

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE PAPEL
COMO MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

Décio Collatto

Engenheiro Civil

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO PROVENIENTE DA ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE PAPEL
COMO MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**

**Décio Collatto
Engenheiro Civil**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2008

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

Prof. Dr. Marcus Vinicius Veleda Ramires

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho à minha família: a minha esposa Carla pelo amor, pelo incentivo e pela compreensão, e em especial a minha filha, Júlia que, tenho certeza, torce pelo meu sucesso, mesmo ainda tão pequenina.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho e me dar conforto nas horas de cansaço físico e mental.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, pela oportunidade de enriquecer meus conhecimentos. Ao corpo docente do mesmo, que despertou em mim um desejo ainda maior de pesquisar.

À PSA Industrial de Papel S.A. por fornecer informações sobre o processo de produção de papel, o resíduo de celulose para a realização deste trabalho e pelo interesse e cordialidade desprendida durante a pesquisa.

À Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, por permitir realizar parte do procedimento experimental no Laboratório de Materiais de Construção desta Universidade.

À Cerâmica Pauluzzi, pela cordialidade e por fornecer as argilas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, meu orientador, pela leitura atenta e minuciosa, pela paciência, compreensão e orientação segura.

Aos meus pais José e Thereza pelo amor, carinho, dedicação e pela educação que me deram, fazendo com que me tornasse o homem que sou.

Às minhas irmãs e irmãos, que de uma maneira ou de outra me incentivaram e torceram pelo meu sucesso.

Aos colegas da UNISINOS, Letícia e Marcos, pela ajuda na parte experimental no Laboratório de Materiais de Construção.

Em especial aos amores de minha vida, a minha esposa, pela paciência nos momentos de mau humor e principalmente pelo incentivo à conclusão desta dissertação e a minha filha Júlia que nasceu para alegrar a minha vida ainda mais.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUTOS DE CERÂMICA VERMELHA	20
4.1.1 <i>Argilas</i>	21
4.1.2 <i>Materiais não-plásticos</i>	26
4.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA	26
4.2.1 <i>Extração da matéria-prima</i>	28
4.2.2 <i>Sazonamento</i>	29
4.2.3 <i>Homogeneização</i>	30
4.2.4 <i>Conformação</i>	31
4.2.5 <i>Secagem</i>	33
4.2.6 <i>Queima</i>	35
4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	39
4.3.1 <i>Resíduo da fabricação do papel</i>	42
4.3.1.1 <i>A indústria do papel</i>	42
4.3.1.2 <i>Resíduo</i>	44
4.3.1.3 <i>Processamento dos produtos de cerâmica vermelha com</i> <i>resíduo</i>	48

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS PRODUTOS DE CERÂMICA VERMELHA	50
4.4.1 Porosidade e absorção de água	50
4.4.2 Densidade aparente.....	52
4.4.3 Resistência mecânica	52
4.4.4 Retração linear	53
4.4.4.1 Retração linear de secagem	53
4.4.4.2 Retração linear de queima	55
4.4.5 Propriedades Térmicas.....	55
4.4.5.1 Análise Térmica.....	56
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
5.1 MATÉRIAS-PRIMAS	58
5.1.1 Composição química	58
5.1.2 Composição mineralógica.....	60
5.1.3 Propriedades físicas	62
5.1.3.1 Distribuição granulométrica.....	62
5.1.3.2 Massa específica.....	63
5.1.3.3 Índice de plasticidade.....	64
5.1.4 Análise térmica	65
5.2 PROCESSAMENTO CERÂMICO	65
5.2.1 Preparo das matérias-primas.....	65
5.2.1.1 Formulação	65
5.2.1.2 Conformação.....	67
5.2.1.3 Secagem	67
5.2.1.5 Queima.....	67
5.2.1.6 Caracterização após a queima.....	68
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
6.1 ANTES DA QUEIMA	72
6.1.1 Resistência mecânica	72
6.1.2 Retração linear (RLs).....	74
6.2 APÓS A QUEIMA	75
6.2.1 Porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap}).....	75

6.2.1.1 Tamanho de Poros.....	77
6.2.2 Resistência Mecânica.....	81
6.2.3 Curva de gresificação.....	85
6.2.4 Perda de massa.....	89
7. CONCLUSÕES.....	95
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS.....	98

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 – PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CERÂMICA VERMELHA (TOMAZETTI, 2003).....	27
FIGURA 4.2 – DIAGRAMA GRANULOMÉTRICO DE WINKLER (CABRAL, 2005).....	30
FIGURA 4.3 – CURVA DE BIGOT, APRESENTANDO A UMIDADE CRÍTICA DE UM MATERIAL ARGILOSO MOLDADO NO ESTADO PLÁSTICO (BARBA, 2002).....	34
FIGURA 4.4 – FORNO INTERMITENTE DE CHAMA INVERTIDA (OSHIMOTO E THOMAZ, 1990).....	37
FIGURA 4.5 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM FORNO CONTÍNUO (SANTOS E SILVA, 1995).....	37
FIGURA 4.6 – FORNO TÚNEL (MÁS 2007).	38
FIGURA 4.7 – FORNO HOFFMAN: A) CABECEIRA SEMICIRCULAR; B) CABECEIRA RETANGULAR (MÁS, 2007).....	39
FIGURA 4.8 – CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SEGUNDO NBR 10004 (ABNT, 2004).	41
FIGURA 4.9 – TIPOS DE PAPÉIS PRODUZIDOS NO BRASIL – 2006 (BRACELPA, 2007). 42	
FIGURA 4.10 – TANQUE DE TRATAMENTO PRIMÁRIO DE FLOTAÇÃO DO RESÍDUO RESULTANTE DA FABRICAÇÃO DO PAPEL.	46
FIGURA 4.11 – FILTRO DESAGUADORA DE LODO UTILIZADO NA INDÚSTRIA DA FABRICAÇÃO DO PAPEL.....	46
FIGURA 4.12 – POROSIDADE ABERTA E FECHADA EM MATERIAIS CERÂMICOS (BERGMANN, 2003).....	51
FIGURA 4.13 – MECANISMO DE CONTRAÇÃO DE SECAGEM (BARBA, 2002).	54
FIGURA 5.1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO FLUXOGRAMA UTILIZADO NESTE TRABALHO. 57	
FIGURA 5.2 – DIFRATOGRAMA DA ARGILA “GORDA”.....	60
FIGURA 5.3 – DIFRATOGRAMA DA ARGILA “MAGRA”.....	61
FIGURA 5.4 – DIFRATOGRAMA DO RESÍDUO DE CELULOSE.....	61
FIGURA 5.5 – GRÁFICOS DAS DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS.	62

FIGURA 5.7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISPOSIÇÃO DO CORPO-DE-PROVA PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO A QUATRO PONTOS (A) E DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE SOLICITAÇÕES, MOMENTO FLETOR (B).....	69
FIGURA 6.1 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO (4 PONTOS) APÓS SECAGEM TOTAL DOS CORPOS CERÂMICOS VERDES EM FUNÇÃO DO TEOR DE RESÍDUO DE CELULOSE EM SUA FORMULAÇÃO.	73
FIGURA 6.2 – MICROGRAFIA POR MICROSCOPIA ÓPTICA DA SUPERFÍCIE DE RUPTURA DE UM CORPO-DE-PROVA A VERDE (APÓS SECAGEM), FORMULADO COM 40% DE RESÍDUO DE CELULOSE. É POSSÍVEL OBSERVAR UM ENTRELAÇAMENTO DE FIBRAS DE CELULOSE QUE OCORRERIA NO INTERIOR DA MASSA CERÂMICA, RESPONSÁVEL PELO AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA MASSA CERÂMICA APÓS CONFORMAÇÃO E SECAGEM. (AUMENTO: 50X).....	73
FIGURA 6.3 – VARIAÇÃO DA RETRAÇÃO LINEAR APÓS SECAGEM TOTAL DOS CORPOS CERÂMICOS VERDES EM FUNÇÃO DO TEOR DE RESÍDUO DE CELULOSE EM SUA FORMULAÇÃO.....	74
FIGURA 6.4 – VARIAÇÃO DA POROSIDADE APARENTE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS PARA OS DIFERENTES TEORES DE RESÍDUO DE CELULOSE NA FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA.	76
FIGURA 6.5 – DENSIDADE APARENTE DAS FORMULAÇÕES COM E SEM RESÍDUO DE CELULOSE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.	77
FIGURA 6.6 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS PARA OS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS SOMENTE COM ARGILAS, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.	78
FIGURA 6.7 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS PARA OS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM 5% DE RESÍDUO DE CELULOSE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.....	78
FIGURA 6.8 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS PARA OS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM 10% DE RESÍDUO DE CELULOSE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.....	79
FIGURA 6.9 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS PARA OS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM 20% DE RESÍDUO DE CELULOSE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.....	79

FIGURA 6.10 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS PARA OS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM 40% DE RESÍDUO DE CELULOSE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.	80
FIGURA 6.11 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS FORMULAÇÕES COM E SEM RESÍDUO DE CELULOSE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.	82
FIGURA 6.12 – CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE POROSIDADE APARENTE E RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS CERÂMICOS INVESTIGADOS. A LINHA PONTILHADA REPRESENTA A EQUAÇÃO CORRESPONDENTE À EQUAÇÃO EMPÍRICA DO TIPO $\sigma_p = \sigma_o \cdot E^{-B.PT}$, COM $\sigma_o = 27,084$ MPA E $B = 0,0226$	84
FIGURA 6.13 – FACE DE RUPTURA PARA UM CORPO CERÂMICO FORMULADO COM 10% DE RESÍDUO DE CELULOSE, EVIDENCIANDO OS PROVÁVEIS DEFEITOS CONCENTRADORES DE TENSÕES QUE LEVA À RUPTURA. NA FOTO, PODE-SE QUESTIONAR QUAL DOS DOIS DEFEITOS (O GRÃO DE QUARTZO, PERTO DA SUPERFÍCIE DO CORPO-DE-PROVA) OU O PORO (AVANTAJADO NO SEU TAMANHO, MAS MAIS AFASTADO DA SUPERFÍCIE) FOI O MAIOR DEFEITO (AUMENTO: 10X).	85
FIGURA 6.15 – DILATAÇÃO TÉRMICA DAS MASSAS CERÂMICAS FORMULADAS COM 0, 5, 20 E 40% DE RESÍDUO DE CELULOSE, REPRODUZINDO A CURVA DE QUEIMA PRATICADA (150°C/H E 4 HORAS DE PATAMAR A (UM POUCO ACIMA DE) 1000°C).	88
FIGURA 6.16 – VARIAÇÃO DA PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS PARA OS DIFERENTES TEORES DE RESÍDUO DE CELULOSE NA FORMULAÇÃO DA MASSA CERÂMICA.	89
FIGURA 6.17 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) DAS MASSAS CERÂMICAS INVESTIGADAS.	90
FIGURA 6.19 – DIFRATOGRAMAS DOS CORPOS CERÂMICOS C0 APÓS A QUEIMA A 850°C E 1000°C.	93
FIGURA 6.20 – DIFRATOGRAMAS DOS CORPOS CERÂMICOS C40 APÓS A QUEIMA A 850°C E 1000°C.	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS PRODUTOS DE CERÂMICA VERMELHA, DE ACORDO COM O DIAGRAMA DE WINKLER (CABRAL, 2005).....	31
TABELA 4.2 – COMPOSIÇÃO DO CONSUMO BRASILEIRO DE APARAS – 2005 (BRACELPA, 2007).....	43
TABELA 4.3 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO CONSUMO DE APARAS E PAPÉIS USADOS (BRACELPA, 2007).....	43
TABELA 4.4 – DADOS DA PRODUÇÃO DE PAPEL NO BRASIL (BRACELPA, 2007) E ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE RESÍDUO.....	47
TABELA 4.5 – RELAÇÃO ENTRE ABSORÇÃO DE ÁGUA (%) E AS CARACTERÍSTICAS ESTIMADAS (MAS, 2002).....	51
TABELA 5.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS E DO RESÍDUO (%).....	59
TABELA 5.2 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS (VALORES EM MM).	63
TABELA 5.3 – MASSA ESPECÍFICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.	64
TABELA 5.4 – IDENTIFICAÇÃO DAS FORMULAÇÕES USADAS NESTE TRABALHO (% EM PESO).....	66

RESUMO

Este trabalho avalia o efeito da adição de resíduo proveniente das indústrias de fabricação do papel, quando incorporados a argilas para processamento cerâmico tradicional. Foram utilizadas argilas da região de Canoas - RS e Sapucaia do Sul – RS, bem como o resíduo proveniente de uma empresa de São Leopoldo – RS. Após a caracterização das matérias-primas, foram formuladas massas cerâmicas com adições de 5, 10, 20 e 40% de resíduo, e, como padrão de comparação, utilizou-se uma formulação apenas com argilas. As massas cerâmicas foram conformadas por extrusão e foram submetidas à queima em forno elétrico nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C. Os corpos cerâmicos assim obtidos foram caracterizados segundo suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Os resultados mostraram que o resíduo aumenta a resistência a verde, favorecendo o manuseio deste durante o processamento cerâmico, aumenta a densificação do material cerâmico nas formulações de 5 e 10% de adição e conseqüentemente sua resistência mecânica após a queima comparada à formulação sem adição de resíduo de celulose e produz características na formulação com 20% bem próximas da formulação sem resíduo. Com isso pode-se afirmar que há viabilidade no uso deste resíduo na produção de produtos cerâmicos numa proporção de até 20% de adição numa temperatura ideal de queima de 900°C nas condições realizadas neste trabalho.

ABSTRACT

This work evaluates the effect of using a cellulose waste as raw material for ceramic production when incorporated to two Southern Brazil clays used for the production of building materials. The waste in case is sludge from the paper production in an industrial plant. The ceramic masses were prepared using 0, 5, 10, 20 and 40%wt of waste. The ceramic mixes were extruded, dried (at 110°C) and burned in laboratory electric oven at 850, 900, 950 and 1000°C. The ceramic bodies were characterized according to their physical, mechanical and thermal properties. The results showed that the cellulose waste increases the mechanical resistance of ceramic masses after drying, favoring their handling during ceramic processing. After burning, the ceramic bodies with 5 and 10% of cellulose waste showed higher mechanical strength compared to the formulation without cellulose waste. Ceramic bodies with 20% of cellulose waste showed features next to the ceramic bodies without waste. The results indicated the viability of use up to 20% of cellulose for ceramic production by burning at 900°C.

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais vêm se tornando um dos mais sérios problemas que a sociedade enfrenta. Sua disposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente através da contaminação dos mananciais de água e do solo.

Com o desenvolvimento tecnológico, o número de indústrias no mundo vem crescendo a cada dia e com isso, cresce a quantidade de lodo e resíduos gerados (cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas e outros). A maior parte destes tem destino incerto e na maioria das vezes ficam expostos ao ambiente, contaminando o mesmo. Este problema é comum em várias partes do Brasil e do mundo.

Com as novas leis de proteção ao ambiente, como conseqüência de crescentes e progressivas diretrizes na gestão de lodos e resíduos para as sociedades industrializadas, na perspectiva de um desenvolvimento sustentável, faz-se necessário desenvolver métodos alternativos e eficazes em substituição ao simples descarte desses em aterros sanitários (MOREIRA *et al.*, 2001).

Diversas pesquisas e estudos são desenvolvidos atualmente, no sentido da reciclagem, do reuso e da busca pela minimização da geração dos resíduos através da proposição de ações que promovam a redução de desperdícios, a conservação de recursos naturais, a redução ou eliminação de substâncias tóxicas presentes em matérias-primas ou produtos auxiliares, a redução da quantidade de resíduos gerados por processos ou produtos, e conseqüentemente, a redução de poluentes lançados para o ar, solo e água.

A elaboração de um modelo sustentável, na questão ambiental, desponta como objetivo principal dentro de uma sociedade consciente. O reaproveitamento de resíduos na cadeia produtiva surge com uma alternativa para minimizar tais danos. Este reaproveitamento não é novo e tem dado certo em vários países do mundo.

A utilização de resíduos como matéria-prima secundária, em diferentes processos industriais, tem sido evidenciada pela necessidade de se obter alternativas que permitam a destinação e/ou aplicação segura desses resíduos.

Algumas análises nas diversas áreas de fabricação indicaram um retorno financeiro e ambiental extraordinário com o reuso de resíduos, além do aumento da

credibilidade e imagem da empresa que busca estas alternativas perante o mercado consumidor (FERNANDES, 2002).

Dentro deste conceito, surge a indústria cerâmica como uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos industriais, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos.

Menezes *et al.* (2001) citam os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalurgia, energética, etc., como rejeitos que podem ser usados na indústria cerâmica.

No caso da incorporação de resíduos em materiais cerâmicos devem-se levar em consideração alguns aspectos importantes, que dizem respeito à compatibilidade entre o resíduo e o material cerâmico, assim como a compatibilidade do produto obtido com o meio ambiente (BALATON, 2002). Isto significa dizer que o uso de um resíduo como matéria-prima secundária não deve comprometer o produto final, em relação a parâmetros estabelecidos para qualidade do produto, e nem tão pouco causar qualquer tipo de dano ambiental (MODESTO, 2003).

Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem.

As indústrias de papel geram uma quantidade significativa de resíduos, e com o aumento dos custos de disposição e as dificuldades de armazenamento, está havendo uma preocupação crescente no reaproveitamento destes resíduos.

Diante destas considerações, busca-se neste trabalho uma opção para a utilização de um dos resíduos da indústria do papel, como matéria-prima para adição em massas cerâmicas para fabricação de blocos cerâmicos. O resíduo é o lodo secundário do processo de tratamento de água residuária da indústria na estação de reciclagem e apresenta um alto índice de matéria orgânica, um alto teor de umidade inicial e é classificado como resíduo classe IIA – não inerte.

O estudo deste tipo de resíduo pretende contribuir para redução desses custos na disposição final para as indústrias de papel e produzir dados técnicos onde viabilize seu consumo como matéria-prima para a cerâmica vermelha.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização de um resíduo industrial, proveniente da indústria de fabricação de papel, em massas cerâmicas de argila vermelha. Serão utilizados como principais critérios propriedades tecnológicas como absorção de água, retração linear, densidade aparente e resistência mecânica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a investigação de avaliação do resíduo proposto, será necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterização do resíduo, bem como das argilas, utilizados na massa cerâmica quanto à composição mineralógica, composição química, características físicas e térmicas;
- ii) Caracterização das massas cerâmicas formuladas sem e com resíduo, quanto a características físicas, térmicas e propriedades mecânicas antes da queima;
- iii) Caracterização dos corpos cerâmicos formuladas sem e com resíduo, quanto a características físicas e propriedades de interesse tecnológico e a relação destas com a microestrutura dos corpos cerâmicos após queima.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

O estudo científico realizado neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre essas, destacam-se:

- i) O resíduo utilizado é uma amostragem representativa, cujas características estão associadas ao processo produtivo gerador, particular a uma dada planta industrial;
- ii) As argilas utilizadas no preparo das massas cerâmicas foram fornecidas por uma empresa da região de São Leopoldo, sendo a amostragem aleatória;
- iii) A extrapolação para produção industrial deve levar em conta que, a curva de queima praticada em laboratório difere substancialmente da queima praticada industrialmente, seja pela taxa de aquecimento, pelos patamares de queima, como pelo tipo de equipamento utilizado.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUTOS DE CERÂMICA VERMELHA

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos que, geralmente, são submetidos a um processo de tratamento térmico a alta temperatura para se atingir as propriedades desejáveis. Estes materiais originam-se na natureza, sendo que alguns são incorporados aos produtos em sua forma natural e outros são previamente beneficiados e processados (SANTOS, 1989).

Destacam-se pela durabilidade e relativa abundância da matéria-prima utilizada. De modo geral, as matérias-primas mais usadas são: argilas, feldspatos e sílica.

Deve ser notado que o termo **argila** inclui uma variedade de argilominerais e de materiais argilosos tais como: caulins que contêm caolinita e haloisita, argilominerais montmoriloníticos, ilíticos, argilitos, argilas refratárias, e outros. Os argilominerais – caolinita, montmorilonita e ilita – juntamente com hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro, sílica e feldspato são os minerais mais freqüentemente encontrados em argilas.

Os produtos cerâmicos fabricados a partir da argila vermelha costumam apresentar esta cor após a queima, larga faixa de temperaturas para a vitrificação e retração uniforme. A cor vermelha é fator principal em termos mercadológicos e indica a abundância do elemento ferro na composição química da massa cerâmica.

Além dos argilominerais, responsáveis pela plasticidade e resistência mecânica a verde da peça, outros constituintes da massa cerâmica têm importantes funções, como, por exemplo:

- materiais não-plásticos, que melhoram a secagem e reduzem a contração de queima.

- fundentes que aportam elementos químicos que promovem a vitrificação da massa cerâmica na queima, densificando o corpo cerâmico e garantindo uma adequada resistência mecânica.

As características e propriedades da cerâmica vermelha são influenciadas pelo balanceamento de seus componentes e pelos parâmetros processuais de fabricação.

4.1.1 Argilas

Grim (1953) define argila como um material terroso de granulometria fina que apresenta certa plasticidade quando em contato com a água.

De acordo com Amarante (1993), argila é um produto da alteração intempérica de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Em seu estado natural, as argilas são constituídas de minerais primários (que se encontram presentes nas rochas e apenas alteraram sua composição) e/ou minerais secundários (produzidos pela ação de agentes químicos e físicos sobre os minerais primários). Pela sua formação e localização, as argilas podem ser consideradas residuais (que sofreram pouco ou nenhum transporte e contêm uma proporção de minerais primários maiores que as argilas sedimentares) e/ou sedimentares (que foram transportadas e depositadas, encontrando-se poucos minerais associados às rochas, com exceção de quartzo e alguma muscovita).

Santos (1989) acrescenta aos conceitos de Grim e Amarante que a argila é constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter outros minerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, piritita), matéria orgânica e outras impurezas.

Sob o ponto de vista da tecnologia cerâmica, a argila é, segundo Pinto (1997), uma rocha finamente dividida, com alto teor de partículas de tamanho menor que $2\mu\text{m}$ constituída em grande parte por argilominerais, podendo conter impurezas. A argila desenvolve plasticidade com adição de uma quantidade conveniente de água. Além disso, após secagem e queima a temperaturas elevadas (geralmente acima de 800°C), adquire resistência mecânica.

Os argilominerais das argilas são geralmente cristalinos. Quimicamente, são denominados silicatos hidratados de alumínio, podendo conter ainda elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros.

Verdusch (1995) ressalta que são os argilominerais os verdadeiros responsáveis pela plasticidade das argilas, e que para a cerâmica vermelha, a

presença de matéria orgânica pode até ser benéfica, pela economia de energia obtida com sua combustão. Entretanto, para que isto ocorra, deverão se buscar condições de queima, visando à total eliminação desses orgânicos sem que ocorra geração de defeitos (por exemplo, trincas) devido a sua eliminação.

Para Santos (1989), o conhecimento dos argilominerais presentes na argila é a primeira informação em importância para definir-se as propriedades da argila, podendo ser obtida através da difração de raios X.

Os principais argilominerais são a caolinita, a montmorilonita, a illita, a clorita, e a paligorsquita (BARBA, 2002).

Vicenzi (1999) descreve as seguintes características de alguns argilominerais:

- i) **Caolinita:** é o argilomineral que compõe as argilas plásticas de uso normal na indústria cerâmica, além de ser o principal constituinte do caulim. Possui características específicas, pois apresenta quantidade elevada de partículas finas e inércia aos agentes químicos. Em água, este mineral não é expansível. A caolinita quando pura tem baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a verde. A sinterização inicia ao redor de 1250°C, fundindo a 1700°C. Perde água de constituição entre 550°C e 650°C, o que provoca perda de massa e contração linear. Após a queima, apresenta cor branca, a não ser que venha acompanhada de outros minerais.
- ii) **Montmorilonita:** este argilomineral, devido a sua natureza, pode absorver em sua estrutura grandes quantidades de água, aumentando expressivamente as propriedades coloidais e plásticas da argila. Quando pura, a montmorilonita tem contração linear na secagem que pode variar de 12 a 23% e mais 20% na queima, interferindo proporcionalmente na secagem e queima de argilas que a contenham. As argilas com teores maiores de 3% de montmorilonita são muito plásticas, podendo apresentar a formação de trincas durante a secagem.
- iii) **Illita:** são argilas não expansivas e que aparecem normalmente em partículas de dimensões coloidais e em mistura íntima com outros argilominerais, conferindo plasticidade à argila. A contração linear de

secagem varia de 4 a 11% e de queima varia de 9 a 15%. As ilitas têm o ponto de amolecimento entre 1050°C e 1150°C, devido ao alto teor de potássio.

- iv) Clorita: segundo Santos (1989), estudos do argilomineral clorita têm sido dificultados, porque somente é encontrado na natureza intimamente misturado com outros argilominerais, de modo que espécimes puros para estudo são difíceis de obter.
- v) Paligorsquita: a paligorsquita é o representante típico dos argilominerais fibrosos. É outro argilomineral com estudos dificultados, pois parecem sempre conter montmorilonita tão intimamente misturada que não podem ser isoladas na forma pura.

Além desses argilominerais mais freqüentes, as argilas podem apresentar diferentes teores de matéria orgânica. Esta matéria orgânica é encontrada sob diversas formas nas argilas e em pequenas proporções. Ela aumenta a plasticidade, facilita a moldagem e aumenta a resistência do produto seco. Entretanto, quando em excesso, poderá causar, devido a grande contração, trincas na secagem e na queima. Um defeito muito comum nas argilas que contêm matéria orgânica é a formação de núcleos pretos, devido a uma difícil oxidação total durante a queima.

Facincani (2002) diz que o conhecimento da composição química, em particular dos resultados das análises químicas nas várias etapas do processo produtivo, proporciona informações relevantes ao processamento e caracterização do produto, tais como:

- presença de vários elementos que promovem a densificação da massa durante a queima (formação de fases líquidas na sinterização), influenciando diretamente na resistência mecânica.

- presença de elementos que influenciam no comportamento térmico da massa durante a queima (perda de massa durante a fase de pré-aquecimento e queima).

- presença de elementos nocivos (por exemplo, enxofre), que se liberam na fase de queima e que são a causa de contaminações ou de eventuais corrosões nas estruturas do forno e também indiretamente do secador.

Ambrósio (2003) e Pureza (2004) descrevem as seguintes características dos elementos encontrados na composição químico-mineralógica das argilas:

- i) SiO_2 : o óxido de silício é normalmente encontrado em proporções variadas nas argilas. Como mineral quartzo, não sofre contração nem durante a secagem, nem durante a queima. A distribuição granulométrica das partículas de quartzo exerce influência decisiva sobre o desempenho das argilas que o contêm. Por esta razão, a presença de quartzo é desejável, sendo benéfica porque reduz a plasticidade e a contração de secagem, contribuindo para a obtenção de uma textura mais aberta, permitindo uma secagem mais eficaz e fácil liberação de gases durante a queima. Porém, deve ser considerado o fenômeno extremamente importante que ocorre com o quartzo a 573°C , quando se dá a transformação do quartzo de sua forma cristalina alfa para beta acompanhada de uma grande expansão. A presença excessiva deste mineral na massa cerâmica é prejudicial, porque reduz a níveis não aceitáveis a plasticidade, a trabalhabilidade e a resistência mecânica da massa. O quartzo de granulometria fina, quando utilizado com argilas contendo calcário, pode ser útil porque a 900°C reage com o CaO , formando silicato de cálcio, contribuindo para maior resistência mecânica do produto.
- ii) TiO_2 : não está presente nos argilominerais. Como corante aumenta a intensidade da cor amarela. Em teores próximos a 1% é pouco reativo, não tendo influência nas propriedades mecânicas das argilas após a queima.
- iii) Fe_2O_3 e FeO : apresentam-se mais freqüentemente em argilas na forma mais oxidada, como óxido férrico (Fe_2O_3 – hematita). Entretanto, pode estar presente na forma menos oxidada Fe_3O_4 ou FeO , em compostos amorfos, como sulfetos (FeS – pirita), hidróxidos e também como constituinte dos argilominerais em substituição ao alumínio. O Fe_2O_3 até temperaturas inferiores a 1050°C , em atmosfera oxidante, mantém-se na forma oxidada, sendo o principal corante dos produtos de cerâmica vermelha. Em temperaturas mais elevadas, o óxido férrico pode vir a se transformar em Fe_3O_4

(magnetita) de cor marrom com desprendimento de oxigênio. A partir de 1100°C, a mulita pode absorver um percentual cada vez maior de Fe₂O₃ remanescente, em função da temperatura. Acima de 1150°C, há formação de óxido ferroso de cor verde ou cinza. O FeO também pode se formar a temperatura mais baixa em função de insuficiência de oxigênio. O grande inconveniente da formação de FeO é que este pode reagir com a sílica baixando a viscosidade do silicato. Assim, a vitrificação é mais intensa, o que é bom para provocar a sinterização (por fase líquida) a temperaturas mais baixas, mas é ruim para aplicações de materiais cerâmicos a temperaturas mais elevadas, pois a fase vítrea amolece com a temperatura. Atua principalmente na coloração das argilas após a queima e diminui a refratariedade. Quando faz parte do reticulado cristalino, no caso da illita, por exemplo, favorece a formação vítrea.

- iv) CaO e MgO: óxidos alcalinos e alcalinos terrosos são em geral, uma fonte de fundentes, não reagindo entre si e com os demais componentes da massa cerâmica. Isso se deve ao nível de temperatura de queima normalmente usada para produtos de cerâmica vermelha (~900°C). Em temperaturas mais elevadas (1040°C – 1075°C) são fundentes muito ativos, pois diminuem a retração linear, aumentam a porosidade e formam fases cristalinas bastante resistentes ao fenômeno de expansão por umidade. São desejáveis em quantidades de até 18% em peso em produtos que apresentam elevada porosidade.
- v) Na₂O e K₂O: são fundentes e, portanto indispensáveis para a vitrificação. Tem como principal finalidade a formação de fases líquidas que são necessárias a densificação do corpo cerâmico. A formação da fase líquida ocorre a partir de aproximadamente 700°C de forma gradual e progressiva. Nas argilas, o teor de K₂O é geralmente superior ao do Na₂O.
- vi) Perda ao fogo: a perda ao fogo de uma argila é proveniente de diversas formas de água presentes nas argilas, como água adsorvida, água zeolítica, água associada a hidróxidos e água de

constituição dos argilominerais. (SANTOS, 1989). Contribuem também para a perda de massa a decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos, carbonatos e oxidação da matéria orgânica.

4.1.2 Materiais não-plásticos

Muitas vezes outros componentes são adicionados na massa cerâmica, buscando uma melhora no processamento e nas propriedades finais do produto. Essas adições são feitas normalmente com materiais não-plásticos, com função desplastificante, ou seja, reduzir a plasticidade da massa de tal forma a facilitar a manipulação do produto.

Dentro deste conceito de desplastificante, pode-se citar o uso de materiais inertes como: areia, chamota, serragem, cinzas, entre outros, mas sempre dentro de limites adequados para que não ocorra uma perda considerável da resistência mecânica.

Facincani (1992) cita que a utilização de não-plásticos serve para reduzir a excessiva contração na secagem, nodosidades e estruturas devidas à moldagem, formação tanto de fissuras de secagem como de escamações e inchamento na queima e coração negro. Porém, seu uso também pode acarretar alguns inconvenientes como, diminuição da resistência mecânica de secagem e de queima, contrações do material no forno durante o esfriamento, fissuras capilares e ação abrasiva dos componentes inertes silicosos nas partes metálicas dos equipamentos.

Assim, o balanceamento entre as matérias-primas (plásticos e não-plásticos) e o ajuste granulométrico na massa cerâmica é de suma importância, pois são variáveis que influenciam no desempenho processual, bem como nas propriedades do produto final.

4.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

A produção de materiais cerâmicos do tipo tijolos, blocos cerâmicos, telhas, lajotas, envolve algumas etapas comuns no processo para qualquer dos materiais citados e algumas variações desse processo em função do tipo de produto final desejado e também das características das matérias-primas utilizadas.

Em termos gerais, a fabricação de cerâmica vermelha é realizada segundo as etapas demonstradas na Figura 4.1.

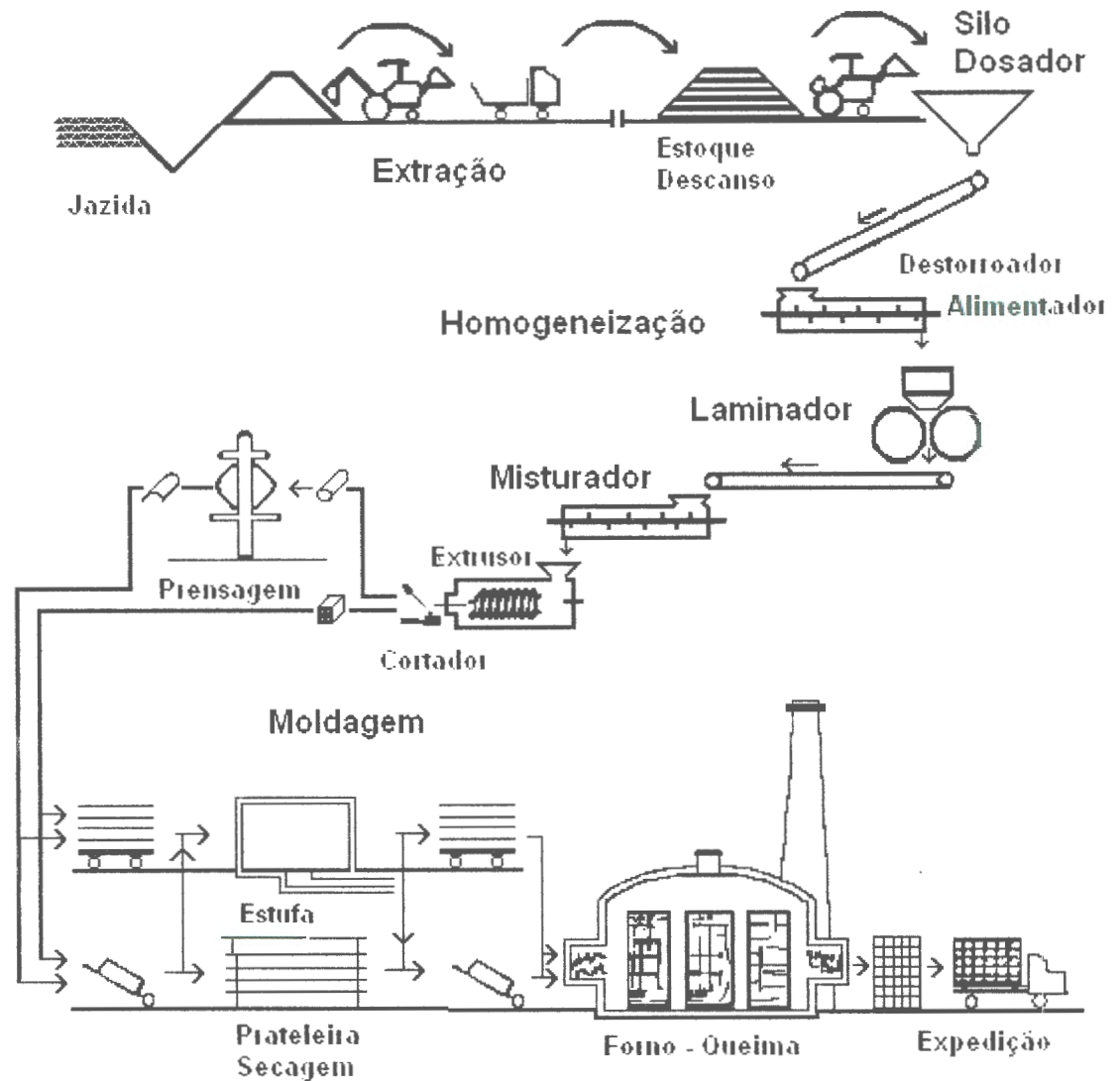


Figura 4.1 – Processo de fabricação da cerâmica vermelha (TOMAZETTI, 2003).

As fases citadas na Figura 4.1, são observadas de certa forma em todas as indústrias, porém algumas utilizam equipamentos rudimentares e outros equipamentos mais modernos.

Para um melhor entendimento do processo produtivo e principalmente dos equipamentos envolvidos, são explicadas nos itens seguintes as particularidades de cada etapa individualmente, de acordo com Soares *et al.* (2002).

4.2.1 Extração da matéria-prima

A extração da argila é feita a céu aberto utilizando retroescavadeiras ou equipamentos semelhantes. Normalmente, a jazida encontra-se próxima à indústria (constituindo-se num dos principais indicadores para a sua localização).

Segundo Alexandre (2000), as jazidas são exploradas até a profundidade máxima de aproximadamente 5 metros, sendo este limite, geralmente, determinado pelo lençol freático.

Normalmente, há necessidade da retirada da camada superficial quase sempre apresentando grande quantidade de matéria orgânica. Abaixo dessa camada, se encontra a argila mais pura, utilizada na indústria cerâmica.

Gomes (1988) comenta que os depósitos de argila devem ser selecionados com cuidado, tendo em conta que a rentabilidade da unidade fabril requer uma produção sem problemas durante cerca de 20 anos.

Além da capacidade de extração, Verçosa (1994) salienta que a qualidade da argila deve ser verificada para evitar imperfeições depois da fabricação do produto. Uma quantidade muito grande de compostos sulfurosos ou carbonato de cálcio pode originar uma cerâmica fendilhada e se a argila estiver com muita matéria orgânica a cerâmica será muito porosa.

Atualmente, o processo de extração e beneficiamento de argilas tem tido uma melhor atenção quanto ao tratamento das argilas pela indústria da cerâmica vermelha, através da utilização de conhecimentos tecnológicos e da aplicação de controles no processamento cerâmico.

A conscientização ambiental agrega esforços para um processo de extração mais racional das matérias-primas naturais e para isso a extração das argilas requer estudos geofísicos para melhor dimensionar os métodos de extração, o escoamento das águas, a organização e distribuição dos lotes.

Nesse sentido, torna-se importante o emprego das novas tecnologias na extração e beneficiamento, monitorando as jazidas para o controle do esgotamento, prevendo a recuperação das áreas para o ressurgimento da vegetação e reposição do solo arável.

4.2.2 Sazonamento

A estocagem a céu aberto, ou o sazonalamento das argilas, é prática comum desde a Antigüidade e atua de forma positiva no tratamento das argilas. O processo de intemperismo (sol-chuva) alivia as tensões nos produtos conformados, provoca a lavagem de sais solúveis, auxilia na plasticidade, na trabalhabilidade da argila e na homogeneização e distribuição da umidade nas massas.

No processo de sazonalamento, as argilas são geralmente dispostas segundo características ou propriedades desejadas no produto final. A extensão e altura dos montes são definidas conforme o espaço físico disponível.

De acordo com Soares *et al.* (2002), apesar de o período ideal ser de um ano de descanso para alcançar os resultados ideais no processamento cerâmico, é comum a fase de sazonalamento estar associada à operacionalização de cada indústria.

Em argilas menos plásticas (“magras”), o sazonalamento não produz praticamente nenhum resultado, em contrapartida para argilas plásticas (“gordas”) e compactas, o sazonalamento torna-se uma necessidade (AMBRÓSIO, 2003).

O processo de sazonalamento facilita a moldagem por extrusão, evitando o inchamento das peças após moldagem, com a ocorrência de deformações, trincas e rupturas das peças no processo de secagem e o desenvolvimento de gases durante a queima (SANTOS e SILVA, 1995).

Para Fonseca *et al.* (1994), a maior parte dos defeitos encontrados nos produtos de cerâmica vermelha é devido à falta de preparação das matérias-primas. Assim, estes defeitos propagam-se em todas as etapas do processo de fabricação.

Segundo Guiu (1992) *apud* Ambrósio (2003), as principais vantagens do sazonalamento são:

- i) a produção é feita independente da extração, das condições meteorológicas, do estado das vias de acesso à jazida, do nível, etc.;
- ii) a matéria-prima pode ser extraída nos períodos mais favoráveis do ano, ou seja, mais secos, com benefícios econômicos provenientes do menor consumo de energia do secador e menor deformação das peças;

iii) minimizam-se as diferenças entre diversos pontos da jazida.

4.2.3 Homogeneização

O processo de homogeneização inicia a partir do beneficiamento das argilas, onde primeiramente ocorre a redução do grão ou da granulometria das partículas num processo a seco em britadores de mandíbulas e moinhos de martelo.

Quando existe a necessidade de mais de um tipo de argila, ocorre a pré-mistura feita de forma manual ou com auxílio de uma pá carregadeira. A preparação da massa, nesse caso, é feita geralmente através da mistura de uma argila “gorda”, que é caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais, com uma argila “magra”, esta rica em quartzo e menos plástica, podendo ser caracterizada também como material redutor de plasticidade.

A composição granulométrica das massas e seus respectivos campos de aplicação são previstos na Figura 4.2 e na Tabela 4.1.

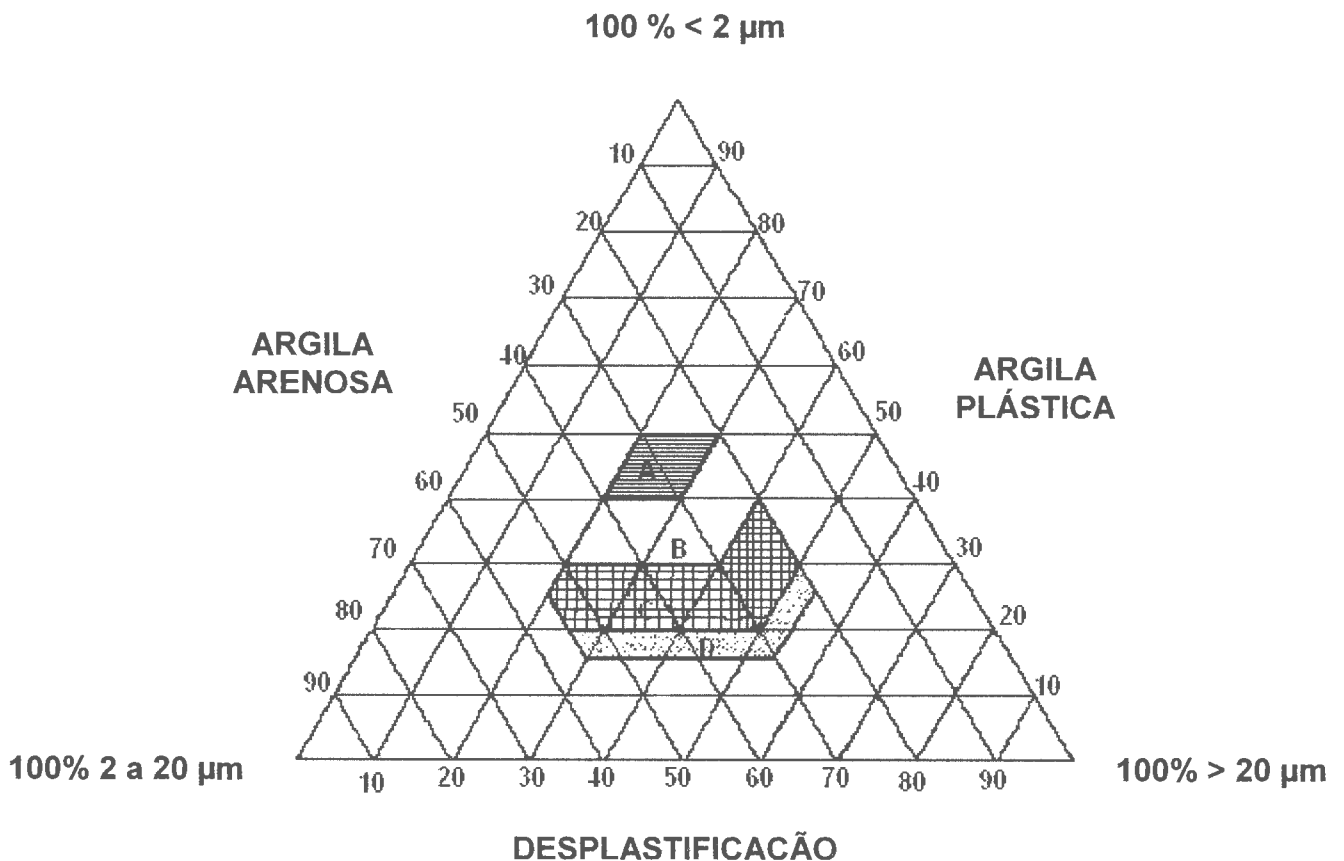


Figura 4.2 – Diagrama granulométrico de Winkler (CABRAL, 2005).

Tabela 4.1 – Composição granulométrica dos produtos de cerâmica vermelha, de acordo com o Diagrama de Winkler (CABRAL, 2005).

Regiões - Tipos de produtos	Composição granulométrica (%)		
	2 μm	2 a 20 μm	20 μm
A - Materiais de qualidade	40 a 50	20 a 40	20 a 30
B - Telhas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
C - Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
D - Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	20 a 55

Após a pré-mistura, as argilas são dosadas por caixão alimentador ou diretamente em correias transportadoras que levam aos quebradores de aglomerados maiores (torrões, que freqüentemente ocorrem).

Em seguida, misturadores de pás realizam a homogeneização da matéria-prima. Neste ponto, acrescenta-se também a água necessária para que seja ultrapassado o limite de plasticidade, devendo o teor de umidade estar entre 25% e 30% da massa total.

Logo após, a mistura é transferida para o laminador que tem a função de ajustar a granulometria, completar a homogeneização e cortar a massa em lâminas.

Por último, antes de entrar na extrusora (ou maromba), a massa segue para o segundo misturador, onde possui as funções de homogeneizar, promover o avanço da massa para o interior da extrusora e ainda auxiliar na eliminação de bolhas de ar de grandes dimensões.

Nesta etapa do processo produtivo, é conveniente controlar a homogeneização, a umidade e a mistura da massa, bem como a eliminação de pedras, raízes, metais e outras impurezas estranhas à massa cerâmica.

4.2.4 Conformação

A conformação de peças cerâmicas tais como revestimentos, blocos cerâmicos, telhas, entre outros, pode ocorrer mediante dois processos: prensagem e extrusão. Segundo Pureza (2004), a distinção entre a prensagem e a extrusão pode ser feita por meio da umidade da massa utilizada em cada processo. Na prensagem, por exemplo, a massa deve apresentar uma umidade em torno de 7%, enquanto que

na extrusão utiliza-se em torno de 25% de umidade. É também este teor de umidade que implica diretamente na constância dimensional da peça.

Em geral o processo de prensagem leva à obtenção de uma qualidade superficial e controle dimensional superiores aos obtidos pelo processo de extrusão (PALMONARI, 1989).

A obtenção de produtos pelo processo de extrusão consiste em comprimir uma massa plástica numa câmara de alta pressão equipada com sistema de vácuo contra um molde (boquilha) de formato desejado. Na saída do extrusor, a massa moldada, expelida de forma contínua, é então seccionada nas dimensões adequadas ao tipo de produto desejado, tais como, tijolos maciços, blocos cerâmicos estruturais ou de vedação, manilhas e tabelas. Na fabricação de telhas, o processo é o mesmo até a etapa de extrusão. Nesta operação, a massa extrudada é seccionada e prensada em moldes.

Pureza (2004) comenta que o mecanismo de extrusão possibilita, a partir de ajustes de pressão de ar e controle de umidade, a obtenção de peças mais densas, delgadas e de maior resistência a verde. Permite também conformação de peças de formato e dimensões variados, a partir da simples troca de boquilha de finalização do eixo de extrusão.

Segundo Cabral (2005), entre vários fatores que devem ser levados em conta para a obtenção de um bom resultado no processo de extrusão, dois deles merecem especial atenção: fatores relacionados à massa e o equipamento de extrusão.

Na primeira condição Cabral (2005) comenta que para se obter um bom resultado na extrusão deve-se garantir que o material a ser conformado, apresente as mínimas variações possíveis, tanto na composição (plasticidade), como na preparação (granulometria) e no teor de umidade. Quanto ao equipamento de extrusão e seus periféricos, deve-se manter um sistema de manutenção preventiva, para que estejam sempre em perfeitas condições de uso.

A qualidade de extrusão influencia diretamente as propriedades finais do produto verde ou queimado (IOSHIMOTO e THOMAZ, 1990).

4.2.5 Secagem

O processo de secagem é a eliminação da água de conformação dos produtos cerâmicos, através do ar aquecido, e é considerada uma das fases mais delicadas do processo produtivo.

Uma vez seco, o tijolo adquire consistência suficiente que permite o manuseio, transporte, empilhamento no forno e está em condições de resistir às transformações físicas e químicas que ocorrem na queima (ROMAN, 1983).

A umidade de extrusão dos produtos cerâmicos normalmente oscila entre 20 e 30% e, após a secagem, esta umidade residual deve estar abaixo de 5%. Alguns cuidados são fundamentais para o controle desta fase, pois uma secagem demasiadamente rápida causa retração diferencial de tal ordem que produz trincas nos produtos.

O ciclo de secagem deve ser definido em função da carga disposta no secador, da temperatura utilizada e, principalmente, em função dos tipos de argilas utilizadas, pois argilas muito plásticas normalmente requerem muita água no processo de extrusão e, conseqüentemente, experimentam grandes retrações na secagem. Deve-se então utilizar no máximo 50% destas argilas muito plásticas.

A secagem pode ser do tipo natural ou forçada. A primeira, segundo Cabral (2005), acontece com exposição das peças cerâmicas ao ar livre e pode durar de 2 a 8 dias dependendo da temperatura ambiente e da ventilação.

Roman (1983) comenta que, devido à umidade do ar, no Rio Grande do Sul a secagem natural é muito demorada, variando de 10 a 20 dias no verão e de 20 a 40 dias no inverno.

Na secagem forçada ou artificial, as peças são colocadas em estufas que normalmente recuperam gases quentes dos fornos ou utilizam fonte própria de calor através de uma fornalha, de modo que a temperatura de início deve ser de aproximadamente 40°C aumentando gradativamente até chegar entre 80 e 100°C.

Segundo Cabral (2005), temperaturas elevadas no início da secagem serão fontes de trincas, já as baixas aumentam cada vez mais o ciclo de secagem, podendo elevar os custos. Para evitar as trincas, é recomendável levantar a curva de

Bigot¹ (Figura 4.3) das argilas. O conhecimento da curva de Bigot é muito útil para estabelecer um ciclo de secagem, já que ao terminar a contração, ponto F_k da curva, o resto de água pode ser eliminado facilmente sem perigo de que se produza defeitos.

No processo artificial há um controle sobre a secagem e existe uma maior homogeneidade das peças. O tempo de permanência do material nestas estufas, segundo Tomazetti (2003), é de um a dois dias.

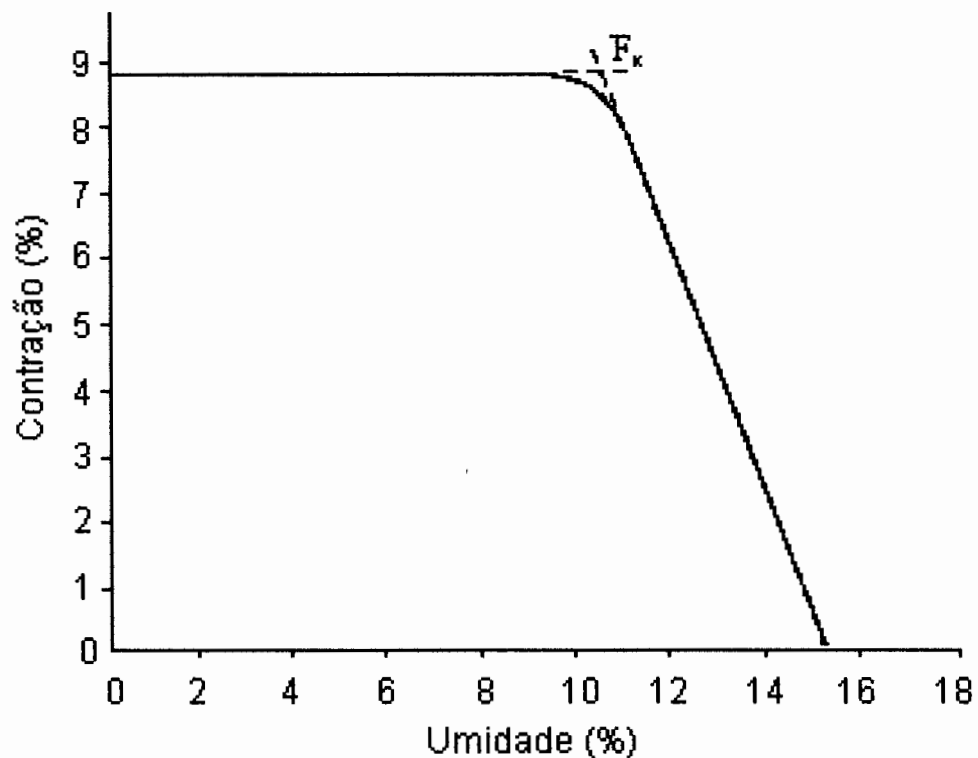


Figura 4.3 – Curva de Bigot, apresentando a umidade crítica de um material argiloso moldado no estado plástico (BARBA, 2002).

É de fundamental importância a sincronia da estufa com o forno neste processo, pois de nada adianta uma grande capacidade de secagem se o forno não puder absorvê-la (FONSECA *et al.*, 1994).

¹ A curva de Bigot representa a retração em função do conteúdo de água de umidade das peças.

Conforme Roman (1983), a secagem deve ser muito bem executada, pois é a grande causadora das deformações e fissuras que a peça vier a apresentar.

4.2.6 Queima

A queima é a fase mais importante do processo cerâmico, pois é nela que o material adquire propriedades adequadas a seu uso, como dureza, resistência mecânica, resistência às intempéries e aos agentes químicos (TOMAZETTI, 2003).

Para Van Vlack (1973), a finalidade da queima é aglomerar as partículas formando uma massa consolidada pela sinterização, que traz como conseqüência ao produto cerâmico a redução de sua área específica total, redução no volume aparente total e aumento da resistência mecânica.

A sinterização, que ocorre na queima, para Randall (1991), é um processo onde as forças de compactação são fortalecidas em altas temperaturas. O processo envolve redução de volume, densificação e diminuição da porosidade, com a difusão como processo predominante que é termicamente ativada.

Segundo Pureza (2004), a obtenção de tais características tem uma estreita relação com as complexas transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de queima, e que podem ser assim resumidas:

- i) até 200°C: eliminação da água higroscópica ou residual e da água interfoliar ou zeolítica;
- ii) de 350°C a 650°C: combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com liberação de CO₂ e SO₂;
- iii) de 600°C a 800°C: colapso do retículo dos argilominerais com liberação da água de constituição;
- iv) de 800°C a 950°C: decomposição dos carbonatos com liberação de CO₂;
- v) de 900°C a 1000°C: reações da sílica e da alumina com outros elementos, e formação de silicoaluminatos complexos que conferem ao corpo cerâmico as propriedades físico-mecânicas características;
- vi) acima de 1000°C: amolecimento e fusão dos silicoaluminatos com formação de uma fase vítrea que englobando as partículas menos

fusíveis, conferem ao corpo cerâmico, dureza, compactação, impermeabilidade e resistência mecânica características.

A temperatura ideal de queima está entre 900°C e 1000°C. É importante um rígido controle de aquecimento até atingir a temperatura máxima desejada, para evitar o aparecimento de defeitos ou inutilização do produto. Normalmente, o tempo necessário é de 10 a 30 horas para o aquecimento (730°C a 870°C), 6 a 8 horas de temperatura máxima (900°C a 1100°C) e 6 a 25 horas para o resfriamento (ROMAN, 1983).

Os fornos são os equipamentos utilizados nesta fase do processo e são classificados de acordo com o ciclo de operação em intermitentes ou contínuos.

O forno intermitente é o tipo mais antigo de forno e é o mais usado por pequenas e médias indústrias cerâmicas. O processo consiste em “carga-queima-descarga”.

Este ciclo pode variar para até um mês para fornos de grande produção (FONSECA *et al.*, 1994).

O forno intermitente (Figura 4.4) caracteriza-se por apresentar baixa produtividade, distribuição heterogênea de calor, controle deficiente de temperatura, elevado consumo de energia e mão-de-obra (SANTOS e SILVA, 1995).

O forno contínuo é o tipo mais moderno e é mais usado por grandes indústrias cerâmicas. As peças são colocadas em vagões que se movimentam ao longo do forno que é subdividido em zonas de pré-aquecimento, queima e resfriamento (Figura 4.5). Caracteriza-se por apresentar grande produtividade e menor consumo de energia e mão-de-obra.

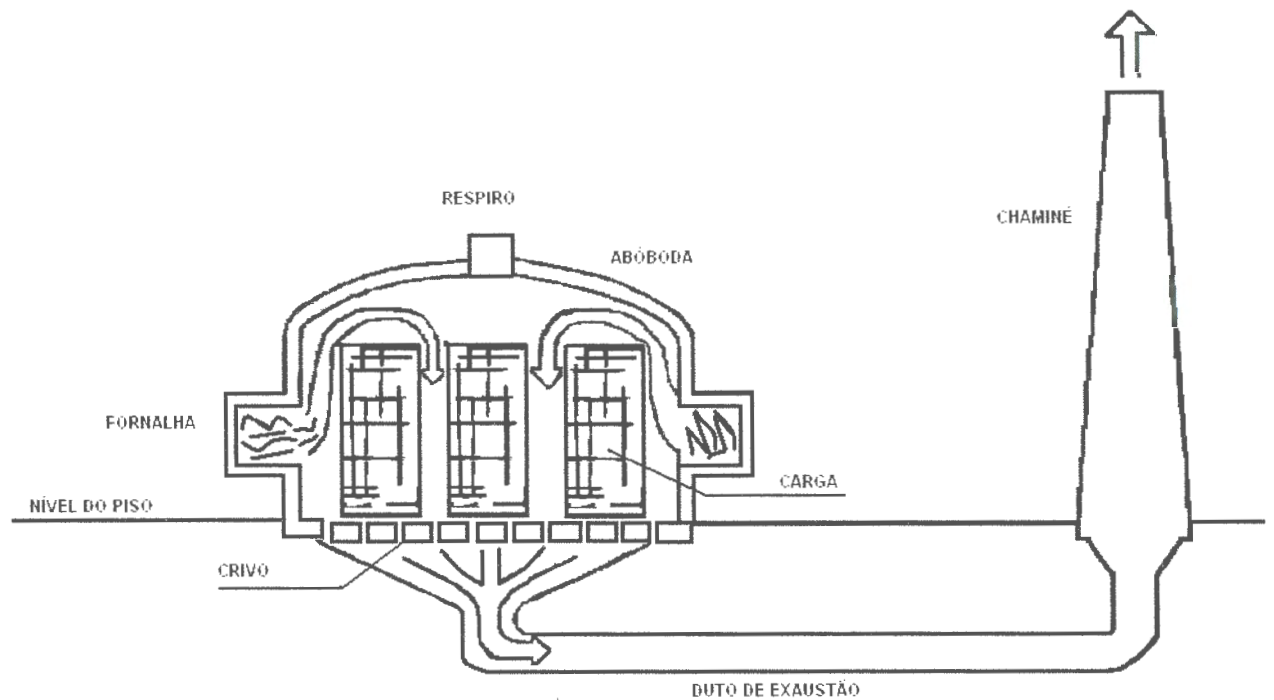


Figura 4.4 – Forno intermitente de chama invertida (OSHIKOTO E THOMAZ, 1990).

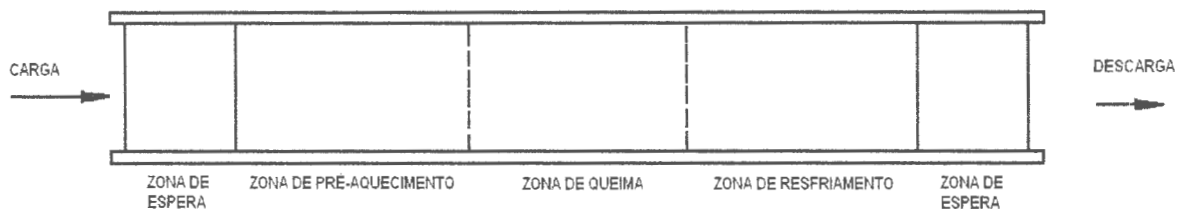


Figura 4.5 – Esquema de funcionamento de um forno contínuo (SANTOS E SILVA, 1995).

Segundo Norton (1973), os fornos tipo túnel para tijolos usam metade do combustível utilizado por um forno intermitente para uma mesma temperatura.

Existem dois tipos de fornos contínuos, o túnel e o Hoffman, os quais são mostrados respectivamente nas Figuras 4.6 e 4.7.

Sobre a operação de queima, ainda é importante ressaltar que o controle de temperatura é fator crítico no processo. A temperatura, por sua importância dentro do processo e pelo que representa em termos de consumo de energia, exige um controle mínimo baseado em técnicas de termometria, ou seja, medição da

temperatura em vários pontos do forno através de pirômetros. A instalação de alguns termopares com indicadores de temperatura representa um investimento ínfimo, confrontando com a segurança que oferecem na avaliação mais precisa da temperatura do forno (SANTOS e SILVA, 1995). Isto resulta, seguramente, em economia do insumo mais dispendioso nessa operação: energia.

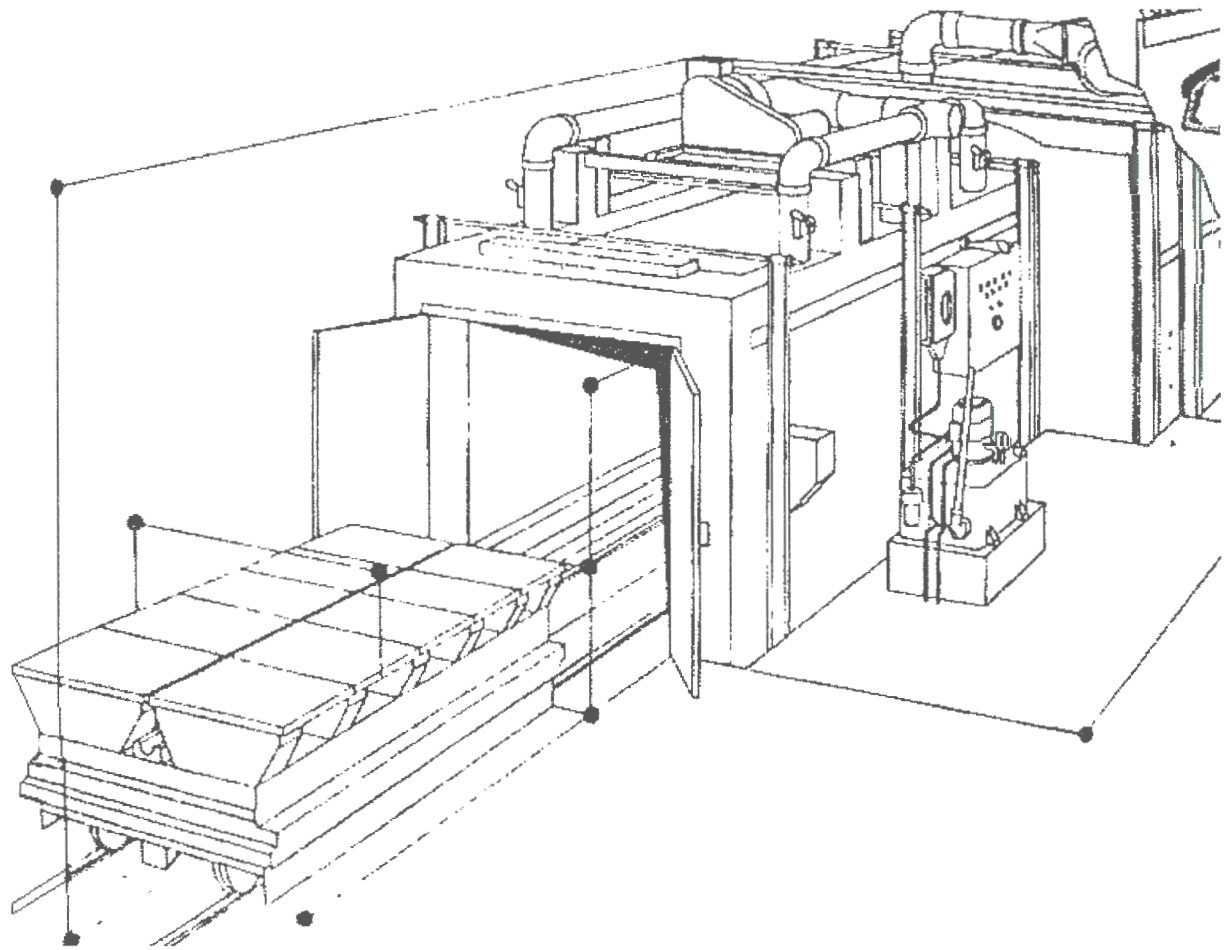


Figura 4.6 – Forno túnel (MÁS 2007).

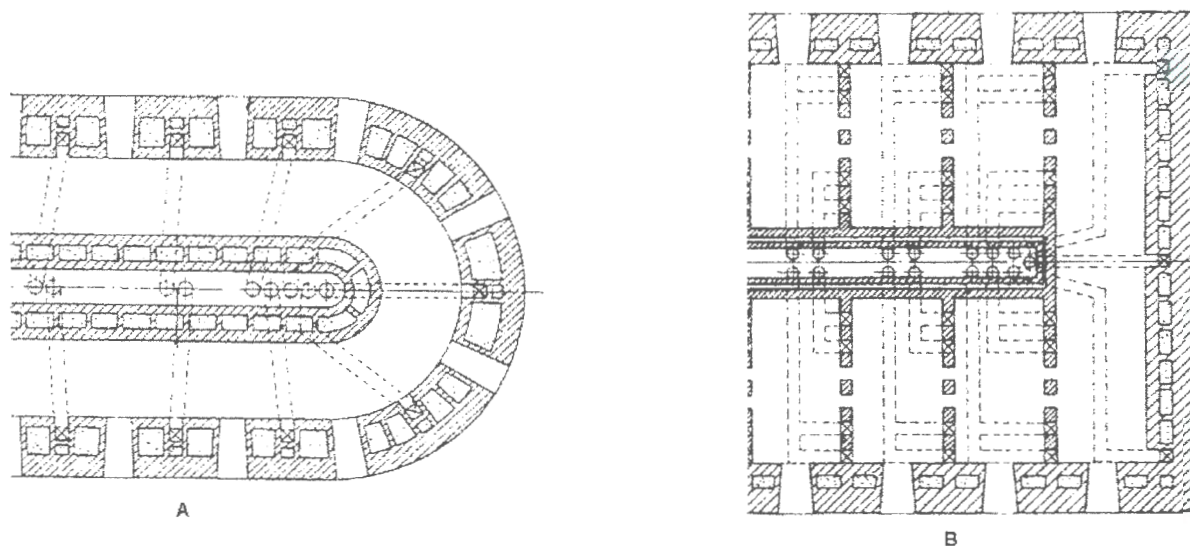


Figura 4.7 – Forno Hoffman: A) cabeceira semicircular; B) cabeceira retangular (MÁS, 2007).

4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), resíduos sólidos são todos aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido que resultam de atividade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, de serviços, de varrição ou agrícola. Incluem-se lodos de estações de tratamento de água e esgoto, resíduos gerados em equipamentos e instalações de controle da poluição, e líquidos que não possam ser lançados na rede pública de esgotos, em função de suas particularidades.

Sewell (1978) define resíduo sólido como o conjunto dos produtos indesejados e não aproveitados das atividades humanas, que não devem fluir diretamente para os rios ou se elevar imediatamente para o ar.

A Figura 4.8 ilustra a classificação dos resíduos quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente.

Conforme a Figura 4.8, a NBR 10004 (ABNT, 2004), classifica os resíduos sólidos em duas classes:

- i) Classe I (Resíduos Perigosos): são aqueles que apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- ii) Classe II (Não Perigosos) subdividido em:

- Classe II A – Não Inertes: são os resíduos que não apresentam periculosidade, porém não são inertes; podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;
- Classe II B – Inertes: são aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização de acordo com a NBR 10006 (ABNT, 2004), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões estabelecidos de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

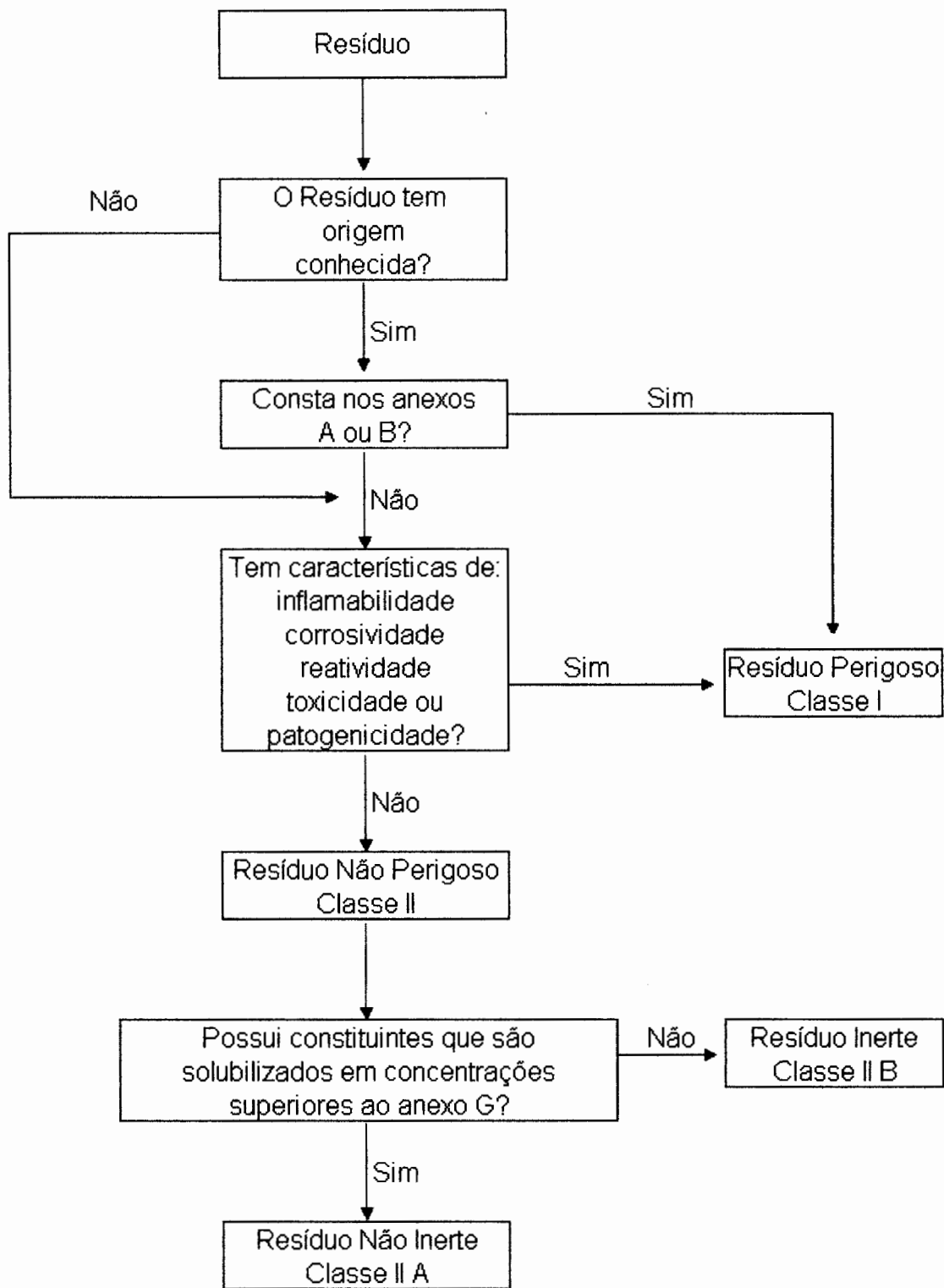


Figura 4.8 – Classificação e caracterização de resíduos segundo NBR 10004 (ABNT, 2004).

Os resíduos compreendidos nas classes II podem ser incinerados ou dispostos em aterros sanitários, desde que preparados para tal fim e que estejam

submetidos aos controles e monitoramento ambientais. Os resíduos compreendidos na classe I, somente podem ser dispostos em aterros construídos especialmente para tais fins, ou devem ser queimados em incineradores especiais. Nesta classe, inserem-se resíduos da área rural, basicamente embalagens de pesticidas ou de herbicidas e os resíduos gerados em indústrias químicas e farmacêuticas.

4.3.1 Resíduo da fabricação do papel

4.3.1.1 A indústria do papel

O Brasil fabrica praticamente todos os tipos de papéis, com 67% de sua produção concentrada em um grupo de onze produtores, contando com duzentas e vinte empresas, em quatrocentos e cinquenta municípios, em dezesseis estados e nas cinco regiões brasileiras. É o 11º produtor e consumidor mundial de papel e o 6º produtor mundial de celulose, contribuindo com cerca de 4,6% da produção mundial de papel e celulose, sendo o maior produtor mundial de celulose de eucalipto (BRACELPA, 2007).

Os papéis produzidos no Brasil são os mais variados. A Figura 4.9, mostra os tipos de papéis produzidos no Brasil em 2006.

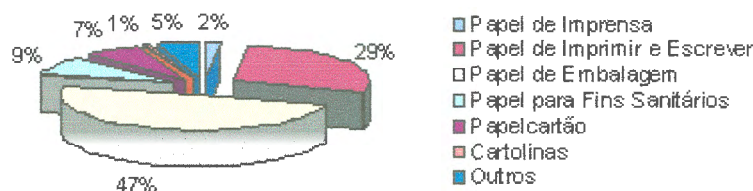


Figura 4.9 – Tipos de papéis produzidos no Brasil – 2006 (BRACELPA, 2007).

O setor brasileiro de celulose e papel em 2006, na produção de polpas celulósicas, totalizou 11,1 milhões de toneladas, enquanto o volume das diferentes classes de papéis alcançou cerca de 8,8 milhões de toneladas (BRACELPA, 2007).

A fração recuperada de papel (reciclado) no Brasil em 2006 (preliminar) foi de 3,4 milhões de toneladas. A taxa de recuperação equivale a 46,9% do consumo aparente do papel (BRACELPA, 2007). A Tabela 4.2 mostra os tipos e o consumo brasileiro de aparas.

Tabela 4.2 – Composição do consumo brasileiro de aparas – 2005 (BRACELPA, 2007)

Tipo	Quantidade (1000 t)	Participação (%)
Ondulados	2.148,8	62,5
Branças	424,1	12,3
Mistas	219,8	6,4
Jornais	157,7	4,6
Kraft	262,1	7,6
Cartolinas	87,9	2,6
Tipografia	80,8	2,4
Outras	56,6	1,6
Total	3.437,8	100

Já na Tabela 4.3, pode-se visualizar a evolução da história do consumo de aparas e papéis usados no Brasil.

Tabela 4.3 – Evolução histórica do consumo de aparas e papéis usados (BRACELPA, 2007)

Ano	Quantidade (1000 t)	Evolução Anual (%)
1996	2.180	-
1997	2.239	2,74
1998	2.295	2,48
1999	2.416	5,28
2000	2.612	8,11
2001	2.777	6,33
2002	3.017	8,66
2003	3.005	-0,42
2004	3.360	11,83
2005	3.438	2,31

A indústria na qual se baseou esta pesquisa utiliza aparas, papel reciclado e também celulose virgem no processo de fabricação. Existem quatro fórmulas usadas atualmente pela empresa no processo de fabricação, que são:

- i) 50% de aparas de papel tipo branco I (aparas, mantas e restos de bobinas de papéis brancos, sem impressão de espécie alguma) e 50% celulose virgem;
- ii) - somente papel tipo branco IV (papéis usados de escritórios, manuscritos, impressos, cadernos usados e livros sem capas e impressos em preto);
- iii) - papel tipo branco III (aparas, mantas e restos de bobinas de papel imprensa e jornal, sem impressão de espécie alguma e papel tipo branco IV);
- iv) - somente papel tipo misto (papéis usados provenientes de escritórios, lojas comerciais, casas residenciais, aparas coloridas, encartes de supermercados, lojas).

No processo de fabricação, as fórmulas acima mencionadas sofrem basicamente dois processos distintos de tratamento, com adição de produto para branqueamento das fibras e sem adição deste produto (processo de branqueamento redutivo com o uso de ácido sulfínico e soda cáustica a 50%). Nesta planta industrial não é usado cloro durante o processo de fabricação de papel.

4.3.1.2 Resíduo

O principal resíduo da indústria de papel e celulose é o lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes. Devido à grande quantidade produzida diariamente e pelo pouco espaço em aterros, o resíduo tem um enorme efeito desfavorável sobre o desenvolvimento da indústria do papel.

O resíduo gerado nas fábricas de celulose e papel depende das características do processo e das técnicas de reaproveitamento empregadas. Pode variar muito de uma unidade fabril para outra, mesmo nos casos em que os produtos finais são semelhantes (CAMPREGHER, 2005).

Chin-Tson Liaw *et al.* (1998) descrevem que, basicamente, o lodo consiste em materiais fibrosos orgânicos, materiais argilosos inorgânicos e alguns constituintes diferentes. Já, conforme Boni *et al.* (2004), o lodo da indústria do papel pode ser dividido em 4 categorias:

- i) lodo primário, produzido através do uso de celulose virgem;
- ii) lodo de destintamento², produzido através da reciclagem de papéis, onde sofre um processo de remoção das tintas das fibras;
- iii) lodo secundário², que é o lodo ativado do sistema biológico;
- iv) lodo combinado, que é a combinação do resíduo da produção do papel com o biológico (lodo ativado).

De um modo geral, esses resíduos não são classificados como perigosos, sendo enquadrados como classe II A de acordo com a NBR 10004, Anexo H (CAMPREGHER, 2005; LÉBEIS, 2003).

Logo após ser descartado do processo de fabricação do papel, o resíduo se encontra em forma líquida com alto teor de sólidos em suspensão. Esse efluente líquido é submetido a um tratamento primário de flotação (Figura 4.10) e filtragem (Figura 4.11), obtendo-se assim a forma sólida (com uma umidade que varia de: 65% a 70%) para a descarga em aterro de resíduos industriais, que é o principal método ainda utilizado. Essa descarga gera um custo alto com o transporte, além do problema ambiental que essa forma de destinação do resíduo produz.

² Tipos de Lodos produzidos na indústria doadora do resíduo.



Figura 4.10 – Tanque de tratamento primário de flotação do resíduo resultante da fabricação do papel.



Figura 4.11 – Filtro desaguadora de lodo utilizado na indústria da fabricação do papel.

Segundo Lébeis (2003), estima-se que a produção de lodo equivale aproximadamente 1% da produção do papel. A Tabela 4.4, mostra a estimativa de produção de resíduo a partir de dados de produção de papel no Brasil fornecido pela Bracelpa.

Tabela 4.4 – Dados da produção de papel no Brasil (BRACELPA, 2007) e estimativa de produção de resíduo.

Ano	Produção de Papel (t)	Produção de Resíduo (t)
2000	7.200.132	72.001
2001	7.437.767	74.378
2002	7.773.913	77.739
2003	7.915.504	79.155
2004	8.452.411	84.524
2005	8.597.307	85.973

Quanto à disposição final deste material, as soluções de aterro e incineração são, até agora, os processos mais largamente usados no mundo, não só para a indústria de celulose e papel, como também para lixos e biomassas residuais em geral (VAZ *et al.*, 1989). Porém, devido ao alto teor de umidade e baixo poder calorífico, a incineração deste resíduo torna-se dispendiosa, além da necessidade de descartar as cinzas.

Segundo Nolasco (1993), alguns estudos já buscaram desenvolver tecnologia para o uso do resíduo da indústria de papel, entre eles, o desenvolvimento de corretivo para solos e biomassa para a agricultura através da compostagem, no entanto, essas práticas estão absorvendo apenas um pequeno volume e em locais pontuais.

Buscando solução para este problema, Chin-Tson Liaw *et al.* (1998) comentam que se desenvolveram técnicas para utilizar o lodo na produção de agregado leve com diferentes porcentagens de adição e na incorporação em materiais cerâmicos de construção.

4.3.1.3 Processamento dos produtos de cerâmica vermelha com resíduo

A reciclagem de resíduos, independente do seu tipo, apresenta várias vantagens em relação à utilização de recursos naturais “virgens”, dentre as quais se tem: redução do volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população. A vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora (MENEZES *et al.*, 2002).

Nos últimos anos, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo mundo. Na América do Norte e Europa, ela é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo. No Brasil, diversos pesquisadores têm-se dedicado ao estudo desse tema, obtendo-se resultados bastante relevantes, todavia, a reciclagem ainda não faz parte da cultura dos empresários e cidadãos. Os índices de reaproveitamento de resíduos industriais ainda são insignificantes frente ao montante produzido (MENEZES *et al.*, 2002).

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que aliado as características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e as particularidades do processamento cerâmico, faz dela uma das grandes opções para o reaproveitamento de resíduos (WENDER e BALDO, 1998).

A reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais (indústria do papel e celulose, metalurgia, mineração, etc.) como novas matérias-primas cerâmica têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições.

Dutra *et al.* (2002), Ambrósio (2003) e Campregher (2005) obtiveram blocos cerâmicos porosos utilizando argila e agentes formadores de poros, no caso, poliestireno expandido, resíduo de celulose e serragem. Os materiais produzidos têm aplicação como isolantes termoacústicos além de apresentarem resultados dentro das normalizações brasileiras dos produtos cerâmicos.

Hörlle *et al.* (2004) incorporaram resíduos de fundição em materiais de cerâmica vermelha obtendo resultados satisfatórios nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais, indicando dessa forma a viabilidade da utilização deste resíduo.

Mothé *et al.* (2004) e Santos *et al.* (2001) utilizaram o lodo residual do tratamento de água para a aditivação deste resíduo em massas cerâmicas para a fabricação de componentes cerâmicos usados na construção civil. Neste caso, a incorporação não proporcionou melhorias consideráveis nas características físicas e químicas avaliadas, sugerindo um aumento na temperatura de queima.

Montendo *et al.* (2003) e Pureza (2004) pesquisaram o uso de pó de aciaria em massa cerâmica e, de fato, os resultados mostraram que é possível adicionar o pó, sem ocorrer alterações das características e propriedades do produto final.

Pureza (2004) usou também em sua pesquisa outros dois resíduos industriais, resíduo do atomizador de uma indústria de revestimento cerâmico e do polimento de grês porcelanato e obteve resultados favoráveis ao uso dos mesmos.

Nuvolari (2002) investigou a inertização do lodo de esgoto em tijolos cerâmicos maciços e concluiu que é possível usar este resíduo até uma concentração de 10%.

Vicenzi (1999) estudou o efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha e de acordo com os resultados obtidos, observou que a adição de chamota torna a secagem mais eficiente, diminui a retração linear e não altera a resistência mecânica em proporções de até 5% de adição.

Silva (2006) realizou estudo sobre o controle das emissões atmosféricas de zinco na reciclagem de pó de aciaria como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos e concluiu que podem ocorrer emissões atmosféricas de Zn durante a queima, mas estas podem ser coletadas em frascos lavadores de gases e filtros para a retenção de particulados. Comenta ainda que os valores encontrados para as emissões são muito mais baixos quando comparadas à Resolução nº. 264 (2000) do Conama.

Em seu trabalho, Lima (2002) pesquisou a incorporação da lama da lavagem de minério de ferro em material cerâmico e os resultados mostraram que dentro das

proporções de misturas estudadas, as lamas podem ser utilizadas para a fabricação da cerâmica vermelha.

Chih-Huang Weng *et al.* (2003) utilizaram lodo de uma planta de tratamento de água residual industrial para a produção de tijolos, Fernandes (2002) reutilizou lodo da estação de tratamento de efluente da indústria de cerâmica em materiais cerâmicos de revestimento e Moreira *et al.* (2001) estudaram o efeito da adição do lodo de água residuária da indústria têxtil nas propriedades dos cerâmicos. Em todos os estudos, demonstraram que é possível produzir materiais com qualidade de engenharia.

A incorporação de resíduos nos materiais cerâmicos muitas vezes faz com que haja uma diferenciação de algumas características dos corpos-de-prova produzidos com matéria-prima tradicional (sem resíduo), mas isso na maioria dos estudos verificou-se que não impossibilita totalmente o uso dos mesmos. No caso da adição de agentes formadores de poros (resíduo de celulose), por exemplo, Ambrósio (2003) ressalta que este resíduo tende a reduzir a resistência mecânica em todas as temperaturas de queima, devido principalmente ao aumento da porosidade, mas assim mesmo tem-se o ganho que é a preservação ambiental.

Por outro lado, Junge (1994) observa que a presença de resíduo de celulose favorece a extrusão das massas e também contribui para a geração de calor durante a etapa de queima.

Como demonstram os dados da literatura mencionada, as características dos produtos obtidos dependem do tipo de argila utilizada, do tipo e do teor de resíduo incorporado na massa cerâmica e do processo utilizado.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS PRODUTOS DE CERÂMICA VERMELHA

4.4.1 Porosidade e absorção de água

A Figura 4.12 apresenta os tipos de porosidade existentes em materiais cerâmicos. A porosidade total de um material, denominada de porosidade aparente, é a soma da porosidade aberta (poros intercomunicados, que determinam a

absorção de água do material) e porosidade fechada, onde a água não consegue penetrar.

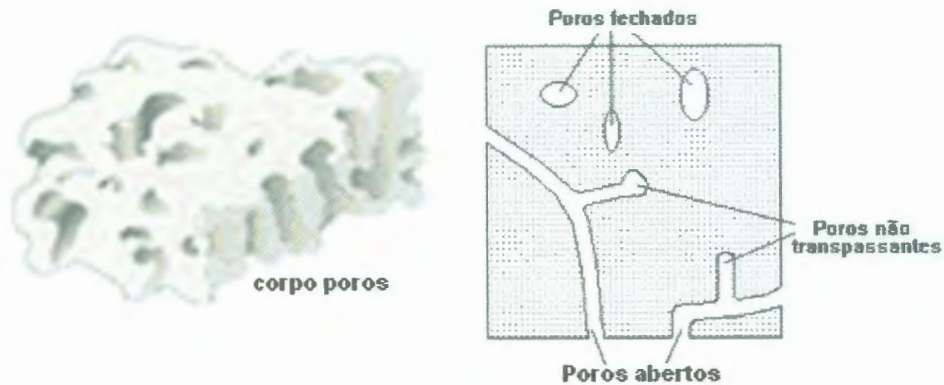


Figura 4.12 – Porosidade aberta e fechada em materiais cerâmicos (BERGMANN, 2003).

Palmorani (1989) destaca que através da absorção de água é possível calcular a porosidade de corpos cerâmicos tanto no que diz respeito ao número de poros como o tipo de porosidade (aberta ou fechada). Alta absorção de água indica uma estrutura porosa, enquanto baixos valores deste parâmetro (para limites tendendo a zero) indicam estruturas mais compactas.

Segundo Chih-Huang Weng *et al.* (2003), a menor infiltração de água, determina maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material cerâmico é exposto. Corpos cerâmicos com baixa absorção de água tendem a apresentar elevada resistência mecânica. A Tabela 4.5 relaciona a absorção de água em porcentagem e as características esperadas no corpo cerâmico (MAS, 2002).

Tabela 4.5 – Relação entre absorção de água (%) e as características estimadas (MAS, 2002).

Absorção de Água (%)	Característica Estimada
10 – 14	Boa resistência após queima.
14 – 16	Média resistência.
16 – 18	Fraca, quebra no transporte.
18 – 25	Matéria-prima não apropriada, possível presença de calcário e gesso.

A porosidade do corpo cerâmico depende também da distribuição granulométrica dos componentes das matérias-primas e do modo que estes foram misturados e conformados.

A máxima densificação (ou mínima porosidade) se obtém quando a distribuição granulométrica é bastante larga, tal que permita que as partículas menores ocupem os interstícios entre as partículas maiores. A porosidade final do produto queimado é influenciada pela porosidade inicial do material recém formado verde, seco, da formação da fase líquida na queima e o rearranjo das fases cristalinas (CAMPREGHER, 2005).

Um alto grau de porosidade só é útil em materiais que deverão por natureza ser isolantes (ao calor) e que não exija uma função estrutural, pois o aumento da porosidade aumenta a fragilidade dos materiais, diminui sua resistência mecânica, por concentrar tensões de maneira crítica.

4.4.2 Densidade aparente

A densidade aparente de um corpo cerâmico está relacionada com os valores de porosidade, absorção de água e retração linear. Aranha *et al.* (2004) sugerem que quanto maior a densidade aparente do material cerâmico, maior será o valor de tensão de ruptura e conseqüentemente menor a porosidade e a absorção de água.

No caso de adição de agentes formadores de poros (resíduo de celulose, serragem, esferas de EPS), o objetivo é a leveza do material, com isso obrigatoriamente a densidade aparente tende a diminuir. Porém, esta diminuição deve ser controlada para que a resistência mecânica do material ainda permaneça a níveis aceitáveis.

4.4.3 Resistência mecânica

É bem sabido que a resistência mecânica de um corpo cerâmico é definido pelo tamanho e localização do maior defeito concentrador de tensões em sua microestrutura. Além da resistência mecânica após a queima, também é importante a resistência após a secagem, visto que a massa cerâmica conformada deverá ser submetida a diversas manipulações, sem que ocorra ruptura ou fissuramento.

Os argilominerais conferem ao produto um forte poder de coesão, aumentando com o decréscimo do tamanho das partículas e com o aumento do seu teor. As superfícies de contato das partículas argilosas são responsáveis pelas forças de ligação, reatividade química, troca iônica e a maior afinidade com a água. As quantidades de argilominerais não devem ultrapassar certos limites, pois embora possam produzir um aumento de resistência mecânica a verde, maior que o necessário, pode resultar em dificuldades nas etapas de secagem e queima (FACINCANI, 2001).

Segundo Ambrósio (2003), a resistência mecânica depende diretamente dos seguintes fatores:

- i) Composição mineralógica, sua granulometria e área superficial que promove e acelera as reações de queima;
- ii) Composição química, tanto na formação de fases líquidas com a presença de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos, como no favorecimento das transformações químicas e recristalizações;
- iii) Teor de componentes inertes no que se concerne a resistência mecânica do produto a seco, porém ativos na etapa de queima.

4.4.4 Retração linear

Segundo Santos e Silva (1995), retração linear é a tendência que a argila tem de diminuir de volume pela perda de umidade na secagem ou durante a sinterização na queima. No total, a retração linear (secagem e queima) não deve exceder a 12%, sob o risco de aparecimento de deformações ou trincas no produto final.

4.4.4.1 Retração linear de secagem

Rodrigues (2002) define a retração como a redução dimensional de um corpo de argila quando submetido à secagem, cuja consequência é a compactação das partículas da massa quando perdem água nesta fase. A Figura 4.13 apresenta a operação de secagem que ocorre no interior do corpo cerâmico.

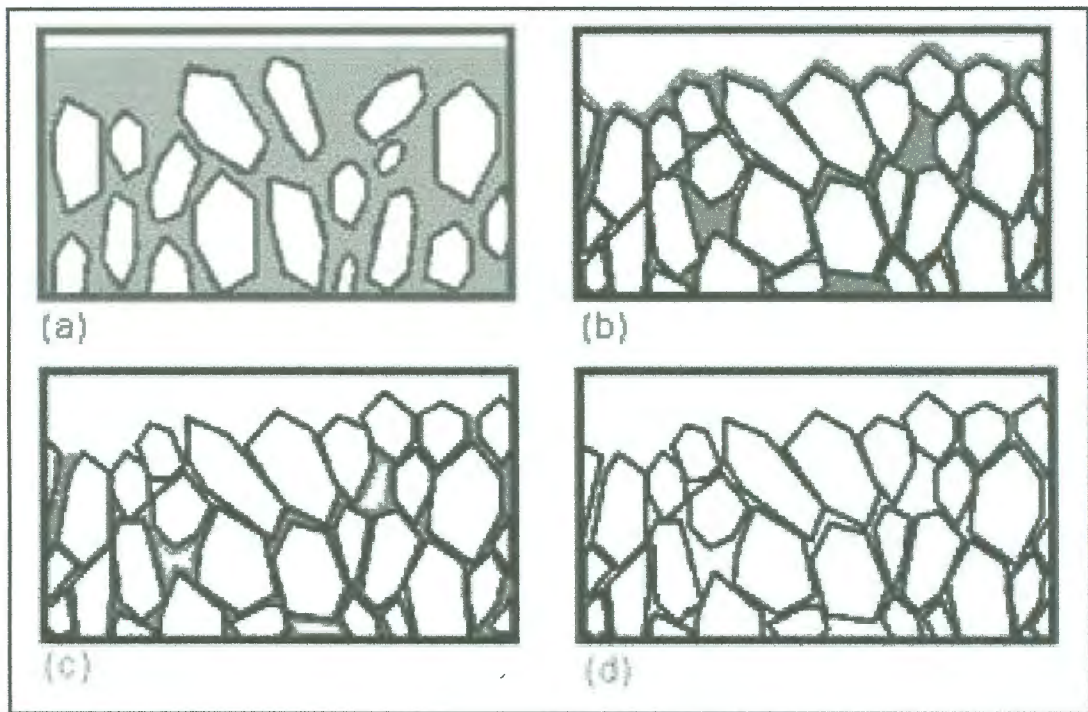


Figura 4.13 – Mecanismo de contração de secagem (BARBA, 2002).

À medida que se desenvolve a secagem, a água superficial eliminada é substituída pela água proveniente do interior da peça. Assim, as partículas vão se acomodando de modo a produzir a retração, que inicialmente é igual ao volume de água eliminada (Figura 4.13a). Gradativamente, as partículas vão entrando em contato umas com as outras, sendo a velocidade de contração menor que a de expulsão de água. Quando todas as partículas estão em contato (Figura 4.13b), é alcançada a contração máxima. O ponto correspondente desta umidade (F_k) se denomina umidade crítica (Figura 4.3) na Curva de Bigot. Este ponto depende totalmente do material, devendo ser determinado para cada caso.

Se a secagem é prosseguida, parte do espaço situado entre as partículas deixa de estar completamente ocupado pela água (Figura 4.13c). Neste momento, a secagem ocorre por fluxo capilar e por evaporação dentro dos poros. Finalmente, tem-se uma situação em que já não é possível extrair mais água, pois se alcançou o estado de equilíbrio (Figura 4.13d).

Em geral, a contração linear de secagem está compreendida em 3 e 8% para peças conformadas no estado plástico (como por exemplo, extrusão) e inferior a 0,5% para peças conformadas por prensagem, visto que a umidade de prensagem

se situa abaixo da umidade crítica (SACME, 1986). Santos e Silva (1995) afirmam que a contração de secagem não deve ser superior a 6%.

O conhecimento da curva de contração das argilas e das massas cerâmicas é muito importante para estabelecer um ciclo de secagem, já que quando a contração termina, o resto de água pode ser eliminada facilmente sem riscos de produção de defeitos.

4.4.4.2 Retração linear de queima

Na queima, durante o aquecimento inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. A medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento de temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram. Durante o preenchimento dos espaços vazios, por forças de capilaridade, a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça.

A retração de queima depende fundamentalmente da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et. al.*, 2001). Ambrósio (2003) comenta que as maiores retrações estão associadas a maior quantidade de fases líquidas, devido à ação fundente de metais alcalinos e alcalinos terrosos, juntamente com a baixa granulometria dos constituintes associados ao óxido de ferro.

Segundo Paschoal (2003), a retração ocorrida no processo de queima da argila não deve ultrapassar 8%.

4.4.5 Propriedades Térmicas

Quando a temperatura de um material varia, sua energia interna varia também, evidenciando propriedades de interesse, tais como dilatações térmicas, capacidades caloríficas, condutividades térmicas, entre outras. Neste trabalho será executada uma análise térmica das formulações estudadas para evidenciar estas propriedades de interesse tecnológico.

4.4.5.1 Análise Térmica

Conceitua-se análise térmica, como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ *et al.*, 2002).

A termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo. Já a análise térmica diferencial é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre uma amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento.

Mothé *et al.* (2002) comentam que as mudanças da temperatura da amostra no ATD são ocasionadas pelas transições entálpicas (endotérmicas ou exotérmicas) devido a mudança de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de redução e outras reações químicas. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem reações exotérmicas.

E por último, a análise dilatométrica consiste num processo contínuo que mede a expansão ou contração de um corpo-de-prova cerâmico em função da temperatura.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta esquematicamente o procedimento adotado para o desenvolvimento deste trabalho. Estão contempladas etapas de caracterização das matérias-primas, formulação, conformação, queima e caracterização dos produtos obtidos.

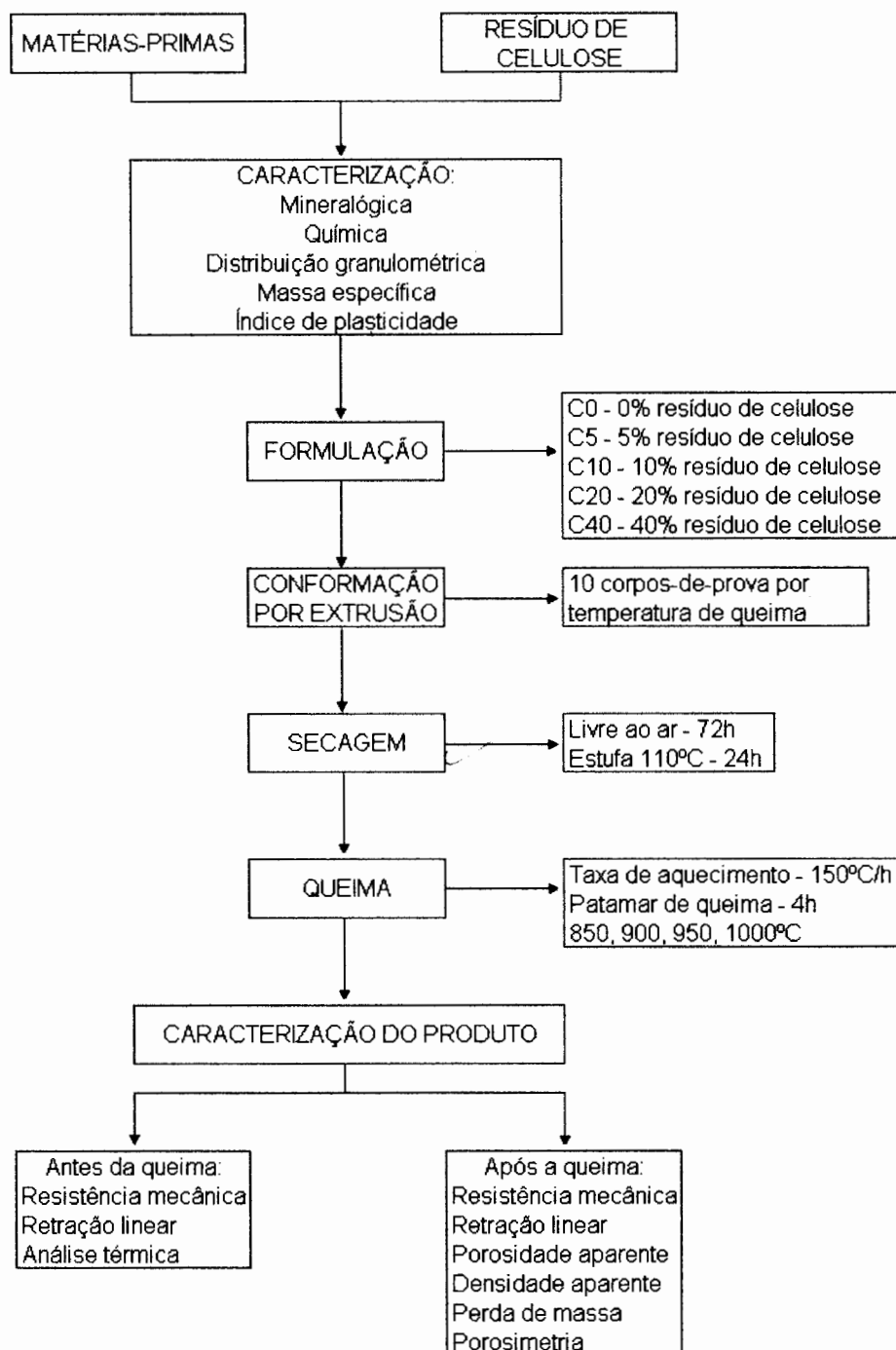


Figura 5.1 – Diagrama esquemático do fluxograma utilizado neste trabalho.

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas empregadas no desenvolvimento deste trabalho foram duas argilas (uma “gorda” e uma “magra”) e um resíduo de celulose proveniente do processo de fabricação da indústria de papel.

A argila denominada “gorda” é proveniente de uma jazida localizada na região de Canoas/RS e a denominada “magra” é proveniente da região de Sapucaia do Sul/RS, mas ambas foram coletadas no depósito da indústria cerâmica doadora.

O resíduo foi fornecido por uma indústria que fabrica papel, localizada na região Metropolitana de Porto Alegre/RS e coletado na estação de tratamento de efluente da referida indústria após a passagem pelo filtro prensa.

As matérias-primas foram caracterizadas segundo sua composição mineralógica, composição química, características físicas, térmicas e propriedades mecânicas.

5.1.1 Composição química

As análises químicas foram executadas no Laboratório de Análises químicas do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da UFRGS, pelo método de fluorescência de raios X.

A Tabela 5.1 apresenta as composições químicas das argilas e do resíduo da indústria de papel.

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.1, pode-se observar que os principais constituintes das argilas são a SiO_2 , com percentuais variando de 66,4% a 70,6% e Al_2O_3 com variações de 13,4% a 16,6%. Estas quantidades estão relacionadas à proporção do mineral argiloso (argilomineral) presente nas duas argilas. No caso do resíduo, percebe-se que o principal constituinte é o CaO com percentual de 27,5%. Isto é devido ao processo de colagem³ utilizado atualmente na produção de papel, onde as empresas substituíram o caulim como carga mineral

³ Processo de Colagem: adição de produtos químicos específicos à suspensão fibrosa com o objetivo de controlar a penetração de líquidos na folha.

pelo carbonato de cálcio, pois é um material de custo mais baixo, que aumenta a compactidade e a brancura do papel.

Tabela 5.1 – Composição química das argilas e do resíduo (%).

% em peso	ARGILAS		RESÍDUO ⁴
	“gorda”	“magra”	
SiO ₂	66,41	70,60	9,03
Al ₂ O ₃	16,65	13,42	7,59
Fe ₂ O ₃	7,82	5,25	-
MnO	0,04	0,06	-
MgO	0,84	1,68	0,67
CaO	0,18	0,38	27,54
Na ₂ O	0,11	0,28	-
K ₂ O	1,05	4,28	0,12
TiO ₂	1,02	0,55	0,24
P ₂ O ₅	0,03	0,06	0,13
SO ₃	-	-	1,29
SrO	-	-	0,12
ZnO	-	-	0,10
Cl	-	-	0,09
Perda ao Fogo	5,87	3,43	53,09

Em relação à perda ao fogo, nas argilas esta se deve, provavelmente, à decomposição de minerais argilosos, assim como a combustão da matéria orgânica. Já no resíduo, o alto percentual de perda ao fogo deve-se ao fato de que este material é composto principalmente por materiais fibrosos orgânicos.

⁴ O resíduo foi calcinado a 1000°C antes da análise química.

5.1.2 Composição mineralógica

As análises mineralógicas das matérias-primas e do resíduo foram executadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais da UFRGS, por meio de difratometria de raios X, em um equipamento Shimadzu WDS.

A Figura 5.2 apresenta o difratograma da argila “gorda”, onde se identifica as fases presentes do material. A argila “gorda” possui como principais constituintes os argilominerais caolinita e illita, além de quartzo. A presença de quartzo está relacionada com a presença de SiO_2 , constatada na análise química. Em relação aos argilominerais, a illita está relacionada com o SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O , enquanto que a caolinita está relacionada com a presença de SiO_2 e Al_2O_3 .

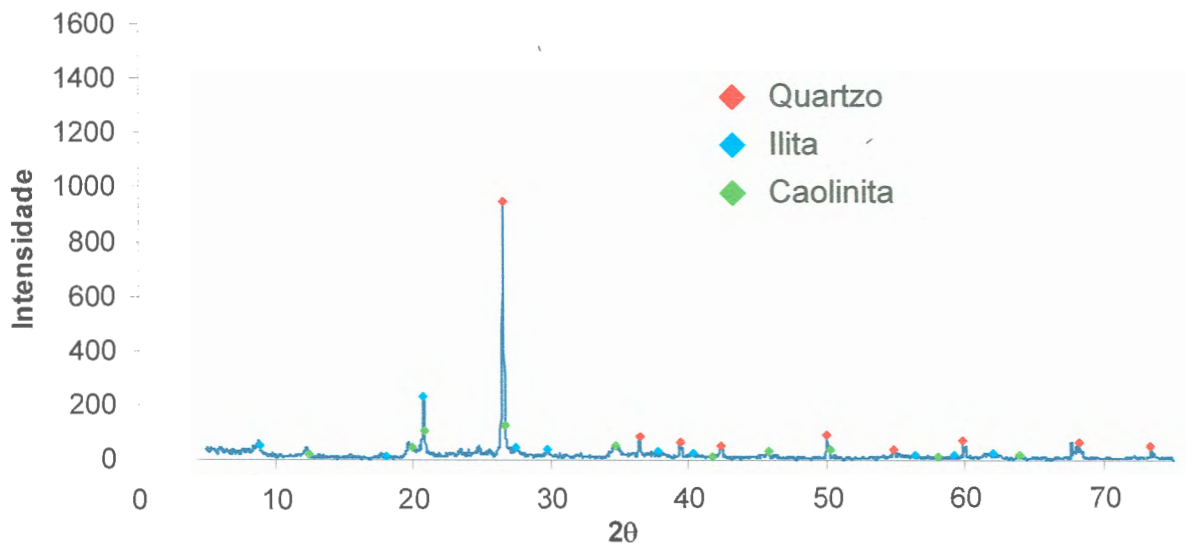


Figura 5.2 – Difratograma da argila “gorda”.

A Figura 5.3 apresenta o difratograma da argila “magra”, onde se identifica as fases presentes no material. Observa-se através do difratograma mostrado na Figura 5.3, que a argila “magra” possui como constituintes os argilominerais caolinita e illita, além do quartzo e a albita.

Como ocorre na argila “gorda”, constata-se a presença dos argilominerais caolinita e illita, além do quartzo, porém nesta argila ainda observa-se a presença da albita que pertence a uma série isomorfa de feldspatos sódico-cálcicos, onde ela é o feldspato mais comum dessa série. É considerado um feldspato sódico e o mais fundente da série, por isso é usado na cerâmica como um constituinte das massas.

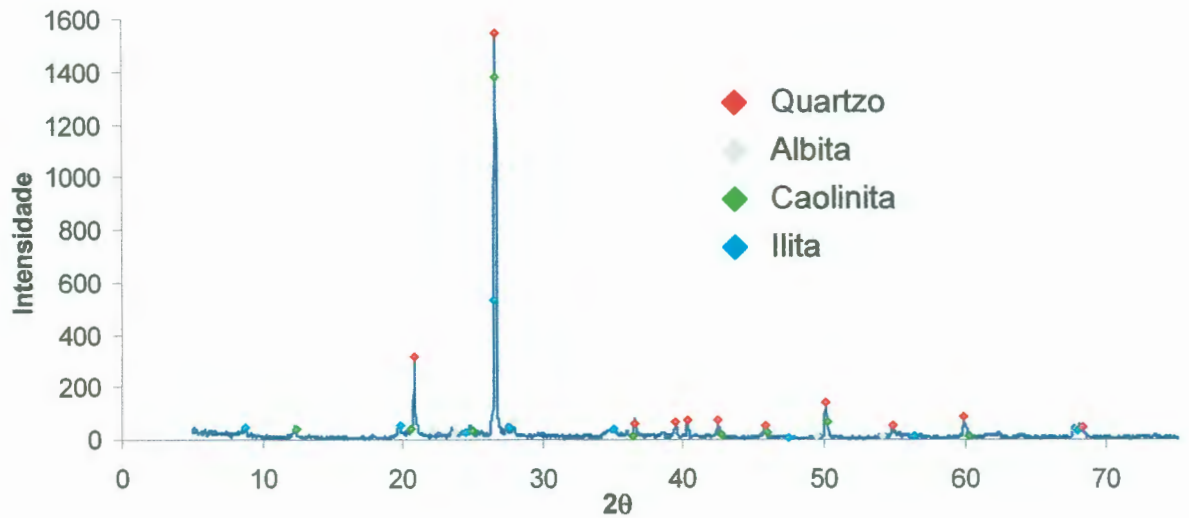


Figura 5.3 – Difratoograma da argila “magra”.

A Figura 5.4 apresenta o difratograma do resíduo de celulose, obtido do processo de fabricação do papel. Observa-se a presença da caolinita e da calcita. A caolinita é devida a presença de SiO_2 e Al_2O_3 e a calcita é devido ao alto teor de CaO , presentes na análise química.

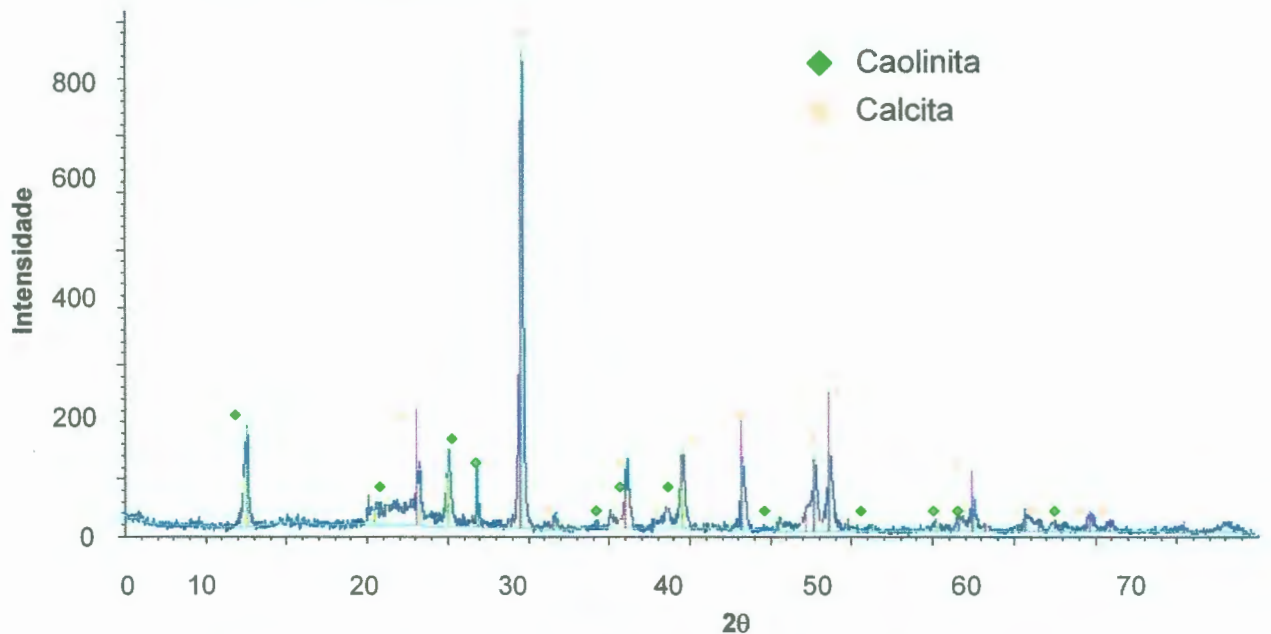


Figura 5.4 – Difratoograma do resíduo de celulose.

5.1.3 Propriedades físicas

5.1.3.1 Distribuição granulométrica

As matérias-primas e o resíduo foram submetidos à secagem em estufa a 110°C por 48 horas antes da realização do ensaio de granulometria. A Figura 5.5 apresenta os gráficos da distribuição granulométrica das argilas e do resíduo de celulose. A Tabela 5.2 apresenta os valores de D_{10} , D_{50} , D_{90} ,⁵ referentes às mesmas análises granulométricas. A distribuição granulométrica foi executada no Laboratório de Mecânica dos Solos da UNISINOS, pelo método descrito na norma ABNT/NBR7181.

Pelos resultados obtidos, pode-se observar que a argila “gorda” possui alto percentual (58%) de partículas com diâmetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$ e a argila “magra” 38%, com 62% de partículas com tamanho superior a $2 \mu\text{m}$. O resíduo de celulose apresentou distribuição granulométrica com valores bem superiores aos das argilas utilizadas.

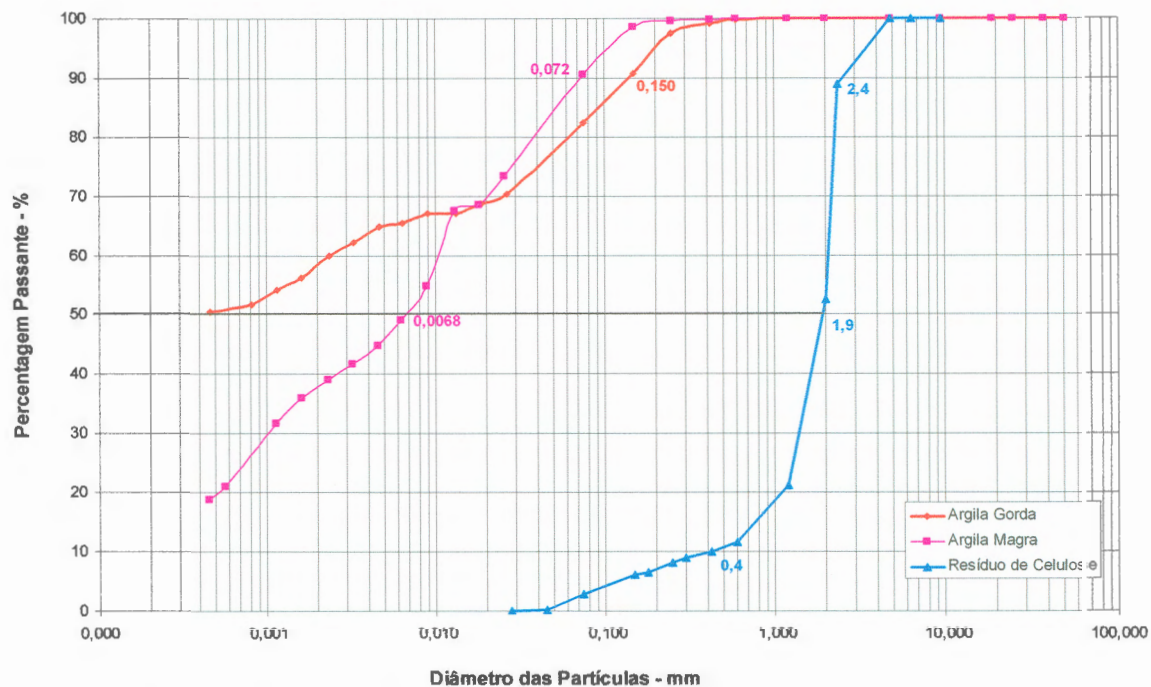


Figura 5.5 – Gráficos das distribuições granulométricas das matérias-primas.

⁵ D_{10} , D_{50} e D_{90} são porcentagens (10, 50 e 90%) as quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.

Tabela 5.2 – Distribuição granulométrica das diferentes matérias-primas (valores em mm).

Matéria-prima	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Argila “gorda”	0	0	0,150
Argila “magra”	0	0,0068	0,072
Resíduo de celulose	0,4	1,9	2,4

5.1.3.2 Massa específica

A determinação da massa específica das argilas foi executada no Laboratório de Mecânica dos Solos da UNISINOS pelo método baseado na norma ABNT/NBR 6508.

No caso do resíduo, a metodologia adotada para a caracterização deste índice físico, foi baseada no procedimento descrito por Dantas Filho (2004), onde se usou o frasco de Chapman de acordo com uma adaptação à norma da NBR 9776, pesando 75 gramas do resíduo seco e substituindo 350 cm³ de água por álcool isopropílico. A substituição da água por álcool deve-se ao fato que a tensão superficial da água não possibilitou o molhamento das partículas do resíduo, fazendo com que ele boiasse na superfície, problema este eliminado pelo uso do álcool. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS.

A massa específica do resíduo de celulose foi calculada conforme a Equação 5.1.

$$\gamma = \frac{75}{L - 350} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:

γ = massa específica do resíduo de celulose

L = leitura do frasco, volume ocupado pela mistura.

Os resultados obtidos de massa específica das matérias-primas são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Massa específica das matérias-primas.

Matéria-Prima	γ (g/cm ³)
Argila “gorda”	2,68
Argila “magra”	2,75
Resíduo de celulose	1,87

5.1.3.3 Índice de plasticidade

O índice de plasticidade é determinado através da Equação 5.2.

$$IP = LL - LP \quad (\text{Equação 5.2})$$

Onde:

LL = limite de liquidez

LP = limite de plasticidade

O limite de plasticidade mede a quantidade de água mínima necessária para que a argila adquira plasticidade e o limite de liquidez é o teor de umidade limite entre o estado líquido e o estado plástico do material.

Neste trabalho, escolheu-se o método de Atterberg para determinar o limite de plasticidade e de liquidez das argilas, baseado nas normas ABNT/NBR 7180 e ABNT/NBR 6459 e foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos da UNISINOS.

A partir dos resultados obtidos na determinação destas propriedades físicas, obteve-se 29,09% como limite de plasticidade da argila “gorda”, 18,95% como limite de plasticidade para a argila “magra”, 60,20 % de limite de liquidez da argila “gorda” e 35,8% de limite de liquidez da argila “magra”.

Com os dados obtidos, determinou-se como índice de plasticidade da argila “gorda” igual a 31,10% e da argila “magra” de 16,85%.

Ambrosio (2003) descreve que o índice de plasticidade é um parâmetro utilizado para a classificação de argilas, podendo-se dividir as matérias-primas em dois grupos:

- i) matérias-primas de média plasticidade ($7\% < IP < 15\%$);
- ii) matérias-primas altamente plásticas ($IP > 15\%$).

Neste caso, as duas argilas são consideradas de alta plasticidade, porém observa-se que a diferença entre os valores é significativa, ficando a argila “magra” praticamente no limite da classificação.

5.1.4 Análise térmica

As técnicas de termoanálises utilizadas neste trabalho foram a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (ATD) e a dilatométrica (DLT). As técnicas utilizaram uma temperatura de queima de aproximadamente 1000°C sendo que na dilatométrica usou-se uma taxa de aquecimento de 150°C/h , com patamar de 4 horas e no ATD e TG uma taxa de aquecimento de $12,5^{\circ}\text{C/min}$. Estes ensaios foram realizados em atmosfera oxidante no Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS em um sistema de análises térmicas da marca BP Engenharia, modelo RB3000-20.

5.2 PROCESSAMENTO CERÂMICO

5.2.1 Preparo das matérias-primas

As argilas utilizadas foram submetidas à secagem em estufa a temperatura de 110°C por 48 horas. Após a secagem, foram moídas em ral de porcelana para desagregar e cominuir o material. A seguir, foram passadas na peneira de abertura de 2,38 mm para utilização como matéria-prima argilosa no processo de conformação por extrusão. O resíduo de celulose foi usado conforme coletado na indústria, sem sofrer qualquer alteração das suas características físicas.

5.2.1.1 Formulação

A mistura da massa cerâmica foi realizada em uma argamassadeira para uma melhor homogeneização do material depois de umedecida. Essa mistura foi feita até que o material se tornasse plástico, neste caso acrescentando aproximadamente 25% de água em peso. A Figura 5.6 mostra a argamassadeira utilizada na

homogeneização das formulações. A Tabela 5.4 apresenta as formulações preparadas, com seus respectivos percentuais.



Figura 5.6 – Argamassadeira usada na homogeneização do material.

Tabela 5.4 – Identificação das formulações usadas neste trabalho (% em peso).

Identificação	Argila “magra” (%)	Argila “gorda” (%)	Resíduo de celulose (%)
C0	50	50	-
C5	47,5	47,5	5
C10	45	45	10
C20	40	40	20
C40	30	30	40

A sigla C0 significa a mistura das argilas na mesma proporção (50%), a partir da sugestão da olaria fornecedora da matéria-prima, sem a adição de resíduo de

celulose. O número ao lado do C identifica o teor da inclusão do resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica (5, 10, 20 e 40 % em peso).

5.2.1.2 Conformação

As formulações foram conformadas em uma extrusora (maromba) do Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS, utilizando uma pressão de vácuo de 700 mmHg⁶. Os corpos-de-prova foram moldados com área da base média de 20,4 X 88 mm² e espessura média de 10,3 mm.

5.2.1.3 Secagem

A secagem dos corpos-de-prova extrudados foi executada de duas formas distintas e consecutivas: secagem livre ao ar e secagem em estufa.

A secagem livre ao ar foi realizada expondo as peças conformadas ao ar, numa sala com controle de temperatura ($24\pm 1^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa ($\approx 70\%$), apenas para que a umidade excessiva do corpo-de-prova verde evaporasse. Realizou-se esta secagem por 72 horas, tempo visualmente suficiente para o desaparecimento da umidade superficial dos corpos-de-prova.

A secagem em estufa foi realizada a temperatura de 110°C por 24 horas, para que a água utilizada na conformação, ainda presente, fosse expelida dos corpos-de-prova. Após a secagem, caracterizaram-se a resistência mecânica a verde e a retração linear.

5.2.1.5 Queima

As formulações foram queimadas em forno elétrico, em diferentes temperaturas (850, 900, 950 e 1000°C). O patamar de queima foi de 4 horas com uma taxa de aquecimento de $150^{\circ}\text{C}/\text{hora}$.

As temperaturas foram definidas a partir de duas referências:

- Temperaturas usualmente utilizadas nas olarias (850, 900 e 950°C);

⁶ Pressão indicada no manômetro do equipamento utilizado.

- Temperatura de 1000°C, definida devido ao alto teor de CaO na análise química do resíduo, para observar possíveis reações de expansão ou mudanças de fase durante a sinterização.

5.2.1.6 Caracterização após a queima

Os corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações investigadas foram caracterizados por meio de ensaios normalizados e procedimentos laboratoriais. Após a queima em atmosfera oxidante, determinaram-se a porosidade aparente, absorção de água, resistência mecânica (flexão a quatro pontos), retração linear, densidade aparente e perda ao fogo. Além disso, procedeu-se a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio e a análise mineralógica das formulações que se julgaram necessárias após a queima.

Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente. O procedimento para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseou-se na determinação do peso da amostra seca (P_s) e dos pesos úmido (P_u) e imerso (P_i).

Para que se possa realizar a pesagem do corpo de prova imerso e úmido é necessário que os corpos-de-prova tenham sido imergidos em água por um mínimo de 24 horas. Para a realização do peso imerso, utilizou-se o Princípio de Arquimedes, de deslocamento de um fluido por um corpo imerso.

Assim, utilizando-se o método de Arquimedes determina-se a porosidade aparente dos corpos-de-prova, expressa pela Equação 5.3.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5.3})$$

Os valores de absorção de água estão diretamente ligados à porosidade aberta do material, portanto, a absorção de água é obtida através da Equação 5.4.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (\text{Equação 5.4})$$

Os valores limites de absorção de água, segundo a ABNT/NBR 15270-1 (2005), ficam entre 8% e 22%.

Para a determinação da densidade aparente das peças queimadas, foi utilizado o método mencionado por Santos (1989), conforme Equação 5.5.

$$D_{ap} = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (\text{Equação 5.5})$$

Resistência mecânica. A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através da determinação da resistência mecânica à flexão a quatro pontos. Para tanto, utilizou-se uma máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL2000, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min.

A Figura 5.7 apresenta, esquematicamente, a disposição dos corpos-de-prova para efetuar-se o ensaio, bem como o diagrama de distribuição de solicitações (momento fletor).

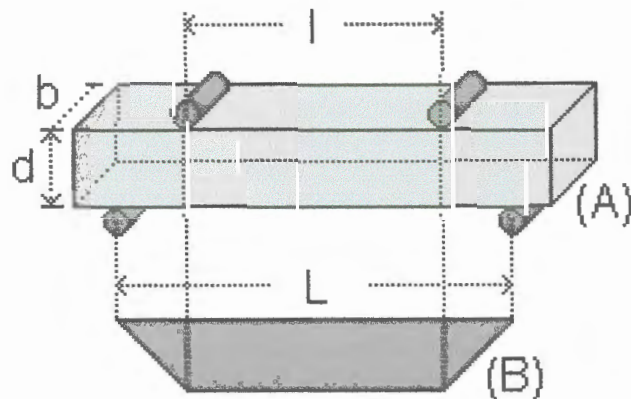


Figura 5.7 – Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).

Segundo Vicenzi (1999), Bergmann (2003) e Pureza (2004), o ensaio de resistência mecânica à flexão a 4 pontos é o mais utilizado em materiais cerâmicos, pois a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar na área sujeita a maior carga é mais elevada. A Equação 5.6 apresenta a fórmula apresentada para o cálculo da resistência mecânica a flexão (σ) dos corpos-de-prova.

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L-l)}{b \times d^2} \quad \text{(Equação 5.6)}$$

Onde:

σ = tensão máxima de ruptura;

P = carga máxima aplicada;

b = base do corpo-de-prova;

d = altura do corpo-de-prova;

l = distância entre os apoios superior;

L = distância entre os apoios inferior.

Retração linear. Para a determinação da retração linear foi procedida a medição do comprimento do corpo-de-prova após a secagem em estufa e após a queima nas diversas temperaturas. As Equações 5.7a e 5.7b relacionam as dimensões medidas do corpo-de-prova para a obtenção das propriedades após a secagem em estufa e após a queima.

$$RLs = \frac{Lv - Ls}{Ls} \times 100 \quad \text{Equação (5.7a)}$$

$$RLq = \frac{Ls - Lq}{Ls} \times 100 \quad \text{Equação (5.7b)}$$

Onde:

RLs = retração linear de secagem;

RLq = retração linear de queima;

Lv = comprimento após a conformação;

Ls = comprimento após a secagem em estufa;

Lq = comprimento após a queima.

Perda de massa. A perda de massa das formulações foi determinada após queima. A Equação 5.8 apresenta a relação utilizada na determinação da perda de massa após queima.

$$Pm = \frac{ms - mq}{ms} \times 100 \quad (\text{Equação 5.8})$$

Onde:

Pm = perda de massa;

ms = massa do corpo-de-prova após a secagem;

mq = massa do corpo-de-prova após a queima.

Porosimetria. A análise de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada no Laboratório de Materiais de Construção – UNISINOS, em um porosímetro Quantachrome, modelo Poromaster 33, que mede o volume de poros de 200 a 0,0070 μm de diâmetro, trabalhando com uma pressão de 0 a 0,34 MPa para o sistema de baixa pressão e com uma pressão de 0,34 a 227,37 MPa para o sistema de alta pressão.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados, divididos em antes da queima e após queima. Os efeitos das variáveis estudadas foram verificados através da análise de variância, com um nível de confiança de 95%. A análise estatística e os dados utilizados nessa análise estão disponíveis no Anexo I.

6.1 ANTES DA QUEIMA

As propriedades da massa cerâmica antes da queima (após secagem), com e sem resíduo de celulose incorporado, são apresentados a seguir.

6.1.1 Resistência mecânica

A variação da resistência mecânica à flexão (4 pontos) dos corpos cerâmicos verdes em função do teor de resíduo de celulose nas formulações após a secagem total dos corpos-de-prova é mostrada no gráfico da Figura 6.1.

Através do gráfico da Figura 6.1, observa-se que a resistência das formulações variou de 6,9 MPa a 10,4 MPa, crescendo em função da quantidade de resíduo de celulose adicionada na formulação. Portanto, todas as formulações com resíduo obtiveram uma resistência a verde superior a da formulação sem resíduo. Segundo Santos (1989), a tensão mínima de ruptura a 110°C para a massa cerâmica deve ser de 2,5 MPa. Dessa forma, todas as formulações estão dentro deste parâmetro.

O aumento da resistência mecânica a verde pela presença de materiais orgânicos fibrosos – a celulose – na massa cerâmica está associado ao entrelaçamento das fibras, promovendo o efeito reforço na matriz argilosa. A Figura 6.2 apresenta micrografia por microscopia óptica de uma superfície de ruptura de um corpo-de-prova a verde (após secagem), formulado com 40% de resíduo de celulose. É possível observar fibras de celulose anisotropicamente distribuídas na superfície de ruptura, sugerindo que no interior da massa cerâmica haja um entrecruzamento das fibras que aumentaria a resistência mecânica da massa cerâmica após conformação e secagem.

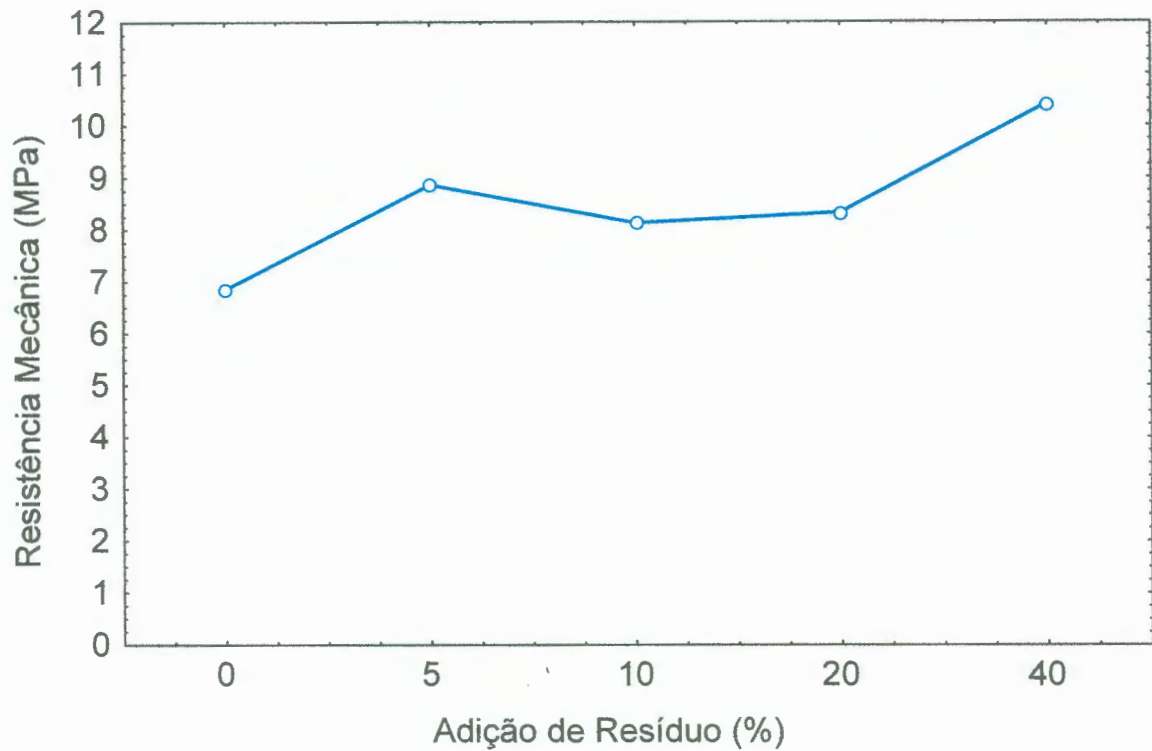


Figura 6.1 – Variação da resistência mecânica à flexão (4 pontos) após secagem total dos corpos cerâmicos verdes em função do teor de resíduo de celulose em sua formulação.

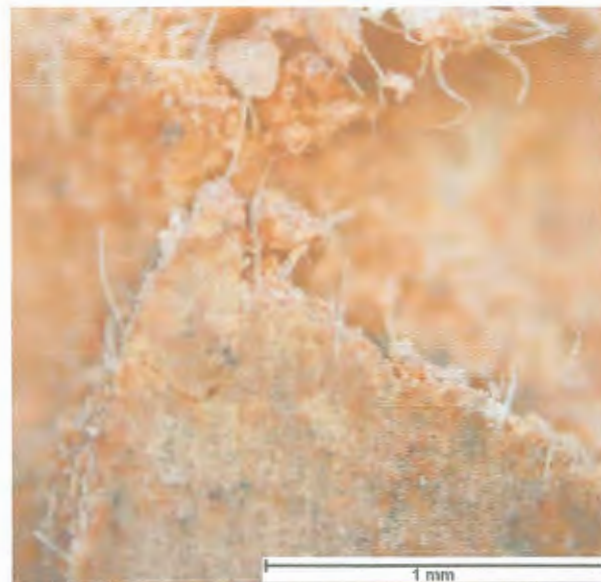


Figura 6.2 – Micrografia por microscopia óptica da superfície de ruptura de um corpo-de-prova a verde (após secagem), formulado com 40% de resíduo de celulose. É possível observar um entrelaçamento de fibras de celulose que ocorreria no interior da massa cerâmica, responsável pelo aumento da resistência mecânica da massa cerâmica após conformação e secagem. (Aumento: 50X).

6.1.2 Retração linear (RLs)

A variação da retração linear dos corpos em função do teor de resíduo de celulose nas formulações após a secagem total dos corpos-de-prova é apresentada na Figura 6.3. Houve uma variação de retração de 8,6% a 12,0% nos corpos-de-prova. Conforme visto na revisão bibliográfica, segundo SACME (1986), a retração linear de secagem está em geral compreendida entre 3 e 8% para peças conformadas. Neste caso, as formulações com e sem resíduo ultrapassaram o limite máximo citado.

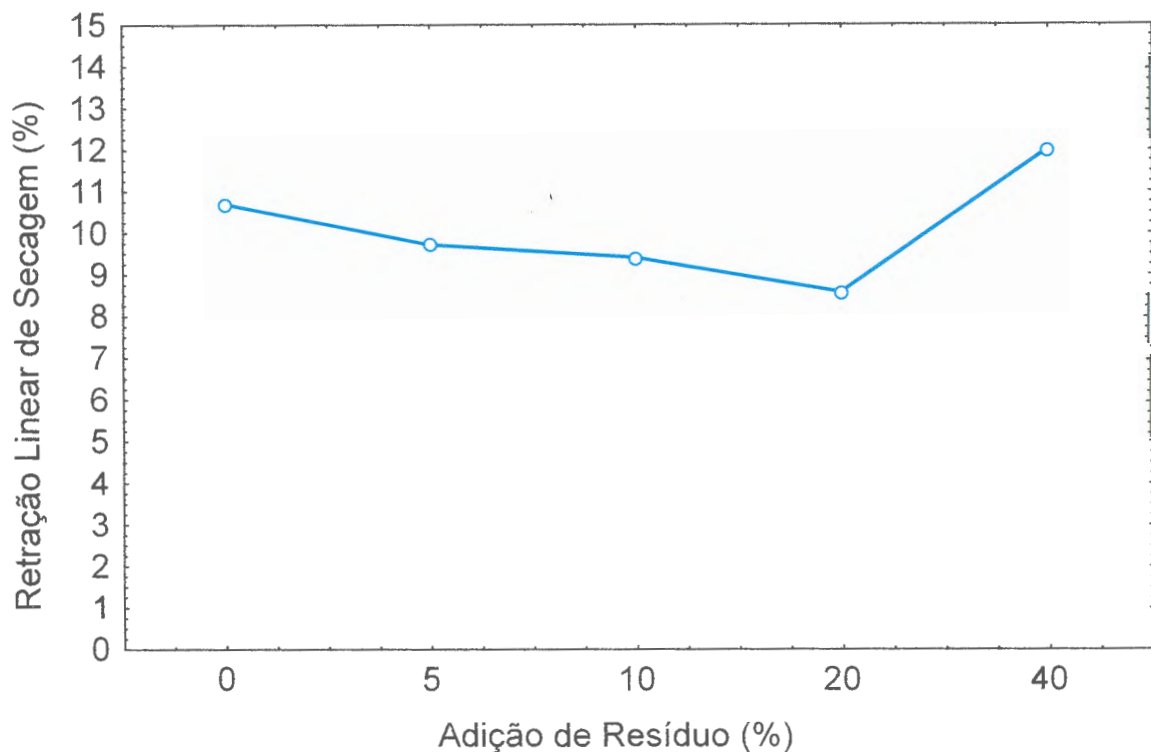


Figura 6.3 – Variação da retração linear após secagem total dos corpos cerâmicos verdes em função do teor de resíduo de celulose em sua formulação.

A variação de retração linear em função da adição de resíduo de celulose na formulação pode ser imputada ao teor de umidade do resíduo de celulose e da argila. Aparentemente, a adição de resíduo de celulose diminui a água de plasticidade necessária à argila. De fato, há uma leve tendência à menor retração linear após secagem para as massas cerâmicas formuladas com 5, 10 e 20% de resíduo de celulose. No entanto, a adição de 40% de resíduo de celulose não obedeceu a essa lógica, já que houve um aumento na retração linear da massa cerâmica em relação à sem resíduo. Supostamente, a elevada quantidade de:

resíduo de celulose na massa cerâmica da formulação de 40% acarreta na formação de espaços entre fibras de celulose que eventualmente permitiriam uma maior retenção de água higroscópica na massa cerâmica.

6.2 APÓS A QUEIMA

As propriedades dos corpos cerâmicos após queima em função da quantidade de resíduo de celulose adicionada na formulação da massa cerâmica são apresentadas a seguir.

6.2.1 Porosidade aparente (P_{ap}) e densidade aparente (D_{ap})

A Figura 6.4 apresenta a variação da porosidade aparente (P_{ap}) em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos para as diferentes quantidades de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica. Junto aos respectivos pontos do gráfico, são apresentadas micrografias por microscopia óptica dos corpos cerâmicos investigados, formulados com 5% e com 40% de resíduo de celulose, que correspondem respectivamente aos de maior e menor porosidade aparente. Como era de se esperar, a porosidade aparente diminui significativamente à medida que aumenta a temperatura de queima, como resultado da densificação, decorrente do processo de sinterização (processo termicamente ativado).

Comparando os resultados em função da presença de resíduo de celulose na formulação, constata-se que a adição de 5 e 10% de resíduo promove uma maior densificação dos corpos cerâmicos, chegando a uma redução superior a 10% (10,32 e 11,15% respectivamente) para a queima a 1000°C, se comparados com a porosidade dos corpos cerâmicos sem resíduos queimados à mesma temperatura (12,70%).

Os corpos cerâmicos com 20% de resíduo de celulose na formulação mantiveram praticamente os mesmos valores de porosidade que os obtidos para os corpos cerâmicos sem resíduo, considerando a mesma temperatura de queima.

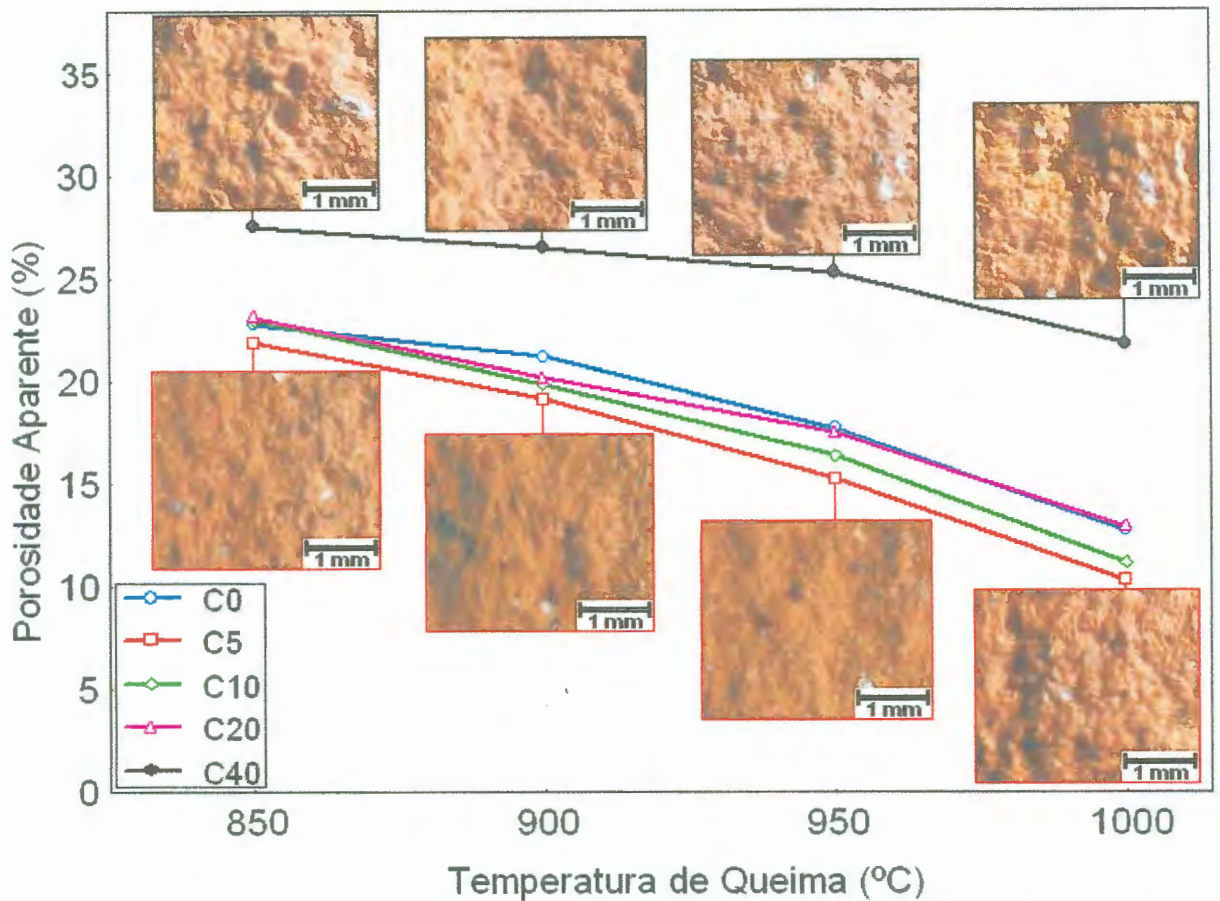


Figura 6.4 – Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos para os diferentes teores de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica.

A adição de 40% de resíduo de celulose à formulação fez com que houvesse um aumento significativo da porosidade. Para a queima a 1000°C, a porosidade do corpo cerâmico com 40% de resíduo de celulose alcançou cerca do dobro do valor da porosidade do corpo cerâmico sem adição de resíduo (21,80%).

A Figura 6.5 apresenta a variação da densidade aparente (D_{ap}) em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos para as diferentes quantidades de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica. Os valores de D_{ap} variaram de 1,84 a 2,19 g/cm³, tendo sua variação sido esperadamente quase a inversa à da porosidade aparente, resultado dos mesmos fenômenos que levam à densificação da massa cerâmica.

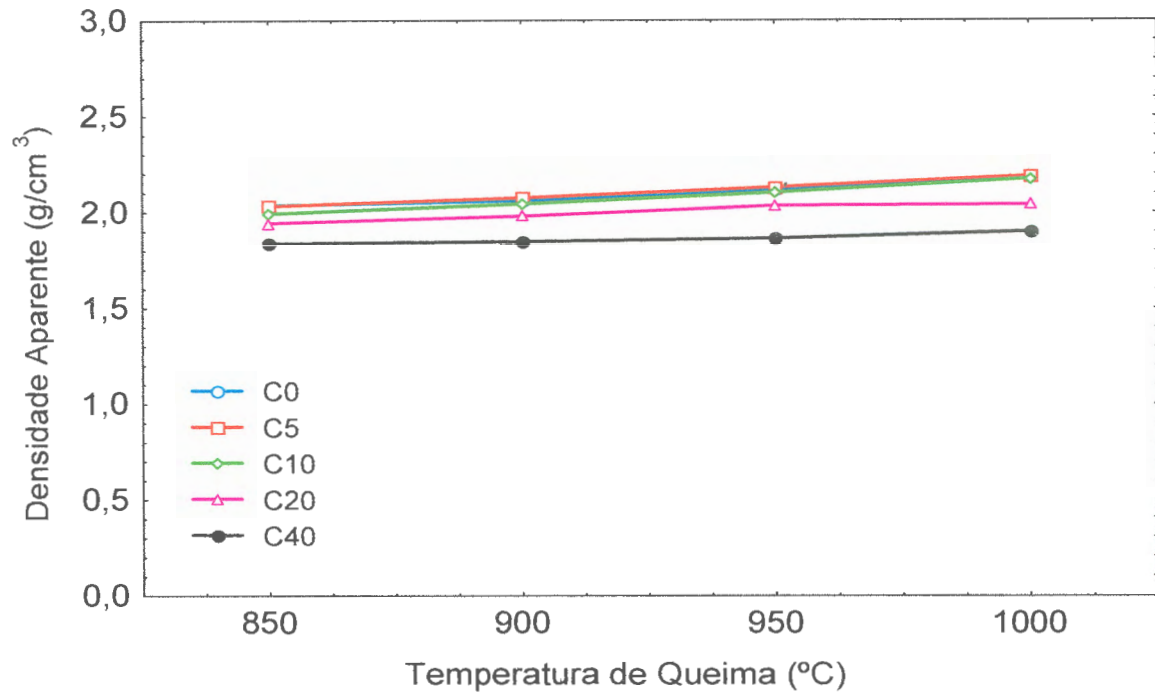


Figura 6.5 – Densidade aparente das formulações com e sem resíduo de celulose em função da temperatura de queima.

6.2.1.1 Tamanho de Poros

Como informação adicional para a caracterização da porosidade após queima, foi determinada a porosimetria dos corpos cerâmicos formulados com 0, 5, 10, 20 e 40% de resíduo de celulose, nas diferentes temperaturas de queima investigadas. As Figuras 6.6 a 6.10 apresentam os resultados obtidos.

Pelos resultados obtidos, pode-se observar que o tamanho dos poros foi maior com o aumento da temperatura de queima, para os corpos cerâmicos de todas as formulações investigadas, ao contrário do que foi constatado para a porosidade aparente. A maior concentração de poros está na região dos macroporos⁷ e que à medida que se aumenta a temperatura de queima, a quantidade de poros também aumenta nesta região. Por outro lado, a distribuição do tamanho de poros variou com a quantidade de resíduo de celulose adicionada: quanto maior a quantidade de

⁷ De acordo com a definição da International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (1972), os poros se classificam em 3 categorias de acordo com o diâmetro: microporos ($\varnothing < 0,02\mu\text{m}$); mesoporos ($0,02 < \varnothing < 0,5\mu\text{m}$); macroporos ($\varnothing > 0,5\mu\text{m}$).

resíduo de celulose na formulação, maior o tamanho dos poros, o que acompanhou o resultado obtido para a porosidade aparente dos mesmos corpos cerâmicos.

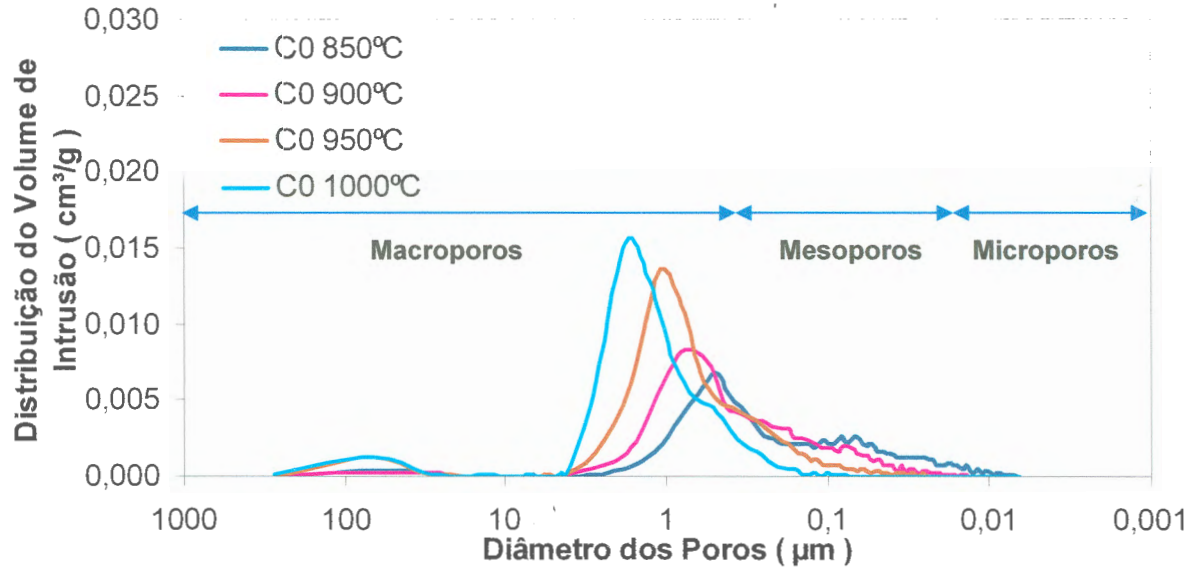


Figura 6.6 – Distribuição de tamanho de poros para os corpos cerâmicos formulados somente com argilas, em função da temperatura de queima.

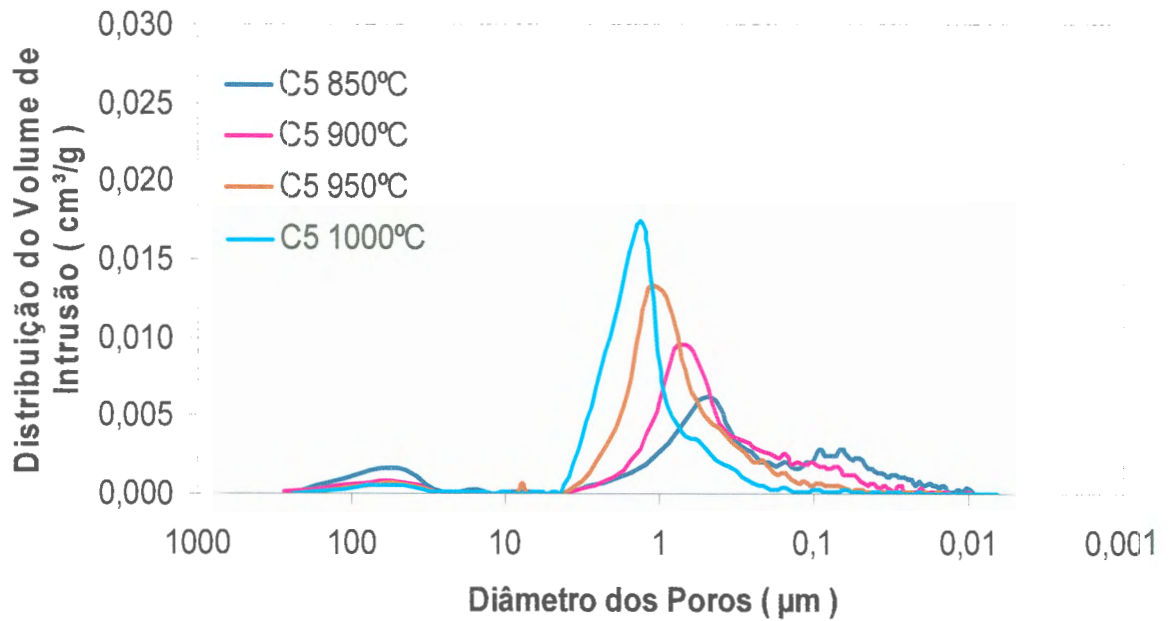


Figura 6.7 – Distribuição de tamanho de poros para os corpos cerâmicos formulados com 5% de resíduo de celulose, em função da temperatura de queima.

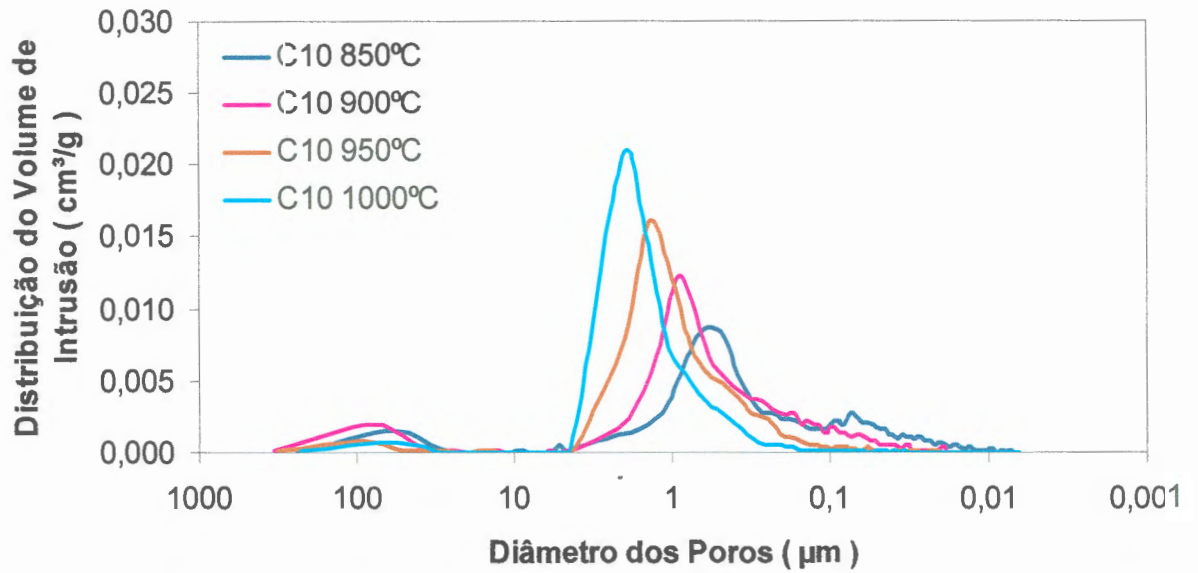


Figura 6.8 – Distribuição de tamanho de poros para os corpos cerâmicos formulados com 10% de resíduo de celulose, em função da temperatura de queima.

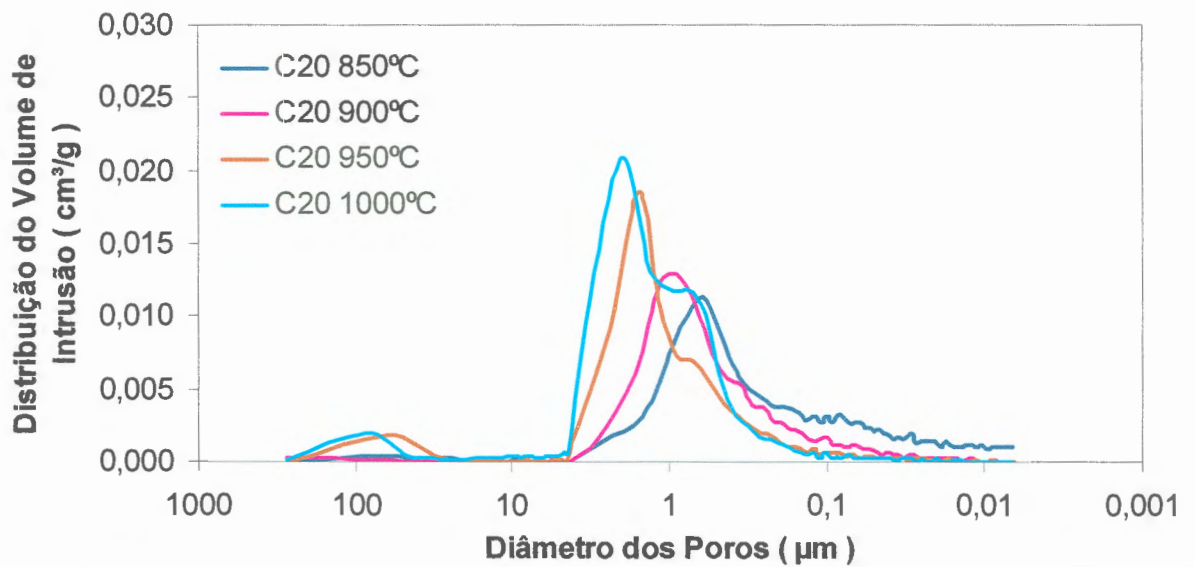


Figura 6.9 – Distribuição de tamanho de poros para os corpos cerâmicos formulados com 20% de resíduo de celulose, em função da temperatura de queima.

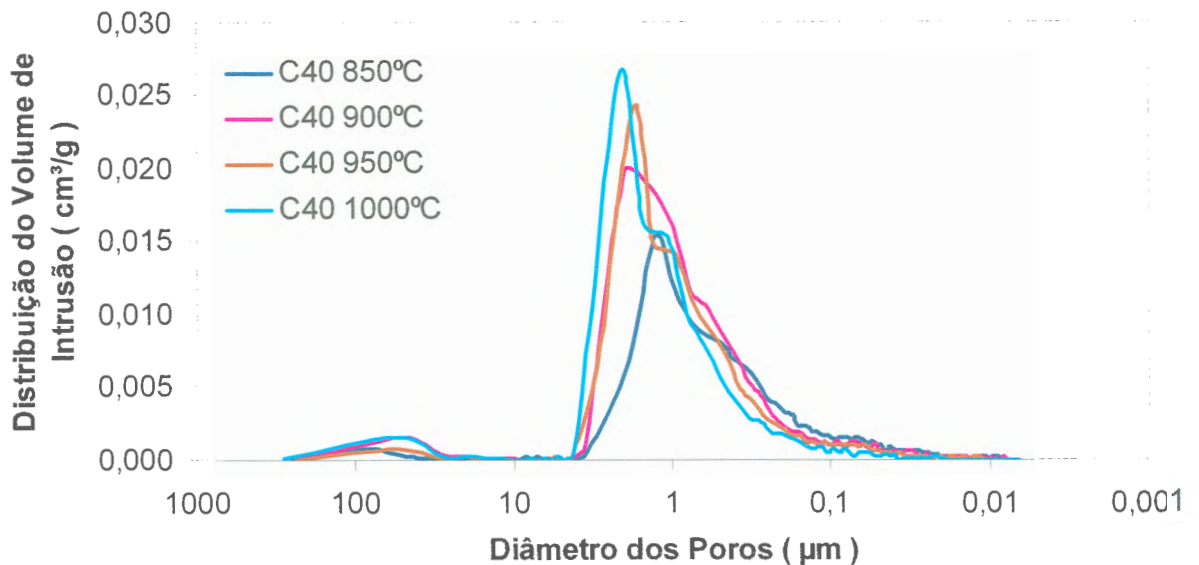


Figura 6.10 – Distribuição de tamanho de poros para os corpos cerâmicos formulados com 40% de resíduo de celulose, em função da temperatura de queima.

O tamanho dos poros presentes dos corpos cerâmicos pode ser explicado, segundo Arantes *et al.* (2001), por dois fenômenos que ocorrem durante a queima. O primeiro é da vitrificação, responsável pela densificação do corpo cerâmico, que se estabelece a partir da formação da fase vítrea, e a reação desta com elementos fundentes presentes na massa cerâmica. Como resultado, a fase vítrea vai continuamente diminuindo sua viscosidade e, por força de capilaridade, estabelece um fluxo laminar que promove a redução gradativa do volume dos poros, eliminando os pontos de interconexão existentes. Aqui, pode-se esperar uma coalescência de poros: poros grandes crescendo à custa de poros menores.

Assim, a fase gasosa aprisionada na massa cerâmica, incluindo os gases eventualmente formados em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes da massa (oxidação de material orgânico, decomposição de minerais), expande e evolui em direção ao meio externo, à medida que avança o processo de sinterização. Isto explicaria por que a adição do resíduo de celulose (material orgânico fibroso), de 5 até 40%, aumenta o volume de macroporos: a matéria orgânica incorporada na formulação liberará mais gases durante a sinterização.

A partir de certo estágio do processo de queima, a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros ainda existentes no interior do corpo, isolando-

os do meio externo, dando origem à porosidade fechada do produto e com isso isolando o gás no interior destes poros.

Deste ponto em diante, dois mecanismos passam a se confrontar diretamente:

- i) o gás aprisionado dificulta o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, e, à medida que este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado aumenta, tornando cada vez mais difícil a densificação;
- ii) o aumento da temperatura também contribui para o aumento da pressão interna dos gases, ao mesmo tempo em que reduz a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros aumente, gerando o fenômeno de inchamento dos poros (BELTRÁN *et al.*, 1996).

6.2.2 Resistência Mecânica

A Figura 6.11 apresenta a variação da resistência mecânica em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos para os diferentes teores de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica. A resistência mecânica dos corpos cerâmicos investigados variou entre 14,4 MPa e 22,3 MPa, bem superior, portanto, a 1,5 e 3,0 MPa que, de acordo com NBR 15270-1 (2005), é a tensão mínima de ruptura após a queima para blocos cerâmicos comerciais de vedação e estrutural, respectivamente.

Como era de se esperar, com o aumento da temperatura de queima, aumenta a resistência mecânica. Essa variação está associada à densificação do corpo cerâmico, à custa da porosidade, o que seria um indicativo da redução da população e do tamanho de defeitos concentradores de tensões.

De fato, se os resultados de resistência mecânica forem comparados com os de porosidade aparente, pode-se constatar uma variação inversamente proporcional. Os corpos cerâmicos formulados com 5% de resíduo de celulose foram os menos porosos e foram também os que apresentaram maior resistência mecânica, para todas as temperaturas de queima praticadas.

Os corpos cerâmicos formulados com 10% de resíduo de celulose apresentaram resistência mecânica superior aos corpos cerâmicos sem aditivação, assim como a porosidade aparente dos primeiros foi menor do que a desses últimos. Da mesma forma, os corpos cerâmicos formulados com 20% (resistência mecânica similar a dos corpos cerâmicos sem resíduo) e os formulados com 40% (resistência mecânica bem inferior aos demais) encontram correspondência com a variação da porosidade aparente com a temperatura de queima.

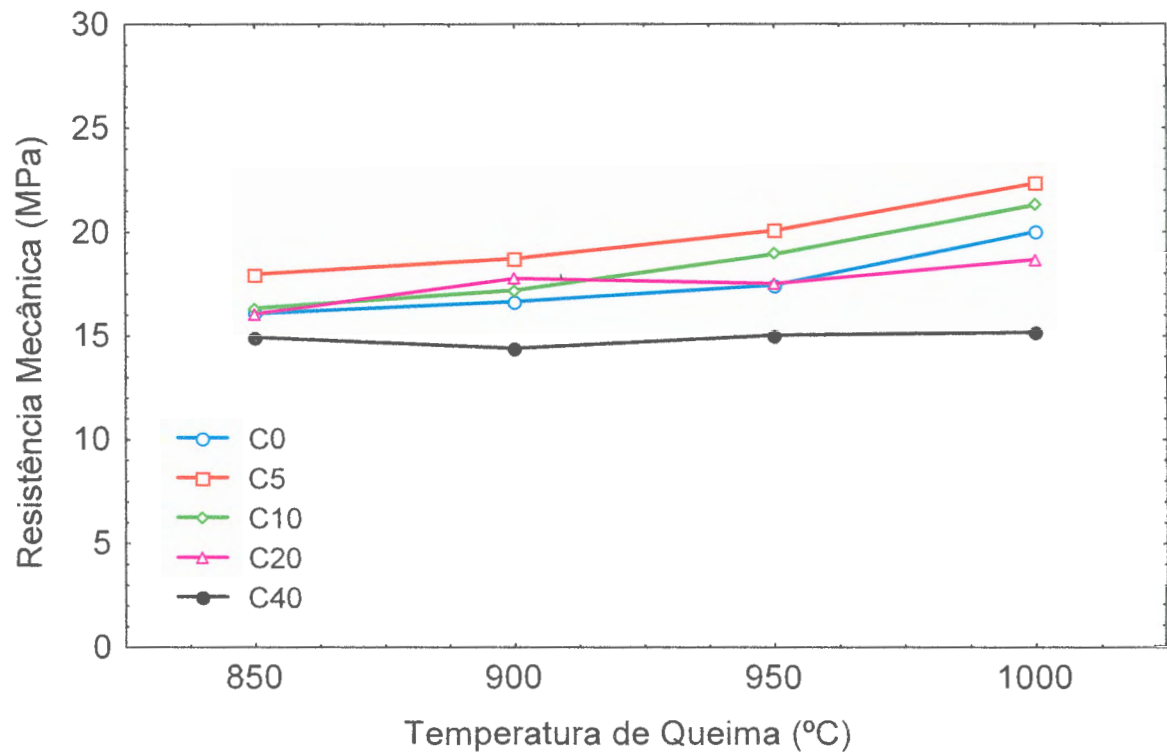


Figura 6.11 – Resistência mecânica das formulações com e sem resíduo de celulose em função da temperatura de queima.

Esta relação entre porosidade e resistência mecânica pode se entendida pela redução da área de resistência à solicitação mecânica. Poros não oferecem resistência e seriam concentradores de tensões, serviriam para iniciação da fratura, tanto mais criticamente quanto mais localizados próximos à superfície do corpo cerâmico.

A Equação 6.1 (de natureza empírica) representa essa relação entre a resistência mecânica e a porosidade (CALLISTER, 2002).

$$\sigma_p = \sigma_o * e^{-b.PT} \quad (\text{Equação 6.1})$$

Onde:

σ_p = resistência mecânica do material com poros;

σ_o = resistência do material sem poros;

b = constante (depende da geometria e distribuição dos tamanhos dos poros);

PT = porosidade total.

A Figura 6.12 apresenta um gráfico relacionando os valores de porosidade aparente de todos os corpos cerâmicos investigados (todas as formulações e todas as temperaturas de queima praticadas) com seus respectivos valores de resistência mecânica. No mesmo gráfico, é traçada uma curva (linha pontilhada) referente a uma equação do tipo da Equação 6.1, com σ_o assumindo o valor de 27,084 MPa e b igual a 0,0226. O índice de ajuste para essa regressão exponencial (R^2) é 0,8686.

Como é sabido, o valor de R^2 indica o quanto a equação representa os dados experimentais, tendo valor máximo 1. De fato, pela observação da Figura 6.12, pode-se constatar que há pontos que se distanciam mais que outros da linha pontilhada, representando desvios em relação aos pontos previstos pela equação empírica. Pode-se assim supor que para esses pontos não somente a porosidade teria sido fator de influência na resistência mecânica, ou seja, não somente poros teriam influenciado a resistência mecânica dos corpos cerâmicos investigados.

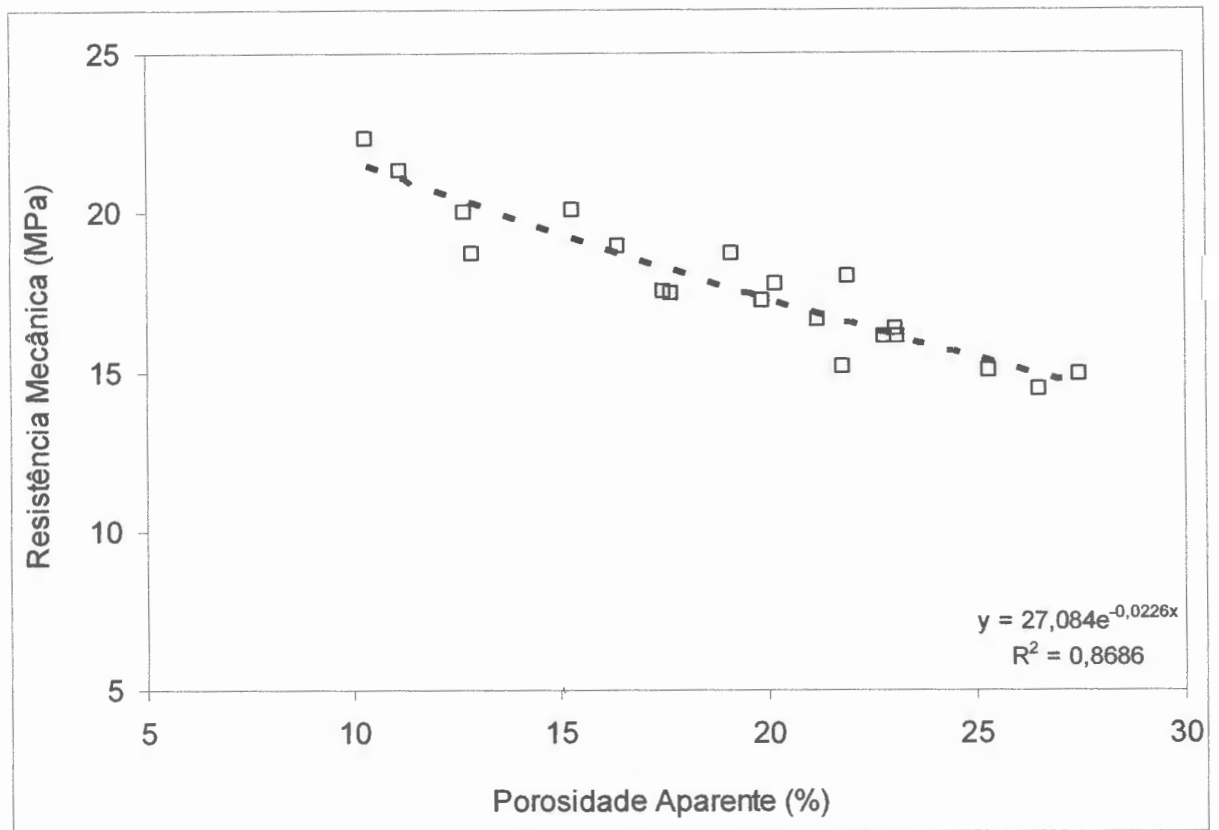


Figura 6.12 – Correlação entre os valores de porosidade aparente e resistência mecânica dos corpos cerâmicos investigados. A linha pontilhada representa a equação correspondente à equação empírica do tipo $\sigma_p = \sigma_0 \cdot e^{-b \cdot PT}$, com $\sigma_0 = 27,084$ MPa e $b = 0,0226$.

Uma boa evidência dessa suposição oferece a Figura 6.13 que apresenta uma face de ruptura para um corpo cerâmico formulado com 10% de resíduo de celulose, onde fica implícita a questão do defeito concentrador de tensões que leva à ruptura. Pela foto, pode-se questionar qual dos dois defeitos (o grão de quartzo, perto da superfície do corpo-de-prova) ou o poro (avantajado no seu tamanho, mas mais afastado da superfície) foi mais o comprometedor da resistência mecânica.

Assim, com base apenas no gráfico da Figura 6.12, pode-se inferir que os resultados de resistência mecânica dos corpos cerâmicos investigados correspondem, com um bom grau de ajuste ($R^2 = 0,8686$), à população de poros (dada pela porosidade aparente). Porém, os pontos que desviam da curva da equação empírica da mesma Figura 6.12 sugerem que a presença de poros avantajados e outros tipos de defeitos (como grãos grosseiros e trincas) e sua localização em relação à carga aplicada, podem atuar no sentido de diminuir a resistência mecânica do corpo cerâmico. Isso, sem excluir ainda a possibilidade de

que esses defeitos, quando muito próximos uns dos outros no interior do corpo cerâmico, atuarem sinergeticamente na concentração de tensões, comprometendo ainda mais a resistência mecânica. Aparentemente, essa conjugação de concentradores de tensão, e não simplesmente um único defeito, possa ter sido preponderante como definidor da resistência mecânica.



Figura 6.13 – Face de ruptura para um corpo cerâmico formulado com 10% de resíduo de celulose, evidenciando os prováveis defeitos concentradores de tensões que leva à ruptura. Na foto, pode-se questionar qual dos dois defeitos (o grão de quartzo, perto da superfície do corpo-de-prova) ou o poro (avantajado no seu tamanho, mas mais afastado da superfície) foi o maior defeito (Aumento: 10X).

A constatação de que para os corpos cerâmicos investigados há uma melhor relação entre resistência mecânica e a porosidade aparente (que indica a população de poros) do que entre a resistência mecânica e a porosimetria (que indica a distribuição de tamanho dos poros – Figuras 6.6 a 6.10) corroboraria esta suposição.

6.2.3 Curva de gresificação

Os resultados obtidos de absorção de água e retração linear para os corpos cerâmicos formulados com diferentes teores de resíduo de celulose são apresentados no gráfico da Figura 6.14, em função da temperatura de queima praticada.

De acordo com o prescrito pela ABNT/NBR 15270-1 (2005), os valores limites de absorção de água são 8% e 22%, limites esses indicados na mesma Figura 6.14. A partir deste dado, pode-se concluir que as formulações que atendem a este quesito foram: 0% de resíduo de celulose até a temperatura de 950°C; 5% e 10% até a temperatura de 900°C; 20% até a temperatura de 950°C e 40% em todas as temperaturas de queima.

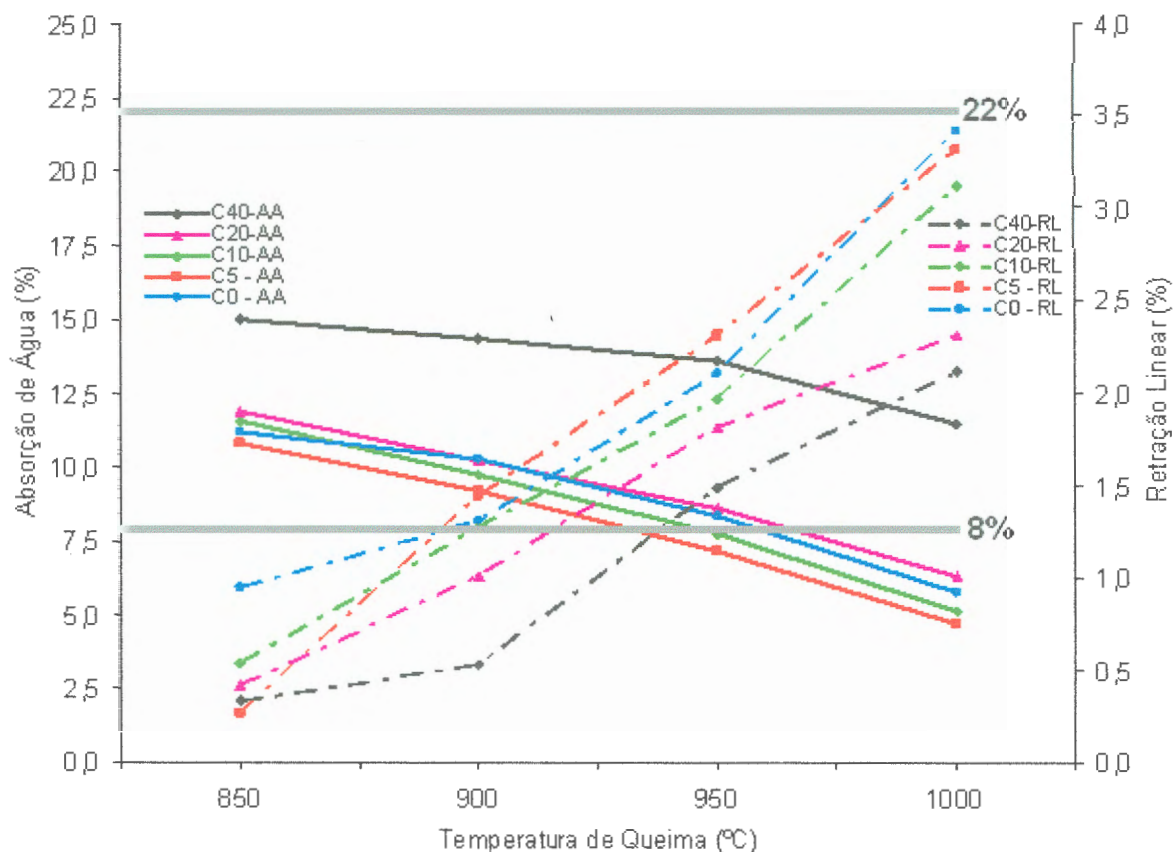


Figura 6.14 – Curva de gresificação (absorção de água e retração linear) das formulações com e sem resíduo de celulose em função da temperatura de queima.

Pela análise da Figura 6.14, pode-se observar que a tendência da absorção de água é a mesma da porosidade aparente dos corpos cerâmicos (Figura 6.4), como era de se esperar, pois a absorção de água – ou porosidade aberta - é parte da porosidade do corpo cerâmico. Assim, há uma diminuição dos valores à medida que se aumenta a temperatura de queima e, um aumento dos valores à medida que aumenta o teor de resíduo de celulose na formulação do corpo cerâmico. Uma exceção foi a adição de 5% de resíduo de celulose levou à obtenção de um corpo

cerâmico com a menor absorção de água, para todas as temperaturas de queima praticadas.

Ainda através do gráfico da Figura 6.14, constata-se que a retração variou entre 0,26% e 3,41%, conforme a quantidade de resíduo adicionado na formulação e conforme a temperatura de queima. Temperaturas de queima crescentes levaram a uma maior retração linear, indicando uma maior densificação dos corpos cerâmicos, decorrentes da mais intensa sinterização, fenômeno termicamente ativado. Nenhum corpo cerâmico das formulações investigadas, para qualquer temperatura de queima, apresentou retração linear superior a 8%, que seria um limite sugerido por Paschoal (2003).

Constata-se ainda que à medida que se aumenta a adição de resíduo de celulose, este tende a reduzir a sua retração linear, para todas as temperaturas de queima. Porém, como visto para a absorção de água, os corpos cerâmicos formulados com 5% de resíduo de celulose apresentaram uma maior densificação do que os sem aditivação.

A interpretação dos resultados obtidos podem se valer da curva de dilatação térmica da massa cerâmica que fornece informações quanto à variação dimensional no corpo-de-prova durante a queima. A Figura 6.15 apresenta as curvas termodilatométricas da queima das massas cerâmicas formuladas com 0, 5, 20 e 40% de resíduo de celulose, obedecendo à mesma curva de queima praticada (taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de 4 horas, a uma temperatura um pouco acima de 1000°C).

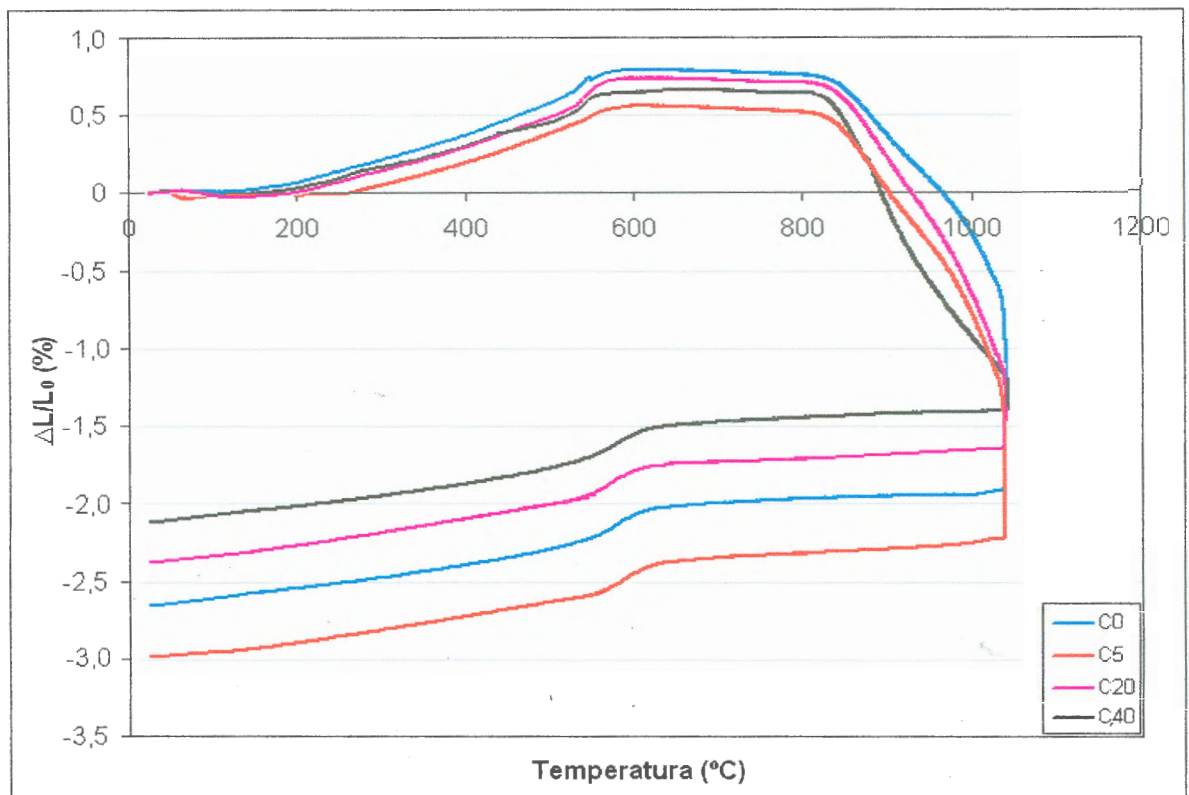


Figura 6.15 – Dilatação térmica das massas cerâmicas formuladas com 0, 5, 20 e 40% de resíduo de celulose, reproduzindo a curva de queima praticada (150°C/h e 4 horas de patamar a (um pouco acima de) 1000°C).

Pela Figura 6.15, pode-se observar uma seqüência de fenômenos, similares para todas as formulações, que vão ocorrendo à medida que aumenta a temperatura. Entorno de 200°C, termina o que seria a secagem da massa cerâmica, onde se constata até uma leve retração linear. A expansão que se inicia em seguida é devida à dilatação térmica propriamente dita. A aproximadamente 570°C ocorre uma inflexão na curva termodilatométrica pela transformação alotrópica do quartzo α em quartzo β . Após 850°C, fica mais evidente a sinterização, associada à significativa retração linear registrada.

No resfriamento do corpo cerâmico após o patamar de queima, observa-se uma inflexão da curva termodilatométrica novamente a cerca de 570°C pela transformação agora de quartzo β em quartzo α . Ao final, em valores próximos aos verificados nos ensaios de retração linear, obtém-se o quanto a massa cerâmica retraiu durante a queima.

Interessante observar que entre 850°C e a temperatura de patamar no ensaio de dilatação térmica, as curvas das diferentes formulações percorrem traçados que se entrecruzam e que a retração linear havida na temperatura mais alta variou de formulação para formulação, sendo menor, quanto maior o teor de resíduo de celulose. Isso indicaria, a princípio, que uma maior temperatura de queima seria tão mais eficiente para aumentar a densificação do corpo cerâmico, quanto maior o teor de resíduo de celulose em sua formulação.

6.2.4 Perda de massa

A Figura 6.16 apresenta a variação da perda de massa em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos para os diferentes teores de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica.

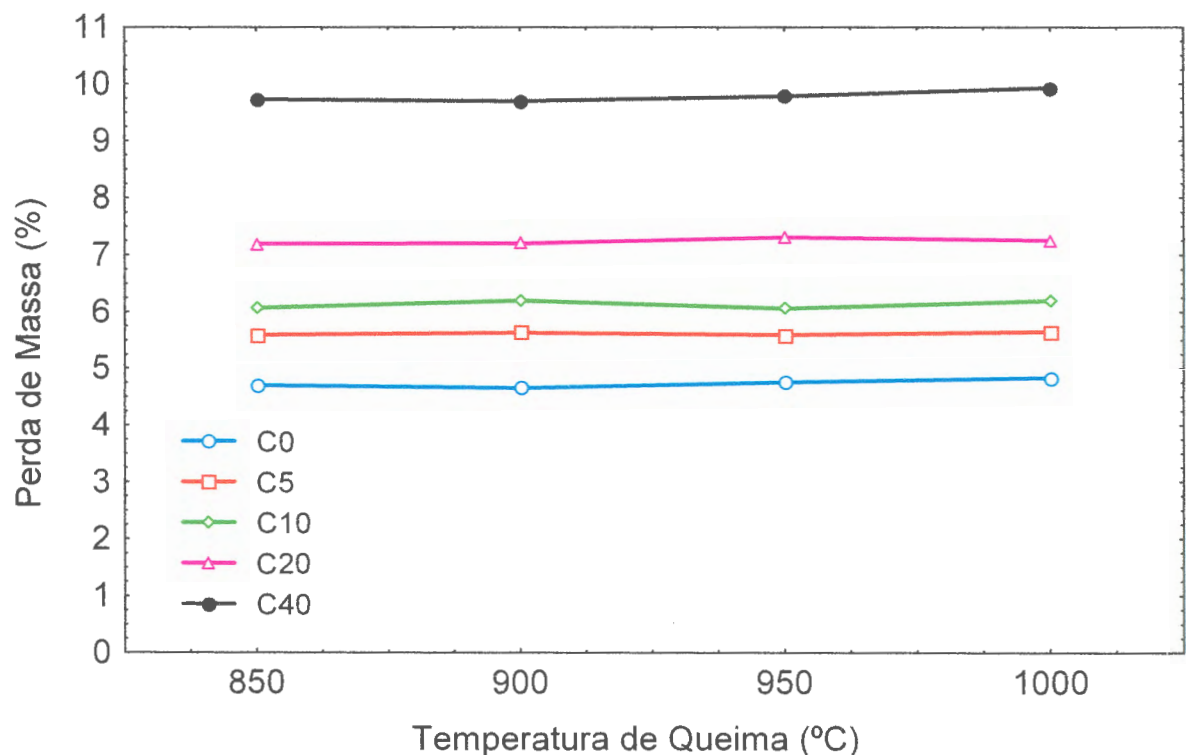


Figura 6.16 – Variação da perda de massa em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos para os diferentes teores de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica.

A perda de massa variou entre 4,65% e 9,93% em função da quantidade de resíduo de celulose na formulação do corpo cerâmico, e muito pouco para as temperaturas de queima entre 850°C e 1000°C. O acréscimo de perda de massa proporcional ao teor de resíduo de celulose na formulação era de se esperar, pela

natureza orgânica de boa parte dos constituintes desse resíduo. Assim, para uma perda de massa inferior a 5% do corpo cerâmico sem resíduo chega-se a uma perda de massa de quase 10% para o corpo cerâmico com 40% de resíduo de celulose na formulação. Isso está coerente com a perda ao fogo das argilas utilizadas (respectivamente, 5,87% e 3,43% para a argila “gorda” e argila “magra”) e 53,09% para o resíduo de celulose.

As curvas das análises termogravimétricas (ATG) e termodiferencial (ATD) oferecem subsídios para o entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a queima e que levam à perda de massa. A Figura 6.17 e Figura 6.18 apresentam respectivamente as curvas de queima das massas cerâmicas investigadas.

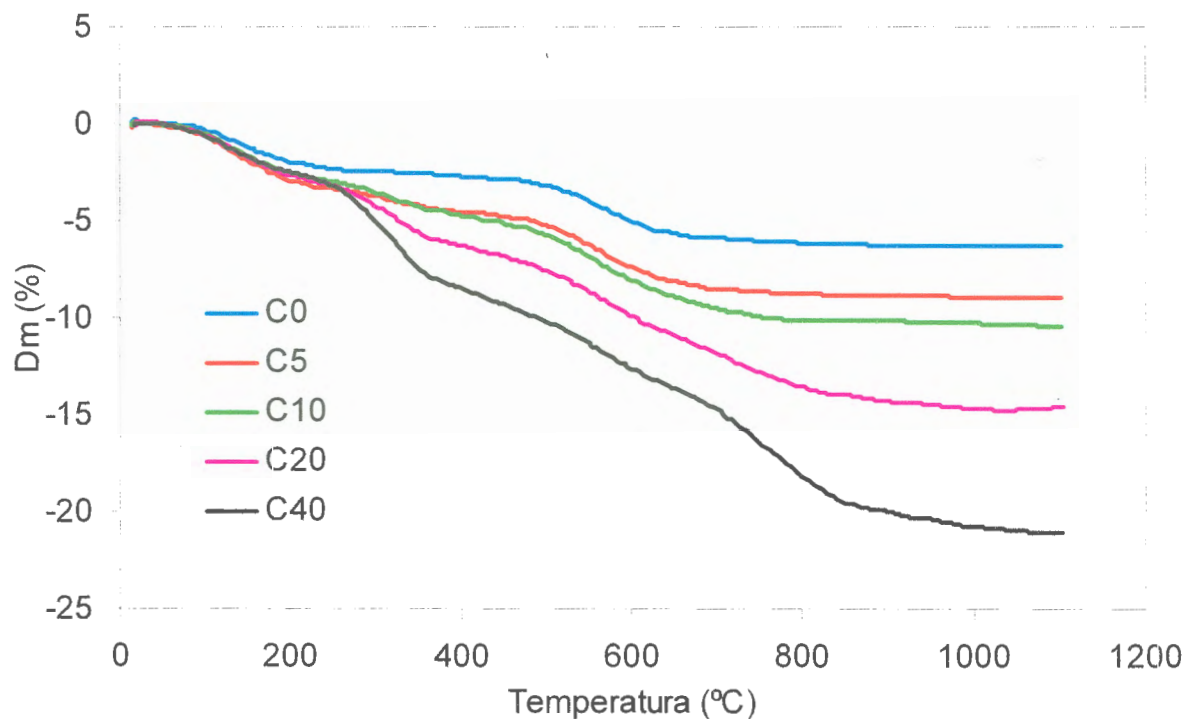


Figura 6.17 – Análise termogravimétrica (ATG) das massas cerâmicas investigadas.

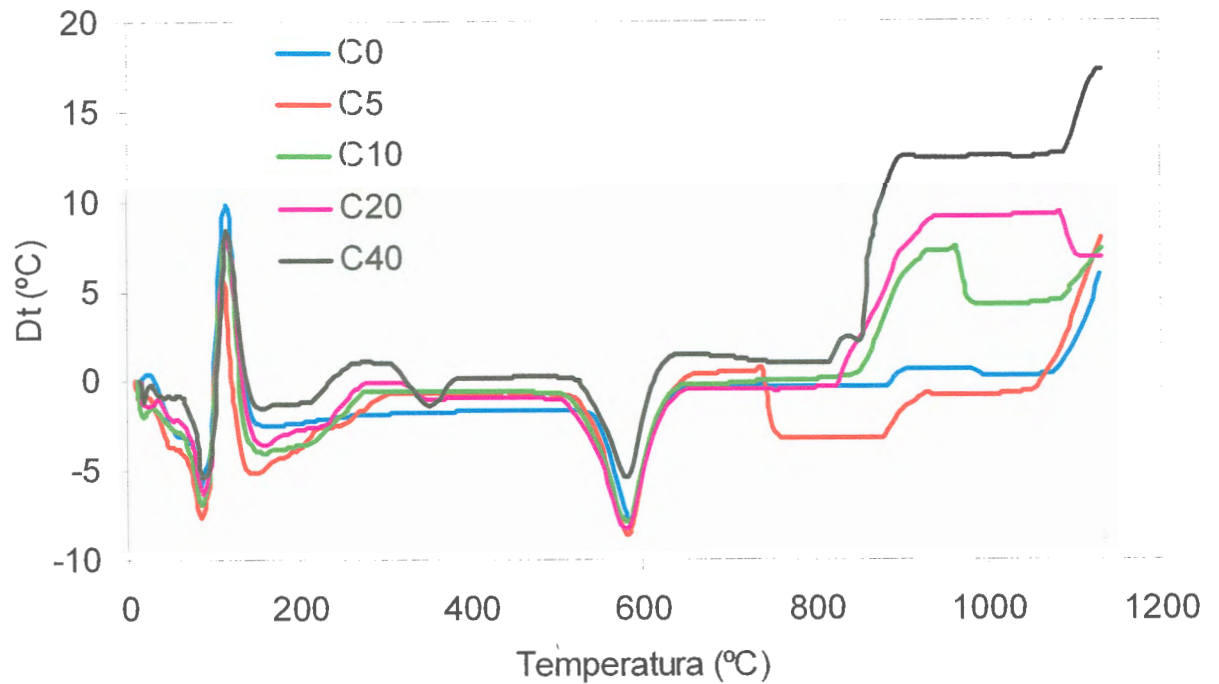


Figura 6.18 - Análise termodiferencial (ATD) das massas cerâmicas investigadas.

Pela análise termodiferencial, observa-se que durante a queima do material, ocorreram transformações nas temperaturas de aproximadamente 85°C, 115°C, 600°C, 900°C e 1000°C. Os picos resultantes até a temperatura de aproximadamente 170°C correspondem à eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente, com correspondente perda de massa verificada na análise termogravimétrica.

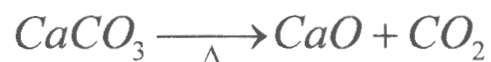
A partir de 300°C, verifica-se a perda de massa devido à combustão da matéria orgânica, o que é significativamente superior na massa cerâmica com 40% de resíduo de celulose, com a respectiva liberação de calor constatada na análise termodiferencial. A partir de 550°C, a perda de massa é devida, provavelmente, à desoxidrilção e perda de OH⁻ da estrutura caolinítica. Segundo Barba (2002), ocorre a eliminação da maior parte da água estrutural, proveniente do argilomineral illita, bem como os íons OH⁻ da estrutura cristalina da caolinita, produzindo um pico endotérmico. Pode-se verificar também neste intervalo de temperatura, a transformação alotrópica do quartzo α em quartzo β (sem perda de massa). Além

disso, nesta temperatura, pode ocorrer também a liberação exotérmica de sulfetos presentes no argilomineral ilita.

A perda de massa para a formulação sem resíduo de celulose praticamente interrompe a 750°C, enquanto que para a formulação com 40% de resíduo de celulose isso só ocorre a partir de 950°C. Ao final, verifica-se uma perda total de massa da formulação C0 de 6,31% e na formulação C40 de 21,05% e esta diferença é basicamente devido ao material orgânico do resíduo de celulose adicionado à formulação. Discrepâncias entre esses valores e os obtidos após queima podem ser imputadas à taxa de aquecimento e ao patamar de queima do processamento cerâmico.

Entre 900 e 1000°C, aparece um pico exotérmico que segundo Santos (1989), possivelmente está associado à formação da metacaulinita, à decomposição dos carbonatos, além da decomposição da caolinita através da reação exotérmica, com a formação de um espinélio que é a fase precursora da mulita.

A identificação dos picos entre 900°C e 1000°C pode ser investigada pela análise mineralógica por difração de raios-X. O difratograma obtido para o corpo cerâmico da formulação C40 (Figura 6.18) apresenta picos um pouco mais acentuados devido ao resíduo adicionado. As reações até 600°C seguem a mesma da amostra C0. A partir de 800°C, devido à presença de carbonato de cálcio no resíduo, ocorre a decomposição do CaCO_3 com liberação de CO_2 conforme reação (BARBA, 2002):



As Figuras 6.19 e 6.20 mostram a composição mineralógica dos corpos cerâmicos com e sem resíduo após a queima a 850°C e a 1000°C.

Observando-se os difratogramas da Figura 6.19, se constata a presença do argilomineral ilita e do quartzo para a amostra C0 a 850°C e para a amostra C0 a 1000°C a presença do quartzo, da mulita e do rutilo.

A detecção de mulita na formulação C0 a 1000°C, permite supor que a reação exotérmica na Figura 6.18 está associada à formação de um espinélio, fase precursora da mulita. O rutilo é um óxido de titânio (elemento presente na composição química das argilas *in natura* (ver Tabela 5.1)).

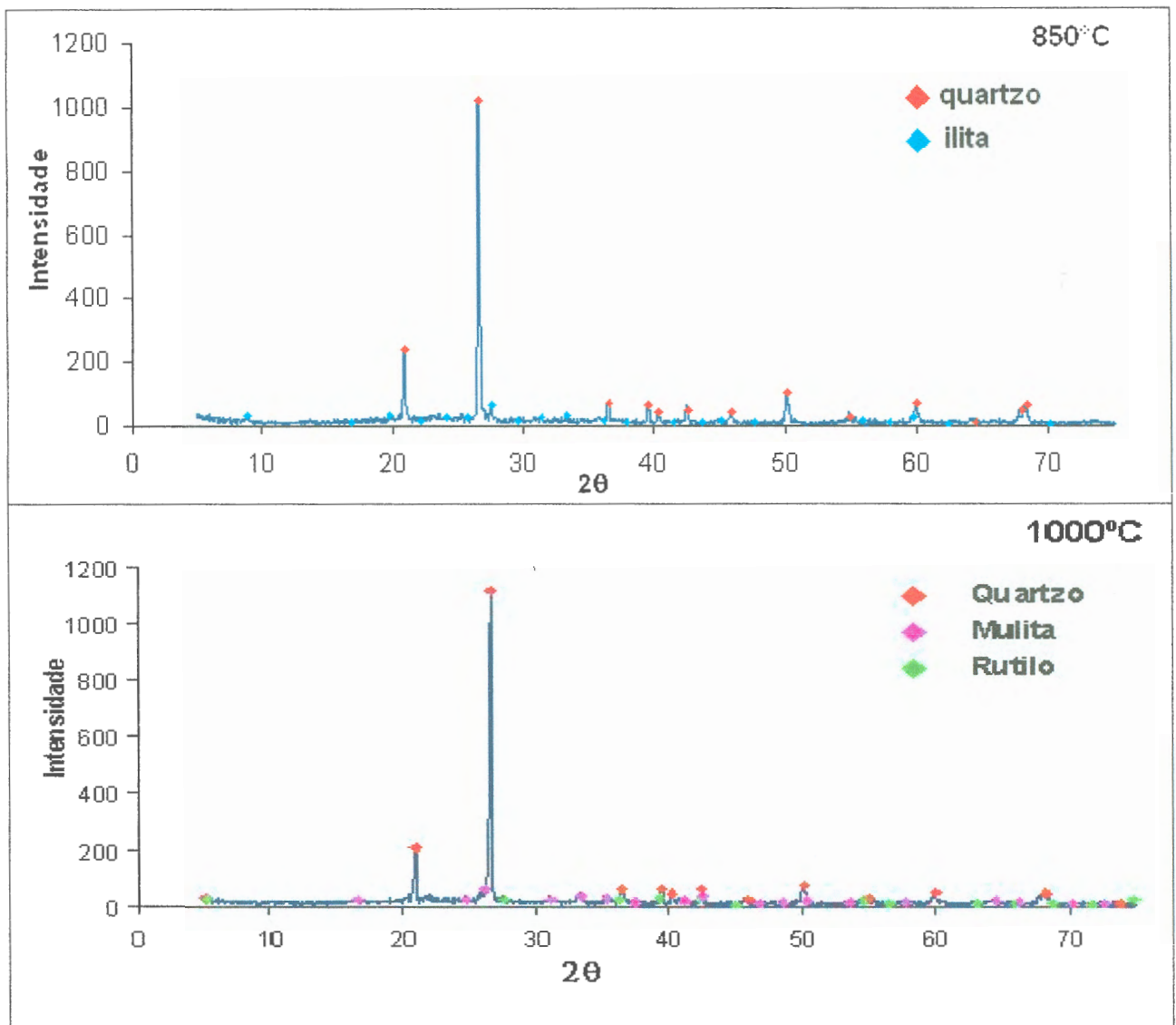


Figura 6.19 – Difratoformas dos corpos cerâmicos C0 após a queima a 850°C e 1000°C.

No caso do difratograma nas amostras da Figura 6.20, C40 a 850°C e a 1000°C, verifica-se que no primeiro há presença de quartzo, silicato de cálcio e gehlenita e no segundo há presença de quartzo, gehlenita, anortita e albita.

A presença de silicato de cálcio, gehlenita e anortita deve-se ao fato da grande porcentagem de CaO na análise química do resíduo de celulose, sendo que a anortita pode provir de reações entre a calcita e a caolinita e a gehlenita é uma fase comum na cerâmica e resulta de uma argila com material carbonático (VAN VLACK, 1973). Tanto a albita como o quartzo já estavam presentes nas argilas *in natura* (ver Figura 5.2 e Figura 5.3).

Tanto a albita como a anortita são considerados feldspatos, sendo que a albita é um aluminossilicato de sódio e a anortita é um aluminossilicato de cálcio, e são especificados como materiais fundentes.

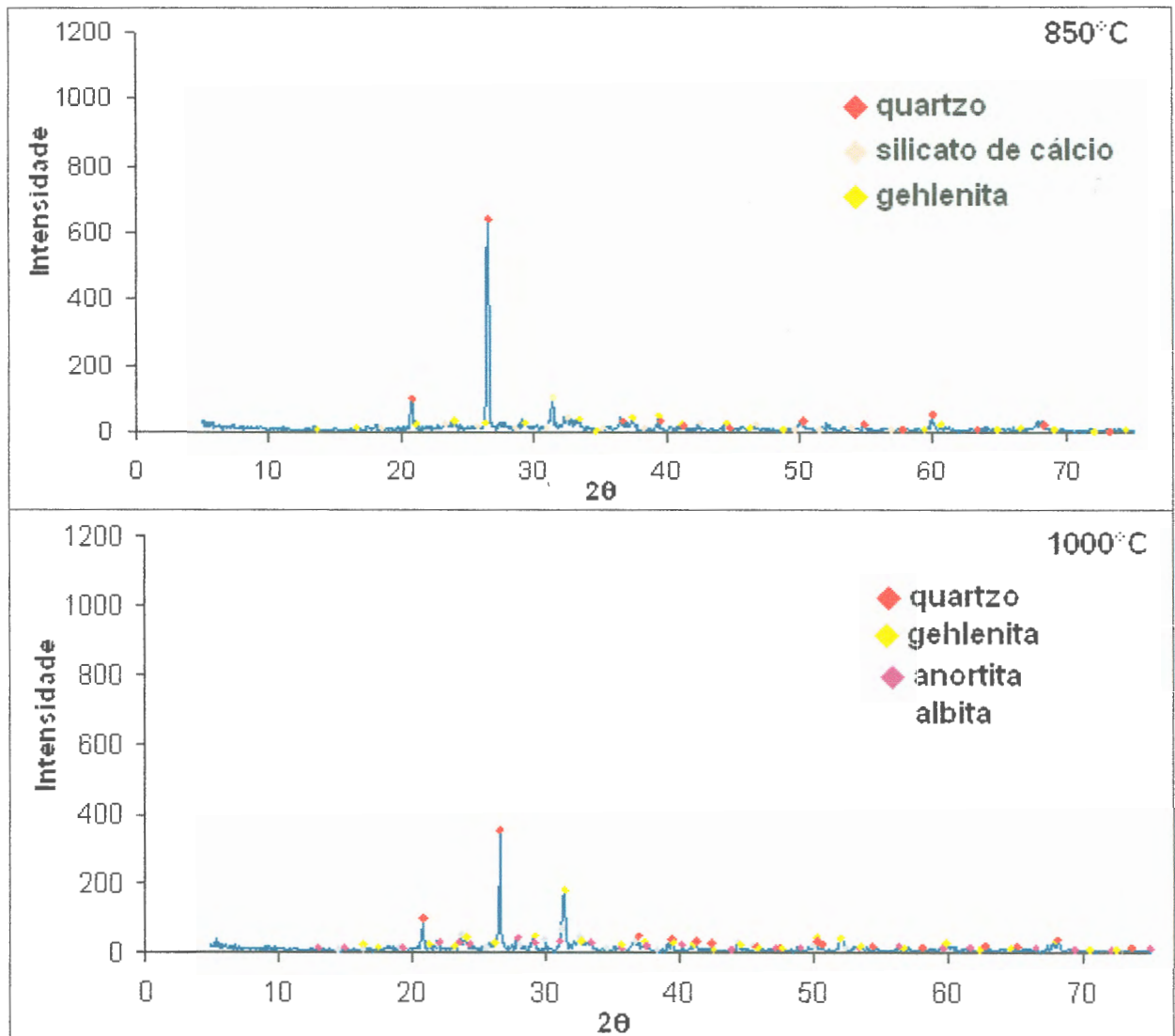


Figura 6.20 – Difractogramas dos corpos cerâmicos C40 após a queima a 850°C e 1000°C.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, chegou-se as seguintes conclusões quanto a propriedades de interesse tecnológico inerentes ao processamento cerâmico e decorrentes deste:

- **Antes da queima**

- i) A substituição da argila por resíduo de celulose aumenta significativamente a resistência a verde do produto cerâmico (em torno de 23%).
- ii) A adição de até 20% de resíduo de celulose diminui a água de plasticidade necessária à argila, pois há uma leve tendência à menor retração linear após secagem para as formulações C5, C10 e C20. No entanto, a formulação C40 não obedece esta lógica, já que houve um aumento na retração linear em relação à sem resíduo. Isto provavelmente, é devido a uma maior retenção de água higroscópica na massa cerâmica decorrente da elevada quantidade de resíduo de celulose adicionado.

- **Após a queima**

- i) A adição de 5 e 10% de resíduo de celulose promove uma maior densificação do material cerâmico, chegando a uma redução superior a 10% para a queima a 1000°C, se comparado com a porosidade da formulação C0 na mesma temperatura de queima.
- ii) A formulação C40 para todas as temperaturas foi a que obteve a menor densidade aparente e a mais significativa, porém foi também a que teve a maior retração linear, devido ao alto teor de resíduo incorporado, o que indica que se devem utilizar teores de adição inferiores a 40% de resíduo de celulose na formulação da massa cerâmica.
- iii) A resistência mecânica dos corpos cerâmicos aumentou em função da temperatura de queima e diminuiu em função do acréscimo de resíduo, obtendo-se a maior resistência mecânica a 1000°C, para todas as formulações estudadas. Entretanto, nessa temperatura, a absorção de

água foi inferior ao mínimo recomendado para produtos comerciais, com exceção da formulação C40.

- iv) Para 5 e 10% de adição, aumenta a densificação do material cerâmico e conseqüentemente sua resistência mecânica após a queima, comparada à formulação sem adição de resíduo de celulose. As características da dos corpos cerâmicos formulados com 20% de resíduo de celulose são próximas da dos formulados sem resíduo.
- v) O aumento da adição de resíduos de celulose na massa cerâmica, resulta em um aumento da perda de massa devido a natureza orgânica de boa parte dos constituintes desse resíduo.
- vi) Acima de 900°C, houve uma redução na absorção de água nos corpos cerâmicos, ficando abaixo do limite de 8% estabelecido pela normalização brasileira para blocos cerâmicos, nas formulações C0, C5, C10 e C20 com temperatura de queima de 1000°C e nas formulações C5 e C10 com queima a 950°C.
- vii) Os resultados indicaram o uso de resíduo de celulose para a produção de material cerâmico numa proporção de até 20% a uma temperatura de queima de 900°C, sem comprometer as características do produto final.
- viii) Com queima a 900°C, corpos cerâmicos formulados com 5% e 10% apresentaram propriedades de interesse tecnológico, como resistência mecânica, superiores as dos produtos cerâmicos sem adição de resíduo de celulose.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem sugerir os seguintes trabalhos futuros versando sobre a incorporação de resíduo de celulose em massas cerâmicas:

- i) Avaliar as emissões atmosféricas no processo de queima do produto cerâmico com adição de resíduo de celulose;
- ii) Produzir e avaliar as características mecânicas, térmicas, acústicas e eflorescência de blocos cerâmicos em escala industrial com as formulações que obtiveram melhor desempenho;
- iii) Pesquisar o grau de contaminação da argila com adição de resíduo de celulose através de ensaios de lixiviação e solubilização;
- iv) Pesquisar a adição de resíduo de celulose em outras amostras de argilas a fim de reduzir a retração linear em adições acima de 20%.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 6459**: solo: determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 6508**: grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 7180**: determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 7181**: solos: análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 9776**: agregados: determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman. Rio de Janeiro, 1987.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 10006**: solubilização de resíduos: procedimentos. Rio de Janeiro, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 15270-1**: componentes cerâmicos parte 1: blocos cerâmicos para alvenaria de vedação: terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 15270-2**: componentes cerâmicos parte 2: blocos cerâmicos para alvenaria estrutural: terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 15270-3**: componentes cerâmicos parte 3: blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação: métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2005.

ALEXANDRE, J. **Análise de Matéria-Prima e Composições de Massa Utilizada em Cerâmicas Vermelha**, 2000. Tese (Doutorado), Engenharia Civil. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2000.

AMARANTE JÚNIOR, A. **Revestimentos Cerâmicos: massas cerâmicas**. Associação Brasileira de Cerâmica, 1993, p. 1 – 26.

AMBRÓSIO, M. C. R. **Obtenção de blocos Cerâmicos Leves Utilizando Argilas Cauliníticas do Estado do Rio de Janeiro com Adição de Agentes Formadores de Poros**, 2003. Dissertação (Mestrado), Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ. Rio de Janeiro, 2003.

ANSELMO, E. M. *et al.* **Análise Térmica da Argilas das Formações Aquidauana e Ponta Grossa no Estado de Mato Grosso/MS**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba – PR. Anais... Curitiba, 2004.

ARANHA, R. S.; FRANCO JÚNIOR, A. **Estudo das Propriedades Físicas e Químicas de Blocos Cerâmicos do estado de Goiás**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba – PR. Anais... Curitiba, 2004.

ARANTES, F. J. S. *et al.* O Manchamento e a Porosidade Fechada do Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6, n.3, maio/Jun., 2001.

BALATON, V.T., GONÇALVES, P.S., FERRER, L.M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.7, n.6, nov./dez., 2002.

BARBA A. *et al.* **Materias Primas para la Fabricación de Suportes de Baldosas Cerámicas**. 2 ed. Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica – ITC, 2002.

BERGMANN, C. P. **Ciências dos Materiais**. Porto Alegre: UFRGS/PPGEM, 2003. 1 CD-ROM.

BONI, M. R. *et al.* Environmental Quality of Primary Paper Sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.108, i. 1-2, 2004, p. 125-128.

BRACELPA – Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br>. Acesso em: 01 maio 2007.

CABRAL, G. L. L. **Metodologia de Produção e Emprego de Agregados de Argila Calcinada para Pavimentação**, 2005. Dissertação (Mestrado), Engenharia de Transportes, IME. Rio de Janeiro, 2005.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 589 p.

CAMPREGHER, N. **Estudo de Viabilidade da Incorporação do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria de Papel, Celulose e Aparas em Material Cerâmico**. 2005. Dissertação (Mestrado), Engenharia Química, UFSC. Florianópolis, 2005.

CHIECO, N. W. *et al.* **Análise Térmica Diferencial**. São Paulo: Senai, 1992.

CHIH- HUANG, WENG *et al.* Utilization of Sludge as Brick Materials. **Advances in environmental Research**, v.7, n.3, Elsevier, 2003, p. 679-685.

CHIN-TSON LIAW *et al.* A Novel Method to Reuse Paper Sludge and Co-generation Ashes from Paper Mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 58. i. 1-3, 1998, p. 93-102.

DANTAS FILHO, F. P. **Contribuição ao Estudo para Aplicação do Pó de Serra da Madeira em Elementos de Alvenaria de Concreto Não Estrutural**, 2004. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil, UNICAMP. Campinas, 2004.

DRUSZCZ M. T. **Avaliação dos Aspectos Ambientais dos Materiais de Construção Civil: uma revisão bibliográfica com estudo de caso do bloco cerâmico**, 2002. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil, UFPR. Curitiba, 2002.

DUTRA, R.P.S.; PONTES, L. R. A. Obtenção e Análise de Cerâmicas Porosas com a Incorporação de produtos Orgânicos ao Corpo Cerâmico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 308, out./nov./dez, 2002.

FACINCANI, E. **Cerâmica Estrutural**. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002. Trad. Jaime Pedrassani.

FACINCANI, T. **Tecnologia Cerâmica: i laterizi**. Itália: Gruppo Editoriale Faenza, 1992.

- FERNANDES, P. F. **Reaproveitamento do Lodo da estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria Cerâmica**, 2002. Dissertação (Mestrado), Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, Santa Catarina, 2002.
- FILHO I. M. **Dossiê Técnico – Cerâmica**. Paraná: Instituto de Tecnologia, Junho, 2007.
- FONSECA, J. F. *et al.* **Manual para a Produção de Cerâmica Vermelha**. Florianópolis, UFSC/SEBRAE, 1994, 81p.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: Mc.Graw-Hill Book Company, 1953.
- GOMES, C. F. **Argilas o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Cal Gulbenkian, 1988, 457p.
- HÖRLLER, L. F. *et al.* **Incorporação de Resíduos de Fundição em Cerâmicos de Argila Vermelha**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba – PR. Anais... Curitiba, 2004.
- IOSHIMOTO, E.; THOMAZ, E. **Materiais Cerâmicos para Construção Civil**. São Paulo: USP, 1990, 102p.
- JUNGE, K. Porous Lightweight Clay Bricks and Blocks: a step towards a better environment?. **ZI International**. v. 47, n. 1, 1994, p. 35-38.
- KONTA, J. Clay and Man: clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.10, 1995, p. 275-335.
- LÉBEIS, V. D. L. **Viabilidade do Uso do Resíduo da Fabricação do Papel em Argamassas**, 2003. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas, 2003.
- LIMA J. F. **Aproveitamento da Lama de Lavagem do Minério de Ferro: estudo de caso na mineração Urucum-Corumbá/MS**, 2002. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil. UFSC, Florianópolis, 2002.
- MAS, E. **Diagnóstico das Matérias-Primas e Metodologia de Extração das Matérias-Primas**. Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha. São Paulo: Pólo Produções, 3v, 2002.

MAS, E. **A Queima Cerâmica Forno a Forno**. Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha. São Paulo: Pólo Produções, 2007.

MELCHIADES, F. G. *et al.* Controle Dimensional e do Formato de Revestimento Cerâmico. Parte I: dimensões. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 5, set./out., 2001.

MENEZES, R. R. *et al.* O Estado da Arte do Uso de Resíduos como Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande - PB, v. 6, n. 2, 2002, p. 303-313.

MILHEIRO, F. A. C., *et al.* **Densification Behavior of Red Firing Brazilian Kaolinitic Clay**. *Ceramics International*, Faenza, Itália, v. 31, 2005. p. 757-763.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº. 264, de 26 de agosto de 1999 – Dispõe em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res>. Acesso em: 03 de fev. 2007.

MODESTO, C. *et al.* Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.8, n.4, jul./ago., 2003.

MONTEDO, O. R. K. *et al.* Utilização de Pó de Aciaria em Massa de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.8, n. 5/6, set./dez., 2003.

MOREIRA, A. H. *et al.* Efeito da Adição de Águas da Indústria Têxtil nas Propriedades de Materiais de Construção. **Cerâmica**, São Paulo, v.47, n.303, 2001, p. 158-162.

MOTHÊ, C. G. *et al.* **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Ieditora, 2002.

MOTHÊ, C. G. *et al.* **Utilização do Lodo Residual do Tratamento de Água para a Indústria da Cerâmica Vermelha**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba – PR. Anais... Curitiba, 2004.

NOLASCO, A. M. **Utilização de Resíduos da Indústria de Papel na Produção de Materiais para a Construção Civil**, 1993. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil, USP. São Carlos, 1993, 140 p.

NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 324p.

NUVOLARI, A. **Inertização de Lodo de Esgoto em Tijolos Cerâmicos Maciços: Aspectos Tecnológicos e Ambientais**, 2002. Tese (Doutorado), Engenharia Civil, UNICAMP. Campinas, 2002.

OLIVEIRA, A. P. N. *et al.* **Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Tijolos e Blocos de Construção: características e influência sobre as propriedades do produto final**. **Cerâmica Informação**, v. 10, 2000, p. 57-65.

PALMONARI, C.; TIMELLINI, G. **Ceramic Floor and Wall Tille: performance and controversies**. Italy: ed. CER, Sassuolo. 1989, p. 33 – 54.

PASCHOAL, J. A. A. **Estudo de Parâmetros de Qualidade para a Cerâmica Estrutural Vermelha**, 2003. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil, UFSCAR, São Carlos, 2003.

PINTO, N. B. **Tecnologia Cerâmica Aplicada à Produção de Pisos e Azulejos**. Centro de Instrução Profissional Octávia Gaidzinski, 1997.

PUREZA, J. C. C. **Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais**, 2004. Dissertação (Mestrado) Engenharia de Materiais, PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 2004.

RANDALL, M. **Fundamentals of Sintering**. República Federal da Alemanha: Engineering Science and Mechanics Department., 1991, p. 260-269.

RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design**. New York: Marcel Dekker inc., 2 ed., 1992.

RIPPER, E. **Manual Prático de Materiais de Construção**. São Paulo: Editora Pini, 1995, 252p.

RODRIGUES, M. M. B. **Proposta de Modelo de Qualificação Evolutiva para Empresa Fabricante de Blocos e Telhas de Cerâmica Vermelha (Estado de Santa Catarina)**, 2002. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil – UFSC. Florianópolis, 2002.

ROMAN, H. R. **Determinação das características Físicas e Análise Estatística da Capacidade Resistente de Tijolos Cerâmicos Maciços.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. UFRGS. Porto Alegre: 1983.

SACME. **Dalla Tecnologia alle Machine ai Forni per la Piastrella.** Notas Tecnológicas, 1986.

SANJAD, T. A. B. C. *et al.* **Caracterização Mineralógica de Azulejos de Salvador e Belém dos Séculos XVI, XVII e XIX.**, Ouro Preto: Revista Escola de Minas, v.57, n.4, 2004.

SANTOS, I. S. S. *et al.* **Avaliação do Setor de Cerâmica Vermelha na Região do Vale do Rio dos Sinos – RS.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Águas de Lindóia – SP. Anais... São Paulo, 1995.

SANTOS, I.S.S; SILVA, N.I.W. **Manual de Cerâmica Vermelha.** Porto Alegre: SEBRAE/RS. 1995. 56p.

SANTOS, I. S. S. *et al.* **Reciclagem do Resíduo (Lodo) da Estação de Tratamento de Água do Município de São Leopoldo – RS, visando a Produção de Componentes Cerâmicos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001, Florianópolis – SC. Anais... Florianópolis, 2001.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas: fundamentos.** São Paulo: ed. Blücher LTDA. v. 1, cap. 1 – 12, 1989.

SANTOS, A. D. **Estudo das Possibilidades de Reciclagem dos Resíduos de Tratamento de Esgoto da Região Metropolitana de São Paulo,** 2003. Dissertação (Mestrado), Engenharia Civil, USP. São Paulo, 2003.

SEWELL, G. H. **Administração e Controle de Qualidade Ambiental.** São Paulo: EPU, 1978, 295p.

SILVA, M. C. **Reciclagem de Pós de Aciaria Elétrica como Matéria-Prima na Fabricação de Materiais Cerâmicos Argilosos:** controle das emissões atmosféricas de zinco, 2006. Tese (Doutorado) Engenharia de Materiais, PPGEM – UFRGS, Porto Alegre, 2006.

SOARES, S. R. *et al.* **Análise do Ciclo de Vida de Produtos (revestimento, blocos e telhas) do Setor Cerâmico da Construção Civil.** Santa Catarina:

Universidade de Santa Catarina – Centro Tecnológico – Engenharia Sanitária Ambiental, 2002, Relatório Parcial.

SOLIANI, C. *et al.* **Análise de Fluxos no Processo de Fabricação de Cerâmica Vermelha – Estudo de Caso.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Águas de Lindóia – SP. Anais... São Paulo, 1995.

TOMAZETTI, R. R. **Análise da Produção de Cerâmica Vermelha da Região Central do estado do Rio Grande do Sul,** 2003. Dissertação (Mestrado), PPGEC, UFSM, Santa Maria, 2003.

VAN VLACK L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos.** São Paulo: ed. Edgard Blücher, 1973. 318p.

VAS, A. R., VALENTE, C. A. **Lamas do efluente de Fábrica de Celulose – Algumas Soluções para o seu aproveitamento.** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 22, v. 1, 1989, p. 625-641, São Paulo. Anais... São Paulo, 1989.

VERÇOSA, E. J. **Materiais Cerâmicos.** In: BAUER L. F. **Materiais de Construção 2.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1994. p. 526-554.

VERDUCH, A. G. Características de las Arcillas Empleadas en la Fabricación de los Ladrillos. **Tecnica Cerâmica,** n.232, 1995, p. 214-228.

VICENZI, J. **Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha,** 1999. Dissertação (Mestrado) Engenharia de Materiais – PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 1999.

WENDER, A. A.; BALDO, J. B. O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico Parte I: caracterização. **Cerâmica Industrial,** São Paulo, v.2, n. 5/6, set./dez., 1997.

WENDER, A. A.; BALDO, J. B. O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico Parte II. **Cerâmica Industrial,** São Paulo, v.3 n. 1/2, jan./abril, 1998.

ANEXO I

As Tabelas a seguir apresentam os dados utilizados na análise de variância, referente às formulações após a secagem e queima a diferentes temperaturas com suas respectivas médias e desvios padrão.

Valores Antes da Queima		
% Resíduo de celulose	RM (MPa)	RLs (%)
0	6,75	11,40
0	7,33	10,66
0	6,67	11,34
0	6,25	11,17
0	7,00	11,07
0	7,11	10,70
0	7,02	10,84
0	6,83	10,23
0	6,70	9,87
0	6,90	10,70
5	8,61	10,32
5	8,75	10,38
5	9,00	10,24
5	7,85	10,03
5	8,56	9,79
5	9,36	10,19
5	9,19	10,17
5	9,20	10,05
5	9,05	9,93
5	9,04	10,19
10	8,47	9,71
10	8,18	9,35
10	8,49	9,23
10	8,05	9,51
10	8,51	9,43
10	7,79	9,55
10	7,83	9,01
10	8,13	9,19
10	8,06	9,51
10	7,77	9,19
20	8,27	8,66
20	8,57	8,56
20	8,64	8,74
20	8,15	8,38
20	7,81	8,83
20	8,16	8,58
20	8,85	8,44
20	8,23	8,50
20	8,38	8,56
20	8,25	8,52
40	9,58	12,19
40	10,38	12,02
40	11,55	11,96
40	10,85	12,97
40	10,44	13,21

Valores Antes da Queima		
% Resíduo de celulose	RM (MPa)	RLs (%)
40	10,76	11,79
40	11,02	11,65
40	10,39	11,40
40	9,69	12,30
40	9,52	11,34

Valores Após a Queima							
%ADIÇÃO	TQ (°C)	Pap(%)	AA (%)	Dap (g/cm ³)	RM (MPa)	RLq (%)	PM (%)
0	850	22,87	11,26	2,03	15,02	0,92	4,72
0	850	22,73	11,16	2,04	15,92	1,17	4,73
0	850	22,81	11,20	2,04	16,53	1,40	4,70
0	850	22,60	11,11	2,03	16,06	1,78	4,61
0	850	22,56	11,00	2,05	16,51	1,76	4,66
0	850	22,66	11,09	2,04	16,18	0,42	4,74
0	850	23,05	11,31	2,04	14,88	0,46	4,68
0	850	22,83	11,20	2,04	16,59	0,48	4,71
0	850	23,13	11,38	2,03	17,09	0,49	4,68
0	850	22,90	11,30	2,03	16,12	0,57	4,77
0	900	21,41	10,41	2,06	16,94	1,11	4,68
0	900	21,18	10,24	2,07	15,57	1,36	4,63
0	900	21,34	10,40	2,05	16,62	1,39	4,67
0	900	21,47	10,45	2,05	17,20	1,30	4,60
0	900	21,38	10,38	2,06	17,06	1,35	4,62
0	900	21,49	10,44	2,06	16,81	1,35	4,65
0	900	21,19	10,32	2,05	17,09	1,33	4,55
0	900	20,84	10,08	2,07	17,08	1,40	4,77
0	900	20,95	10,11	2,07	15,67	1,33	4,71
0	900	20,82	10,07	2,07	16,55	1,21	4,67
0	950	17,42	8,17	2,13	18,47	2,13	4,71
0	950	17,74	8,35	2,13	18,37	2,06	4,72
0	950	17,48	8,22	2,13	18,20	2,18	4,72
0	950	17,73	8,34	2,13	15,49	2,04	4,70
0	950	17,81	8,38	2,12	16,34	2,06	4,79
0	950	17,73	8,39	2,11	17,91	2,12	4,77
0	950	17,74	8,35	2,12	16,64	2,15	4,75
0	950	17,30	8,44	2,05	16,80	2,31	4,75
0	950	17,66	8,37	2,11	18,26	2,10	4,88
0	950	18,11	8,53	2,12	18,13	1,89	4,79
0	1000	12,86	5,87	2,19	21,07	3,12	4,86
0	1000	12,32	5,63	2,19	20,03	3,24	4,92
0	1000	12,54	5,72	2,19	21,43	3,29	4,83
0	1000	12,78	5,85	2,18	20,27	3,37	4,82
0	1000	12,58	5,73	2,19	20,65	3,46	4,85
0	1000	12,46	5,69	2,19	19,57	3,32	4,82
0	1000	12,62	5,79	2,18	18,75	3,24	4,79
0	1000	13,01	5,96	2,18	20,21	3,42	4,81
0	1000	12,77	5,86	2,18	20,26	3,36	4,80
0	1000	13,09	5,99	2,18	17,96	4,37	4,88
5	850	21,87	10,75	2,03	16,63	0,26	5,55

Valores Após a Queima							
%ADIÇÃO	TQ (°C)	Pap(%)	AA (%)	Dap (g/cm ³)	RM (MPa)	RLq (%)	PM (%)
5	850	22,03	10,84	2,03	17,75	0,20	5,76
5	850	22,00	10,83	2,03	18,63	0,16	5,75
5	850	22,00	10,81	2,04	19,03	0,13	5,53
5	850	21,82	10,73	2,03	18,29	0,37	5,53
5	850	22,19	10,92	2,03	17,37	0,28	5,56
5	850	21,89	10,77	2,03	18,02	0,27	5,48
5	850	21,90	10,77	2,03	18,20	0,42	5,49
5	850	21,93	10,78	2,03	17,49	0,26	5,60
5	850	21,91	10,75	2,04	18,45	0,28	5,68
5	900	19,30	9,34	2,07	18,54	1,16	5,56
5	900	19,40	9,37	2,07	18,05	1,18	5,63
5	900	19,22	9,24	2,08	18,31	1,21	5,65
5	900	19,16	9,23	2,08	18,11	1,62	5,53
5	900	19,26	9,29	2,07	19,28	1,60	5,64
5	900	19,24	9,27	2,07	19,69	1,60	5,67
5	900	18,93	9,10	2,08	20,25	1,53	5,72
5	900	18,77	9,01	2,08	17,64	1,68	5,66
5	950	15,30	7,20	2,13	19,67	2,31	5,50
5	950	15,26	7,16	2,13	20,55	2,28	5,60
5	950	15,42	7,22	2,14	18,85	2,28	5,59
5	950	15,54	7,30	2,13	20,83	2,35	5,63
5	950	15,08	7,07	2,13	20,84	2,35	5,70
5	950	15,14	7,09	2,13	20,47	2,36	5,56
5	950	15,34	7,20	2,13	20,62	2,35	5,65
5	950	15,24	7,16	2,13	21,28	2,31	5,56
5	950	15,25	7,15	2,13	18,62	2,30	5,59
5	950	15,26	7,17	2,13	19,21	2,27	5,61
5	1000	10,29	4,87	2,11	21,12	3,30	5,60
5	1000	10,61	4,83	2,20	21,12	3,30	5,64
5	1000	10,48	4,78	2,19	23,09	3,32	5,58
5	1000	10,34	4,72	2,19	23,02	3,33	5,54
5	1000	10,65	4,85	2,19	22,61	3,37	5,63
5	1000	10,17	4,63	2,20	22,80	3,33	5,68
5	1000	10,20	4,65	2,20	22,22	3,29	5,70
5	1000	9,88	4,48	2,21	22,52	3,34	5,81
5	1000	10,05	4,57	2,20	21,92	3,29	5,64
5	1000	10,49	4,77	2,20	23,02	3,31	5,68
10	850	23,16	11,63	1,99	15,14	0,44	6,06
10	850	23,51	11,77	2,00	16,45	0,47	6,06
10	850	23,04	11,59	1,99	16,61	0,47	6,05
10	850	23,31	11,68	2,00	15,90	0,42	6,08
10	850	23,25	11,67	1,99	17,04	0,69	6,05
10	850	23,01	11,54	1,99	16,91	0,82	6,28
10	850	23,15	11,64	1,99	16,28	0,66	6,04
10	850	22,93	11,49	2,00	15,92	0,58	6,00
10	850	23,01	11,57	1,99	15,82	0,49	6,06
10	850	22,56	11,26	2,00	17,41	0,38	6,00
10	900	19,97	9,78	2,04	15,73	1,59	6,21
10	900	19,88	9,72	2,05	17,04	1,62	6,17
10	900	19,97	9,77	2,04	16,98	1,15	6,49

Valores Após a Queima							
%ADIÇÃO	TQ (°C)	Pap(%)	AA (%)	Dap (g/cm ³)	RM (MPa)	RLq (%)	PM (%)
10	900	20,09	9,82	2,05	17,60	1,19	6,16
10	900	19,86	9,71	2,04	18,45	1,17	6,12
10	900	19,77	9,67	2,04	17,31	1,13	6,15
10	900	19,62	9,58	2,05	17,04	1,15	6,17
10	900	20,03	9,82	2,04	17,50	1,17	6,14
10	950	16,36	7,76	2,11	18,65	2,14	5,70
10	950	16,49	7,81	2,11	19,15	2,16	5,95
10	950	16,47	7,83	2,10	18,56	0,31	5,91
10	950	16,30	7,77	2,10	20,07	2,09	6,07
10	950	16,79	8,01	2,10	17,77	2,19	5,99
10	950	16,34	7,77	2,10	21,05	2,46	6,26
10	950	16,43	7,80	2,11	16,76	2,03	6,26
10	950	16,17	7,69	2,10	18,75	2,13	6,15
10	950	16,06	7,62	2,11	18,62	2,12	6,13
10	950	16,38	7,79	2,10	20,11	2,07	6,21
10	1000	11,02	5,07	2,17	21,85	3,02	6,27
10	1000	11,02	5,07	2,17	21,73	3,09	6,11
10	1000	10,93	5,01	2,18	21,11	3,07	6,12
10	1000	11,23	5,16	2,18	19,15	2,99	6,16
10	1000	11,21	5,16	2,17	21,51	3,01	6,13
10	1000	11,74	5,40	2,17	22,42	3,06	6,12
10	1000	11,05	5,06	2,18	21,85	3,09	6,22
10	1000	11,08	5,11	2,17	19,90	3,07	6,29
10	1000	10,71	4,92	2,18	21,17	3,29	6,27
10	1000	11,56	5,32	2,17	22,36	3,51	6,30
20	850	22,98	11,81	1,95	14,79	0,47	7,24
20	850	23,08	11,89	1,94	16,11	0,40	7,08
20	850	23,03	11,85	1,94	16,30	0,40	7,11
20	850	22,98	11,79	1,95	15,76	0,49	7,11
20	850	23,21	11,89	1,95	16,80	0,43	7,12
20	850	23,06	11,85	1,95	16,56	0,43	7,04
20	850	23,34	12,00	1,94	16,03	0,36	7,09
20	850	23,28	12,00	1,94	15,64	0,40	7,33
20	850	23,39	12,07	1,94	15,66	0,40	7,47
20	850	23,11	11,89	1,94	17,07	0,38	7,38
20	900	20,00	10,12	1,98	17,23	1,06	7,33
20	900	20,22	10,21	1,98	17,47	1,16	7,35
20	900	20,43	10,27	1,99	16,07	1,01	7,36
20	900	20,37	10,30	1,98	18,56	1,07	7,10
20	900	20,17	10,21	1,98	17,91	1,04	7,02
20	900	19,92	10,02	1,99	17,60	1,05	7,11
20	900	20,42	10,33	1,98	17,00	0,80	7,17
20	900	20,26	10,22	1,98	18,89	0,95	7,20
20	900	20,11	10,13	1,99	18,04	1,00	7,18
20	900	20,16	10,27	1,96	18,95	0,98	7,18
20	950	16,53	7,96	2,08	17,24	1,70	7,29
20	950	16,86	8,30	2,03	16,93	1,67	7,28
20	950	17,87	8,66	2,06	16,78	1,78	7,53
20	950	18,27	8,98	2,03	17,67	1,72	7,37
20	950	17,51	8,63	2,03	17,90	1,72	7,30

Valores Após a Queima							
%ADIÇÃO	TQ (°C)	Pap(%)	AA (%)	Dap (g/cm ³)	RM (MPa)	RLq (%)	PM (%)
20	950	17,77	8,78	2,02	17,60	1,76	7,31
20	950	17,77	8,79	2,02	17,05	2,26	7,34
20	950	17,58	8,71	2,02	18,40	1,98	7,31
20	950	17,60	8,71	2,02	16,95	1,88	7,25
20	950	17,11	8,44	2,03	18,76	1,72	7,14
20	1000	13,10	6,38	2,05	18,64	2,41	7,36
20	1000	13,50	6,58	2,05	17,48	2,31	7,27
20	1000	13,46	6,72	2,00	18,35	2,29	7,24
20	1000	12,69	6,19	2,05	19,92	2,17	7,18
20	1000	12,71	6,19	2,05	19,62	2,34	7,18
20	1000	13,01	6,34	2,05	17,17	2,48	7,43
20	1000	12,75	6,29	2,03	18,63	2,34	7,21
20	1000	12,43	6,08	2,04	19,94	2,22	7,29
20	1000	12,35	6,06	2,04	17,80	2,26	7,31
20	1000	12,80	6,30	2,03	19,21	2,31	7,07
40	850	27,91	15,30	1,82	13,17	1,15	10,06
40	850	27,80	15,20	1,83	15,82	0,24	10,05
40	850	26,82	14,51	1,85	15,01	0,34	9,56
40	850	27,21	14,75	1,85	14,19	0,26	9,50
40	850	27,17	14,68	1,85	14,95	0,13	9,51
40	850	27,18	14,79	1,84	14,74	0,22	9,50
40	850	27,21	14,76	1,84	14,97	0,17	9,45
40	850	27,86	15,15	1,84	15,55	0,13	9,69
40	850	27,64	15,06	1,84	15,73	0,32	9,80
40	850	28,13	15,49	1,82	15,19	0,39	10,15
40	900	26,57	14,34	1,85	15,39	0,39	9,64
40	900	26,48	14,32	1,85	12,69	0,56	9,66
40	900	27,29	14,95	1,83	15,26	0,51	9,93
40	900	27,29	14,97	1,82	13,77	0,50	9,97
40	900	26,41	14,31	1,85	14,59	0,43	9,64
40	900	26,49	14,27	1,86	13,71	0,53	9,61
40	900	26,04	14,02	1,86	14,72	0,51	9,76
40	900	26,55	14,30	1,86	14,99	0,51	9,68
40	900	26,17	14,13	1,85	15,41	0,56	9,50
40	900	26,10	14,05	1,86	13,56	0,79	9,58
40	950	25,39	13,61	1,87	13,90	0,80	9,62
40	950	25,24	13,56	1,86	15,21	0,83	9,58
40	950	25,26	13,53	1,87	16,15	1,08	9,62
40	950	25,42	13,60	1,87	17,05	0,96	9,76
40	950	25,00	13,42	1,86	15,98	1,71	10,00
40	950	25,08	13,48	1,86	14,99	1,82	9,77
40	950	25,16	13,50	1,86	15,60	1,73	9,83
40	950	25,36	13,63	1,86	14,59	1,91	9,87
40	950	25,52	13,72	1,86	11,79	1,90	9,91
40	950	25,68	13,78	1,86	15,09	2,14	9,88
40	1000	22,08	11,65	1,90	15,93	1,26	10,11
40	1000	21,95	11,51	1,91	14,68	1,40	9,85
40	1000	21,72	11,37	1,91	15,81	1,45	9,86
40	1000	22,66	12,06	1,88	15,41	2,35	10,07
40	1000	22,63	12,02	1,88	14,83	1,92	10,10

Valores Após a Queima							
%ADIÇÃO	TQ (°C)	Pap(%)	AA (%)	Dap (g/cm ³)	RM (MPa)	RLq (%)	PM (%)
40	1000	21,53	11,34	1,90	16,08	2,74	9,92
40	1000	21,33	11,23	1,90	14,72	2,47	9,97
40	1000	21,36	11,15	1,92	16,20	2,53	9,89
40	1000	21,31	11,19	1,90	12,87	2,52	9,83
40	1000	21,43	11,24	1,91	15,17	2,55	9,73

		Resistência Mecânica		Retração Linear	
T (°C)	Formulação	Tensão (MPa) média	Desvio Padrão	Média %	Desvio Padrão
110	C0	6,86	0,16	10,72	0,41
	C5	8,86	0,25	9,74	0,21
	C10	8,13	0,26	9,43	0,28
	C20	8,33	0,18	8,60	0,22
	C40	10,42	0,52	12,02	0,38
850	C0	16,09	0,51	0,95	0,50
	C5	17,99	0,45	0,26	0,07
	C10	16,35	0,47	0,54	0,10
	C20	16,07	0,42	0,42	0,03
	C40	14,93	0,48	0,34	0,08
900	C0	16,66	0,48	1,31	0,06
	C5	18,73	0,67	1,45	0,21
	C10	17,2	0,26	1,27	0,18
	C20	17,77	0,86	1,01	0,04
	C40	14,41	0,73	0,53	0,04
950	C0	17,46	0,84	2,10	0,05
	C5	20,09	0,78	2,32	0,03
	C10	18,95	0,79	1,97	0,05
	C20	17,53	0,52	1,82	0,10
	C40	15,04	0,74	1,49	0,46
1000	C0	20,02	0,70	3,42	0,08
	C5	22,34	0,41	3,32	0,02
	C10	21,31	0,74	3,12	0,09
	C20	18,68	0,85	2,31	0,06
	C40	15,17	0,57	2,12	0,49

		Densidade Aparente		Porosidade Aparente	
T (°C)	Formulação	Média (g/cm ³)	Desvio Padrão	Média %	Desvio Padrão
850	C0	2,04	0,01	22,81	0,14
	C5	2,03	0,00	21,95	0,06
	C10	1,99	0,00	23,09	0,13
	C20	1,94	0,00	23,15	0,12
	C40	1,84	0,01	27,49	0,33
900	C0	2,06	0,01	21,21	0,23
	C5	2,08	0,01	19,16	0,13
	C10	2,04	0,00	19,90	0,10
	C20	1,98	0,01	20,21	0,14
	C40	1,85	0,01	26,54	0,19
950	C0	2,11	0,01	17,67	0,14
	C5	2,13	0,00	15,28	0,08
	C10	2,10	0,00	16,38	0,10
	C20	2,03	0,01	17,49	0,35
	C40	1,86	0,00	25,31	0,14
1000	C0	2,19	0,00	12,70	0,18
	C5	2,19	0,00	10,32	0,19
	C10	2,17	0,00	11,15	0,20
	C20	2,04	0,01	12,88	0,31
	C40	1,90	0,01	21,80	0,45
		Absorção de Água		Perda de Massa	
T (°C)	Formulação	Média %	Desvio Padrão	Média %	Desvio Padrão
850	C0	11,20	0,08	4,70	0,03
	C5	10,80	0,04	5,59	0,09
	C10	11,59	0,07	6,07	0,02
	C20	11,90	0,07	7,20	0,12
	C40	14,97	0,24	9,73	0,24
900	C0	10,29	0,14	4,65	0,04
	C5	9,23	0,08	5,63	0,04
	C10	9,73	0,04	6,20	0,03
	C20	10,21	0,06	7,20	0,09
	C40	14,37	0,27	9,70	0,11
950	C0	8,35	0,06	4,76	0,03
	C5	7,17	0,04	5,60	0,03
	C10	7,78	0,04	6,06	0,11
	C20	8,60	0,17	7,31	0,04
	C40	13,58	0,08	9,78	0,11
1000	C0	5,81	0,09	4,83	0,03
	C5	4,71	0,10	5,65	0,04
	C10	5,12	0,09	6,20	0,07
	C20	6,31	0,15	7,25	0,06
	C40	11,48	0,28	9,93	0,10