

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

BRUNO FELISBERTO DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO CERÂMICA DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE
MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO POR COMPOSTAGEM**

Poços de Caldas/MG

2018

BRUNO FELISBERTO DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO CERÂMICA DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE
MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO POR COMPOSTAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Linha de Pesquisa: Materiais e compósitos cerâmicos.

Orientadora: Profa. Dra. Carolina Del Roveri
Co-Orientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Poços de Caldas/MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S586c Silva, Bruno Felisberto da.

Caracterização cerâmica de matéria-prima com alto teor de matéria orgânica reduzido por compostagem / Bruno Felisberto da Silva. -- Poços de Caldas/MG, 2018.
92 f. –

Orientador(a): Carolina Del Roveri.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Ciência dos materiais. 2. Argila. 3. Matéria orgânica. 4. Compostagem. 5. Poços de Caldas (MG). I. Roveri, Carolina Del. II. Título.

CDD – 620.11

BRUNO FELISBERTO DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO CERÂMICA DE MATÉRIA-PRIMA COM ALTO TEOR DE
MATÉRIA ORGÂNICA POR COMPOSTAGEM**

A banca abaixo-assinada aprova a Dissertação de Mestrado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

Orientadora: Profa. Dra. Carolina Del Roveri
Co-orientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Poços de Caldas, 03 de Setembro de 2018.



Profa. Dra. Carolina Del Roveri
Universidade Federal de Alfenas – *Campus* Poços de Caldas



Prof. Dr. Leonardo Henrique Soares Damasceno
Universidade Federal de Alfenas – *Campus* Poços de Caldas



Profa. Dra. Mariana de Oliveira Carlos Villas Boas
Associação de Escolas Reunidas – ASSER/PF

Dedico este trabalho aos meus pais. A minha mãe, Ivanilda (*in memoriam*), que sempre sonhou com meus estudos e me motivou estar aqui. Ao meu pai, Romildo, que possibilitou toda essa jornada e acreditou em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, uma força maior, que não temos a capacidade de explicar, mas que me permitiu chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais. Minha mãe Ivanilda (*in memoriam*), que sempre sonhou e desejou que eu seguisse nos estudos, e ao meu pai Romildo, que sempre me apoiou, mesmo nos momentos mais difíceis e possibilitou eu realizar o sonho dela. Agradeço também a minha avó, Jovenil, que sempre cumpriu de forma excepcional o papel de minha segunda mãe. Sem o apoio de minha família, seria impossível.

Agradeço as minhas orientadoras Carol e Sylma por todas orientações, ensinamentos, dedicação e incentivo, durante mais esta etapa acadêmica. Além de todo conhecimento que conquistei ao lado de vocês, ainda fui presenteado com uma amizade que levarei para sempre. Para vocês, deixo minha eterna gratidão.

Agradeço ao professor Leonardo Henrique Soares Damasceno por toda ajuda ao longo do trabalho, seu apoio foi essencial para chegarmos até aqui. Agradeço também aos professores Fabiano Cabañas Navarro, Fábio Ferraço, Matheus Fernando Ancelmi e Laos Alexandre Hirano, por contribuírem com seus conhecimentos.

Agradeço meu amigo Guilherme Rodrigues, responsável técnico do laboratório onde praticamente todo trabalho foi executado. Uma das pessoas que mais ajudou no desenvolvimento deste trabalho. Sem dúvida, merece toda minha gratidão!

Agradeço ainda a todos professores e técnicos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento do trabalho, e a Universidade Federal de Alfenas, que me acolheu durante vários anos.

Agradeço o meu amigo Gustavo Esporte, pelas ajudas técnicas, pelos conselhos, por toda torcida pelo meu sucesso, que é recíproca. Aproveito para agradecer também meus amigos Gabriel Freitas e Armando Maciel, pelo companheirismo e por toda ajuda que sempre prestaram. Obrigado meus amigos!

Agradeço o discente André Guarda pela ajuda em várias etapas do trabalho. Foi de grande importância.

Agradeço o Osvaldo e a empresa TOGNI S/A pelo fornecimento do material objeto de estudo.

Agradeço a UNESP, *campus* Rio Claro, e seus colaboradores pelo apoio com diversas análises. Todos vocês foram mais importantes do que imaginam!

“... Não pertences ao Todo, se fixo é teu ser.”
(Angelus Silesius)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo analisar o processo de beneficiamento de uma matéria-prima extraída da região de Poços de Caldas, MG, realizado através do método da compostagem para diminuição de matéria orgânica (MO), com intuito de uso da mesma em aplicações cerâmicas. A diminuição de MO via biomineração por compostagem é um método nunca antes utilizado para este fim, surgindo dos trabalhos do Grupo de Pesquisa em Recursos Minerais da UNIFAL-MG e se caracterizando uma inovação no manejo de recursos minerais. O processo foi realizado em duas etapas. Durante a primeira etapa, dividiu-se as matérias-primas utilizadas em três grupos distintos, conservando uma das amostras pura, adicionando-se sulfato de amônia em outra e por fim adicionando-se dejetos bovinos na terceira amostra, buscando-se incentivar a atividade de microrganismos degradadores de MO. O processo durou seis meses, sendo que a cada dois meses, analisou-se a quantidade de MO presente em cada amostra através do método Walkley-Black modificado (WB). Os resultados obtidos durante o período estipulado atingiram degradação máxima de $58,3 \pm 5,7$ % de MO no grupo com dejetos bovinos (TB), $53,9 \pm 4,0$ % de MO no grupo com adição de sulfato de amônia (TN) e $50,7 \pm 4,9$ % de MO no grupo de material puro (TP). No fim dos seis meses, realizou-se a caracterização cerâmica da matéria prima processada. Para a segunda etapa, dividiu-se as matérias-primas utilizadas em dois grupos distintos, conservando uma das amostras pura e adicionando-se dejetos bovinos na segunda amostra. O processo durou quatro meses, sendo que ao fim de cada mês, analisou-se a quantidade de MO presente em cada amostra novamente através do método WB. Os resultados obtidos foram de degradação máxima de $58,3 \pm 5,7$ % de MO no grupo com dejetos bovinos (TB2) e $50,7 \pm 4,9$ % de MO no grupo de material puro (TP2). Realizou-se novamente a caracterização cerâmica da matéria-prima processada. Ao longo das duas etapas de compostagem, foi possível provar que a metodologia proposta é funcional na diminuição de MO em matéria-prima cerâmica. Em relação ao produto da compostagem, os resultados se mostraram positivos, indicando que este material possa se encaixar nas características aceitáveis de uso em alguma das centenas de aplicações cerâmicas existentes.

Palavras-chave: Argila. Matéria Orgânica. Compostagem. Poços de Caldas. Caracterização.

ABSTRACT

The objective of this work was to analyze the process of processing of a turfous raw material extracted from the Poços de Caldas region, using the composting method to reduce organic matter (OM), in order to use it in ceramic applications. The decrease of OM through compost biomineralization is a method never before used for this purpose, arising from the work of the Research Group on Mineral Resources of UNIFAL-MG and characterizing an innovation in the management of mineral resources. The process was divided into two stages. During the first stage, the raw materials used in three different groups were divided, preserving one of the pure samples, adding ammonium sulfate to another and finally adding bovine manure in the third sample, aiming to encourage the activity of MO-degrading microorganisms. The process lasted six months, and at every two months, the amount of MO present in each sample was analyzed by the modified Walkley-Black method (WB). The results obtained during the stipulated period reached a maximum degradation of $58.3 \pm 5.7\%$ of MO in bovine manure (TB), $53.9 \pm 4.0\%$ of OM in the ammonium sulfate (TN) and $50.7 \pm 4.9\%$ of MO in the pure material stack (TP). At the end of the six months, the ceramic characterization of the processed raw material was carried out. For the second step, the raw materials used were divided into two groups, keeping one of the samples pure and adding bovine manure in the second sample. The process lasted four months, and at each month, the amount of MO present in each sample was analyzed again using the WB method. The results obtained were of a maximum degradation of $58.3 \pm 5.7\%$ of OM in the bovine waste (TB2) and $50.7 \pm 4.9\%$ of OM in the pure material (TP2). The ceramic characterization of the raw material processed was again performed. Throughout the two stages of composting, it was possible to prove that the proposed methodology is functional in the decrease of OM in ceramic raw material. Regarding the compost product, the results were positive, indicating that this material can fit the acceptable characteristics of use in any of the hundreds of existing ceramic applications.

Keywords: Clay. Organic matter. Composting. Poços de Caldas. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma dos procedimentos realizados nas duas etapas.	25
Figura 2 - Visão geral do ponto da coleta da amostra representada pela porção mais escura nas imagens A e B.....	27
Figura 3 - Montagem da caixa com suas divisões.....	28
Figura 4 - Aparato desenvolvido em cano PVC, para armazenar os dejetos bovino.	29
Figura 5 - Disposição das pilhas, ordenadas da esquerda para direita, em turfa pura, turfa com adição de sulfato de amônio e turfa com adição de dejetos bovinos.	29
Figura 6 - Caixas de PVC utilizadas para a compostagem, juntamente com o aparato em PVC para armazenagem de dejetos bovinos, da segunda etapa.....	30
Figura 7 - Áreas utilizadas para coleta de amostras, nas pilhas.	31
Figura 8 - Visão geral da capela com as vidrarias e reagentes usados no método Walkley-Black modificado.....	33
Figura 9 - A) MEV utilizado para análises; B) Amostra preparada para análise no MEV. UNESP - Campus Rio Claro.....	39
Figura 10 - Gráfico de barras indicando os teores de matéria orgânica da argila turfosa sem tratamento e das argilas tratadas para seis meses de processo.	48
Figura 11 - Gráfico de linhas indicando a tendência de degradação média de matéria orgânica de cada amostra, em seis meses.	49
Figura 12 - Corpos de prova cerâmicos preparados a partir das matérias-primas tratadas e sem tratamento, da primeira etapa.....	51
Figura 13 - Corpos de prova sinterizados a 1030 °C e 1070 °C.....	52
Figura 14 - Gráfico de barras indicando os teores de matéria orgânica da argila turfosa sem tratamento e das argilas tratadas para quatro meses de processo. .	53
Figura 15 - Gráfico de linhas indicando a tendência de degradação média de matéria orgânica de cada amostra, em quatro meses.	54
Figura 16 - Média da variação de temperatura durante 120 dias de processo.	56
Figura 17 - Imagens capturadas pelo MEV das amostras, com pontos de indicação das regiões para análise de composição química. A) Amostra padrão (S); B) Amostra turfosa sem tratamento (T2); C) Amostra turfosa pura, com	

tratamento (TP2); D) Amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TB2).	58
Figura 18 - Gráficos de EDS referentes a um ponto em cada amostra. A) EDS da amostra padrão (S); B) EDS da amostra turfosa sem tratamento (T2); C) EDS da amostra turfosa pura, com tratamento (TA); D) EDS da amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TAB).	59
Figura 19 - DRX das fases minerais predominantes da amostra de argila turfosa (T2).	61
Figura 20 - Curvas da análise térmica por Termogravimetria das amostras (S), (T2), (TP2) e (TB2).....	62
Figura 21 - Área superficial específica das amostras.....	63
Figura 22 - Resultados da sinterização da formulação F-S.....	64
Figura 23 - Interior das peças pós sinterização, com formação de coração negro. ..	65
Figura 24 - Resultados da sinterização da formulação F-T2.....	66
Figura 25 - Resultados da sinterização da formulação F-T2-S.	66
Figura 26 - Resultados da sinterização da formulação F-TP2.....	67
Figura 27 - Resultados da sinterização da formulação F-TP2-S.....	67
Figura 28 - Resultados da sinterização da formulação F-TB2.....	68
Figura 29 - Resultados da sinterização da formulação F-TB2-S.....	68
Figura 30 - Gráfico das densidades a verde e após sinterização.....	69
Figura 31 - Gráfico de porosidade aparente das amostras sinterizadas.	70
Figura 32 - Gráfico de absorção de água das amostras sinterizadas.	71
Figura 33 - Gráfico de Retração Linear das amostras sinterizadas.....	72
Figura 34 - Esquematização de montagem do Arduino.	81
Figura 35 - Programação utilizada no Arduino.	82
Figura 36 - EDS da amostra padrão (S).....	89
Figura 37 - EDS da amostra turfosa sem tratamento (T2).	90
Figura 38 - EDS da amostra turfosa pura, com tratamento (TA).....	91
Figura 39 - EDS da amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TAB).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da Turfa.....	19
Tabela 2 - Descrição da amostragem da primeira etapa.....	32
Tabela 3 - Descrição da amostragem da segunda etapa.....	32
Tabela 4 - Formulações cerâmicas da primeira etapa.	44
Tabela 5 - Formulações cerâmicas da segunda etapa.....	44
Tabela 6 - Análise química da matéria-prima cerâmica turfosa (T2).	57
Tabela 7 - Análise química da amostra padrão (S).	57
Tabela 8 - Elementos e suas concentrações médias (%) analisados por EDS.	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
3	JUSTIFICATIVA	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	Argila	17
4.2	Fatores que Influenciam as Propriedades das Argilas	18
4.3	Turfa	19
4.4	Setor Cerâmico	20
4.5	Planalto de Poços de Caldas, MG	20
4.6	Compostagem	21
4.7	Método Walkley Black para Determinação de Carbono Orgânico	22
5	MATERIAIS E MÉTODOS	24
5.1	Amostras	26
5.2	Procedimento de Biomineração por Compostagem	28
5.3	Determinação de Carbono Orgânico e Matéria Orgânica	31
5.4	Controle de Temperatura e Umidade com uso de Arduino	36
5.5	Análise Química por Fluorescência de Raio X	37
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
5.7	Difração de Raio X (DRX)	40
5.8	Análise Térmica (Termogravimetria - TG)	41
5.9	Análise da Área de Superfície Específica	42
5.10	Caracterização cerâmica	43
6	RESULTADOS	48
6.1	Resultados da Primeira Etapa	48
6.1.1	Resultados do Processo de Compostagem	48
6.1.2	Resultados da Análise Cerâmica	51
6.2	Resultados da Segunda Etapa	52
6.2.1	Resultados do Processo de Compostagem	52
6.2.2	Resultados do Controle de Temperatura	55
6.2.3	Resultados da Fluorescência de Raios X	56
6.2.4	Resultados do MEV	58
6.2.5	Resultados do DRX	60

6.2.6 Resultados da Análise Térmica TG	61
6.2.7 Resultados da Análise da Área de Superfície Específica	63
6.2.8 Resultados da Análise Cerâmica	63
7 CONCLUSÃO	73
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICES	81

1 INTRODUÇÃO

O setor cerâmico é um importante consumidor de minerais industriais em todo o mundo. Todos os anos, milhões de toneladas de matérias-primas são utilizadas em diversos segmentos com a finalidade de produzir os mais diversos produtos cerâmicos (CARTER; NORTON, 2007).

As argilas enquadram-se no grupo de matérias-primas mais indicadas para uso nos processos cerâmicos, onde inúmeras propriedades intrínsecas de sua gênese garantem características adequadas às aplicações solicitadas. Na composição da argila tem-se a presença de vários argilominerais como a caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. As variações de teores desses elementos devem ser consideradas para a melhor escolha do depósito a ser extraído, diminuindo assim as interferências dos elementos presentes que não garantam boa qualidade na fabricação da cerâmica (GRIM, 1953).

Um dos itens não desejados é a presença de matéria orgânica, em grandes quantidades (o percentual considerado como “alto”, varia de acordo com o produto fabricado). Uma quantidade significativa de matéria orgânica na argila, pode causar alterações indesejadas nas propriedades dela, podendo modificar a coloração, reduzir a resistência mecânica, aumentar a perda ao fogo (massa eliminada durante a queima devido à sua volatilidade) causando perdas de material e aumento nos custos de queima, entre outros problemas não desejados na fabricação cerâmica. A matéria orgânica pode estar presente no perfil litológico (estudo especializado em rochas), em profundidades variadas dos horizontes de solo, sendo responsável por uma porcentagem considerável dentro da composição do minério, sendo dispendioso seu uso no processo (COSTA, 2016; GRIM, 1953).

A região de Poços de Caldas, MG, se destaca no setor minerário devido à ocorrência de diversos depósitos minerais ao longo de sua história. Algumas rochas potássicas da região encontram-se em estágios de alteração mais acentuados, gerando assim depósitos de argila, explorados por indústrias locais. Caracterizações de matérias-primas da região indicam quantidades elevadas de matéria orgânica, tornando o processamento desta argila de pouca viabilidade econômica, acarretando uma baixa utilização destas no setor industrial (GOUVEA; NAVARRO; ROVERI, 2014; MAESTRELLI et al. 2013).

Como rota de beneficiamento dessas argilas, estudos atuais como os de Costa (2016), Costa et al (2016), Silva (2017) e Silva et al (2018), buscam garantir que no minério a presença de matéria orgânica tenha seu teor diminuído antes de ser processada, atentando-se que para a indústria o cenário ideal seria a menor quantidade possível. Para isso, faz-se o uso do método de compostagem, que se propõe que o material analisado passe por etapas de degradação da matéria orgânica, através da ação de microrganismos aeróbios, resultando na fragmentação gradual.

Com base no apresentado, a presente dissertação visou submeter ao método de compostagem amostras de argila com elevados teores de matéria orgânica, da região de Poços de Caldas, MG, com a finalidade de analisar a eficiência do método e a possibilidade de uso do produto obtido na indústria cerâmica.

2 OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo a aplicação do método da compostagem a uma matéria-prima com elevado teor de matéria orgânica extraída da região de Poços de Caldas, MG, buscando-se a diminuição deste teor e avaliar suas características cerâmicas preliminares.

3 JUSTIFICATIVA

O presente estudo se propôs a realização de ensaios de uma nova alternativa no beneficiamento de matérias-primas turfosas, disponíveis na região de Poços de Caldas, onde atualmente são tratadas como rejeitos. Tais conhecimentos nas áreas da geologia, mineração e ciência dos materiais buscam viabilizar o uso de matérias-primas causadoras de impactos ambientais e gastos econômicos na indústria cerâmica.

A possibilidade de implantação de uma nova rota de beneficiamento para a matéria-prima em estudo, pode ser considerada um produto inovador, uma vez que fornecerá soluções, ainda inexistentes, as indústrias de cerâmica e mineração. Os produtos provenientes do processo em questão, também poderão ser considerados inovações, quando julgados do ponto de vista técnico-científico.

Os trabalhos que se encontra na literatura sobre compostagem são voltados para o setor de tratamento de efluentes e voltados para mineração, se encontra alguns poucos casos de biolixiviação em minérios sulfetados. A aplicação do método denominado de Biomineração em argilas turfosas surgiu dos trabalhos do Grupo de Pesquisa em Recursos Minerais da UNIFAL-MG, cujo primeiro produto foi a Iniciação Científica de Costa (2016).

Uma vez confirmadas as novas técnicas, espera-se o desenvolvimento de novos negócios por parte das empresas e por consequência a abertura de postos de trabalho.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Argila

“A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio” (SANTOS, 1975, p.1).

Uma argila qualquer pode ser constituída por partículas cristalinas extremamente pequenas ($< 2 \mu\text{m}$), chamadas de argilominerais. Como já mencionado, esses argilominerais são compostos basicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Além desses compostos, outros materiais e minerais ainda podem ser encontrados, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, entre outros resíduos minerais (SANTOS, 1975; TORRADO, 2017).

Os argilominerais comumente são encontrados em duas formas distintas na crosta terrestre, onde podem ser produto de alteração hidrotermal, caracterizando na maioria das vezes, depósitos irregulares que ocorrem como bolsões, lentes ou sem formas definidas, ou depósitos sedimentares, gerados e retrabalhados na superfície, transportados por correntes e depositados em depressões naturais, vales e bacias isoladas, constituídas camadas ou grandes lentes (BRASIL, 1997).

Segundo a classificação proposta pela *Bureau of Mines*, os argilominerais podem ser classificados como: caulim, argila *ball clay*, argila refratária, bentonita, terra *fuller*, argila comum e folhelho (xisto fino ou xisto argiloso, pertencente ao subgrupo das rochas argiláceas). No Brasil, encontra-se expressivas reservas de argila comum que ocorrem por todo território e são destinadas a produção de cerâmica vermelha, jazimentos de argila refratária e de caulim que também ocorrem por todo território nacional, porém com maior concentração nas regiões norte e sul-sudeste, e ainda depósitos modestos de bentonita, argila *ball clay* e atapulgita (BRASIL, 1997).

4.2 Fatores que Influenciam as Propriedades das Argilas

Quando se trata de propriedades das argilas, diversos fatores podem alterar suas características, concedendo alterações positivas e outras negativas para determinadas aplicações.

Segundo Grim (1953), o primeiro fator a se considerar é a composição de minerais argilosos presentes, que mesmo em quantidades relativamente pequenas, podem exercer influência nos seus atributos. Dessa forma, por exemplo, apenas 5% de um determinado mineral é capaz de proporcionar um material de propriedades muito diferentes de outra argila que não possua tal mineral em sua composição. Sendo os mais abundantes a calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), mica (filossilicatos), pirita (FeS_2), feldspato ((K, Na, Ca) $(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$), gibbsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre outros, esses minerais tendem a ser concentrados em partículas mais grosseiras (até 2 μm), porém eventualmente se apresentam em particulados mais finos (menores que 1 μm), em forma de óxidos. Na presença destes, a argila tem suas propriedades físicas alteradas, de acordo com a quantidade relativa de minerais e a distribuição do tamanho de partículas (GRIM, 1953).

Outro fator a se considerar é o teor de matéria orgânica contido na argila. Em geral, esta matéria orgânica pode estar presente na forma partículas discretas de madeira, folhas, raízes etc., ou como moléculas orgânicas adsorvidas nas partículas de argila e minerais (GRIM, 1953).

A quantidade de material orgânico é variável, porém uma pequena quantidade já é capaz de alterar a coloração da argila e suas propriedades físicas. Um exemplo de tal alteração seria no processo de queima de uma argila na produção de materiais cerâmicos, onde a alta temperatura desintegraria a composição orgânica, uma vez que esta é volátil, ocasionando alterações significativas na estrutura.

Para determinar a quantidade total de matéria orgânica de uma amostra argilosa, geralmente utiliza-se procedimentos analíticos, como a perda ao fogo, análises térmicas diferenciais e outros métodos como por exemplo o chamado Walkley-Black modificado, onde se realiza uma titulação em meio fortemente ácido capaz de quantificar carbono orgânico no meio aquoso (COSTA, 2016).

Como último fator entre os principais, tem-se a microestrutura das argilas. Esta microestrutura é afetada pela distribuição de tamanho das partículas, sua forma geométrica, orientação no espaço em relação umas às outras e a força de ligação

associada. O controle destes fatores é de extrema importância para determinar as características finais de um material argiloso (GRIM, 1953).

4.3 Turfa

A turfa é um composto orgânico mineral produto da decomposição incompleta de restos vegetais em ambientes excessivamente úmidos, como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres (FRANCHI, 2000).

Resultado de transformações químicas e microbiológicas, as turfas, em sua maioria são formadas na superfície até 0,5 m, onde ocorre significativas atividades de bactérias aeróbias e fungos. Abaixo desta profundidade outros microrganismos, agora anaeróbicos, entram em ação, cessando suas atividades em profundidades abaixo de 10 m, onde ocorrem apenas transformações químicas (SAITO, 2012).

As turfas normalmente são classificadas de acordo com seu grau de decomposição, segundo o modelo desenvolvido por Von Post, onde ocorre uma classificação visual em uma escala de 10 pontos, sendo H1 o material com mínima decomposição e H10 com máxima decomposição. A classificação pode ser vista na Tabela 1 (FRANCHI; SÍGOLO; LIMA, 2003).

Tabela 1 - Classificação da Turfa.

Nomenclatura	Grau de Decomposição	Código	Cor
Turfa fibrosa ou branca	> 60 % Fibras vegetais reconhecíveis	H1 a H3	Marrom avermelhada
Turfa escura ou hêmica	30 - 60 % Fibras vegetais reconhecíveis	H4 a H6	Marrom a preto
Turfa preta ou sáprica	< 30 % Fibras vegetais reconhecíveis	H7 a H10	Preto

Fonte: Adaptado de Brasil (1985); Saito (2012).

Encontrada em inúmeras regiões do mundo, as turfas são comercializadas e utilizadas para três aplicações principais, sendo elas: a) fontes energéticas em regiões carentes de outros combustíveis fósseis, podendo gerar energia térmica, elétrica ou processos industriais; b) como coque para fins de redução na eletrometalurgia; em

filtros, na forma de carvão ativado; c) e por fim na agricultura como condicionador de solos, substrato, fixação de fertilizantes e manutenção de humidade e temperatura (BRASIL, 1985).

4.4 Setor Cerâmico

Quando relacionado às aplicações, as argilas são de grande importância nas prospecções geológicas, mecânica dos solos, agricultura, áreas da saúde e principalmente na indústria, onde destaca-se a produção de cerâmicas.

Segundo Maestrelli et al. (2013), o setor cerâmico é um importante consumidor de minerais industriais. Estes são destinados aos mais diversificados segmentos da indústria cerâmica, onde são consumidos mais de cem milhões de toneladas por ano de rochas e minerais (*in natura* ou beneficiados). Esses dados fazem da cerâmica uma indústria multibilionária. Em todo mundo são comercializados cerca de cem bilhões de dólares por ano em produtos cerâmicos, divididos em: 55% em vidros, 17% em cerâmicas avançadas, 10% em louças, 9% em porcelanas, 7% em refratários e 2% em argila estrutural (CARTER; NORTON, 2007).

No Brasil, a abundância de matérias primas, fontes alternativas de energia e avanços tecnológicos industriais, fizeram com que as indústrias cerâmicas evoluíssem rapidamente e com produtos dos diversos segmentos com qualidade mundial. Nesse âmbito, as regiões de maior expressividade são as Sul e Sudeste, onde se encontra a maior atividade industrial, maior distribuição de renda, melhor infraestrutura e também uma grande concentração de indústrias de todos os segmentos. Nesse contexto, o Brasil conta com cerca de 418 empresas fabricantes e distribuidores de produtos cerâmicos, e cerca de 249 empresas mineradoras fornecedoras de matérias-primas ao setor (ABC – Associação Brasileira de Cerâmica, 2015).

4.5 Planalto de Poços de Caldas, MG

O Complexo Alcalino de Poços de Caldas, localizado na região sudeste do Brasil, entre a divisa dos estados de Minas Gerais e São Paulo, é considerado um dos maiores complexos alcalinos circulares do mundo, com diâmetro aproximado de 30 km e área de 800 km². (VALETON et al. 1997).

Formado por rochas de filiação alcalina com idade Mesozóica-Cenozóica, o maciço embasou-se em Rochas Arqueanas, constituído na sua maioria por gnaisses, migmatitos e granulitos, onde tem-se como rochas mais abundantes nefelina-sienitos, tinguaitos, fonólitos e foiaítos (GOUVEA; NAVARRO; ROVERI, 2014).

Com elevada complexidade, o planalto passou por diversos eventos ao longo de sua formação, onde processos de metassomatismo, intemperismo e hidrotermalismo afetaram as rochas magmáticas da região, dando origem a anomalias significativas de bauxita, urânio, terras raras e argilas (SCHORSCHER; SHEA, 1992).

Ao se tratar dos depósitos argilosos do complexo, a evolução recente do relevo associada a intemperismo, mobilização de solos e erosões deram origem a grande parte das bacias, que por sua vez foram preenchidas por depósitos de argila (GOUVEA; NAVARRO; ROVERI, 2014).

De acordo com Maestrelli et al. (2013), trabalhos de prospecção e pesquisa mineral realizados na região indicam a presença de matérias-primas não plásticas, com potencial uso na fabricação de materiais refratários. Ainda, segundo Gouvea, Navarro e Roveri (2014), “alguns desses depósitos já são lavrados para uso na indústria de refratários”, indústrias estas, na grande maioria, situadas na própria cidade de Poços de Caldas, MG.

4.6 Compostagem

A compostagem é um processo responsável por reciclar nutrientes ou acelerar a decomposição de matéria orgânica através de microrganismos aeróbios, inicialmente ocorrendo reações bioquímicas e posteriormente ocorrendo processo de humificação, também denominada fase de maturação (MATOS et al. 2012; TEIXEIRA, 2014).

De acordo com Matos et al. (2012) após essa técnica, “a matéria orgânica biodegradável é estabilizada, podendo ser manejada, estocada e aplicada como adubo orgânico, sem efeitos nocivos ao meio ambiente”.

O processo de compostagem em um material sólido pode ser feito por revolvimento manual, sendo chamado também de processo *Windrow*, onde o material é revirado manualmente em determinados períodos para que ocorra a oxigenação, ou em pilhas estáticas aeradas, onde são utilizados ventiladores que forçam a inserção de oxigênio no material (MATOS et al. 2012; TEIXEIRA, 2014).

A compostagem também ocorre naturalmente no ambiente degradando a matéria orgânica, porém de forma mais lenta, obrigando a aplicação das técnicas citadas a fim de acelerar os processos.

Os materiais orgânicos que podem ser decompostos podem ser divididos em duas classes, aqueles ricos em carbono, tais como os materiais lenhosos (casca de árvore, madeiras, galhos, etc.), podas de jardins, folhas, palhas, feno e papel, e aqueles ricos em nitrogênio, que incluem as folhas verdes, estrumes de animais, urinas, solos, restos de vegetais, entre outros (OLIVEIRA; SARTORI; GARCEZ, 2008).

Além das limitações dos materiais orgânicos possíveis, outros fatores influenciam o processo de compostagem, como a temperatura, a taxa de aeração, a umidade, a composição química, a relação carbono/nitrogênio, o pH, e a condutividade elétrica do material em decomposição. Este trabalho, porém, limitou-se a analisar apenas a influência da matéria orgânica (TEIXEIRA, 2014).

Atualmente, a compostagem é aplicada no tratamento de resíduos orgânicos de origem urbana, industrial, agrícola e florestal, não existindo informações de aplicação na mineração com o propósito de degradar matéria orgânica de minérios.

4.7 Método Walkley Black para Determinação de Carbono Orgânico

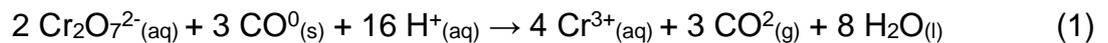
O método WB foi desenvolvido em 1934 por Walkley e Black, com base na metodologia proposta por Schollenberger para quantificação de carbono orgânico (CO) presente no solo. O método foi modificado e refinado em 1947, ainda por Walkley e Black (DE VOS et al. 2007; WALKLEY; BLACK, 1934).

O carbono no solo pode ser encontrado principalmente como componente mineral, em estruturas orgânicas ou carvão (carvão pirogênico). Como componente mineral, o carbono é disposto em estruturas de carbonato, como por exemplo, em forma de CaCO_3 , MgCO_3 , entre outros; nas estruturas orgânicas, em componente residual de animais e plantas; e no carvão, proveniente de eventos naturais de incêndios ou aplicado ao solo como biochar ou biocarvão (carvão produzido a partir de biomassa) (EMBRAPA, 2017).

No método WB, a determinação de CO no solo realizada por via úmida quantifica apenas materiais orgânicos facilmente oxidáveis ou decomponíveis, sendo

discriminado aqueles oriundos de compostos carbonáticos ou recalcitrantes, como o carvão (EMBRAPA, 2017; WALKLEY; BLACK, 1934).

Basicamente, o método consiste na oxidação do carbono orgânico através de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 . Em meio fortemente ácido, o carbono orgânico do solo é oxidado por íons dicromato, e então a quantidade de íons Cr^{3+} reduzido é feita por titulação do dicromato em excesso com íons Fe^{2+} (BELTRAME, 2015; NELSON; SOMMERS, 1982).



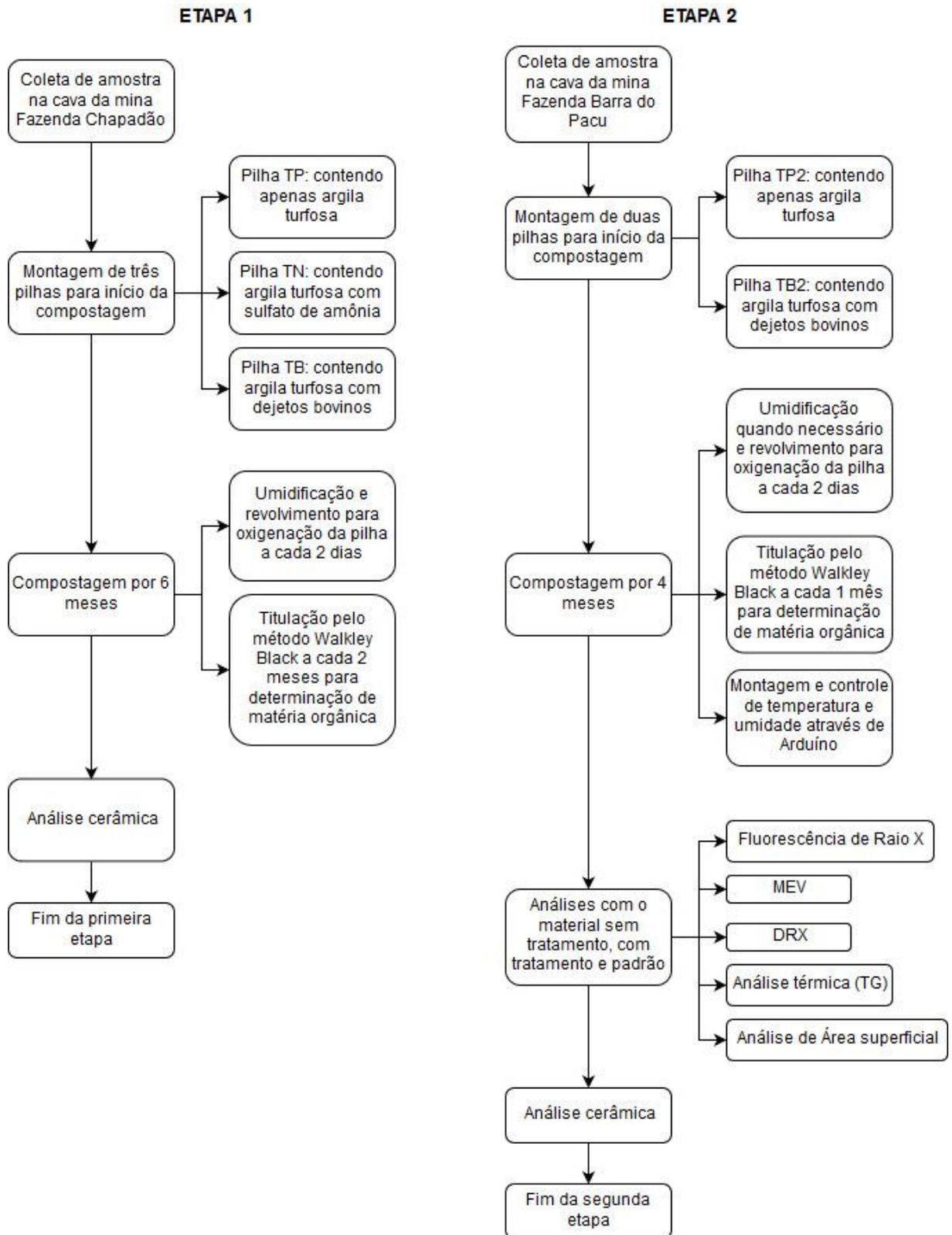
Inicialmente, assume-se que todo o carbono da matéria orgânica está no estado de oxidação zero. Então, o dicromato é reduzido na primeira equação, equivalendo ao carbono orgânico presente na amostra. O excesso de dicromato é titulado com íons de Fe^{2+} (solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal), indicado pela segunda equação. Desta forma, a determinação do carbono orgânico total é feito pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação de brancos (sem presença de carbono), e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do carbono na amostra (NELSON; SOMMERS, 1982; BELTRAME, 2015).

Um importante fator a ser observado sobre o método WB é que sua precisão é influenciada pela oxidação incompleta do carbono orgânico (por não alcançar suas formas elementares) acarretando possíveis erros. Estimou-se uma recuperação média de 76% de CO utilizando o procedimento. Então, foi proposto por Walkley e Black (1934), introduzir um fator de correção com valor de 1,32 para a quantificação do teor de CO em amostras de solo (BELTRAME, 2015; DE VOS et al. 2007; GELMAN; BINSTOCK; HALICZ, 2012).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A execução da parte experimental da dissertação ocorreu em duas etapas no Laboratório de Ciência das Engenharias e no Laboratório Multiusuário III, localizados na Universidade Federal de Alfenas, *campus* de Poços de Caldas. A primeira etapa durou seis meses e a segunda quatro meses. Os resultados obtidos na primeira etapa (tanto no processo de compostagem, como nas análises cerâmicas) mostrou ser necessária a realização de novos estudos, agora com tempo reduzido e com novas estratégias para se obter uma análise cerâmica com melhores resultados qualitativos e quantitativos. Na Figura 1 se pode observar como foi o desenvolvimento das duas etapas.

Figura 1 - Fluxograma dos procedimentos realizados nas duas etapas.



Fonte: Do autor.

5.1 Amostras

A amostra de argila turfosa utilizada na primeira etapa do trabalho é proveniente de uma lavra pertencente à empresa Togni S/A Materiais Refratários, localizada em Poços de Caldas, MG, no bairro Marco Divisório, na Fazenda Chapadão. O material argiloso foi coletado nesta área e armazenado em um tambor nas imediações do Laboratório de Ciência das Engenharias.

Partindo-se do material coletado, dividiu-se as amostras a serem caracterizadas em três pilhas:

- 1) A primeira pilha foi formada apenas por argila turfosa. Nesta pilha aplicou-se o tratamento por compostagem manual (*Windrow*);
- 2) A segunda pilha foi formada por argila turfosa com a mistura de 5% de sulfato de amônio (% em massa). Utilizou-se o sulfato de amônio como fonte de Nitrogênio (N), considerado macronutriente para os microrganismos eventualmente presentes na argila turfosa, buscava-se criar um ambiente favorável para o seu desenvolvimento. Esta metodologia foi proposta por Costa (2016). Desenvolveu-se ainda nessa pilha, revolvimento manual (*Windrow*);
- 3) A terceira pilha foi formada por argila turfosa e adicionou-se 25% de dejetos bovinos (% em massa), uma conhecida fonte de microrganismos em processos de compostagem, como mencionado por Oliveira, Lima e Cajazeira (2004). Buscou-se nessa adição de dejetos bovinos, aumentar a quantidade de microrganismos presentes no ambiente da pilha, com a finalidade de potencializar o processo de compostagem. Nesta pilha aplicou-se o tratamento por compostagem manual (*Windrow*).

As amostras utilizadas na segunda etapa do trabalho também são provenientes de uma lavra pertencente à empresa Togni S/A Materiais Refratários, porém esta localizada no município de Andradas, MG, nas imediações da Fazenda Barra do Pacu. Do ponto de vista geológico, os materiais provenientes da Fazenda Chapadão e Fazenda Barra do Pacu são semelhantes. Novamente o material argiloso coletado nesta área, foi armazenado e todas as análises e as amostras utilizadas foram coletadas a partir do material armazenado.

Partindo-se deste material coletado para segunda etapa, dividiu-se as amostras a serem caracterizadas em duas pilhas:

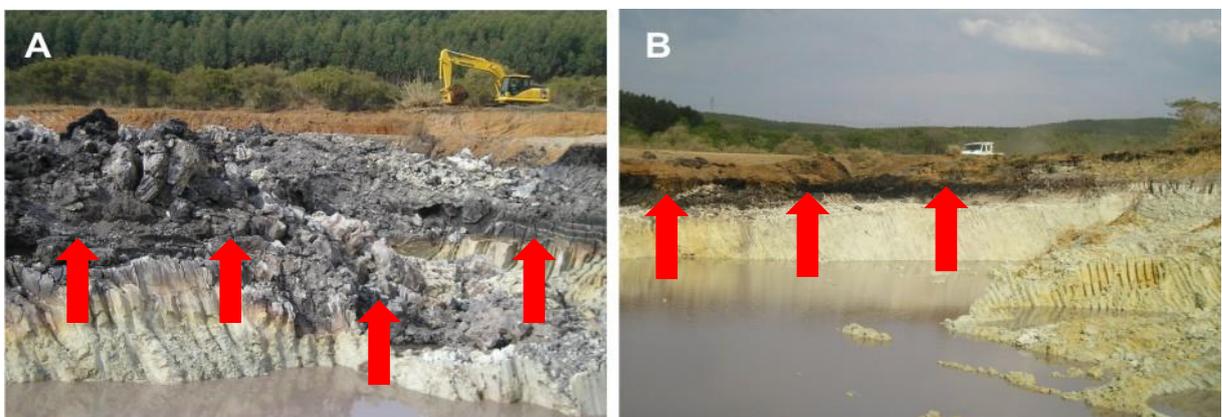
- 1) A primeira pilha foi formada apenas por argila turfosa. Nesta pilha aplicou-se o tratamento por compostagem manual (*Windrow*);
- 2) A segunda pilha foi formada por argila turfosa e adicionou-se 25% de dejetos bovinos (% em massa), pelo mesmo motivo anteriormente citado. Nesta pilha aplicou-se o tratamento por compostagem manual (*Windrow*).

A pilha contendo sulfato de amônia foi descartada da segunda etapa devido aos resultados observados na primeira etapa. Observou-se nesta pilha (com adição de sulfato de amônia) um resultado mediano em relação as duas outras pilhas, portanto preferiu-se diminuir as variáveis e trabalhar apenas com os dois extremos de resultados.

Os materiais argilosos utilizados em ambas etapas possuem composições e características semelhantes, e somente foram coletados em lugares distintos devido a desativação por parte da empresa da frente de lavra da Fazenda Chapadão, impedindo uma nova coleta na região. Como foi relatado que na lavra da Fazenda Barra do Pacu existia um material com características semelhantes, este foi utilizado na etapa dois da pesquisa.

Ambas turfas coletadas para estudo correspondem ao mesmo perfil sedimentar, ou seja, à porção mais escura indicada por setas na Figura 2.

Figura 2 - Visão geral do ponto da coleta da amostra representada pela porção mais escura nas imagens A e B.



Fonte: Adaptado de Maestrelli et al. 2013.

5.2 Procedimento de Biomineração por Compostagem

Para a primeira etapa, utilizando-se de um material de madeira compensada, organizou-se uma espécie de caixa com quatro divisões, responsáveis por armazenar cada uma das pilhas tratadas. O resultado da montagem se encontra na Figura 3.

Figura 3 - Montagem da caixa com suas divisões.



Fonte: Do autor.

Para o armazenamento dos dejetos bovinos utilizados na pilha três, desenvolveu-se um aparato de cano PVC, quatro conexões tipo joelho de 90° de PVC e três conexões tipo tê de 90° de PVC, todos com o diâmetro de 40 mm e sem rosca. Após encaixado em uma posição retangular, o aparato foi totalmente perfurado, com espaçamento entre os furos de 2 cm, em forma de uma malha regular, buscando-se a transferência de microrganismos para a pilha sem o contato direto com os dejetos, evitando-se assim qualquer tipo de contaminação na matéria-prima tratada. Para se realizar as perfurações, utilizou-se uma furadeira comum equipada com uma broca de 3 mm. O aparato é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Aparato desenvolvido em cano PVC, para armazenar os dejetos bovino.



Fonte: Do autor.

Com todos materiais necessários desenvolvidos, formou-se pilhas de 12 kg com a matéria-prima cerâmica. Onde formou-se a primeira pilha apenas com a argila turfosa; a segunda pilha com argila turfosa e adicionou-se 600 g de sulfato de amônia; e a terceira pilha com a argila turfosa e adicionou-se 3 kg de dejetos bovinos no interior do aparato construído. A quantidade de turfa utilizada em cada pilha foi determinada através do parâmetro de espaço de armazenamento disponível. O mesmo aconteceu com os dejetos bovinos, onde os canos foram totalmente preenchidos. A montagem final das pilhas é mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Disposição das pilhas, ordenadas da esquerda para direita, em turfa pura, turfa com adição de sulfato de amônio e turfa com adição de dejetos bovinos.



Fonte: Do autor.

Após o desenvolvimento das pilhas, iniciou-se o processo de compostagem que se estendeu ao longo de seis meses. Realizou-se neste período o controle de umidade visualmente e através do tato, adicionando-se 5% de água em relação a massa da pilha (no caso em questão, 600 ml) sempre que a umidade da pilha encontrasse baixa. O valor de 5% foi definido empiricamente, buscando-se não formar uma polpa na pilha e ao mesmo tempo evitando que a pilha atingisse uma baixa umidade. Realizou-se também a aeração das leiras por meio de revolvimentos manuais com auxílio de pás. O processo de aeração foi realizado a cada dois dias, valor este definido a fim de se manter um padrão e a aeração constate na pilha. Ainda, a cada dois meses, realizou-se o ensaio Walkley-Black modificado para determinação de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (MO) (COSTA, 2016).

Para a segunda etapa, descartou-se o uso de uma caixa única devido à proximidade das pilhas e a possível interferência nos resultados finais, assim utilizou-se caixas de plástico PVC, onde seria possível o afastamento de tais, sendo estas responsáveis por armazenar cada uma das pilhas em tratamento. Nesta etapa, a quantidade de material turfoso tratado se reduziu para 9 kg por caixa, onde novamente o parâmetro de espaço de armazenamento por caixa foi o fator determinante para tal valor.

Na pilha onde se aplicou o uso de dejetos bovinos, o aparato de PVC foi construído seguindo o mesmo projeto utilizado anteriormente, possuindo apenas uma proporção menor devido ao tamanho reduzido das caixas. Neste aparato, utilizou-se 2,25 kg de dejetos bovinos. O aparato e a caixa, são mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Caixas de PVC utilizadas para a compostagem, juntamente com o aparato em PVC para armazenagem de dejetos bovinos, da segunda etapa.



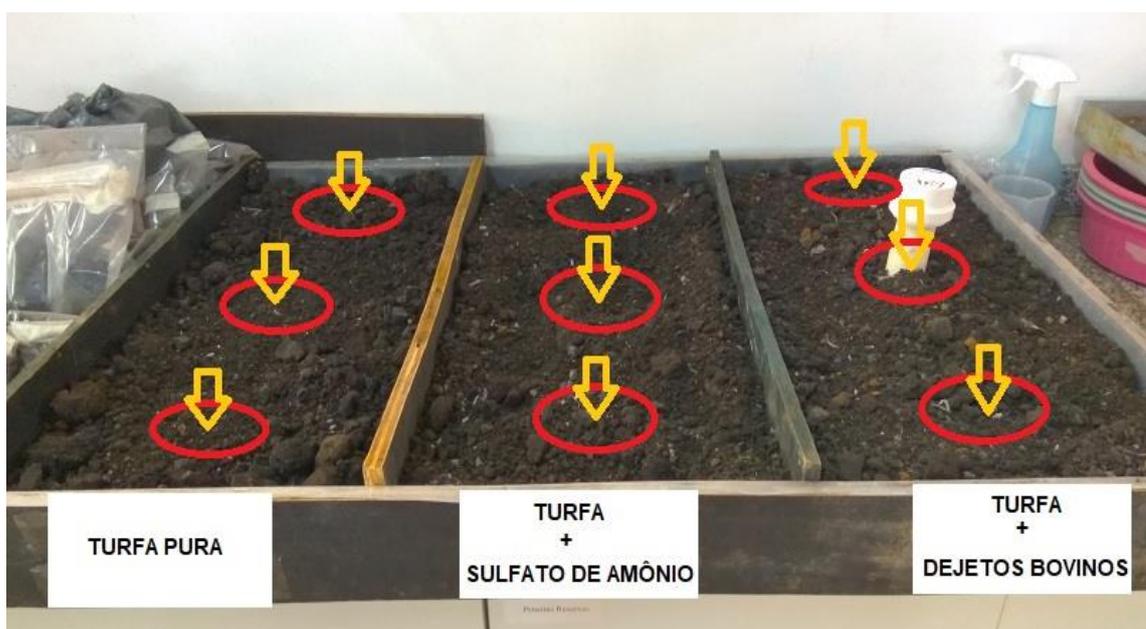
Fonte: Do autor.

Novamente, após o desenvolvimento das pilhas, iniciou-se o processo de compostagem que se estendeu ao longo de quatro meses. Realizou-se neste período o controle de umidade e temperatura das pilhas através de um microcontrolador Arduino. Porém, durante o processo, devido a problemas técnicos (oxidação dos controladores), controlou-se a umidade exatamente igual a primeira etapa. Os processos de aeração e determinação de MO, também se mantiveram iguais.

5.3 Determinação de Carbono Orgânico e Matéria Orgânica

Para a determinação de carbono orgânico, iniciou-se com a coleta de amostras do material em tratamento. Para ambas etapas, realizou-se igualmente a coleta. As amostras foram coletadas em três regiões distintas e fixadas inicialmente na pilha, como indicado na Figura 7, onde em cada região coletou-se 10 g da mesma. Os 10 g coletados de cada região foram macerados em um almofariz com o objetivo de se atingir uma baixa granulometria. Posteriormente coletou-se no almofariz três amostras de 0,1 g referentes a cada região, quantidade esta indica pelo método de determinação, totalizando nove amostras por pilha. Os procedimentos mencionados foram realizados com o objetivo de se obter uma melhor representatividade do material em estudo.

Figura 7 - Áreas utilizadas para coleta de amostras, nas pilhas.



Fonte: Do autor.

A nomenclatura das amostras e suas descrições são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Descrição da amostragem da primeira etapa.

Amostras	Descrição
T1	Amostra de turfa, sem tratamento.
TP	Amostra pura, com tratamento.
TN	Amostra com adição de sulfato de amônio, com tratamento.
TB	Amostra com adição de dejetos bovinos, com tratamento.

Fonte: Do autor.

Tabela 3 - Descrição da amostragem da segunda etapa.

Amostras	Descrição
T2	Amostra de turfa, sem tratamento.
TP2	Amostra pura, com tratamento.
TB2	Amostra com adição de dejetos bovinos, com tratamento.
S	Amostra de matéria prima cerâmica com as mínimas características de uso aceitáveis pela indústria. Já caracterizada por Maestrelli, et al (2013) e chamada de "AM1" no trabalho em questão. Usada como amostra padrão para comparação com a turfa, nas análises de Fluorescência de Raios X, MEV, Termogravimetria, Área Superficial e formulações cerâmicas. Essa amostra não foi utilizada no processo de compostagem devido suas quantidades aceitáveis de MO.

Fonte: Do autor.

Com as amostras coletadas, preparou-se as soluções necessárias para a titulação. Preparou-se uma solução padrão de dicromato de potássio dissolvendo-se em água, 24,52 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ 0,5N) pulverizado e completando-se a volume de um litro em balão aferido. Em seguida, preparou-se uma solução ferrosa 0,5N, dissolvendo-se 49,025 g de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) em 200 ml de água e 5 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, completando-se o volume de 250 ml em balão aferido. Por fim, preparou-se o indicador difenilamina, dissolvendo-se 0,1 g de difenilamina em 4 ml de água e 20 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (MORENO; ROVERI, 2010).

O procedimento de titulação se iniciou adicionando-se uma amostra de 0,1 g em um erlenmeyer de 250 ml. Em seguida, adicionou-se com auxílio de uma pipeta volumétrica 10 ml da solução de dicromato de potássio e agitou-se imediatamente. Acrescentou-se em seguida 10 ml de ácido sulfúrico concentrado e novamente agitou-se para evitar a formação de crosta no fundo do erlenmeyer. Após agitado, deixou-se a solução em repouso por 30 minutos. Passados os 30 minutos, acrescentou-se água até atingir 100 ml, adicionou-se 5 ml de ácido fosfórico 85% (H_3PO_4) e também se adicionou 8 gotas de difenilamina. Realizou-se então a titulação com solução ferrosa, até que ocorresse a mudança de cor do azul para o verde. Repetiu-se o procedimento para todas amostras e fez-se três brancos para se comparar as análises. Realizou-se todos procedimentos em capela como medida de segurança. (MORENO; ROVERI, 2010). A Figura 9 mostra o procedimento sendo realizado.

Figura 8 - Visão geral da capela com as vidrarias e reagentes usados no método Walkley-Black modificado.



Fonte: Adaptado de Costa (2016).

A partir das titulações, obteve-se as quantidades de carbono orgânico presente em cada uma das amostras considerando-se os volumes utilizados de solução ferrosa em cada amostra, substituindo-se estes na equação (3) (DE VOS et al, 2007; WALKLEY; BLACK, 1934).

$$\%C = \left[0,3 \times \frac{(V_1 - V_2)}{W} \times M \right] \times f \quad (3)$$

Em que,

V_1 – Volume de solução ferrosa utilizada para titular o branco (ml);

V_2 – Volume de solução ferrosa gasto na amostra (ml);

W – Peso da amostra em gramas;

M – Molaridade da solução ferrosa;

f – Fator de compensação.

Então, utilizou-se o fator de Van Bemmelen (1,724) para se estimar o percentual de matéria orgânica, através da equação (3) (MORENO; ROVERI, 2010).

$$\%M.O. = \%C \times 1,724 \quad (4)$$

Em que,

$\%M.O.$ – Porcentagem de matéria orgânica presente na amostra.

A incerteza analítica da $\%M.O.$ é dada pela derivada (VUOLO, 1996):

$$\sigma MO^2 = \left(\frac{\partial MO}{\partial V} \right)^2 \cdot \sigma V^2 + \left(\frac{\partial MO}{\partial W} \right)^2 \cdot \sigma W^2 \quad (5)$$

Em que,

V – Volumes aferidos ($V_1 - V_2$) da equação (1);

W – Peso aferido (p) da equação (1).

E assim, resolvendo-se as derivadas, tem-se:

$$\sigma_{MO} = \sqrt{\left(\frac{0,15}{W}\right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(-\frac{0,15 \cdot V}{W^2}\right)^2 \cdot \sigma_W^2} \quad (6)$$

A incerteza estatística da %M.O. é dada pela distribuição *t-student* (TOGUINHO FILHO; ANDRELLO, 2009):

$$\mu \pm z \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

Em que,

μ - Média da população (média da %M.O.);

z - Número de desvios padrão da tabela normal;

σ_x - Desvio padrão da população;

n - Número de elementos da amostra.

Nota-se que se desenvolveu o cálculo para cada nove amostras (quantidade n por pilha); para encontrar z estipulou-se um intervalo de confiança de 95%; e calculou-se o desvio padrão da população.

Encontradas as incertezas analítica e estatística da %M.O., propagou-se pela raiz da soma dos quadrados dos erros absolutos.

$$\sigma_{\%M.O.} = \sqrt{(\sigma_A^2) + (\sigma_E^2)} \quad (8)$$

Em que,

$\sigma_{\%M.O.}$ - Incerteza associada a porcentagem de matéria orgânica;

σ_A - Incerteza analítica calculada;

σ_E - Incerteza estatística calculada.

5.4 Controle de Temperatura e Umidade com uso de Arduino

O Arduino é um dispositivo baseado em *hardware* e *software* de código aberto, formado por um microcontrolador capaz de realizar inúmeras funcionalidades, sendo criado em 2005, por um grupo de 5 pesquisadores: Massimo Banzi, David Cuartielles, Tom Igoe, Gianluca Martino e David Mellis (ARDUINO, 2018; THOMSEN, 2014).

O dispositivo consiste em uma placa composta por um microcontrolador Atmel e circuitos de entrada/saída, que pode ser facilmente conectada à um computador e programada via IDE (Integrated Development Environment ou Ambiente de Desenvolvimento Integrado) utilizando uma linguagem baseada em C/C++ (THOMSEN, 2014).

A lista de funcionalidade do Arduino é praticamente infinita, sendo possível associá-lo a uma quantidade enorme de sensores e componentes, onde a maioria dos materiais são encontrados normalmente na forma de módulos, que são pequenas placas que contém diversos outros sensores e componentes auxiliares como resistores, capacitores e LEDs (THOMSEN, 2014).

Com base no funcionamento do Arduino, optou-se pela montagem de um sistema com sensores de temperatura e umidade com finalidade de um controle mais exato das pilhas de compostagem da segunda etapa. Para tal procedimento, utilizou-se um Arduino MEGA 2560, um módulo de cartão MicroSD, um cartão MicroSD com capacidade de 4GB, quatro sensores capacitivos de umidade de solo com seus respectivos módulos, seis sensores Termistores 10k, resistores de 10K ohms e fios extraídos de cabo de rede. Toda montagem e programação encontra-se detalhada nos Apêndice A e B.

Após montado e em funcionamento, os sensores de temperatura funcionaram corretamente, coletando e armazenando as variações de temperatura a cada uma hora, durante os quatro meses. Instalou-se três sensores em cada caixa, dividindo-as em 3 áreas de coleta, possibilitando uma média simples de temperatura por pilha.

Os sensores de umidade por sua vez, falharam com apenas uma semana de uso, ocorrendo uma intensa oxidação nas suas trilhas metálicas, impossibilitando a coleta de valores para a umidade. Como no mercado não se encontra outros tipos de sensores mais resistentes, para o funcionamento correto seria necessário a troca constante dos sensores, podendo associar erros nos dados coletados e aumentar consideravelmente o investimento. Portanto, optou-se por desativar o controle de

umidade, mantendo apenas os sensores de temperatura. Como já mencionado anteriormente, manteve-se o controle visual e o tato para a umidade.

5.5 Análise Química por Fluorescência de Raio X

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva, capaz de identificar os elementos químicos que compõe uma amostra, baseando-se na medida de intensidades espectrais característicos de cada elemento químico, emitidos quando devidamente excitados (FILHO, 1999).

Os raios X emitidos por uma fonte radioativa, excitam os átomos dos elementos que constituem a amostra, que por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e com variadas intensidades que estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra. Então, um detector irá reconhecer essas energias emitidas, sendo capaz da distinção dos elementos. Por trás de todo aspecto físico, ocorre um intenso equacionamento, baseado na Lei de Bragg para qualificar e quantificar os elementos ali presentes. Tais equacionamentos não serão discutidos por este trabalho (FILHO, 1999).

Esta técnica analítica tem sido utilizada para a avaliação quali-quantitativa da composição química de vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental, devido sua precisão, baixo custo, análise não destrutiva e velocidade de execução (FILHO, 1999).

Na matéria-prima turfosa utilizada na primeira etapa, não foi possível a realização da análise química, porém, o material da segunda etapa de compostagem foi submetido a análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, nos laboratórios da empresa Togni S/A com intuito de definir a composição química do material a ser tratado.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia fornece importantes informações sobre os arranjos microscópios, ou seja, sobre a microestrutura de determinado material. Entre as principais técnicas, estão aquelas que se baseiam na interação da luz com a matéria como a microscopia óptica e microscopia de ultravioleta, e aquelas que se baseiam

na interação com os elétrons da matéria como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Atenta-se neste trabalho, apenas no MEV, técnica que foi utilizada nas amostras (NEIVA, 2010; REED, 2005).

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para observação e análise de microestruturas de materiais sólidos, com capacidade de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e elementos químicos da amostra. Este fato é possível devido ao seu poder de aumento, podendo atingir até 900 000 vezes de aumento em alguns casos, sendo normalmente utilizado com cerca de 10 000 vezes em análise de materiais. A área ou microvolume a ser observado é irradiado por um fino feixe de elétrons que interagem com a superfície da amostra, resultando em uma série de radiações emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra, como a topografia da superfície, composição, cristalografia, entre outros (MALISKA, 2003; REED, 2005).

Dentre os sinais emitidos pela interação entre o feixe de radiação com a superfície da amostra, os mais utilizados para obtenção de imagens são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são elétrons resultantes de baixa energia (<50eV), que quando colidida com a superfície da amostra atingirão regiões mais profundas, formando assim imagens com alta resolução (3-5 nm) capazes de detalhar com elevada qualidade a microestrutura e relevos superficiais. Por sua vez, os elétrons retroespalhados possuem alta energia, variando de 50eV até o valor da energia do elétron primário, formando assim um espalhamento elástico. Esta colisão elástica, provém de camadas mais superficiais da amostra, resultando em informações de profundidade de imagens menores e com menor resolução em relação aquelas citadas anteriormente. Porém, a imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam, sendo responsáveis pela formação de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) e também uma imagem de composição (contraste em função do número atômico presentes na amostra) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MALISKA, 2003; NEIVA,2010; REED, 2005).

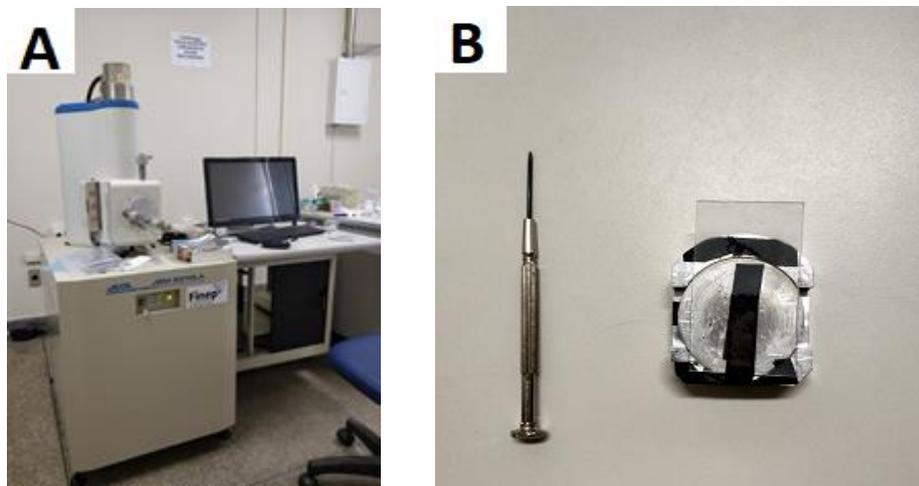
Para a determinação de composição química, o MEV conta usualmente com um tipo de microssonda baseada em emissão de raios X característicos, como o EDS ou WDS. Neste caso, o detector acoplado ao MEV, detecta os raios X emitidos da

amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe, podendo esse ser de dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é largamente utilizada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007, REED, 2005).

O MEV equipado com o detector de raios X (EDS e/ou WDS) permite a coleta de fótons produzidos pelo feixe de elétrons retroespalhados (elétrons primários). A zona analisada é percorrida pelo feixe, onde no modo varredura ocorre a formação da imagem, e então possível analisar um ponto (spot), uma área ou linha selecionada da imagem. O detector então é capaz de determinar a intensidade e quantidade de energia dos fótons que ele recebe da região em estudo, sendo possível através de uma base de dados, listar os elementos que possuem uma raia nesse domínio energético e quantificar os elementos químicos presentes na amostra através dos picos que são proporcionais a quantidade dos átomos que produziu a raia, calculando assim as porcentagens (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; REED, 2005).

As matérias primas, sem tratamento e tratadas na segunda etapa (T2, TA e TAB) do processo de compostagem e a padrão (S), foram submetidas a análises do MEV (JEOL – JSM6010LA) (Figura 9) pelo método de elétrons retroespalhados associados com o EDS, a fim de se obter imagens da superfície do material, associadas com as informações de composição química. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, campus Rio Claro.

Figura 9 - A) MEV utilizado para análises; B) Amostra preparada para análise no MEV. UNESP - Campus Rio Claro.



5.7 Difração de Raio X (DRX)

Dentre as várias técnicas existentes para caracterização de um material, a difração de raios X é a mais indicada para determinar suas fases cristalinas. A maior parte dos materiais sólidos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias com a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X. Quando é incidido um feixe de raios X em um cristal, ocorre um espalhamento pelos átomos ali presentes, sem mudanças de comprimento de onda, originando o fenômeno de difração. A difração destes raios X satisfazem a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$; Onde, n é um número inteiro; λ é o comprimento de onda; d é a distância entre os planos paralelos sucessivos na estrutura cristalina; e θ é o ângulo de incidência e difração de um feixe de raios X relativamente a um dado plano atômico), a qual está relacionada com o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que por sua vez, é característico para cada fase cristalina (BLEICHER; SASAKI, 2000; ALBERS et al, 2002).

O resultado deste tipo de análise é um gráfico (difratograma) cujo eixo horizontal é o ângulo 2θ e o eixo vertical a intensidade dos picos difratados. Os picos do difratograma são produzidos quando, para um dado valor do ângulo θ , um dado plano atômico possui distância interplanar d , que satisfaça Lei de Bragg. Sendo, a altura dos picos proporcionais as intensidades dos efeitos de difração. Portanto, cada estrutura cristalina produz um padrão de difração característico, que é comparado com um banco de dados onde existe os padrões produzidos por estruturas conhecidas e previamente analisadas (ALBERS et al, 2002; BLEICHER; SASAKI, 2000).

Destaca-se como vantagens da técnica os fatos da simplicidade e rapidez do método, associados a confiabilidade dos resultados, uma vez que, os perfis de difração obtidos são característicos para cada fase cristalina (ALBERS et al, 2002; BLEICHER; SASAKI, 2000).

A análise de DRX foi realizada na amostra turfosa (T2), da segunda etapa, com finalidade de se conhecer as fases cristalinas presentes na mesma. Tal conhecimento, possibilita o entendimento de possíveis aplicações ao material em questão. O DRX foi realizado no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP, *campus* Rio Claro.

5.8 Análise Térmica (Termogravimetria - TG)

A análise térmica compreende a um conjunto de técnicas que medem a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra submetida a um programa de temperatura controlada em uma atmosfera específica. As técnicas mais difundidas e utilizadas são: Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG, DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de Gás Desprendido (EGA), Análise Termomecânica (TMA), entre outras. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de Termogravimetria (TG). (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2005).

A TG acompanha a variação da propriedade física massa, da amostra analisada, em relação ao aquecimento. Durante a análise, a massa da amostra é constantemente registrada por uma termobalança (ultrassensível a qualquer variação), enquanto a temperatura aumenta. Durante o processo, é possível conhecer faixas de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, que se decompõe, reações, endotérmicas, exotérmicas, desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Como resultado, o equipamento nos retorna um gráfico de massa por temperatura, composto por curvas onde se pode analisar tais fenômenos (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2005).

Este tipo de análise é amplamente utilizado em diversos materiais a fim de saber seu comportamento. Neste contexto, alguns estudos de TG já foram realizados em turfas, como o publicado por Romão et al (2003), onde foram analisadas turfas sergipanas. No estudo em questão, as curvas de TG indicaram apenas reações exotérmicas, com perdas de massa até 200 °C, relacionadas com a desidratação da água presente nas amostras, e oxidação da matéria orgânica entre 200 e 600 °C. Em outro estudo realizado por Messias (2004), com turfa e vermicomposto, os resultados de TG indicaram a existência de apenas reações exotérmicas, sendo a primeira perda de massa (primeiro decaimento da curva TG) referente a 100% da subtração de umidade, com oxidação de matéria orgânica e resíduos nas próximas perdas registradas (demais decaimentos da curva TG).

Portanto, o comportamento da turfa durante a análise de TG indica que, com o aumento de temperatura, em primeiro momento ocorrerá a desidratação da água presente na amostra e posteriormente a oxidação da matéria orgânica, causando

perdas de massa. Por este motivo, optou-se por realizar a análise de TG, nas amostras: argila padrão (S), turfosa não tratada (T2), turfosa pura tratada (TA) e turfosa com adição de dejetos bovinos, tratada (TAB), a fim de se observar a variação de massa. Em teoria, as amostras com menores quantidades de matéria orgânica teriam uma variação de massa menor (entre 200 e 600 °C) do que aquelas com quantidades maiores. Portanto, buscou-se comparar a curva de TG da argila padrão (S) (que possui menores quantidade de matéria orgânica), com as curvas dos materiais turfosos (que possuem maiores quantidades de matéria orgânica), na expectativa de que o material turfoso sem tratamento possuísse perdas de massa maiores do que respectivamente aqueles materiais tratados, que por sua vez, deveriam se aproximar dos resultados obtidos com a amostra da argila padrão, comprovando a redução de matéria orgânica no material submetido a tratamento.

Para a análise, amostras da argila padrão (S) e das argilas turfosas (T2, TA e TAB) foram enviadas ao Laboratório de Pesquisa em Materiais - LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas, e submetidas a análise termogravimétrica, em um analisador térmico NETZSCH STA 449F3, variando a temperatura entre 30 a 1200 °C (faixa de temperatura máxima do equipamento), a uma taxa de 10 °C por minuto, em atmosfera de gás nitrogênio (gás comumente utilizado devido sua baixa reatividade).

5.9 Análise da Área de Superfície Específica

As propriedades de superfícies são fundamentais para se analisar e obter informações físico-químicas de diversos materiais. A área superficial específica é definida como a soma total da área superficial de um material particulado ou de um material poroso, por unidade de massa. Como fatores determinantes, a área superficial está diretamente relacionada com a reatividade do particulado, com a distribuição granulométrica das partículas, com suas formas, porosidade e rugosidade (MAESTRELLI et al, 2013; MANGABEIRA, 2009).

Segundo Mangabeira (2009), existem duas técnicas principais para a determinação de área superficial específica de um material, sendo a primeira definida pelo método de Blaine, que se constitui de uma análise indireta (comparativa e empírica), e a segunda pelo método de BET, que se constitui de uma análise direta

(por adsorção gasosa). Nesta revisão atentaremos apenas ao método BET, o qual foi utilizado.

O método BET, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, se constitui de uma teoria matemática que descreve a adsorção física de moléculas um gás, usualmente nitrogênio, sobre uma superfície sólida, fornecendo como resultado a área superficial específica. O equipamento que realiza análise de área superficial por BET, aferi medidas de área superficial específica através quantificação do volume deste gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. (COSTENARO et al, 2010).

Como resultado, quanto menor for a granulometria do particulado analisado, maior será a área superficial do material em questão. Segundo Maestrelli et al (2013), nas argilas, uma maior área superficial específica, favorece na redução de temperatura e no tempo de sinterização do material cerâmico, se tornando um fator de redução de custos do ponto de vista industrial.

Optou-se então por se realizar a análise de área superficial específica, para se analisar o comportamento da turfa e da amostra de argila padrão. Para a análise, amostras da argila padrão (S) e das argilas turfosas (T2, TA e TAB) foram enviadas ao Laboratório de Pesquisa em Materiais - LABMAT, da UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas, e submetidas a análise de área superficial específica, em um analisador Micromeritics Gemini 2390 t, com tratamento térmico de 350 °C por 3 horas, utilizando gás nitrogênio.

5.10 Caracterização cerâmica

Realizou-se a caracterização cerâmica nas matérias primas da primeira e da segunda etapa. Em ambas etapas, preparou-se formulações a partir do material padrão sem tratamento e do material tratado por compostagem. Exclusivamente, na segunda etapa, adicionou-se a matéria prima cerâmica padrão (S) (já mencionada na tabela 2), com finalidade de comparação e possíveis melhoras no processo. A relação de 50/50 nas formulações com mistura de material, optou-se por manter a proporção igual de cada material e analisar nesta condição, uma vez que neste trabalho não foi possível realizar outras proporções de mistura. As formulações e suas características estão dispostas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Formulações cerâmicas da primeira etapa.

Formulação	Descrição
F-T1	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa, sem tratamento.
F-TP	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa pura, com tratamento.
F-TN	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa com adição de sulfato de amônio, com tratamento.
F-TB	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento.

Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Formulações cerâmicas da segunda etapa.

Amostras	Descrição
F-T2	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa, sem tratamento.
F-TP2	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa, com tratamento.
F-TB2	Formulação com 100% de matéria-prima turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento.
F-S	Formulação com 100% de matéria-prima cerâmica padrão, com as mínimas características de uso aceitáveis pela indústria.
F-T2-S	Formulação com 50% de matéria-prima turfosa, sem tratamento; mais 50% de matéria-prima cerâmica padrão.
F-TP2-S	Formulação com 50% de matéria-prima turfosa pura, com tratamento; mais 50% de matéria-prima cerâmica padrão.
F-TB2-S	Formulação com 50% de matéria-prima turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento; mais 50% de matéria-prima cerâmica padrão.

Fonte: Do autor.

Em ambas etapas, coletou-se cerca de 1kg de cada matéria-prima, sendo esta massa submetida a moagem atingindo-se granulometria passante na peneira de 100 mesh (padronizado segundo as normas). Após a moagem, produziu-se as formulações e levou-se toda matéria-prima à estufa por 48h a 100 °C, com intuito de se retirar a umidade do material. Após o período vigente, adicionou-se 10% de água em massa (100 ml) a cada amostra, controlando-se assim a umidade existente no material em questão. Com a matéria-prima preparada, realizou-se a prensagem de 25 corpos de prova com massa de 18 g, provenientes de cada formulação, em um molde de formato retangular de dimensões média de 70 mm x 20 mm. As peças foram conformadas em prensagem uniaxial (prensa hidráulica P10 ST BONEVAU com capacidade de 10 toneladas), com carga aplicada de 1,5 tonelada para realização do alívio do material e 3 toneladas por aproximadamente 5 segundos para o processo de prensagem. Após o processo e prensagem, coletou-se os dados de dimensões e peso de cada uma das amostras a verde, para análise posterior.

Com os corpos de prova devidamente medidos, realizou-se a sinterização deles. Na primeira etapa, realizou-se a sinterização dos corpos de prova utilizando duas variações de temperaturas: 1030 e 1070 °C, com uma rampa de aquecimento de 7°C/min e patamar de temperatura máxima durante 30 minutos. Realizou-se a queima utilizando uma mufla TEKLABOR – modelo FSM200 do laboratório multiusuário III. Interrompeu-se o processo de caracterização nesta etapa, uma vez que os resultados não permitiram outras análises cerâmicas.

Na segunda etapa, realizou-se a sinterização dos corpos de prova utilizando quatro variações de temperaturas: iniciando-se na ambiente até 1000, 1050, 1100 e 1160 °C. Utilizou-se uma rampa de aquecimento de 7°C/min e patamar de temperatura máxima durante 30 minutos na temperatura de sinterização ambiente até 1000 °C; e uma rampa de aquecimento de 30°C/min e patamar de temperatura máxima durante 5 minutos nas temperaturas de sinterização ambiente até 1050, 1100 e 1160 °C. Essa alteração ocorreu pelo fato da mufla usada na primeira queima (1000 °C) ter sido danificada, não permitindo as outras queimas na mesma condição. Como ponto positivo, destaca-se que houve a possibilidade de avaliar o comportamento dos materiais em relação a velocidade de sinterização. A queima de 1000°C foi realizada utilizando uma mufla TEKLABOR – modelo FSM200 do Laboratório Multiusuário III, da UNIFAL-MG, *campus* Poços de Caldas. As demais queimas foram feitas em um

forno elétrico industrial INTI – modelo FSQQW999, pertencente a Thermoceram LTDA.

Após as sinterizações, se analisou as propriedades de Absorção de Água (AA), Densidade Aparente (DA), Porosidade Aparente (PA) e Retração Linear de Queima (RLQ) de acordo com a norma NBR 13818 e NBR 6220.

a) Absorção de Água

A absorção de água é o ganho percentual de massa que a amostra tem quando absorve o máximo de água. Sua determinação é feita medindo o peso seco da amostra e seu peso após 24 horas submersa. Neste período todos os poros abertos são preenchidos com água. Para realizar a pesagem a úmido, retira-se a amostra da água e com um pano úmido o excesso da superfície é removido, supõe-se assim que todos os poros abertos continuam preenchidos, mas a lâmina d'água que recobria a peça foi seca. O cálculo da absorção de água é realizado através da Equação (9).

$$AA\% = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad (9)$$

Em que,

Ms - Massa do corpo cerâmico seco;

Mu - Massa do corpo úmido, após 24 horas submerso em água.

b) Densidade Aparente

A densidade é a relação entre massa e o volume de um corpo. O seu cálculo é realizado através da Equação (10).

$$DA (g/cm^3) = \frac{Ms \times \rho_{\text{água}}}{V} \quad (10)$$

Em que,

$\rho_{\text{água}}$ - Densidade da água;

V - Volume do corpo após queima.

c) Porosidade Aparente

A porosidade aparente pode ser definida como o percentual volumétrico de poros abertos existentes na amostra. O cálculo da porosidade aparente é realizado através da equação (10).

$$PA (\%) = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (11)$$

Em que,

Mi – Massa da amostra imersa em água.

d) Retração Linear de Queima

A retração linear de queima é obtida através das diferenças das medidas dos comprimentos dos corpos de prova antes e depois da sinterização, sendo calculada através da equação (11).

$$RT (\%) = \frac{Ls - Lq}{Ls} \times 100 \quad (12)$$

Em que,

Ls – Comprimento da peça a verde;

Lq – Comprimento da peça sinterizada.

6 RESULTADOS

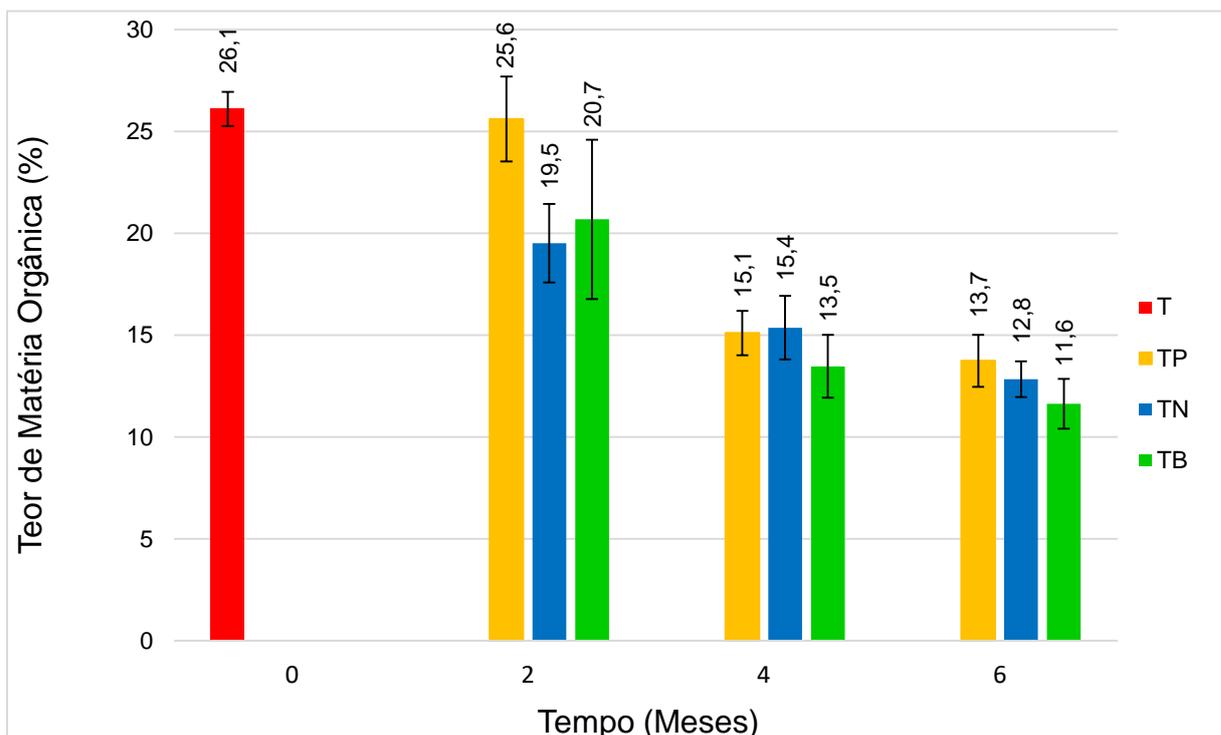
6.1 Resultados da Primeira Etapa

6.1.1 Resultados do Processo de Compostagem

O método de biomineração por compostagem realizado na primeira etapa se estendeu por seis meses, sendo coletadas amostras a cada dois meses de processo, obtendo-se assim três grupos de resultados ao longo deste tempo, para cada pilha proposta com suas devidas características. As amostras referentes a esta etapa estão descritas na Tabela 2.

Finalizando-se cada dois meses do processo, realizou-se as análises de titulações através do método Walkley-Black modificado, coletando-se os dados necessários, para posteriormente efetuar-se os cálculos de carbono orgânico (CO), onde através do fator de Van Bemmelen (1,724), obteve-se então a variação dos valores de matéria orgânica. Calculou-se também as devidas incertezas analíticas e estatísticas envolvidas. Os resultados de variações de matéria orgânica ao longo de seis meses, são demonstrados no gráfico da Figura 10.

Figura 10 - Gráfico de barras indicando os teores de matéria orgânica da argila turfosa sem tratamento e das argilas tratadas para seis meses de processo.

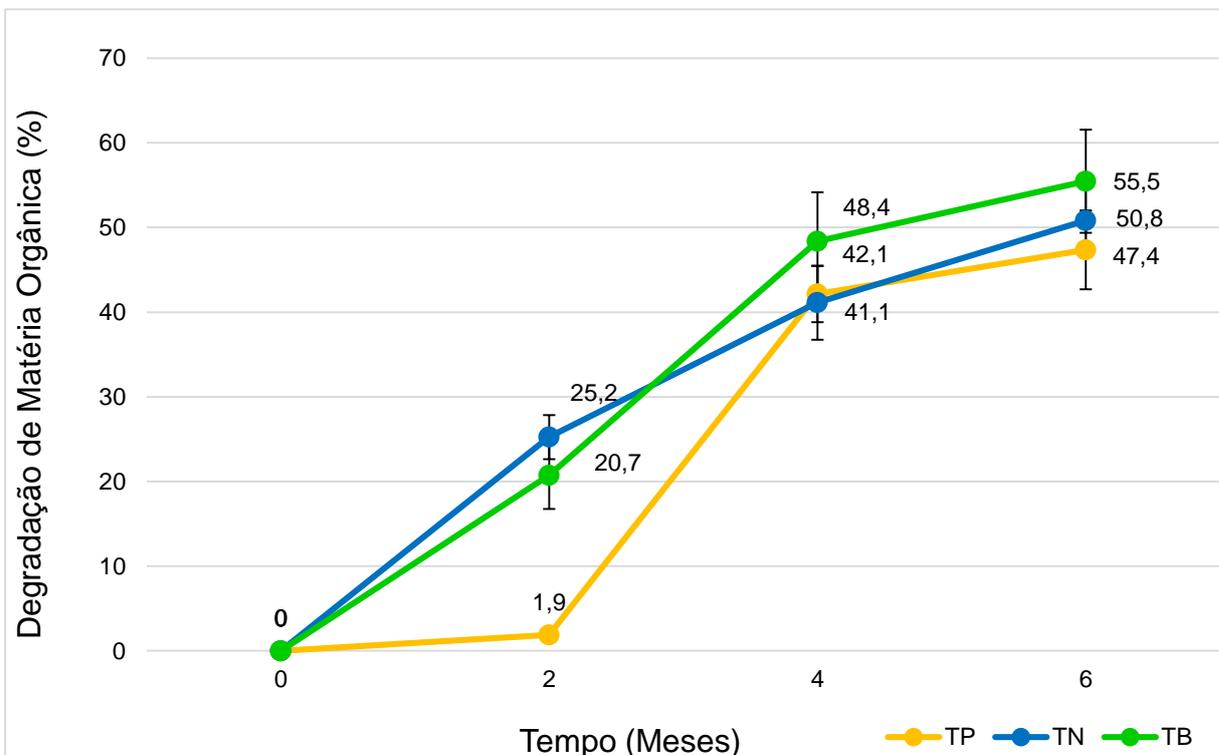


Fonte: Do autor.

Nota-se pelo gráfico da Figura 12 que os valores de MO apresentaram diminuição de teores em todas as matérias-primas com tratamento ao longo de seis meses. A amostra padrão (T) se mostrou com a média de $26,1 \pm 0,8$ % de MO, sendo esta analisada no início do processo como comparação para as amostras posteriormente tratadas. A amostra pura (TP) atingiu com dois meses a média de $25,6 \pm 2,1$ % de MO, com quatro meses a média de $15,1 \pm 1,1$ % de MO e com seis meses a média de $13,7 \pm 1,3$ % de MO. A amostra com adição de sulfato de amônio (TN) atingiu com dois meses a média de $19,5 \pm 2,1$ % de MO, com quatro meses a média de $15,4 \pm 1,6$ % de MO e com seis meses a média de $12,8 \pm 0,9$ % de MO. Por fim, a amostra com adição de dejetos bovinos (TB) atingiu com dois meses a média de $20,7 \pm 3,9$ % de MO, com quatro meses a média de $13,5 \pm 1,5$ % de MO e com seis meses a média de $11,6 \pm 1,2$ % de MO.

Com base nos resultados de MO ao longo do processo, pode-se melhor observar a ocorrência de degradação da matéria orgânica através do gráfico da Figura 11.

Figura 11 - Gráfico de linhas indicando a tendência de degradação média de matéria orgânica de cada amostra, em seis meses.



Fonte: Do autor.

Para os cálculos do gráfico da Figura 11, estipulou-se que todas as amostras partiram do tempo zero com nenhuma ocorrência de degradação, ou seja, todas matérias-primas possuíam o teor máximo de MO da amostra padrão sem tratamento (T) de $26,1 \pm 0,8$ %, sendo cada valor degradado proporcional ao valor máximo. Analisando-se o gráfico de degradação, observa-se que a amostra pura (TP) obteve uma degradação de $1,9 \pm 0,2$ % de MO com dois meses de processo, $42,1 \pm 3,3$ % de MO com quatro meses e $47,4 \pm 4,6$ % de MO com seis meses. A amostra com adição de sulfato de amônio (TN) obteve uma degradação de $25,2 \pm 2,6$ % de MO com dois meses de processo, $41,1 \pm 4,4$ % de MO com quatro meses e $50,8 \pm 3,8$ % de MO com seis meses. Por fim, a amostra com adição de dejetos bovinos (TB) obteve uma degradação de $20,7 \pm 4,0$ % de MO com dois meses de processo, $48,4 \pm 5,8$ % de MO com quatro meses e $55,5 \pm 6,1$ % de MO com seis meses.

Analisando-se os resultados pode-se notar que houve degradação de MO ao longo de todo o processo, nas três amostras analisadas, atingindo-se resultados semelhantes de degradação para todas amostras no final do sexto mês, quando consideradas as incertezas envolvidas a cada amostragem. Tal resultado pode ser explicado devido ao fato de que quando se envolve substratos diferentes, organismos diferentes são estimulados, podendo se desenvolverem de formas e concentrações distintas. Assim, um organismo com cinética mais rápida pode competir com outro organismo de cinética mais lenta, mesmo em menor quantidade, obtendo-se assim resultados semelhantes no final do processo.

Esta análise para escolha do substrato se faz de extrema importância. Mesmo que os resultados ao longo de um tempo sejam semelhantes com substratos diferentes (quando aplicando a metodologia proposta), o tempo do processo pode-se afetar diretamente na viabilidade do mesmo em escala industrial. Quando se analisa o gráfico de decomposição, é possível notar-se que a amostra pura (TP) e a amostra com adição de sulfato de amônio (TN), aumentaram sua degradação do quarto para o sexto mês mesmo quando considerado as incertezas envolvidas, sendo necessário de fato os seis meses para a degradação obtida. Porém, a amostra com adição de dejetos bovinos (TB), não se pode afirmar tal fato, uma vez que esta pode ter atingido a decomposição máxima observada com apenas quatro meses de processo, quando consideradas as incertezas, não sendo nesta situação, necessário a extensão de dois meses adicionais, podendo ocorrer uma redução de tempo benéfica no processo.

Outros aspectos como fatores econômicos, ambientais e estruturais podem influenciar diretamente na escolha da metodologia e do substrato para a realização do processo de degradação de matéria orgânica, porém, tais fatores não são encargos deste trabalho, que se limitou a analisar se o procedimento de compostagem por biomineração seria funcional e se algum substrato se destacaria.

6.1.2 Resultados da Análise Cerâmica

Ao término da primeira etapa de compostagem, realizou-se então a preparação dos corpos de provas cerâmicos (como explicado na metodologia) com as matérias-primas baseadas nas formulações F-T1, F-TP, F-TN e F-TB, descritas na Tabela 4. Os corpos mantiveram-se com uma coloração característica do material turfoso, podendo ser vistos na Figura 12.

Figura 12 - Corpos de prova cerâmicos preparados a partir das matérias-primas tratadas e sem tratamento, da primeira etapa.



Fonte: Do autor.

Algumas destas amostras foram submetidas a duas temperaturas de queima, 1030 °C e 1070°C. Após a sinterização, obteve-se como resultado corpos

extremamente frágeis e com uma resistência mecânica aparentemente muito baixa, impossibilitando a continuação da análise cerâmica proposta. Em contrapartida, a coloração atingida aproximou-se daquela praticada na indústria cerâmica, nas amostras com temperatura de queima maior, sendo contabilizado como um ponto positivo da análise. Os corpos obtidos podem ser vistos na Figura 13.

Figura 13 - Corpos de prova sinterizados a 1030 °C e 1070 °C.



Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos, impossibilitaram outras análises devido ao elevado grau de fragmentação do material. Então, a caracterização da primeira etapa se finalizou, não fornecendo todas informações buscadas. Por este motivo, optou-se por uma nova etapa de compostagem.

6.2 Resultados da Segunda Etapa

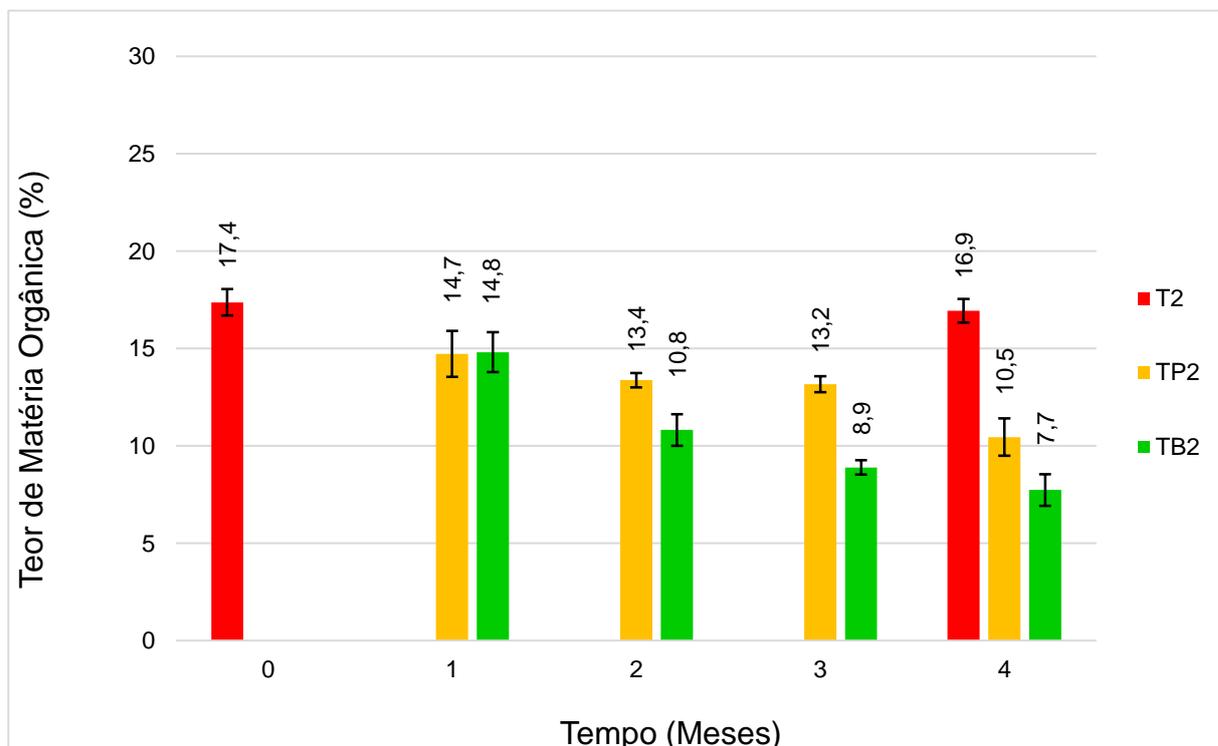
6.2.1 Resultados do Processo de Compostagem

A segunda etapa de compostagem se estendeu por quatro meses, sendo coletadas amostras a cada mês de processo, com apenas duas pilhas sendo tratadas

(argila turfosa pura e argila turfosa com adição de dejetos bovinos) e com a proposta de outras análises que pudessem fornecer mais informações e validar os resultados do processo. Obteve-se assim quatro grupos de resultados ao longo deste tempo e outros dois grupos de resultados para o material sem tratamento, sendo um no início do processo e outro no mês quatro. As amostras referentes a esta etapa estão descritas na Tabela 3.

Finalizando-se cada mês do processo, realizou-se novamente as análises de titulações através do método Walkley-Black modificado, coletando-se os dados necessários, para posteriormente efetuar-se os cálculos de carbono orgânico (CO), onde através do fator de Van Bemmelen (1,724), obteve-se então a variação dos valores de matéria orgânica. Calculou-se também as devidas incertezas analíticas e estatísticas envolvidas. Os resultados de variações de matéria orgânica ao longo de seis meses, são demonstrados no gráfico da Figura 14.

Figura 14 - Gráfico de barras indicando os teores de matéria orgânica da argila turfosa sem tratamento e das argilas tratadas para quatro meses de processo.



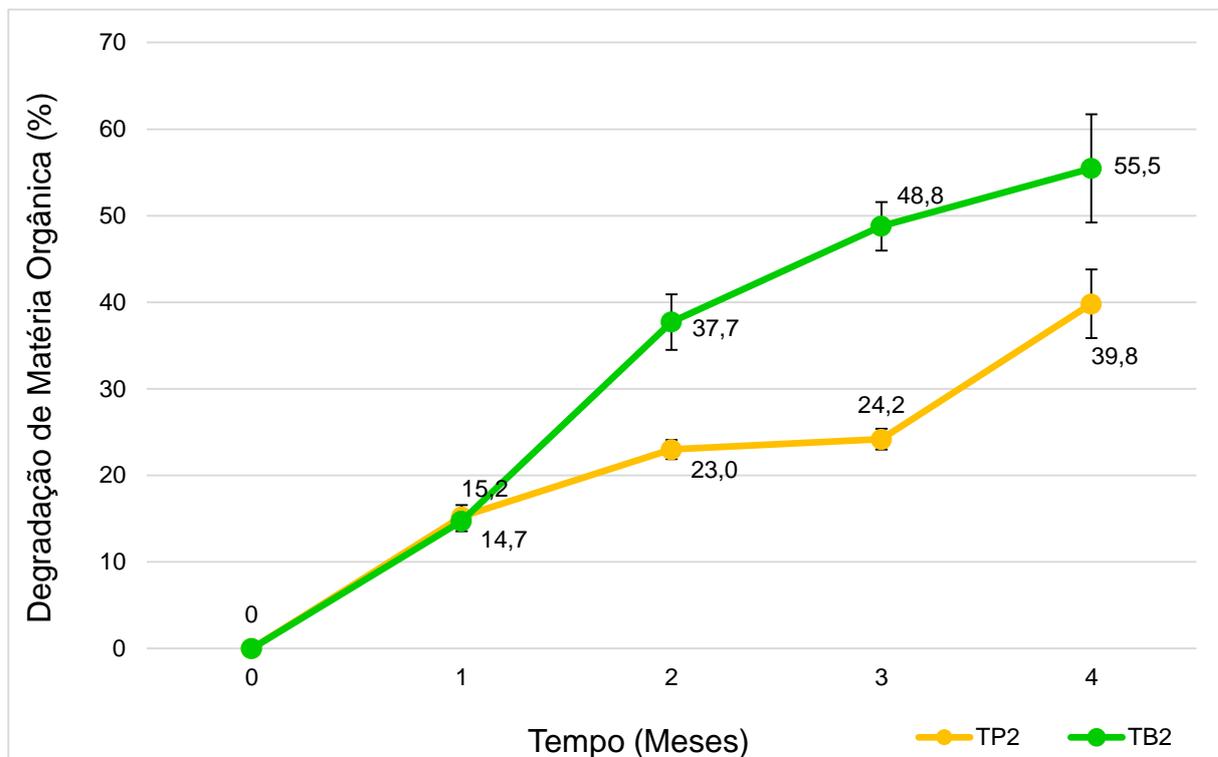
Fonte: Do autor.

Novamente, nota-se pelo gráfico da Figura 14, que os valores de matéria orgânica (MO) apresentaram diminuição de teores em todas as matérias-primas com

tratamento ao longo de quatro meses. A amostra padrão (T2) se mostrou com a média de $17,4 \pm 0,7$ % de MO no início do processo e média de $16,9 \pm 0,6$ % de MO no final do processo (final do quarto mês), comprovando que na matéria prima armazenada não ocorre decomposição ao longo do tempo de estudo, validando o fato de que essa amostragem pode servir como comparação para as amostras posteriormente tratadas. A amostra pura (TP2) atingiu com um mês a média de $14,7 \pm 1,2$ % de MO, com dois meses a média de $13,4 \pm 0,4$ % de MO, com três meses a média de $13,2 \pm 0,4$ % de MO e com quatro meses a média de $10,5 \pm 1,0$ % de MO. Por fim, a amostra com adição de dejetos bovinos (TB2) atingiu com um mês a média de $14,8 \pm 1,0$ % de MO, com dois meses a média de $10,8 \pm 0,8$ % de MO, com três meses a média de $8,9 \pm 0,4$ % de MO e com quatro meses a média de $7,7 \pm 0,8$ % de MO.

Com base nos resultados de MO ao longo do processo, pode-se melhor observar a ocorrência de degradação da matéria orgânica através do gráfico da Figura 15.

Figura 15 - Gráfico de linhas indicando a tendência de degradação média de matéria orgânica de cada amostra, em quatro meses.



Fonte: Do autor.

Para os cálculos do gráfico da Figura 15, estipulou-se que todas as amostras partiram do tempo zero com nenhuma ocorrência de degradação, ou seja, todas

matérias-primas possuíam o teor médio de MO do padrão sem tratamento (T2) de $17,2 \pm 0,6$ %. Analisando-se o gráfico de degradação, observa-se que a amostra pura (TP2) obteve uma degradação de $15,2 \pm 1,4$ % de MO com um mês de processo, $23,0 \pm 1,1$ % de MO com dois meses, $24,2 \pm 1,2$ % de MO com três meses e $39,8 \pm 4,0$ % de MO com quatro meses. Por fim, a amostra com adição de dejetos bovinos (TB2) obteve uma degradação de $14,7 \pm 1,2$ % de MO com um mês de processo, $37,7 \pm 3,2$ % de MO com dois meses, $48,8 \pm 2,8$ % de MO com três meses e $55,5 \pm 6,2$ % de MO com quatro meses.

Novamente, analisando-se os resultados pode-se notar que houve degradação de MO ao longo de todo o processo, nas duas amostras analisadas, comprovando o funcionamento da compostagem para degradação de matéria orgânica em matéria prima turfosa.

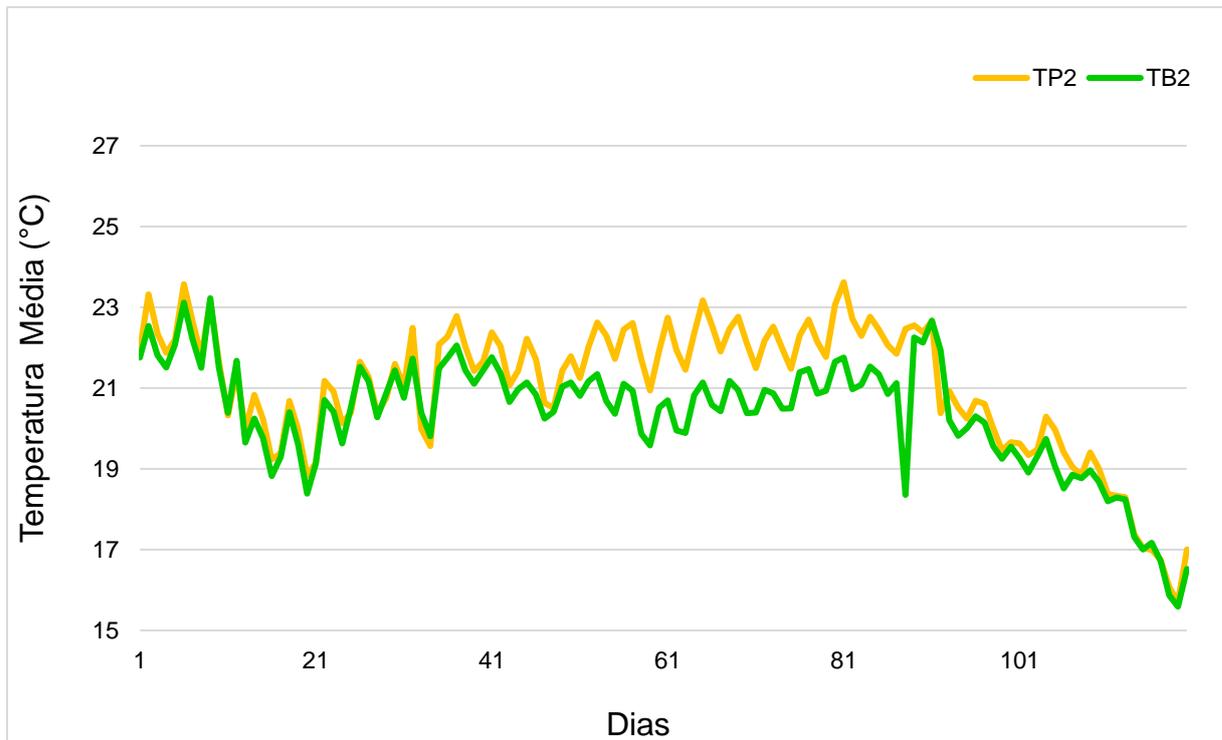
Na segunda etapa, em quatro meses as amostras com adição de dejetos bovinos atingiram maior decomposição que as outras amostras analisadas, comprovando o aumento da eficiência no processo quando ocorre tal adição. Porém, apesar de se saber que ocorre o aumento da eficiência, não se pode afirmar quão vantajoso é a utilização de tal metodologia quando se trata de custos envolvidos (importante fator observado na indústria), uma vez que o trabalho em questão, novamente se limitou ao processo e não a análise de custos.

6.2.2 Resultados do Controle de Temperatura

Durante os quatro meses referentes a segunda etapa, analisou-se a temperatura das pilhas, buscando-se informações se ocorreria alteração durante a decomposição de matéria orgânica, uma vez que se sabe que em processos de compostagem de dejetos bovinos, por exemplo, elevadas temperaturas são observadas.

Armazenou-se com os sensores instalados ao Arduino, dados de temperaturas em três pontos ao longo da pilha a cada hora por 24 horas, realizando-se a média simples destes valores, durante 120 dias do processo. Os resultados obtidos podem ser vistos no gráfico da Figura 16.

Figura 16 - Média da variação de temperatura durante 120 dias de processo.



Fonte: Do autor.

Analisando-se o gráfico, não se observa variações elevadas da temperatura, sendo observado apenas variações típicas da temperatura ambiente da região. O fato de não ocorrer variações de temperatura como observadas em outras compostagens pode ser supostamente explicado pelo tamanho reduzido das pilhas, onde a atividade dos microrganismos não é suficiente para causar alterações, ou ainda pelas características do material argiloso, que pode ter afetado esta variável.

6.2.3 Resultados da Fluorescência de Raios X

Para a realização da análise química por fluorescência de raios X, enviou-se aos laboratórios da Togni S/A, dez amostras do material sem tratamento, utilizados na segunda etapa, com objetivo de quali-quantificar os elementos químicos presentes. Os resultados estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise química da matéria-prima cerâmica turfosa (T2).

Amostras	PF	F ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
T2-1	44,30	4,27	20,36	1,16	0,02	0,51	0,07	0,74	0,02	0,12	28,46
T2-2	45,17	4,09	20,43	1,07	0,02	0,49	0,04	0,76	0,02	0,12	27,87
T2-3	43,62	3,60	21,08	1,09	0,02	0,58	0,16	0,71	0,02	0,12	29,17
T2-4	47,09	3,42	19,65	1,03	0,02	0,50	0,04	0,73	0,02	0,12	27,46
T2-5	47,69	3,57	19,64	1,00	0,02	0,54	0,02	0,72	0,02	0,12	26,74
T2-6	47,59	3,39	19,45	1,07	0,02	0,48	0,03	0,72	0,02	0,12	27,14
T2-7	46,07	4,72	19,53	1,18	0,02	0,47	0,05	0,74	0,02	0,12	27,11
T2-8	46,94	3,75	19,33	1,09	0,02	0,46	0,01	0,72	0,02	0,12	27,63
T2-9	45,28	4,23	19,84	1,20	0,02	0,50	0,05	0,70	0,02	0,12	28,10
T2-10	46,87	3,49	19,82	1,02	0,02	0,50	0,03	0,73	0,02	0,12	27,52

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos estão coerentes com aqueles encontrados por Maestrelli et al (2013), em amostras analisadas na mesma região, confirmando as características e composição semelhantes das argilas turfosas do Planalto. Encontra-se também, na Tabela 7, a análise química apresentada por Maestrelli et al (2013) da amostra argilosa padrão (S).

Tabela 7 - Análise química da amostra padrão (S).

Amostra	PF	F ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
S	26,56	1,41	14,80	5,10	0,06	NE	0,05	0,02	NE	0,12	51,78

Fonte: Adaptado de Maestrelli et al. (2013).

Dentre as informações obtidas, nos valores tabelados encontra-se a informação de Perda ao Fogo (PF), também realizado pelo laboratório, onde ocorre a calcinação do material em estudo, eliminando-se água, CO₂ e outros gases, que estão ligados a hidratos e carbonatos. Nos resultados, nota-se o valor elevado para perda ao fogo das amostras, o que este está diretamente relacionado a quantidade também elevada de matéria orgânica, uma vez que esta será consumida durante o processo. Contudo, este parâmetro não pode ser afirmado como apenas perda de matéria orgânica, uma

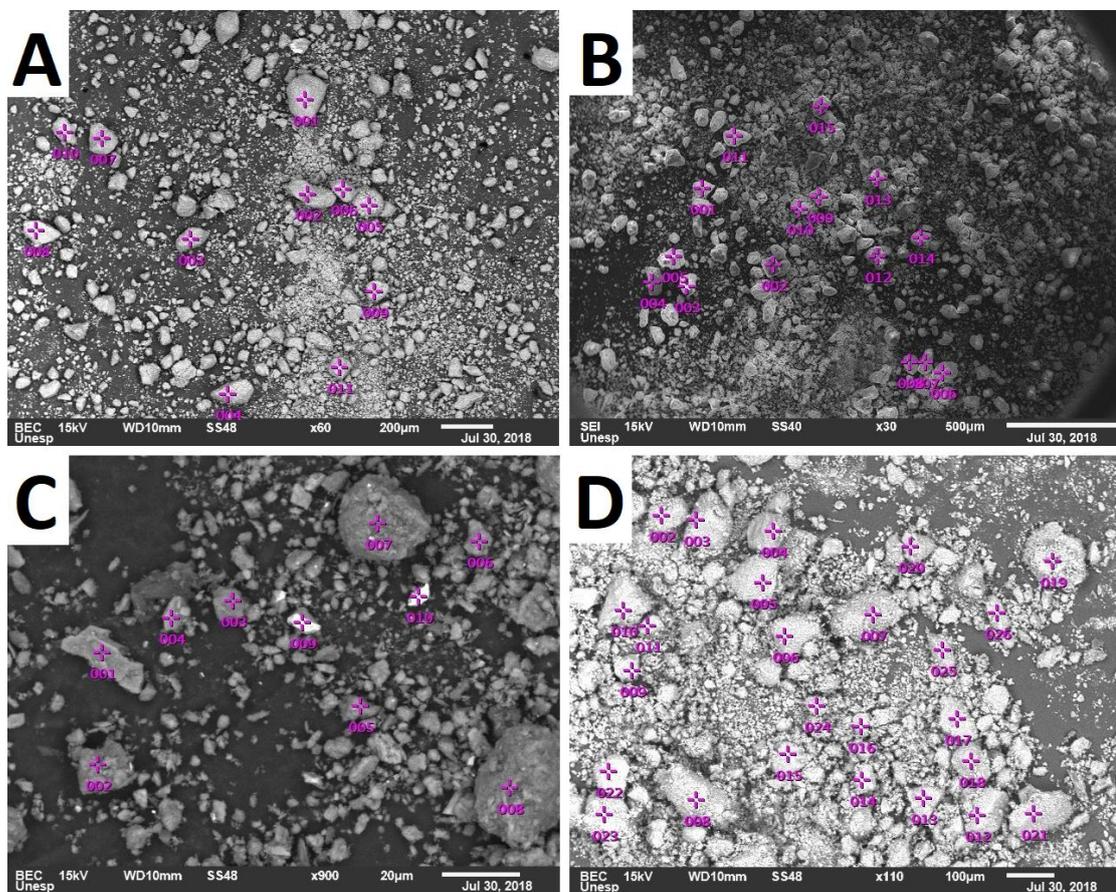
vez que outros elementos, como por exemplo a água, serão perdidos ao longo do processo e assim haverá alteração no valor obtido.

6.2.4 Resultados do MEV

Obteve-se a partir das amostras (T2, TP2, TB2 e S) submetidas a análise do MEV, resultados referentes a imagem superficial, gráficos de EDS e composição química média, encontrada através de 21 pontos analisados em cada amostra.

A Figura 17, mostra algumas imagens capturadas de cada amostra, com indicação de alguns pontos onde se executou a varredura EDS e se analisou a composição química pontual.

Figura 17 - Imagens capturadas pelo MEV das amostras, com pontos de indicação das regiões para análise de composição química. A) Amostra padrão (S); B) Amostra turfosa sem tratamento (T2); C) Amostra turfosa pura, com tratamento (TP2); D) Amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TB2).

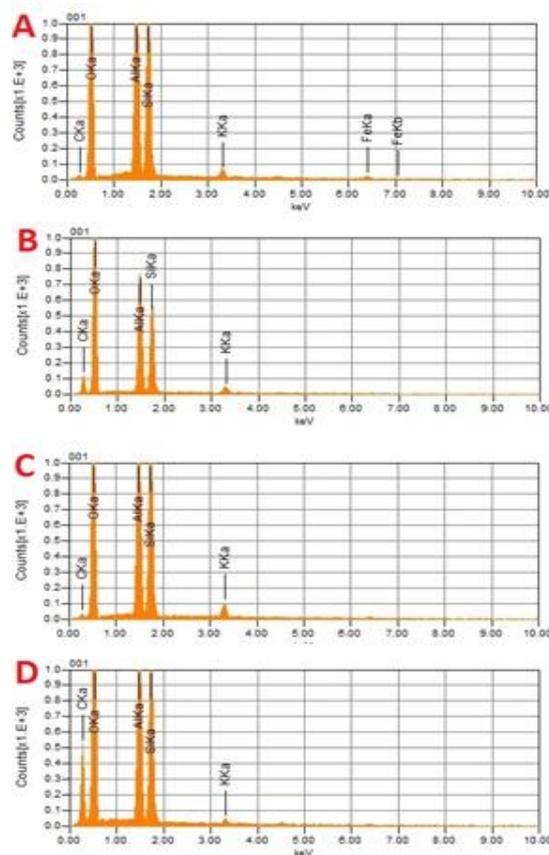


Fonte: Do autor.

Nota-se pelas imagens, certa semelhança visual e homogeneidade das amostras. Explica-se este fato, pelo motivo das amostras, que naturalmente tratavam-se de sedimentos, terem sido cominuídas, o que ocasionou a impossibilidade de se capturar imagens da microestrutura, mostrando apenas aglomerados de granulometria aproximada. Ressalta-se, porém, que as semelhanças ocorrem apenas visualmente, pois as amostras possuem variações significativas de quantidade de elementos nelas presentes, principalmente do elemento carbono. Por este motivo, optou-se por realizar a análise através da técnica de elétrons retroespalhados com EDS, pois assim possibilitou-se a obtenção de imagens e informações químicas, sendo dados mais relevantes para a análise, do que apenas imagens de alta resolução das amostras em questão.

A Figura 18, mostra exemplos de gráficos de EDS gerados em pontos das amostras. Todos os EDS coletados encontram-se no Apêndice C.

Figura 18 - Gráficos de EDS referentes a um ponto em cada amostra. A) EDS da amostra padrão (S); B) EDS da amostra turfosa sem tratamento (T2); C) EDS da amostra turfosa pura, com tratamento (TA); D) EDS da amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TAB).



Fonte: Do autor.

É possível observar pelos EDS, os picos característicos dos diferentes elementos encontrados em cada ponto definido da amostra. A variedade de elementos por ponto indica que o material é basicamente formado por aglomerados de minerais e as diferentes intensidades dos picos, indicam as diferentes concentrações dessas fases. As variações de concentração médias das amostras, estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Elementos e suas concentrações médias (%) analisados por EDS.

Amostra	Fe	K	O	C	Al	Si	Ti	Mg	P	Zr
S	3,05	2,35	49,10	4,77	22,18	18,61	3,00	0,19	0,30	-
T2	1,95	1,42	51,05	15,28	14,70	12,78	29,73	-	-	3,44
TP2	1,48	1,82	49,28	13,80	17,27	14,68	1,91	-	0,16	2,55
TB2	1,60	1,95	48,82	12,81	18,85	16,74	1,19	-	7,83	-

Fonte: Do autor.

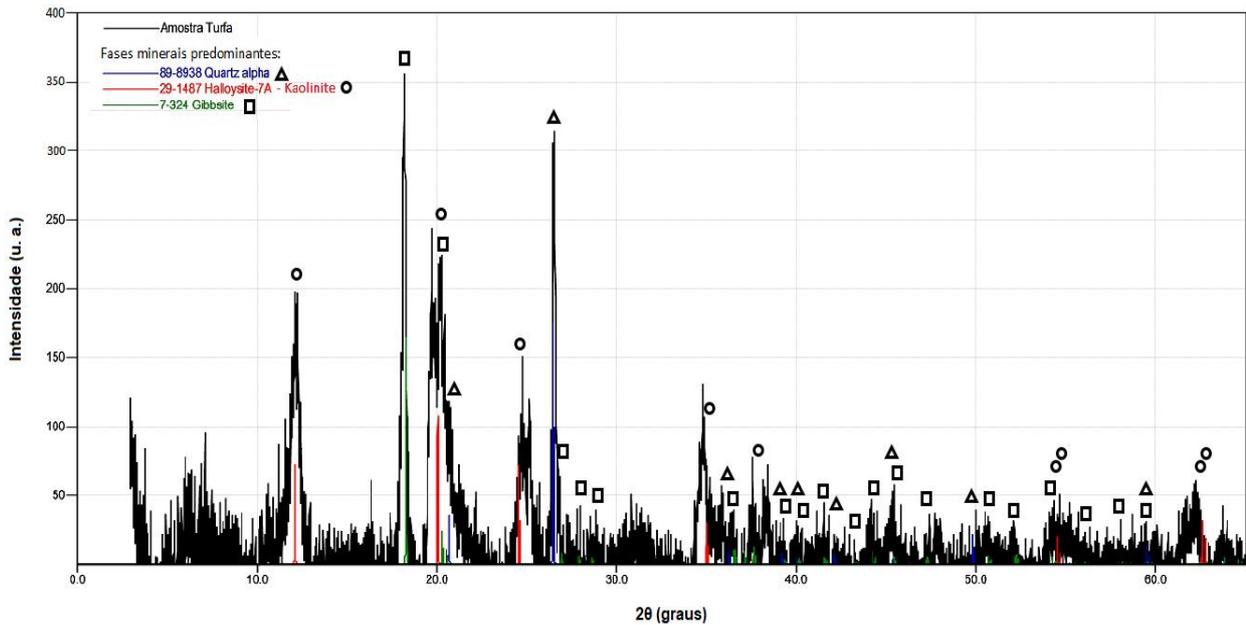
Analisando-se as concentrações de carbono (elemento de maior interesse nas análises por ser diretamente vinculado a concentração de matéria orgânica) em cada ponto, observa-se a menor concentração na amostra padrão (S) (4,77%), seguido da maior concentração de carbono da amostra turfosa pura sem tratamento (T2) (15,28%). As amostras tratadas, pura (TP2) (13,80%) e com adição de dejetos bovinos (TB2) (12,81%), seguem o padrão de possuírem menores concentrações respectivamente em relação ao material sem tratamento, sendo coerentes com os resultados apresentados até o momento em relação a decomposição de matéria orgânica após compostagem. Destaca-se a maior variação em alguns pontos analisados, causada pelo fato de que como mencionado anteriormente, as amostras não possuem homogeneidade do ponto de vista químico. Porém, a análises são satisfatórias por estarem coerentes com o esperado em relação a concentração de carbono nas amostras.

6.2.5 Resultados do DRX

O resultado do difratograma de raios X obtido da amostra turfosa sem tratamento (T2), está disposto na Figura 19. A amostra turfosa em geral é composta por fases minerais refratárias como a caulinita/halloysita e gibbsita, e por outras fases

com teores menos significativos como o quartzo. Os resultados obtidos estão coerentes com aqueles encontrados por Maestrelli et al (2013), em diversas amostras analisadas na mesma região, novamente, confirmando as semelhanças das argilas turfosas da região.

Figura 19 - DRX das fases minerais predominantes da amostra de argila turfosa (T2).

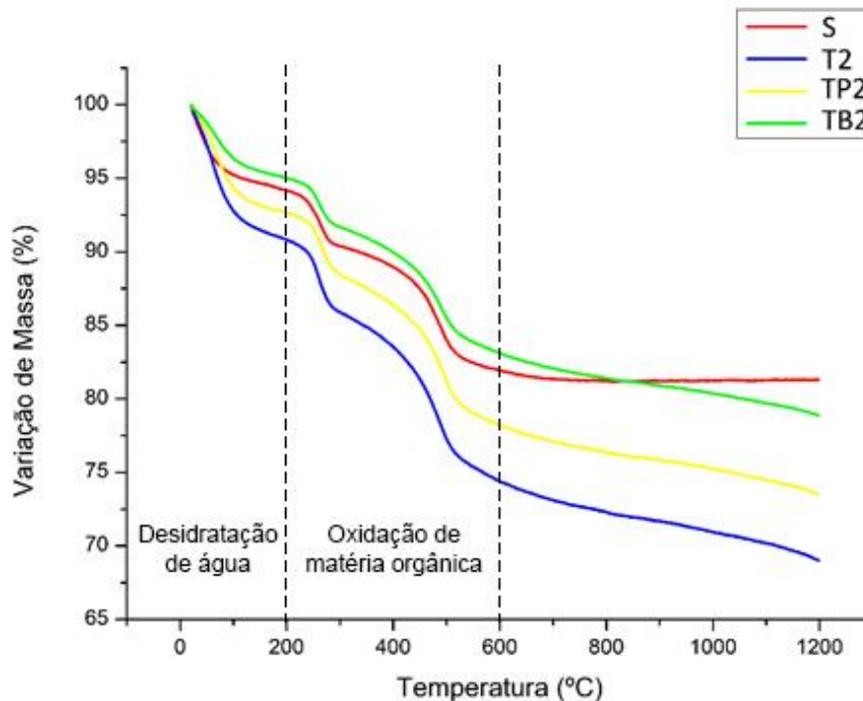


Fonte: Do autor.

6.2.6 Resultados da Análise Térmica TG

As curvas resultantes da análise térmica TG estão dispostas na Figura 20.

Figura 20 - Curvas da análise térmica por Termogravimetria das amostras (S), (T2), (TP2) e (TB2).



Fonte: Do autor.

Baseado na literatura, Romão et al (2003) e Messias (2004), os resultados obtidos nas análises térmicas mostraram que as amostras se comportaram como o esperado, onde na primeira perda de massa, tem-se a desidratação da água presente nas amostras, até cerca de 200 °C, e as demais perdas de massa observadas (entre 200 e 600 °C) estão relacionadas com a oxidação de matéria orgânica.

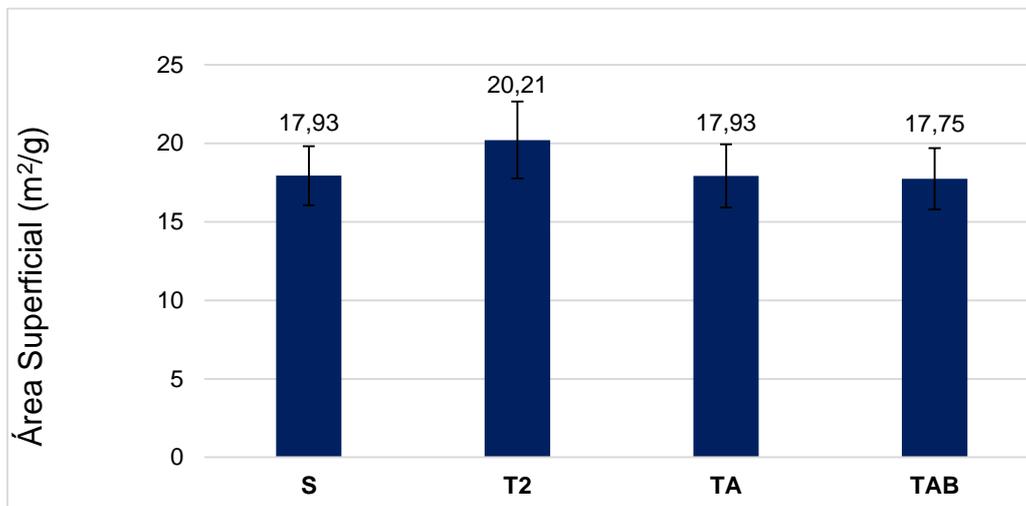
A amostra padrão (S), que possui menores quantidades de matéria orgânica em sua composição, também apresentou a curva com menores perdas de massa. Em contrapartida, a amostra turfosa sem tratamento (T2), apresentou a curva com as maiores perdas de massa, uma vez que possui elevada quantidade de matéria orgânica em sua composição. A amostra turfosa pura tratada (TA), apresentou resultados com perda de massa menor que a amostra sem tratamento, sendo coerente com o fato de ter apresentado decomposição de matéria orgânica ao longo da compostagem. Por fim, a amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, tratada, apresentou resultados de perda de massa próximos a amostra padrão, novamente sendo coerente com o fato de ter apresentado os maiores índices de decomposição

de matéria orgânica ao longo da compostagem. Vale salientar, que se buscava com os resultados da análise térmica, apenas observar a possível redução de matéria orgânica, e não a quantificação desta.

6.2.7 Resultados da Análise da Área de Superfície Específica

O gráfico da Figura 21 representa os resultados referentes a área de superfície específica, obtidos pelo método BET.

Figura 21 - Área superficial específica das amostras.



Fonte: Do autor.

Os valores encontrados para área superficial foram menores que aqueles encontrados por Maestrelli et al (2013), no estudo em questão a menor área foi justamente da argila turfosa com 28,7 m²/g, enquanto a argila turfosa T2 apresentou a maior área com 20,21 m²/g. Este fato indica que as amostras aqui estudadas se encontram em forma de um particulado mais grosso, diminuindo a área superficial das amostras. A análise foi diretamente influenciada pela cominuição das amostras.

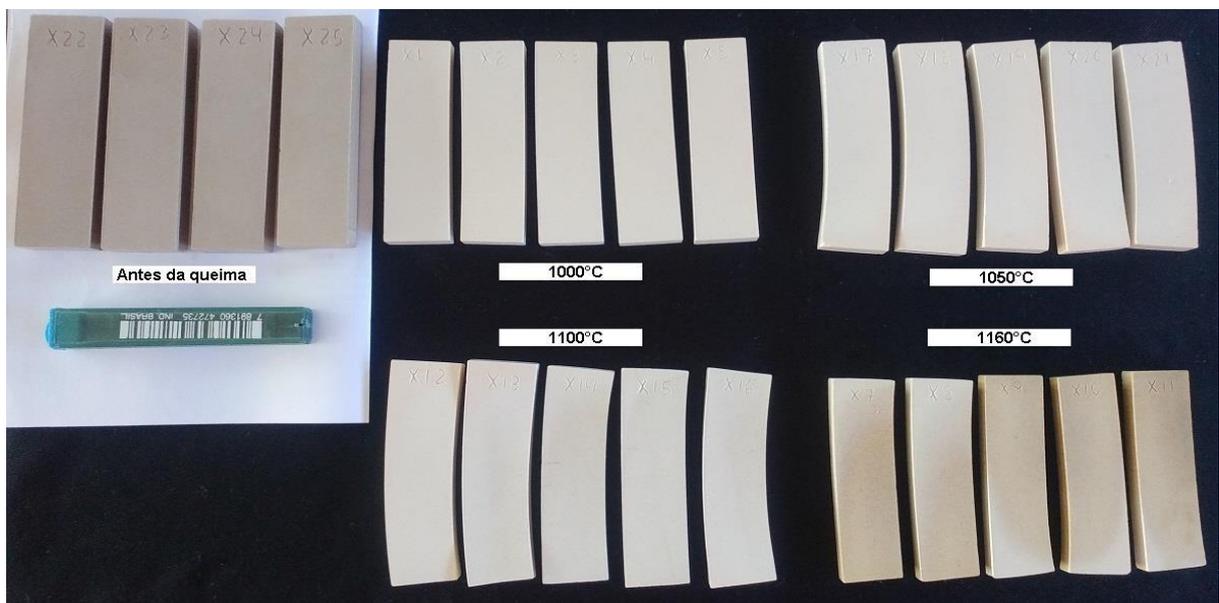
6.2.8 Resultados da Análise Cerâmica

Ao término da segunda etapa de compostagem e todas análises anteriores, realizou-se então a preparação dos corpos de provas cerâmicos (como explicado na metodologia) com as matérias-primas baseadas nas formulações F-S, F-T2, F-TA, F-TAB, F-T2-S, F-TP2-S e F-TB2-S, descritas na Tabela 5. Os corpos de prova

formulados a partir de 100% de matéria prima turfosa (F-T2, F-TP2 e F-TB2) mantiveram-se com uma coloração característica do material turfoso, já os corpos de prova formulados a partir da mistura de 50% de matéria prima turfosa (F-T2, F-TP2 e F-TB2) com 50% de argila padrão (F-S) (F-T2-S, F-TP2-S e F-TB2-S) mantiveram-se com uma coloração mais clara do que observado anteriormente, e por fim os corpos de prova formulados a partir de 100% de argila padrão (F-S) mantiveram-se com uma coloração clara, característica de refratários.

Na Figura 22, estão dispostos os resultados da sinterização da formulação F-S, composta 100% pela argila padrão (S). Pode-se observar que os corpos mantiveram uma coloração clara, porém com um certo escurecimento de acordo com o aumento de temperatura. Não apresentaram trincas significativas em suas superfícies. Vale ressaltar, que esta argila é considerável com as mínimas condições aceitáveis para uso na industrial local.

Figura 22 - Resultados da sinterização da formulação F-S.

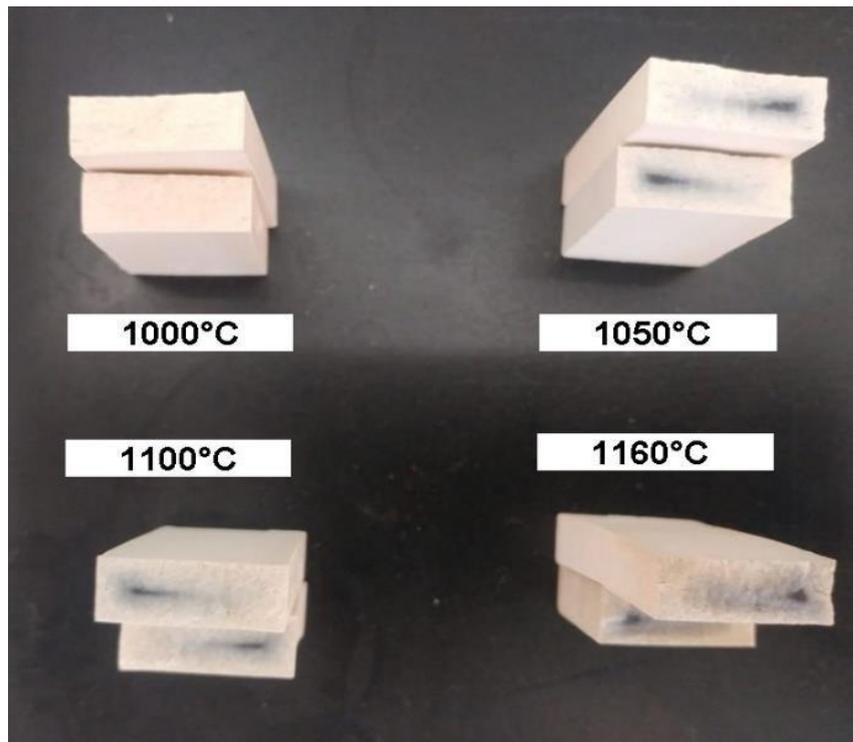


Fonte: Do autor.

Como houve diferença no gradiente de queima, pode-se observar ainda, que o maior gradiente de temperatura utilizado nas queimas de 1050, 1000 e 1160 °C, causou certa envergadura nos corpos e uma maior retração linear. Outro fator importante observado por Guarda (2018) foi que o aumento do gradiente de temperatura, fez com que houvesse o surgimento do coração negro (região escura

que se estende paralelamente a face e próximo à meia altura de espessura, ao longo da peça, e que desaparece nas proximidades das bordas) nas peças, como mostrado na Figura 23. Este fato está relacionado com a menor permanência dos corpos a temperatura de 200 e 500°C, que é a temperatura onde ocorre a oxidação da matéria orgânica durante a sinterização.

Figura 23 - Interior das peças pós sinterização, com formação de coração negro.



Fonte: Do autor.

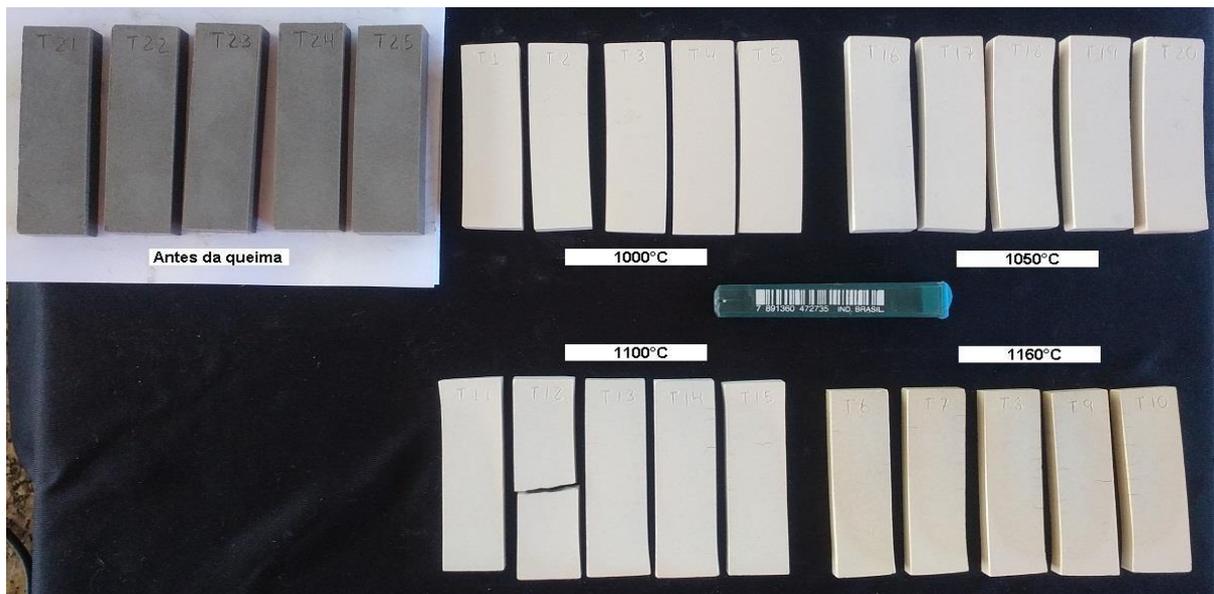
Nas Figuras 24 e 25, estão dispostos os resultados da sinterização das formulações F-T2 e F-T2-S, compostas respectivamente por 100% da argila turfosa sem tratamento (T2) e 50/50 da argila turfosa sem tratamento (T2) com a argila padrão (S). Pode-se observar que os corpos apresentaram uma coloração após a queima parecida com a padrão, porém com uma maior deformação e aumento de quantidade de trincas, de acordo com o aumento da temperatura.

Figura 24 - Resultados da sinterização da formulação F-T2.



Fonte: Do autor.

Figura 25 - Resultados da sinterização da formulação F-T2-S.

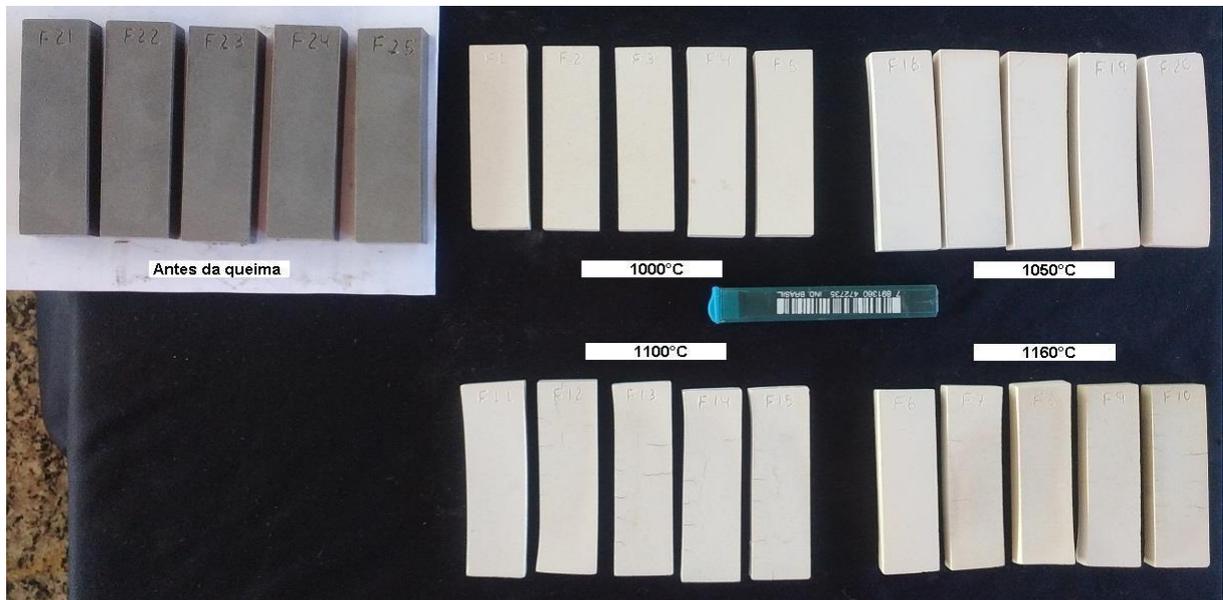


Fonte: Do autor.

Nas Figuras 26 e 27, estão dispostos os resultados da sinterização das formulações F-TP2 e F-TP2-S, compostas respectivamente por 100% da argila turfosa pura com tratamento (TP2) e 50/50 da argila turfosa pura com tratamento (TP2) com a argila padrão (S). Pode-se observar novamente que os corpos apresentaram uma coloração após a queima parecida com a padrão, porém com uma maior deformação

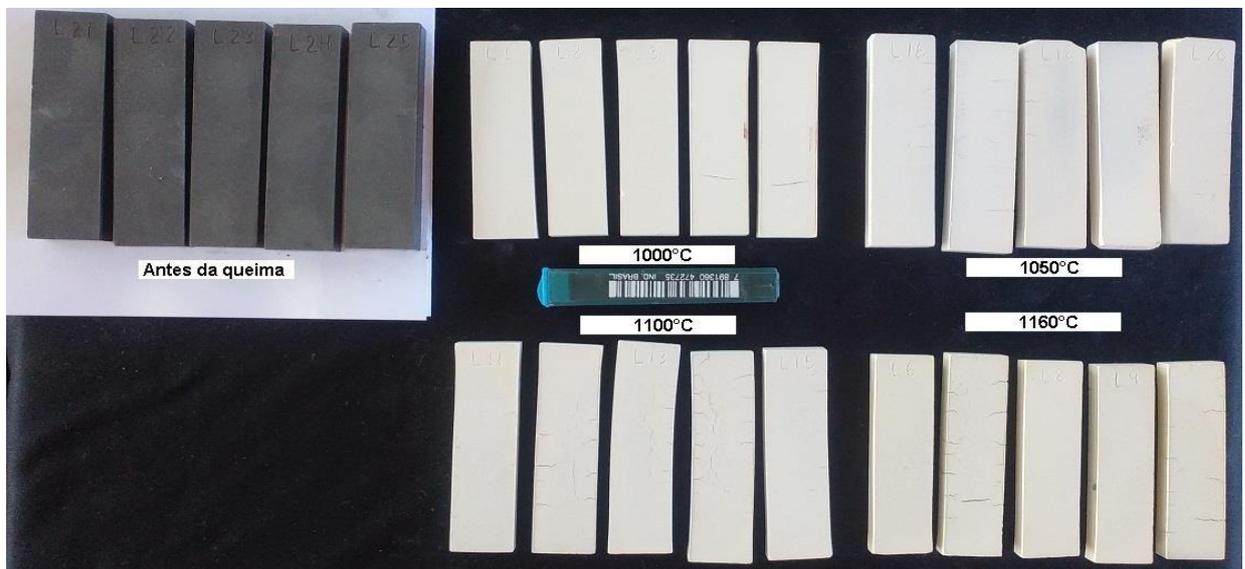
e quantidade de trincas, de acordo com o aumento da temperatura. A formulação F-TP2-S apresentou menos trincas que a formulação F-TP2.

Figura 26 - Resultados da sinterização da formulação F-TP2.



Fonte: Do autor.

Figura 27 - Resultados da sinterização da formulação F-TP2-S.

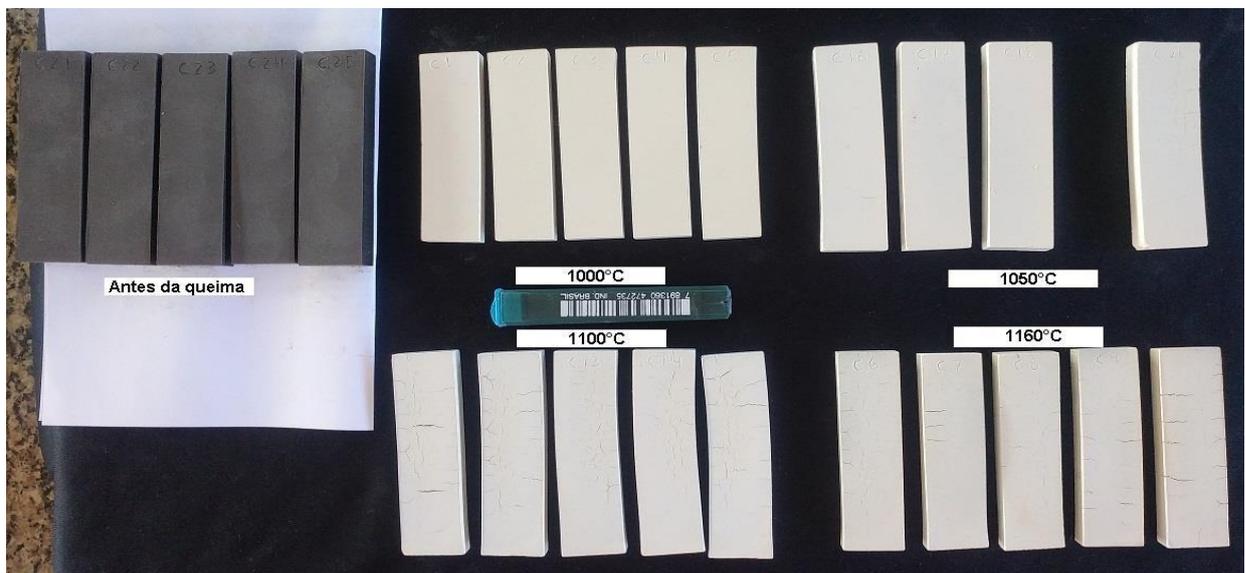


Fonte: Do autor.

Nas Figuras 28 e 29, estão dispostos os resultados da sinterização das formulações F-TB2 e F-TB2-S, compostas respectivamente por 100% da argila turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TB2) e 50/50 da argila turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TB2) com a argila padrão (S). Pode-se

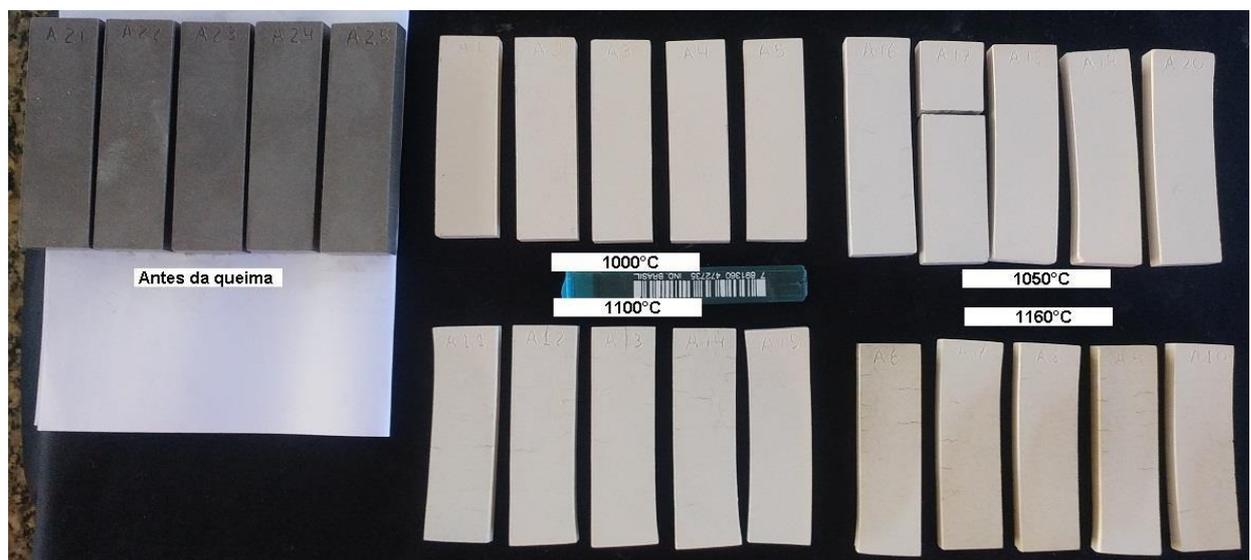
observar novamente que os corpos apresentaram uma coloração após a queima parecida com a padrão, inclusive observando-se também a mudança de coloração (escurecimento) ocorrido anteriormente na formulação F-S (padrão) em 1060 °C. Estas formulações também apresentaram uma maior deformação e quantidade de trincas, de acordo com o aumento da temperatura. Porém, ao contrário do ocorrido anteriormente, a formulação F-T2B apresentou menos trincas que a amostra F-TB2-S.

Figura 28 - Resultados da sinterização da formulação F-TB2.



Fonte: Do autor.

Figura 29 - Resultados da sinterização da formulação F-TB2-S.



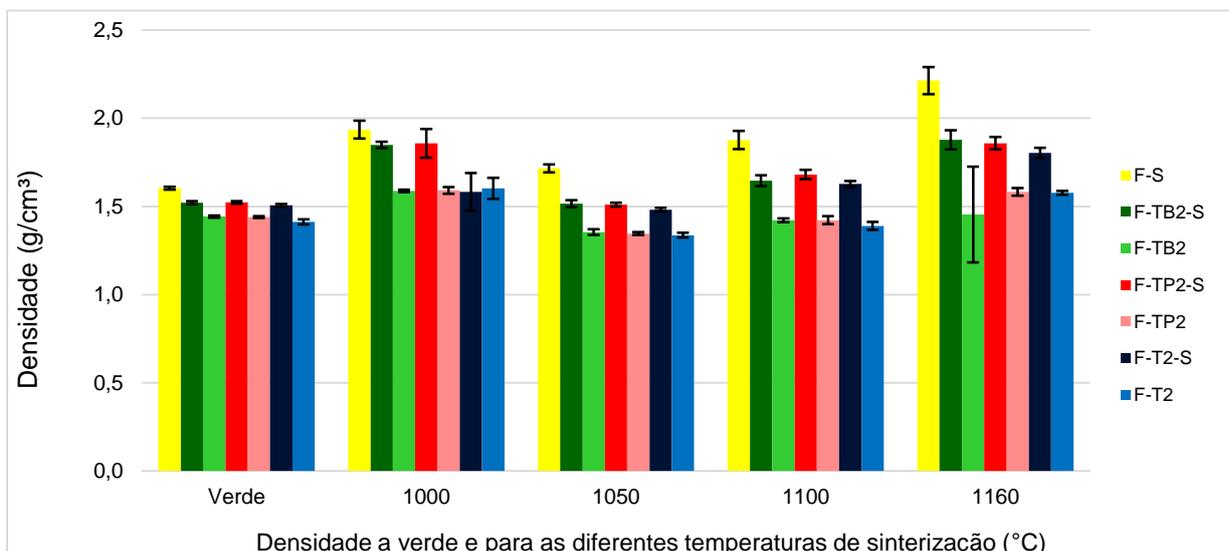
Fonte: Do autor.

Além das análises visuais das amostras, mediu-se também as propriedades de Densidade Aparente (DA), Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA) e Retração Linear de Queima (RLQ) de acordo com a norma NBR 13818, a fim de se obter conclusões mais sólidas sobre os resultados.

Os resultados de Densidade Aparente estão dispostos na Figura 30. Quando se analisa a densidade a verde das amostras nota-se que a argila padrão (S) apresenta a maior densidade, em torno de $1,6 \text{ g/cm}^3$, enquanto as amostras turfosas apresentam as menores densidades, em torno de $1,4 \text{ g/cm}^3$. Quando ocorre a mistura entre a argila padrão e as argilas turfosas, a densidade se torna maior para as amostras turfosas, em torno de $1,5 \text{ g/cm}^3$. Todas amostras apresentaram densidade a verde $\leq 1,6 \text{ g/cm}^3$, o que indica baixa plasticidade.

Quando se observa a primeira queima a 1000°C , todas as densidades das peças aumentam, e as formulações com mistura apresentam uma diferença significativa se comparadas com as amostras puras. Na demais queima, devido as mudanças do forno (alteração no gradiente de queima), nota-se que todas formulações 100% material turfoso, diminuíram em relação a primeira queima (1000°C). Este fato pode ter ocorrido, devido a maior variação de temperatura e por consequência, a alteração da matéria orgânica ali presente. Para as amostras 50/50, nas demais queimas, com o aumento da temperatura, as densidades também vão apresentando valores maiores, sempre mantendo o padrão onde a formulação padrão (S) apresentava maior densidade, e as misturas uma densidade média se comparado com os dois extremos.

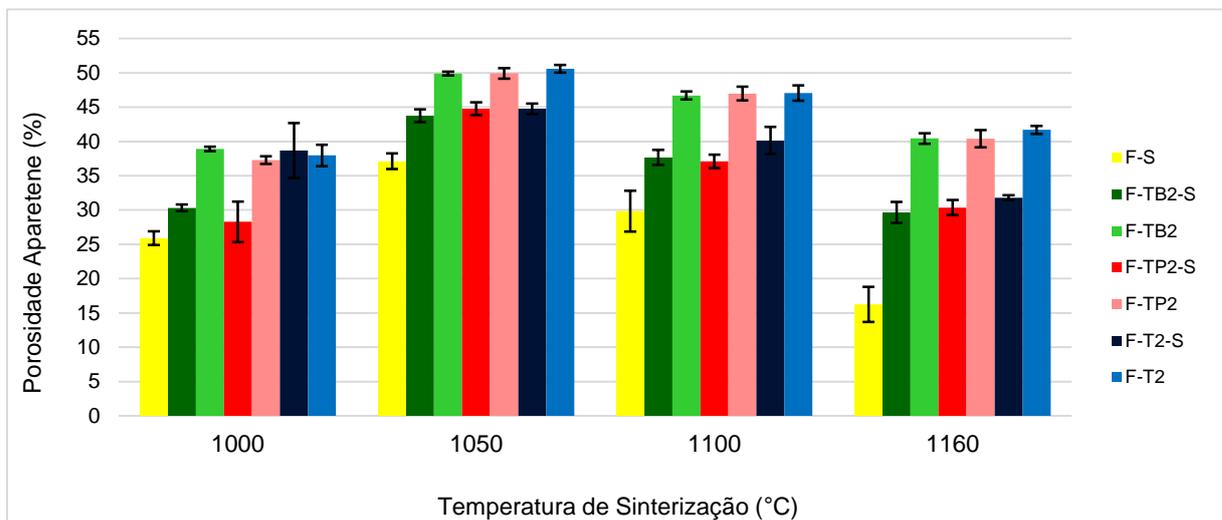
Figura 30 - Gráfico das densidades a verde e após sinterização.



Fonte: Do autor.

Os resultados de Porosidade Aparente estão dispostos na Figura 31. As temperaturas que apresentaram a menor porosidade foram a 1000 e 1160°C em todas as amostras. Porém, nota-se que a formulação padrão (F-S) possui a menor porosidade aparente, enquanto as formulações 100% turfosas apresentam os maiores valores. Este fato se justifica pela influência da matéria orgânica em aumentar a porosidade das matérias primas cerâmicas. Como observado, as misturas 50/50, apresentam uma diminuição na porosidade em relação aquelas formulações 100% turfosas.

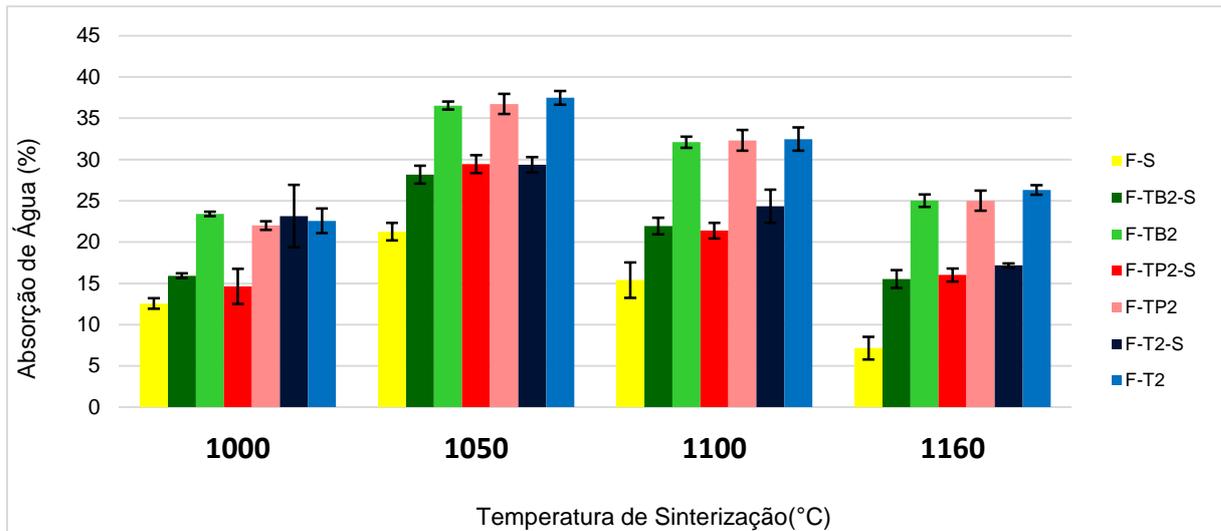
Figura 31 - Gráfico de porosidade aparente das amostras sinterizadas.



Fonte: Do autor.

Os resultados de Absorção de Água estão dispostos na Figura 32. Como a absorção de água é influenciada pela porosidade e trincas nas amostras, espera-se que esta apresente os mesmos padrões da análise de porosidade. Então, novamente as temperaturas que apresentaram a menor absorção de água foram a 1000 e 1160°C em todas as amostras. Seguindo o raciocínio anterior, a formulação padrão (F-S) possui a menor absorção de água, por possuir menor porosidade e trincas, enquanto as formulações 100% turfosas apresentam os maiores valores, por possuir maiores porosidades e trincas. As misturas 50/50, apresentam uma melhora na diminuição na porosidade e trinca em relação aquelas formulações 100% turfosas, portanto, possuem menores valores para absorção de água.

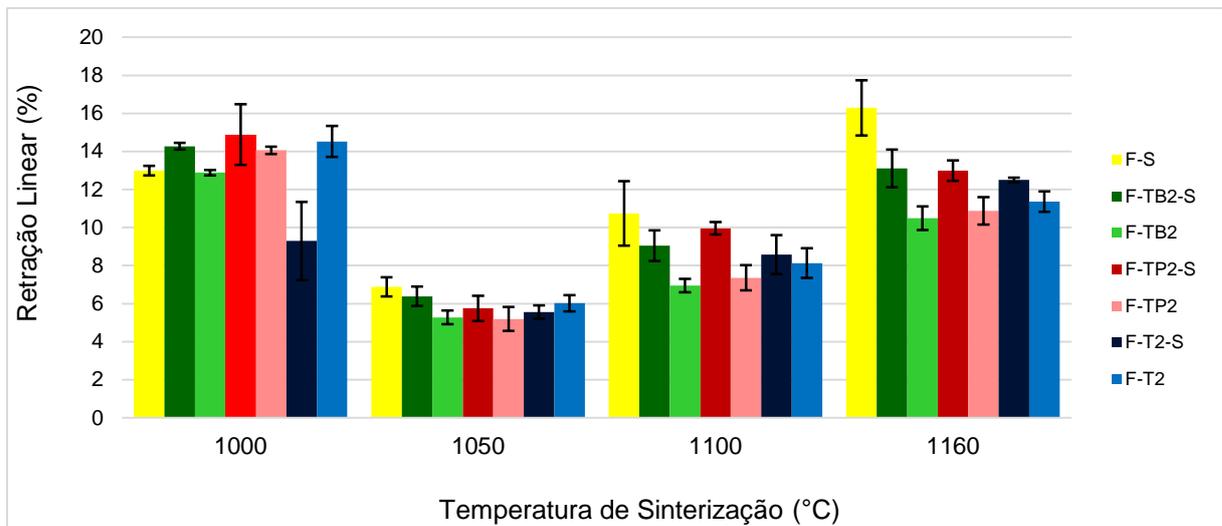
Figura 32 - Gráfico de absorção de água das amostras sinterizadas.



Fonte: Do autor.

Os resultados de Retração Linear estão dispostos na Figura 33. Observa-se que na queima a 1000°C, as formulações 50/50 chegaram a valores maiores que a formulação padrão (F-S), com exceção da F-T2-S que apresentou o menor valor entre todos, inclusive da sua amostra com 100% de material turfoso. Isto pode ter ocorrido devido as peças terem se deformado, o que também seria o motivo para o desvio padrão da amostra estar maior que os encontrados nas demais. Nas outras queimas têm-se uma tendência de aumento da retração de acordo com a temperatura de sinterização. A formulação padrão (F-S) possui a maior retração linear, enquanto as formulações 100% turfosas apresentam os menores valores. As misturas 50/50, apresentam um aumento em relação aquelas formulações 100% turfosas, aproximando dos valores encontrados para amostra padrão.

Figura 33 - Gráfico de Retração Linear das amostras sinterizadas.



Fonte: Do autor.

Com base em todos resultados, pode-se afirmar que as amostras turfosas que passaram pelo tratamento de compostagem, apresentaram, para as propriedades analisadas, valores próximos daquelas amostras turfosas sem tratamento. Porém, com as misturas com a argila padrão, observa-se uma variação significativa nos resultados, aproximando-os dos valores encontrados para formulação padrão.

A mudança de forno, e conseqüentemente a mudança no gradiente de queima, comprovou-se alterar também os resultados. Para as queimas acima de 1000 °C, todas as amostras apresentaram uma maior ocorrência de trincas, chegando até a quebrar alguns corpos de prova. Este fato pode ter ocorrido por conta do aquecimento mais rápido e patamar menor. Neste contexto, o aparecimento de trincas prejudicou a quantificação das propriedades e impossibilitou a medida de resistência mecânica a flexão das peças.

7 CONCLUSÃO

O método de biomineração por compostagem se mostrou eficiente na diminuição de matéria orgânica nas amostras analisadas. Ao longo das duas etapas de compostagem, foi possível provar que a metodologia proposta é funcional na diminuição de matéria orgânica em matéria prima cerâmica. Pode-se afirmar ainda, que análises pelo método Walkley Black, MEV e Termogravimetria são importantes evidências para a conclusão de que houve degradação de matéria orgânica. Por este fato, a metodologia em questão é o início para uma nova rota de beneficiamento, até então, nunca estudada.

Durante o primeiro período estipulado de seis meses obteve-se a degradação máxima de cerca de $55,5 \pm 6,1$ % de MO na pilha com dejetos bovinos (TB), $50,8 \pm 3,8$ % de MO na pilha com adição de sulfato de amônio (TN) e $47,4 \pm 4,6$ % de MO na pilha apenas pura (TP). Durante o segundo período estipulado de quatro meses obteve-se a degradação máxima de cerca de $55,5 \pm 6,2$ % de MO na pilha com dejetos bovinos (TAB) e $39,8 \pm 4,0$ % de MO na pilha apenas pura (TA). É possível observar durante o processo, uma diferença cinética na decomposição de matéria orgânica de uma pilha para outra. Conforme o tempo de processo avança, essa diferença se torna reduzida, levando a resultados a se aproximarem. Tal fato pode ser explicado com a suposição de que em cada amostra possui espécies e concentrações diferentes de organismos, que agiriam com cinéticas diferentes, porém atingindo os mesmos resultados ao longo de tempos diferentes. Para confirmar este fato, necessitar-se-ia de novos estudos que estimulasse variações de matérias primas tratadas, com diferentes substratos, em tempos de tratamento diferenciados. Contudo, com o estudo realizado, pode-se afirmar que a adição de dejetos bovinos no processo de compostagem de argilas turfosa, acelera a degradação de matéria orgânica, em relação a mesma compostagem, sem o substrato, aumentando, portanto, sua eficiência.

Durante a segunda etapa, adicionou-se diversas análises no processo, com a finalidade de uma caracterização mais completa das amostras estudadas, podendo assim compreender melhor suas estruturas físico-químicas, e por consequência, os comportamentos delas. Tais caracterizações podem, no entanto, contribuir para futuros trabalhos, facilitando o controle das diversas variáveis envolvidas no procedimento.

Em relação a análise cerâmica, é possível concluir que mesmo as amostras turfosas que apresentaram degradação de matéria orgânica, não possuem características que as permitam serem utilizadas de forma isolada. O surgimento de trincas e a fragilidade deste material se constitui em uma barreira para aplicações cerâmicas. Porém, os resultados indicam que a formulação contendo este tipo de material e um segundo, com características aceitáveis, melhoram as suas condições iniciais, possibilitando assim aplicações.

Considerando-se os resultados das queimas, conclui-se que os materiais cerâmicos produzidos com este tipo de matéria-prima, devem ser submetidos a aquecimento lento para que os gases liberados pela matéria orgânica restante do processo de compostagem, possam ser liberados evitando o “coração negro” e melhorando as características do mesmo, já que as queimas realizadas nestas condições, na temperatura de 1000°C atingiu resultados satisfatórios, em relação as temperaturas maiores, com aquecimento mais acelerado. Nota-se que o gradiente de temperatura interfere também no surgimento de trincas. Com uma rampa de 30°C/min, na segunda condição de aquecimento, aumentaram o aparecimento de trincas, enquanto com o aquecimento de 7°C/min, não é possível observar trincas na maioria das peças.

Por fim, novos cenários relacionados as formulações cerâmicas, condições de sinterização, entre outras variáveis, devem ser estudados para se obter melhores resultados, e assim criar condições para que este material possa se encaixar nas condições aceitáveis de uso de alguma das centenas de aplicações cerâmicas existentes.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para continuidade do trabalho:

- a) Realizar o processo de compostagem com matérias primas turfosas de outras regiões com características físico-químicas diferentes;
- b) Variar o tempo de processo de compostagem nas diferentes pilhas, buscando comprovar quão próximos os resultados se tornam a longo prazo;
- c) Utilizar outros substratos além dos dejetos bovinos e comparar a possível influência deles no processo. Inclusive, trabalhar com a possibilidade de cultivar colônias de microrganismos em laboratório para posteriormente aplicar nas pilhas;
- d) Quantificar e qualificar os microrganismos existentes nos ambientes estudados, proporcionando assim condições ideais para suas atividades;
- e) Desenvolver novas formulações cerâmicas, com diferentes proporções e analisar a influência nos resultados.
- f) Desenvolver formulações cerâmicas entre as matérias primas tratadas e matérias primas consideradas de qualidade mediana e de ótima qualidade pela indústria cerâmica.
- g) Modificar as variáveis de sinterização das amostras (temperatura, rampa, patamar, etc.) buscando encontrar a condição ótima de trabalho com o material tratado.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ABC. **Cerâmica no Brasil: Considerações Gerais**. 2015. Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=2>>. Acesso em: 01 maio 2016.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- ARDUINO. **About Us**. 2018. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/en/Main/AboutUs>> Acesso em: 08 jul. 2018.
- BELTRAME, K. K. **Avaliação dos métodos Walkley & Black e CHN como métodos de referência para calibração multivariada na determinação de carbono orgânico em solos brasileiros**. 2015. 48f. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução a difração de raios-X em cristais**. 2000. 20f. Apostila – Laboratório de Raio X – LRX, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Brasília, 1985. v. 1.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Brasília, 1997. v. 4.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília, 2010. v. 35.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramics Materials: Science and Engineering**. New York: Springer, 2007.
- COSTA, R. B. **Estudos de beneficiamento de turfa por compostagem e extração alcalina visando aplicações cerâmicas**. 2016. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.
- COSTA, R. B. **Biominação: estudos de diminuição de matéria orgânica em matéria-prima cerâmica**. 2016. 15f. Iniciação Científica (Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.
- COSTENARO, R. et al. Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos. In: CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 18, 2010, Campinas. **Anais...** Campinas: Pibic, 2010, p. 1 – 1.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DE VOS, B. et al. Walkley-Black analysis of forest soil organic carbon: recovery, limitations and uncertainty. **Soil Use and Management**, London, v. 23, n. 3, p. 221-229, 2007.

FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. 1999. 32f. Apostila - Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília, v. 3, 2017.

FRANCHI, J. G. **Aplicação de turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia**. 2000. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FRANCHI, J. G.; SÍGOLO, J. B.; LIMA, J. R. B. Turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas: Metodologia para avaliação laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 255-262, 2003.

GELMAN, F.; BINSTOCK, R.; HALICZ, L. Application of the Walkley-Black titration for the organic carbon quantification in organic rich sedimentary rocks. **Fuel**, Jerusalem, v. 96, n. 1, p. 608-610, 2012.

GOUVEA, A. D. V.; NAVARRO, F. C.; ROVERI, C. D. Terras raras: Considerações sobre o planalto de Poços de Caldas, MG no novo cenário mundial. **Holos**, Natal, v. 4, n. 1, p. 101-109, 2014.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: Mcgraw-hill Book Company, Inc, 1953.

GUARDA, A. L. **Caracterização cerâmica de argila proveniente de biomineração**. 2018. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D.J. C. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

MAESTRELLI, S.C., et al. Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 1, p. 242-248, 2013.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. 2003. 98f. Apostila (Laboratório de Materiais – LABMAT, Laboratório de Caracterização Microestrutural

e Análise de Imagens – LCMAI) – Departamento de Engenharia Mecânica – EMC, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

MANGABEIRA, A. P. A. **Avaliação do efeito da porosidade nas etapas de beneficiamento de minério de ferro da Samarco**. 2009. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

MATOS, A. T. et al. Demanda de potência do ventilador para aeração de material em compostagem. **Revista Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 32, n. 3, p. 542-551, 2012.

MESSIAS, R. A. **Avaliação estrutural de ácidos húmicos de vermicomposto e turfa por diferentes técnicas de caracterização**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MORENO, M. M. T.; ROVERI, C. D. **Métodos analíticos em geoquímica**. 2010. 44f. Apostila (Disciplina para aluno de pós-graduação em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2010.

NEIVA, A. C. **Princípios gerais da caracterização de bens culturais**. 2010. 59f. Apostila (Curso: Princípios da caracterização de materiais por espectroscopia, difração e imagem) – Departamento de Engenharia Química – EPUSP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Ed., *Methods of Soil Analysis - Part 2. Chemical and microbiological properties*. **The American Society of Agronomy (ASA)**, Madison, v. 9, n. 2, p. 539-579, 1982.

OLIVEIRA, E. C. A.; SARTORI, R. H.; GARCEZ, T. B. **Compostagem**. 2008. 19f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Quieroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

OLIVEIRA, F. N. S.; FILHO, H. J. M.; CAJAZEIRA, J. P. Uso da compostagem em sistemas agrícolas orgânicos. **Embrapa Agroindústria Tropical**, Fortaleza, v.89, n. 1, p. 17, 2004.

REED, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. New York: Cambridge University Press, 2005.

ROMAO, L. P. C. et al. Caracterização de turfas sergipanas por análise térmica, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura ambiental. In: XXIX REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29, 2006. Águas de Lindóia. **Anais da XXIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, v. 1, p. QA229-QA229, 2006.

SAITO, B. O. **Avaliação do processo de extração de substâncias húmicas da turfa através de extração alcalina para produção de fertilizante organomineral para solo**. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2012.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicadas às argilas brasileira**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SCHORSCHER, H. D.; SHEA, M. E. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 45, p. 25-51, 1992.

SILVA, B. F. **Ensaio tecnológico utilizando matéria-prima beneficiada por compostagem**. 2017. 30f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

SILVA, B. F. et al. Ceramic characterization of raw material with a high content of organic matter reduced by composting. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CERAMICS – ICC7 & CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 7, 62, 2018, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ICC7, 2018.

TEIXEIRA, D. L. **Determinação do gradiente de pressão estática do ar para sistemas de compostagem por aeração forçada**. 2014. 54f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

THOMSEN, A. **O que é Arduino: conceitos, benefícios e como utilizar**. 2014. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/blog/o-que-e-arduino/>>. Acesso em: 08 jul. 2018.

TOGUINHO FILHO, D. O.; ANDRELLO, A. C. **Catálogo de experimentos do laboratório integrado de física geral**. Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

TORRADO, P. V. **Solos do Brasil**. ESALQ-USP. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/FE4582B1/PabloTorrado_ESALQ.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2017.

VALETON, I. et al. Supergene alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the Poços de Caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil. **Applied Geochemistry**, Kidlington, v. 12, p.133-154, 1997.

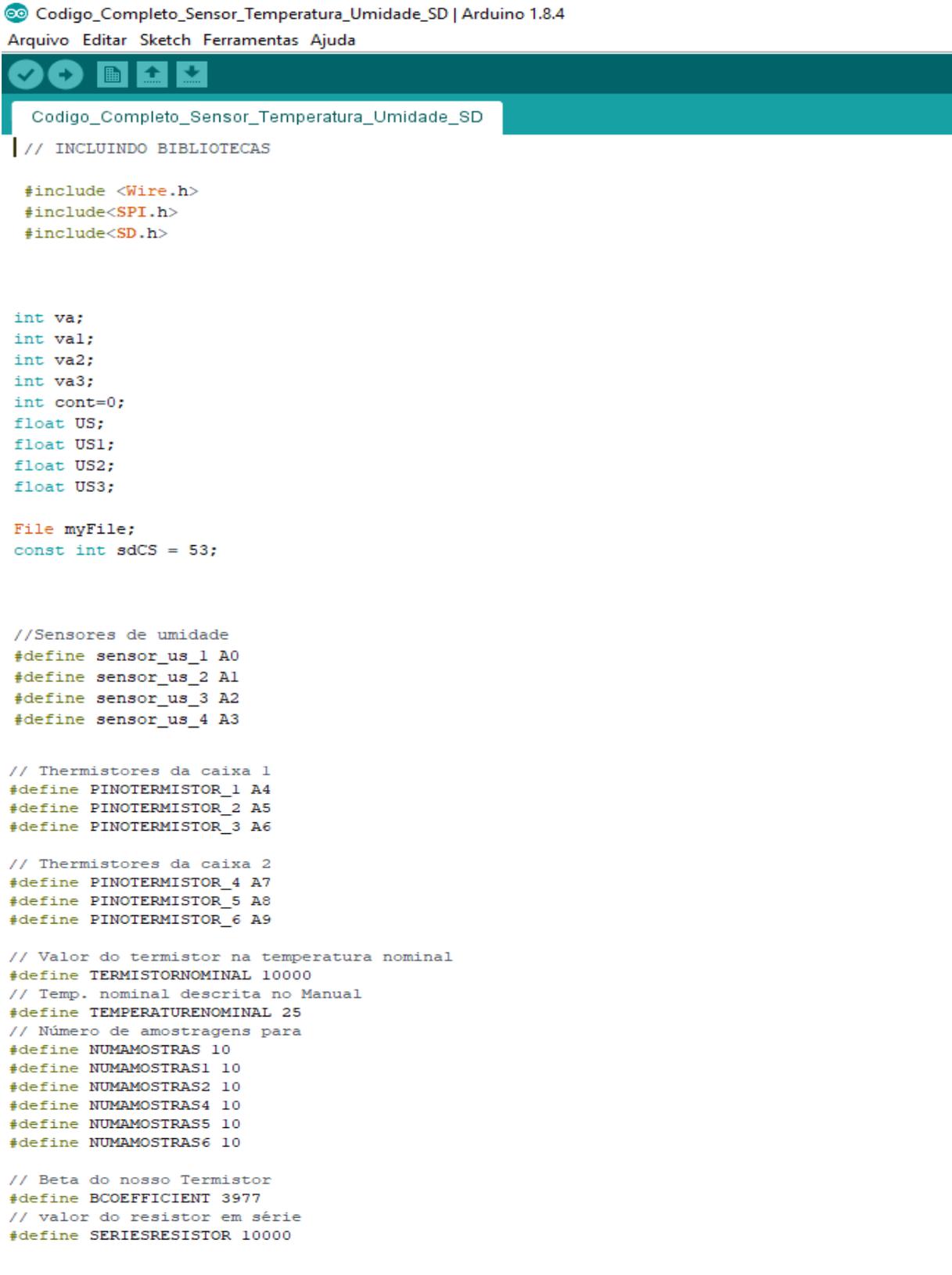
VUOLO, J. H., **Introdução à Teoria de Erros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: effect of variations in digestion conditions and inorganic soil constituents. **Soil Science**, Philadelphia, v. 63, n. 1, p. 251–264, 1947.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Philadelphia, v. 37, n. 1, p. 29–38, 1934.

APÊNDICE B – Código de programação utilizado no Arduino.

Figura 35 - Programação utilizada no Arduino.



The image shows a screenshot of the Arduino IDE interface. At the top, the title bar reads 'Codigo_Completo_Sensor_Temperatura_Umidade_SD | Arduino 1.8.4'. Below the title bar, there are menu options: 'Arquivo', 'Editar', 'Sketch', 'Ferramentas', and 'Ajuda'. The main editor area displays the following code:

```
// INCLUINDO BIBLIOTECAS

#include <Wire.h>
#include<SPI.h>
#include<SD.h>

int va;
int val;
int va2;
int va3;
int cont=0;
float US;
float US1;
float US2;
float US3;

File myFile;
const int sdCS = 53;

//Sensores de umidade
#define sensor_us_1 A0
#define sensor_us_2 A1
#define sensor_us_3 A2
#define sensor_us_4 A3

// Termistores da caixa 1
#define PINOTERMISTOR_1 A4
#define PINOTERMISTOR_2 A5
#define PINOTERMISTOR_3 A6

// Termistores da caixa 2
#define PINOTERMISTOR_4 A7
#define PINOTERMISTOR_5 A8
#define PINOTERMISTOR_6 A9

// Valor do termistor na temperatura nominal
#define TERMISTORNOMINAL 10000
// Temp. nominal descrita no Manual
#define TEMPERATURENOMINAL 25
// Número de amostragens para
#define NUMAMOSTRAS 10
#define NUMAMOSTRAS1 10
#define NUMAMOSTRAS2 10
#define NUMAMOSTRAS4 10
#define NUMAMOSTRAS5 10
#define NUMAMOSTRAS6 10

// Beta do nosso Termistor
#define BCOEFFICIENT 3977
// valor do resistor em série
#define SERIESRESISTOR 10000
```

```

// CONTROLE DO CARTÃO SD

//MOSI: pino 51
//MISO: pino 50
//SCK; pino 52
//CS: pino 53
//def SD

void setup() {
  // inicializando comunicacao serial
  // e testando modulo SD

  pinMode(22, OUTPUT);
  pinMode(23, OUTPUT);
  pinMode(24, OUTPUT);
  pinMode(25, OUTPUT);
  pinMode(26, OUTPUT);
  pinMode(26, OUTPUT);
  pinMode(28, OUTPUT);
  pinMode(29, OUTPUT);
  pinMode(30, OUTPUT);
  pinMode(31, OUTPUT);

  Serial.begin(9600);
  analogReference(EXTERNAL);

  if(!SD.begin(sdCS)){
    Serial.println("INICIALIZACAO DO SD FALHO!");
    Serial.println("");
    digitalWrite(22, HIGH);
    return;
  }
  Serial.println("INICIALIZACAO DO SD EFETUADA COM SUCESSO!");
  Serial.println("");
  digitalWrite(28, HIGH); // turn the LED on (HIGH is the voltage level)

  pinMode(sensor_us_1, INPUT);
  pinMode(sensor_us_2, INPUT);
  pinMode(sensor_us_3, INPUT);
  pinMode(sensor_us_4, INPUT);
  Serial.print("CONTAGEM: ");
  Serial.print("                ");
  Serial.print("TEMPERATURA: ");
  Serial.print("                ||                ");
  Serial.println("UMIDADE DO SOLO: ");
  Serial.println("");

}

void loop() {
  myFile=SD.open("Dados.txt", FILE_WRITE);

```

```
delay(100);

if (cont <= 24){
  for (int x=1; x<25;x++){

// CONTROLE DE UMIDADE

    va = analogRead(sensor_us_1);
    US = map(va, 600, 1020, 100, 0);

    val = analogRead(sensor_us_2);
    US1 = map(val, 600, 1020, 100, 0);

    va2 = analogRead(sensor_us_3);
    US2 = map(va2, 600, 1020, 100, 0);

    va3 = analogRead(sensor_us_4);
    US3 = map(va3, 600, 1020, 100, 0);

//////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
// CONTROLE DE TEMPERATURA

//CAIXA 1//

int amostra[NUMAMOSTRAS];
int i;

float media;
byte graus[8] = { B01110, B01010, B01010, B001110, B00000, B00000, B00000, B00000};
for (i=0; i< NUMAMOSTRAS; i++) {
  amostra[i] = analogRead(PINOTERMISTOR_1);
  delay(10);
}

media = 0;
for (i=0; i< NUMAMOSTRAS; i++) {
  media += amostra[i];
}
media /= NUMAMOSTRAS;
// Converte o valor da tensão em resistência
media = 1023 / media - 1;
media = SERIESRESISTOR / media;

//Faz o cálculo pela fórmula do Fator Beta
float temperatura;
temperatura = media / TERMISTORNOMINAL; // (R/Ro)
temperatura = log(temperatura); // ln(R/Ro)
temperatura /= BCoefficient; // 1/B * ln(R/Ro)
temperatura += 1.0 / (TEMPERATURENOMINAL + 273.15); // + (1/To)
```

```

temperatura = 1.0 / temperatura;           // Inverte o valor
temperatura -= 273.15;                     // Converte para Celsius

int amostral[NUMAMOSTRAS1];
int a;

float medial;
byte graus1[8] = { B01110, B01010, B01010, B001110, B00000, B00000, B00000, B00000};
for (a=0; a< NUMAMOSTRAS1; a++) {
    amostral[a] = analogRead(PINOTERMISTOR_2);
    delay(10);
}

medial = 0;
for (a=0; a< NUMAMOSTRAS1; a++) {
    medial += amostral[a];
}
medial /= NUMAMOSTRAS1;
// Converte o valor da tensão em resistência
medial = 1023 / medial - 1;
medial = SERIESRESISTOR / medial;

//Faz o cálculo pela fórmula do Fator Beta
float temperatural;
temperatural = medial / TERMISTORNOMINAL; // (R/Ro)
temperatural = log(temperatural); // ln(R/Ro)
temperatural /= BCOEFFICIENT;           // 1/B * ln(R/Ro)

temperatural += 1.0 / (TEMPERATURENOMINAL + 273.15); // + (1/To)
temperatural = 1.0 / temperatural;       // Inverte o valor
temperatural -= 273.15;                  // Converte para Celsius

int amostra2[NUMAMOSTRAS2];
int b;

float media2;
byte graus2[8] = { B01110, B01010, B01010, B001110, B00000, B00000, B00000, B00000};
for (b=0; b< NUMAMOSTRAS2; b++) {
    amostra2[b] = analogRead(PINOTERMISTOR_3);
    delay(10);
}

media2 = 0;
for (b=0; b< NUMAMOSTRAS2; b++) {
    media2 += amostra2[b];
}
media2 /= NUMAMOSTRAS2;
// Converte o valor da tensão em resistência
media2 = 1023 / media2 - 1;
media2 = SERIESRESISTOR / media2;

//Faz o cálculo pela fórmula do Fator Beta
float temperatura2;
temperatura2 = media2 / TERMISTORNOMINAL; // (R/Ro)
temperatura2 = log(temperatura2); // ln(R/Ro)

```

```

temperatura2 /= BCOEFFICIENT; // 1/B * ln(R/Ro)
temperatura2 += 1.0 / (TEMPERATURENOMINAL + 273.15); // + (1/To)
temperatura2 = 1.0 / temperatura2; // Inverte o valor
temperatura2 -= 273.15; // Converte para Celsius

float mediafinal;
mediafinal = (temperatura + temperatur1 + temperatura2) / 3;

//CAIXA 2//

int amostra4[NUMAMOSTRAS4];
int d;

float media4;
byte graus4[8] = { B01110, B01010, B01010, B001110, B00000, B00000, B00000, B00000};
for (d=0; d< NUMAMOSTRAS4; d++) {
    amostra4[d] = analogRead(PINOTERMISTOR_4);
    delay(10);
}

media4 = 0;
for (d=0; d< NUMAMOSTRAS4; d++) {
    media4 += amostra4[d];
}
media4 /= NUMAMOSTRAS4;
// Converte o valor da tensão em resistência

media4 = 1023 / media4 - 1;
media4 = SERIESRESISTOR / media4;

//Faz o cálculo pela fórmula do Fator Beta
float temperatura4;
temperatura4 = media4 / TERMISTORNOMINAL; // (R/Ro)
temperatura4 = log(temperatura4); // ln(R/Ro)
temperatura4 /= BCOEFFICIENT; // 1/B * ln(R/Ro)
temperatura4 += 1.0 / (TEMPERATURENOMINAL + 273.15); // + (1/To)
temperatura4 = 1.0 / temperatura4; // Inverte o valor
temperatura4 -= 273.15; // Converte para Celsius

int amostra5[NUMAMOSTRAS5];
int e;

float media5;
byte graus5[8] = { B01110, B01010, B01010, B001110, B00000, B00000, B00000, B00000};
for (e=0; e< NUMAMOSTRAS5; e++) {
    amostra5[e] = analogRead(PINOTERMISTOR_5);
    delay(10);
}

media5 = 0;
for (e=0; e< NUMAMOSTRAS5; e++) {
    media5 += amostra5[e];
}
media5 /= NUMAMOSTRAS5;

```

```

// Converte o valor da tensão em resistência
media5 = 1023 / media5 - 1;
media5 = SERIESRESISTOR / media5;

//Faz o cálculo pela fórmula do Fator Beta
float temperatura5;
temperatura5 = media5 / TERMISTORNOMINAL; // (R/Ro)
temperatura5 = log(temperatura5); // ln(R/Ro)
temperatura5 /= BCOEFFICIENT; // 1/B * ln(R/Ro)
temperatura5 += 1.0 / (TEMPERATURENOMINAL + 273.15); // + (1/To)
temperatura5 = 1.0 / temperatura5; // Inverte o valor
temperatura5 -= 273.15; // Converte para Celsius

int amostra6[NUMAMOSTRAS6];
int f;

float media6;
byte graus6[8] = { B01110, B01010, B01010, B001110, B00000, B00000, B00000, B00000};
for (f=0; f< NUMAMOSTRAS6; f++) {
  amostra6[f] = analogRead(PINOTERMISTOR_6);
  delay(10);
}

media6 = 0;
for (f=0; f< NUMAMOSTRAS6; f++) {
  media6 += amostra6[f];
}

media6 /= NUMAMOSTRAS6;
// Converte o valor da tensão em resistência
media6 = 1023 / media6 - 1;
media6 = SERIESRESISTOR / media6;

//Faz o cálculo pela fórmula do Fator Beta
float temperatura6;
temperatura6 = media6 / TERMISTORNOMINAL; // (R/Ro)
temperatura6 = log(temperatura6); // ln(R/Ro)
temperatura6 /= BCOEFFICIENT; // 1/B * ln(R/Ro)
temperatura6 += 1.0 / (TEMPERATURENOMINAL + 273.15); // + (1/To)
temperatura6 = 1.0 / temperatura6; // Inverte o valor
temperatura6 -= 273.15; // Converte para Celsius

float mediafinal2;
mediafinal2 = (temperatura4 + temperatura5 + temperatura6) / 3;

// PRINTA RESULTADOS

Serial.print(" ");
Serial.print(cont);
Serial.print(" ");
Serial.print(mediafinal);
Serial.print(" ");
Serial.print(mediafinal2);
Serial.print(" ");

```

```
Serial.print(US);
Serial.print("          ");
Serial.print(US1);
Serial.print("          ");
Serial.print(US2);
Serial.print("          ");
Serial.println(US3);

cont = x;

myfile.print(cont);
myfile.print("          ");
myfile.print(mediafinal);
myfile.print("          ");
myfile.print(mediafinal2);
myfile.print("          ");
myfile.print(US);
myfile.print("          ");
myfile.print(US1);
myfile.print("          ");
myfile.print(US2);
myfile.print("          ");
myfile.println(US3);

delay(1000);

}
}

else{
    cont=0;
}

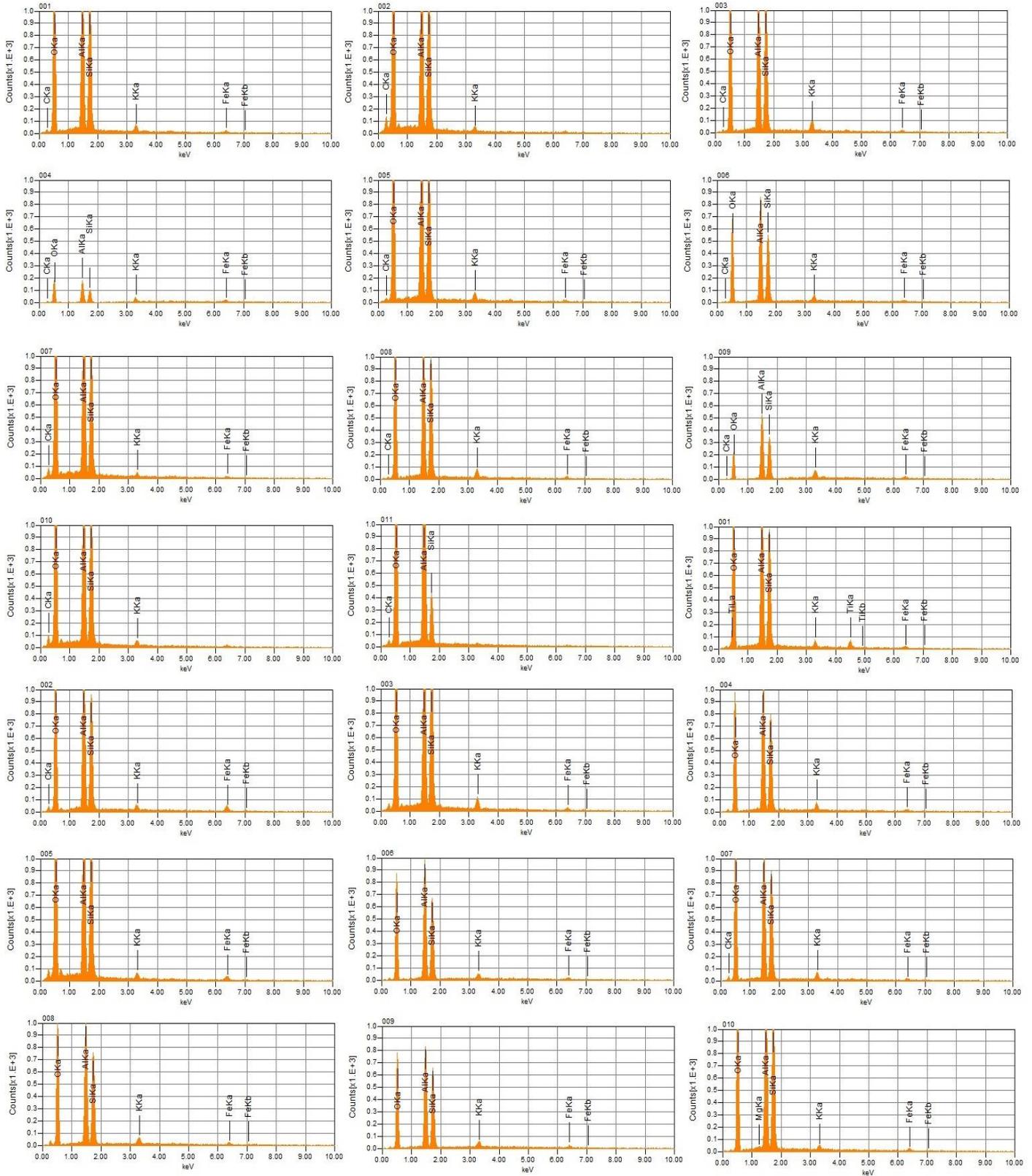
myfile.close();

}
```

Fonte: Do autor.

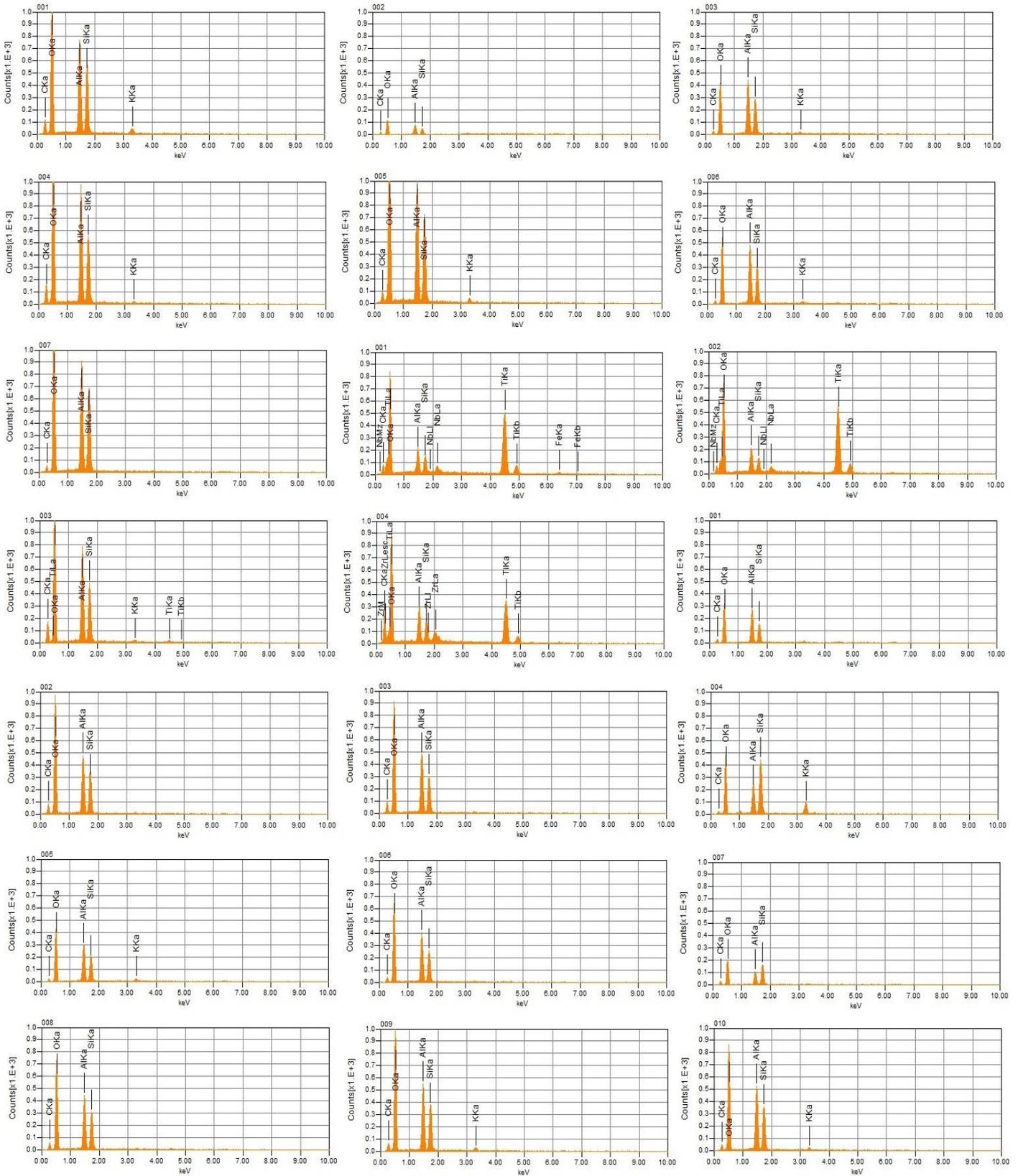
APÊNDICE C – Resultado dos EDS para cada amostra.

Figura 36 - EDS da amostra padrão (S).



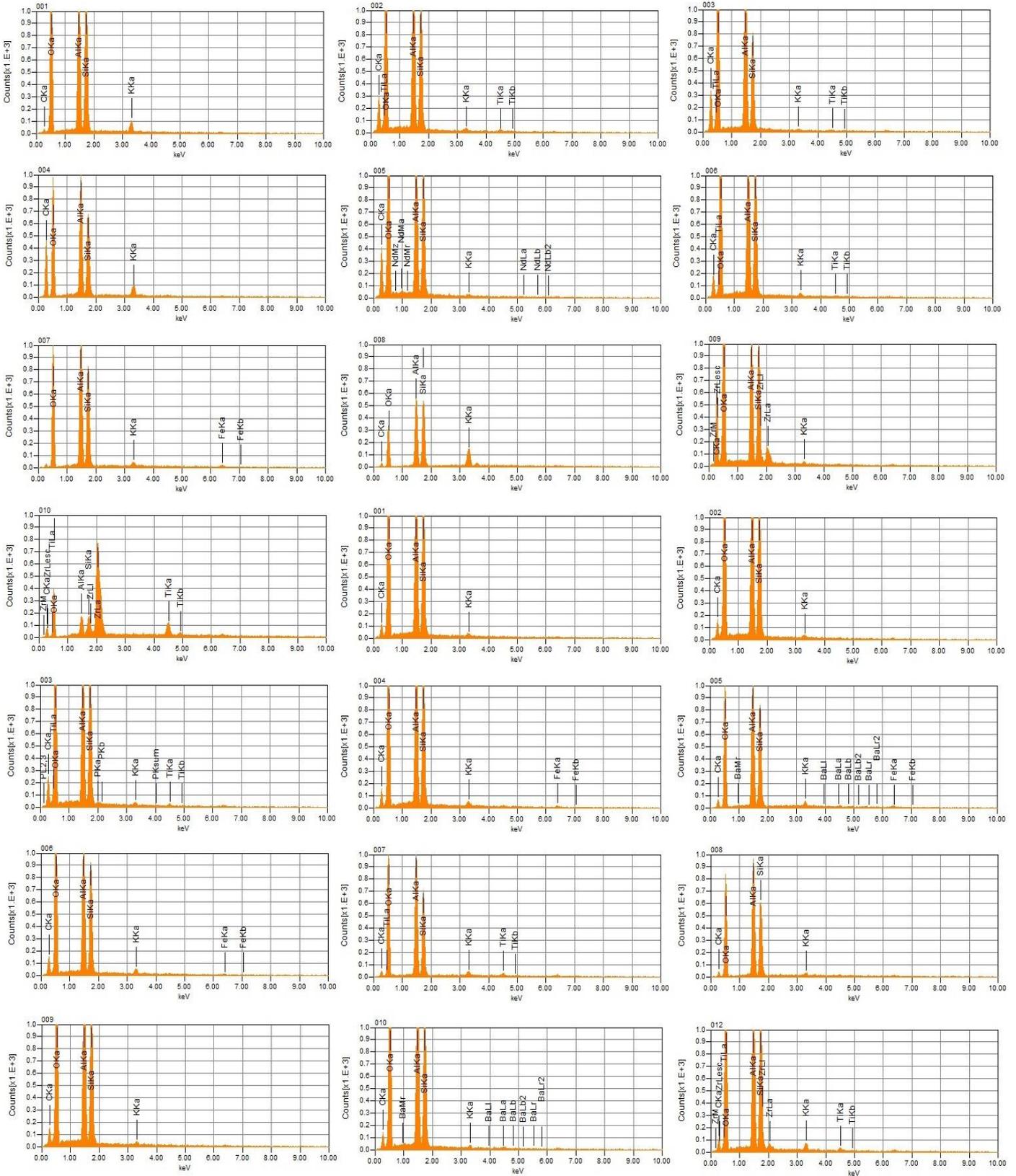
Fonte: Do autor.

Figura 37 - EDS da amostra turfosa sem tratamento (T2).



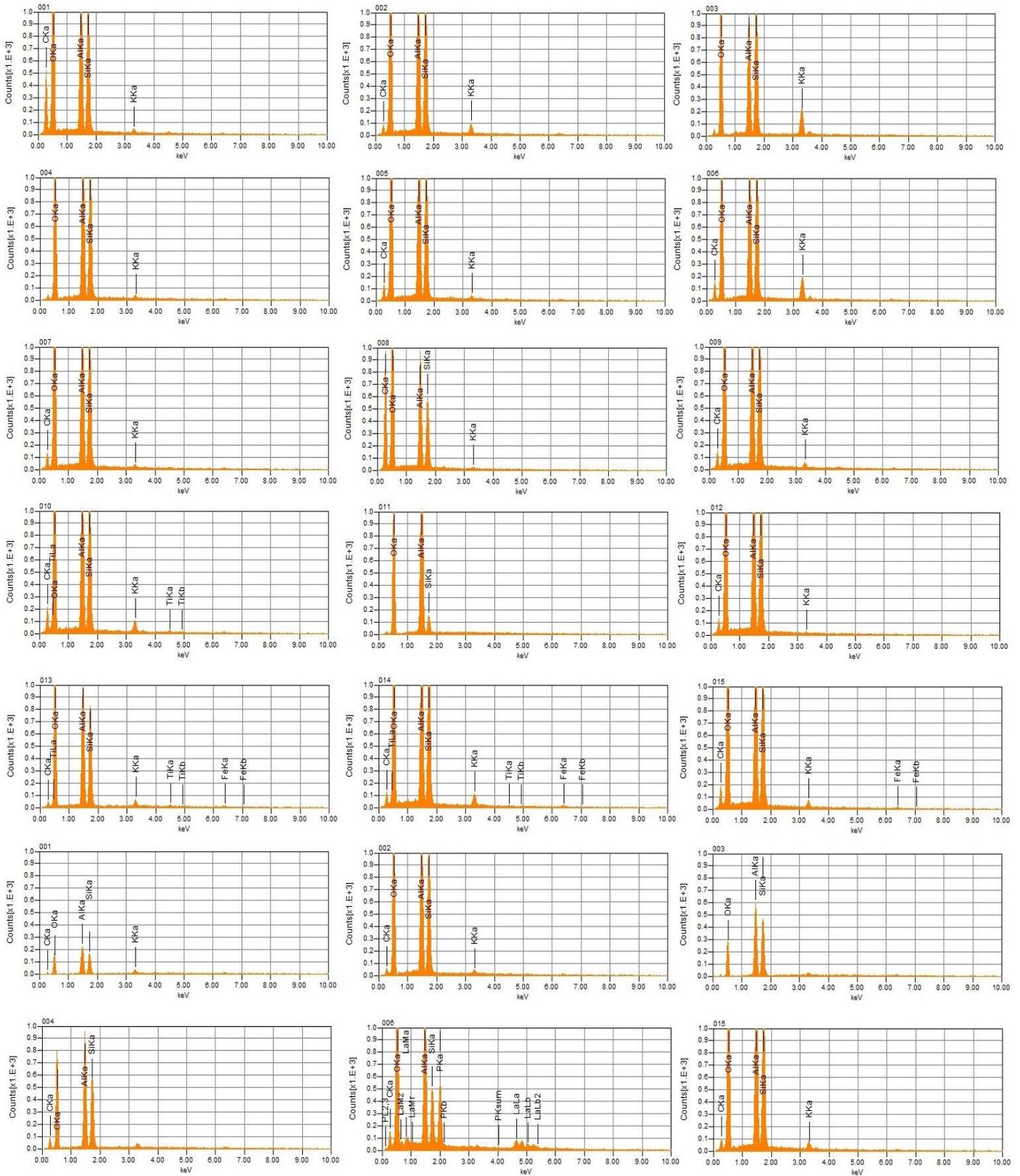
Fonte: Do autor.

Figura 38 - EDS da amostra turfosa pura, com tratamento (TA).



Fonte: Do autor.

Figura 39 - EDS da amostra turfosa com adição de dejetos bovinos, com tratamento (TAB).



Fonte: Do autor.