> ceramic pigment. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 12, p. 3483-3488.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. (1998) Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4-6, p. 13-17.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C.; FERRARI, A.M. (2004) A new glass-ceramic red pigment. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 14, p. 3593-3601.

CHERNICHARO, C.A.L. (2010) *Reatores anaeróbicos*. 2 ed. Minas Gerais: UFMG. 588 p.

- CHERNICHARO, C.A.L.; VAN LIER, J.B.; NOYOLA, A.; BRESSANI RIBEIRO, T. (2015) Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 14, n. 4, p. 649-679.
- COSTA, G.; DELLA, V.P.; RIBEIRO, M.J.; OLIVEIRA, A.P.N.; MONRÓS, G.; LABRINCHA, J. (2008) Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, v. 77, n. 1, p. 137-144.
- DE OLIVEIRA SILVA, J.; RODRIGUES FILHO, G.; DA SILVA MEIRELES, C.; RIBEIRO, S.D.; VIEIRA, J.G.; DA SILVA, C.V.; CERQUEIRA, D.A. (2012) Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. *Thermochimica Acta*, v. 528, n. 1, p. 72-75.
- DI BITONTO, L.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; MININNI, G.; PASTORE, C. (2016) Efficient solvent-less separation of lipids from municipal wet sewage scum and their sustainable conversion into biodiesel. *Renewable Energy*, v. 90, n. 1, p. 55-61.
- FRANCIOSO, O.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T.; MONTECCHIO, D.; SALOMONI, C.; CAPUTO, A.; PALENZONA, D. (2010) Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 740-746.
- GEORGE, G.; SANDHYA KUMARI, L.; VISHNU, V.S.; ANANTHAKUMAR, S.; REDDY, M.L.P. (2008) Synthesis and characterization of environmentally benign calcium-doped  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pigments: applications in coloring of plastics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 3, p. 487-492.
- HABEEB, G.A. & MAHMUD, H.B. (2010) Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. *Materials Research*, v. 13, n. 2, p. 185-190.
- HAJJAJI, W.; ZANELLI, C.; SEABRA, M.P.; DONDI, M.; LABRINCHA, J.A. (2011) Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 1178-1184.
- HOSSEINI-ZORI, M. & TAHERI-NASSAJ, E. (2011) Nano encapsulation of hematite into silica matrix as a red inclusion ceramic pigment. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 510, n. 1, p. 83-86.
- JANSEN, M. & LETSCHERT, H. (2000) Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. *Nature*, v. 404, n. 6781, p. 980-982.
- JIANGUO, Y.; FURONG, D.; HONG, Z.; KEFA, C. (2007) Mineral conversion and microstructure change in the melting process of Shenmu coal ash. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 2, n. 3, p. 165-170.
- MAGDZIARZ, A. & WERLE, S. (2014) Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Management*, v. 34, n. 1, p. 174-179.
- MAGDZIARZ, A. & WILK, M. (2013) Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 114, n. 2, p. 519-529.
- MARANHA, F.G.; FIUZA, T.E.R.; SOUZA, E.C.F.; BORGES, J.F.M.; CUNHA, J.B.M.; ANDRADE, A.V.C.; ANTUNES, S.R.M.; ANTUNES, A.C. (2016) Synthesis and characterization of pigments of the  $\text{LaAl}_x\text{Fe}_x\text{O}_3$  system - application in ceramic and polymer. *Dyes and Pigments*, v. 133, n. 1, p. 304-310.
- MARCELLO, R.R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H.G.; BERNARDIN, A.M. (2008) Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 88, n. 4, p. 1280-1284.
- MARGUÍ, E.; IGLESIAS, M.; CAMPS, F.; SALA, L.; HIDALGO, M. (2016) Long-term use of biosolids as organic fertilizers in agricultural soils: potentially toxic elements occurrence and mobility. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 5, p. 4454-4464.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P.O. (2001) O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M.T.; ALÉM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I. *Biossólidos na agricultura*. São Paulo: SABESP. 468 p.
- METCALF & EDDY INC.; TCHOBANANOGLOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4 ed. New York: McGraw-Hill. 1819 p.
- MONRÓS, G.; BADENES, J.A.; GARCÍA, A.; TENA, M.Á. (2003) *El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. 3 ed. Castelló: Universitat Jaume I. 187 p.
- NOWAK, B.; ASCHENBRENNER, P.; WINTER, F. (2013) Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash: a comparison. *Fuel Processing Technology*, v. 105, p. 195-201.
- O'GORMAN, J.V. & WALKER, P.L. (1973) Thermal behaviour of mineral fractions separated from selected American coals. *Fuel*, v. 52, n. 1, p. 71-79.
- OLEGÁRIO, R.C.; SOUZA, E.C.F.; BORGES, J.F.M.; CUNHA, J.B.M.; ANDRADE, A.V.C.; ANTUNES, S.R.M.; ANTUNES, A.C. (2013) Synthesis and characterization of  $\text{Fe}^{3+}$  doped cerium-praseodymium oxide pigments. *Dyes and Pigments*, v. 97, n. 1, p. 113-117.
- OLEGÁRIO, R.C.; SOUZA, E.C.F.; BORGES, J.F.M.; CUNHA, J.B.M.; ANDRADE, A.V.C.; ANTUNES, S.R.M.; ANTUNES, A.C. (2014) Synthesis and characterization of  $\text{CeO}_2\cdot\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2\cdot\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ceramic pigments through the solid state reaction and modified sol-gel method. *Dyes and Pigments*, v. 106, n. 1, p. 14-19.
- OLIVEIRA, J.P.; ANTUNES, P.W.P.; PINOTTI, L.M.; CASSINI, S.T.A. (2014) Physico-chemical characterization of oily sanitary waste and of oils and greases extracted for conversion into biofuels. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 597-602.
- POGGIANI, F. & MULLER, H. (2005) Biossólido aumenta produtividade de eucaliptos. *Visão Agrícola*, v. 4, n. 1, p. 105-107.
- RANKIN, R.S. & SCHLENZ, H.E. (1947) Scum control in digesters. *Sewage Works Journal*, v. 19, n. 3, p. 405-414.
- SAMAE POMERODE - Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Pomerode. *Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)*. Disponível em: <<http://www.samaepomerode.com.br/index.php?pg=1078>>. Acesso em: 26 jul. 2015.

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná. *Pesquisas*. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/a-sanepar/inovacao/pesquisas>>. Acesso em: 18 jul. 2015.

SILVA, R.D.A.; PETTER, C.O.; SCHNEIDER, I.A.H. (2007) Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. *REM: Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 3, p. 477-482.

SUÁREZ-RUIZ, I. & CRELLING, J.C. (2008) *Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization*. USA: Academic Press. v. 40. 380 p.

ŠULCOVÁ, P. & TROJAN, M. (2008) Thermal analysis of the  $(\text{Bi}_{2-x}\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, n. 1, p. 151-154.

TRANNIN, I.C.D.B.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. (2008) Atributos químicos e físicos de um solo tratado com biossólido industrial e

cultivado com milho. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 223-230.

VASSILEV, S.V.; KITANO, K.; TAKEDA, S.; TSURUE, T. (1995) Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. *Fuel Processing Technology*, v. 45, n. 1, p. 27-51.

WU, X.; ZHANG, Z.; CHEN, Y.; ZHOU, T.; FAN, J.; PIAO, G.; KOBAYASHI, N.; MORI, S.; ITAYA, Y. (2010) Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 11, p. 1591-1600.

ZHANG, Z.; ZHANG, L.; YIN, Y.; LIANG, X.; LI, A. (2015) The recycling of incinerated sewage sludge ash as a raw material for  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glass-ceramic production. *Environmental Technology*, v. 36, n. 9, p. 1098-1103.