

CENTRO UNIVERSITÁRIO DO LESTE DE MINAS GERAIS – UNILESTE MG
Curso de Engenharia de Materiais

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT NA PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS

Coronel Fabriciano – MG

2006

LEONARDO SOUZA DE CAUX

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT NA PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS

Monografia apresentada ao Centro
Universitário do Leste de Minas Gerais –
UnilesteMG, como trabalho de conclusão do
curso de graduação em Engenharia de
Materiais, sob a orientação do Professor
Sidney Nicodemos da Silva

Coronel Fabriciano – MG

2006

LEONARDO SOUZA DE CAUX

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT NA PRODUÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS

Coronel Fabriciano, 22 de Fevereiro de 2007

BANCA EXAMINADORA

Nome: Professor Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Instituição: Centro Universitário do Leste de Minas Gerais

Assinatura:

Nome: Professor Carlos Alberto Serra Negra

Instituição: Centro Universitário do Leste de Minas Gerais

Assinatura:

Nome: Dra Luciana Cerqueira Souza

Instituição: Celulose Nipo – Brasileira S/A – CENIBRA

Assinatura:

A Aline que sabe como ninguém o significado de ser COMPANHEIRA, da palavra AMOR e pelo nosso amor é que os obstáculos são SUPERADOS. Ao meu pai pela TRANQÜILIDADE, a minha mãe pela GARRA ao meu irmão pela COMPREENSÃO, família que formou a base para a minha jornada e entende com SERENIDADE a minha ausência. A minha avó que me ensina o valor da FÉ e como amadurecer com força e SABEDORIA. Ao meu falecido avô que com suas estórias me mostrou o VALOR do passado e a SABOREAR um bom vinho. A minha tia Maria que nas coisas mais SIMPLES é capaz de encontrar VIDA. A todos tios e tias

Agradeço em primeiro lugar a DEUS que me ilumina e torna prazerosa a longa jornada, dele são todas as coisas e a ele são dedicadas. Agradeço também a todos que de forma direta ou indireta colaboraram na execução deste trabalho. Agradeço ao Thiago Iwanaga pela colaboração, aos amigos do DEQUA, ao DEAMB em especial a, Alexandre Landin, Sebastião Thomas e Marcela Domingues que me abriram as portas e forneceram recursos e informações importantíssimas. Agradeço aos professores e funcionários da UNILESTE em especial ao Ronilson sem o qual a confecção dos corpos de prova teria sido ainda mais difícil, aos professores Gerson Correa, José Antônio e Marcelo Brito que ajudaram a debater alguns temas desta monografia em suas respectivas áreas e em especial ao professor Sidney pela brilhante orientação.

A Todos Obrigado.

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”.

Antoine Laurent Lavoisier 1743 – 1794

Resumo

A incorporação de resíduos industriais e urbanos na formulação de artefatos cerâmicos como, cerâmica vermelha, vidros, vitrocerâmicas e refratários, tem sido demonstrada em diversos trabalhos como uma excelente alternativa técnica e econômica para seu o manejo. A indústria de celulose Kraft pode ser inserida neste contexto com seus resíduos DREGS, GRITS e LODO ETA, que apresentam características apropriadas para o processamento cerâmico. Os resíduos DREGS e GRITS podem ser utilizados como fonte de CaO enquanto o LODO ETA possui significativos teores de SiO_2 e Al_2O_3 . Porém eles apresentam ainda substâncias que podem ser consideradas críticas ao processamento cerâmico do ponto de vista da geração de porosidade, retração volumétrica, trincas e formação de eutéticos. Dentre as principais substâncias podem ser citados, carbonatos, óxido férrico, material alcalino, matéria orgânica e grafite. Neste trabalho a incorporação destes resíduos em formulações com e sem argila foi estudada, demonstrando um considerável grau de substituição da argila em especial pelo resíduo LODO ETA, com taxa de substituição máxima de 25%. A retração volumétrica observada com a incorporação do LODO ETA pode ser reduzida com a introdução dos resíduos DREGS e GRITS. A incorporação dos resíduos DREGS e GRITS ficou limitada a 15% devido ao aumento drástico da porosidade e alcalinidade residual nos corpos cerâmicos após a sinterização. Todos os testes foram realizados em escala laboratorial onde a temperatura de sinterização foi de 800°C e tempo de 3 horas, com análise das características físico químicas, estruturais, óticas e da resistência mecânica.

Palavras Chave: Cerâmica, Dregs, Grits, Lodo Eta, resíduos sólidos.

Abstract

The incorporation of industrial and urban residues in ceramic devices formularization as, red ceramics, refractory glasses and vitroceramics, has been demonstrated in diverse works as an excellent alternative economic and technique for its handling. The industry of Kraft cellulose may be inserted in this context with its residues DREGS, GRITS and SWT¹ mud, that present appropriate characteristics for ceramic processing. Residues DREGS and GRITS may be used as source of CaO while SWT mud possess significant texts of SiO₂ and Al₂O₃. However they still present substances that may be considered critical to the ceramic processing of the point of view of the generation of porosity, volumetric retraction, crack and eutectic formation. Amongst main substances they can be cited, carbonates, ferric oxide, alkaline material, organic substance and graphite. In this work the incorporation of these residues in formularizations with and without clay was studied, demonstrating a considerable degree of substitution of clay in special for the residue SWT mud, with maximum tax of substitution of 25%. The observed volumetric retraction with the incorporation of SWT mud may be reduced with the introduction of residues DREGS and GRITS. The incorporation of residues DREGS and GRITS was limited 15% due to the drastic increase of porosity and residual alkalinity in the ceramic bodies after sintering. All the tests had been carried through in laboratorial scale where the temperature of sintering was of 800°C and retention time of 3 hours, with analysis of the characteristics physical chemical, structural, optics and mechanical resistance.

Words Key: ceramics, Dregs, Grits, SWT mud, solid residues.

¹ SWT: Station of water tratament

Lista de figuras

Figura 1 - Ponto de Amostragem de DREGS.....	19
Figura 2 - Ponto de amostragem de GRITS.....	20
Figura 3 - Ponto de coleta do LODO ETA.....	21
Figura 4 - Rampa de aquecimento secagem e sinterização	24
Figura 5 - Teor de sólidos nos resíduos	28
Figura 6 - Matéria orgânica nos resíduos.....	28
Figura 7 - Espectro FTIR do DREGS	30
Figura 8 -Teor de SiO ₂ e Ca ⁺ nos resíduos.....	32
Figura 9 - Teor de Al ⁺³ presente no resíduo LODO ETA e na Argila.....	32
Figura 10 - Diagrama CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	33
Figura 11 – Granulometria : Lodo Eta	34
Figura 12 – Granulometria : Lodo Eta	34
Figura 13 – Granulometria: DREGS.....	34
Figura 14 – Granulometria : Argila	34
Figura 15 - Diagrama CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ após modificação nas formulações.....	37
Figura 16 - Retorno elástico	38
Figura 17 - Efeito da conversão de Fe ₂ O ₃ em Fe ₂ O ₃ .FeO durante a sinterização	39
Figura 18 - Curva de aquecimento redimensionada.....	40
Figura 19 - Microscopia ótica das formulações C1 e C2, ampliação 50x e 500x	41
Figura 20 - Microscopia ótica ótico da formulação C4, ampliação 50x e 500x.....	42
Figura 21 - Microscopia ótica das formulações C7 e C8, ampliação 500x e 1000x ..	42
Figura 22 - Microscopia ótica da formulação C10, ampliação 100x e 500x	43
Figura 23 - Trinca observada na formulação C10, ampliação de 500x.	43
Figura 24 - Comportamento da contração volumétrica nas composições P-P3.....	44
Figura 25 - Imagens das formulações P-P3 em microscópio ótico.....	44
Figura 26 - Retração volumétrica, e parâmetros constitucionais das formulações....	45
Figura 27 - Imagens das formulações P4 e P5 em microscópio ótico.....	46
Figura 28 - Absorção de água nos corpos de prova.....	46
Figura 29 - Relação entre absorção de água e fração de LODO ETA incorporado ..	46
Figura 30 - Porosidade dos corpos de prova.....	47
Figura 31 - Porosidade e fração de resíduos	47
Figura 32 – Redução do módulo de elasticidade e fração de resíduos.....	48
Figura 33 - Condutividade e pH na água de lixiviação dos corpos de prova.....	48

Figura 34 - Relação entre condutividade e a soma do teor de DREGS e GRITS	48
Figura 35 - Densidade aparente dos corpos de prova após sinterização.....	49
Figura 36 - Densidade aparente e fração de LODO ETA incorporado	49
Figura 37 - Resistência a compressão	50
Figura 38 – Relação da resistência a compressão com porosidade para formulações com argila.....	50
Figura 39 - Relação da resistência a compressão com porosidade para formulações sem argila.....	50
Figura 40 - Coordenadas de cor a e b.....	51
Figura 41 - Coordenada de cor L	51

Lista de tabelas

Tabela 1- Composição dos corpos de prova base resíduos	23
Tabela 2 -Teores de Na^+ , K^+ , Fe^{+3} , Cl^- , SO_4^{-2} e CO_3^{-2}	31
Tabela 3 - Principais constituintes dos corpos de prova	33
Tabela 4 - Configuração das formulações após as modificações	36
Tabela 5 - Análise de variância para retorno elástico.....	37
Tabela 6 - Contraste entre médias de PM e Cont.Vol das formulações P-P3.....	44

Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Lista de figuras.....	vii
Lista de tabelas.....	ix
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Resíduos sólidos Industriais.....	3
2.2 Resíduos sólidos na Indústria de Celulose.....	3
2.3 Produção de Corpos Cerâmicos.....	5
2.3.1 Matérias primas.....	6
2.3.2 Métodos conformacionais.....	7
2.3.3 Secagem.....	11
2.3.4 Remoção de compostos orgânicos.....	12
2.3.5 Queima.....	12
2.3.6 Estrutura e arranjo atômico.....	14
2.3.7 Propriedades.....	15
2.3.8 Diagramas de Fase.....	17
3 Metodologia da pesquisa.....	19
3.1 Amostragem.....	19
3.2 Caracterização física e química dos resíduos e aditivos.....	21
3.2.1 Composição.....	21
3.2.2 Granulometria.....	22
3.3 Produção dos corpos cerâmicos.....	22
3.3.1 Conformação.....	23
3.3.2 Formulações.....	23
3.3.2 Secagem e Sinterização.....	23
3.4 Análise e caracterização dos corpos de prova.....	24
3.4.1 Microscopia ótica e análise estrutural.....	24

3.4.2	Análise de cor	25
3.4.3	Ensaio mecânicos	25
3.4.4	Densidade aparente.....	25
3.4.5	Absorção de água e lixiviação de sais solúveis	25
3.4.6	Métodos estatísticos	26
4	Resultados e discussão.....	27
4.1	Caracterização física e química dos resíduos.....	27
4.1.1	Sólidos	27
4.1.2	Matéria Orgânica.....	28
4.1.3	Análise química.....	30
4.1.4	Granulometria	34
4.2	Análise dos corpos cerâmicos.....	34
4.2.1	Comportamento durante a Prensagem	35
4.2.2	Comportamento durante a Sinterização.....	38
4.2.3	Análise estrutural e microscopia ótica.....	40
4.2.4	Absorção de água, lixiviação de sais solúveis	46
4.2.5	Densidade aparente.....	48
4.2.6	Ensaio mecânicos	49
4.2.7	Análise de cor dos corpos de prova	50
5	Conclusão	52
	Referências	57
	Anexos	61

1 Introdução

A utilização otimizada dos recursos naturais e o manejo adequado dos resíduos adquiriram conotação estratégica nas operações industriais e na coleta do lixo urbano. Dentre os fatores responsáveis podem ser citados a evolução restritiva da legislação ambiental, a grande geração de resíduos e o rápido esgotamento das fontes naturais de matéria prima (MENEZES et al, 2005; PEREIRA et al, 2006; JONKER e POTGIETER, 2005).

Existem muitas técnicas e alternativas disponíveis para coleta e tratamento dos resíduos que têm porém, se tornado cada vez menos atraentes, não só pela exigência dos órgãos ambientais, mas também por fatores técnicos, econômicos e sociais.

Atualmente é necessária uma abordagem que aponte para um novo patamar de gestão ambiental, visando a redução das emissões, melhores formas de descarte, tratamento e reutilização dos recursos naturais, além da otimização energética dos processos (PEREIRA et al, 2006; FERREIRA et al, 2002).

O custo energético, volume gerado, redução da área licenciada ou disponível para disposição e monitoramento dos resíduos, vem ao encontro da sua valorização como co-produto (PEREIRA et al, 2002; MENEZES et al, 2002; LEITE e MOLIN, 2002). Considerá-los como uma alternativa rentável na criação de artigos ou produtos comercializáveis, se destaca como uma ótima solução para o seu manejo que fortalece ainda o compromisso sócio – ambiental das empresas e municípios (MENEZES et al, 2005).

Um aspecto importante no co-processamento de resíduos são as formas de inertização daqueles que possuem em sua composição elementos nocivos como, metais pesados ou radioativos, através de técnicas que envolvam sua transformação em aglomerados cimentícios, vidros ou vitrocerâmicas (MENEZES et al, 2005).

Pesquisas visando agregar valor e qualidade aos resíduos sólidos industriais e urbanos tem ganhado espaço em muitos laboratórios e instituições com trabalhos que demonstram o grande potencial do investimento na tecnologia de seu reaproveitamento. Estes trabalhos têm origem nos mais diversos setores da indústria, podendo-se destacar em maior número aqueles que têm como objetivo a produção de artigos cerâmicos, vítreos, vitrocerâmicas e refratários. (YALN e SEVINC, 2000; GEMELLI et al 2001; FERRARIS et al, 2001; FERREIRA et al, 2002; LEITE e MOLIN, 2002; MÉNDEZ et al, 2003; JONKER e POTGIETER, 2005).

A indústria cerâmica destaca-se na reciclagem dos resíduos sólidos industriais e urbanos, devido à similaridade das características físico-químicas destes resíduos com as matérias primas tradicionais e também o fato de possibilitar o consumo de grandes quantidades (MENEZES et al, 2002; LEITE e MOLIN, 2002). De acordo com dados da Associação Nacional da Indústria Cerâmica – ANICER, são consumidos na produção de tubos, blocos/tijolos e telhas cerca de 10.300.000 toneladas de argila por mês². Porém devem ser estabelecidos critérios para sua utilização a fim de otimizar as propriedades das cerâmicas obtidas a partir destes resíduos.

Este trabalho tem como objetivo a análise da utilização dos os resíduos DREGS, GRITS e LODO ETA provenientes da Indústria de Celulose Kraft, na indústria cerâmica. Eles serão analisados do ponto de vista técnico, fornecendo uma alternativa para seu co-processamento e contrapondo as atuais operações de descarte. O estudo se concentrará na confecção de corpos cerâmicos com os resíduos e sua análise comparativa com corpos produzidos através de matérias primas tradicionais da indústria cerâmica. Serão analisados sua resistência mecânica, porosidade, absorção de água, lixiviação de sais, micro estrutura, aspectos estruturais e visuais como cor, presença de trincas e retração volumétrica.

² Números baseados em 5500 empresas cadastradas na ANICER. Sendo 63% - Blocos/tijolos, 36% telhas e 0,1% tubos

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Resíduos sólidos Industriais

Os resíduos sólidos são divididos em classes de acordo com a norma brasileira NBR-10.004, que os separa quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. São monitorados através de critérios estabelecidos pelos órgãos competentes e seu manejo é de inteira responsabilidade da fonte geradora mesmo que esta operação venha a ser terceirizada.

Outra classificação para os resíduos pode ser considerada de acordo com suas características e influência sobre as propriedades das formulações, corpos cerâmicos e processo. Segundo Menezes et al (2002) os resíduos podem ser agrupados em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, resíduos de incineração e radioativos.

A composição dos resíduos sólidos industriais pode variar significativamente de acordo com o seguimento, apresentando um vasto espectro de componentes, orgânicos e inorgânicos. Porém na maioria dos casos pode ser dito que apresentam teores de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO em maior quantidade, seguidos por, MgO , Fe_2O_3 , óxidos alcalinos, sulfatos, cloretos, carbonatos e matéria orgânica (PEREIRA et al, 2006).

2.2 Resíduos sólidos na Indústria de Celulose

De acordo com trabalho publicado por Gemelli et al (2001) a maior parte dos resíduos da indústria de celulose brasileira se enquadra nas Classes II e III³ com volumes na ordem de 5000 m³ por mês. Segundo balanço social e ambiental da Celulose Nipo Brasileira – CENIBRA, publicado no ano de 2005 foram produzidos cerca de 870 kg de resíduo (base úmida) por tonelada de celulose em suas atividades neste ano. Destes, 86% possuem grande potencial para co-

³ NBR 10.004 vigente no ano de 2001, atualmente com a atualização da NBR - 10.004/2004 estes resíduos estão enquadrados na classe IIA.

processamento e podem ser investigados com foco em diversas aplicações, como: corretivos de solo, compostagem ou produção de misturas pozolânicas e materiais cerâmicos de alto valor agregado (cimento, vidros, vitrocerâmicas, refratários, cerâmicas estruturais e de revestimento).

Mundialmente o processo mais utilizado na produção de celulose é o KRAFT⁴ que possui a peculiaridade de que grande parte dos reagentes utilizados no cozimento da madeira podem ser recuperados, através de uma série de operações unitárias. Uma das etapas de recuperação é a caustificação, onde são produzidos os resíduos denominados DREGS e GRITS que representam o principal ponto de purga de elementos não processáveis. São ricos em óxido e carbonato de cálcio, possuem ainda significativas quantidades de sódio, matéria orgânica, sílica e ainda traços de ferro, manganês, magnésio, alumínio, sulfatos e cloretos. De acordo com dados do balanço social e ambiental da CENIBRA no ano de 2005, 9% dos resíduos alcalinos, dentre eles DREGS, GRITS e lama de cal, foram enviados para o aterro industrial, representando aproximadamente 96,0% do montante enviado. O restante dos resíduos foi utilizado em compostagem, correção de solo ou retornou ao processo.

A necessidade de um grande volume de água para o processo de produção de celulose implica na existência de uma estação de captação e tratamento – ETA⁵. Na CENIBRA a água é captada no rio Piracicaba e sua purificação é feita pelo processo de floculação com sulfato de alumínio seguido por decantação e posteriormente filtração. Este processo gera como resíduo uma significativa quantidade de lama, aqui designada como LODO ETA, constituído basicamente pelos minerais e matéria orgânica provenientes da água captada no rio somado ao hidróxido de alumínio resultante da conversão do sulfato adicionado no tratamento. Este resíduo foge a especificidade dos processos de produção de celulose e sua composição e quantidade pode variar com a origem da água captada, sazonalidades climáticas e formas de tratamento, em geral possui significativas quantidades de sílica, alumínio, ferro e matéria orgânica. Sua composição e quantidade o destacam

⁴ Baseado na digestão da madeira em uma solução contendo NaOH e Na₂S em temperaturas da ordem de 160°C

⁵ Estação de Tratamento de Água

dentre os resíduos, principalmente pela similaridade com as argilas encontradas no mercado.

Outros resíduos podem ser citados como: os resíduos fibrosos, provenientes da decantação de fibras de celulose no tratamento primário dos efluentes, o lodo gerado na estação de tratamento biológico ETB, cinzas produzidas nas caldeiras de biomassa, resíduos florestais como cascas, lascas e finos de madeira além da sucata de manutenção.

Algumas técnicas convencionais para o manejo e descarte dos resíduos como, compostagem, correção de solo (BELLOTE et al, 1998), biomassa para geração de energia, triagem de sucata e aterro industrial são utilizadas na indústria de celulose. Porém outras alternativas vem sendo propostas como a sua utilização na construção civil em formulação com cimento (GEMELLI et al, 2001, VIEIRA et al, 2003) e produção de artefatos cerâmicos.

2.3 Produção de Corpos Cerâmicos

Historicamente os materiais cerâmicos são confeccionados a partir de argilominerais, em geral alumino silicatos hidratados como caulinitas, micas e feldspatos, com técnicas rudimentares de produção. (VAN VLACK, 1984; REED, 1995; CALISTER, 2002). Os fenômenos ligados aos processos eram pouco entendidos e tratados de forma empírica, gerando materiais cerâmicos de pouca resistência , com um foco mais artesanal que tecnológico.

A evolução na compreensão da natureza destes materiais aliado ao controle de qualidade das matérias primas, maior facilidade de automação e controle dos processos e métodos analíticos mais eficientes, levou ao desenvolvimento de uma nova geração de produtos com propriedades mais atraentes tornando o termo “cerâmica” muito mais amplo. Atualmente constituem uma importante classe de materiais presentes numa grande variedade de produtos tais como, vidros, vitrocerâmicas, tijolos, concreto, abrasivos, porcelanas, isolantes dielétricos, materiais magnéticos, refratários, biomateriais, compósitos e em uma infinidade de

outros materiais não metálicos. (MCCOLM, 1983; VAN VLACK, 1984; REED, 1995, CALISTER, 2002).

Cada etapa do processamento cerâmico tem sua contribuição no desenvolvimento das propriedades e o controle rigoroso de suas variáveis pode significar a aceitação ou uma melhor colocação do produto no mercado.

2.3.1 Matérias primas

Dentre os aspectos mais importantes quanto a matérias primas podem ser citados pureza, granulometria, disponibilidade e custo. Alguns argilominerais apresentam características suficientes para permitir seu uso imediato, particularmente na indústria de cerâmica tradicional⁶. No entanto a maior parte das cerâmicas modernas é produzida a partir de minerais beneficiados, com maior rigidez nas características físicas e químicas. (VAN VLACK, 1973; MCCOLM, 1983; REED, 1995; CALISTER, 2002).

Os resíduos industriais têm sido introduzidos como fonte alternativa de matéria prima. Eles podem apresentar, porém variabilidade quanto à composição e granulometria, provocadas por sazonalidades nos processos que os geram. Estas variações provocam alguns inconvenientes que devem ser contornados nas etapas iniciais do processamento cerâmico.

Dentre os principais problemas podem ser destacados os defeitos micro e macro estruturais como porosidade, eflorescência de sais solúveis, heterogeneidade de fases e trincas. (CALISTER, 2002; MENEZEZ et al, 2006). O controle da formulação dos resíduos com matérias primas naturais comuns ao processamento cerâmico pode ser em alguns casos a solução para a redução destes defeitos. Porém podem ser necessários ainda etapas de beneficiamento como ajuste granulométrico, redução de compostos voláteis, controle de umidade e das substâncias que possam ser decompostas para forma gasosa durante a

⁶ Cerâmica vermelha (telhas, blocos/tijolos e tubos)

sinterização⁷. Estas ações associadas ao processo de conformação adequado podem garantir qualidade ao produto final.

Em resumo toda matéria prima deverá adquirir granulometria e composição adequada e uniforme, estas variáveis devem ser considerados primordiais no controle do processamento da cerâmica verde, já que muitos mecanismos importantes nas etapas seguintes são dependentes destes parâmetros, como as taxas de difusão, que são relativamente baixas durante a sinterização, e a distância através da qual ela deve ocorrer pode ser otimizada através granulometria e aditivos adequados (MCCOLM, 1983; REED, 1995, CALISTER, 2002).

2.3.2 Métodos conformacionais

A indústria cerâmica conta com uma série de processos para conformação tais como prensagem, colagem, extrusão, injeção e laminação. A escolha de cada um destes depende da matéria prima, ritmo de produção, geometria e dimensão da peça. Os processos a frio são predominantes, porém processos a quente como prensagem a quente, prensagem isostática, extrusão a quente, deposição química a vapor e moldagem por injeção vêm ganhando espaço (REED, 1995, CALISTER, 2002).

Atualmente a produção de peças com geometrias complexas e estreitas tolerâncias dimensionais constituem um obstáculo tecnológico a ser superado. A dificuldade e o custo da usinagem das peças sinterizadas é muito grande, havendo muito interesse em melhorar os processos de conformação “a verde” ou criar novos processos que permitam a obtenção de peças cada vez mais próximas do formato final desejado (ZORZI et al, 2004).

A prensagem é o processo mais utilizado, devido à alta produtividade e facilidade de produção de peças com formas e dimensões definidas em processos contínuos. Os produtos de prensagem incluem, tijolos refratários, revestimento cerâmico, produtos de porcelana, ferramentas de corte, cerâmicas elétricas e

⁷ Matéria orgânica, carbonatos e compostos de enxofre

magnéticas e discos abrasivos (VAN VLACK, 1973; MCCOLM, 1983; REED, 1995; CALISTER, 2002).

A prensagem pode ocorrer a seco ou na presença de umidade, normalmente limitado em aproximadamente 20%, a fim de minimizar o custo e problemas durante secagem. Em geral há necessidade de adição de facilitadores como lubrificantes, ligantes e plastizantes. A velocidade de prensagem afeta diretamente a qualidade do produto e as pressões típicas variam de 20 a 100 MPa.

Os equipamentos para prensagem são projetados para produzir muitas peças com boa precisão, porém devido ao custo elevado de maquinário e montagem não é recomendado na produção de pequeno lote de peças e geometrias complexas. Os moldes são construídos em aço termicamente tratados e algumas vezes podem ser utilizados carbeto ou moldes cerâmicos, com tolerâncias variáveis para a abertura entre pistão e molde, dependendo da granulometria do pó a ser prensado (VAN VLACK, 1973; MCCOLM, 1983; REED, 1995; CALISTER, 2002).

Um bom escoamento do pó é essencial para o preenchimento volumétrico reprodutível e uniforme da matriz de prensagem, a fim de se obter maior produtividade. O sistema de partículas com grânulos esféricos densos e superfícies lisas e não aderentes maiores que 40 μ m, apresentam em geral boas condições de escoamento. A presença de mais de 5% de finos pode prejudicar o fluxo e a compactação (VAN VLACK, 1973; MCCOLM, 1983; REED, 1995; CALISTER, 2002).

Inicialmente na prensagem a taxa de densificação é grande e decresce significativamente a partir de 5 – 10 MPa . A pressão inicial é transmitida pelo contato entre os grãos e a deformação ocorre pelo escorregamento e rearranjo das partículas, esta deformação reduz a porosidade e aumenta a área de contato intergranular. O ar presente nas misturas em geral escoa pela abertura entre o pistão e o molde (REED, 1995).

Em pressões inferiores a 50 MPa a densificação pode ser relativamente pequena, porém na conformação de partículas duras a esta pressão, a estrutura do molde deve ser reforçada em dimensão e propriedades afim de evitar-se

deformações e o retorno elástico diferencial, fato que torna o processo mais caro. Industrialmente as pressões são inferiores a 100 MPa para cerâmicas de alta performance e menor que 40 MPa para cerâmica tradicional. Pressões muito elevadas e concentradores de tensão podem provocar a fratura de alguns agregados ou a densificação anisométrica de blocos de partículas (REED, 1995).

A densificação obtida por prensagem varia para diversos sistemas e a razão de compactação R_c , é um indicador da eficiência do processo:

$$R_c = \rho_f / \rho_i \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

ρ_i é a densidade antes da prensagem

ρ_f é a densidade após a prensagem.

A densidade aparente total ρ_b aumenta a partir da densidade aparente inicial ρ_i com o logaritmo da pressão:

$$\rho_b = \rho_i + A \log(P) \quad (\text{Eq.2})$$

A constante A é empírica, mas está relacionada à friabilidade na prensagem a frio (VAN VLACK, 1973).

A relação entre a pressão aplicada e a pressão real transmitida para o corpo cerâmico durante a prensagem de corpos cilíndricos é dada pela Equação (3), sendo importante na identificação de problemas e ou melhorias relacionadas a carga aplicada, fator de forma, lubrificação do molde e retorno elástico diferencial entre molde e o prensado (REED, 1995).

$$\frac{P_h}{P_a} = e^{-\frac{(4fk_v/h) * H}{\Phi}} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

P_h : Pressão real transmitida

P_a : Pressão aplicada

f : Atrito entre molde e prensado

$K_{v/h}$: Relação entre tensão vertical e horizontal

(H/Φ) : Relação entre altura e diâmetro do corpo de prova

A principal origem de defeitos em corpos prensados são tensões produzidas pela recuperação elástica diferencial durante a ejeção da peça que ocorrerem devido a fatores como:

- Gradiente de pressão transmitida dentro do compacto,
- Fricção na parede,
- Gradientes de energia elástica armazenada,
- Grânulos não uniformes,
- Enchimento não uniforme e ar aprisionado,
- Alta deformação elástica da matriz de prensagem,
- Lubrificação deficiente,

Os defeitos mais comuns são quebra, fratura, laminação e desprendimentos de partes do material, principalmente nas bordas.

Obtem-se maior adensamento na prensagem de óxidos e carbetos quando o processo é conduzido em altas temperaturas, provavelmente porque há um aumento no escorregamento e na ductilidade dos materiais. O adensamento das partículas a quente faz contraste com aquele obtido pela queima ou pela sinterização onde a difusão e o crescimento do grão reduzem a porosidade (VAN VLACK, 1973).

Em geral a prensagem a quente exige temperaturas na ordem de 50% da temperatura de fusão. Visto que muitos óxidos e carbetos possuem elevadas temperaturas de fusão, esse processo exige técnicas de aquecimento e moldes especiais (VAN VLACK, 1973).

2.3.3 Secagem

A remoção da água ou solventes dos corpos cerâmicos verdes é muito importante, sua presença na etapa de sinterização provoca defeitos como, trincas, distorções ou mesmo a quebra da peça. Em geral a secagem é realizada a 100°C com taxas muito pequenas de aquecimento. Fornos de microondas também podem ser usados e uma vantagem dessa técnica é que as altas temperaturas usadas nos métodos convencionais são evitadas, as temperaturas podem ser mantidas abaixo de 50°C (REED, 1995; CALISTER, 2002).

À medida que um corpo cerâmico seca, ele experimenta uma contração de volume. Nos estágios iniciais, as partículas estão virtualmente envolvidas e separadas por uma fina película de água, com o progresso da secagem e remoção da água separação das partículas diminui, que é manifestado na forma de contração de volume. Durante a secagem torna-se crítico o controle da taxa de remoção da água. Nas regiões internas é realizada pela difusão para a superfície, onde ocorre a evaporação. Se a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão a superfície irá secar mais rapidamente que o interior, com grande probabilidade de surgimento de defeitos (REED, 1995; CALISTER, 2002).

A velocidade com que a água escoar através de uma estrutura é dada pela expressão:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k(c_1 - c_2)P}{l\eta} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde:

C_1 - concentração de água na face mais úmida

C_2 - concentração na face seca

l - comprimento do percurso

p - permeabilidade

η - viscosidade da água

k - constante

Portanto para aumentar a velocidade de escoamento de água, pode-se escolher entre aumentar a permeabilidade, aumentar o gradiente de umidade ou diminuir a viscosidade da água (NORTON, 1973).

2.3.4 Remoção de compostos orgânicos

A relação tempo/temperatura para a remoção de compostos orgânicos depende da sua estrutura e do seu comportamento durante o aquecimento. Normalmente eles são removidos entre 200-700°C, porém alguns hidrocarbonetos e carbono grafitico podem persistir em altas temperaturas. Durante a conformação alguns processos utilizam como aditivos compostos facilitadores, que na maior parte são orgânicos. Esta adição deve ser otimizada visando a menor geração de gases dentro dos corpos durante a sinterização sem prejudicar o desempenho dos processos conformacionais.

A queima da matéria orgânica em atmosferas pobres em oxigênio pode provocar a formação de monóxido e carbono (CO), a presença de carbonatos pode favorecer também a formação de CO pela reação de Boudouard, já que estes se decompõe a partir de 800°C gerando óxido e CO₂.



A presença de CO provoca alguns inconvenientes durante a sinterização na presença principalmente de óxidos de elementos de transição, que podem ser reduzidos provocando variações volumétricas que comprometem estruturalmente o corpo cerâmico.

2.3.5 Queima

A queima é um processo térmico onde ocorrem reações químicas e termodinâmicas, esta etapa é responsável pelo desenvolvimento da maior parte das propriedades das cerâmicas. Nela ocorrem mudanças drásticas na estrutura e

propriedades dos corpos, estas mudanças podem ser classificadas em dissociação, formação de compostos, transformações poliformicas, sinterização e vitrificação. Para cada caso a energia térmica fornecida deverá ser suficiente para a quebra, rearranjo de ligações e difusão de íons para sítios mais favoráveis, resultando em um modelo estrutural estável (REED, 1995; CALISTER, 2002).

Para a maioria dos minerais utilizados no processamento cerâmico a dissociação é a primeira mudança observada durante a sinterização, em geral envolve a liberação de gases e desidratação. A taxa de liberação de gases é muito importante durante o processo, podendo gerar tensões internas e defeitos estruturais que comprometem a resistência mecânica dos corpos sinterizados.

A queima pode ser dividida em três fases sendo, a primeira responsável pelas reações preliminares com a queima de matéria orgânica e eliminação de gases produzidos na decomposição e oxidação dos materiais, na segunda fase ocorre a sinterização que é um termo utilizado para descrever a consolidação do produto durante a queima, porém esta associação pode nem sempre ocorrer, na terceira e última fase ocorre o resfriamento cujo a taxa é muito importante para o desenvolvimento e formação de algumas fases (REED, 1995).

Na sinterização são produzidos corpos com única fase sem reações intermediárias, resultando em uma transformação com redução de poros e densificação, que podem ser divididos em três fases. A primeira ocorre normalmente entre 500 e 700°C abaixo da temperatura de fusão, é caracterizada pela difusão de material para sítios intersticiais, regida pelas equações tradicionais de difusão. Em um segundo estágio ocorre a redução em massa da porosidade, cerca de 35%. As reações pode ser aceleradas pela redução do tamanho das partículas, levando ao maior contato superficial e encurtamento das distâncias de difusão. No estágio final da sinterização ocorre principalmente o desenvolvimento da microestrutura com rápido crescimento de grão e eliminação final da porosidade (REED, 1995; CALISTER, 2002).

As mudanças estruturais que ocorrem a fim de reduzir a energia livre das estruturas cristalinas existentes não são espontâneas e dependem em grande parte

da taxa de difusão dos íons, da composição, granulometria e densidade do corpo verde. A taxa de sinterização é altamente dependente das características de difusão, temperatura, tamanho de grão, tamanho dos poros e da peça. (REED, 1995; CALISTER, 2002). Segundo Segadães et al (2003) se o corpo cerâmico não tiver tempo suficiente para maturação na temperatura correta as reações não serão completas resultando em porosidade, grande quantidade de material amorfo ou material não reagido.

2.3.6 Estrutura e arranjo atômico

A estrutura dos materiais cerâmicos apresenta um arranjo coordenado de átomos, variando de cristalinos até amorfos ou vítreos. São compostos por pelo menos dois elementos, e frequentemente mais que isso, tornando sua estrutura mais complexa que a dos metais. Suas ligações atômicas variam de puramente iônica a totalmente covalente, exibindo em muitos casos uma combinação destes dois tipos (VAN VLACK, 1973; REED, 1995; CALISTER, 2002; FINNIS, 2004).

Nas cerâmicas onde as ligações são predominantemente iônicas, as estruturas cristalinas podem ser consideradas compostas por íons eletricamente carregados e a magnitude da carga elétrica em cada um dos íons e os tamanhos relativos dos cátions e ânions influencia na sua estrutura e propriedades (CALISTER, 2002; FINNIS, 2004).

Os íons são arranjos de forma que os cátions são envolvidos por um número de ânions suficientes para que não exista carga líquida residual. O tamanho relativo dos cátions e ânions está implicitamente conectado a relação de seus raios iônicos r_c e r_a e o empacotamento dos mesmos. O número de coordenação (NC) ou número de ânions vizinhos mais próximos de um cátion está relacionado à razão entre o raio do cátion r_c e o raio do ânion r_a , pelo fato das ligações iônicas serem não direcionais e haver liberação de energia quando íons diferentes aproximam-se, um átomo com elevado NC é geralmente mais estável do que um átomo de baixo NC (VAN VLACK, 1984; CALISTER, 2002).

Várias estruturas cristalinas podem ser consideradas em termos de planos iônicos. Normalmente, estes planos são compostos pelos ânions, de maior dimensão e à medida que os planos são empilhados, são criados pequenos interstícios onde se alojam os cátions. As posições intersticiais nos materiais cerâmicos existem em dois tipos diferentes, a tetraédrica e a octaédrica e o número de coordenação dos cátions que preenchem estes interstícios são respectivamente 4 e 6. Ademais, para cada uma das esferas de ânions, irá existir uma posição octaédrica e duas tetraédricas (CALISTER, 2002).

2.3.7 Propriedades

As inúmeras substâncias utilizadas no processamento de materiais cerâmicos aliadas a uma diversidade de processos e produtos, fazem com que eles possuam uma larga faixa de propriedades. Possuem características distintas como elevada dureza, módulo de elasticidade e temperaturas de fusão, baixa condutividade térmica e elétrica e boa estabilidade química⁸. Estas propriedades são obtidas através da adequada seleção da matéria prima, operações como tratamento térmico, controle da granulometria além de técnicas adequadas de conformação. (VAN VLACK, 1984; REED, 1995; CALISTER, 2002).

Devido a sua baixa capacidade de absorção de energia provocada pela inexistência de planos de escorregamento e presença de imperfeições as cerâmicas fraturam de forma frágil sem o surgimento de qualquer deformação plástica apreciável com a formação e propagação de trincas através da seção reta do material no sentido perpendicular a carga aplicada. O crescimento da trinca em cerâmicas cristalinas se dá geralmente através dos grãos e ao longo de planos cristalográficos de elevada densidade atômica. A fratura frágil em materiais cerâmicos produz uma superfície relativamente brilhante e lisa (VAN VLACK, 1984; REED, 1995; CALISTER, 2002).

Muitas propriedades elásticas, térmicas e óticas podem ser preditas pela estrutura cristalina, porém propriedades como limite de resistência, limite de

⁸ Em comparação a maior parte das ligas metálicas e polímeros comerciais

escoamento, ductilidade, propriedades eletromagnéticas são marcadamente influenciadas por fatores estruturais, micro estruturais e imperfeições. As resistências à fratura medidas para os materiais cerâmicos são substancialmente inferiores aquelas estimadas teoricamente a partir das forças das ligações interatômicas, que pode ser explicado pela existência dos defeitos, que servem como concentradores de tensão. Estes concentradores podem ser diminutas trincas de superfície ou internas, poros internos e arestas de grãos, impossíveis de serem eliminados por completo. O grau de amplificação da tensão depende do comprimento da trinca e do raio de curvatura de sua extremidade, sendo maior no caso de defeitos longos e pontiagudos (CALISTER, 2002; PAGANI et al, 2003)

Em alguns materiais cerâmicos a magnitude do módulo de elasticidade “E”, diminui em função da fração volumétrica da porosidade “P”. Esta redução pode ser expressa pela Equação 6:

$$E=E_0(1-1,9P+0,9P^2) \quad (\text{Eq.6})$$

onde E_0 representa o módulo de elasticidade sem porosidade. A porosidade também exerce um efeito negativo sobre a resistência a flexão, que diminui exponencialmente em função da fração volumétrica dos poros, de acordo com a Equação 7, onde σ_0 e n representam constantes experimentais. (CALISTER, 2002; PABSTI et al,2005)

$$\sigma=\sigma_0e^{(-nP)} \quad (\text{Eq.7})$$

Embora possam ser tomadas medidas para minimizar a possibilidade de falha por fadiga, trincas e sítios de nucleação de trincas eles sempre existirão em componentes estruturais, sendo impossível sua total mitigação, assim em projetos de engenharia esta possibilidade deve sempre ser levada em consideração ao se tratar de materiais cerâmicos (CALISTER, 2002).

2.3.8 Diagramas de Fase

Os diagramas de fase são utilizados no projeto e otimização de materiais e processos (CHAND et al, 2004), são também fundamentais no estudo e pesquisa de matéria primas, solidificação, crescimento cristalino, reações em estado sólido, transformações de fase e oxidação. Representam as relações entre a temperatura, composições e as quantidades de cada fase em condições de equilíbrio.

O equilíbrio das fases pode ser descrito por parâmetros termodinâmicos e considerações a seu respeito fornecem informações importantes sobre suas características, porém não indicam o tempo necessário para que ele seja atingido. (CALISTER, 2002). Para tal é necessário recorrer a diagramas específicos como os diagramas TTT utilizados nos tratamentos térmicos na siderurgia.

Foram determinados experimentalmente diagramas de fase para um grande número de sistemas cerâmicos binários como, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Porém muitas vezes o processamento cerâmico requer diagramas mais complexos, principalmente devido à incorporação de aditivos e a pluralidade das matérias primas. Muitos destes diagramas podem ser ternários e até mesmos quaternários. Sistemas com mais de quatro substâncias também são comuns, porém seus diagramas são complexos e muitas vezes obtidos pela extrapolação dos diagramas binários e ternários. (CHAND et al, 2004)

O diagrama $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ possui significativa importância no processamento cerâmico, representando um grande número de produtos⁹. Outros diagramas como $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O(K}_2\text{O)}$, também merecem atenção já que representam importantes constituintes dos argilominerais e outras matérias primas¹⁰.

A adequada interpretação dos diagramas cerâmicos pode ser útil na predição de fatores importantes como as propriedades do produto final em função da

⁹ Cimentos, refratários, cerâmicas estruturais e de revestimento.

¹⁰ Outros diagramas podem ser encontrados na literatura para cerâmicas com aplicações mais específicas como, cerâmicas com propriedades elétricas, magnéticas, óticas, térmicas e mecânicas otimizadas.

composição e processamento, servindo como guia no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Porém a complexidade constitucional das matérias primas tem aumentado, muitas vezes pela inserção de resíduos industriais nas composições, fator que pode distanciar um pouco as relações dos diagramas existentes para a realidade praticada. Ainda assim desconsiderando-se os constituintes em menor proporção podem ser obtidos resultados satisfatórios através dos diagramas, e as técnicas de difração de Rx, MEV/EDS e análise térmica diferencial – DTA , podem ajudar muito no complemento das informações obtidas nos diagramas.

3 Metodologia da pesquisa

3.1 Amostragem

Na formulação dos corpos cerâmicos foram utilizados os resíduos DREGS, GRITS e LODO ETA coletados na planta da Celulose Nipo-Brasileira – CENIBRA localizada no município de Belo Oriente MG. Foram utilizados ainda nas formulações sílica, alumina Bayer e argila.

O DREGS foi coletado na saída do filtro de lavagem da linha-1 da CENIBRA entre os dias 14 – 18/08/2006, sendo retirada uma fração de cada amostra para análise físico química, o restante foi seco em estufa a 105°C durante 24h, levemente maceradas e classificadas em peneira de 100 mesh. As amostras coletadas em dias diferentes foram agrupadas em proporções equivalentes, homogeneizadas e preservadas em sacolas plásticas lacradas a vácuo. A Figura 1 ilustra o ponto de amostragem para o DREGS.



Figura 1 - Ponto de Amostragem de DREGS

Fonte: Autor

O GRITS foi coletado no seu ponto de descarte, na linha de caustificação da CENIBRA entre os dias 14 – 18/08/2006 e uma fração de cada amostra foi retirada para análise, sendo restante seco em estufa a 105°C durante 24h, levemente maceradas e classificadas em peneira de 100 mesh. As amostras coletadas em dias diferentes foram agrupadas em proporções equivalentes homogeneizadas e

preservadas em sacolas plásticas lacradas a vácuo. A Figura 2 ilustra o ponto de amostragem para o GRITS.



Figura 2 - Ponto de amostragem de GRITS

Fonte: Autor

O LODO ETA foi coletado na planta de tratamento de água da CENIBRA nos pontos de descarga dos tanques de decantação e filtros entre os dias 21–25/08/2006 e as amostras foram identificadas de acordo com os dias de coleta. A separação dos sólidos foi realizada por filtração à vácuo utilizando-se funil para filtração rápida, em seguida as amostras foram secas em estufa a 105°C por 24h, levemente maceradas e classificadas em peneira de 100 mesh. Uma fração de cada amostra foi separada para análise constitucional e granulométrica. As amostras coletadas em dias diferentes foram agrupadas em proporções equivalentes homogeneizadas e preservadas em sacolas plásticas lacradas a vácuo. A Figura 3 ilustra o ponto de amostragem para o LODO ETA.

A sílica foi processada nos laboratórios da CENIBRA a partir de areia pré-classificada em peneira de 35 mesh, lavada com água desmineralizada quente e levada a mufla a 550°C por 3h. Após resfriamento a areia foi imersa numa solução de ácido clorídrico e ácido nítrico na proporção 3:1 respectivamente, em seguida levada a chapa de aquecimento até total secura, este ataque foi repetido 6 vezes intercalados com lavagem em água destilada e filtração em funil para filtragem

rápida. Em seguida a sílica foi seca em estufa a 105°C por 24h, macerada vigorosamente e classificada em peneira de 100 mesh. Este procedimento foi repetido 3 vezes e a sílica obtida foi analisada a fim de determinar sua pureza.

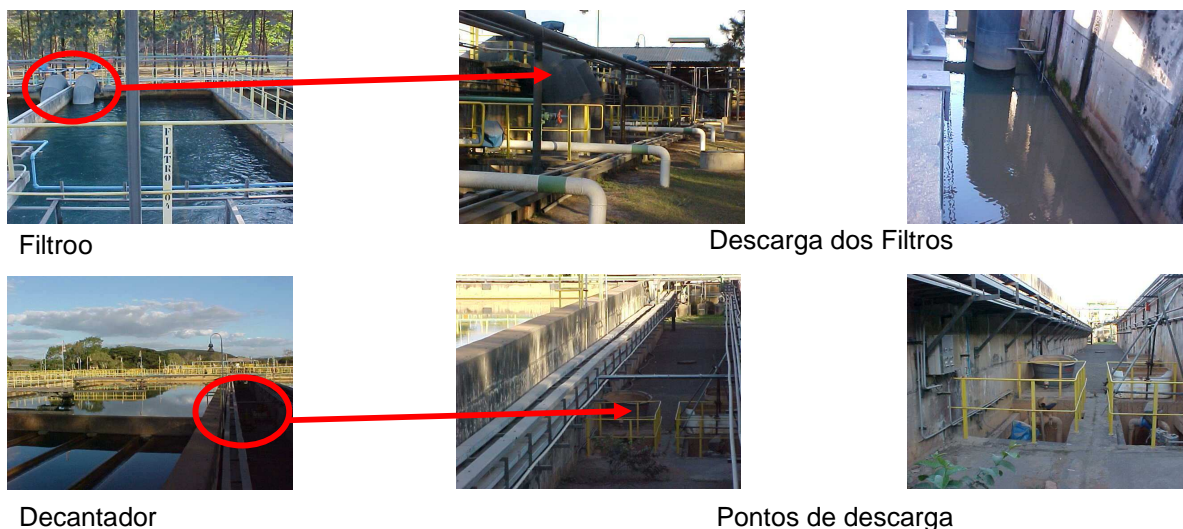


Figura 3 - Ponto de coleta do LODO ETA

Fonte: Autor

A argila foi obtida junto a empresa CERÂMICA FORTE localizada no município de Cantagalo MG na rodovia MG314 km 8 . O material foi seco em estufa a 105°C por 24h, classificada em peneira de 100 mes h e caracterizada conforme os mesmos procedimentos utilizados para os resíduos.

3.2 Caracterização física e química dos resíduos e aditivos

3.2.1 Composição

As amostras de resíduos foram analisadas separadamente de acordo com a data de coleta. Os teores de cálcio, magnésio, alumínio, ferro e manganês foram determinados por espectrometria de absorção atômica utilizando-se o espectrômetro Varian AA200. O sódio e potássio foram determinados em espectrômetro de chama Micronal B462. Os teores de sílica, sulfatos, carbonatos, cloretos, umidade e matéria orgânica foram determinados gravimetricamente. Na determinação da umidade utilizou-se balança METTLER PM100 acoplada com dispositivo para aquecimento e

secagem por infravermelho METTLER LP16. A matéria orgânica do resíduo DREGS foi caracterizada por espectrometria de infravermelho com transformada de fourier, FTIR, onde utilizou-se o equipamento Nicolet Avatar 330FT-IR¹¹.

A pureza da sílica foi determinada em termos do percentual de SiO₂ sem a discriminação das impurezas. O procedimento para determinação do teor de sílica foi o mesmo utilizado para os rejeitos.

A caracterização da argila foi realizada em uma única amostra, após total homogeneização da mesma, foram determinados os teores de sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, manganês, sílica, sulfatos, carbonatos, cloretos, umidade e matéria orgânica, nos mesmos equipamentos e procedimentos utilizados para os resíduos.

3.2.2 Granulometria

A granulometria dos resíduos foi determinada no equipamento Ankersmid Cis 100 que analisa o tamanho das partículas através da incidência de um feixe de laser. A suspensão da amostra é inserida no referido equipamento onde um sistema mecânico permite sua circulação através de uma cubeta de quartzo numa velocidade constante onde sob incidência de um feixe de laser gerador de imagens que são coletadas por uma vídeo câmara e então armazenadas e analisadas com a ajuda do software *Wshape*, apropriado para análise de partículas. O parâmetro *Treshold* foi configurado para 235 e o número de scans 3000.

3.3 Produção dos corpos cerâmicos

Os corpos de prova foram produzidos por prensagem, de acordo com as formulações descritas na Tabelas 1 do Item 3.1.2.2. Foram confeccionados 5 corpos para cada formulação.

¹¹ Espectro coletado de 500 – 4000 cm⁻¹ com 64 scans e intervalo de 1,928 cm⁻¹

3.3.1 Conformação

Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial a frio utilizando-se prensa hidráulica manual, pressão de 25 MPa, tempo de prensagem de 30 segundos. A matriz utilizada foi construída em aço carbono AISI 1045. O Anexo 1 mostra o desenho e dimensões da matriz. O teor de umidade dos pós para prensagem foi inferior a 5%.

3.3.2 Formulações

As formulações utilizadas estão descritas na Tabela 1 em função do percentual de resíduos, sílica, alumina e argila.

Tabela 1- Composição dos corpos de prova base resíduos

	Dregs, %	LODO ETA, %	Grits, %	Argila	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %
C1	50	50	-	-	-	-
C2	25	75	-	-	-	-
C3	-	50	50	-	-	-
C4	-	75	25	-	-	-
C5	-	-	50	-	15	35
C6	-	27,5	47,5	-	10	15
C7	5	75	10	-	10	-
C8	5	65	10	-	10	10
C9	-	-	75	-	-	20
C10-Lodo Eta	-	100	-	-	-	-
P- Argila	-	0	-	100	-	-
P1	-	25	-	75	-	-
P2	-	50	-	50	-	-
P3	-	75	-	25	-	-
P4	-	40	10	50	-	-
P5	25	-	-	75	-	-
P6	-	-	25	75	-	-

Fonte: Autor

3.3.2 Secagem e Sinterização

A secagem dos corpos de prova foi realizada com taxa de aquecimento controlada em 2°C.min⁻¹ até 100°C permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após a secagem os cps foram encaminhados imediatamente para sinterização com escalonamento em duas fases. Na primeira utilizou-se uma taxa de aquecimento de

20°C.min⁻¹ até a temperatura de 500°C onde permaneceu por 60 min, para promover a remoção de compostos voláteis, matéria orgânica, e início dos processos de difusão. Em seguida utilizou-se uma rampa com taxa de 40°C.min⁻¹ até a temperatura de sinterização onde o tempo de permanência foi de 3h, conforme descrito na Figura 4.

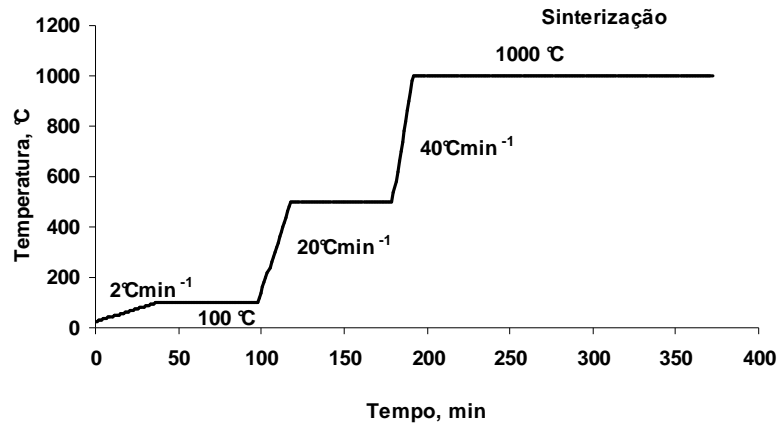


Figura 4 - Rampa de aquecimento secagem e sinterização

Fonte: Autor

3.4 Análise e caracterização dos corpos de prova

3.4.1 Microscopia ótica e análise estrutural

Os corpos de prova foram avaliados quanto aos seus aspectos macro e meso estruturais após a sinterização como, trincas, poros e retração volumétrica. Foi utilizado também a microscopia ótica para identificação de grãos, micro trincas, porosidade e demais parâmetros da micro estrutura formada

As imagens em microscopia ótica foram obtidas utilizando-se o microscópio ótico Olympus Plus equipado com controladores de luminosidade e captura de imagem, PV10-CS e PV10-CB, monitor de 14' Olympus OEV143, software de captura de imagens Image Pro Plus, fornecido pela mesma empresa. As imagens foram coletadas nas ampliações 50 – 1000x sem tratamento prévio da superfície.

3.4.2 Análise de cor

A cor dos corpos de prova após a sinterização foi analisada no Fotômetro Datacolor Eurepho 3000 e expressa em termos das coordenadas L.a.b¹², através destas coordenadas é possível identificar padrões de coloração, vermelho, verde, amarelo e azul.

3.4.3 Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados nos laboratórios do CEFET em Timóteo MG. Foram realizados ensaios de compressão uniaxial, nos corpos de prova que apresentaram qualidade suficiente identificada pela metodologia descrita nos itens, 3.1.3.1; 3.1.3.2; 3.1.3.4 e 3.1.3.5. Os testes foram realizados a 15 m/min e determinou-se apenas a tensão de ruptura.

3.4.4 Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada pela imersão dos corpos de prova em água destilada e calculada pelo princípio de Arquimedes, onde:

$$\rho = \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.8})$$

Sendo V, o volume deslocado de água e m o peso seco do corpo de prova.

3.4.5 Absorção de água e lixiviação de sais solúveis

Os corpos de prova foram pesados e em seguida imersos em 500 mm³ de água desmineralizada em um béquer, aquecidos a 80°C em banho maria por 3h, após o resfriamento os corpos foram retirados e pesados para determinar-se a

¹² Ensaio baseado na norma TAPPI - T1215 SP3

absorção de água. A solução restante no béquer foi aferida em balão volumétrico para 500 mm³ e foram analisados sua condutividade e pH.

3.4.6 Métodos estatísticos

Na análise dos resultados de caracterização e ensaios da matéria prima e corpos cerâmicos foi utilizado o software STATISTICA, nos módulos *Advanced Linear/Non Liner Models*, *Basis statistics* e módulos de análise gráfica. Utilizou-se a análise de variância (ANOVA) seguida pelo contraste entre médias pelo método de Tukey a 95% de confiança. Foram utilizados também os gráficos de Means w/Erros Plots e Box Plots, as definições quanto aos parâmetros utilizados nos gráficos são explicitados no momento de sua apresentação.

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização física e química dos resíduos

Os resultados apresentados neste capítulo expressos em termos de massa seca de resíduo estarão acompanhados pela sigla “b.m.s”, caso contrário será explicitada a base de cálculo utilizada. A variabilidade encontrada entre as amostragens foi expressa em termos de desvio padrão (σ), na mesma unidade de medida da análise em questão.

4.1.1 Sólidos

Na Figura 5 é demonstrada a variação do teor de sólidos no DREGS, GRITS e LODO ETA. O resíduo DREGS apresentou variabilidade de 6,73% com média de 47,74% b.m.s de sólidos, enquanto o GRITS apresentou média de 90,53% b.m.s com variabilidade de 3,71% .

O teor de sólidos do LODO ETA depende do tratamento dado a suspensão que é descartada nos decantadores e filtros, onde foram coletadas as amostras (Item 3.1). Este tratamento não está completamente definido e faz parte de estudos em andamento na CENIBRA. Dentre as possibilidades estudadas estão à utilização de filtros prensa e centrífuga. Em teste piloto utilizando prensa rosca desaguadora foi obtido resultado médio de 40% de sólidos na saída da prensa, este resultado foi demonstrado de forma pontual na Figura 5.

O teor de sólidos nos resíduos é um parâmetro muito importante para o processamento cerâmico e pode definir o processo de conformação a ser utilizado. A conformação por prensagem apresenta limitação de 20% de umidade e muitas vezes é necessário a secagem das misturas previamente. A análise da energia necessária para tal tarefa, qualidade do produto final e produtividade podem definir a viabilidade da utilização deste método.

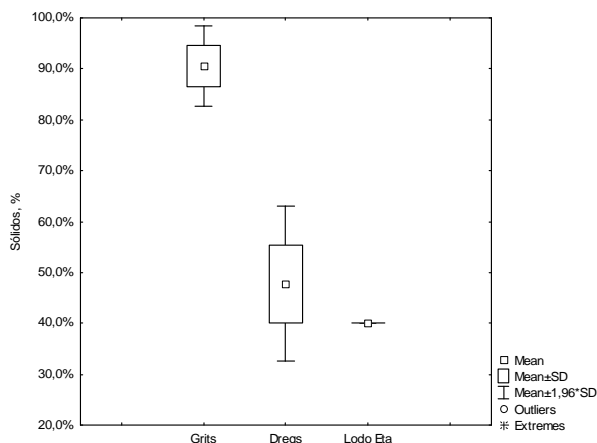


Figura 5 - Teor de sólidos nos resíduos

Fonte: Autor

4.1.2 Matéria Orgânica

Não foi detectada matéria orgânica no GRITS, enquanto a análise do DREGS demonstrou teor de 11,40% b.m.s, com variabilidade de 1,05%¹³. O teor de matéria orgânica no LODO ETA foi de 18,56% b.m.s em média, com variabilidade de 1,32%. A Figura 6 mostra os resultados obtidos para DREGS, GRITS e LODO ETA. A argila apresentou 10,7% b.m.s de matéria orgânica.

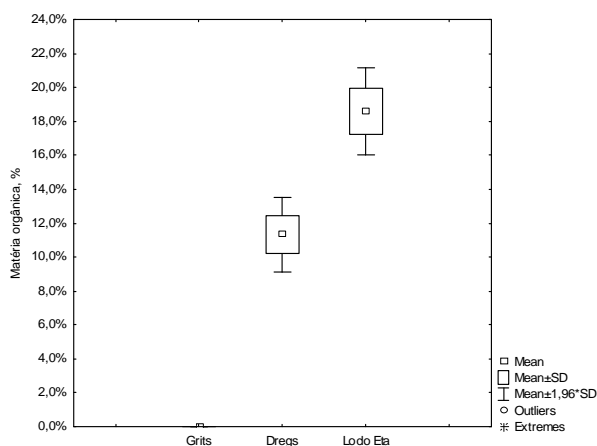


Figura 6 - Matéria orgânica nos resíduos

Fonte: Autor

A matéria orgânica presente nos resíduos pode significar em alguns casos ganho na plasticidade durante a conformação, porém um teor excessivo pode

¹³ Determinado pela perda de massa a 550°C

resultar na formação de poros após a sinterização, com sérios prejuízos à resistência mecânica. Tal fato deve ser levado em consideração nas formulações que contenham os resíduos LODO ETA e DREGS.

Além do aspecto quantitativo, qualitativamente os elementos orgânicos podem provocar algumas interferências. Nos processos de conformação, o excesso de matéria orgânica e o trabalho abaixo da sua temperatura de transição vítrea pode provocar o retorno elástico diferencial na prensagem e um mecanismo de escorregamento desfavorável ao fluxo e acomodação das partículas e conseqüentemente defeitos de laminação e desprendimento de bordas.

A matéria orgânica existente no LODO ETA apresentará um número de compostos muito grande devido a sua origem, tornando sua caracterização dispendiosa e sujeita a variações sazonais. O resíduo DREGS por tratar-se de um resíduo originado em um processo fechado com poucas interferências naturais pode ser investigado de forma mais coerente e objetiva. É um resíduo gerado após o processo de queima do licor preto forte e dissolução dos sais fundidos nesta queima, a matéria orgânica contida no licor preto consiste em fragmentos de carboidratos e lignina dissolvidos, sendo esperado então que a queima incompleta destas substâncias produza carbono amorfo ou grafitizado além de produtos da pirolise e termo estabilização da lignina.

Segundo Pasquali e Herrera (1997) a pirolise da lignina é iniciada em 226°C com a modificação e desaparecimento de alguns grupos funcionais estas modificações acontecem até 330°C temperatura na qual a lignina é dita termo estabilizada. Neste estado a lignina apresenta perda das hidroxilas e metoxilas ligadas ao anel aromático, condensação de ligações C=C do anel aromático e quebra das ligações C—O—C. Estas reações provocam um aumento considerável na temperatura de transição vítrea, transformando-a praticamente em um polímero amorfo termofixo (BRAUN et al, 2004; SHARMA et al, 2004).

A Figura 7 mostra o espectro de FT-IR do DREGS, podendo-se identificar um forte pico em 2360 cm^{-1} correspondendo ao carbonato presente na amostra. Os picos em 1436 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} indicam a condensação das ligações duplas do

anel. Não foi observada a presença de picos para C – H, ligações com oxigênio ou hidroxilas. O pico em 1122 cm^{-1} pode indicar a presença de sulfonas (SILVERSTEIN et al, 2000). Esta análise indica o processo de grafitação da lignina com formação de anéis de carbono superpostos, descaracterizando a presença de matéria orgânica.

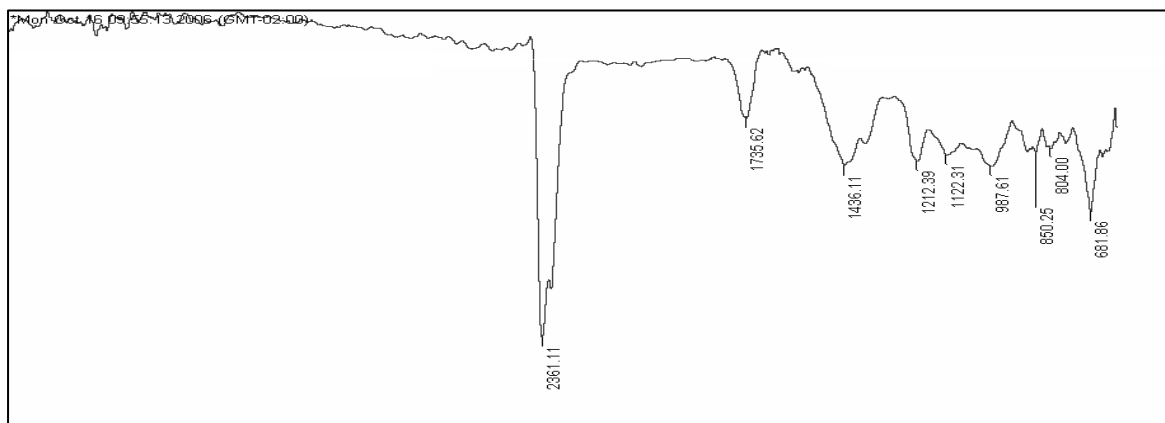


Figura 7 - Espectro FTIR do DREGS

Fonte: Autor

4.1.3 Análise química

A Tabela 2 mostra os teores dos íons sódio (Na^+), potássio (K^+), Ferro (Fe^{+3}), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{-2}) e carbonato (CO_3^{-2}) nos resíduos. O teor de carbonato mostrou-se mais significativo no DREGS e GRITS em comparação ao LODO ETA e Argila. Aliado a matéria orgânica a presença de carbonato pode ser fonte de porosidade e defeitos estruturais nos corpos cerâmicos em função de sua decomposição durante a sinterização.

A argila e o LODO ETA apresentaram elevado teor de Fe^{+3} , que pode intensificar o surgimento de cor vermelha no corpo sinterizado, este parâmetro deve ser avaliado caso seja inconveniente para o produto. A presença de Fe_2O_3 pode também favorecer a formação de eutéticos com reduções significativas no ponto de fusão.

Tabela 2 -Teores de Na⁺, K⁺, Fe⁺³, Cl⁻, SO₄⁻² e CO₃⁻²

	Na ⁺	K ⁺	Fe ⁺³	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	CO ₃ ⁻²
DREGS	Med: 3,32 σ: 0,43	Med: 0,20 σ: 0,05	Med: 0,002 σ: 0,00	Med: 0,36 σ: 0,04	Med: 1,28 σ: 0,65	Med: 36,70 σ: 0,82
GRITS	Med: 2,56 σ: 0,37	Med: 0,08 σ: 0,04	Med: 0,002 σ: 0,00	Med:0,12 σ: 0,02	Med: 0,39 σ: 0,32	Med: 40,50 σ: 0,36
LODO ETA	*	*	Med: 8,49 σ: 0,326	*	**	Med: 1,32 σ: 0,06
Argila	0,15	0,5	5,33	**	**	1,30

* Não analisado ** Não detectado

Fonte: Autor

Os teores de Na⁺, K⁺ e Cl⁻, não foram analisados no LODO ETA pois considera-se que a maior parte destes ions são fruto de material solúvel remanescente após sua filtração, e conforme descrito no Item 3.1 este processo ainda não está consolidado, podendo haver modificações futuras em função da forma como será tratado o LODO ETA (Item 3.2.1.1). A variabilidade dos teores de sódio e potássio encontrados no DREGS e GRITS é fruto da variação na eficiência de lavagem destes resíduos na planta de caustificação da CENIBRA e sua presença nas misturas provoca a redução do ponto de fusão e existência de material lixiviável após a sinterização.

A Figura 8 mostra o teor de sílica nos resíduos, com DREGS apresentando média de 2,53% b.m.s e variabilidade de 0,35%, GRITS 1,04% b.m.s em média e 0,21% de variabilidade, o LODO ETA apresentou teor de 45,72% b.m.s e variabilidade de 0,83%, a Argila apresentou teor de 71,5% b.m.s. A análise da sílica produzida em laboratório apresentou 98% de pureza. A Figura 8 ilustra também o teor de Ca⁺², mostrando-se significativo no DREGS e GRITS com teores médios de 31,73% b.m.s e 36,95% b.m.s respectivamente. Os resultados mostram que os resíduos DREGS e GRITS podem ser utilizados como fonte de CaO, enquanto o LODO ETA como fonte de SiO₂ nas formulações cerâmicas.

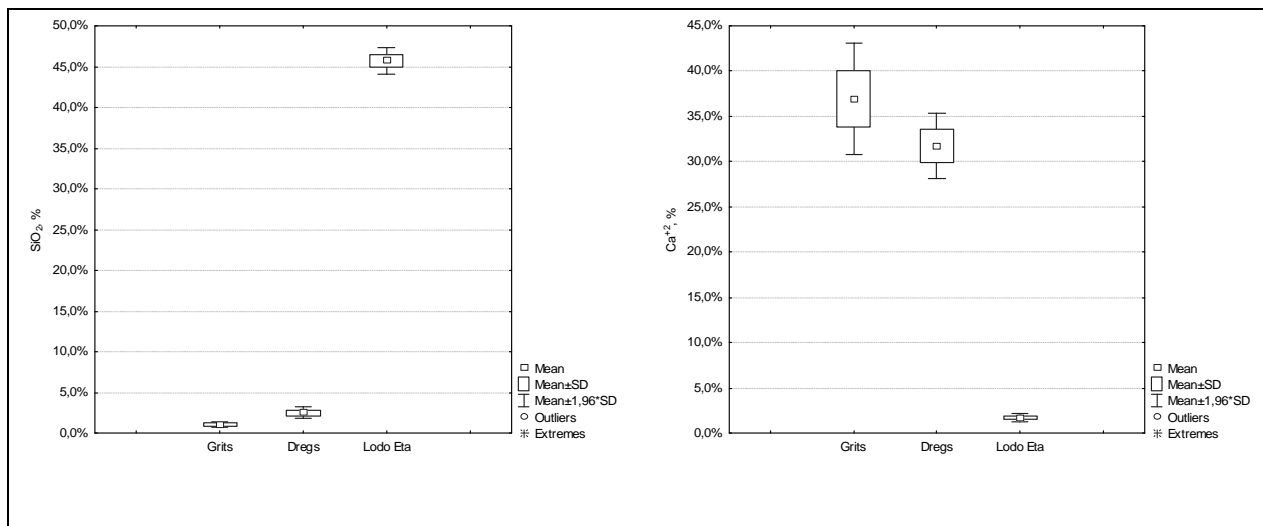


Figura 8 -Teor de SiO₂ e Ca⁺ nos resíduos

Fonte: Autor

A Figura 9 mostra o teor de Al³⁺ nos resíduos, com o LODO ETA apresentando media de 6,14% b.m.s e variabilidade de 0,44%. A maior parte do Al³⁺ encontrado no LODO ETA pode ser explicada pela adição de sulfato de alumínio [Al₂(SO₄)₃] no tratamento da água podendo ser dito ainda que este elemento está presente sob a forma de seu hidróxido Al(OH)₃. A Argila também apresentou significativo teor de Al³⁺, 7,97% b.m.s. Os resíduos DREGS e GRITS apresentaram somente traço deste elemento.

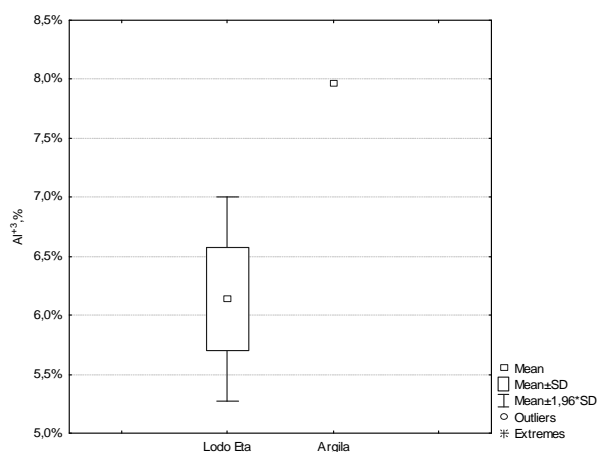


Figura 9 - Teor de Al³⁺ presente no resíduo LODO ETA e na Argila

Fonte: Autor

Na Tabela 3 são apresentados os teores médios dos principais constituintes, baseado na composição dos resíduos e quantidade de aditivos adicionados para as composições programadas no Item 3.1.2.1 - Tabela 1. Os constituintes foram

expressos como seus óxidos, considerando-se total transformação do carbonato em CO_2 e total desidratação após a sinterização.

Tabela 3 - Principais constituintes dos corpos de prova

	SiO_2 , %	CaO , %	Al_2O_3 , %	Fe_2O_3 , %	Na_2O , %	Outros
C1	36,21	35,12	8,70	9,11	3,36	7,49
C2	48,52	17,90	12,09	12,65	1,56	7,28
C3	34,72	40,19	8,62	9,02	2,56	4,89
C4	47,77	20,34	12,03	12,59	1,19	6,08
C5	45,15	32,89	19,07	0,00	2,19	0,69
C6	38,19	34,33	17,95	4,54	2,23	2,76
C7	45,11	11,98	24,44	11,90	0,74	5,82
C8	50,70	11,33	22,27	10,02	0,72	4,96
C9	37,91	57,08	0,00	0,00	3,81	1,20
C10-Lodo Eta	59,13	3,04	15,01	15,71	0,00	7,11
P- Argila	75,06	0,10	15,80	8,00	0,21	0,82
P1	71,67	0,73	15,63	9,64	0,17	2,16
P2	67,92	1,42	15,45	11,45	0,12	3,64
P3	63,77	2,19	15,24	13,46	0,06	5,28
P4	64,23	7,32	14,44	10,28	0,53	3,20
P5	63,51	13,09	13,22	6,69	1,49	2,00
P6	62,82	15,17	13,16	6,66	1,18	1,00

Fonte: Autor

A posição relativa das composições foi representada no diagrama SiO_2 - CaO - Al_2O_3 , conforme Figura 10. Levou-se em consideração apenas os três constituintes (SiO_2 - CaO - Al_2O_3), com seus percentuais recalculados .

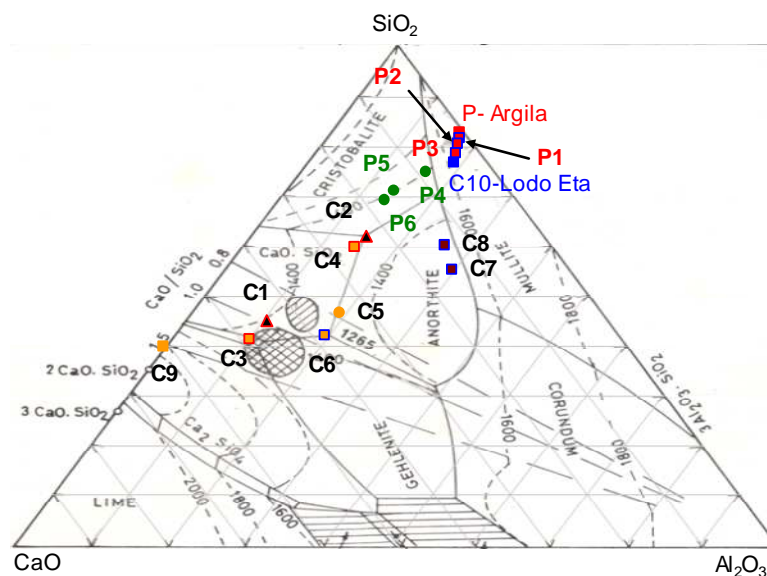


Figura 10 - Diagrama CaO - SiO_2 - Al_2O_3

Fonte: Autor

Apesar de omitidos no diagrama os demais constituintes devem ser considerados principalmente quanto a formação de cor no produto final, redução do ponto de fusão das misturas e retração volumétrica.

4.1.4 Granulometria

As Figuras 11, 12, 13 e 14 mostram a distribuição granulométrica dos resíduos e da argila utilizada no experimento. Na abscissa dos gráficos é demonstrado o tamanho das partículas em milímetros.

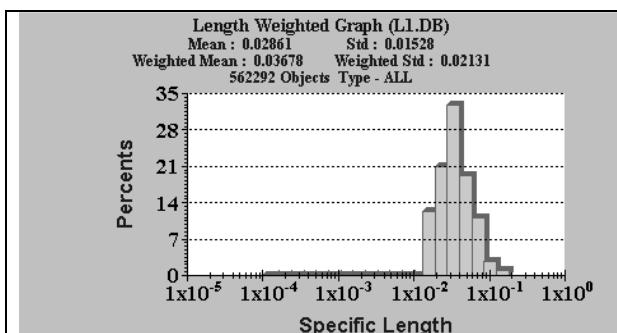


Figura 11 – Granulometria : Lodo Eta

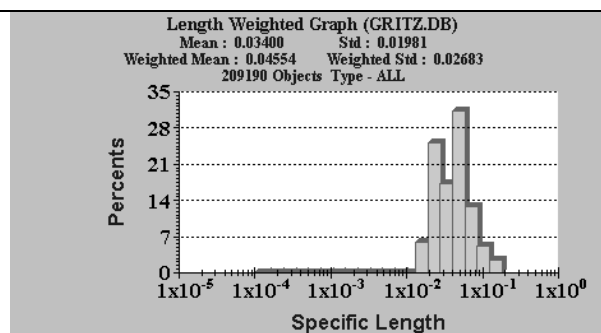


Figura 12 – Granulometria : Grits

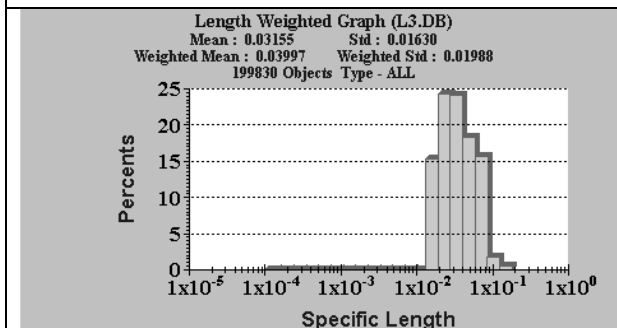


Figura 13 – Granulometria: DREGS

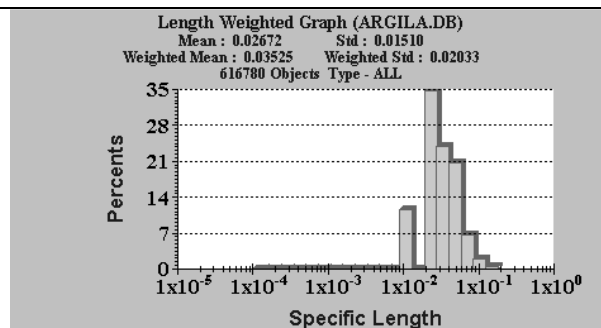


Figura 14 – Granulometria : Argila

Fonte: Autor

4.2 Análise dos corpos cerâmicos

O desempenho dos corpos de prova foi avaliada quanto as propriedades mecânicas, peso, porosidade, absorção de água, microscopia ótica, presença e concentração de sais solúveis, resistência a corrosão. Foram feitas também observações quanto ao comportamento das formulações durante os processos de prensagem e queima, estas observações foram avaliadas e para os problemas

encontrados foram implementadas modificações na matriz experimental, afim de obter-se melhores resultados.

4.2.1 Comportamento durante a Prensagem

As formulações C1-C4, C6-C8 apresentaram finas marca de laminação, originadas pelo retorno elástico diferencial entre o molde e os corpos prensados, sem aparente prejuízo à resistência mecânica dos corpos verdes. As marcas de laminação podem ser interpretadas como tensão residual provocadas pelo retorno elástico ou por prensagem desuniforme, gradiente de tensões, e provocam a quebra ou surgimento de trincas logitudinais durante a sinterização. Foi observado também o desprendimento de borda, que foi mais acentuado nos corpos C6-C8 indicando a presença de imperfeições no molde, prensagem desuniforme e pouca lubrificação.

As formulações C5 e C9 não adquiriram resistência suficiente no corpo verde, mostrando-se extremamente frágeis, mesmo aplicando-se o mínimo de esforços na sua manipulação. Uma das causas para o comportamento frágil destas formulações deve-se a total ausência de matéria orgânica ou outro elemento plasticizante e baixo teor de umidade, os pós apresentavam teor de umidade menores que 5%. Outro fator que não pode ser ignorado é o fato de que em geral CaO e SiO₂, maiores constituintes destas formulações, não possuem boa conformabilidade, principalmente SiO₂ por apresentar comportamento reológico dilatante. Pode ser proposto a adição de 5% do resíduo DREGS que contém cerca de 12% de carbono na forma grafitica. Outra modificação importante pode ser a redução da pressão na prensagem afim de reduzir os efeitos elásticos sobre o molde e corpo prensado no momento da ejeção.

A formulação C10 que representa integralmente o resíduo LODO ETA, apresentou fortes marcas de laminação e esfoliação na parede lateral, mostrando a necessidade de melhor lubrificação e adição de um pequeno percentual de elemento(s) plasticizante(s). Pode ser proposto a adição de 5% do resíduo DREGS, e a elevação do teor de umidade para valores entre 5-10%, estas modificações levarão a maior perda de massa no corpo durante a queima com possibilidade do

aumento da porosidade e retração volumétrica, contrastando com a melhor conformabilidade.

A formulação P que foi composta por 100% de Argila apresentou comportamento semelhante às formulações C5 e C9, justificado também pelo seu alto teor de SiO_2 , para esta formulação e para as formulações P1-P4 e P6 pode ser proposto também a adição de 5% do resíduo DREGS afim de aumentar-se a plasticidade da mistura, fornecendo mecanismos de escoamento menos restritos para as partículas.

A Tabela 4 mostra a nova configuração das formulações baseado nas observações feitas anteriormente, as análises para a formulação C5 foram abortadas, considerando-se os problemas observados e o alto custo desta formulação.

Tabela 4 - Configuração das formulações após as modificações

	Dregs, %	LODO ETA, %	Grits, %	Argila	Al_2O_3 , %	SiO_2 , %
C1	50	50	-	-	-	-
C2	25	75	-	-	-	-
C3	-	50	50	-	-	-
C4	-	75	25	-	-	-
C5	-	-	-	-	-	-
C6	5	27,5	47,5	-	10	15
C7	5	75	10	-	10	-
C8	5	65	10	-	10	10
C9	5	-	75	-	-	20
C10-Lodo Eta	5	95	-	-	-	-
P- Argila	5	0	-	100	-	-
P1	5	25	-	75	-	-
P2	5	50	-	50	-	-
P3	5	75	-	25	-	-
P4	5	40	10	50	-	-
P5	25	-	-	75	-	-
P6	5	-	25	75	-	-

Fonte: Autor

A Figura 15 ilustra a distribuição das formulações no diagrama $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ após as modificações propostas. Além das alterações constitucionais foi utilizado água como lubrificante para prensagem, sendo aplicada diretamente sobre a parede do molde.

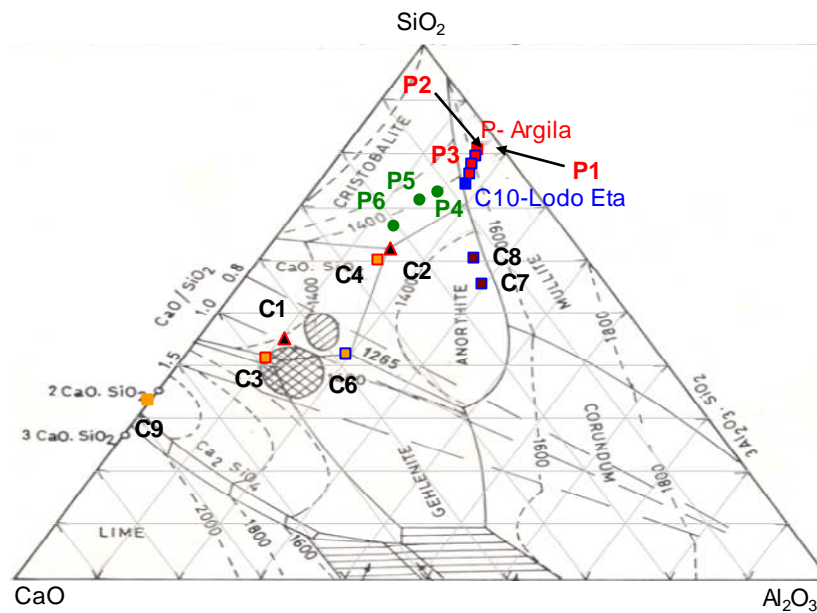


Figura 15 - Diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃ após modificação nas formulações

Fonte: Autor

Após as modificações pode-se observar melhor conformabilidade para as formulações com exceção a C9 onde foi necessário a redução da pressão para 12,5Mpa. Pequenas marcas de laminação ainda puderam ser observadas porém com menor intensidade. O desprendimento de borda foi observado em todas as formulações indicando a necessidade de ajuste nas dimensões, geometria e abertura entre molde e embolo.

A Figura 16 mostra os resultados de retorno elástico dos corpos de prova. Não foi observada diferença estatística significativa de acordo com o contraste realizado entre as médias pelo método do Tukey a 95% de confiança, o resultado da análise de variância está demonstrado na tabela 5.

Tabela 5 - Análise de variância para retorno elástico

	SQ	GL	SQ	F	P
Intercepto	0,008242	1	0,008242	465,5354	0,000000
Formulação	0,000075	15	0,000005	0,2830	0,993994
Erro	0,000567	32	0,000018		

Fonte: Autor

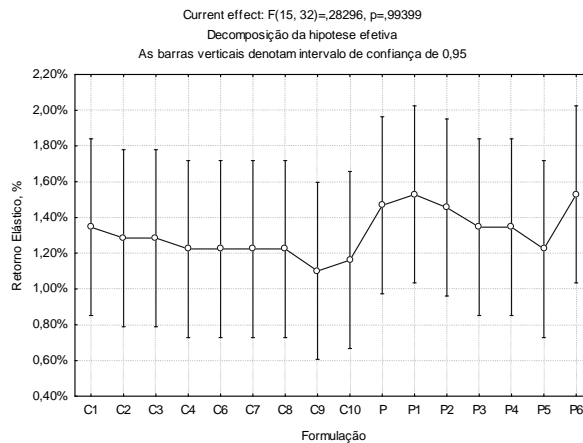


Figura 16 - Retorno elástico

Fonte: Autor

4.2.2 Comportamento durante a Sinterização

Os corpos de prova formulados com grandes quantidades dos resíduos DREGS e GRITS apresentaram quebra durante a sinterização. Estes resíduos são ricos em carbonatos e a curva de aquecimento proposta na Figura 4 ofereceu condições para sua decomposição e intensa liberação de gases provocando a quebra dos corpos de prova. De acordo com trabalhos publicados por Noni Junior et al (2000), Maia e Osório (2002) pode ser identificada o início da decomposição de carbonatos entre 800°C e 850°C. A curva de aquecimento da Figura 4 prevê para esta faixa de temperatura uma taxa de aquecimento de 40°C.min⁻¹, a extrapolando em pouco tempo e provocando a rápida decomposição do carbonato. Para solucionar o problema a curva de aquecimento foi redimensionada para os seguintes parâmetros: 2°C.min⁻¹ durante 1 hora e permanência por 20 minutos, 10°C.min⁻¹ até 800°C com permanência de 1 hora e 15°C.min⁻¹ até 1000°C com permanência de 3 horas.

Após o redimensionamento da curva foi observado, fratura e quebra nas formulações C1, C2, C4, C7, C8, C10 e P-P6. Estas formulações contém significativos teores de matéria orgânica, carbono grafitico, Fe₂O₃ e carbonatos. A decomposição incompleta da matéria orgânica e grafite deixando resíduos de carbono aliado a liberação de CO₂ proveniente da decomposição dos carbonatos propiciando a formação de CO pela reação de Boudouard, Equação 5, com isso

houve a redução do óxido férrico (Fe_2O_3) em ferrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) com variações volumétricas suficientes para causar danos estruturais aos corpos de prova. A presença de Fe_2O_3 favorece também a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, fato que pode ocorrer de forma heterogênea com variações volumétricas pontuais e surgimento de tensões formadoras de trincas e fraturas. Foi observado nos corpos de prova o fluxo de ferrita para o centro do corpo de prova conforme demonstrado na Figura 17.

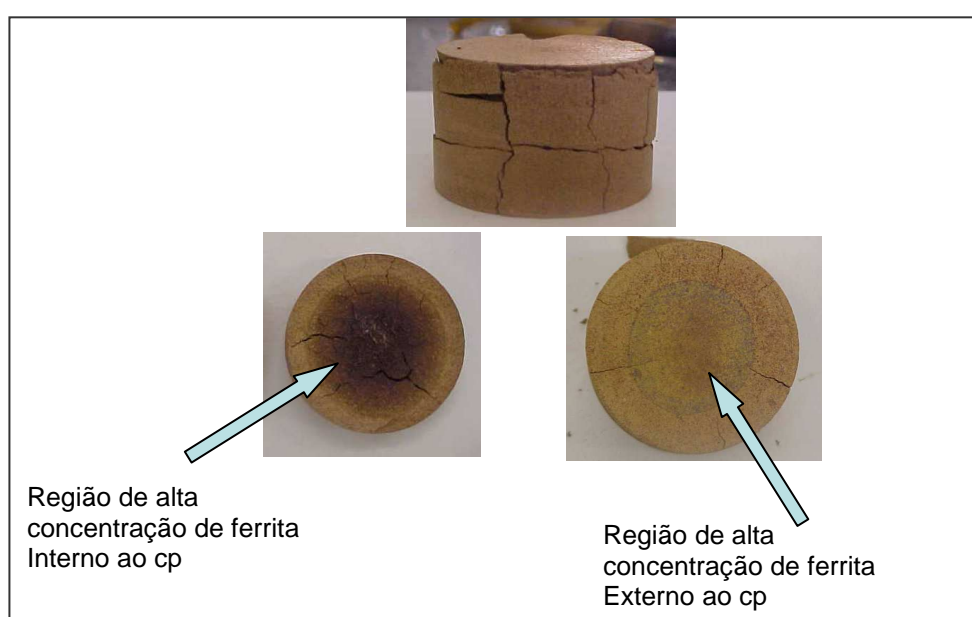


Figura 17 - Efeito da conversão de Fe_2O_3 em $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ durante a sinterização

Fonte: Autor

Em um novo ajuste da curva de aquecimento, os parâmetros foram modificados de forma a evitar-se a quebra dos corpos de prova pela liberação de CO_2 proveniente da decomposição dos carbonatos e desfavorecer a cinética da reação de Boudouard e a transformação do óxido de ferro, Fe_2O_3 , em ferrita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. A nova curva de aquecimento está apresentada na Figura 18.

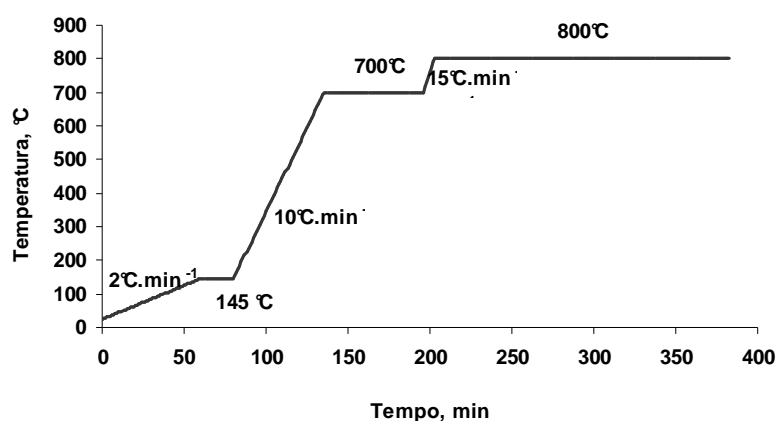


Figura 18 - Curva de aquecimento redimensionada

Fonte: Autor

4.2.3 Análise estrutural e microscopia ótica

Na análise da formulação C1 não foi observada a formação de trincas visíveis a olho nu, porém com ampliação de 100x foi possível identificá-las e na ampliação de 500x foi observado estrutura heterogênia com grande porosidade. A formulação C2 apresentou trincas mais nítidas que a formulação C1 visualizadas na mesma ampliação (100x), esta formulação também apresentou estrutura muito porosa na ampliação de 500x.

As imagens das formulações C1 e C2 são mostradas na Figura 19. Estas formulações contém elevados teores do resíduo DREGS, fato que justifica a estrutura porosa já que este resíduo é composto em grande parte por carbonato e grafite, 48% b.m.s. A perda de massa para estas formulações foi de 35,5% e 30,3% respectivamente. A formulação C2 apresentou ainda elevada retração volumétrica, 14,2%, justificando o surgimento de trincas mais acentuadas, esta formulação conta com maior teor do resíduo LODO ETA e com isso maior teor de Fe^{+3} , 12,7% b.m.s expresso como Fe_2O_3 , e Al^{+3} , 12,09% b.m.s expresso como Al_2O_3 .

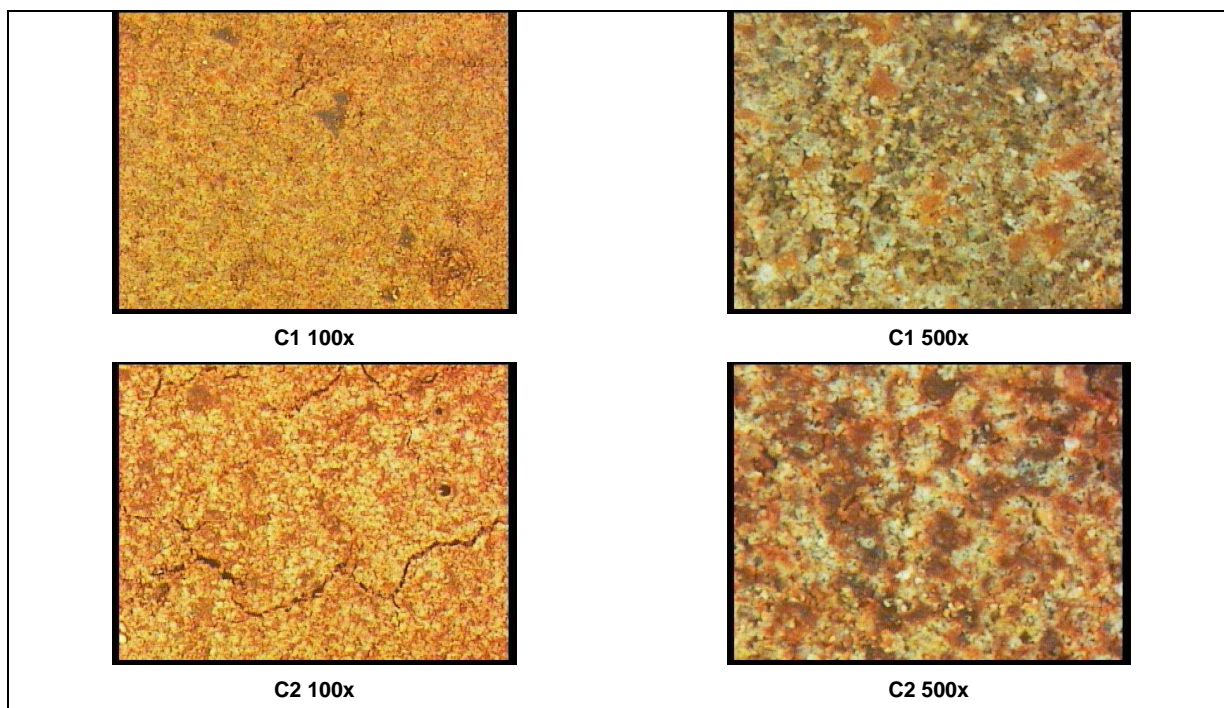


Figura 19 - Microscopia ótica das formulações C1 e C2, ampliação 50x e 500x

Fonte: Autor

As formulações C4 e C6 que contém grande quantidade dos resíduos GRITS e LODO ETA, apresentaram quebra parcial. Foi observado também a presença de pontuações brancas na estrutura dos corpos, especialmente em C4, estas pontuações foram confirmadas por espectrometria de absorção atômica como Ca^{+2} .

A figura 20 mostra a imagem de C4 em microscópio ótico com ampliação de 50x e 500x. Na imagem ampliada em 50x observou-se a presença de trincas e pontuações brancas (Ca^{+2}), na ampliação de 500x a estrutura mostra-se extremamente porosa. A perda de massa para as formulações C4 e C6 foi de 25,1% e 24,7% respectivamente, a formulação C4 apresentou ainda acentuada retração volumétrica 11,1%. Não foi analisada a retração volumétrica na formulação C6 devido a dimensão de suas trincas e fraturas.

As formulações C3, C9 e P6 que possuem teores elevados do resíduo GRITS apresentaram quebra após a sinterização. As quebras foram ocasionadas pela formação de CaO não reagido, por consequência houve a hidratação e carbonatação, envolvendo grande expansão volumétrica.

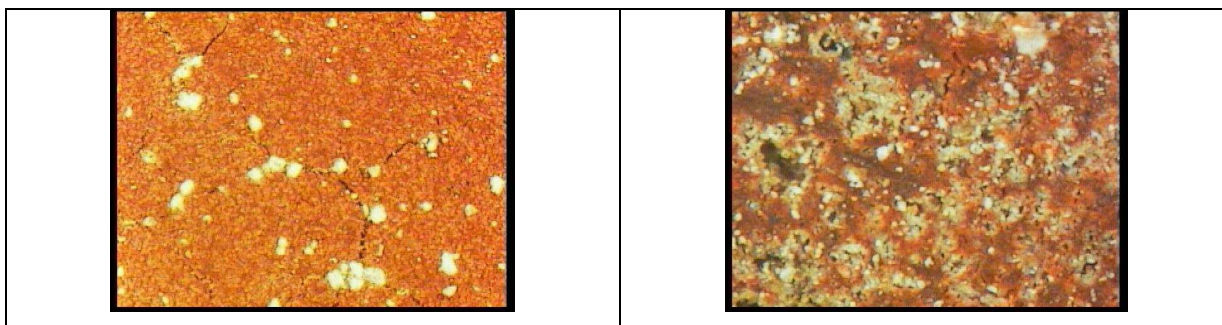


Figura 20 - Microscopia ótica ótico da formulação C4, ampliação 50x e 500x

Fonte: Autor

As formulações C7 e C8 apresentaram trincas na lateral do corpo de prova, possivelmente provocadas por defeitos gerados durante o processo de conformação. Não foram observadas trincas a olho nu nas extremidades superior e inferior, porém com ampliação de 500x foi possível sua identificação na formulação C7 e em 100x na formulação C8. Estas formulações apresentaram retração volumétrica moderada, 6,9% e 4,7%, respectivamente. A ampliação de 500x não revelou estruturas com porosidade tão acentuada quanto as observadas nas formulações anteriores. A Figura 21 mostra as imagens das formulações C7 e C8 em ampliações de 500x e 1000x.

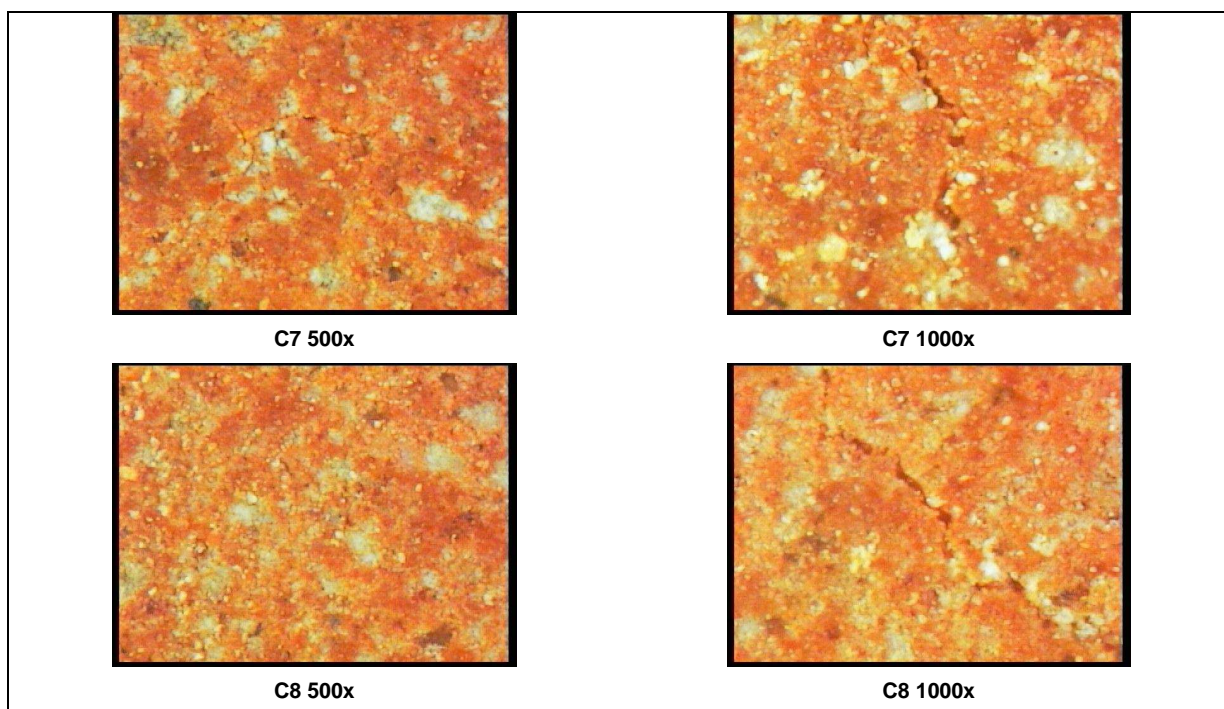


Figura 21 - Microscopia ótica das formulações C7 e C8, ampliação 500x e 1000x

Fonte: Autor

A formulação C10 apresentou grande retração volumétrica, 14,4%, esta retração provocou o surgimento de trincas visíveis a olho nu, a Figura 22 mostra a estrutura observada em ampliações de 100x e 500x.

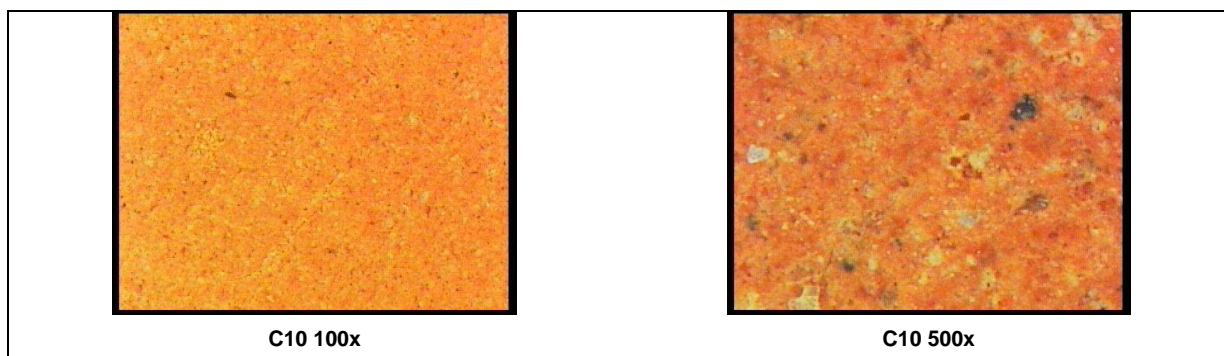


Figura 22 - Microscopia ótica da formulação C10, ampliação 100x e 500x

Fonte: Autor

A Figura 23 ilustra trinca observada na formulação C10 com ampliação de 500x. Esta formulação apresentou ainda perda de massa de 22,4%, justificando os poros observados nas imagens da Figura 22.

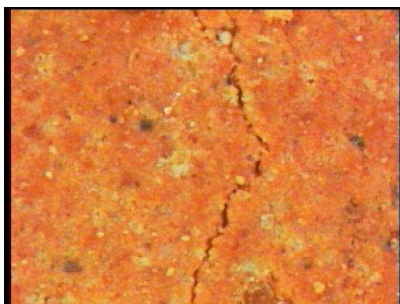


Figura 23 - Trinca observada na formulação C10, ampliação de 500x.

Fonte: Autor

Nas composições formuladas a partir da mistura entre LODO ETA e Argila, P – P3 foi observado que a medida em que a fração de LODO ETA aumenta torna-se mais nítida a presença de trincas, maior perda de massa e maior retração volumétrica. As médias de retração volumétrica e perda de massa foram avaliadas pelo contraste entre médias através do método de Tukey a 95,0% de confiança, os dados estão apresentados na Tabela 6.

Os dados referentes as médias das retrações volumétricas e perda de massa são apresentados nos gráficos da Figura 24 em função da adição de LODO ETA nas

formulações P-P3. A Figura 25 mostra as imagens obtidas por microscopia ótica referentes as formulações P-P3.

Tabela 6 - Contraste entre médias de PM e Cont.Vol das formulações P-P3

Formulação	Perda de Massa	Retração volumétrica
P	17,2 ^a	2,4 ^a
P1	18,6 ^b	4,7 ^a
P2	20,3 ^c	10,0 ^b
P3	21,5 ^d	12,4 ^b

As médias seguidas pelas mesmas letras são estatisticamente iguais a 95% de confiança.

Fonte: Autor

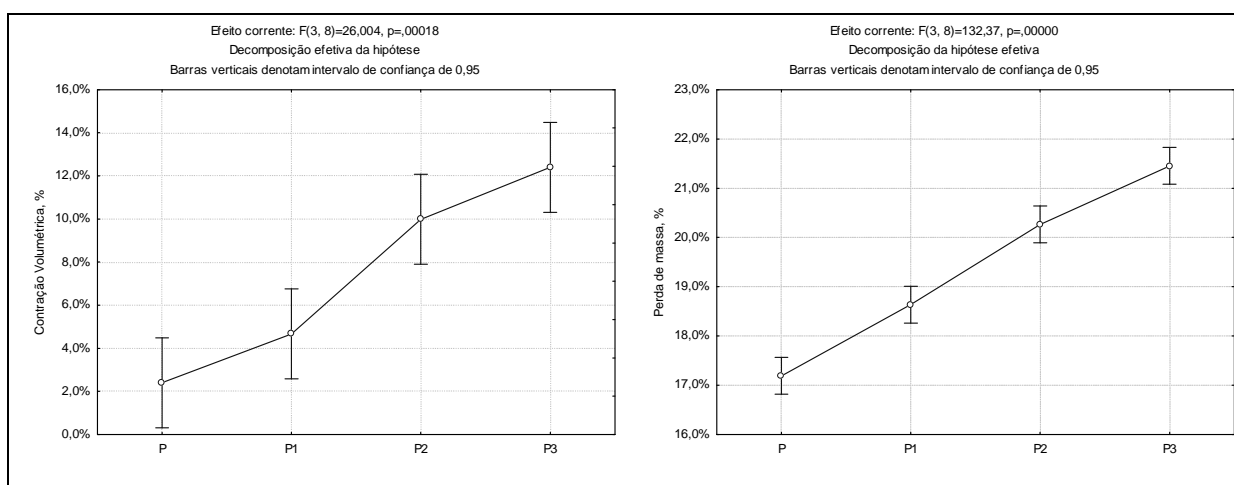


Figura 24 - Comportamento da contração volumétrica nas composições P-P3

Fonte: Autor

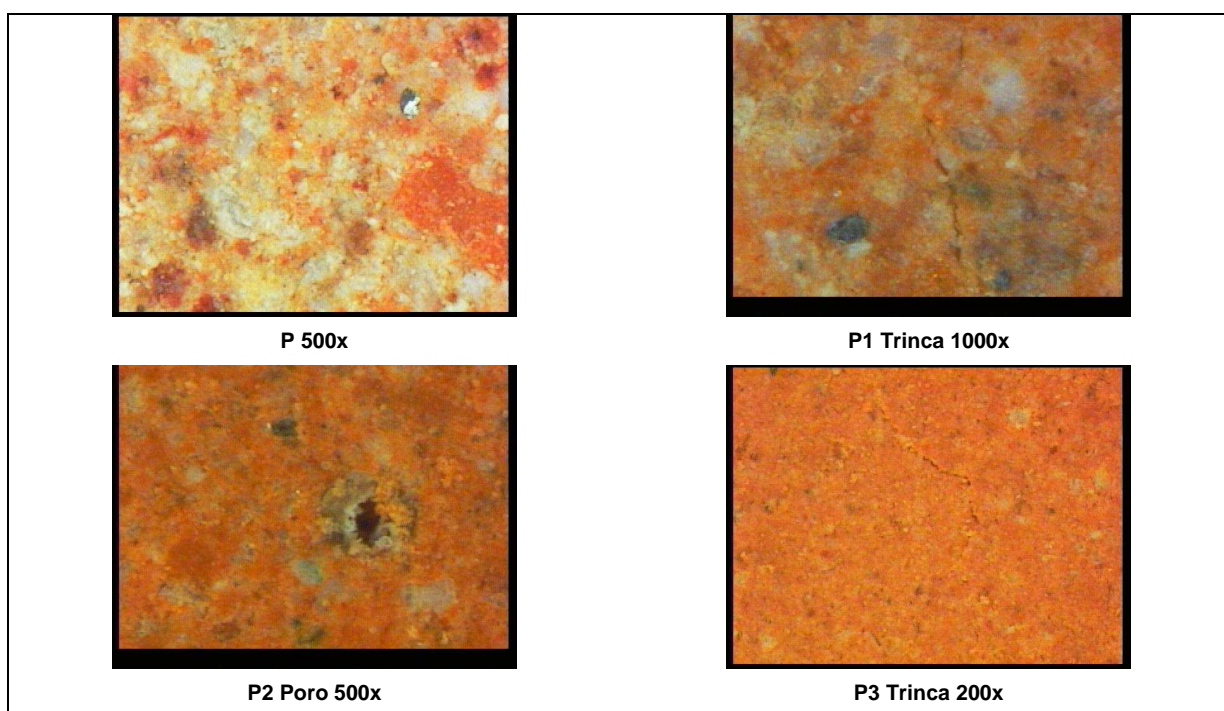


Figura 25 - Imagens das formulações P-P3 em microscópio ótico

Fonte: Autor

Na Figura 26 são demonstradas as relações encontradas entre a retração volumétrica após a sinterização com teor de Fe_2O_3 , teor de substâncias minoritárias não identificadas, soma da frações presentes de SiO_2 , CaO e Al_2O_3 e matéria orgânica. As relações mostram-se diretamente proporcional a Fe_2O_3 , substâncias minoritárias não identificadas e matéria orgânica e inversamente soma da frações presentes de SiO_2 , CaO e Al_2O_3 , não foi encontrada relação com os componentes SiO_2 , CaO e Al_2O_3 separados. Estas relações podem ser extrapoladas para o controle do surgimento de trincas e estabilidade dimensional dos corpos cerâmicos.

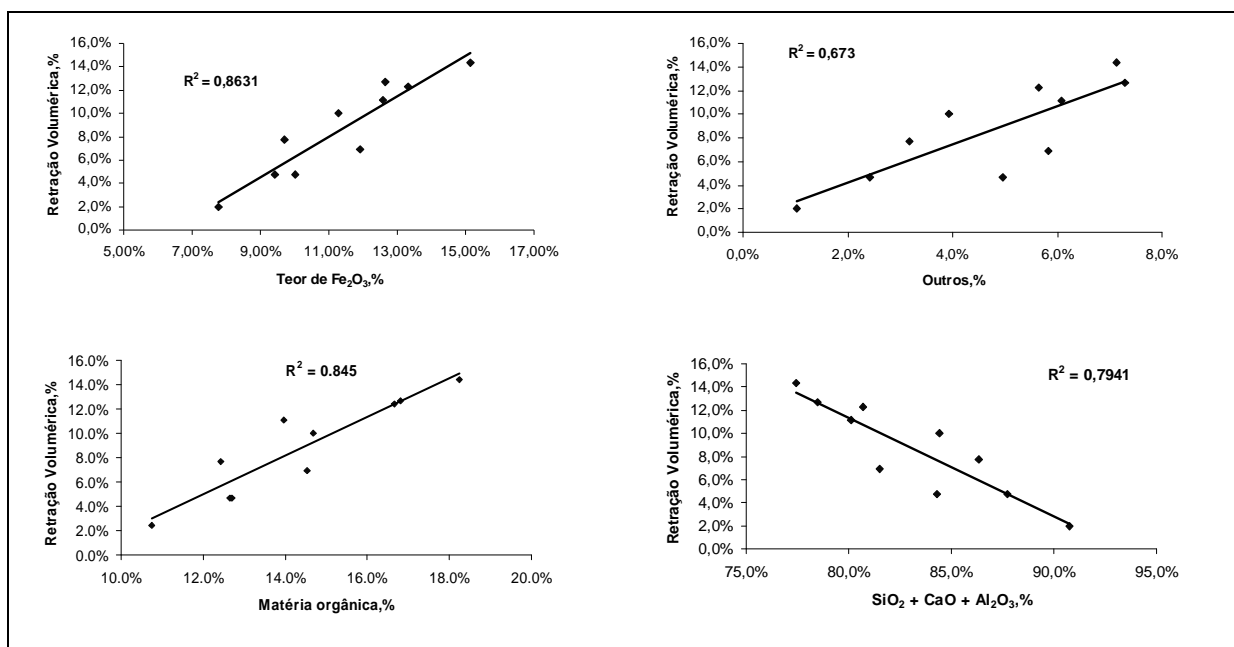


Figura 26 - Retração volumétrica, e parâmetros constitucionais das formulações

Fonte: Autor

A análise das formulações P4 e P5 mostrou retrações volumétricas de 7,69% e 1,84% respectivamente. A Figura 27 mostra as imagens obtidas por microscopia ótica para estas formulações. Foi possível a identificação de trincas na formulação P4 com ampliação de 200x enquanto para P5 foi necessário uma ampliação de 500x.

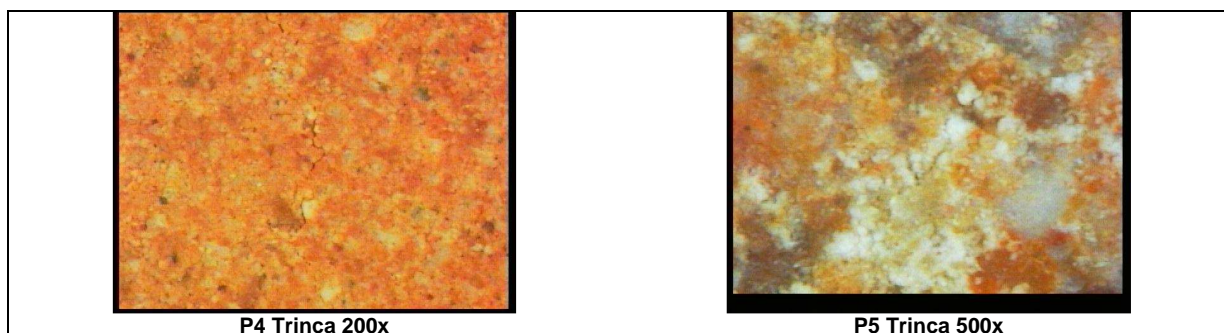


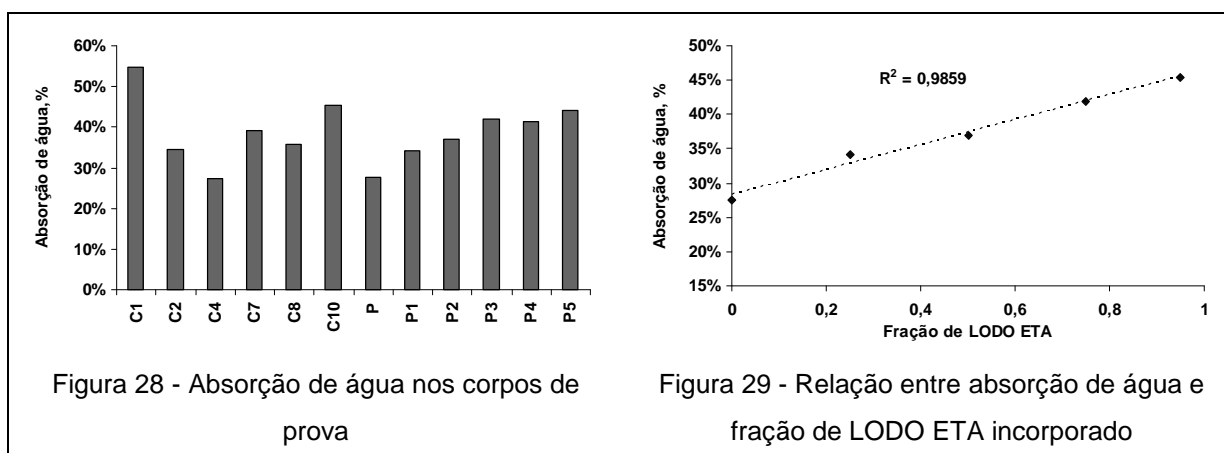
Figura 27 - Imagens das formulações P4 e P5 em microscópio ótico

Fonte: Autor

Não foram apresentadas imagens das formulações C3 e C5 devido a sua fratura e quebra durante o processo de sinterização, as formulações C6, C9 e P6 apresentaram quebra após a sinterização, durante o tempo de exposição a atmosfera houve severa hidratação provocando sua quebra.

4.2.4 Absorção de água, lixiviação de sais solúveis

A Figura 28 mostra o comportamento das formulações quanto à absorção de água, existindo a tendência de maior absorção com o aumento da fração de rejeitos. A Figura 29 mostra a relação entre absorção de água e fração de LODO ETA incorporada na Argila, para as formulações C10, P-P3. As formulações C3, C5, C6, C9 e P6 não foram avaliadas pelos mesmos motivos apresentados no Item 4.2.4.¹⁴



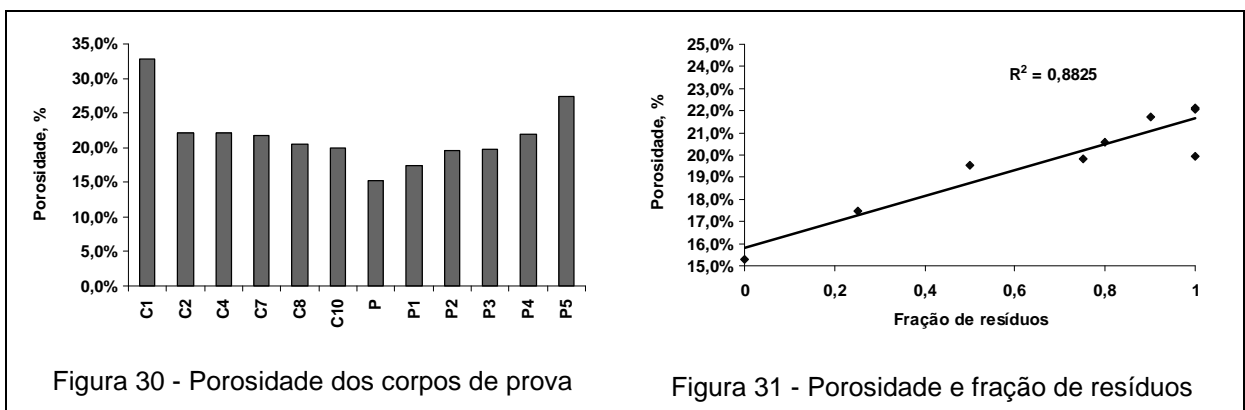
Fonte: Autor

¹⁴ De acordo com o projeto de norma NBR 02:101.01-006 nenhuma das formulações poderia ser utilizada para fabricação de telhas segundo a absorção de água apresentada

Considerando-se a densidade da água igual a $1\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ e utilizando-se o volume calculado dos corpos de prova pela suas dimensões, absorção de água e ignorando a possível hidratação de sais pode ser determinada a porosidade dos corpos. A Equação 9 mostra a formula de cálculo, P-Porosidade(%), Abs-Absorção de água(%), M-Massa seca do corpo de prova(g), V-Volume total do corpo de prova(mm^3).

$$P = \frac{Abs \times M}{V} \times 100 \quad (\text{Eq.9})$$

A Figura 30 mostra os resultados obtidos para porosidade dos corpos de prova. Na Figura 31 é observado aumento da porosidade em função do aumento da fração de resíduos utilizada, DERGS, GRITS e LODO ETA somados.



Fonte: Autor

Através da Equação 6 é possível estimar a redução do módulo de elasticidade em função da porosidade e do módulo de elasticidade intrínseco do corpo cerâmico, analogicamente pode-se extrapolar os resultados obtidos na Figura 32 construindo uma relação entre a redução do módulo de elasticidade e a fração de resíduos incorporado nas formulações C10, P-P3. A Figura 28 mostra esta relação; nela a formulação P (Argila) foi considerada como padrão, ou seja modulo de elasticidade máximo a ser obtido.

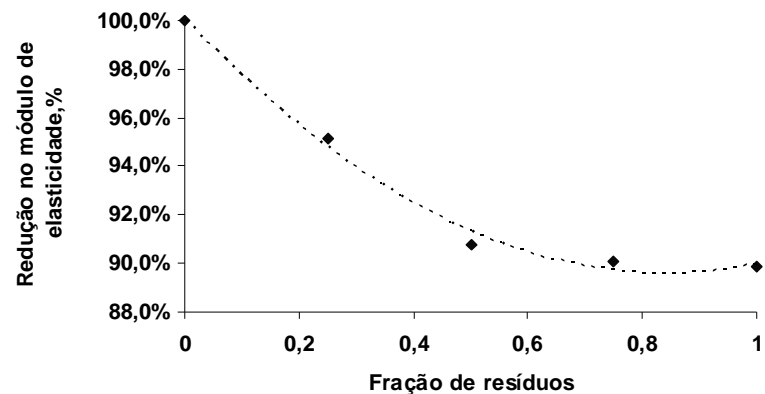
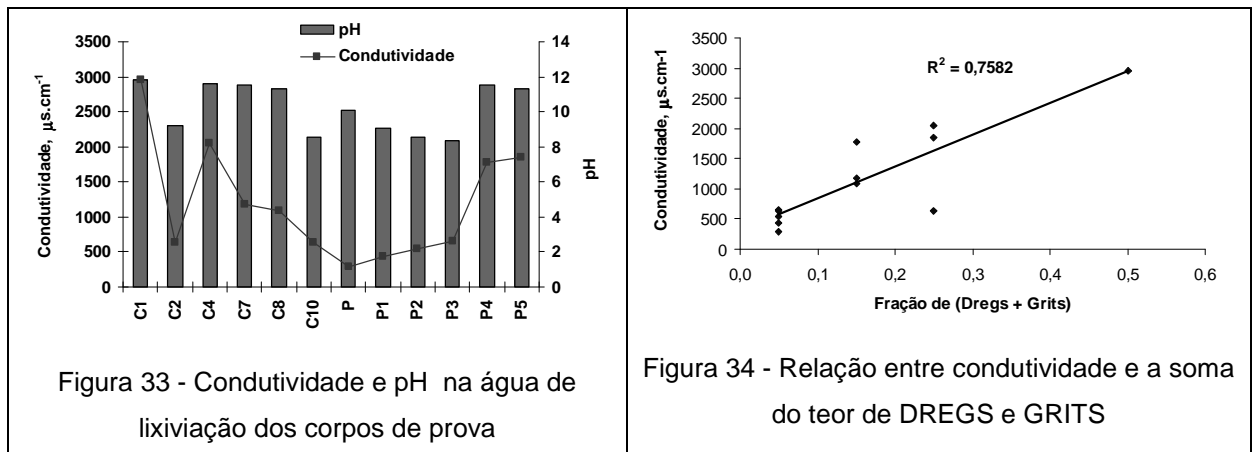


Figura 32 – Redução do módulo de elasticidade e fração de resíduos

Fonte: Autor

Os saís lixiviados dos corpos de prova provocaram o aumento da condutividade e pH da água na qual eles foram imersos em especial aqueles que continham em sua formulação maior percentual dos resíduos DREGS e GRITS. A Figura 33 mostra a variação de condutividade e pH nas formulações e a Figura 34 ilustra a relação existente entre condutividade e a soma das frações de resíduos, DREGS e GRITS.

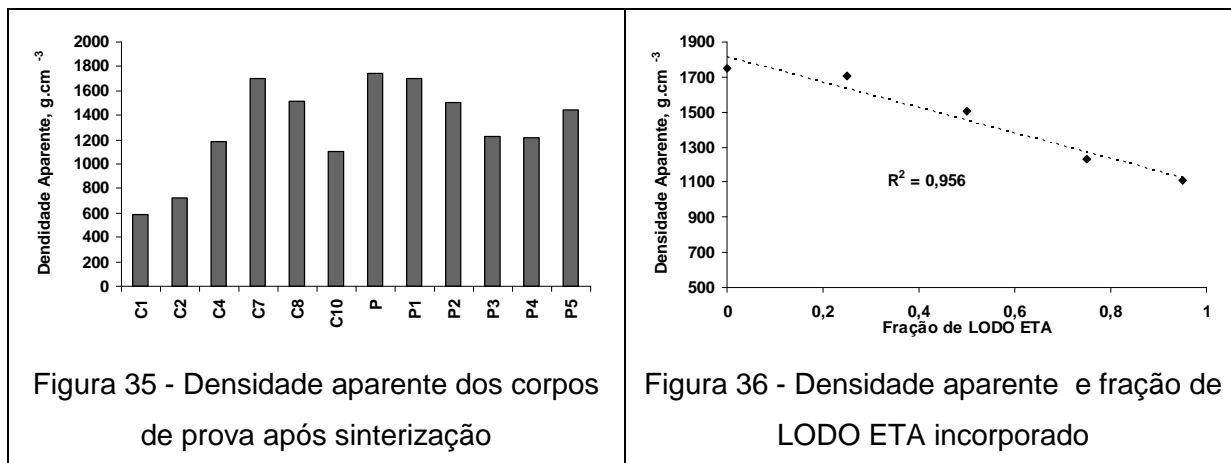


Fonte: Autor

4.2.5 Densidade aparente

A Figura 35 mostra a densidade aparente dos corpos de prova após a sinterização. Na Figura 36 é demonstrado a relação entre densidade aparente e fração da LODO ETA incorporado na Argila, para as formulações P-P3 e C10. As

formulações C3, C5, C6, C9 e P6 não foram avaliadas pelos mesmos motivos apresentados no Item 4.2.4.



Fonte: Autor

Assim como a porosidade a densidade dos corpos cerâmicos foi afetada de forma negativa pelo aumento da fração de resíduos nas formulações.

4.2.6 Ensaios mecânicos

A Figura 37 mostra os resultados de resistência a compressão. Os corpos formulados apenas com resíduos¹⁵ apresentaram resistência muito inferior à Argila e suas composições¹⁶. O LODO ETA(C10) apresentou apenas 23,7% da resistência da Argila(P). A formulação P5 mostrou também que a adição de DREGS a Argila provoca um efeito mais pronunciado que a adição de LODO ETA na mesma proporção P1.

A Figura 38 mostra a relação encontrada entre a resistência a compressão e porosidade dos corpos de prova para a formulações contendo Argila¹⁴, enquanto a Figura 39 mostra a mesma relação para os corpos formulados somente com resíduos¹³, com exceção a formulação C1.

¹⁵ Formulações: C1;C2;C7;C8;C10

¹⁶ Formulações: P;P1;P2;P3;P5

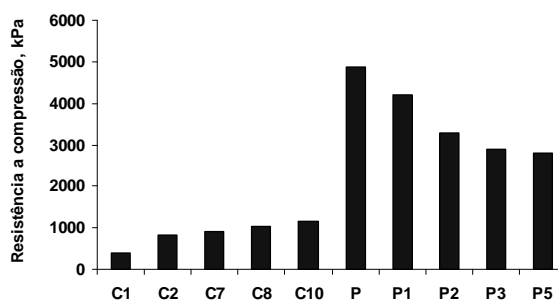


Figura 37 - Resistência a compressão

Fonte: Autor

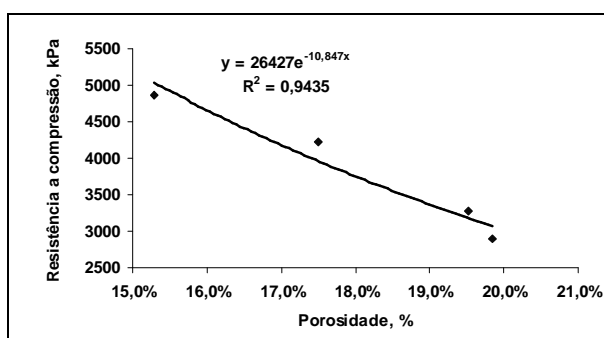


Figura 38 – Relação da resistência a compressão com porosidade para formulações com argila

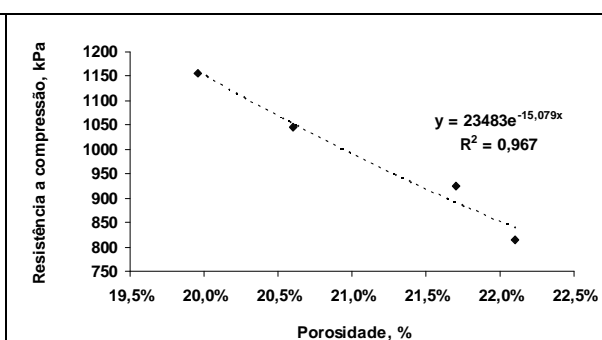


Figura 39 - Relação da resistência a compressão com porosidade para formulações sem argila

Fonte: Autor

Fazendo uma analogia das equações obtidas nos gráficos das Figuras 34 e 35 com a Equação 7, pode-se demonstrar a resistência intrínseca dos corpos na suposição de ausência de porosidade. Para os corpos formulados com Argila esta resistência seria da ordem de 26500 kPa enquanto para as formulações contendo apenas resíduos seria de 23500 kPa, mostrando o potencial dos resíduos, desde que tratados afim de que sejam reduzidos os seus efeitos sobre o aumento de porosidade.

4.2.7 Análise de cor dos corpos de prova

O sistema de coordenadas L.A.B pode ser utilizado para definir alguns parâmetros de cor nas substâncias em especial vermelho, verde, amarelo, azul, preto e branco, por definição:

- $a > 0$: vermelho
- $a < 0$: verde
- $b > 0$: amarelo
- $b < 0$: azul
- L : referece a uma escala de 0-100% onde 0 significa preto e 100% branco

Observou-se a tendência de coloração mais vermelha mais intensa a medida em que a fração de LODO ETA é aumentada nas formulações, na Figura 40 as formulações P-P3 e C10 mostram claramente esta tendência. Este fato é justificado pela maior concentração de Fe^{+3} no lodo, 8,5% b.m.s. As formulações C3, C5, C6, C9 e P6 não foram avaliadas pelos mesmos motivos apresentados no Item 4.2.4.

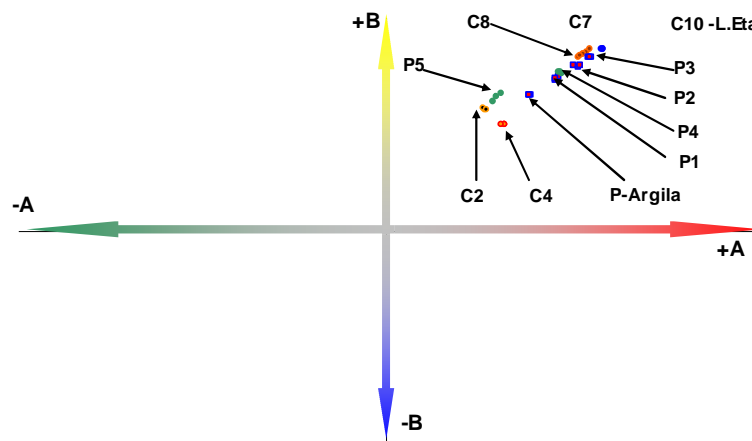


Figura 40 - Coordenadas de cor a e b

Fonte: Autor

A Figura 41 mostra a variação de L para as formulações, não foi observada significativa diferença com amplitude máxima de 10%

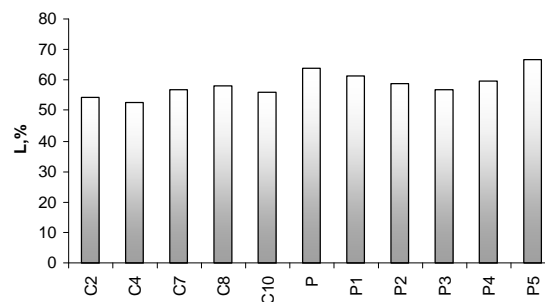


Figura 41 - Coordenada de cor L

Fonte: Autor

5 Conclusão

A caracterização dos resíduos mostrou o grande potencial para sua utilização na indústria cerâmica, em especial para produção de cerâmica vermelha a ser utilizada na construção civil. Porém devem ser obedecidos limites para substituição das matérias primas tradicionais afim de não comprometer a qualidade e propriedades dos artefatos cerâmicos.

No processamento dos corpos cerâmicos com grandes quantidades de resíduos foram encontrados problemas devido principalmente as suas características físico-químicas que limitaram as taxas de substituição nas formulações. Dentre os principais problemas podem ser citados o excesso de matéria orgânica e carbonato, redução de plasticidade, baixa reatividade na sinterização, retração volumétrica, redução de elementos de transição, redução na resistência à compressão.

O resíduo DREGS apresentou 11% de carbono na forma grafítica e teor de sólidos na ordem de 45%, enquanto o resíduo GRITS não apresentou nenhuma forma de carbono amorfo, grafítico ou matéria orgânica e teor de sólidos de 90%. Estes resíduos mostram-se ricos em Ca^{+2} e CO_3^{-2} com teor significativo de material alcalino (Na^+).

A elevada umidade encontrada no resíduo DREGS que pode aumentar o custo de secagem dos corpos cerâmicos pode ser contrabalanceada com a presença de grafite que pode contribuir energeticamente durante a queima.

Em comparação as características avaliadas na Argila o resíduo LODO ETA apresentou algumas diferenças como, menor teor de SiO_2 (-25%) e maior quantidade de matéria orgânica (+8%) e diferenças menos pronunciadas nos teores de Fe^{+3} (+3%) e Al^{+3} (-2%).

A análise dos resíduos mostrou que DREGS e GRITS podem ser utilizados como fonte CaO e a presença de material alcalino desde que bem controlado poderia ser utilizado como artifício para redução do ponto de fusão. O resíduo

DREGS pode ser utilizado ainda como fonte de lubrificante devido ao teor de grafite em sua composição. O LODO ETA pode ser visto como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , com potencial para grande substituição da argila nas olarias.

O excesso de carbonato nos resíduos DREGS e GRITS inviabiliza sua incorporação direta nas formulações em grandes quantidades, principalmente devido ao fato da formação de porosidade com prejuízo à resistência mecânica.

A relação de aumento de porosidade em função da adição de DREGS na Argila foi de 0,5% para 1. A redução na resistência a compressão foi de 82 kPa para cada ponto percentual deste resíduo adicionado.

Os resíduos DREGS e GRITS apresentaram ainda elevada alcalinidade detectada na análise de lixiviação de sais e pH. Nas formulações com teor maior igual a 15% foi observada condutividade superior a $1000 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH superior a 11,0 na água de lixiviação. No ensaio de lixiviação de sais o LODO ETA apresentou condutividade ligeiramente superior e pH mais neutro que a Argila, $630 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}/8,6$ e $284 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}/10,1$ respectivamente.

Aumento na temperatura ou no tempo de sinterização pode aumentar a taxa de reação destes elementos solúveis, com possível aprisionamento em uma fase vítrea mais consistente, porém deve ser ressaltado que a presença de substâncias com potencial para formação de eutéticos como Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO podem provocar intensas variações de volume com prejuízo estrutural, além da redução de produtividade com o aumento do tempo.

Após o processo foi observado nas formulações com teor maior que 25% dos resíduos DREGS e GRITS a presença de CaO não reagido, fato que provocou a quebra dos corpos devido a hidratação e carbonatação quando expostos a atmosfera ambiente.

Nas formulações que continham teores dos resíduos DREGS, GRITS e LODO ETA simultaneamente, processadas sob condições onde não havia a

completa queima da matéria orgânica ou carbono grafitico observou-se a presença de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ proveniente da redução indireta de Fe_2O_3 , presente em grande quantidade no LODO ETA. Esta transformação foi ocasionada pela presença de carbono na faixa de decomposição dos carbonatos que reagiu com o CO_2 liberado na decomposição formando CO e reduzindo o Fe_2O_3 a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Tal fenômeno pode ser contornado pela queima completa da matéria orgânica em temperaturas inferiores a 800°C , na qual inicia-se a decomposição do carbonato.

As modificações que puderam ser observadas com incorporação do LODO ETA na Argila foram, aumento na retração volumétrica, aumento da absorção de água na relação de 0,2% para 1, aumento da porosidade com relação de 0,07% para 1, aumento de trincas e micro trincas. A relação de redução da resistência a compressão para a incorporação do LODO ETA foi de 28 kPa em média para cada ponto percentual de lodo adicionado. Estes efeitos foram muito acentuados nas formulações com substituição superior a 25%, valor que pode ser considerado limite sobre as condições de processamento utilizadas.

Foi observada que a adição de 5 a 15% do resíduo DREGS reduz significativamente a retração volumétrica e o surgimento de trincas (Formulações C7, C8 e P4), este fato foi demonstrado também na formulação P5 com a incorporação de 25% na Argila. Isso é importante para o aumento do grau de substituição da argila pelo LODO ETA, porém devem ser avaliados também o aumento da porosidade, absorção de água e presença de sais solúveis afim de determinar-se o ponto ótimo. Nas condições de processamento testadas a taxa de incorporação dos resíduos alcalinos DREGS e GRITS fica limitada a 15% no total.

A adição de alumina Bayer e sílica as formulações com resíduos (C7 e C8) mostrou-se benéfica quanto a retração volumétrica, densidade aparente e absorção de água, porém o custo desta operação é um fator limitante e não foram obtidos resultados satisfatórios na resistência a compressão.

A análise de cor dos corpos mostrou a tendência de tonalidades mais vermelhas com o aumento do teor de LODO ETA nas formulações. Os resíduos

DREGS e GRITS são brancos após a queima não provocando interferências significativas sobre a cor dos corpos de prova.

A análise de compressão dos corpos de prova mostrou de forma geral que as formulações contendo apenas resíduos são inviáveis neste ponto de vista, porém a analogia realizada no Item 4.2.6 mostrou que através da Equação 7 pode ser obtido valores de resistência intrínsecos muito próximos para as formulações com Argila e resíduos, fato que confere toda perda de resistência a maior porosidade provocada pelos resíduos. Havendo a possibilidade de um tratamento a fim de reduzir as fontes de porosidade dos resíduos será possível sua maior incorporação e melhorias nas propriedades dos corpos cerâmicos.

As limitações técnicas para incorporação do LODO ETA nas formulações estão ligadas principalmente a elevada retração volumétrica, maior teor de matéria orgânica e porosidade. O custo de geração deste resíduo deve ser avaliado com maior profundidade após a definição do real tratamento que será destinado a ele.

A utilização de DREGS e GRITS está limitada devida a elevada perda de massa durante a queima conduzindo a porosidade, baixa reatividade do CaO em proporções destes resíduos superiores a 15%, elevada condutividade e alcalinidade apresentada pelos corpos após a sinterização durante o teste de lixiviação.

Admitindo-se a substituição da argila na formulação de cerâmica vermelha para produção de blocos/tijolos de 25%¹⁵ para o LODO ETA e 15%¹⁷ para (DREGs + GRITS) e acrescentando-se as informações da Associação Nacional da Indústria Cerâmica – ANICER pode ser dito que:

- a) As fábricas brasileiras utilizam em média 2170 toneladas de argila por mês.
- b) O consumo médio por fábrica de LODO ETA seria de 550 toneladas por mês.

¹⁷ Percentuais utilizados devido a limitação técnica apresentada

c) Para o caso específico da CENIBRA seriam consumidos 34% dos resíduos DREGS + GRITS¹⁸.

d) Nenhuma das formulações é indicada a produção de telhas devido a elevada absorção de água.

¹⁸ Percetual calculado com base no montante enviado ao aterro com os número obtidos no balanço de 2005 da CENIBRA

Referências

- ALBERS A P F; MELCHIADES F G; MACHADO R; BALDO J B; BOSHI A O, Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raio X, *Cerâmica* 48 (305), 34-37, 2002.
- ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica (Brasil), Dados da indústria cerâmica no Brasil. Disponível em: <<http://www.anicer.com.br>>. Acesso em: 11 out. 2006.
- BELLOTE A F J, SILVA H D, FERREIRA C A, ANDRADE G C, Resíduos da indústria de Celulose em plantios florestais, *Boletim de Pesquisa Florestal*, Colombo, 3799-106, Jul./Dez 1998.
- BRAUN J L, HOLTMAN K M , KADLA J F, Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin, *Carbon* 43, 385–394, 2005.
- CALLISTER, W.D JR, *Ciência e Engenharia dos Materiais Uma Introdução*. 5ª edição, ed. LTC, 2002.
- CHAND, Y.A; CHEN, S; ZANG, F; YAN, X; XIE, F; FETZER, R.S; OATES, W.A , Phase diagram calculation: past, present and future, *Progress in Materials Science*, 49, 313-345, 2004.
- FERRARIS, M; SALVANO, M; SMAECETTO, F; AUGIER, L; BARBIERI, L; CORRADI, A; LANCELLOTTI, I; Glass matrix composites from solids waste materials, *Journal of The European Ceramic Society* 21, 453-460, 2001.
- FERREIRA, B.E; ZANOTO, D.Z; SCUDELLER, L.M; Nano vitrocerâmica de escória de acaearia, *Química Nova* Vol 25 nº5, 731-735, 2002 .
- FINNIS, M, Interatômics forces in materials, *Progress in Materials Science* 49, 1-18, 2004.

GEMELLI, E; CAMARGO, H A C; BRESCANSIN, J , Evaluation of Paper industry Wastes in construction material , Materials Research, Vol. 4, Nº4, 297-304, 2001.

JONKER, A; POTGIETER, J.H; An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications, Journal of The European Ceramic Society 25, 3145-3149, 2005.

LEITE M B, MOLIN D D, Avaliação da atividade pozolânica do material cerâmicos presente no agregado reciclado de resíduo de C&D, Sitientibus, 26, 111-130, Feira de Santana Janeiro-Junho 2002.

LOJKOWSKI, W; FECHT, H.J , The structure of intercrystalline interfaces, Progress in Materials Science 45, 339-358, 2000.

MAIA A S, OSORIO V K L, Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – Do processo Solvay ao diagrama tipo Ellingham. Química Nova, Vol 26 Nº 4, 595-601, 2003.

MCCOLM, IJ; PHIL, D, Ceramic Science for Materials Technologists. Frist published, ed. Blackie Son Ltd, 1983.

MENEZES RR; CAMPOS, LF; NEVES, GA; FERREIRA, H.C; Aspectos fundamentais da expansão por umidade: uma revisão Parte I: Aspectos históricos, causas e correlações, Cerâmica, 52, 1-14, 2006.

MENEZES R R; FERREIRA, H.S; NEVES, G.A; LIRA, H.L; FERREIRA, H.C; Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção - revisão, Cerâmica, 52, 37-49, 2006.

MENEZES R R; FERREIRA, H.S; NEVES, G.A; LIRA, H.L; FERREIRA, H.C; Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles, Journal of The European Ceramic Society 25, 1149-1158, 2005.

MENEZES R R, NEVES G A, FERREIRA H C, O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v6, n2, 303-313, 2002

MÉNDEZ, A.A; CONZALES, L.C; ALVAREZ, N; MARTÍNES, L.M; Kinetic thermal analysis of glass ceramic from industrial wastes, Journal of Non-Crystalline Solids, 329, 73-76, 2003.

NONI JUNIOR A , HOTZA D, GARCIA D E, Método de resolução de problemas de defeitos em revestimento cerâmico: Um estudo de caso, Cerâmica Industrial. 5(5) setembro/Outubro 2002.

NORTON, F.H, Introdução a tecnologia cerâmica, ed da Universidade de São Paulo, 1973.

PABSTI, W; GREGOROVA, E; TICHÁ, G, Elasticity of porous-A critical study of modulus-porosity relations , Journal of the European Ceramics Society 2005.

PAGANI, C; MIRANDA, C.P; BOTTINO, M.C, Avaliação da tenacidade a fratura de diferentes sistemas cerâmicos, J Appl Oral Sci 11(1), 69-75, 2003.

PASQUALI C E L, HERRERA H, Pyrolysis of lignin na IR analysis of residues, Thermochemica Acta, 293, 39-46, 1997.

PEREIRA, R.F; HOTZA, D; SEGADÃES, A.M; LAMBRINCHA, J.A, Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products, Ceramics International 32, 173-179, 2006.

REED J S, Princípios Ceramics Processing. 2º edição, Ed Jhon Wiley & Sons, 1995.

SEGADÃES A M, CARVALHO M A, FERREIRA H C, Using phase diagrams to deal with moisture expansion, Ceramics International 29, 947-954, 2006

- SHARMA R K, WOOTEN J B, BALIGA V L, X LIN, CHAN W G, HAJALIGOL M R, Characterization of chars from pyrolysis of lignin, *Fuel* 83, 1469–1482, 2004
- SILVA, F A N; MONTEIRO, S N; VIEIRA, C M F; LOPES, M F S, Influência do sulfato de bário nas características de cerâmica vermelha incorporada com resíduo oleoso inertizado, *Cerâmica*, 52, 15-21, 2006.
- SILVERSEIN R M, WEBSTER F X, Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, Sexta edição, Ed Livros técnicos e Científicos Editora S.A, 2000.
- VAN VLACK L H, Princípios de ciência e tecnologia dos materiais dos materiais. 10^o edição, ed. Campus, 1984.
- VAN VLACK L H, Propriedades dos materiais cerâmicos. 10^o edição, ed. Da Universidade de São Paulo , 1973.
- VIEIRA M.T. , BARREIROS F.M, CATARINO L, Recovering inorganic wastes, *Journal of Materials Processing Technology*, 143–144, 454–457, 2003.
- YALN, N; SEVINC, V; Utilization of bauxite waste in ceramic glazes, *Ceramics International* 26, 485-493, 2000.
- ZORZI, J.E; PEROTTONI, C.A; JORNADA, J.A.H, Modagem em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos, *Cerâmica* 50, 202-208, 2004.

Anexos

Anexo A – Molde de prensagem

