

Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural

(Effect of the addition of sludge from water treatment plants on the properties of structural ceramic material)

S. R. Teixeira, S. A. de Souza, N. R. de Souza, P. Aléssio, G. T. A. Santos

Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT

Universidade Estadual Paulista - UNESP, Presidente Prudente, SP 19060-080

rainho@prudente.unesp.br

Resumo

O resíduo (lodo) gerado nos decantadores das Estações de Tratamento de Água (ETA) possui composição variada, de acordo com a região onde ela está localizada, com o mês de coleta e com o coagulante usado. Neste trabalho foram feitas caracterizações, física, química e mineralógica, deste lodo e ensaios tecnológicos em corpos de prova, com a finalidade de avaliar a possibilidade de incorporação deste resíduo em massa cerâmica para produção de tijolos. Retração linear, absorção de água, porosidade e massa específica aparente e ensaios de resistência à flexão em corpos-de-prova, com diferentes concentrações de lodo, foram avaliadas. Também, foi avaliado o efeito do tipo de floculante usado na ETA, sobre as propriedades dos corpos-de-prova. A análise mineralógica mostrou que estes lodos apresentaram composição parecida com as das argilas usadas pelas cerâmicas. Em geral, a adição destes materiais à massa cerâmica piorou suas propriedades, entretanto, os valores obtidos para as propriedades tecnológicas ainda permaneceram dentro dos valores limites aceitáveis para a produção de tijolos, dependendo da temperatura de queima e da concentração na mistura. O lodo obtido com floculante à base de alumínio, em geral, prejudicou mais as propriedades cerâmicas do que aqueles à base de ferro. Os resultados indicaram que o lodo de ETA pode ser incorporado à massa cerâmica para produzir material cerâmico.

Palavras-chave: lodo, cerâmica estrutural, tijolo, ETA.

Abstract

The residue (sludge) produced in the decantation ponds of Water Treatment Plants (WTP) has variable composition according to the regional WTP localization, the month of collection and the chemical used to flocculation. In this work the sludge was submitted to physical, chemical and mineralogical characterization. Also, technological trials were realized on ceramic probes to evaluate the possibility of sludge incorporation in ceramic mass used to produce bricks. Linear shrinkage, water absorption, mechanical resistance to flexion, apparent porosity and density were evaluated in samples with different sludge concentration. Also, the effect of the chemical product used by the WTP to flocculate the solid particles on the probe ceramic properties was evaluated. The mineralogical analysis showed that the sludge and the ceramic mass had equivalent composition. As a general rule the sludge incorporation make worse the ceramic properties of the probes. Depending on the temperature of firing and the sludge concentration, the measured values can be in accordance with the limit-accepted values to produce bricks. The sludge flocculated by chemicals with aluminum is more deleterious than that obtained by using chemicals with iron. The results indicated that ETA sludge can be mixed to the raw material to produce massive bricks.

Keywords: sludge, structural ceramic, waterworks, brick.

INTRODUÇÃO

A água fornecida à população de Presidente Prudente pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de S. Paulo) é captada de mananciais superficial e subterrâneo (poços profundos ou rasos, artesianos e freáticos). A maior parte da água tratada provem de rios da região (Ribeirão Santo Anastácio e Rio do Peixe) que exigem um tratamento mais complexo do que a água captada de manancial subterrâneo pelos poços. Esse tratamento, que é o processo pelo qual

a água bruta se torna adequada ao consumo humano, é feito na Estação de Tratamento de Água - ETA. Uma ETA convencional é constituída das seguintes etapas: aeração, eliminação de impurezas grosseiras, pré-cloração, controle de vazão, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, correção de pH e fluoretação. A coagulação é a desestabilização de colóides, ou partículas coloidais com diâmetro entre 0,1 e 0,001 μm . Os principais coagulantes usados são: sulfato de alumínio, policloreto de alumínio, sulfato férrico, sulfato ferroso clorado e cloreto férrico. Nos

Tabela I - Concentrações das frações areia, silte, argila e matéria orgânica das amostras.

[Table I - Organic matter, sand, silt and clay concentrations of the samples.]

Amostra	% massa orgânica	% média de argila	% média de silte	% média de areia
Argila de Indiana	5,3	38,2	27,7	34,1
ETA - Al	nd	43,0	0,6	56,4
ETA - Fe	3,2	29,9	58,6	11,4

nd: não determinada.

decantadores os flocos formados são separados da água pela ação da gravidade.

A ETA de Presidente Prudente possui três decantadores que, ao serem lavados, produzem mais de 90 toneladas de resíduos úmidos, por mês. No Brasil, o volume gerado deste lodo é muito grande, sendo que somente no Estado de S. Paulo é de, aproximadamente, 30.000 toneladas/ano [1].

Na época das chuvas a cor da água do rio é marrom devido, principalmente, à erosão do solo com transporte de matéria orgânica e partículas inorgânicas para dentro deste. A parte mais fina do solo, constituída principalmente de argila, silte e areia fina é levada para a estação de tratamento. Enquanto que, a mais pesada precipita provocando o assoreamento do leito do rio e das represas. Portanto, os materiais que precipitam no decantador são constituídos na sua maior parte, por matéria orgânica, material inorgânico fino e produtos químicos usados na coagulação.

Os lodos gerados em ETAs são classificados como resíduos sólidos, devendo portanto, ser devidamente tratados e dispostos sem que provoquem danos ao meio ambiente. Esta preocupação ambiental tem motivado muitos trabalhos sobre possíveis usos destes lodos. Ao sair da ETA o lodo contém mais de 90% de água. Ele pode passar por um processo de desidratação, na qual a concentração de sólidos pode aumentar para, aproximadamente 65%. O lodo desidratado pode ser destinado para adubação, incineração, aterro sanitários de lixos urbanos, compostagem com lixo urbano, etc. Dentre as possibilidades de uso, a sua incorporação em massas cerâmicas para produção de tijolos e telhas tem sido avaliada em alguns trabalhos [1-5].

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da incorporação de lodo de ETA do município de Presidente Prudente, SP, em massa cerâmica usada para produção de tijolos, considerando os efeitos dos flocculantes usados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Durante a realização deste trabalho, a SABESP usou, em épocas diferentes, dois tipos de flocculantes: (A) sulfato de alumínio; e (B) cloreto férrico. Os resíduos obtidos em cada caso serão adiante denominados: ETA-Al e ETA-Fe.

Inicialmente, as amostras de lodo, foram secas em estufa, destorroadas, passadas em moinho de facas e submetidas à análise granulométrica [6-8]. Em seguida foram feitas as análises de matéria orgânica pelo método de Walkey-Black [8, 9]. Uma amostra foi submetida à análise de espectrometria de absorção atômica (AAS), para determinação e quantificação de alguns metais pesados, e difração de raios X (DRX) (para identificar as principais fases da fração argila [10, 11]). Foi utilizado um difratômetro de raios X raios Carl Zeiss (HZG4/B) automatizado, radiação do cobre e monocromador curvo para a radiação difratada. As condições de medidas foram: 40 kV e 30 mA, passo 0,05/0,05°, com 3 s por passo e varredura de 3° a 42°.

A perda de massa, de secagem e de queima, foi determinada utilizando análise termogravimétrica, de 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, equipamento Netzsch (TG 209) e, também, pelo método de pesagem, com uma balança analítica [12, 13].

Os corpos de prova (CPs) foram prensados (7 ton) em triplicatas, usando uma prensa manual Schultz e uma matriz para três CPs (60 x 20 x ~5 mm).

Os lodos (ETA-Fe, ETA-Al) foram misturados com argila sedimentar, usada para produzir tijolo maciço, proveniente de várzea, do município de Indiana, próximo de Presidente Prudente. Esta argila já tinha sido caracterizada, em trabalho anterior [14], como sendo um material do tipo franco argiloso (38,2% de argila, 27,7% de silte e 34,1% de areia), com limite de plasticidade de 22,2% e 5,3% de matéria orgânica. Foram preparados corpos de prova com quatro concentrações de lodo: 0, 10, 20 e 30% para cada lodo. Os CPs foram queimados em quatro diferentes temperaturas (900, 950, 1000 e 1200 °C) em um forno tipo mufla ($T_{\text{máx}} = 1200 \text{ °C}$).

Os ensaios tecnológicos (absorção de água, porosidade, massa específica aparente, perda de massa em diferentes temperaturas, retração linear, resistência mecânica à flexão) foram realizados nos laboratórios da FCT/UNESP, de acordo com a metodologia usual [12, 13], usando paquímetro, balança analítica e uma máquina de ensaios mecânicos EMIC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os valores médios da matéria orgânica e das frações, argila, silte e areia, determinadas após a oxidação (H_2O_2 , 30 vol.) da matéria orgânica. Como as amostras de lodo foram coletadas em épocas diferentes, foi observado que dependendo do período em que as amostras de ETA foram coletadas (seca ou chuva), houve variação nos resultados. Em outro trabalho [15], com coleta mensal de lodo, essa variação na concentração de areia e argila no lodo ficou muito evidente.

Os resultados da AAS mostraram que as concentrações (em ppm), no lodo de ETA-Fe, de alguns metais pesados, foram: chumbo (0,42), cromo (4,60), zinco (31), manganês (121), alumínio (0,43), ferro (130.800) e cobre (15). Estes valores estão abaixo dos valores limites adotados para

reciclagem agrícola de bio-sólidos [16].

Os difratogramas de raios X da fração argila, da amostra de Indiana (Fig. 1), mostraram que a caulinita e a mica são os principais argilominerais presentes, além das fases montmorilonita (argila 2:1), quartzo, óxido de titânio e gipsita, que são observadas em menores concentrações. Picos largos e com baixas intensidades sugerem que a caulinita apresenta baixa cristalinidade. A Fig. 2 mostra os difratogramas de raios X das frações silte + argila do lodo ETA-Fe. A presença do silte não permitiu uma boa orientação da amostra sobre a lâmina de vidro; entretanto, pode-se observar que a caulinita é o principal argilomineral presente na amostra de lodo. Esses difratogramas de raios X mostraram que os lodos apresentam composições mineralógicas semelhantes às das argilas da região, facilitando, portanto, sua adição à massa cerâmica.

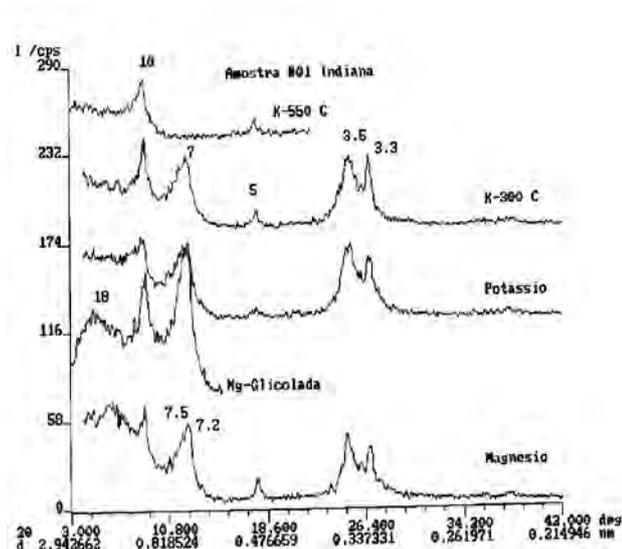


Figura 1: Difratogramas de raios X da fração argila, da amostra de Indiana.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of the clay fraction of the Indiana sample.]

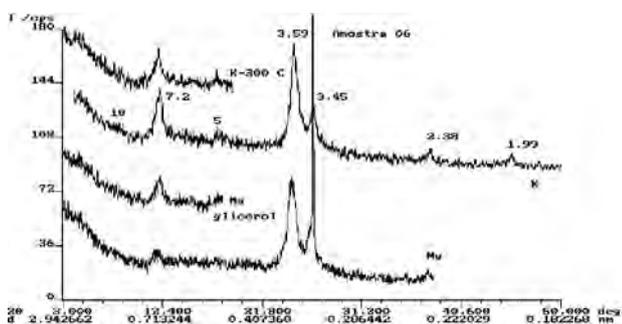


Figura 2: Difratogramas de raios X das frações argila + silte, do lodo ETA-Fe.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the clay + silt fractions of the ETA-Fe sludge.]

A curva de análise térmica do lodo da ETA-Fe, observada na Fig. 3, mostra uma perda inicial de massa ($T < 100\text{ °C}$) da ordem de 8,3%, devido à água não estrutural (umidade). A seguir ocorrem duas perdas de massa: (1) de ~7,1% (entre 200 e 400 °C) devido à queima de matéria orgânica, desidroxilação de hidróxidos (gipsita e goetita) e água interlamelar presentes em argilas 2:1, e (2) de ~7,3% (entre ~450 e 600 °C) devido à perda de hidroxila (água estrutural) principalmente pela caulinita [12]. Acima de ~600 °C ocorre uma pequena perda de massa de ~1,5% devido a provável perda de hidroxilas pelas micas e/ou queima de matéria orgânica na forma de grafite [12]. Este resultado confirma a predominância da caulinita (determinada em análise de difração de raios X) na amostra [14], que é o principal argilomineral presente nos solos da região [17]. A perda total de massa do lodo de ETA-Fe é da ordem de 25%.

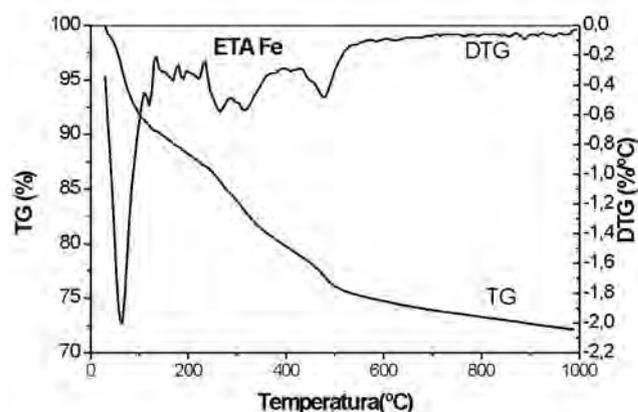


Figura 3: Análise termogravimétrica (ATG) e derivada (DTG) do lodo ETA-Fe.

[Figure 3: Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative (DTG) of the ETA-Fe sludge.]

A Fig. 4 mostra o diagrama de perda de massa da amostra ETA-Al. Nesta figura a análise é semelhante a anterior, embora o coagulante usado seja o hidróxido de alumínio. Nos dois casos ocorreram perdas de massa em $T < 100\text{ °C}$, entre 200 e 400, 450 e 600 e acima de 600 °C. Como na amostra anterior, ocorreu uma perda total de massa da ordem de 25%.

A análise termogravimétrica mostrou que a perda de massa total nos lodos de ETA é da ordem de 25% (até 995 °C). A perda de massa total para a argila de Indiana, usando a diferença de massas dos corpos-de-prova úmidos e secos em estufa, foi de 13% (até 855 °C) [18].

O maior valor determinado para a retração linear (RL) foi de 3,5%. Em 900 °C, o corpo-de-prova sem lodo apresentou uma pequena dilatação da ordem de (0,28%). Portanto, a RL se encontra abaixo do valor máximo estabelecido que é de 6% [19]. Algumas amostras sofreram pequena deformação durante a queima e outras, com lodo da ETA-Al, apresentaram friabilidade devido a alta concentração de areia (Tabela I). O

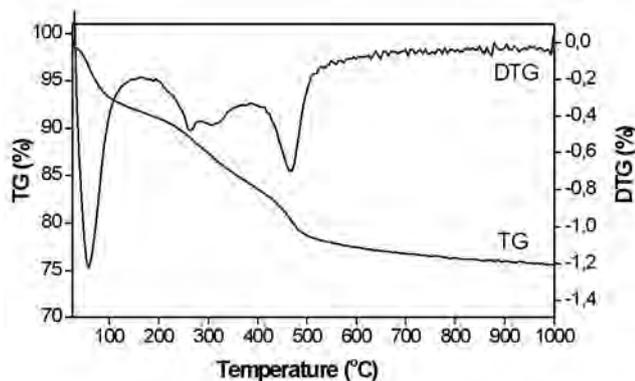


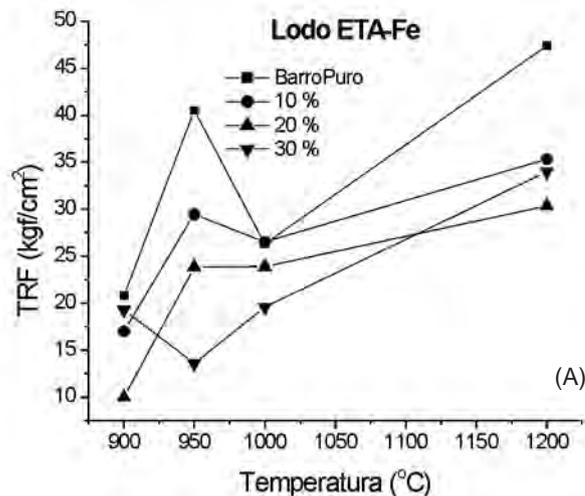
Figura 4: Análise termogravimétrica (ATG) e derivada (DTG) do lodo ETA-Al.

[Figure 4: Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative (DTG) of the ETA-Al sludge.]

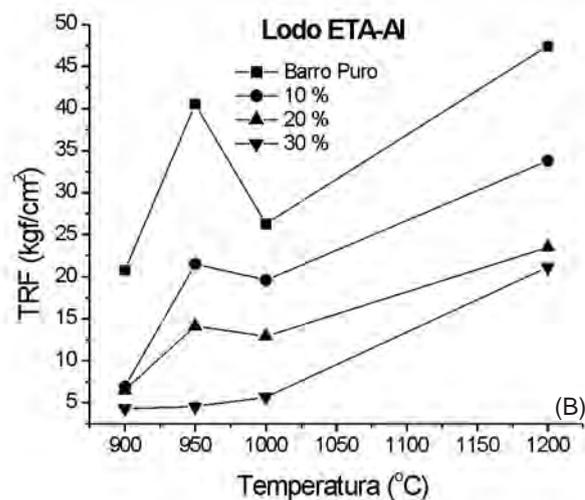
floculante usado, a base de Al, também, pode ter contribuído para a friabilidade da amostra aumentando a concentração desse elemento no CP (como foi observado para o floculante a base de Fe).

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica (TRF) mostraram que diminuíram com a concentração de lodo adicionado à massa cerâmica (Fig. 5). O valor da TRF aumentou com a temperatura, de 900 para 950 °C e para 1200 °C, com uma diminuição brusca entre 950 e 1000 °C. Como pode ser observado na figura, essa diminuição é um comportamento da argila sem resíduo, que desaparece a medida que a concentração de lodo aumentou. A argila e o lodo apresentam a caulinita e mica como fases majoritárias. Essas duas fases sofrem desidroxilação em ~ 500 °C, observadas na Fig. 5, formando metacaulinita que é amorfa. Segundo Souza Santos [12], próximo de 950 °C inicia-se a formação de fases cristalinas que pode ocorrer de forma brusca formando um tipo especial de alumina-gama (com estrutura cristalina (Si, Al) do tipo do espinélio $MgO \cdot Al_2O_3$). Por volta de 1100 °C esta fase se transforma em mulita e cristobalita [12]. Essa transformação começa a ocorrer acima de 1000 °C de forma lenta, podendo não ser completa em pequenos tempos de patamar nesta temperatura. Nesse caso, pode ter sido formada cristobalita numa forma metaestável [20]. Acima de 1100 °C, além da formação de fases cristalinas (cristobalita bem-ordenada), também, ocorre a formação de fase líquida, colaborando para o aumento da resistência do material [12]. As propriedades físico-mecânicas, dos materiais de cerâmica vermelha, dependem da mulita formada [12]. Como as argilas da região são cauliniticas, esse comportamento anômalo na resistência mecânica de 950 para 1000 °C deve estar associado as transformações mencionadas acima, que podem produzir microtrincas antes da formação da fase líquida.

Como pode ser observado na Fig. 5, o lodo ETA-Al prejudicou mais a resistência mecânica dos CPs cerâmicos do que o lodo ETA-Fe, resultando em valores muito baixos de TRF. Algumas amostras com ETA-Al (30% lodo) estavam



(A)



(B)

Figura 5: Resistência mecânica à flexão (RMF), (a) do lodo ETA-Fe e (b) do lodo ETA-Al.

[Figure 5: Flexural strength (RMF), of the: (a) ETA-Fe sludge and (b) ETA-Al sludge.]

se desmanchando quando eram manuseadas. Esta amostra apresentou grande quantidade de areia, que prejudicou as propriedades mecânicas dos corpos-de-prova. Os melhores valores de resistência mecânica foram obtidos, para todos os ensaios, em 1200 °C.

Nas argilas sedimentares, além do quartzo fino, pode-se encontrar sílica amorfa. Durante o tratamento térmico das argilas, a desidroxilação da caulinita produz sílica amorfa e forma cadeias de grupos AlO_4 , que depois se cristaliza em γAl_2O_3 e/ou espinélio Al-Si. A decomposição (~ 330 °C) da gibsitita $[Al(OH)_3]$, também, libera alumina. A sílica livre reduz a plasticidade e a retração linear da amostra. A alumina aumenta a refratariedade da argila, enquanto que, os óxidos de ferro reduzem a refratariedade, além de influenciar a cor do material sinterizado. O ferro pode reagir com outros componentes da argila formando vidros, como no caso de argilas ricas em ilita onde ele faz parte do reticulado cristalino, formando vidros com mais facilidade e dando origem a cores vermelhas de tonalidades

vivas e brilhantes [12].

O que se observa nos resultados é que, para o material usado como base (argila de Indiana), a incorporação do lodo ETA-Al resulta em baixa resistência mecânica (menores que o valor limite de 20 kgf/cm² [12] para tijolo maciço), para 20 e 30% de lodo em temperaturas <1200 °C. Para 10% deste lodo, o valor limite é atingido para sinterização em temperaturas > 900 °C.

O lodo obtido, usando cloreto férrico (ETA-Fe), pode ser adicionado à argila nas concentrações de até 20%, para temperaturas de queima maiores que 900 °C. Essa limitação, para o lodo ETA-Fe, se deve à baixa resistência mecânica da argila sem resíduo, cujo valor está próximo do valor limite estabelecido para tijolos maciços. Portanto, as propriedades

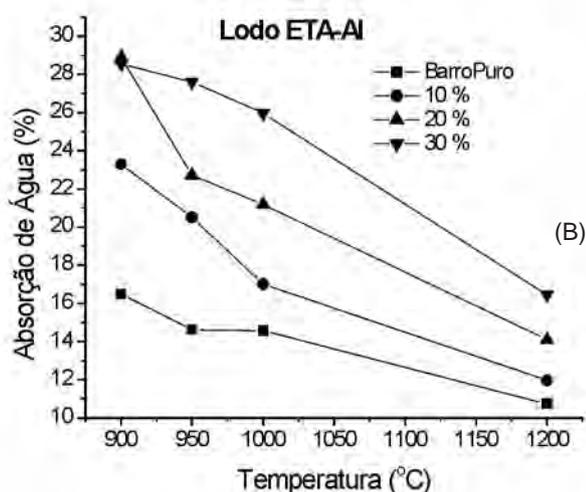
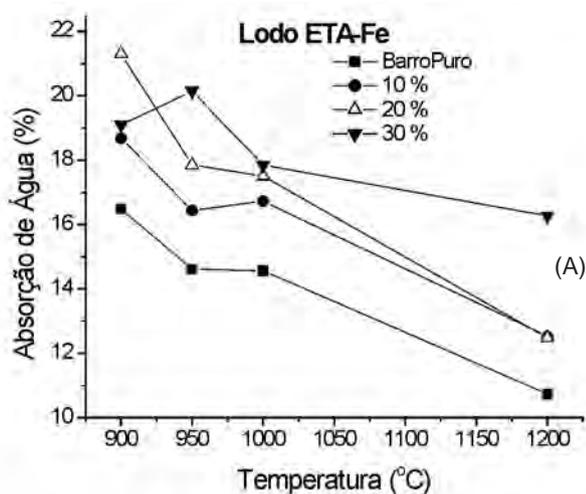


Figura 6: Absorção de água (AA), (a) do lodo ETA-Fe e (b) do lodo ETA-Al.

[Figure 6: Water absorption (AA), of the: (a) ETA-Fe sludge and (b) ETA-Al sludge.]

do material a ser usado como base para incorporação do lodo de ETA vão ser determinantes na quantidade de material que pode ser incorporado a ele.

Os resultados da análise da absorção de água (AA), após a queima, também foram obtidos em função da temperatura e da porcentagem de lodo misturado (Fig. 6). Eles mostraram que a adição de lodo aumentou a absorção de água pelos corpos-de-prova e, as curvas de AA em função da temperatura, acompanham o comportamento da argila sem lodo. Para o lodo com ferro a AA é, aproximadamente, igual nas temperaturas de 950 e 1000 °C, para incorporações de 10 e 20%. Para queima em 1200 °C as diferenças na AA, em relação à argila pura, diminuiram tendendo para valores próximos.

Analisando estes resultados e comparando com o valor limite para absorção d'água para blocos furados ($\leq 25\%$), pode-se concluir que: o lodo ETA-Fe pode ser incorporado em até 30% à massa cerâmica e o lodo ETA-Al em até 10% para todas as temperaturas de queima. Para $T \geq 950$ °C pode ser incorporado 20% de lodo ETA-Al. As amostras com lodo ETA-Fe apresentam, praticamente, todos os valores de AA < 20% (com duas exceções 21,31% (20% Al, 900 °C) e 20,15% (30% Fe, 950 °C)), que é o valor limite estabelecido para AA para produção de telhas.

A porosidade aparente (PA) e a massa específica aparente (MEA) estão associadas com a absorção de água (AA) e foram determinadas a partir dos mesmos dados. Portanto, quanto maior a PA, menor será a MEA e maior a AA. A Fig. 7 mostra que a PA aumenta com a concentração de lodo e é maior nos CPs com alumínio sinterizados entre 900 e 1000 °C. Para a sinterização a 1200 °C a PA praticamente independe do elemento (Al ou Fe) presente no floculante do lodo. A Fig. 8 mostra que a MEA é maior para os CPs com lodo ETA-Fe incorporado. Apesar de piorar a MEA, todos os valores de MEA ficaram acima de 1,6 g/cm³ para o lodo com Fe.

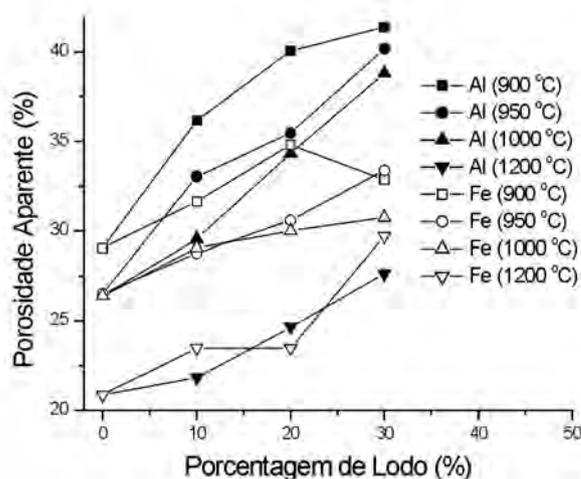


Figura 7: Porosidade aparente dos corpos de prova com lodo: ETA-Fe e Eta-Al.

[Figure 7: Apparent porosity of as a function of incorporated sludge: ETA-Fe and ETA-Al.]

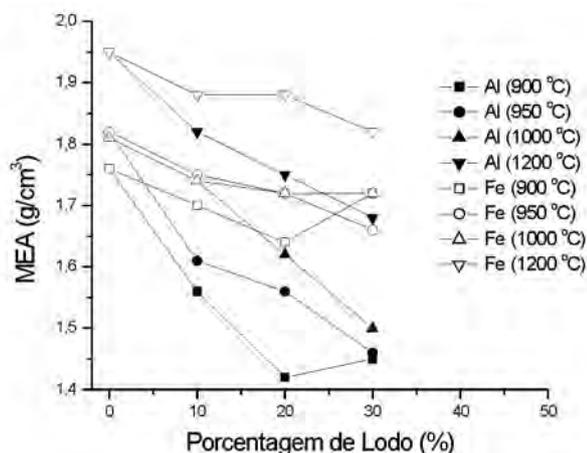


Figura 8: Massa específica aparente dos corpos de prova com lodo: ETA-Fe e Eta-Al.

[Figure 8: Apparent density as a function of incorporated sludge: ETA-Fe and ETA-Al.]

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o lodo de ETA pode ser incorporado em massa cerâmica usada para produzir tijolos e telhas. A incorporação dos lodos, em geral, piora as propriedades físicas e tecnológicas do material cerâmico e os resultados obtidos para o lodo da ETA-Al foram sempre piores que os com ETA-Fe.

Tendo-se como referências a Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) e a Absorção de Água (AA), para os CPs queimados, pode-se concluir que: para a argila usada como matriz (argila de Indiana) foi observado que é possível adicionar 10% do lodo ETA-Al e 20% do lodo ETA-Fe, para temperaturas de queima a partir de 950 °C.

As propriedades físicas e cerâmicas do lodo e, principalmente, da argila irão definir a possibilidade ou não de incorporação e a concentração, para cada temperatura de queima.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio concedido (01/0710-0), pelas bolsas de iniciação científica (01/00950-1 e 01/03888-5), ao CNPq/PIBIC pela bolsa de iniciação científica, à SABESP, ao Prof. Dr. Aldo E. Job e ao Prof. Dr. Homero M. Gomes, do DFQB da FCT/UNESP, pela colaboração.

REFERÊNCIAS

[1] S. Cosin, V. F. J. Kozievitch, P. S. Santos, F. R. V. Diaz, Anais 48° Cong. Bras. Ceram., Curitiba, PR (2004) cdrom, ref. 19-27.
 [2] I. S. S. Santos, M. V. V. Ramires, C. S. Kazmierczak, H.

C. Silva, A. P. Kern, S. A. Camargo, Anais 45° Cong. Bras. Ceram., Florianópolis, SC (2001) cdrom, p. 1201-14.
 [3] M. V. V. Ramires, I. S. S. Santos, C. S. Kazmierczak, H. C. Silva, A. P. Kern, S. A. Camargo, Anais 45° Cong. Bras. Ceram., Florianópolis, SC (2001) cdrom, p.1301-8.
 [4] S. R. Teixeira, S. A. de Souza, N. R. de Souza, A. E. Job, H. M. Gomes e J. F. Heitzmann Neto, XXVIII Cong. Interam. Ing. Sanit. Amb., Cancún, México (2002) cdrom.
 [5] E. M. S. Oliveira, S. Q. Machado, J. N. F. Holanda, Cerâmica 50, 316 (2004) 324.
 [6] A. Klute (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods, 2nd Ed., Soil Sci. Soc. Am., SSSA Book Series 5, Madison (1986).
 [7] EMBRAPA, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo, Manual de Métodos de Análise de Solos, Rio de Janeiro, RJ (1979).
 [8] B. Van Ray, A. J. B. Quaggio, Método de Análise de Solos para Fins de Fertilidade, boletim nr. 81, Instituto Agrônomo de Campinas - IAC, Campinas, SP (1983).
 [9] D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods, Soil Sci. Soc. Am., SSSA, Book Series 5, Madison (1996).
 [10] D. M. Moore, R. C. Reynolds Jr., X-Ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals, 2nd Ed., Oxford University Press, New York (1997)
 [11] J. B. Dixon, G. N. White, Soil Mineralogy Laboratory Manual, Agronomy 626, Texas A & M University, College Station, TX, USA (1996).
 [12] P. Souza Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, 2^a Ed., vol. 1, Ed. Edgard Blucher, S. Paulo (1989).
 [13] R. W. Silva Filho, Avaliação de argilas Sul-Mato-Grossenses visando sua utilização na confecção de produtos cerâmicos para a construção civil, Dissertação de Mestrado, Dep. Fís., UFMS, Campo Grande, MS (1999).
 [14] S. R. Teixeira, S. A. Souza, C. A. I. Moura, Cerâmica, 47, 304 (2001) 204.
 [15] P. Aléssio, S. R. Teixeira, Anais 49° Cong. Bras. Ceram., S. Pedro, SP (2005) cdrom, ref. 5-41.
 [16] C. V. Andreoli, A. I. Lara, F. Fernandes (Org.), Reciclagem de Biossólidos: Transformando Problemas em Soluções, Curitiba, Sanepar, PR (1999).
 [17] J. F. M. Motta, L. C. Tanno, M. Cabral Jr., Rev. Bras. Geoci. 23, 2 (1993) 158.
 [18] S. R. Teixeira, S. A. Souza, M. A. L. Nobre, Cerâmica, 50, 315, (2004) 268.
 [19] A. G. Neves, N. L. Santana, R. R. Menezes e D. L. A. Coutinho, Anais 41° Cong. Bras. Ceram., S. Paulo, SP (1997) 294.
 [20] L. R. Drees, L. P. Wilding, N. E. Smeck, A. L. Senkayi, Silica in Soils: Quartz and Disordered Silica Polymorphs, in Minerals in Soil Environments, Co-Eds. J. B. Dixon & S. B. Wedd, SSSA Book Series: 1, 2nd Ed., SSSA Publisher, Madison (1989) 913.
 (Rec. 25/06/2005, Rev. 14/01/2006, Ac. 24/02/2006)