

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

DIEURY DE LIMA CARVALHO

ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE LAMA DE CAL PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE PAPEL EM MASSA CERÂMICA

PONTA GROSSA
2019

DIEURY DE LIMA CARVALHO

ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE LAMA DE CAL PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE PAPEL EM MASSA CERÂMICA

Dissertação apresentada para obtenção
do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton
Antonio Chinelatto

PONTA GROSSA
2019

C331 Carvalho, Dieury de Lima
Estudo da viabilidade do uso de lama de cal proveniente da indústria de papel em massa cerâmica / Dieury de Lima Carvalho . Ponta Grossa, 2019.
93 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

1. Lama de cal. 2. Indústria de papel. 3. Cerâmica. 4. Resíduo. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

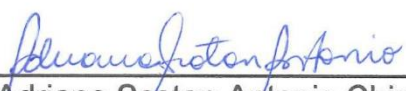
CDD: 620.14

DIEURY DE LIMA CARVALHO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE LAMA DE CAL PROVENIENTE DA
INDÚSTRIA DE PAPEL EM MASSA CERÂMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Concentração Materiais Cerâmicos.

Ponta Grossa, 31 de janeiro de 2019.


Prof.^a Dr.^a Adriana Sooton Antonio Chinelatto - Orientadora
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Alfredo José Zara
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, UTFPR, Câmpus
Londrina/PR

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram durante esta etapa, e que torceram para dar certo!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me concedeu saúde, perseverança, força para os momentos de dúvidas e cansaço, e por me mostrar o caminho a seguir.

Agradeço a minha orientadora Professora Adriana, que me aceitou como aluno no programa de Mestrado, que me mostrou todos os passos para seguir na pesquisa, que com paciência e dedicação me ajudou e direcionou em todos os momentos. Jamais poderei expressar o tamanho da minha gratidão por toda ajuda e ensinamentos, mesmo havendo a distância e tempo limitados.

Agradeço a todos os professores que tive no programa, todos foram inspiradores em sala de aula e me incentivaram com seus conselhos para seguir com a pesquisa.

Agradeço a toda equipe de apoio do LABMU, Milton, Joseline, Selma, Dirceu, em especial a Cris por todas as vezes que auxiliou e horários de almoço perdido, o meu muito obrigado.

A FATEB e seus laboratoristas Mayara e Telo, por nos disponibilizar os materiais necessários e laboratórios para realizar os experimentos, obrigado.

Agradeço a todos os meus amigos, especialmente ao Marco e Erickson, pelas incríveis madrugadas de viagem realizadas para esta jornada. Companheirismo e amizades são eternos. Há mais de 7 anos que estamos juntos, nada há de separar este trio que ganha a cada dia mais força e fé. Mesmo tendo uma desistência no meio do caminho, a perseverança do tripé fez com que continuássemos. Agora dois finalizarão, mas tenho certeza de que há de nos alcançar logo, e esperaremos o tempo que for necessário.

Agradeço a uma amiga em especial, Fatima, que há mais de 8 anos vem nos recebendo em sua casa, fazendo grupos de estudo, churrascos e aquelas madrugadas loucas de finalização de trabalho que apenas ela sabe lembrar, dos chingos que ela nos deu, aquelas sopas maravilhosas para motivar e também aqueles cafés da manhã que eu levava, que brigavam no início, mas como se

tornamos uma família, estávamos ali protegidos, obrigado por tudo, sempre estarei te visitando, e nunca vou esquecer.

Agradeço aos meus pais, pois os alicerces da vida são eles que nos fizeram, e como eles bem dizem “o conhecimento é o único bem que posso deixar para você, que se usado bem, ninguém há de tirar, e mesmo quando partir verás que o que importou foi te mostrar o justo, correto e honesto, independente da classe social”. O meu muito obrigado, e apesar de todas as dificuldades que estou tendo, nunca colocaram empecilho para que o seu filho caçula estudasse longe de casa. Agradeço por todos os conselhos e preocupações.

Agradeço ao meu irmão, ele como grande homem de negócio bem-sucedido, me disse uma vez: “tenho orgulho de ver que nunca parou de estudar, e apesar da dificuldade de trabalhar e estudar fora da cidade, nunca deixou um dos seus pilares cair, sempre soube nivelar”. Eu sei que ele foi o pilar central que não me deixou à deriva. Agradeço por tudo o que conquistamos e ainda iremos conquistar. Nunca pude agradecer por tudo que tem realizado em minha vida, espero um dia que minha família tenha orgulho do realizado e das conquistas que hão de ser realizadas e comemoradas.

Agradeço a minha amada esposa, que há quase 8 anos estamos juntos. Tenho que agradecer pelas noites que ela passou acordada e preocupada, estando em casa, estudando ou trabalhando nunca disse para desistir, e sim sempre me motivou para novas conquistas. Agradeço por toda a paciência que teve com todas as dificuldades que passamos, o seu sorriso me motiva a cada dia seguir em frente. E como ela sempre diz, “quero que meu marido tenha 3 engenharias, para virar madame”. Hoje agradeço por todas as brincadeiras e distrações, o meu muito obrigado e do fundo do meu coração “Amo-te Bell”.

*“Esse não é o fim.
Não é mesmo o começo do fim.
Porém, é talvez o fim do
começo”*

(Winston Churchill).

RESUMO

Um dos principais resíduos sólidos gerados pelas indústrias de papel e celulose é a lama de cal. Esse resíduo é gerado durante a produção de celulose e papel feita pelo processo conhecido como polpação alcalina ou Kraft. Esse resíduo é destinado, geralmente, para aterros industriais provocando um elevado custo econômico e um grande impacto ambiental. Alguns estudos mostram que é possível minimizar esse impacto por meio da utilização desse resíduo na produção de materiais cerâmicos. Assim, a incorporação desse resíduo como matéria-prima para a indústria cerâmica, além de dar uma destinação correta e reciclagem ao resíduo, também reduz a extração de matérias-primas do meio ambiente, evitando a degradação de áreas nativas. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo verificar a viabilidade da utilização do resíduo lama de cal na produção de corpos cerâmicos de porcelana. Inicialmente o resíduo e as matérias-primas foram caracterizados física e quimicamente. Foram então preparadas as composições com diferentes quantidades de resíduo adicionada (5, 10, 15 e 20%). Os corpos-de-prova conformados por prensagem uniaxial foram sinterizados nas temperaturas de 1000°C, 1050°C e 1100°C, com patamar de duas horas. A caracterização dos corpos sinterizados foi feita por medidas de densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e resistência a flexão e pela análise por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o resíduo é composto predominantemente por carbonato de cálcio, o qual é decomposto em CaO e CO₂ durante o processo de sinterização. Na sinterização, a presença do CaO altera as reações e transformações, proporcionando a formação das fases cristalinas anortita e wollastonita, quando se adiciona mais de 10% de resíduo lama de cal. O aumento da quantidade de resíduo aumenta a absorção de água, a porosidade aparente e diminui a resistência mecânica na temperatura de sinterização de 1100°C. Na temperatura de sinterização de 1000°C, as composições com resíduo apresentam maior resistência mecânica. Dessa forma, pode-se concluir que é viável a incorporação de resíduo lama de cal na massa cerâmica de porcelanas brancas, sem alterar significativamente as suas propriedades, em quantidades aceitáveis entre 5 e 10% e sinterizadas a 1050°C.

Palavras Chave: lama de cal, indústria de papel, cerâmica, resíduo.

ABSTRACT

One of the main solid wastes generated by the paper and cellulose industries is lime sludge. This waste is generated during the production of cellulose and paper made by the process known as alkaline pulping or Kraft. This waste is usually destined for industrial landfills causing a high economic cost and a great environmental impact. Some studies show that it is possible to minimize this impact using this residue in the production of ceramic materials. Therefore, the incorporation of this waste as raw material for the ceramic industry, besides giving a correct destination and recycling to the waste, also reduces the extraction of raw materials from the environment, avoiding the degradation of native areas. Thus, the present study had as objective to verify the feasibility of the use of lime sludge residue in the production of porcelain ceramic bodies. Initially the residue and the raw materials were physically and chemically characterized. The compositions were then prepared with different amounts of added residue (5, 10, 15 and 20%). The specimens formed by uniaxial pressing were sintered at temperatures of 1000°C, 1050°C and 1100°C, with a two hours threshold. The characterization of the sintered bodies was made by measurements of apparent density, apparent porosity, water absorption and flexural strength and by X - ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The results showed that the residue is predominantly composed of calcium carbonate, which is decomposed in CaO and CO₂ during the sintering process. In sintering, the presence of CaO changes the reactions and transformations, providing the formation of the crystalline phases anorthite and wollastonite, when more than 10% of lime sludge residue is added. Increasing the amount of residue increases the water absorption, the apparent porosity and decreases the mechanical strength at the sintering temperature of 1100°C. At the sintering temperature of 1000°C, the compositions with residue present higher mechanical strength. Thus, it can be concluded that incorporation of lime sludge residue into the white porcelain ceramic mass is feasible, without significantly altering its properties, in acceptable amounts between 5 and 10% and sintering of 1050°C.

Keywords: lime sludge, paper industry, ceramics, waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de fabricação de celulose	23
Figura 2 - Processo de Fabricação de papel com unidade de recuperação química.....	24
Figura 3 - Ciclo de evaporador de múltiplo efeito de licor negro	27
Figura 4 - Ciclo da caldeira de recuperação química do licor negro.....	28
Figura 5 - As diferentes faces do cristal de quartzo, as quais se apresentam sempre desta maneira em minerais bem desenvolvidos, designadas por letras, onde: m - 6 faces do prisma hexagonal do corpo do cristal (A) apresentam estrias horizontais; r - 3 faces maiores, mais ou menos triangulares, no ápice do cristal (B); z - 3 faces menores, geralmente triangulares, no ápice do cristal.....	35
Figura 6 - Representação do Quartzo: A - Quartzo Alfa; B - Quartzo Beta.	36
Figura 7- Característica estrutural do mineral feldspato, semelhante a um cristal tetraedro de empacotamento denso.	38
Figura 8 - Posicionamento dos corpos de provas cerâmicos na mufla para sinterização	43
Figura 9 - Resíduo lama de cal recém retirado do processo de recuperação química.....	48
Figura 10 - Difrátogramas de raios X do resíduo lama de cal não calcinado e calcinado a 1000°C	49
Figura 11 - Curvas de ATD/TG do resíduo lama de cal	50
Figura 12 - Difrátograma de raios X do quartzo	52
Figura 13 - Difrátograma de raios X do feldspato.....	52
Figura 14 - Difrátograma de raios X caulim.....	53
Figura 15 - Difrátograma de raios X da argila.....	53
Figura 16 - Distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas e do resíduo lama de cal	54
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da matéria prima argila.....	55
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura da matéria prima caulim	56
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da matéria prima feldspato ...	57
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura da matéria prima quartzo	57

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura do resíduo lama de cal	58
Figura 22 - Sinterização realizada a 1200°C.....	59
Figura 23 - Retração linear dos corpos de prova	60
Figura 24 - Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal	61
Figura 25 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal	62
Figura 26 - Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal	62
Figura 27 - Resistência à flexão em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal	64
Figura 28 - Difrátogramas de raios X da composição sem adição de resíduo sinterizadas em diferentes temperaturas	65
Figura 29 - Difrátogramas de raios X da composição com adição de 10% de resíduo sinterizadas em diferentes temperaturas.....	66
Figura 30 - Difrátogramas de raios X da composição com adição de 20% de resíduo sinterizadas em diferentes temperaturas.....	66
Figura 31 - Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1000°C	67
Figura 32 - Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1050°C	68
Figura 33 - Difrátogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1100°C	68
Figura 34 - Diagrama de equilíbrio ternário CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃	72
Figura 35 - Micrografias das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1000°C	74
Figura 36 - Micrografias das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1050°C	75
Figura 37 - Micrografias das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1100°C	76

Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova com 0% de lama de cal.....	77
Figura 39 - Mapeamento por EDS da composição sem a adição de resíduo lama de cal	79
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova com 5% de lama de cal.....	80
Figura 41 - Mapeamento por EDS da composição com 5% de resíduo de lama de cal sinterizada a 1100°C.....	81
Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova com 10% de lama de cal.....	82
Figura 43 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova com 15% de lama de cal.....	83
Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova com 20% de lama de cal.....	84
Figura 45 - Mapeamento por EDS da composição com 20% de resíduo de lama de cal sinterizada a 1100°C.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Natureza ou origem dos resíduos sólidos gerados	19
Tabela 2 - Principais constituintes da madeira.	21
Tabela 3 - Etapas para o circuito de recuperação química do licor negro.....	25
Tabela 4 - Etapas para o circuito de sólidos para recuperação química do licor negro formando licor de cozimento.....	26
Tabela 5 - Composição química do resíduo lama de cal da literatura.....	30
Tabela 6 - Composições estudadas	42
Tabela 7 - Análise química do resíduo lama de cal.....	49
Tabela 8 - Análise química das matérias primas utilizadas	51
Tabela 9 - Tamanhos de partículas D ₅₀ , D ₁₀ e D ₉₀ das matérias-primas e do resíduo lama de cal utilizados	55
Tabela 10 - Análise química para provas composições sinterizadas a 1000°C	70
Tabela 11 - Análise química das composições sinterizadas a 1050°C	70
Tabela 12 - Análise química das composições sinterizadas a 1100°C	71

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	18
3.1.1	Destinação dos Resíduos Sólidos	20
3.2	INDÚSTRIA PAPELEIRA	20
3.2.1	Matéria Prima	21
3.2.2	Processo de produção da celulose.....	21
3.2.3	Polpação Alcalina	24
3.2.4	Evaporação do licor negro.....	26
3.2.5	Caldeira de recuperação	27
3.2.6	Caustificação	28
3.3	LAMA DE CAL	29
3.4	PORCELANAS	32
3.5	MATÉRIAS PRIMAS NA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	33
3.5.1	Argila	34
3.5.2	Quartzo	34
3.5.3	Caulim	36
3.5.4	Feldspato	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS	39
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
4.2.1	Caracterização das matérias-primas	39
4.2.1.1	Umidade	39

4.2.1.2	Perda ao Fogo	40
4.2.1.3	Difração de Raios X.....	40
4.2.1.4	Análise química	40
4.2.1.5	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)	41
4.2.1.6	Distribuição de tamanho de partículas.....	41
4.2.1.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.3	PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	42
4.4	CONFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
4.5	SINTERIZAÇÃO	43
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	44
4.6.1	Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água	44
4.6.2	Retração linear	45
4.6.3	Resistência mecânica.....	46
4.6.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura com EDS - Espectroscopia de energia dispersiva	47
4.6.5	Análise química e mineralógica das composições sinterizadas	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE LAMA DE CAL	48
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS	51
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADAS	58
5.3.1	Retração linear	59
5.3.2	Absorção de Água, porosidade aparente e densidade aparente	61
5.3.3	Resistência Mecânica.....	63
5.3.4	Análise química e mineralógica das composições sinterizadas	65
5.3.5	Análise por microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e EDS	73
6.	CONCLUSÃO	87
	REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose teve um grande crescimento no Brasil, colocando o país entre os dez maiores produtores mundiais nessa área. A rápida expansão deste setor deve-se, em parte, ao sucesso do uso de matérias primas fibrosas apropriadas, onde as áreas e o clima adequados desenvolvem as espécies para seu máximo aproveitamento.

Os processos de fabricação de celulose e papel estão em constantes melhorias e desenvolvimento, diante das exigências estabelecidas pelo mercado nacional e internacional, visando o menor custo de produção possível, dentro das exigências permitidas de qualidade. Porém, apesar de ser um processo bastante eficiente, tem-se a geração de grandes quantidades de resíduos e subprodutos, sendo eles, em sua grande parte, não reciclados diretamente.

Um dos resíduos sólidos gerados pela indústria de papel é a lama de cal, que é resultante do processo de recuperação química do licor negro para licor branco/cozimento. Esse resíduo é gerado em grande quantidade e depositado em aterros abertos.

A crescente necessidade de preservação ambiental e a tendência de escassez dos recursos naturais forçam todos a adquirir novos conceitos e soluções técnicas que busquem em seu princípio a sustentabilidade de suas atividades. Nos últimos anos, os estudos da aplicação de resíduos sólidos industriais, visando o seu aproveitamento em novos produtos tem sido foco de inúmeras pesquisas.

O setor de cerâmica revela-se como uma alternativa na busca da valorização e aproveitamento de grande quantidade dos resíduos sólidos de origens diversas, possibilitando, desta forma a eliminação parcial do resíduo, além de diminuir a quantidade armazenada em aterros. Além disso, o uso dos resíduos sólidos reduz a utilização de matérias-primas naturais para a produção das cerâmicas, reduzindo a extração de minerais do meio ambiente e evitando a degradação de áreas nativas.

Dessa forma, este trabalho de pesquisa teve como objetivo estudar a viabilidade técnica de utilização do resíduo industrial da indústria de papel e celulose, denominado lama de cal, em uma massa cerâmica. Com isso espera-

se a diminuição dos custos de produção e a conservação dos recursos naturais, devido a diminuição do consumo de matérias-primas da natureza, amenizando o impacto ao meio ambiente e sugerindo uma opção de destinação para esse resíduo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da utilização do resíduo denominado lama de cal, gerado pela indústria de celulose e papel em massa cerâmica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esse projeto teve como objetivos específicos:

- Realizar a caracterização do resíduo lama de cal e das matérias-primas cerâmicas utilizadas para a produção de massas cerâmicas
- Preparar as amostras para a fabricação das massas cerâmicas com diferentes composições, variando-se a quantidade de resíduo adicionado
- Caracterizar as amostras quanto às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas
- Analisar os resultados avaliando qual o percentual de resíduo sólido de lama de cal pode ser acrescentado à massa cerâmica para fabricação de material, mantendo as características do mesmo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos são todos os restos de sólidos de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, ficando incluídos todos os subprodutos que tornam inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água [1].

A geração dos resíduos sólidos e seu descarte no meio ambiente podem originar vários problemas ambientais, como por exemplo, os agentes contaminantes, que podem interagir nos processos químicos naturais, alternando-os e comprometendo a sua eficiência [2].

Os resíduos apresentam vasta diversidade e complexidade, variando nas suas características físicas, biológicas e químicas, podendo variar de acordo com a fonte ou atividade. Com isso, eles podem ser classificados de acordo com os riscos potenciais de contaminação do meio ambiente, sendo classificados em três classes distintas [1, 3]

- Classe I ou Perigosos
- Classe II ou Não-Inertes
- Classe III ou Inertes

Dentro destas classes pode-se gerenciar os resíduos sólidos de acordo com a natureza ou origem que o mesmo possui. A tabela 1 faz esta apresentação, demonstrando os resíduos gerados pelos diversos setores: residencial, industrial e público [3, 4].

Tabela 1 - Natureza ou origem dos resíduos sólidos gerados

Natureza ou Origem

Lixo Doméstico ou Residencial
 Lixo Comercial / Lixo Eletrônico
 Lixo Público
 Lixo Domiciliar especial
 Entulho de obras
 Pilhas e baterias
 Lâmpadas fluorescentes
 Pneus
 Lixo de Fontes especiais
 Lixo industrial
 Lixo radioativo
 Lixo de portos, aeroportos e terminais rodoviários
 Lixo agrícola
 Resíduos de serviços de saúde

Fonte: ABNT [1]

Atualmente o gerenciamento de resíduos é um dos principais problemas enfrentados pelas empresas dentro da área ambiental. A Política Nacional de Resíduos Sólidos estabelece princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes para a gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, no qual o poder público e os consumidores, bem como os instrumentos econômicos aplicáveis são os responsáveis [5].

Para alguns processos industriais, os resíduos são definidos como matéria prima e insumos não convertidos em produtos, logo este subproduto significa minimização do lucro da indústria. Assim, várias empresas têm desenvolvido novas tecnologias para a otimização do seu processo, com o objetivo de diminuir a produção deste subproduto, tornando-o menos dispendioso, ou utilizando este subproduto para geração de um novo produto de maior valor agregado [6].

O conhecimento do resíduo gerado é uma estratégia de gerenciamento muito utilizada pois permite entender todo o processo de geração, transporte, tratamento e disposição final deste. Isto garante a preservação do meio ambiente e a recuperação da qualidade das áreas degradadas com excelência [7].

3.1.1 Destinação dos Resíduos Sólidos

Todos os resíduos que são gerados devem ser destinados de forma correta, para assim evitar efeitos negativos que possam trazer ao meio ambiente, como a poluição de rios e solos. Os principais destinos dos resíduos são aterros, reciclagem e incineração [8].

A grande maioria dos aterros destinados para resíduos sólidos industriais são controlados, ou seja, é um local onde os descartados são controlados para assim minimizar os impactos que o mesmo causa no solo diretamente. Todos os aterros controlados são cercados para impedir a entradas de pessoas não autorizadas [5].

Os aterros industriais possuem o mesmo esquema básico que os aterros sanitários. Possuem um sistema de pré-tratamento dos resíduos antes que os mesmos sejam enterrados, onde se inclui a estabilização, solidificação e neutralização. Os aterros podem ainda ser classificados de acordo com o tipo de resíduos que ele recebe, pela sua periculosidade, sendo classe I para resíduos perigosos, classe IIA para resíduo não perigoso e classe IIB para resíduos inertes [4].

3.2 INDÚSTRIA PAPELEIRA

O Brasil possui um setor de papel e celulose muito desenvolvido em relação a outros países, sendo que o Brasil possui o menor custo de produção, e atualmente está entre os 10 maiores produtores de celulose e papel do mundo. Por questão de adaptação em um ambiente de desempenho ideal, condições climáticas e uma engenharia fortemente desenvolvida na área, as indústrias brasileiras alcançam, hoje, patamares elevados de produção e qualidade, competindo em níveis até mesmo superiores ao mercado mundial [9]. Os valores de produção mundial, na sua grande maioria, não são valores corretos, pois, várias empresas no Brasil não divulgam seus valores de produção específico pela própria segurança da indústria e do cliente.

3.2.1 Matéria Prima

A maioria das fibras utilizadas para fabricação de pastas celulósicas e papel vem da madeira. A estrutura da madeira é composta por: celulose, hemicelulose e lignina como seus principais constituintes. A tabela 2 apresenta a composição da madeira a partir desses três compostos, em suas quantidades encontradas na maioria das árvores. Outros componentes que estão presentes com teores inferiores a 1 %, são: materiais solúveis em solvente orgânicos (conhecidos como extrativos, característicos por darem certas propriedades, como cor, gosto, cheiro) e componentes como fenóis, ceras, graxas, terpenos e seus derivados. Outro componente encontrado são as cinzas, caracterizado por serem compostos inorgânicos [10, 11].

Tabela 2 - Principais constituintes da madeira

Componente	Faixa de variação (%)
Celulose	40-50
Hemicelulose	25-35
Lignina	15-25

Fonte: Adaptado de CASTRO [10]

Dentre os componentes da madeira, a celulose é o principal componente utilizado para a produção de papel, enquanto os demais são removidos durante o processo para utilização em outras funções, como combustível para a caldeira de recuperação química (lignina), fabricação de compostos orgânicos (extrativos) e como corretores de pH do solo (cinzas) [10].

3.2.2 Processo de produção da celulose

O primeiro processo químico de polpação reconhecido para realizar a deslignificação de cavacos de madeira foram feitos com uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio e ficou conhecido como processo soda. Este processo

consiste no precursor do processo Kraft. A primeira vez que esse processo foi utilizado num processo industrial foi em 1866 [10].

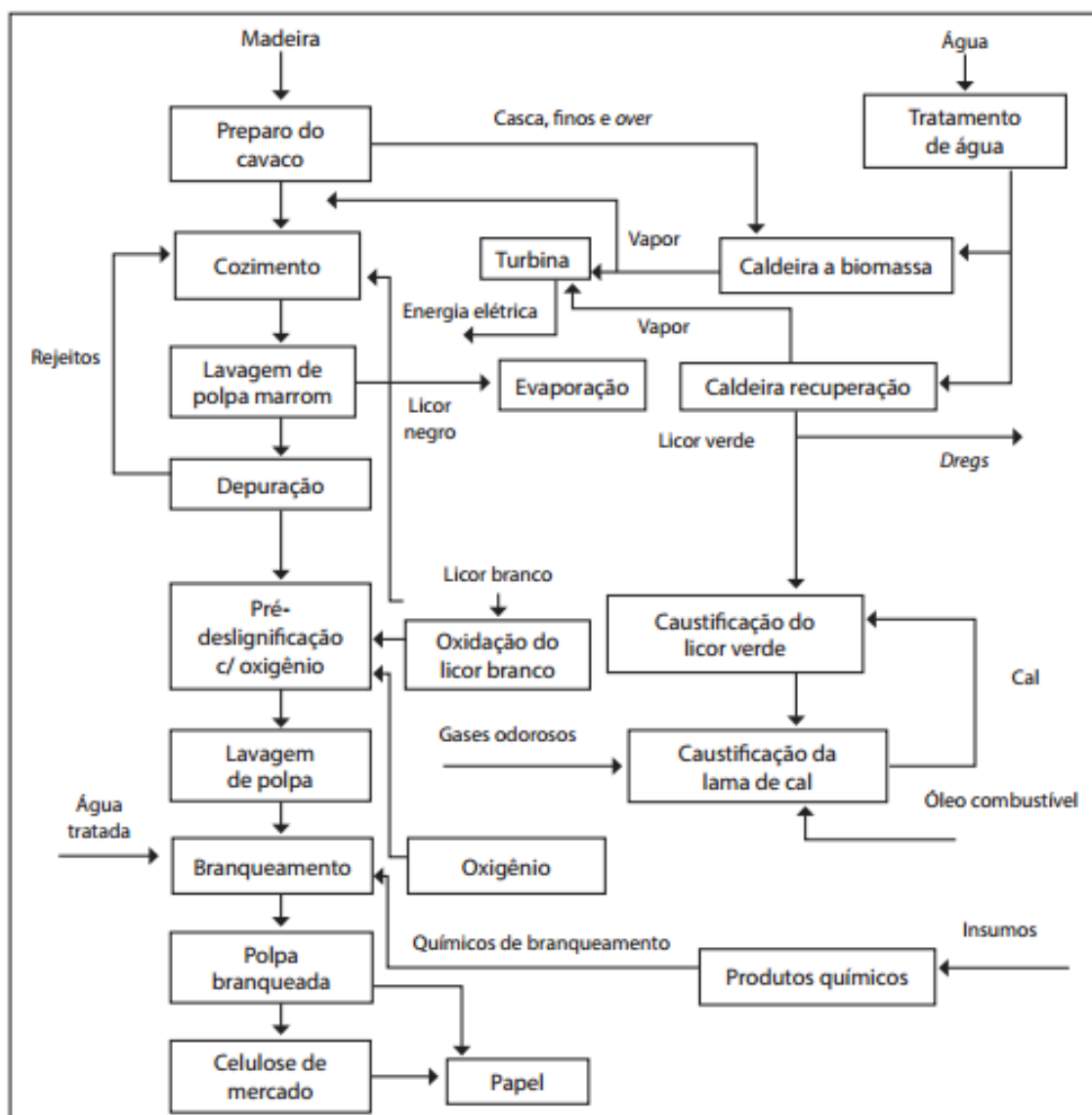
O processo Kraft foi desenvolvido por Dahl. Em seus experimentos, ele procurava encontrar um substituto para o carbonato de sódio. Introduziu, então sulfato de sódio no processo de recuperação química do licor, e verificou que o sulfato introduzido se reduziu à sulfeto. Desta forma foi criado o sistema baseado na introdução de licor no sistema [11, 12].

Após realizar alguns testes, além de encontrar um substituto para carbonato de sódio, Dahl descobriu que o licor de cozimento recém-descoberto acelerava acentuadamente a deslignificação da polpa celulósica, ou seja, além da descoberta da substituição, criou um processo com maior eficiência, com propriedades de resistência superiores e novos tipos de papéis, chamados de forte, de onde especificamente vem o nome Kraft (em alemão: forte) [11, 13].

O processo Kraft foi modificado desde sua criação, mas o mesmo visa a separação da celulose, presente na madeira, dos outros componentes. A polpação Kraft busca realizar a deslignificação da parede celular da madeira com o uso de uma solução alcalina ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$). A figura 1 é uma representação em fluxograma do processo de fabricação de papel para melhor compreensão do processo.

Uma vantagem desse processo consiste em sua capacidade de ter mínimas perdas químicas e máxima eficiência energética. Cerca de 96 a 97% dos reagentes químicos utilizados na polpação são recuperados. A fábrica de papel e celulose é a única que possui especificamente uma recuperação de licor de alta eficiência e qualidade. A interação faz com que o processo Kraft possa ser considerado um processo fechado com reciclo [14].

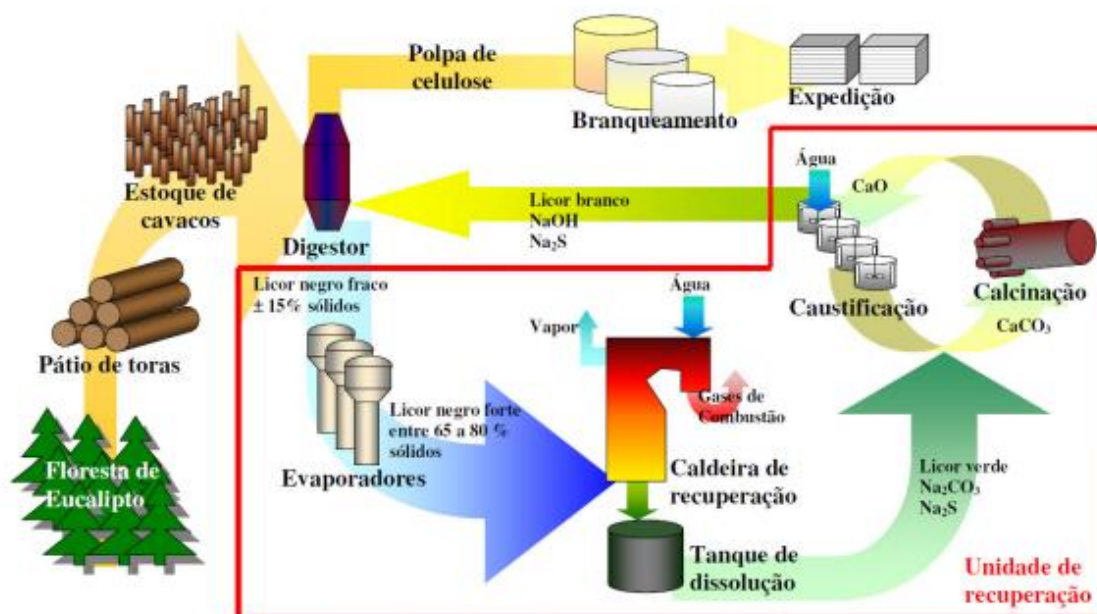
Figura 1—Fluxograma do processo de fabricação de celulose



Fonte: Adaptado de ALVES [13]

A figura 2 representa o processo de fabricação de celulose e papel, com destaque para o ciclo de recuperação química, no qual especificamente este trabalho destinará seu estudo, se aprofundando na recuperação química e seus resíduos gerados.

Figura 2 – Processo de Fabricação de papel com unidade de recuperação química



Fonte: Adaptado de FERREIRA [15]

O processo de recuperação química do licor de cozimento, é exclusiva para utilização em processos de fabricação de celulose, os próximos tópicos possui a finalidade de explicar como se realiza o processo de fabricação de papel, bem como o ciclo de recuperação do licor.

3.2.3 Polpação Alcalina

O primeiro passo na produção da celulose é a preparação da madeira. Os troncos de árvores são extraídos, levados até a fábrica, onde são descascados, picados e classificados de acordo com uma granulometria adequada para cozimento. Após são estocados para assim serem distribuídos para os digestores. O transporte do cavaco até os digestores é realizado na sua grande maioria por um transporte de correias para não prejudicar o material. O cavaco de madeira é inserido em um digestor com uma solução alcalina conhecida como licor branco ou cozimento, onde é aplicado nas mesmas temperaturas e pressões controladas para cozimento para atingir a deslignificação adequada nos digestores contínuos, o material entra pelo topo e sai por meio de descargas

controladas e o tempo de permanência é variado de acordo com o tipo de madeira [11, 16, 17].

Após este processo o material é retirado do digestor e encaminhado para a lavagem. Esta etapa do processo tem o objetivo de separar a massa cozida dos químicos e materiais não celulósicos dissolvidos, ou seja, celulose e licor negro. O material lavado (celulose) é encaminhado para o branqueamento e para a preparação de massa. Em seguida é encaminhado para as máquinas de papel, nas quais o mesmo é dissolvido em água em concentração menor que 1% e seco para conformação do papel.

O rejeito da lavagem ou subproduto é chamado de licor negro é encaminhado e bombeado para a estocagem para aguardar a recuperação das substâncias dissolvidas [14,17-20].

A recuperação química é um processo exclusivo na produção de celulose, que possui como princípio realizar a transformação do licor negro para os reagentes químicos do licor branco, por meio dos seguintes processos: evaporação do licor negro; queima do licor negro na caldeira de recuperação e caustificação [17, 18, 21]. As tabelas 3 e 4 identificam as etapas para o circuito de recuperação química do licor negro. Na tabela 3 identifica-se a etapa de recuperação química do licor negro tendo como objetivo a remoção de todos os sólidos presentes e remanescentes. A tabela 4 demonstra as etapas para a recuperação da cal.

Tabela 3 - Etapas para o circuito de recuperação química do licor negro

Etapas	Objetivo
Clarificação de licor verde.	Remoção inicial dos sólidos suspensos conhecidos como “dregs”.
Lavagem de “dregs”.	Remoção da soda residual dos sólidos sedimentados.
Extinção e caustificação.	Extinção de cal e reação para produção de licor branco.
Clarificação de licor branco.	Remoção inicial de todos os sólidos suspensos, clareza adequada.
Acabamento no licor branco.	Remoção dos sólidos remanescente

Fonte: Adaptado de FERREIRA [15]

Tabela 4 – Etapas para o circuito de sólidos para recuperação química do licor negro formando licor de cozimento

Procedimento	Objetivo
Extinção do Cal	Conversão para Cal hidratada
Peneiramento	Remoção no inerte grosseiro
Caustificação	Conversão do carbonato de sódio para hidróxido de sódio
Engrossador	Concentrar sólidos suspensos
Lavagem	Recuperar a soda, retornando ao ciclo de licor
Desaguamento	Concentrar a lama para alimentação do forno
Calcinação	Produzir cal a partir do carbonato

Fonte: Adaptado de FERREIRA [15]

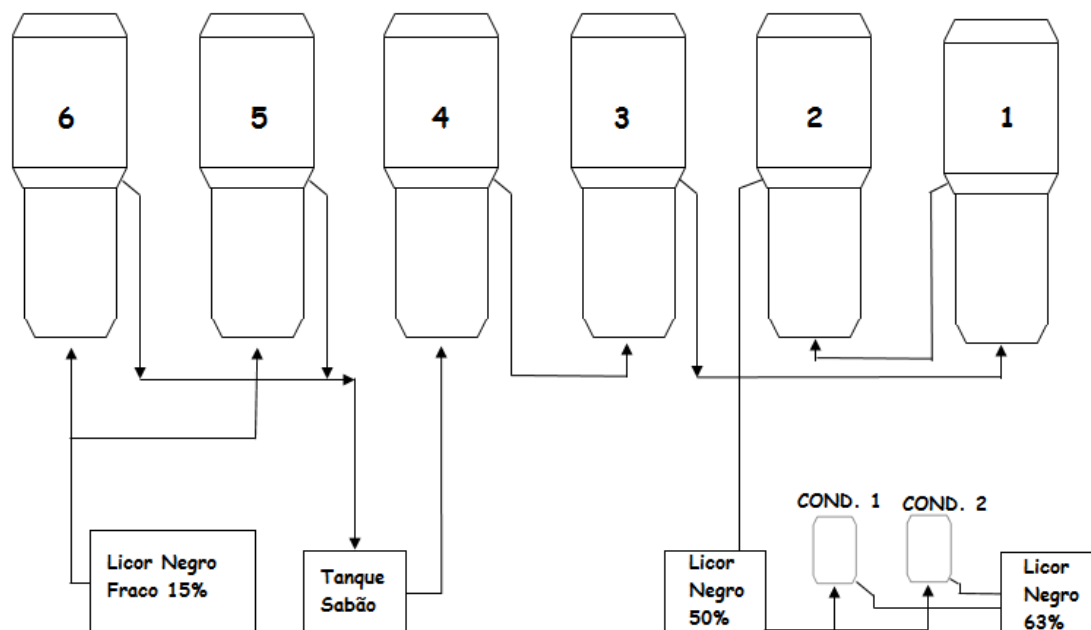
As etapas que foram descritas nas tabelas 3 e 4, incluem diversos fatores a serem aprofundados. Para o licor negro após retirado do processo de lavagem da celulose o tópico 3.2.4, 3.2.5 e 3.2.6 mostrará em detalhes o ciclo de conversão deste licor bem como demonstrar as reações que ocorre no processo.

3.2.4 Evaporação do licor negro

O licor negro, subproduto oriundo do cozimento de cavaco, é gradativamente concentrado num sistema de evaporação de múltiplo efeito, para atingir uma concentração de até aproximadamente 60%. O licor negro concentrado é pulverizado através de bicos injetores, as gotas formadas entram em contato com o ar de combustão, sofrendo o processo de secagem e combustão. Nessa etapa grande parte da água presente no licor é evaporada [10, 21, 22]. A figura 3 é uma representação do ciclo de evaporadores de múltiplo efeito do licor negro.

A evaporação do licor negro é realizada em evaporadores de múltiplo efeito e concentradores, possuindo a finalidade de eliminar água até que o licor negro possua uma concentração de sólidos que permita sua queima na próxima etapa, sendo a mesma denominada de caldeira de recuperação [10].

Figura 3 - Ciclo de evaporador de múltiplo efeito de licor negro

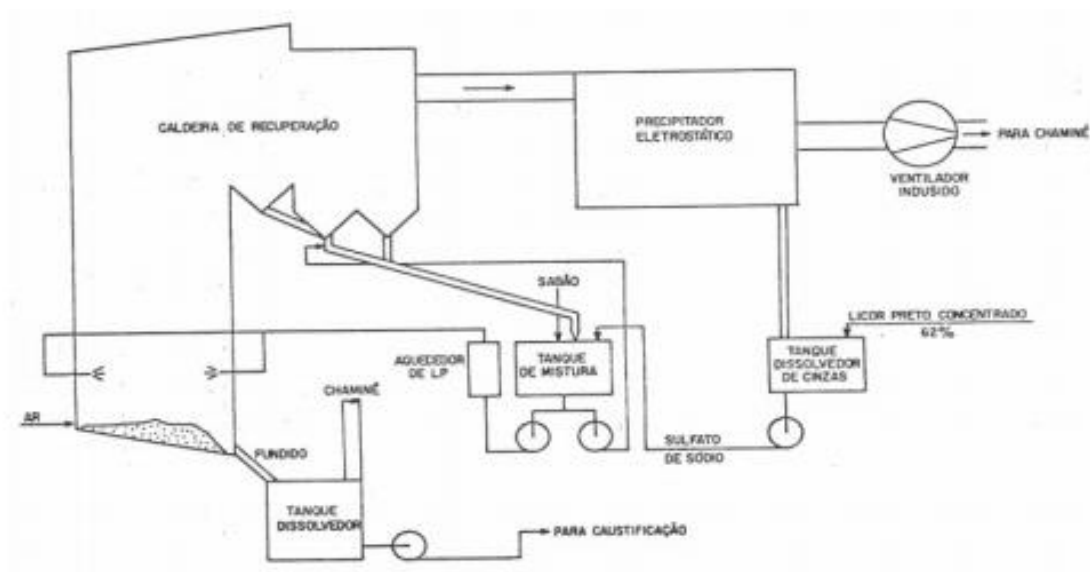


Fonte: CASTRO [10]

3.2.5 Caldeira de recuperação

Após o processo de evaporação, o licor negro é inserido na caldeira de recuperação, a uma temperatura de aproximadamente 1100°C. A matéria orgânica se decompõem com a geração de calor produzido e ocorrem as reações de redução dos compostos contendo sódio e dissolução dos fundidos. O material formado no fundo da caldeira é encaminhado para o tanque de derretimento, onde o mesmo se transforma em licor verde (cor proveniente dos sais ferrosos presentes), este material é rico em sulfeto de sódio e carbonato de sódio [10, 23, 24]. A figura 4 apresenta uma representação do ciclo de recuperação química na caldeira.

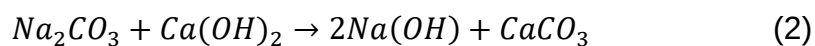
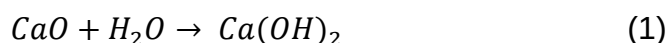
Figura 4 - Ciclo da caldeira de recuperação química do licor negro



Fonte: CASTRO [10]

3.2.6 Caustificação

O licor verde é então transportado para os caustificadores, onde haverá a transformação, e ocorrerão as reações químicas (1) e (2). O sulfeto de sódio, que compõem o licor verde após saída da caldeira de recuperação, não participa da reação, permanecendo estável no processo.



A transformação ocorre quando é adicionada cal virgem no licor verde. A transformação ocorre com o carbonado de cálcio que sedimenta como lodo de cal e o líquido floculante transforma-se em licor branco [10, 21].

O lodo de cal é recuperado conforme a reação (3). A lama sedimentada é transferida para os fornos de cal, onde ocorre a recuperação do óxido de cálcio, que é utilizado para recuperação de licor verde [13, 17, 25].



A lama de cal é removida do processo devido a elevada eficiência do ciclo de recuperação química onde ocorre a conversão de Na_2CO_3 e Ca(OH)_2 para formar 2Na(OH) e CaCO_3 conforme a equação 2, tornando desta maneira possível a reutilização do 2Na(OH) no processo de polpação alcalina. O CaCO_3 é retirado do processo de caustificação e então depositada em aterros apropriados ou utilizada em outros setores [13, 17, 25].

3.3 LAMA DE CAL

O resíduo conhecido como lama de cal é um subproduto da produção de celulose e papel, conforme descrito no item 3.2.6 para cada tonelada de celulose produzida são gerados em média 60 kg de resíduos sólidos. O resíduo é classificado como IIA (não inerte), devido a presença de sulfato, sódio e cloro, que estão presentes dentro dos limites aceitáveis [26, 27, 28]. A lama de cal, após testes de solubilização com amostras queimadas contendo resíduo de lama de cal, foi classificada como não inerte, a qual possui estabilidade química [29]. Esse fato é importante porque no caso do descarte de peças cerâmicas contendo os resíduos, na própria fabricação ou pós-consumo, os cacos e fragmentos gerados constituirão novos resíduos, mas desta vez de baixa agressividade ao meio ambiente [27, 29].

O material possui cor de aspecto acinzentada e como este material é removido do processo por lavagem, é esperado uma umidade relativamente elevada. A lama de cal possuiu umidade, na sua grande maioria, acima de 25% [30].

Alguns trabalhos, como o de Wolff [28], Rodrigues [30], Oliveira [31] e Amaral [32] encontraram composições químicas ligeiramente diferentes para o resíduo de lama de cal, como pode ser visto na tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do resíduo lama de cal da literatura

Composição Química	Wolff % peso	Rodrigues % peso	Oliveira % peso	Amaral % peso
SiO ₂	0,98	1,68	0,37	1,33
Al ₂ O ₃	0,15	0,25	1,96	-
CaO	55,8	53,1	53,22	59,37
Fe ₂ O ₃	0,18	0,14	0,09	0,18
K ₂ O	0,03	0,08	0,04	-
Na ₂ O	0,37	1,7	0,74	-
MgO	0,55	0,88	0,83	-
MnO	0,01	0,05	-	-
TiO ₂	0,05	0,05	0,03	-
P ₂ O ₅	-	0,82	-	-
SrO	-	-	-	0,22
SO ₃	-	-	-	0,75
Perda ao Fogo	41,05	40,1	40,7	35,67

Fonte: WOLFF, RODRIGUES, OLIVEIRA & AMARAL [28,30-32]

Essa diferença é plausível, pois cada um desses resíduos é retirado de processos de fabricações diferentes, porém todos possuem altos teores de CaO e uma alta perda ao fogo. O teor de óxido de cálcio na lama de cal é uma característica do processo, sendo que são removidos após a etapa de caustificação, como mostrado nas equações 1 e 2.

A lama de cal apresenta composição química de calcário de alto CaO, sendo utilizado, na sua grande maioria, para corretivo de solo agrícola de alto cálcio. As difrações de raios X comprovam que o resíduo lama de cal é predominantemente composto por carbonato de cálcio [26].

De acordo com Ribeiro [26], a lama de cal é classificada como material inerte, devido à presença de sulfato, sódio e cloro dentro de padrões aceitáveis em normas ambientais. Neste estudo, foram avaliadas as possibilidades de uso do resíduo como aditivo na produção de peças cerâmicas tradicionais. A análise dos resultados mostrou que é possível a incorporação do resíduo proveniente da fabricação de celulose em argilas comuns, tais como na fabricação de tijolo, blocos e telhas cerâmicas, porém podendo inserir quantidades não superiores a 10%. A adição do resíduo proporcionou melhora nas propriedades quando comparadas às propriedades obtidas apenas com argilas, promovendo a

diminuição da porosidade, aumento da massa específica aparente, formação de maior quantidade de fase vítrea no material queimado, diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica dos corpos-de-prova cerâmico estudados. Obteve-se também um menor custo de produção deste cerâmicos, podendo assim substituir parcialmente a matéria prima utilizada.

O uso de lama de cal na composição de massa cerâmica de monoporosa foi estudado por Neves [27]. A lama de cal inserida tinha o objetivo de promover a porosidade do suporte, devido a reação de dissociação e liberação do dióxido de carbono em temperaturas próximas a 900°C na etapa de sinterização. Quanto maior a quantidade de carbonatos presente, mais tempo de permanência da peça na região de aquecimento, para que as reações de desgaseificação sejam seladas. O resíduo lama de cal exibiu o carbonato de cálcio como o seu principal constituinte, podendo o mesmo ser considerado como matéria prima alternativa de elevada pureza, podendo ser, desta forma, consumida em sua totalidade pela indústria cerâmica, eliminado assim um problema para a indústria papelreira e diminuído utilização da calcita tradicional utilizada pela indústria cerâmica.

Amaral [32] estudou outras aplicações para a lama de cal, onde focou seu estudo para a indústria cimentícia. Mostrou que a lama de cal possui potencial para ser utilizada como matéria prima alternativa em substituição parcial ao cimento na mistura, resultando num aumento da densidade aparente. Ele verificou que, teores acima de 10% de resíduo, reduzem a resistência à compressão da mistura e acima de 20% de resíduo, ocorre o aumento a absorção de água. As melhores propriedades da mistura foram obtidas com a utilização de no máximo 10% em massa da lama de cal.

Nas condições do experimento realizado por Wolff [28], os resultados da adição de lama de cal em cerâmica vermelha atenderam os parâmetros tecnológicos avaliados, mas de acordo com o mesmo, devem ser testados, em escala piloto, na indústria cerâmica, a produção de revestimentos de uso interno, tipo ladrilho hidráulico, onde a retração de queima e tensão de ruptura à flexão conferem maior resistência mecânica ao material cerâmico que estão dentro dos limites dos testes realizados.

Pode-se verificar que o resíduo de lama de cal pode ser acrescentado na massa cerâmica vermelha em pequenas quantidades, mostrando num primeiro momento uma não alteração das propriedades básicas do material [26],

indicando ainda que sua aplicação em massas argilosas pode levar a redução da temperatura de queima por aumentar a concentração de óxidos fundentes, CaO, Na₂O e MgO. Além disso, na faixa de temperatura de queima de cerâmica vermelha, esses óxidos contribuem para maior sinterização e densificação das peças cerâmicas [30].

3.4 PORCELANAS

A porcelana é resultado da mistura triaxial de matérias primas básicas; Quartzo, Argila/Caulim e o Feldspato, queimadas em altas temperaturas em torno de 1230°C a 1400°C [33].

A porcelana é muito utilizada para decoração, louças utilitárias, componentes elétricos, próteses dentárias, entre outros produtos, que se destinam ao uso doméstico até usos industriais. Sua principal característica é ser muito branca até translúcida, com porosidade nula, elevada resistência mecânica e a absorção de água é próximas de zero [34].

A porcelana tem sido utilizada em várias áreas, obtendo assim diversos resultados positivos e negativos. Uma das características mais marcantes no visual da porcelana é o resultado estético variado, obtendo características físicas, como alvura e translucidez. Desta forma este material está possibilitando um desenvolvimento em vários setores, como por exemplo, em implantes dentários.

As porcelanas podem ser divididas nas seguintes categorias:

- Porcelana dura: É uma massa composta principalmente por quartzo, caulim e feldspato, podendo ainda conter algum outro material para aumentar a dureza, possuindo queima até 1500°C. Possui características de alta dureza, resistência e durabilidade e são utilizadas em sua grande maioria como porcelanas de laboratório e porcelanas artísticas [35].
- Porcelana de hotel: É uma massa que contém em sua formulação um fundente auxiliar, para assim ajudar na sinterização. Essa composição promove ao produto final maior resistência mecânica, pois diminui a porosidade da massa. Pode conter outro material para aumento de resistência e alvura já que esses materiais são destinados a uso contínuo.

- Porcelana elétrica: Esse tipo de porcelana se dedica à necessidade de possuir isoladores elétricos de alta tensão e transportar grande voltagens de energia elétrica. O desenvolvimento de porcelanas de alta tensão, isoladores, interruptores, soquetes e mais diversos materiais para utilização elétrica tem sido estudada, para desenvolver produtos de baixo custo e com boas propriedades mecânicas e dielétricas, controlando assim a presença de impurezas que podem modificar as propriedades do material [36].
- Porcelana refratária: O material classificado como refratário possui como principal característica a utilização em temperaturas mais elevadas, podendo ser elas porcelanas contendo óxidos puros ou mesclados.
- Porcelanas de ossos: Esse material é utilizado como matéria prima de produtos de louças de massa de padrão alto, com espessuras finas, podendo ter em sua composição ossos bovinos calcinados, juntamente com sílica e caulim [37].

3.5 MATÉRIAS PRIMAS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

As matérias primas usadas na indústria cerâmica são compostas principalmente por minerais cristalinos inorgânicos, não metálicos, formados por processos geológicos complexos. Grande parte das matérias primas utilizadas é de origem natural, e encontrada na crosta terrestre [38].

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos [39].

As cerâmicas vermelhas podem ser produzidas unicamente de argila. A porcelana, no entanto, é uma mistura de vários componentes incluindo a argila em sua consistência. Basicamente a matéria prima da porcelana é argila como mencionado anteriormente, quartzo, caulim e feldspato, podendo ainda ser composto de alumínia, caulinita, haloisita para apresentar características especiais para o produto final [38, 40].

A seguir serão abordadas as matérias primas naturais e como elas se classificam.

3.5.1 Argila

A argila é uma rocha sedimentar, formada pela lenta erosão dos granitos, onde através dos anos, as condições geológicas e atmosféricas transformam neste material. O termo argila indica um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas de poucos micrometros e que apresenta comportamento plástico quando adicionado a uma determinada quantidade de água. É um material natural, de textura terrosa, granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter silicato de alumínio, óxidos, hidróxidos de ferro e alumínio, e vários outros minerais característicos da própria região, como feldspato, silicatos, fosfatos, silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio e impurezas [41-44].

As argilas ideais para fabricação dos produtos cerâmicos devem ser de fácil desagregação, possuir boa distribuição granulométrica, boa plasticidade e resistência mecânica suficiente para evitar deformações a verde [44, 45].

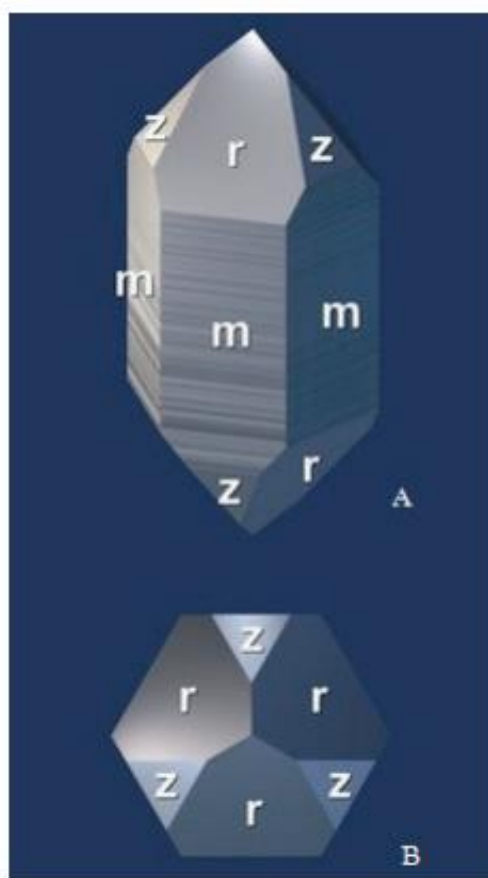
Na grande maioria dos casos as argilas são materiais muito heterogêneos, onde suas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração [44, 46], dificultando assim a sua identificação e classificação precisa, proporcionando uma farta difusão de terminologia.

3.5.2 Quartzo

O quartzo, de composição química SiO_2 , é o mineral mais abundante na crosta terrestre e constitui diferentes categorias de bens minerais. O quartzo é uma forma alotrópica da sílica, na temperatura ambiente. O quartzo possui propriedades dielétricas e piezoelétricas, transparência às porções do espectro ultravioleta a infravermelho, pureza química, resistência à radiação e corrosão, capacidade de polarização da luz, recepção e emissão de ultrassom, com grande

utilização na indústria ótica e eletrônica [47, 48]. A figura 5 é uma representação das diferentes faces do cristal quartzo.

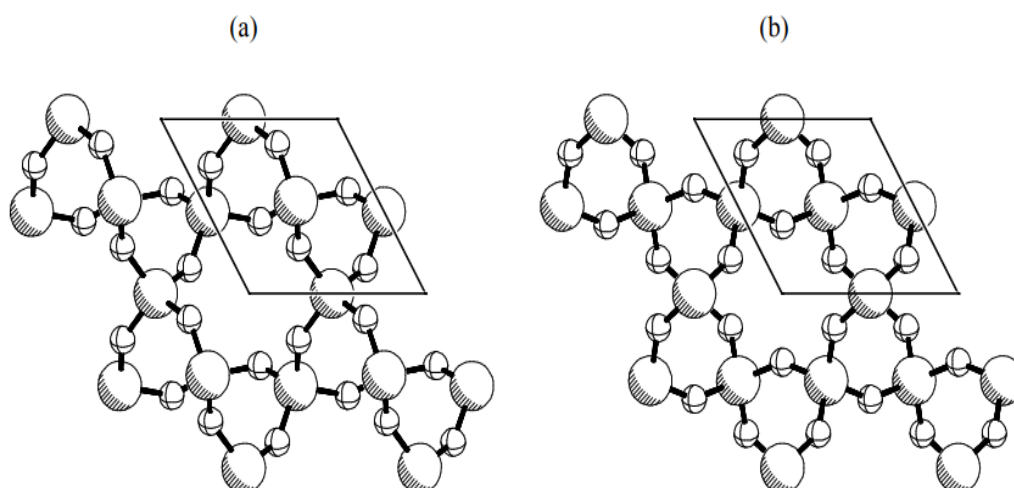
Figura 5 - As diferentes faces do cristal de quartzo, as quais se apresentam sempre desta maneira em minerais bem desenvolvidos, designadas por letras, onde: m - 6 faces do prisma hexagonal do corpo do cristal (A) apresentam estrias horizontais; r - 3 faces maiores, mais ou menos triangulares, no ápice do cristal (B); e z - 3 faces menores, geralmente triangulares, no ápice do cristal.



Fonte: BASSI [47]

A estrutura atômica do quartzo é constituída de um reticulado tridimensional de tetraedros ligados em uma estrutura compacta, onde está diretamente relacionado a sua elevada densidade, e os vazios abertos na sua estrutura são pequenos de modo que os outros átomos não entrem, o que contribui para sua elevada pureza. A figura 6 é uma representação do quartzo alfa e beta.

Figura 6 - Representação do Quartzo: a - Quartzo Alfa; b - Quartzo Beta.



Fonte: DEMUTH [50]

O material apresenta restrições quanto ao seu uso industrial, devido às transformações polimórficas apresentadas pela sílica ao longo da faixa de temperatura do processamento dos produtos cerâmicos [49].

3.5.3 Caulim

Denomina-se caulim a rocha que contém caulinita como seu principal constituinte, e também para o produto final do seu beneficiamento. É uma argila formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio. É uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca ou quase branca [51]. Pode entrar em adição ou substituição das argilas plásticas em produtos cerâmicos, apresentando plasticidade e resistência a seco inferiores. Suas propriedades físicas se destacam como granulometria mais grosseira que as dos demais tipos de argilas, menor plasticidade e lamelas hexagonais bem cristalizadas [52].

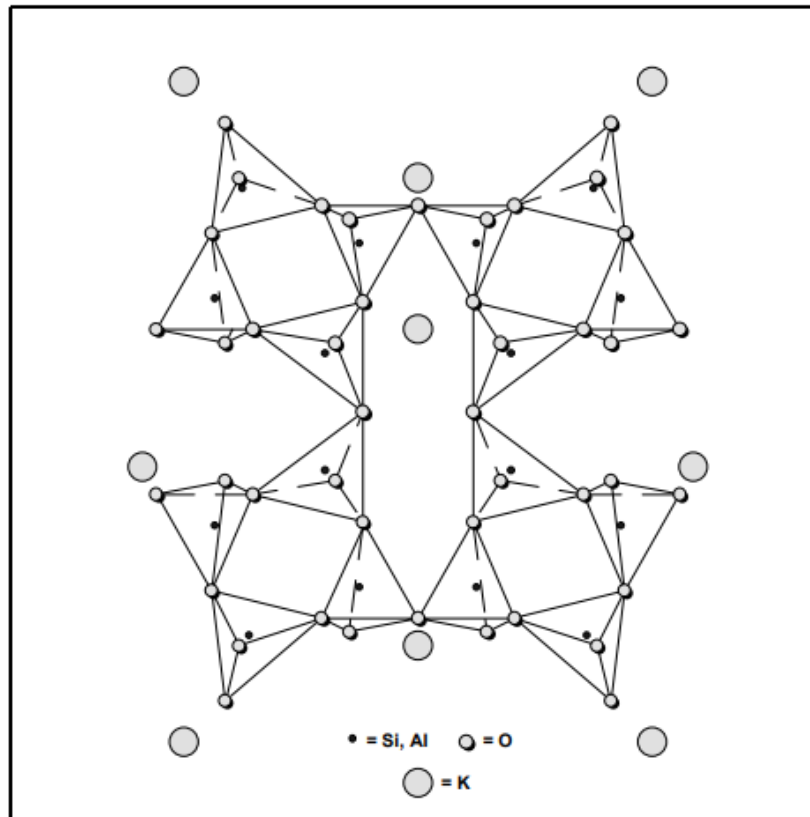
A mulita é uma das fases formadas a partir do aquecimento da caulinita, apresentado grande potencial pelo seu alto ponto de fusão, morfologia de cristalização acicular. A mulita primária se forma a partir da caulinita, a

aproximadamente 1000°C. Já a mulita secundária se forma por precipitação a partir da fase líquida entre 1200°C e 1600°C [53].

3.5.4 Feldspato

O feldspato é uma das séries de silicatos de alumínio, contendo proporções variadas de potássio, sódio, cálcio e ocasionalmente bário. Os pegmatitos são pequenos corpos de feldspatos e tem sido a principal fonte de feldspatos devido à presença de grandes cristais, pureza e abundância. Para a indústria cerâmica, os feldspatos de maior importância são o potássico ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) e o sódico ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), por terem temperatura de fusão relativamente baixa e assim, sendo empregados como geradores de “fase vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados. Sua função no corpo cerâmico é a diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante a queima [54]. A figura 7 apresenta a sua estrutura.

Figura 7- Característica estrutural do mineral feldspato, semelhante a um cristal tetraedro de empacotamento denso.



Fonte: Adaptado de CARTER [55]

Os feldspatos são constituídos de um retículo tridimensional formado por tetraedros de SiO_4 com uma estrutura aberta na qual situam os átomos de metais alcalinos e alcalinos terrosos [52].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste projeto foram utilizados como matérias primas: o resíduo de lama de cal, proveniente de uma indústria de papel e celulose da região e as matérias primas para a produção da massa cerâmica que foram: argila plástica, caulim, quartzo e feldspato disponibilizadas pela INCEPA.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

A caracterização do resíduo lama de cal foi feita por medidas de umidade, perda ao fogo, análise química (fluorescência de raios X), difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), distribuição de tamanho de partículas e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A caracterização do caulim, argila plástica, feldspato e quartzo foi feita por análise química, difração de raios X, distribuição de tamanho de partículas e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.1.1 Umidade

Para a determinação da umidade, a lama de cal foi pesada, obtendo-se a massa úmida e em seguida foi secada em estufa a 110°C por 24 horas, obtendo-se a massa seca. O teor de umidade foi calculado pela equação (4).

$$\%umidade = \frac{mu - ms}{ms} \times 100 \quad (4)$$

Onde mu é a massa úmida e ms é a massa seca.

4.2.1.2 Perda ao Fogo

A perda ao fogo consiste na calcinação de uma amostra de massa conhecida, para assim determinar a quantidade de material volátil presente na amostra. O percentual de perda ao fogo da lama de cal foi calculado pela diferença de massa antes e após calcinação a 1000°C, conforme a equação (5) [49]:

$$PF = \frac{M_i - M_f}{M_f} 100 \quad (5)$$

Sendo:

PF: Perda ao fogo

M_i: Massa do corpo antes da calcinação

M_f: Massa do corpo após calcinação

4.2.1.3 Difração de Raios X

A difração de raios X foi feita para determinar as fases presentes tanto no resíduo da lama de cal, quanto nas matérias-primas cerâmicas e foi realizado em um equipamento da marca RIGAKU modelo Ultima IV, variando-se 2θ entre 5 e 90°, com velocidade de varredura de 2°/min.

4.2.1.4 Análise química

A análise química do resíduo de lama de cal e das matérias primas cerâmicas foi feito por fluorescência de raios X, utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo EDZ700. Os resultados foram apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes.

4.2.1.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

O método de análise termogravimétrica possibilita verificar a variação da massa da amostra quando a mesma passa por um processo de aquecimento. As reações que ocorrem na amostra resultam na formação de gases e evaporações de substâncias em determinadas temperaturas, gerando ganho ou perda de massa [56].

A análise térmica diferencial é uma técnica que se caracteriza pela diferença de temperatura do material estudado e uma referência, enquanto a substância e o material de referência estão sujeitos a uma programação controlada de temperatura para assim verificar as reações endotérmicas e exotérmicas que ocorrem durante o aquecimento.

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) da lama de cal foi feita num equipamento NETZSCH, modelo TA409, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 1250°C.

4.2.1.6 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas da lama de cal e das matérias-primas foi feita num granulômetro a laser, CILAS 920. Essa análise é essencial levando em conta que os tamanhos de partículas influenciam diretamente na sinterização do corpo cerâmico.

4.2.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas do resíduo lama de cal e das matérias-primas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento VEGA 3 TESCAN.

4.3 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

As composições estudadas estão apresentadas na tabela 6. De acordo com o diagrama de matérias primas: caulim-feldspato-sílica, a composição estudada se encontra na região de uma porcelana branca vitrificada.

A quantidade de lama de cal adicionada foi de 0, 5, 10, 15 e 20% em massa. As proporções de argila, caulim, feldspato e quartzo foram reduzidas para que o produto final, respeitando-se a composição pré-estabelecida. As matérias primas foram inseridas como encontradas, não realizando nenhum processo de desumidificação das mesmas.

Tabela 6 – Composições definidas para obtenção de cerâmica branca vitrificada

Composição	Argila plástica e caulim (% massa)	Feldspato (% massa)	Quartzo (% massa)	Lama de cal (% massa)
1	45	40	15	0
2	42,75	38	14,25	5
3	40,5	36	13,5	10
4	38,25	34	12,75	15
5	36	32	12	20

Fonte: O autor

As matérias-primas foram pesadas e misturadas em moinho de bolas, utilizando bolas e jarro de porcelana, com água, por 8 horas para realizar a homogeneização e refinamento da massa cerâmica.

Após realizar o procedimento de homogeneização das 5 composições a serem estudadas, as mesmas foram secas em estufa por 48 horas. Após secagem, com o auxílio do almofariz de porcelana, as composições foram desaglomeradas e passadas em peneira de 45 mesh.

4.4 CONFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS

A conformação dos corpos-de-prova foi feita por prensagem uniaxial, com auxílio de uma prensa da marca Bovenal de 10 toneladas e um molde para compactação com dimensões de 7,5 mm de espessura e 55,8 mm de

comprimento. Os corpos-de-prova foram compactados na forma de barrinhas com uma pressão de 90 MPa.

Foram conformadas 100 corpos-de-prova no total, sendo 25 corpos-de-prova para cada composição.

Após a conformação, os corpos-de-prova foram pesados e foram realizadas as medidas de largura, comprimento e espessura de cada um deles.

4.5 SINTERIZAÇÃO

A sinterização dos corpos-de-prova foi realizada em uma mufla elétrica, nas temperaturas de 1000°C, 1050°C, 1100°C e 1200°C, com patamar de duas horas de queima e com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para realizar as queimas dos corpos-de-prova, um refratário com uma camada de alumina foi utilizado, para não ter contato direto com as placas refratárias. Os corpos-de-prova foram posicionados na horizontal como mostrado na figura 8.

Figura 8 – Posicionamento dos corpos-de-provas cerâmicos na mufla para sinterização



Fonte: O autor

Após realizar a sinterização dos corpos-de-prova, as barrinhas foram identificadas e numeradas para facilitar nos demais procedimentos.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração linear, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por medidas de resistência mecânica por flexão em 3 pontos

4.6.1 Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água

A densidade aparente foi determinada pelo método de imersão em água, baseado no Princípio de Arquimedes seguindo as normas da ABNT, utilizando a equação (6),

$$DA (g/cm^3) = \frac{P_s}{P_U - P_I} \times \rho \quad (6)$$

onde DA corresponde à densidade aparente, P_s é a massa do corpo-de-prova seco, P_U é a massa do corpo-de-prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas, P_I é a massa do corpo-de-prova imerso em água e ρ é densidade da água na temperatura do ensaio.

A porosidade aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. A porosidade do material interfere diretamente no percentual de absorção de água e é um importante parâmetro a ser avaliado, pois essa propriedade pode influenciar no material cerâmico, reduzindo a resistência mecânica e permitindo a permeabilidade de gases e líquidos.

A porosidade aparente, PA, foi calculada de acordo com a equação 7.

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (7)$$

A absorção de água do material cerâmico sinterizado é um parâmetro utilizado para medir a porcentagem de água absorvida pelo corpo-de-prova. Ela foi calculada e acordo com a equação 8:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (8)$$

4.6.2 Retração linear

A retração linear, conforme as equações 9 e 10, é uma característica de alteração do tamanho dos corpos cerâmicas após as etapas de secagem e queima. Na sinterização, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto. À medida que se aumenta a temperatura de sinterização, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu fluxo para dentro dos espaços vazios, por forças de capilaridade, e a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros, aumentando assim a densidade do material, e diminuindo suas dimensões. A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima [57],

$$R_S(\%) = \frac{L_0 - L_S}{L_S} \times 100 \quad (9)$$

$$R_Q(\%) = \frac{L_S - L_Q}{L_S} \times 100 \quad (10)$$

onde R_s refere-se à retração de secagem, R_Q à retração de queima, L_0 ao comprimento inicial, L_s ao comprimento após a secagem e L_Q ao comprimento após a sinterização nas diferentes temperaturas.

4.6.3 Resistência mecânica

O ensaio de resistência a flexão em três pontos foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaio – SHIMADZU AUTOGRAPH AGS – 10 KN. O método se baseia em apoiar o corpo-de-prova sobre dois pontos e aplicar uma carga no centro do mesmo. A carga é aumentada continuamente até a ruptura e se determina a força necessária para isso. O ensaio foi realizado utilizando velocidade de aplicação de carga de 1,27 mm/min. Os ensaios para a determinação da tensão de ruptura a flexão foram realizados com cinco corpos de prova de cada temperatura de sinterização. Com o resultado da carga de ruptura e conhecendo-se as dimensões iniciais dos corpos-de-prova, calculou-se a resistência à flexão, de acordo com a equação 11.

$$MR = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times d^2} \quad (11)$$

Sendo:

MR - módulo de ruptura (MPa);

P - carga de ruptura (N);

L - distância entre os apoios (mm);

b - largura do corpo-de-prova (mm);

d - espessura do corpo-de-prova (mm);

4.6.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura com EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

O objetivo da caracterização por MEV e EDS foi verificar a microestrutura formada após sinterização. Para isso utilizou-se microscópio eletrônico de varredura FEG MIRA 3 TESCAN.

Para a visualização da microestrutura, foi necessário a preparação da superfície dos corpos-de-prova, as quais foram, então, lixadas, polidas e atacadas quimicamente.

Para o lixamento, as superfícies foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias (80 a 600 mesh). Após, as superfícies foram polidas com suspensões de alumina de 1 μ m e 0,3 μ m. As superfícies foram então atacadas com uma solução de 5% de ácido fluorídrico, por 5 segundos.

Para a visualização no MEV as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

4.6.5 Análise química e mineralógica das composições sinterizadas

Para analisar as fases presentes nas composições após sinterização foi feita a análise por difração de raios X, utilizando um equipamento da marca Rigaku modelo última IV, variando-se 2θ entre 5 e 90°, com velocidade de varredura de 2°/min. Para essa análise, um corpo-de-prova de cada composição sinterizada nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C foram moídos com auxílio de um almofariz de porcelana.

Uma amostra de cada composição e temperatura foi moída e foi feita a análise química, por dispersão de comprimento de onda (WDS), num equipamento PRIMUS II RIGAKU.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE LAMA DE CAL

A figura 9 apresenta o resíduo lama de cal como recebido. Ele se apresenta na cor acinzentada e tem uma granulometria fina.

Figura 9 – Resíduo lama de cal úmido recém retirado do processo de recuperação química



Fonte: O autor

A umidade do resíduo lama de cal encontrada foi de 37,8% e a perda ao fogo foi de 42,07%. Esses resultados se assemelham aos encontrados na literatura [28, 30-32], sendo que, a diferença entre os valores está relacionada às matérias-primas utilizadas em cada fábrica de celulose e papel.

A análise química do resíduo lama de cal, feita por fluorescência de raios X, está apresentada na tabela 7. Observa-se que o resíduo é composto de aproximadamente 98,40% de óxido de cálcio, predominante do processo de caustificação da recuperação química de licor branco. Os outros óxidos, que aparecem em pequenas quantidades, são provenientes do processo de polpação química.

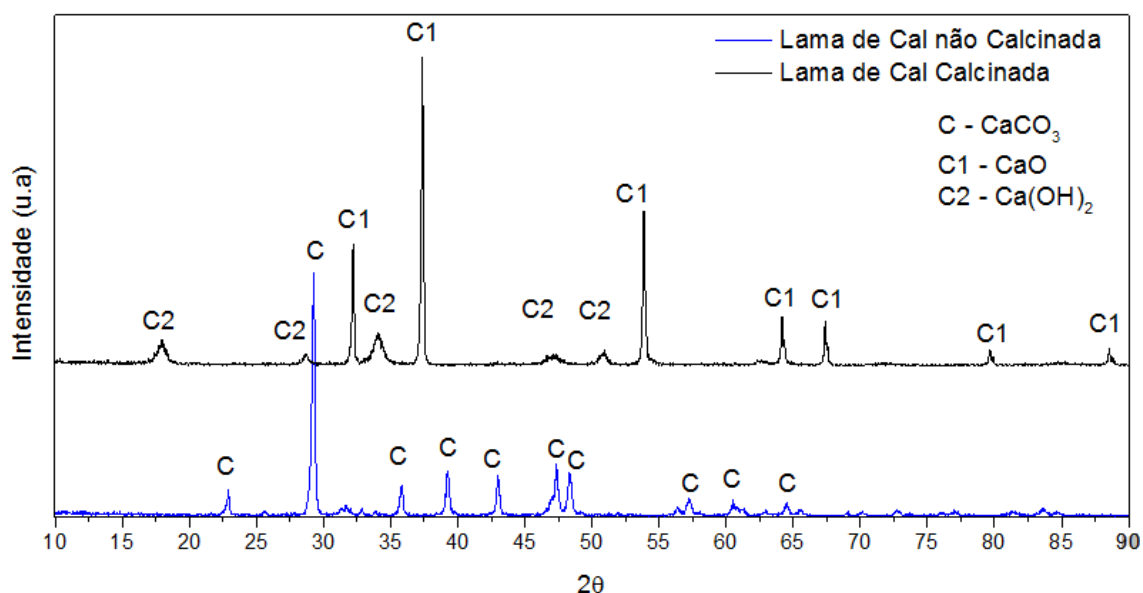
Tabela 7 – Análise química por fluorescência de raios X do resíduo lama de cal.

Óxidos	%massa
CaO	98,40%
K ₂ O	0,53%
SiO ₂	0,49%
SrO	0,32%
Fe ₂ O ₃	0,18%
Cr ₂ O ₃	0,08%

Fonte: O autor

Os difratograma de raios X do resíduo lama de cal antes e após calcinação a 1000°C estão apresentados na figura 10. Após a análise foram encontrados os picos de difração referentes ao carbonato de cálcio para resíduo lama de cal não calcinado. Para o resíduo lama de cal calcinado foram encontrados os picos de difração referentes ao óxido de cálcio (CaO) e ao hidróxido de cálcio Ca(OH)₂.

Figura 10 – Difratogramas de raios X do resíduo lama de cal não calcinado e calcinado a 1000°C



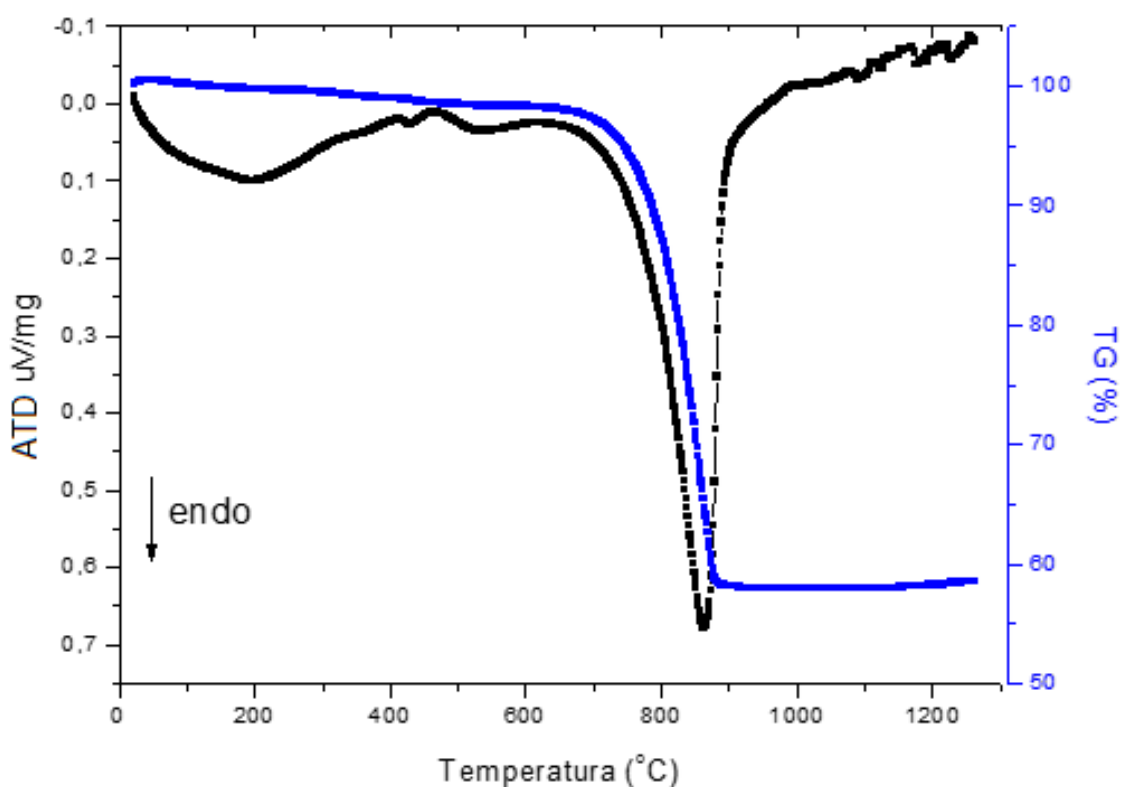
Fonte: O autor

A figura 11 apresenta a análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do resíduo lama de cal. Um pico endotérmico, acompanhado de uma

grande perda de massa, é observado a aproximadamente 860°C. Esse pico pode ser atribuído a decomposição do carbonato de cálcio presente na lama de cal, conforme mostra a difração de raios X do resíduo calcinado e não calcinado, apresentada na Figura 10.

Observa-se também que a perda de massa, associada a esse pico endotérmico é de aproximadamente 42%. Esse valor está de acordo com a perda ao fogo medida anteriormente. Essa perda significativa de massa está relacionada a saída do CO₂, decorrente da decomposição do carbonato de cálcio presente na lama de cal durante o aquecimento, conforme mostra a reação 3 descrita no tópico 3.2.6.

Figura 11 – Curvas de ATD/TG do resíduo lama de cal



Fonte: O autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

O resultado da análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas utilizadas nesse trabalho é apresentado na tabela 8.

Tabela 8 – Análise química por fluorescência de raios X das matérias primas utilizadas

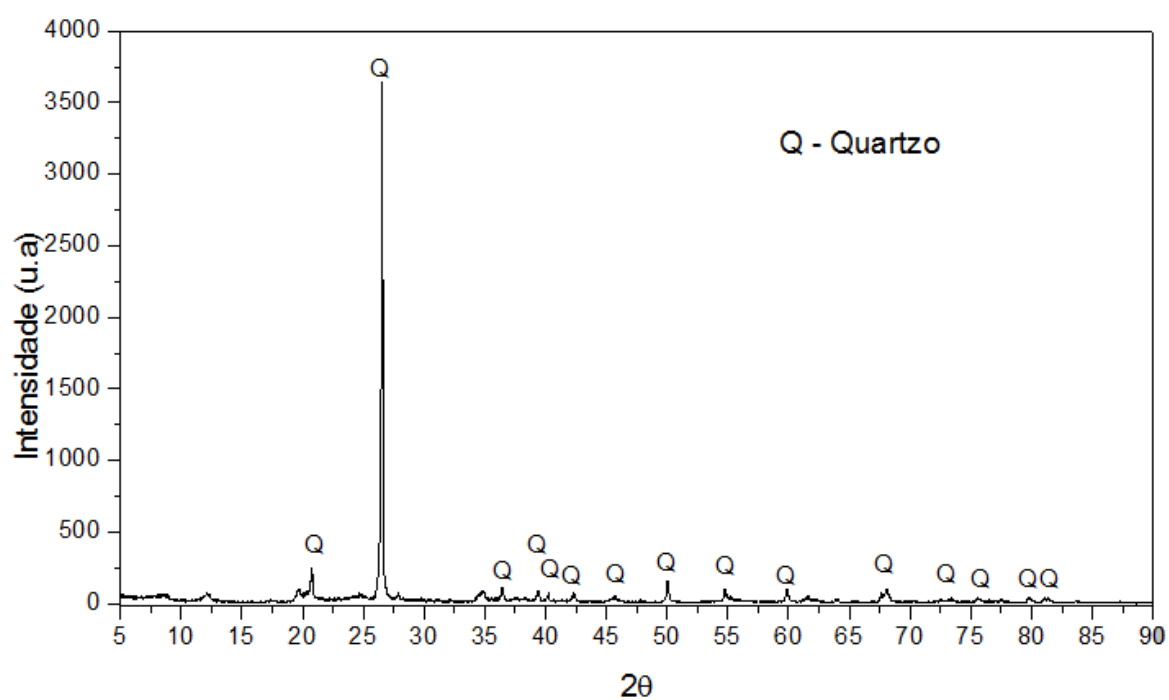
Óxidos	Feldspato	Argila	Caulim	Quartzo
% massa				
SiO ₂	65,12	62,86%	53,66%	91,31%
Al ₂ O ₃	22,35	24,58%	34,22%	7,53%
Na ₂ O	7,26	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,76	3,67%	1,75%	-
K ₂ O	1,612	6,61%	2,82%	0,73%
CaO	1,293	0,92%	7,12%	-
TiO ₂	0,355	0,91%	0,30%	0,62%
SrO	0,256	0,019%	0,09%	-
ZnO	-	0,18%	-	-
ZrO ₂	-	0,23%	-	0,034%

Fonte: O autor

As composições químicas apresentadas são semelhantes a grande maioria das matérias primas utilizadas na fabricação de cerâmica branca. As matérias primas feldspato, argila e caulim são ricas em SiO₂ e Al₂O₃. O feldspato apresenta também 7,26% de Na₂O. A argila apresenta 6,61% de K₂O e o caulim 7,13% CaO. A presença desses óxidos alcalinos e alcalinos terrosos favorece a formação de fase líquida, reduzindo a temperatura de sinterização. Parte do SiO₂, presente nessas matérias primas, está combinada com outros componentes como Al₂O₃ e os fundentes, formando argilominerais e feldspatos, e parte dele está como SiO₂ livre, o qual desempenha um importante papel na estabilidade estrutural da peça cerâmica. O quartzo apresenta majoritariamente SiO₂.

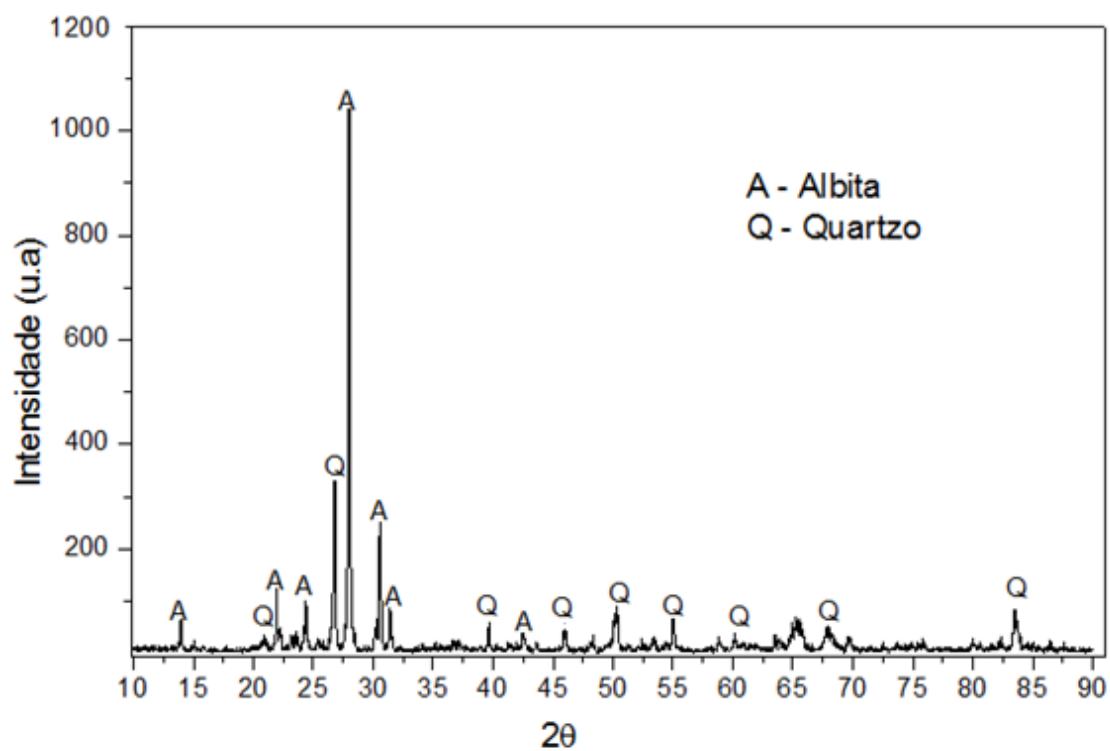
As figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam os difratogramas de raios X das matérias-primas: quartzo, feldspato, caulim e argila, respectivamente.

Figura 12 – Difratoograma de raios X do quartzo



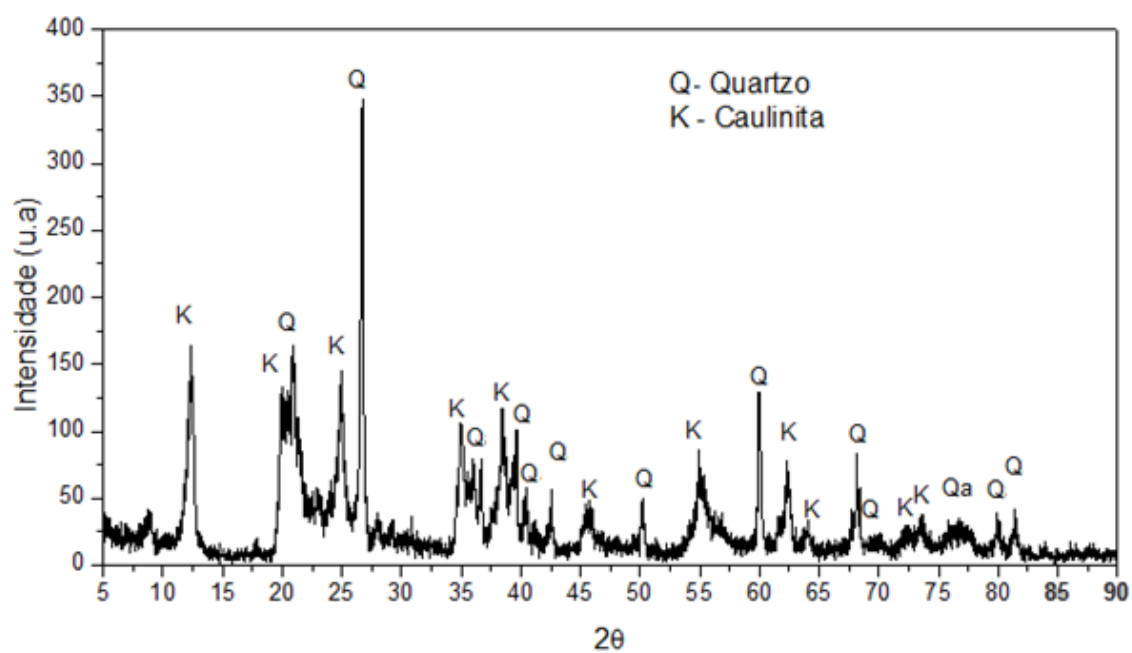
Fonte: O autor

Figura 13 – Difratoograma de raios X do feldspato



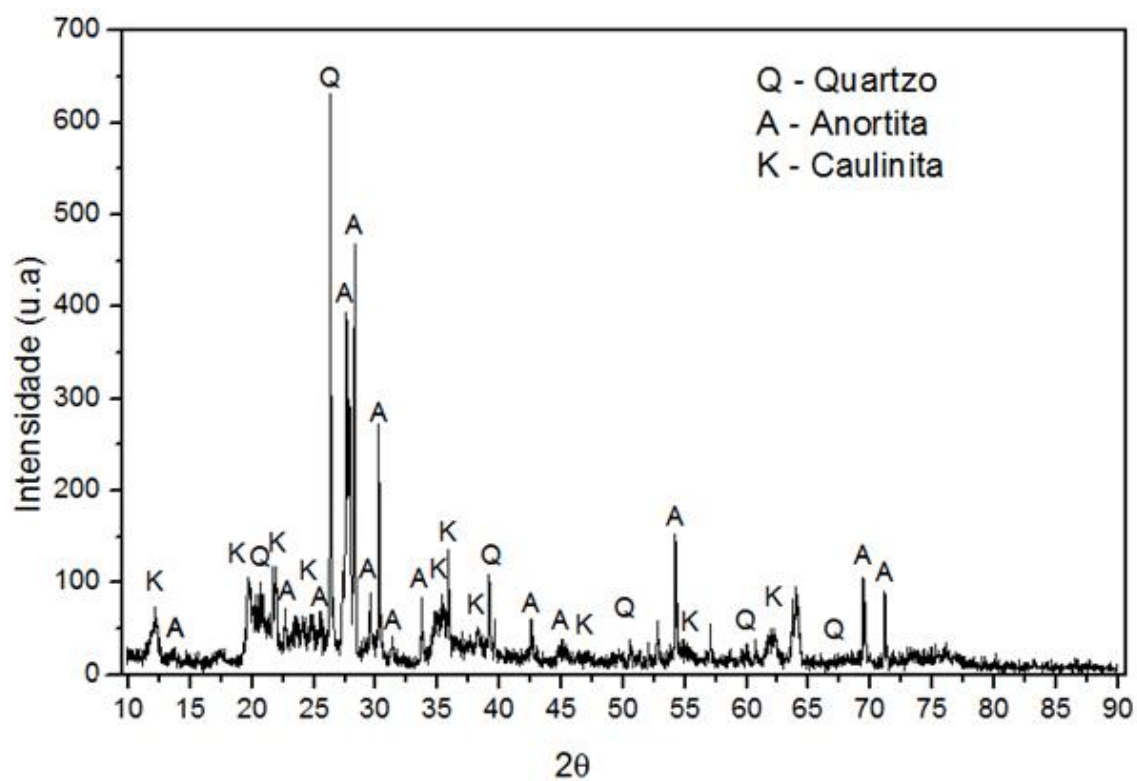
Fonte: O autor

Figura 14 – Difratoograma de raios X caulim



Fonte: O autor

Figura 15 – Difratoograma de raios X da argila



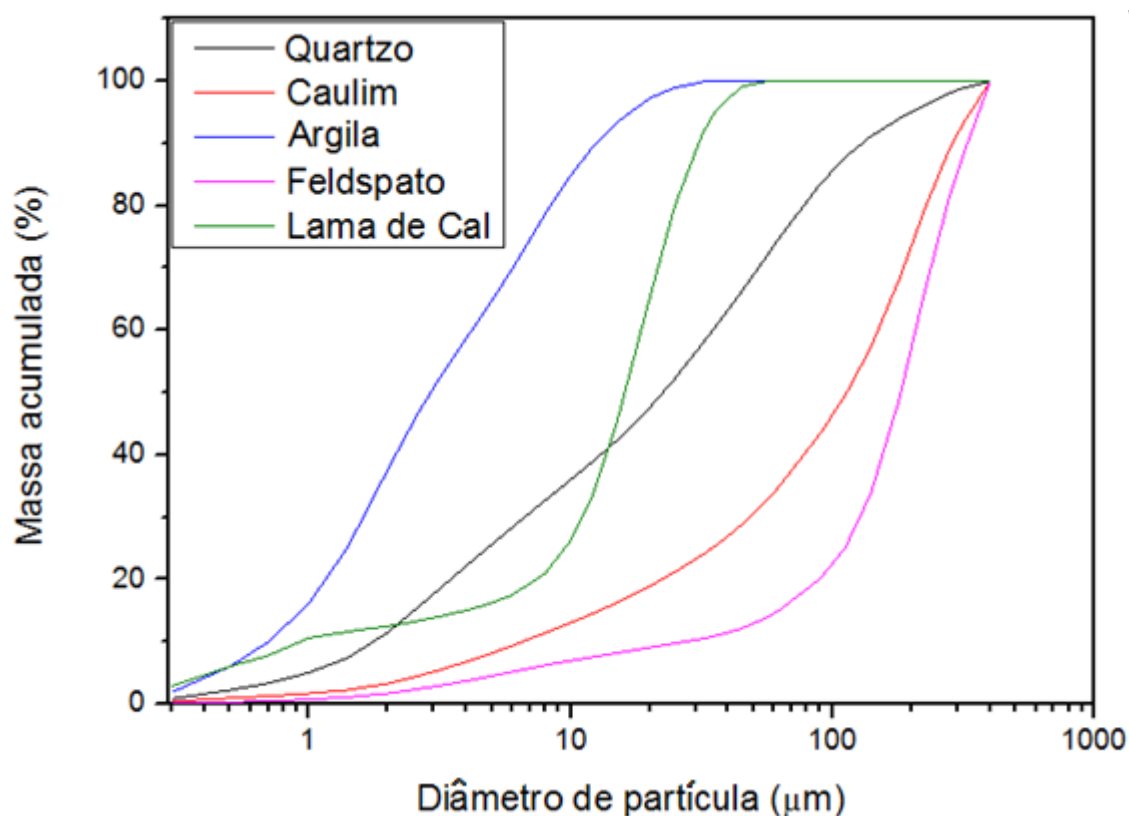
Fonte: O autor

Pela figura 12, observa-se que o quartzo apresenta os picos de difração referentes ao quartzo- α , identificado pela ficha cristalográfica ICPDS número 83-539. O feldspato, figura 13, apresenta os picos de difração referentes a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), identificado pela ficha cristalográfica ICPDS número 89-6429 e picos referentes ao quartzo- α . Esses resultados estão de acordo com análise química do feldspato apresentada na tabela 9, que mostra que o feldspato possui Na_2O , caracterizando-o como um feldspato de sódio.

No difratograma do caulim, apresentado na figura 14, observam-se os picos de difração referentes a caulinita (ficha cristalográfica ICPDS número 86-1560) e ao quartzo- α e na figura 15, a qual apresenta o difratograma da argila, estão presentes os picos de difração da caulinita, do quartzo- α e da anortita (ficha cristalográfica ICPDS número 73-264)

As distribuições de tamanho das partículas das matérias-primas e do resíduo lama de cal estão apresentadas na figura 16 e o tamanho de partículas a D_{50} , D_{10} e D_{90} desses materiais estão apresentados na tabela 9.

Figura 16 - Distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas e do resíduo lama de cal



Fonte: O autor

Tabela 9 - Tamanhos de partículas D_{50} , D_{10} e D_{90} das matérias-primas e do resíduo lama de cal utilizados

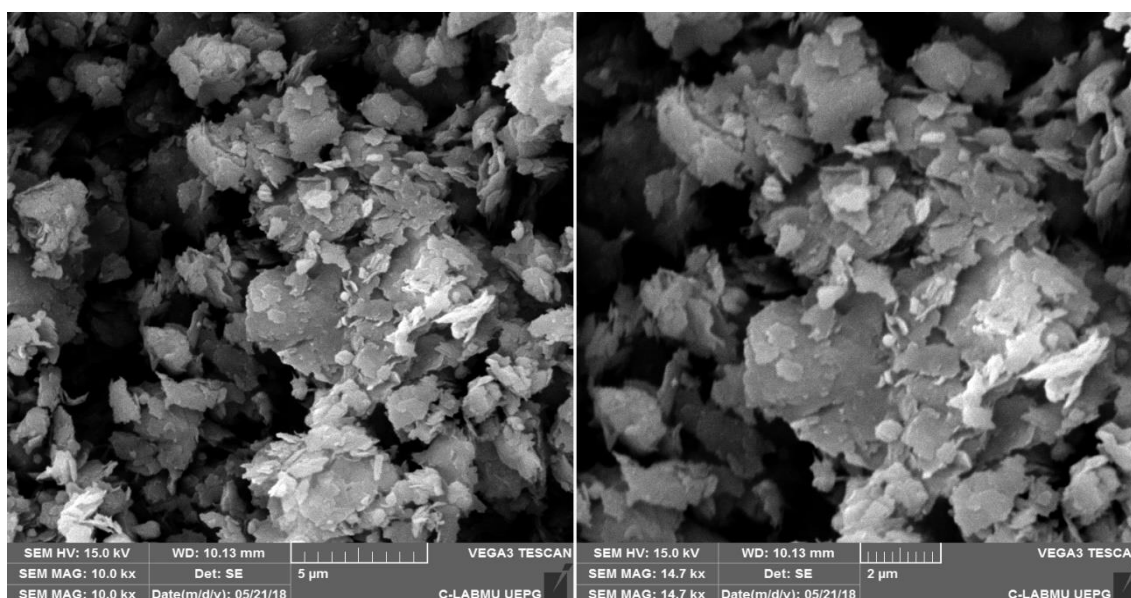
Matéria-prima	D_{50} (μm)	D_{10} (μm)	D_{90} (μm)
Argila	2,92	0,70	12,52
Caulim	113,31	6,53	287,26
Feldspato	182,33	27,17	237,47
Quartzo	48,85	1,76	129,74
Lama de cal	16,06	0,93	30,87

Fonte: O autor

O resíduo lama de cal apresenta tamanho médio de partícula de D_{50} de 16,06 μm e uma faixa de tamanho de partícula D_{10} de 0,93 μm a D_{90} de 16,75 μm . Esses resultados mostram que a distribuição de tamanho de partículas do resíduo é relativamente estreita e está dentro da faixa de tamanho das matérias primas utilizadas.

As micrografias da argila, do caulim, do feldspato, do quartzo e da lama de cal são apresentadas nas figuras 17 a 21, respectivamente. Na figura 17, que apresenta a micrografia da argila, observa-se que as partículas variam de placas de perfil irregular suficientemente espessas para bem definidos, até placas alongadas, porém finas e de contorno irregular, com conglomerados bem distribuídos.

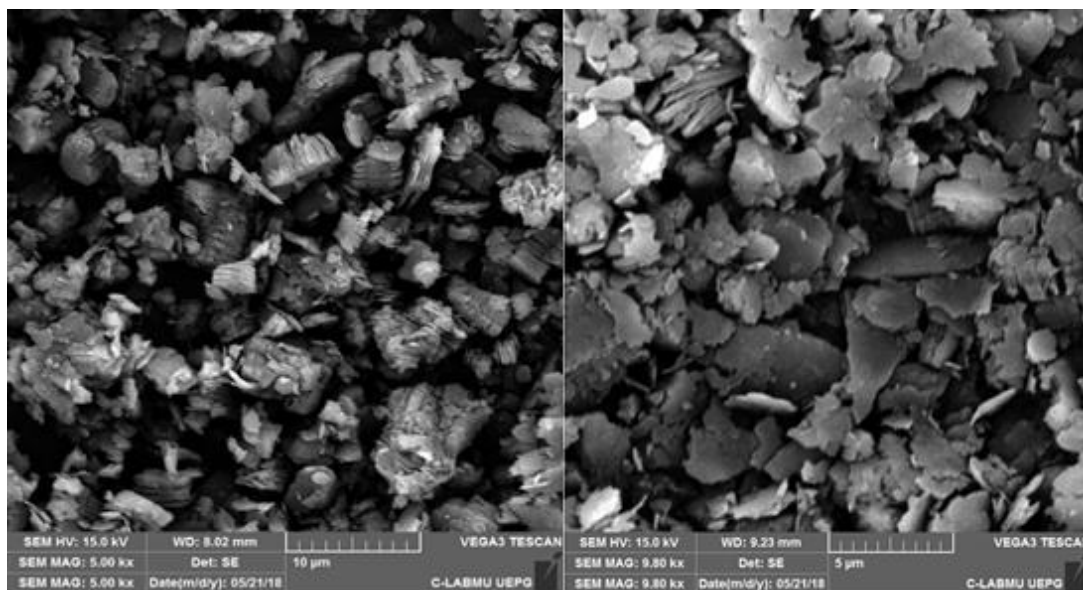
Figura 17 – Micrografia eletrônica de varredura da matéria prima argila



Fonte: O autor

Na figura 18 tem-se a micrografia do caulim. A morfologia apresenta-se na forma de placas de perfil irregular às vezes muito finas devido a menor força de ligação entre camadas, características do argilomineral caulinita, contudo também há a presença de camadas mais espessas de perfil bem dispersas com cristalização acicular.

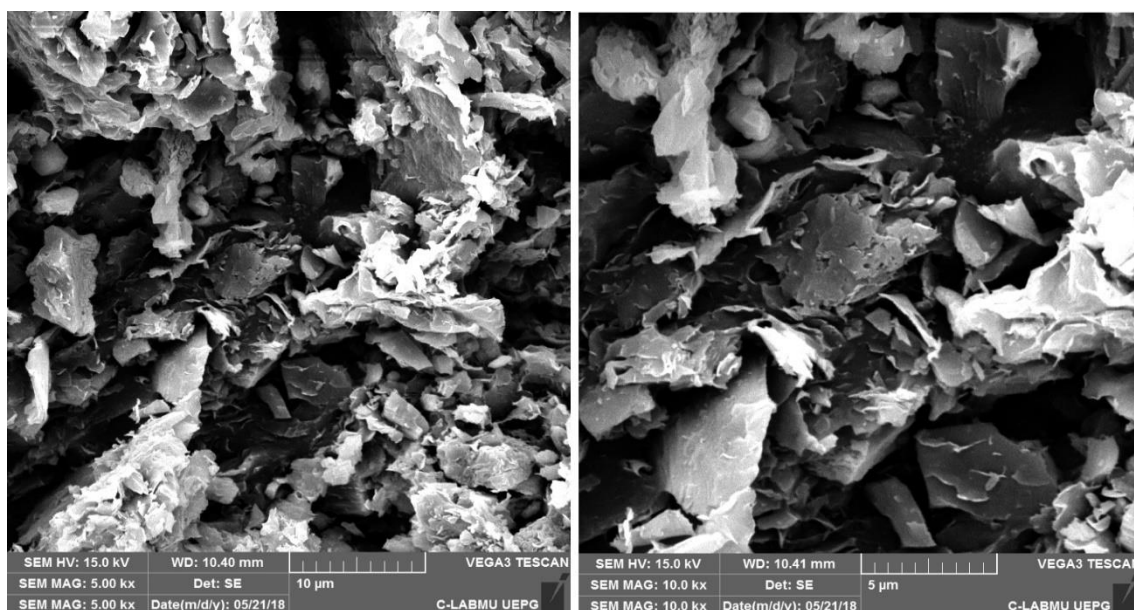
Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura da matéria prima caulim



Fonte: O autor

Na micrografia do feldspato, figura 19, são observadas partículas formadas por grandes aglomerados de formas irregular e tendência a formar grande agregados de aspetos compactados.

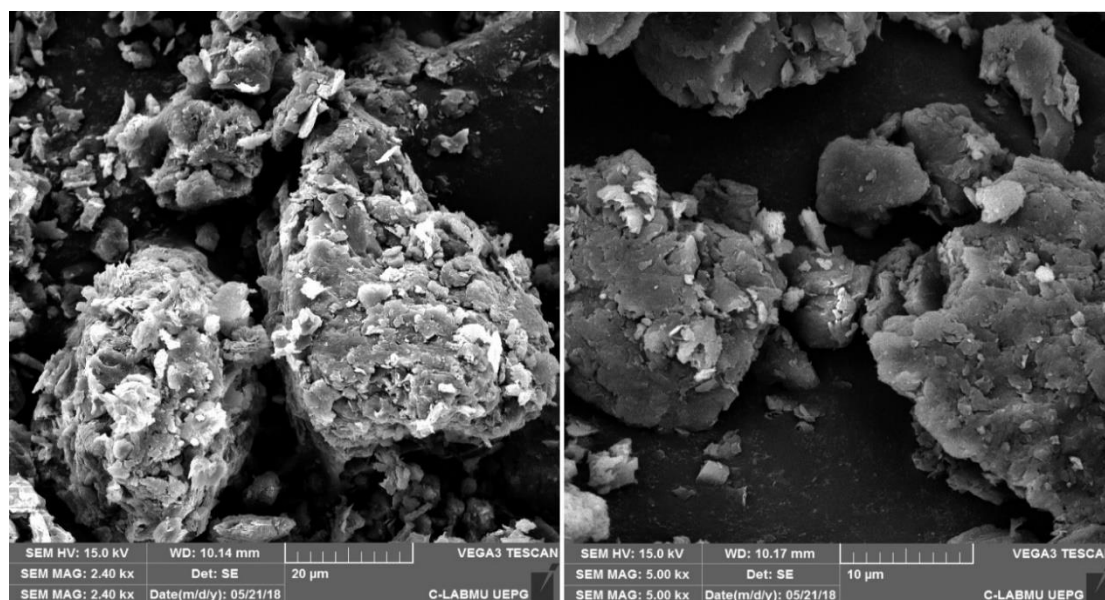
Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da matéria prima feldspato



Fonte: O autor

Para o quartzo, apresentado na figura 20, observa-se a presença de partículas aglomeradas e irregulares.

Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura da matéria prima quartzo

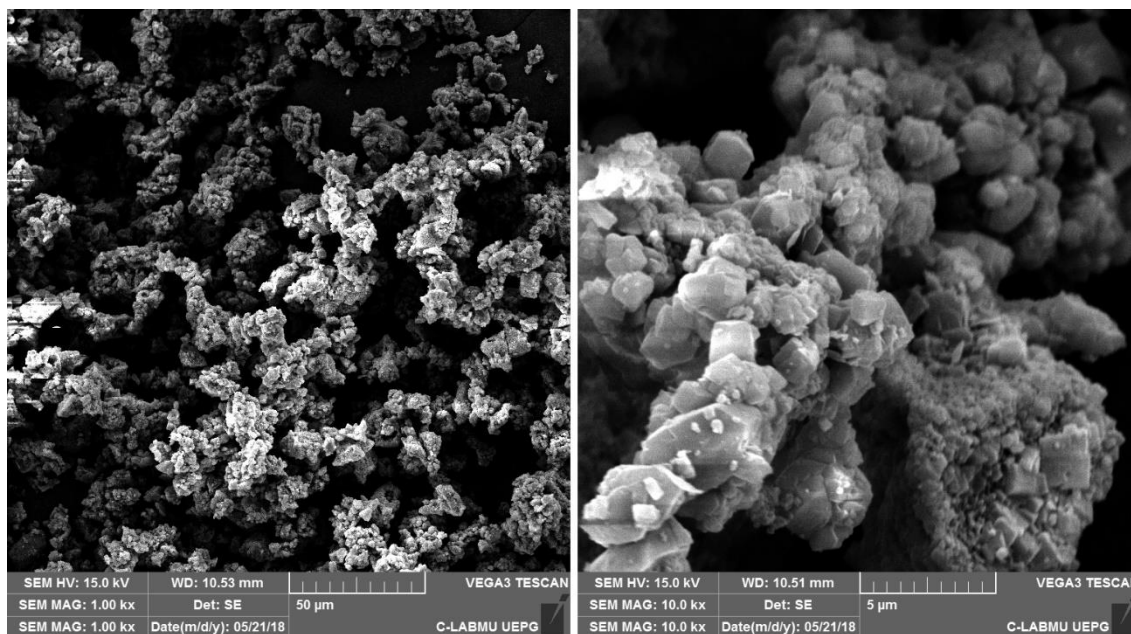


Fonte: O autor

E para o resíduo lama de cal, figura 21, por ser um resíduo do processo de fabricação de celulose, apresenta morfologia diversa, possuindo partículas de

forma irregular e arredondada, com superfície aparentemente lisa, e aglomerados de partículas finas.

Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura do resíduo lama de cal



Fonte: O autor

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

Inicialmente os corpos de prova foram sinterizados a 1200°C, porém as composições que possuíam maiores quantidades de resíduo apresentaram uma grande quantidade de fase líquida, fazendo que os corpos-de-prova perdessem a sua forma original, como mostra a figura 22. Isso ocorreu provavelmente devido à grande quantidade de material fundente, presente na matéria-prima e no resíduo lama de cal. Assim, as análises foram feitas até a temperatura de sinterização de 1100°C.

Figura 22 - Sinterização realizada a 1200°C

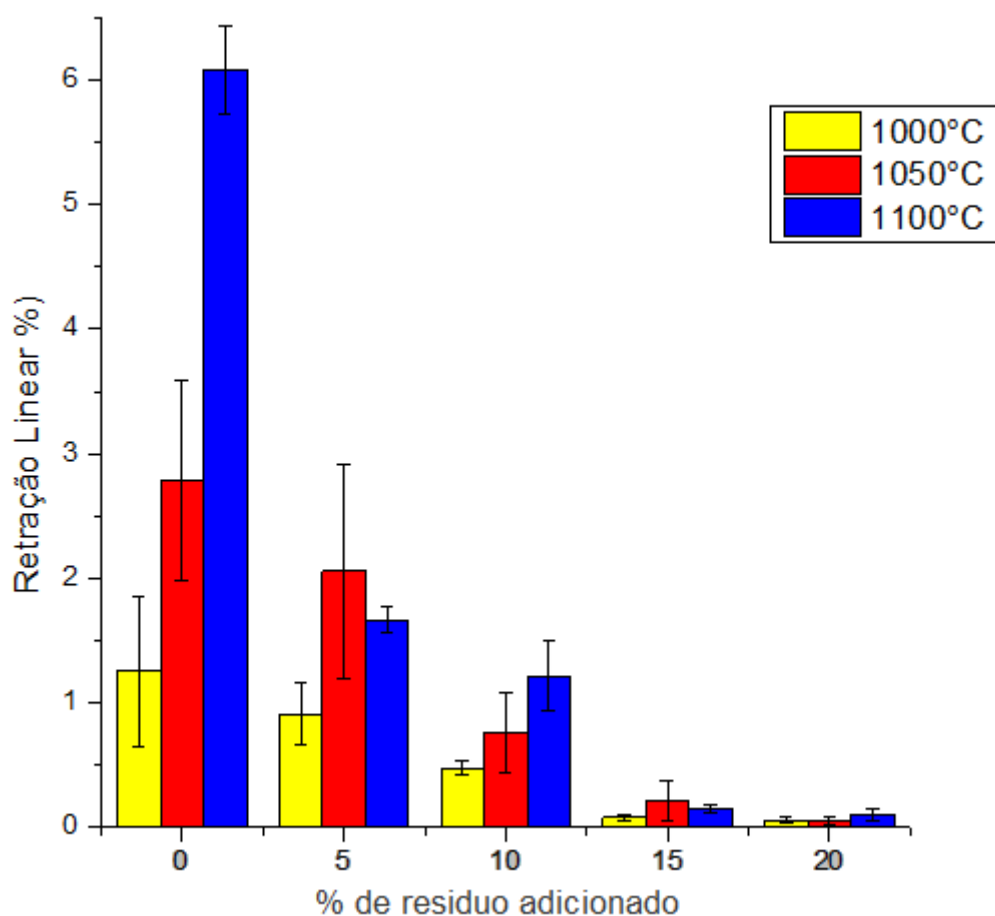


Fonte: O autor

5.3.1 Retração linear

A figura 23 apresenta os resultados de retração linear dos corpos-de-prova das diferentes composições estudadas, sinterizadas nas temperaturas de 1000°C, 1050°C e 1100°C.

Figura 23 – Retração linear dos corpos-de-prova



Fonte: O autor

Com o aumento da temperatura de sinterização, observa-se que a retração linear aumenta, pois, o processo de sinterização se torna mais efetivo, com a formação de fase líquida e densificação do corpo cerâmico. Quando a fase líquida se forma, ela penetra, por forças de capilaridade, entre as partículas sólidas, promovendo a aproximação dessas partículas, diminuindo assim porosidade e promovendo a retração da peça.

Analisando os resultados em relação a quantidade de resíduo lama de cal adicionado, pode-se verificar que a retração é inversamente proporcional a quantidade do resíduo inserido na composição. Para a composição sem adição do resíduo, sinterizadas a 1100°C, a retração foi de aproximadamente 6%, enquanto que, para a composição com a adição de 20% de resíduo lama de cal, também sinterizada a 1100°C foi de 0,15%. Observa-se também que, para as

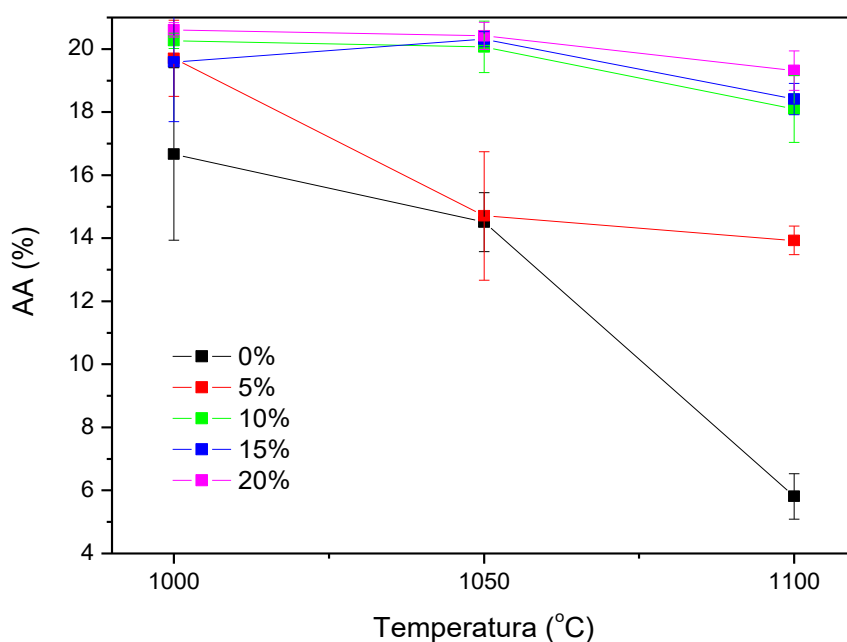
composições com maiores quantidades de resíduo adicionado (15 e 20%), a variação da retração linear com a temperatura de sinterização foi muito pequena.

A menor retração linear de queima mostra que a adição do resíduo lama de cal na massa cerâmica possibilitou uma melhor estabilidade dimensional. Esse fato é bastante importante na indústria cerâmica, pois possibilita um maior controle dos seus produtos. A estabilidade dimensional promovida pela adição do resíduo ocorre devido a inserção dos íons cálcio na massa cerâmica. Estes íons reagem com os demais componentes da massa formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio que sofrem expansão por apresentarem densidades menores que as fases originais. Além disso, estas fases à base de cálcio interferem na formação de fase líquida, principal responsável pela densificação e consequente retração da peça cerâmica [58].

5.3.2 Absorção de Água, porosidade aparente e densidade aparente

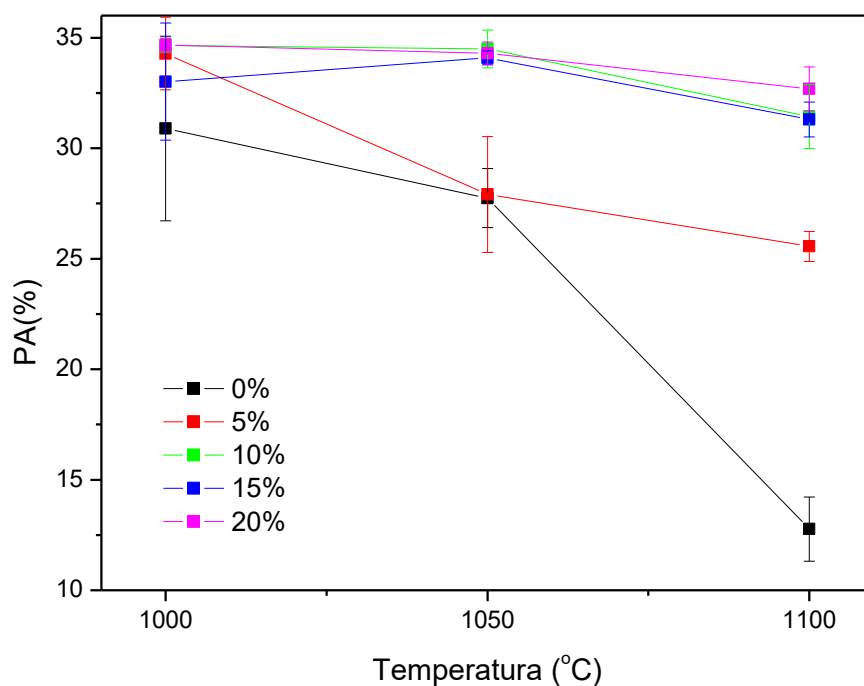
As figuras 24, 25 e 26 apresentam os resultados da absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente com a variação da temperatura de sinterização para as composições estudadas, respectivamente.

Figura 24 - Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal



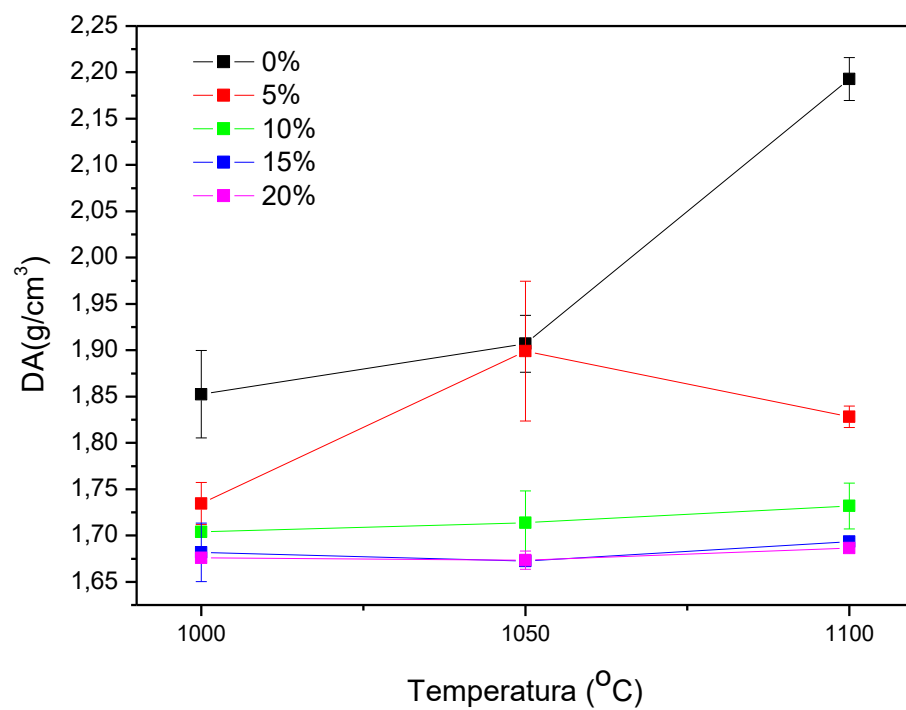
Fonte: O autor

Figura 25 - Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal



Fonte: O autor

Figura 26 - Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal



Fonte: O autor

De uma maneira geral, com o aumento da temperatura de sinterização, a absorção de água e a porosidade aparente (figuras 24 e 25) diminuem e a densidade aparente (figura 26) aumenta. Esse fato está associado a maior densificação da massa cerâmica com o aumento da temperatura de sinterização.

Com relação à quantidade de resíduo lama de cal adicionado, observa-se que ocorre um aumento da absorção de água e da porosidade aparente e uma diminuição da densidade aparente com o aumento da quantidade de resíduo adicionada na massa cerâmica. O aumento da porosidade, à medida que se aumenta a quantidade de resíduo adicionado, pode ser atribuído a formação de silicatos e aluminossilicatos de cálcio, como comentado anteriormente e também a maior quantidade de CO_2 liberado com a decomposição do carbonato de cálcio durante a sinterização.

Observa-se que a porosidade aparente e a absorção de água são maiores e praticamente não são alteradas com a temperatura de sinterização para as composições com maiores quantidades de resíduo (acima de 10%).

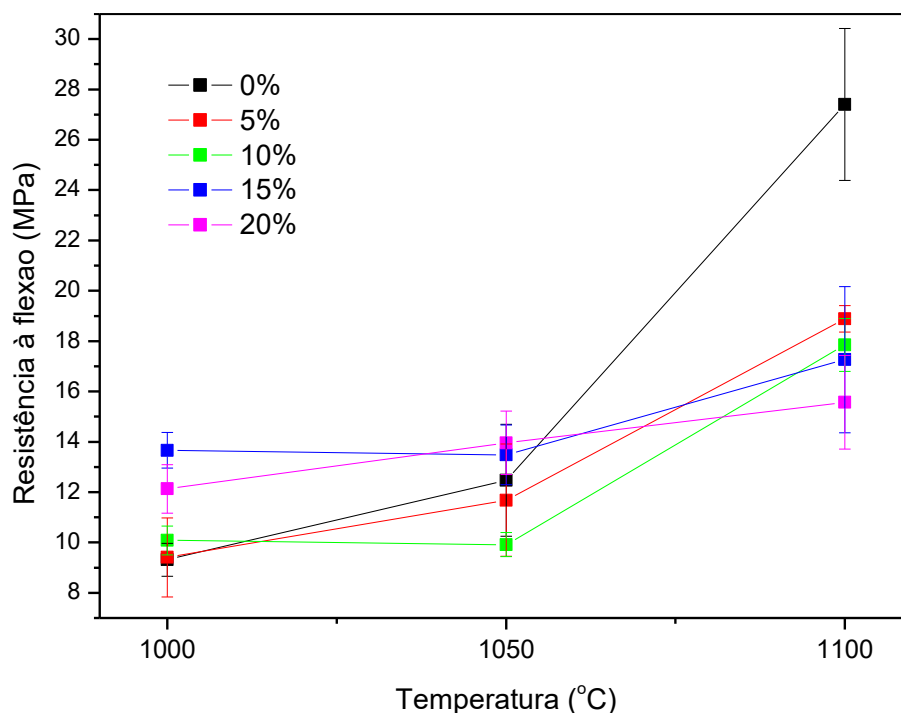
Com relação a densidade aparente, observa-se que a densidade das composições com a adição do resíduo lama de cal é menor quando comparadas com a composição sem resíduo e que ela também fica praticamente constante com a variação da temperatura de sinterização para as composições com mais de 10% de resíduo.

Para a composição com 5% de resíduo, a densidade aumenta até a temperatura de 1050°C, e diminui para a temperatura de sinterização de 1100°C. Provavelmente, nesse caso, o resíduo alterou a temperatura e quantidade de fase líquida formada, promovendo uma boa densificação a 1050°C.

5.3.3 Resistência Mecânica

A figura 27 apresenta a resistência a flexão das composições estudadas com a variação da temperatura de sinterização.

Figura 27 - Resistência à flexão em função da temperatura de sinterização para as composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal



Fonte: O autor

Como mostra a figura 27, todas as composições tiveram um aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura de sinterização. O aumento da resistência com o aumento da temperatura é decorrente da diminuição da porosidade e da presença de novas fases cristalinas, que proporcionam maior resistência mecânica ao corpo cerâmico.

Observa-se também que os valores de resistência a flexão alcançados diminuem com o aumento da quantidade de lama de cal inserida, para a temperatura de sinterização de 1100°C, sendo que para a composição sem resíduo a resistência à flexão é de 27,5 MPa e para a composição com 20% de resíduo, a resistência a flexão é de 15,6 MPa. Porém, para a temperatura de 1000°C, a resistência mecânica de todas as composições com a adição de resíduo foi maior que a da composição sem adição do resíduo, sendo 9,3 MPa para a composição sem resíduo e 13 MPa para a composição com 20% de resíduo. Para a temperatura de 1050°C, observa-se este mesmo comportamento para as composições com 15 e 20% de resíduo adicionado. A 1100°C, as

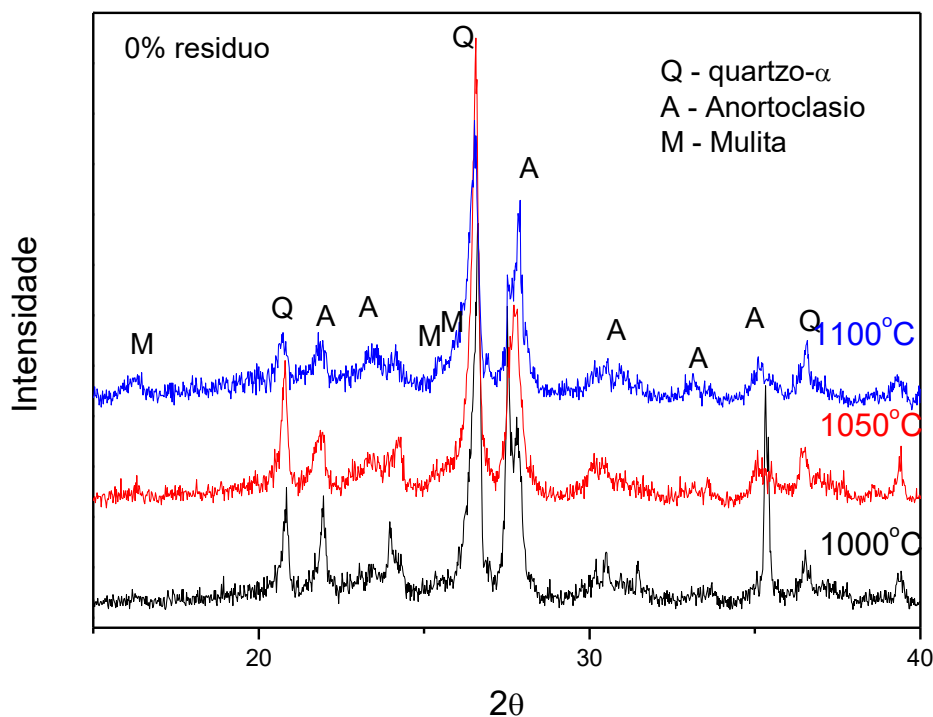
composições com 5 e 10% de resíduo apresentaram maior resistência mecânica do que as com 15 e 20% de resíduo.

Estes resultados podem ser atribuídos à formação de fases cristalinas à base de cálcio, as quais possuem uma elevada resistência mecânica. Por isso foi possível que composições com a adição de resíduo alcançassem uma maior resistência mecânica a 1000°C, mesmo estas apresentando uma maior porosidade aparente quando comparada com composição sem resíduo. A formação dessas fases cristalinas com CaO são comprovadas pela análise de difração de raios X, apresentada no item a seguir.

5.3.4 Análise química e mineralógica das composições sinterizadas

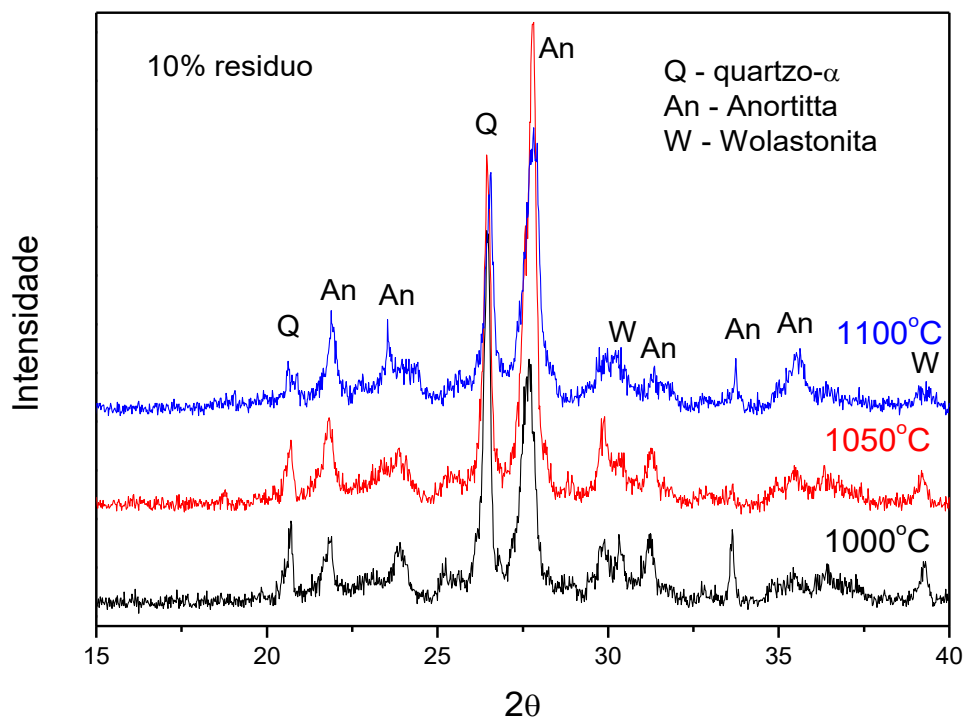
As figuras 28, 29 e 30 apresentam os difratogramas de raios X das composições sem adição de resíduo e com 10 e 20% de resíduo sinterizadas a 1000°C, 1050°C e 1100°C, respectivamente.

Figura 28 - Difratogramas de raios X da composição sem adição de resíduo sinterizadas em diferentes temperaturas



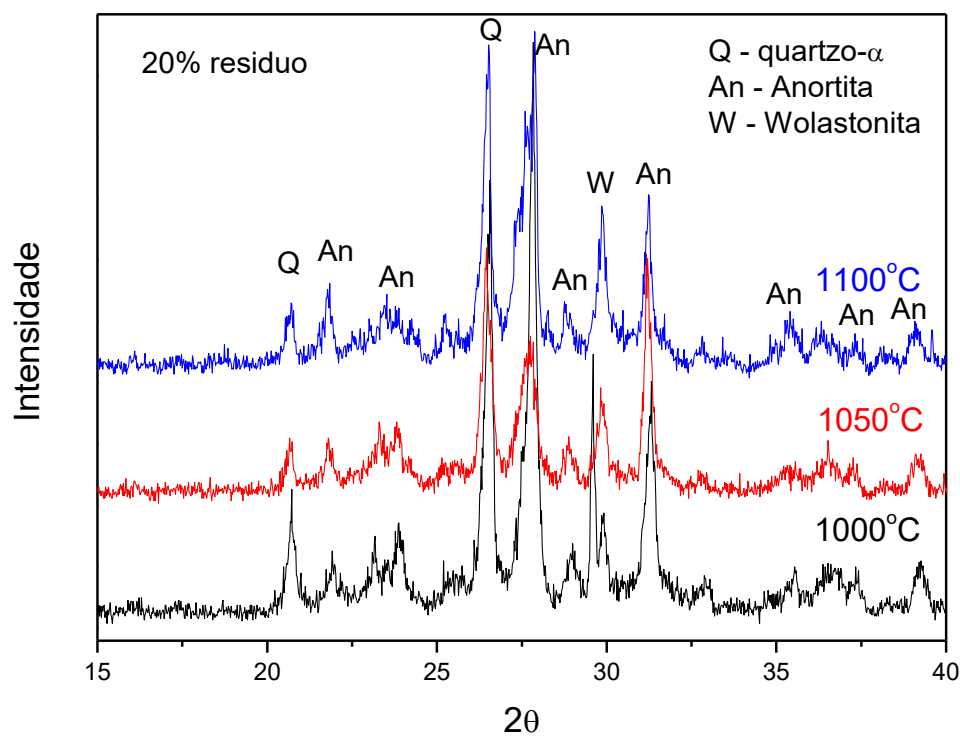
Fonte: O autor

Figura 29 - Difratomogramas de raios X da composição com adição de 10% de resíduo sinterizadas em diferentes temperaturas



Fonte: O autor

Figura 30 - Difratomogramas de raios X da composição com adição de 20% de resíduo sinterizadas em diferentes temperaturas



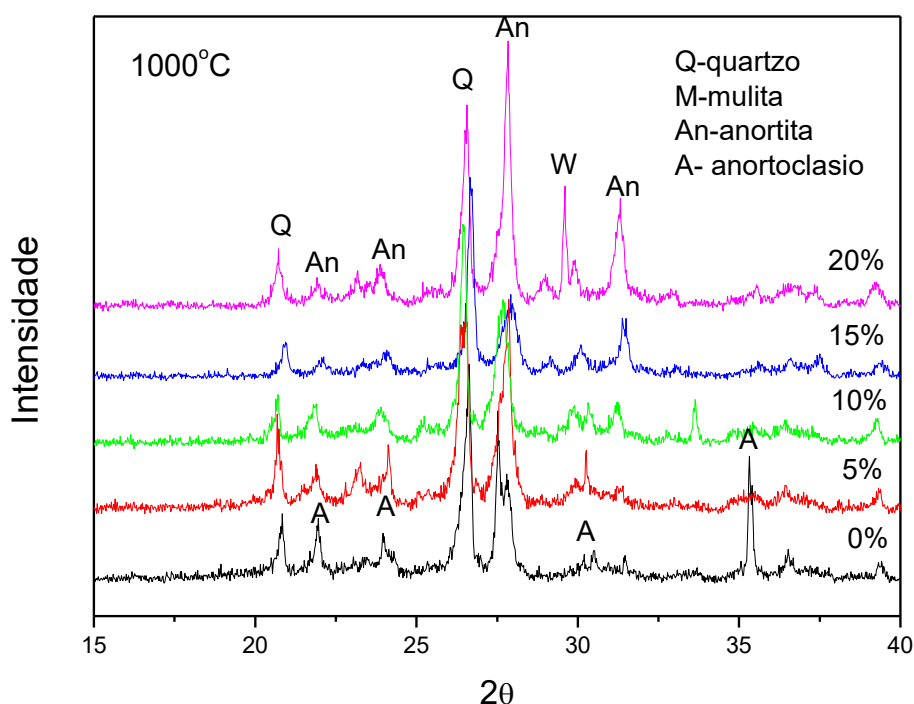
Fonte: O autor

Observa-se, pela figura 28, que a composição sem adição de resíduo apresentou como fases majoritárias o quartzo- α e uma fase denominada anortoclásio, cuja composição é $(\text{Na,K}) (\text{Si}_3\text{Al})_8$. A presença da fase anortoclásio se justifica pela presença dos íons sódio e potássio na composição química das matérias-primas utilizadas. Para a temperatura de sinterização de 1100°C , verifica-se que, além da presença do quartzo e da fase anortoclásio, aparecem picos de difração referentes à fase mulita. A mulita formada é proveniente do argilomineral caulinita, presente no caulim e na argila utilizadas na composição da massa.

Para as composições com 10 e 20% de adição de resíduo lama de cal, figuras 29 e 30, observa-se a presença de picos de difração do quartzo- α , da fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e da wollastonita (CaSiO_3) em todas as temperaturas de sinterização. Os picos de difração referentes à fase mulita não são observados, indicando que essa fase não se formou nessas composições.

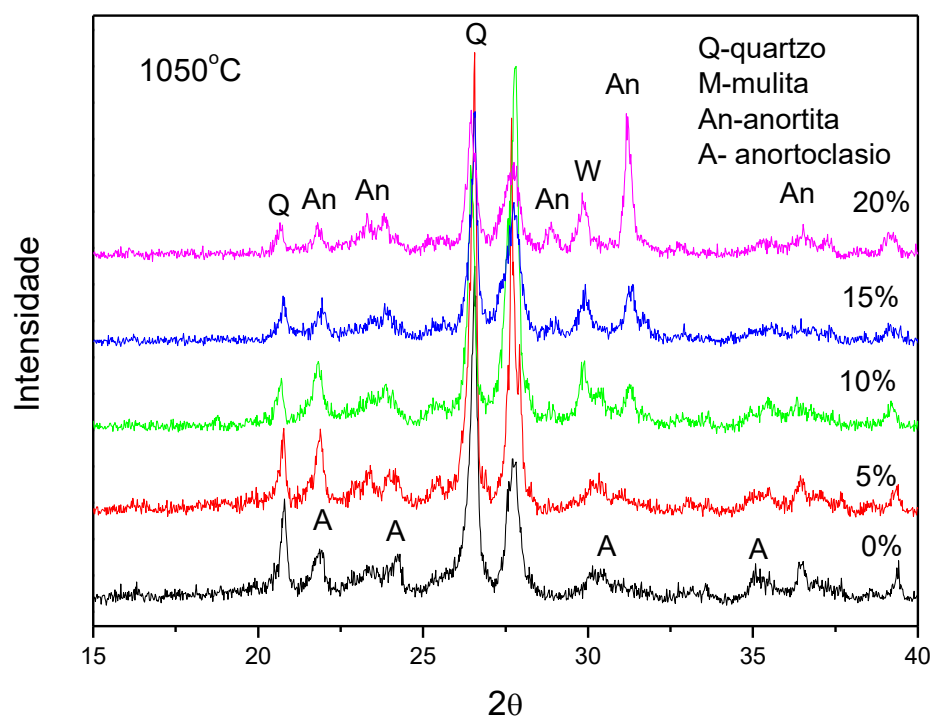
As figuras 31, 32 e 33 apresentam os difratogramas de raios X das composições estudadas, sinterizadas a 1000°C , 1050°C e 1100°C , respectivamente, para comparação.

Figura 31 – Difratogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1000°C



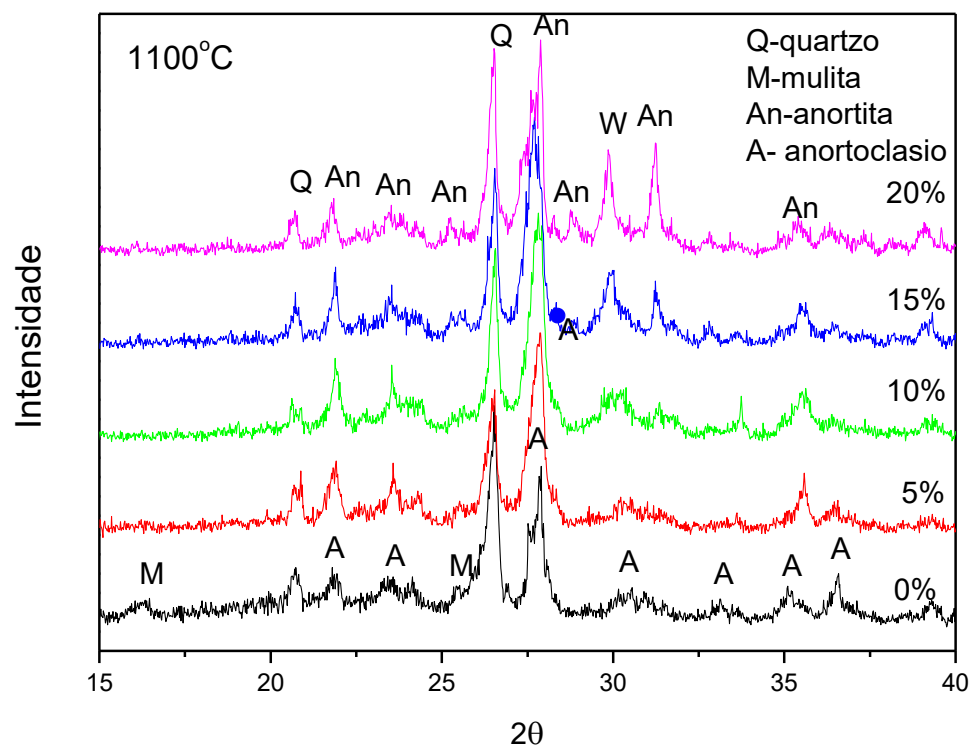
Fonte: O autor

Figura 32 - Difratoogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1050°C



Fonte: O autor

Figura 33 - Difratoogramas de raios X para as composições sinterizadas a 1100°C



Fonte: O autor

Pelos difratogramas, observa-se que, com o aumento da quantidade de resíduo lama de cal, a fase anortita vai ficando mais evidente, enquanto que a fase anortoclásio vai diminuindo, em todas as temperaturas de sinterização. O anortoclásio tem a composição química de um feldspato que possui potássio e sódio, $(\text{Na,K}) (\text{Si}_3\text{Al})_8$, que estão em maior quantidade nas matérias-primas. Conforme se adiciona a lama de cal, a quantidade de óxido de cálcio aumenta e a formação da anortita é favorecida. Além disso, com o aumento da quantidade de CaO , nas composições com 10, 15 e 20% de resíduo, a fase wolastonita também começa a se cristalizar. Observa-se também que só é possível verificar a formação da fase mulita, nas composições sem adição de resíduo e com 5%, na temperatura de sinterização de 1100°C .

Para um melhor entendimento das fases formadas, foi utilizada a análise química das composições sinterizadas e o diagrama de fases óxido de alumínio-óxido de silício-óxido de cálcio.

As análises químicas das composições sinterizadas a 1000°C , 1050°C e 1100°C são apresentadas nas tabelas 10, 11 e 12. Pode-se verificar que, como esperado, com a inserção do resíduo lama de cal, há um decréscimo na quantidade de Al_2O_3 e SiO_2 e um aumento na quantidade de CaO . Observa-se também que a quantidade de CaO resultante é maior que a que foi inserida pelo resíduo, uma vez que a matéria prima utilizada também contém CaO , e outros componentes que, em menores quantidades, como K_2O e Na_2O , são os responsáveis pela formação da fase vítrea [54].

Tabela 10 – Análise química por fluorescência de raios X dos corpos-de-prova sinterizadas a 1000°C

Óxidos	0% (%peso)	5% (%peso)	10% (%peso)	15% (%peso)	20% (%peso)
CO ₂	3,38	3,41	3,88	4,04	5,19
Na ₂ O	2,1	2,06	2,13	1,44	1,33
MgO	1,36	1,41	1,24	1,04	1,18
Al ₂ O ₃	25,5	23,6	21,9	21,8	19,3
SiO ₂	60,2	54	50,6	45,7	42,5
P ₂ O ₅	0,13	0,50	0,76	1,02	1,29
SO ₃	-	0,07	0,05	0,14	0,17
K ₂ O	2,04	1,9	1,6	1,79	1,57
CaO	1,75	9,51	14,8	20,8	24,9
TiO ₂	0,38	0,53	-	-	0,49
MnO	0,04	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,58	1,54	1,48	1,97	1,87
ZnO	0,53	0,52	0,52	0,046	0,02
As ₂ O ₃	0,01	0,01	-	-	-
Rb ₂ O	0,0075	0,01	0,009	0,01	0,01
SrO	0,05	0,08	0,11	0,11	0,12
ZrO ₂	0,78	0,84	0,79	0,09	0,07
BaO	0,12	-	0,11	-	-

Fonte: O autor

Tabela 11 - Análise química por fluorescência de raios X dos corpos-de-prova sinterizadas a 1050°C

Óxidos	0% (%peso)	5% (%peso)	10% (%peso)	15% (%peso)	20% (%peso)
CO ₂	2,59	3,44	3,94	5,76	4,71
Na ₂ O	2,12	2,05	2,22	1,46	1,24
MgO	1,29	1,35	1,28	1,13	1,13
Al ₂ O ₃	25,8	25,6	22,2	19,9	20,8
SiO ₂	60,9	59,4	51	45,1	41,9
P ₂ O ₅	0,16	0,12	0,79	1,12	1,35
SO ₃	0,02	-	0,064	0,12	0,14
K ₂ O	2,07	2,01	1,63	1,67	1,57
CaO	1,94	2,52	13,8	21,1	25,1
TiO ₂	-	0,50	-	0,45	-
MnO	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,58	1,61	1,49	1,95	1,82
ZnO	0,52	0,52	0,52	0,05	0,01
Rb ₂ O	0,009	0,009	0,008	0,01	0,01
SrO	0,06	0,06	0,1	0,10	0,13
ZrO ₂	0,77	0,82	0,82	0,09	0,07
BaO	0,10	-	0,14	-	-
PbO	0,03	0,02	-	-	-

Fonte: O autor

Tabela 12 - Análise química por fluorescência de raios X dos corpos-de-prova sinterizadas a 1100°C

Óxidos	0% (%peso)	5% (%peso)	10% (%peso)	15% (%peso)	20% (%peso)
CO ₂	2,36	3,9	3,24	3,93	4,11
Na ₂ O	2,5	2,28	2,21	1,44	1,35
MgO	1,3	1,16	1,26	1,2	1,04
Al ₂ O ₃	26,8	26	22,8	21,1	21,6
SiO ₂	59,1	52,4	50,6	46,5	41,9
P ₂ O ₅	0,15	0,80	1,06	1,26	1,48
SO ₃	-	0,02	0,03	0,10	0,10
K ₂ O	2,04	1,8	1,61	1,57	1,29
CaO	2,25	7,98	14	20,8	24,8
TiO ₂	0,43	0,52	0	-	0,42
MnO	-	-	1,51	-	-
Fe ₂ O ₃	1,56	1,61	-	1,93	1,74
ZnO	0,50	0,514	0,52	0,05	0,02
Rb ₂ O	0,01	-	0,01	0,01	0,01
SrO	0,06	0,08	0,11	0,11	0,12
ZrO ₂	0,79	0,78	0,86	0,09	0,05
BaO	0,13	0,12	0,14	-	-
PbO	0,02	-	-	-	-

Fonte: O autor

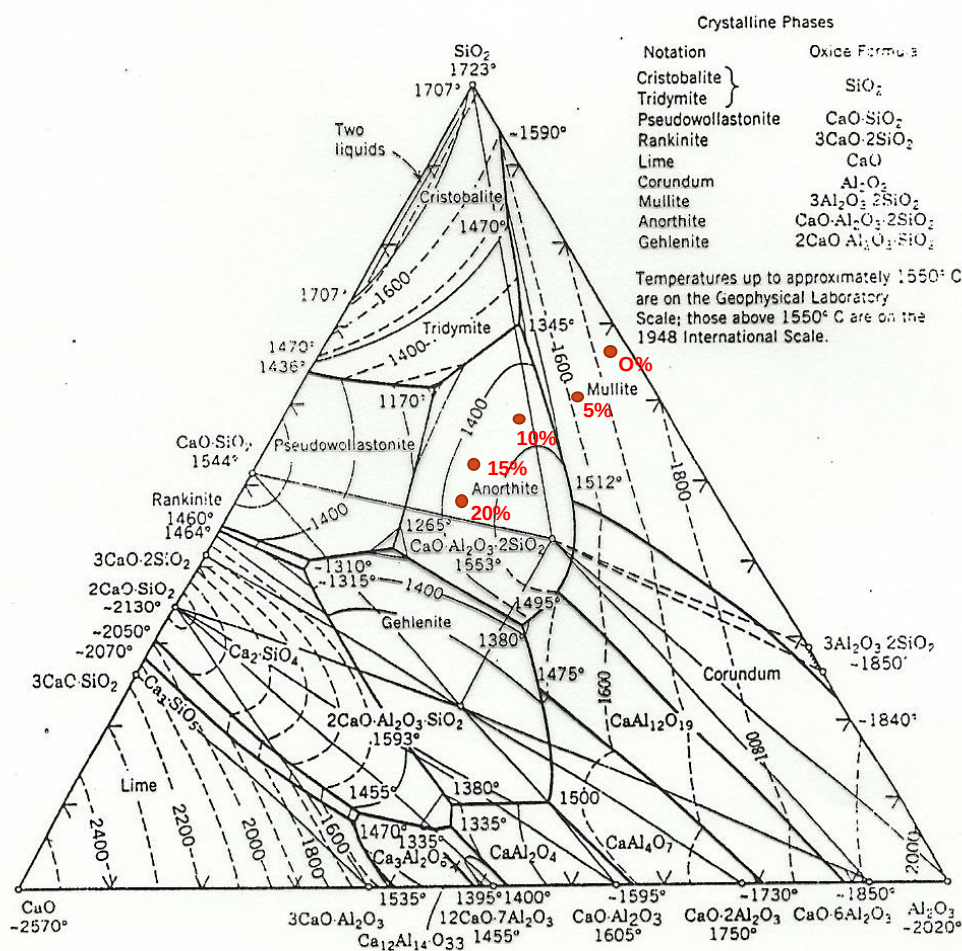
A figura 34 apresenta o diagrama de fases óxido de alumínio - óxido de silício - óxido de cálcio, no qual as composições estudadas estão marcadas. A localização dessas composições foi possível a partir das análises químicas apresentadas nas tabelas de 10 a 12.

Pelo diagrama, verifica-se que o aumento da quantidade de óxido de cálcio faz com que as composições se desloquem no diagrama, indo do triângulo de compatibilidade da sílica-mulita-anortita para o triângulo de compatibilidade vizinho da sílica-anortita-wolastonita, no qual a temperatura inicial de fusão é cerca de 200 °C mais baixa (teoricamente, de 1345 para 1170 °C) e onde, a mulita é substituída pela wolastonita. Esses resultados estão de acordo os resultados de difração de raios X apresentados.

Observa-se que, as composições sem resíduo e com 5% de resíduo encontram-se no triângulo de compatibilidade da sílica-mulita-anortita, indicando que serão estas as fases finais formadas. Quando se observa a difração de raios X, percebe-se que efetivamente essas fases foram formadas, mas ao invés da anortita, foi formada uma fase similar contendo sódio e potássio.

As composições com 10, 15 e 20% de resíduo se encontram no triângulo de compatibilidade da sílica-anortita-wolastonita, indicando que serão essas as fases finais formadas. As difrações de raios X dessas composições, apresentadas nas figuras 31 a 33 confirmam a formação dessas fases. Considerando o sistema real, no qual estão presentes outros óxidos em menores quantidades, os efeitos discutidos se mantêm, mas provavelmente ocorrerão em temperaturas mais baixas [59].

Figura 34 - Diagrama de equilíbrio ternário CaO – SiO₂ – Al₂O₃



Fonte: Adaptado de Kingery [60]

Como já comentado anteriormente, o carbonato de cálcio proveniente do resíduo de lama de cal, durante a sinterização das composições, é decomposto

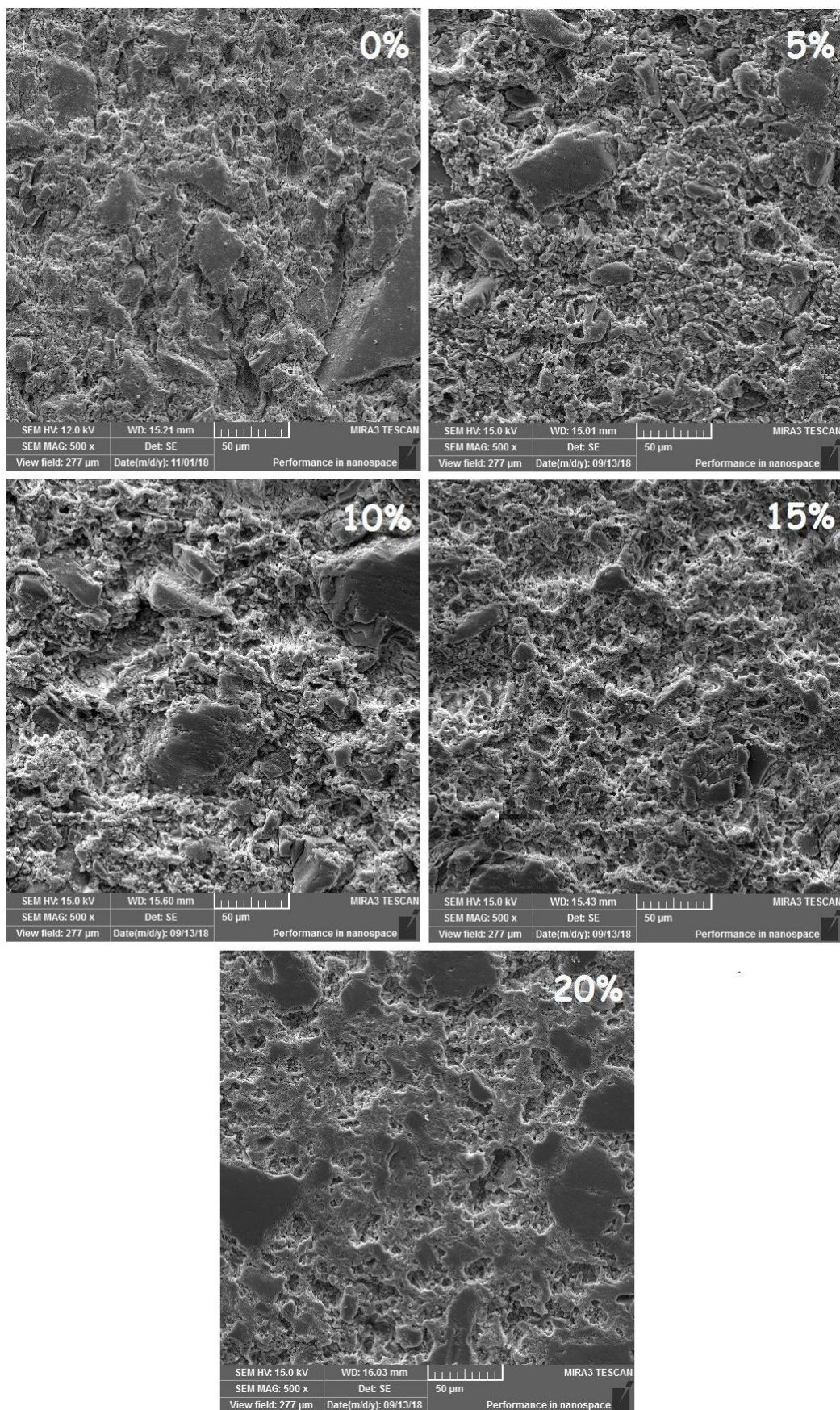
em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ deve ser liberado para a atmosfera, sendo eliminado do corpo cerâmico. O CaO fica distribuído dentro da massa cerâmica e é extremamente reativo. Desta forma, na presença de umidade, o CaO pode sofrer hidratação, formando Ca(OH)₂, sendo desta forma responsável muitas vezes pelo rompimento estrutural da peça cerâmica, pois esta formação tem como resultado o aumento do volume, o que causa tensões internas ocorrendo a desestabilização mecânica. O CaO também pode reagir com a sílica e alumina, resultantes da decomposição dos minerais argilosos e com partículas finas de quartzo e feldspatos, formando fases cristalinas cálcicas, como silicatos e aluminosilicatos de cálcio [61].

Pelos resultados apresentados na difração de raios X, observou-se que, não houve a presença de CaO livre, e que provavelmente todo CaO proveniente do resíduo lama de cal foi reagido com a sílica e alumina para a formação das fases anortita e wollastonita. Essas fases podem ser as responsáveis por proporcionar maior resistência mecânica às composições com adição de resíduo, nas menores temperaturas de sinterização.

5.3.5 Análise por microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e EDS

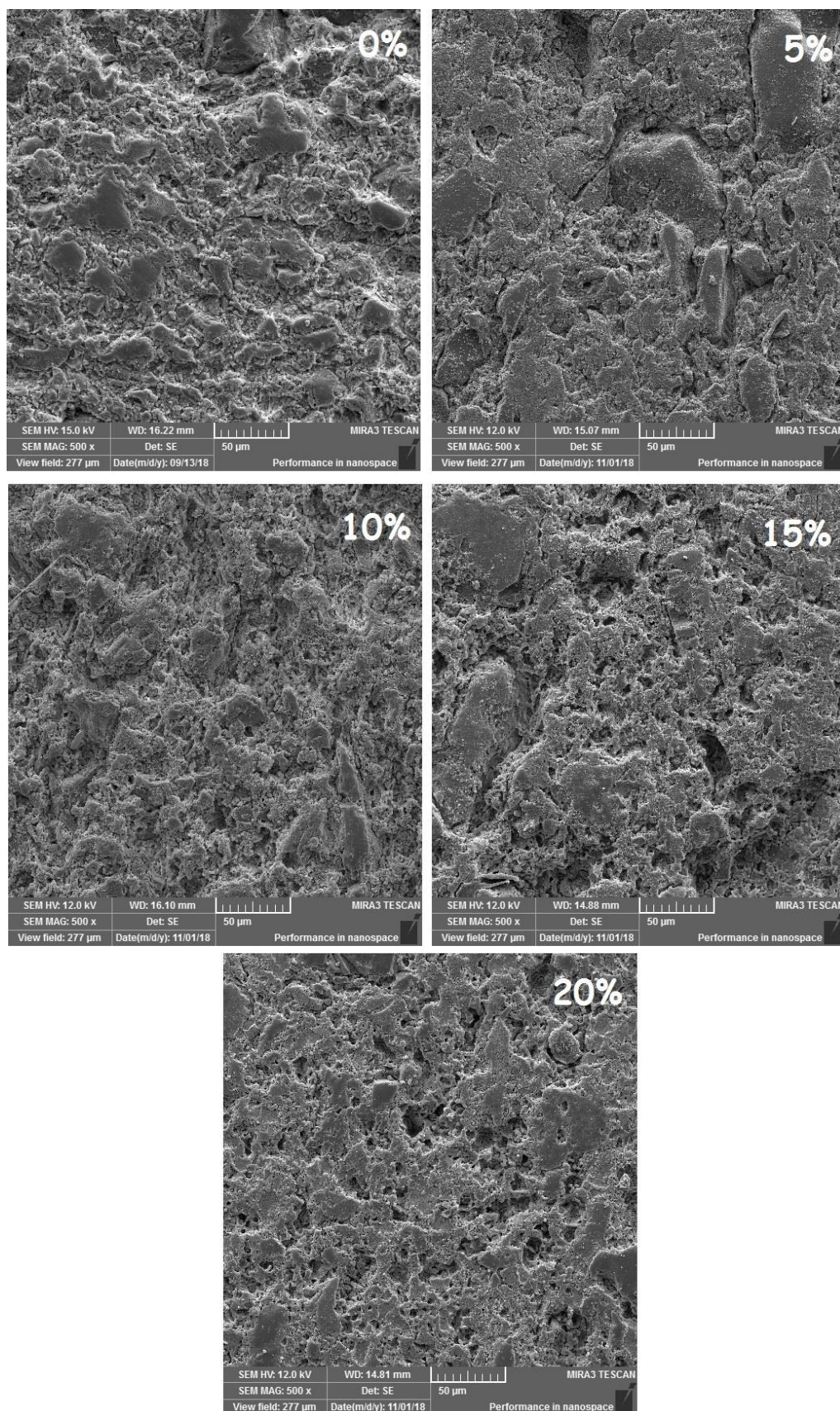
As figuras 35, 36 e 37 apresentam as micrografias das amostras, polidas e atacadas com ácido fluorídrico, das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal sinterizadas a 1000°C, 1050°C e 1100°C, respectivamente. Verifica-se que, todas as composições apresentam uma microestrutura bastante porosa, e que com o aumento da quantidade de resíduo adicionado a porosidade tende a aumentar, devido a maior quantidade de CO₂ liberado na decomposição do carbonato de cálcio presente no resíduo. Observa-se também que com o aumento da temperatura de sinterização, a porosidade diminui, como mostraram os resultados de porosidade aparente já apresentados.

Figura 35 - Micrografias das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1000°C



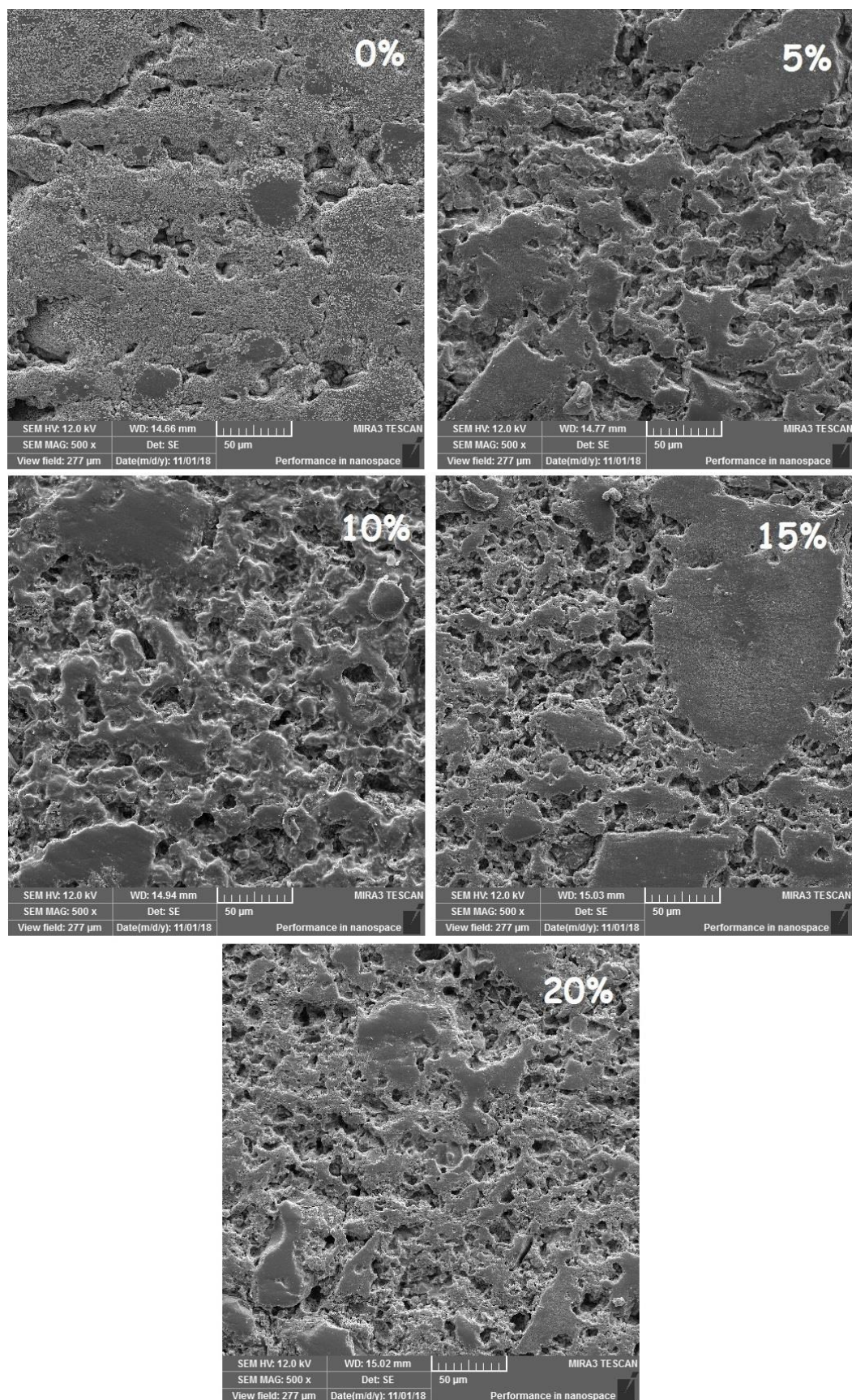
Fonte: O autor

Figura 36 - Micrografias das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1050°C



Fonte: O autor

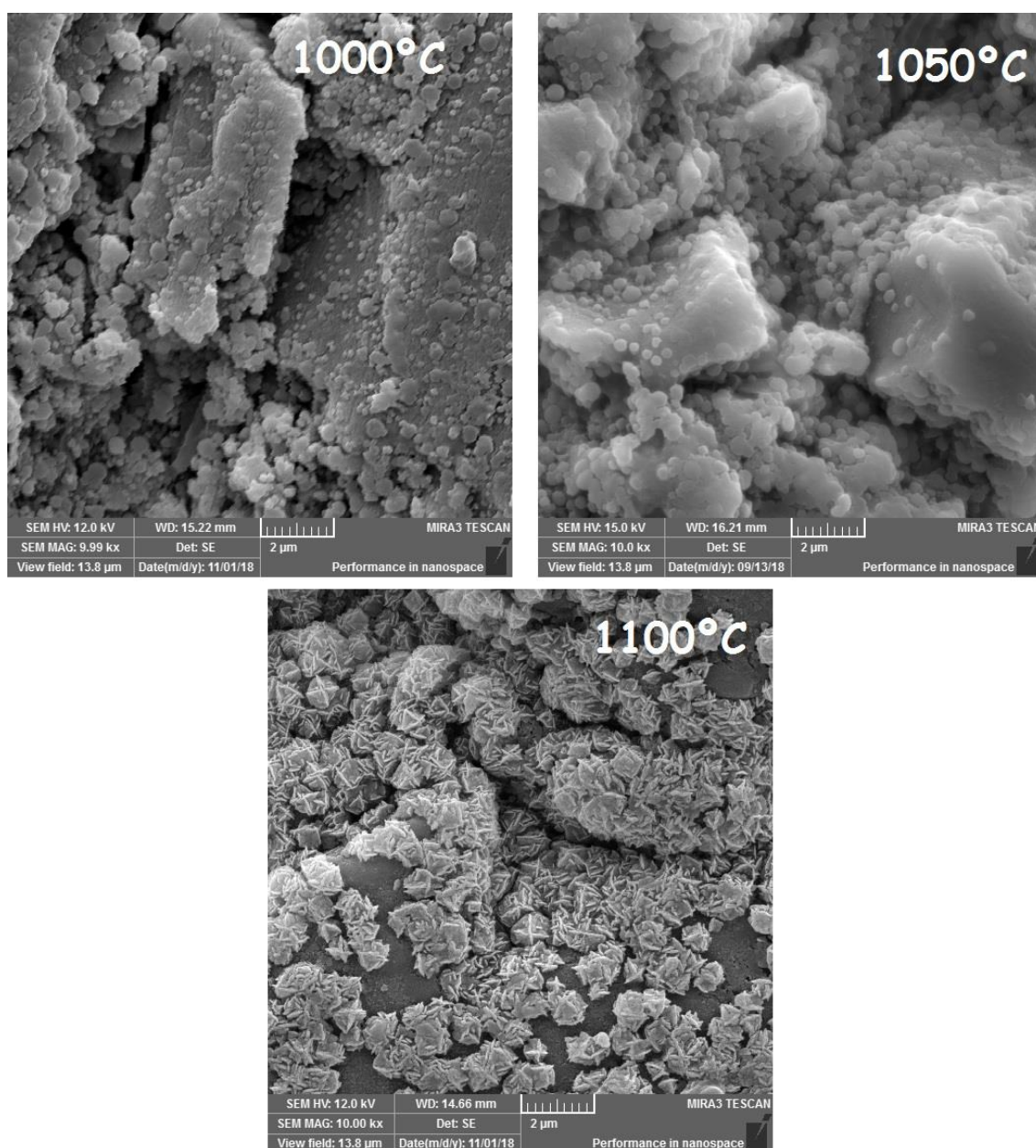
Figura 37 - Micrografias das composições com diferentes quantidades de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1100°C



Fonte: O autor

A figura 38 apresenta as micrografias da composição sem adição de resíduo sinterizadas a 1000°C, 1050°C e 1100°C, obtidas com maior aumento. Para as temperaturas de sinterização de 1100°C, observa-se que a microestrutura se apresenta bem diferente das sinterizadas a 1000 e 1050°C. Essa composição contém, de acordo com a difração de raios X apresentada na figura 33, a fase mulita. Dessa forma, na figura da amostra sinterizada a 1100°C, provavelmente a fase que apresenta uma morfologia na forma de “rosetas” é referente a fase mulita.

Figura 38 - Micrografias eletrônica de varredura dos corpos-de-prova com 0% de lama de cal

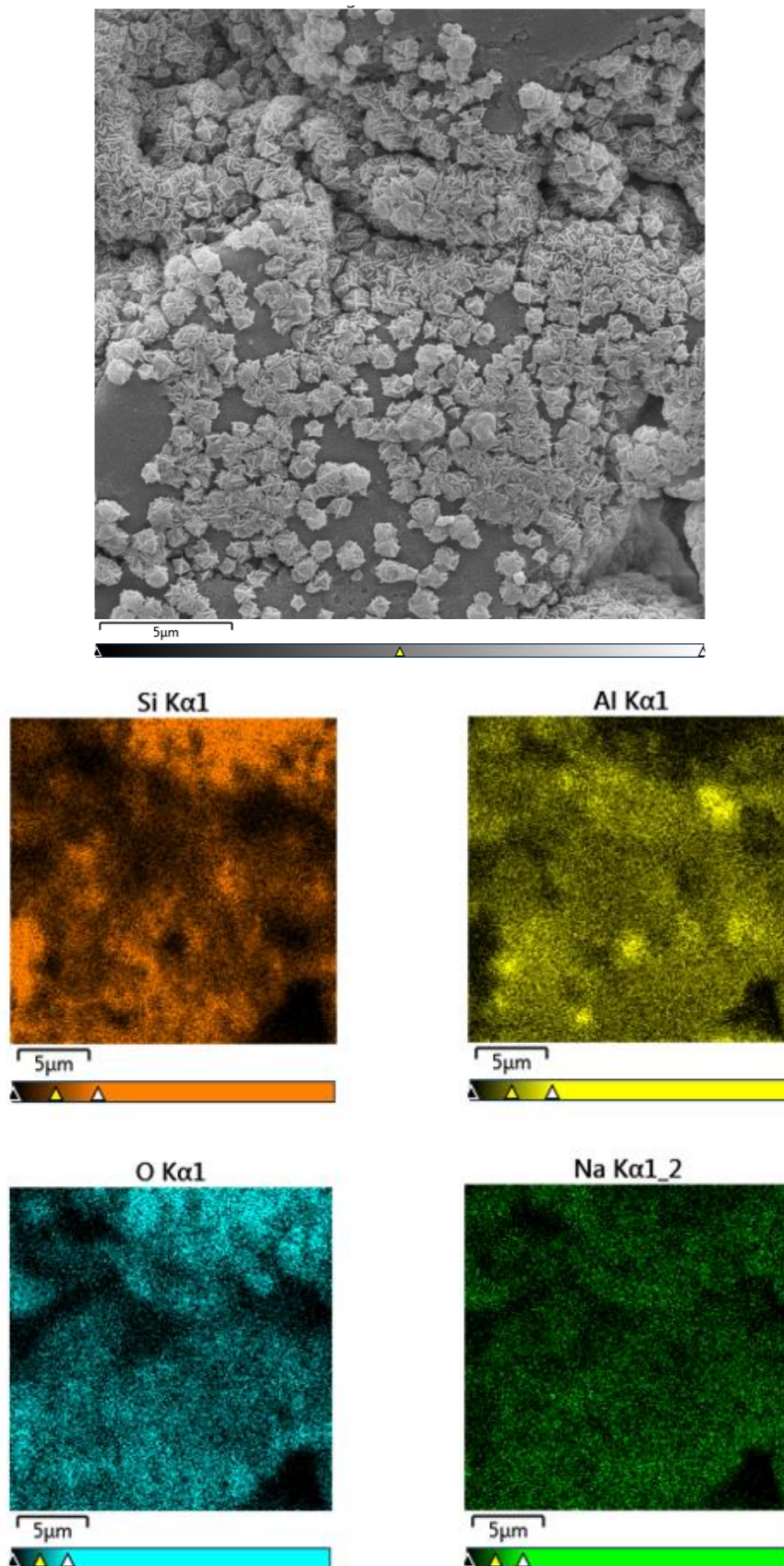


Fonte: O autor

Os resultados do mapeamento feito por EDS para a temperatura de 1100°C, apresentado na figura 39, comprovam essa afirmação. Foram mapeados os principais elementos presentes nessa composição, que são o alumínio, o silício, o oxigênio e o sódio. Pelo mapeamento observa-se que as regiões mais lisas têm principalmente Si e O, indicando que essa deve ser a fase vítrea. Nas rosetas, estão presentes íons alumínio, silício e oxigênio, indicando que a fase pode ser a mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

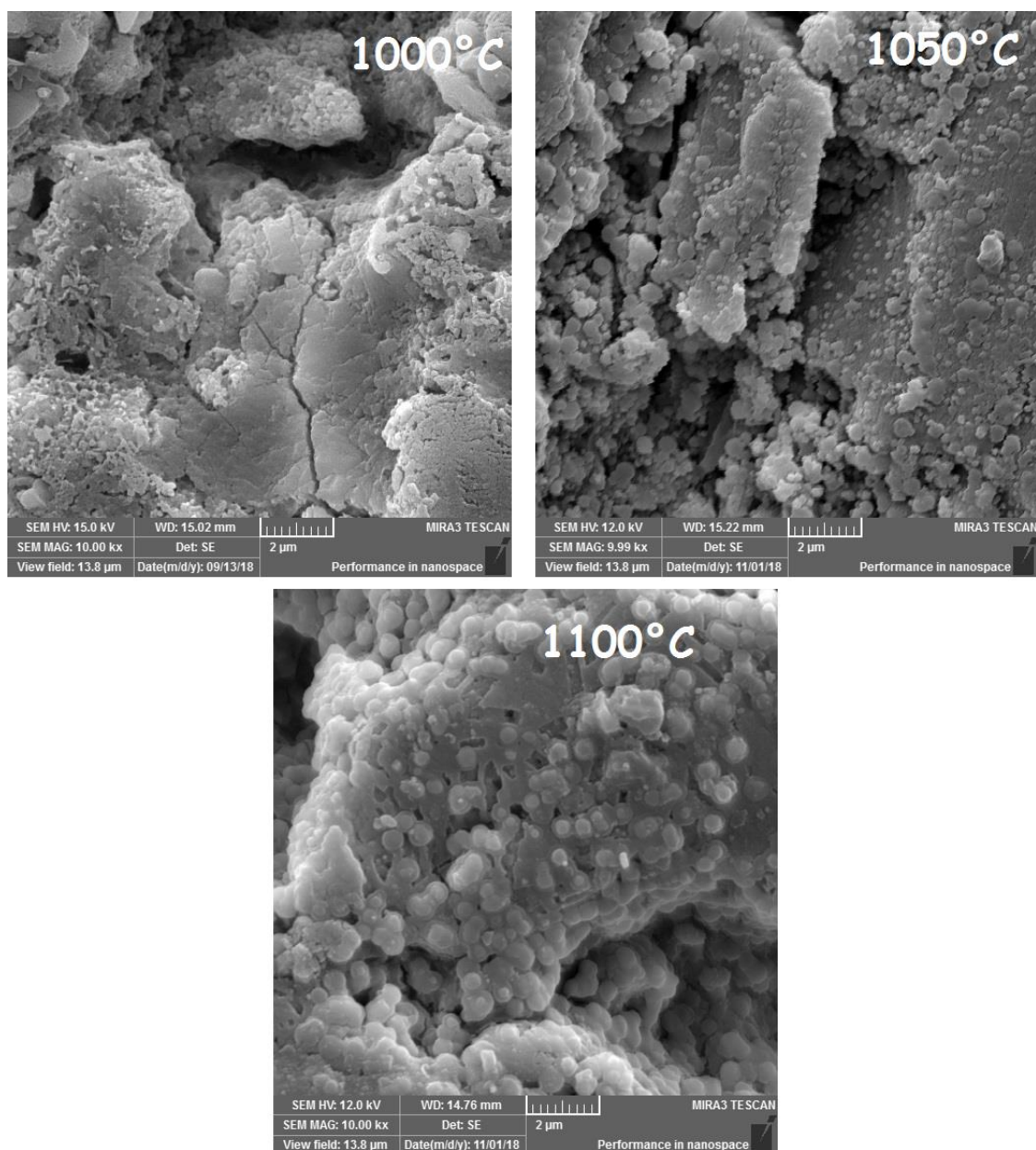
A figura 40 apresenta as micrografias da composição com 5% de resíduo lama de cal, sinterizadas nas temperaturas de 1000°C, 1050°C e 1100°C. Observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização, há um aumento na quantidade da fase que apresenta uma morfologia arredondada. Pelo resultado da difração de raios X, apresentado na figura 40, essa fase provavelmente é a anortoclásio (Na,K) $(\text{Si}_3\text{Al})_8$.

Figura 39 - Mapeamento por EDS da composição sem a adição de resíduo lama de cal sinterizadas a 1100°C



Fonte: O autor

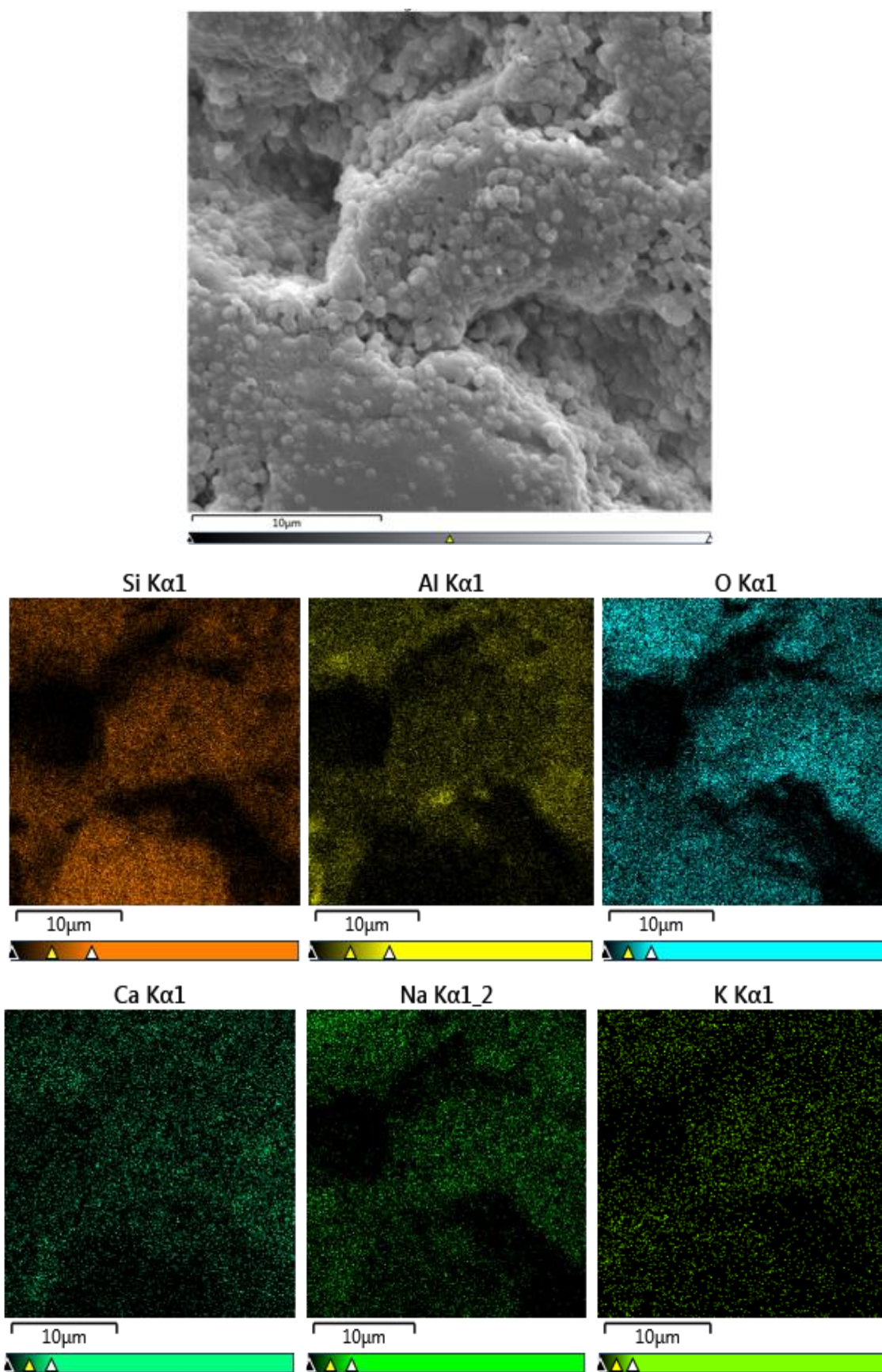
Figura 40 - Micrografias eletrônica de varredura dos corpos-de-prova com 5% de lama de cal



Fonte: O autor

O mapeamento de EDS da composição com 5% de resíduo e sinterizada a 1100°C é apresentado na figura 41. Ela mostra a presença de alumínio, sílcio, oxigênio, sódio e potássio, os quais são os responsáveis pela formação da fase anortoclásio.

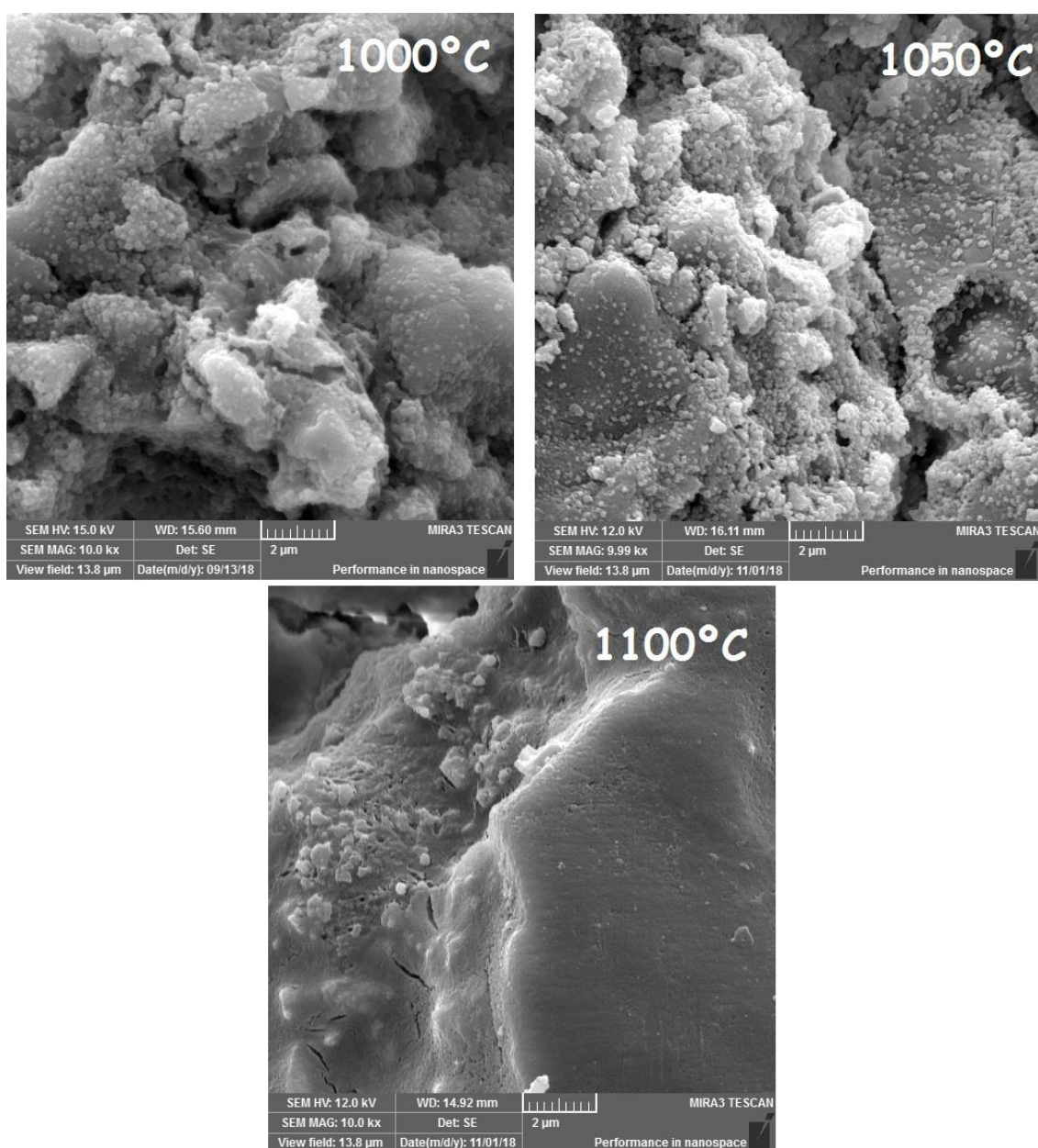
Figura 41 - Mapeamento por EDS da composição com 5% de resíduo de lama de cal sinterizada a 1100°C



Fonte: O autor

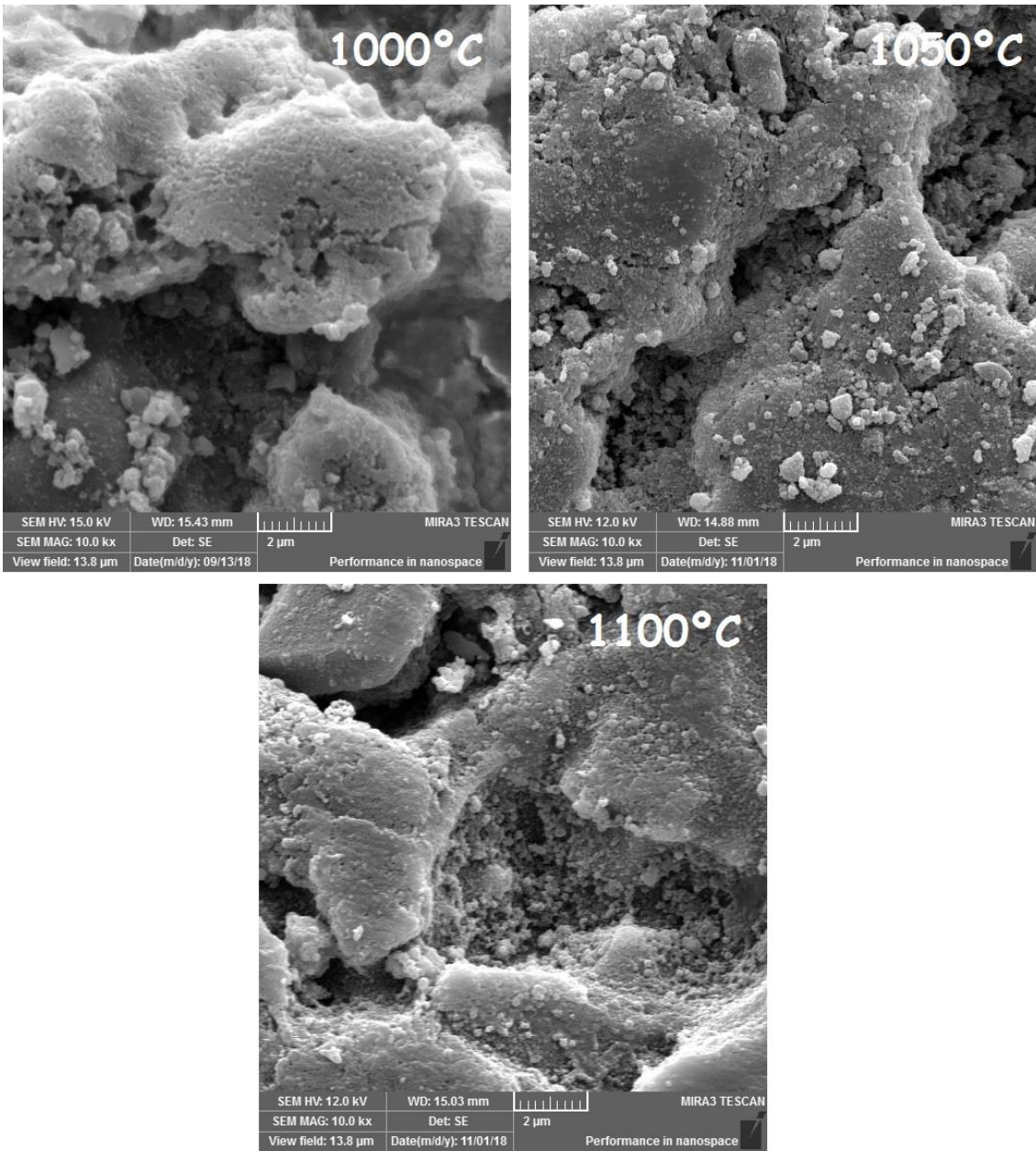
Com a adição de 10, 15 e 20 % de resíduo lama de cal, a fase anortita e wolastonita passam a ser mais evidentes e a fase anortoclásio deixa de aparecer na difração de raios X, devido a maior quantidade de CaO adicionado. As figuras 42, 43 e 44 apresentam as micrografias das composições com a adição de 10%, 15 e 20% de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1000°C, 1050°C e 1100°C, respectivamente. Observa-se que as micrografias das composições são bastante similares, todas apresentam uma fase cristalina envolta numa fase vítrea.

Figura 42 - Micrografias eletrônica de varredura dos corpos-de-prova com 10% de lama de cal



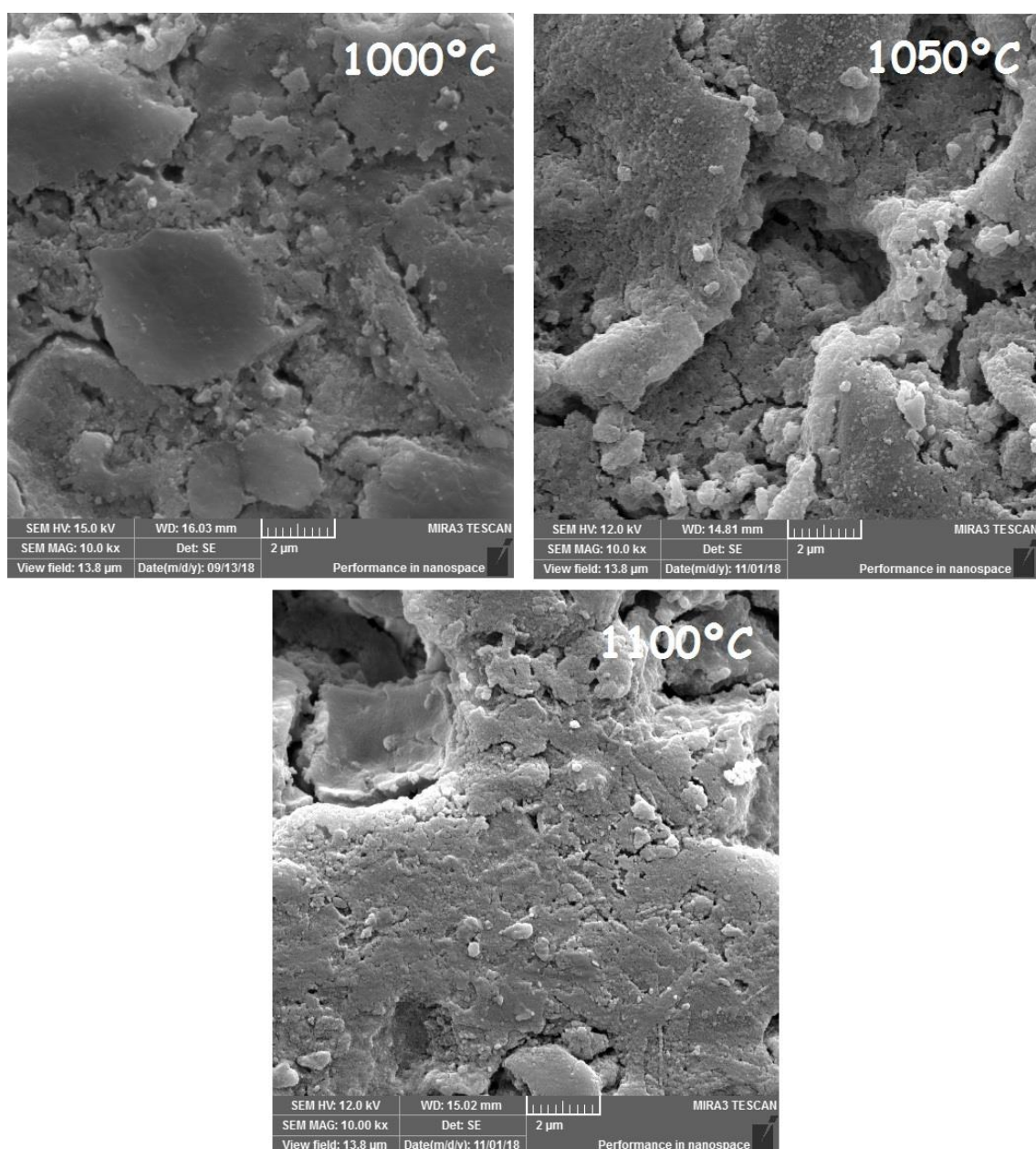
Fonte: O autor

Figura 43 - Micrografias eletrônica de varredura dos corpos-de-prova com 15% de lama de cal



Fonte: O autor

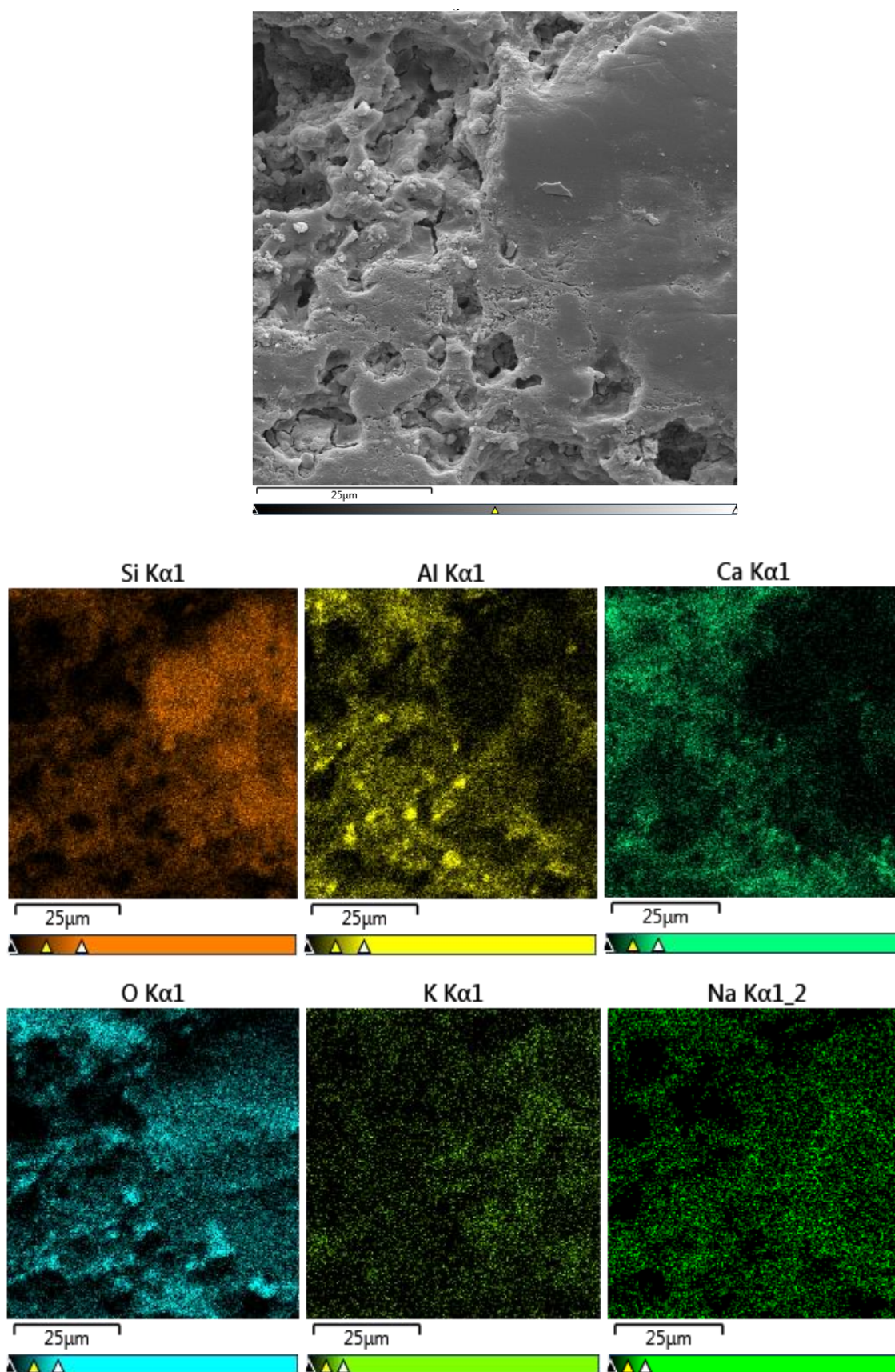
Figura 44 - Micrografias eletrônica de varredura dos corpos-de-prova com 20% de lama de cal



Fonte: O autor

O mapeamento da composição com 20% de resíduo lama de cal, sinterizado a 1100°C é apresentado na figura 45. Observa-se uma região mais lisa, rica em silício e oxigênio e também sódio e potássio, provavelmente referente a fase vítrea. A outra região apresenta a presença de cálcio, silício, alumínio e oxigênio, o que indica a presença das fases anortita e wollastonita.

Figura 45 - Mapeamento por EDS da composição com 20% de resíduo de lama de cal sinterizada a 1100°C



Fonte: O autor

O resíduo lama de cal utilizado, como demonstrado anteriormente, é composto basicamente por carbonato de cálcio. Assim, as microestruturas das composições com o resíduo lama de cal são resultantes principalmente da decomposição do carbonato de cálcio em CaO e liberação de CO₂ e das reações do CaO com os demais componentes da massa, formando as novas fases cristalinas, anortita e wolastonita. Esta análise está então, de acordo com os resultados de difração de raios X e das propriedades físicas analisadas nas composições com maior teor resíduo lama de cal.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O resíduo lama de cal é composto predominantemente por carbonato de cálcio e possui cor acinzentada. A distribuição de tamanho de partícula do resíduo encontra-se na mesma faixa de tamanho das matérias-primas utilizadas. O resíduo lama de cal é decomposto em CaO e CO_2 durante o processo de sinterização.
- A presença do óxido de cálcio na massa cerâmica altera as reações e transformações durante a sinterização, proporcionando a formação de novas fases cristalinas. Com a adição de 10, 15 e 20% de resíduo lama de cal é favorecida a formação das fases anortita e wolastonita.
- A adição de CaO diminui a retração linear dos corpos cerâmicos, sendo que a retração linear para os corpos-de-prova sem a adição de resíduo, sinterizadas a 1100°C , foi próxima a 6%, enquanto os corpos-de-prova com a adição de 20% de resíduo foi de 0,15%.
- A absorção de água e a porosidade aparente aumentaram com a adição do resíduo lama de cal, sendo esse aumento mais acentuado para as composições com a adição de 10, 15 e 20% de resíduo. Esse aumento ocorre devido a decomposição do carbonato de cálcio, pois com o aumento da quantidade de resíduo na massa cerâmica, maior a quantidade de CO_2 liberado.
- As composições com adição de 15 e 20% de resíduo apresentaram resultados de resistência mecânica maiores que as outras composições, quando sinterizadas a 1050°C , provavelmente devido a presença das fases cristalinas anortita e wolastonita. Na temperatura de sinterização de 1100°C , a adição do resíduo reduziu a resistência mecânica para todas as quantidades de resíduo adicionado.
- A partir de todos os resultados pode-se concluir que é possível a incorporação de resíduo lama de cal na massa cerâmica de porcelanas

brancas, sem alterar significativamente as suas propriedades, em quantidades aceitáveis entre 5 e 10% e sinterizadas a 1050°C.

REFERÊNCIAS

- [1] A. B. N. T. **NBR 10004:2004 resíduos sólidos classificação**. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004, p. 71.
- [2] Mello, D. R. **Manual de gerenciamento de resíduos de serviços de saúde**. Brasília, Distrito Federal: Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, Anvisa, 2006, p. 182.
- [3] A. B. E. T. R. E. **Classificação de resíduos sólidos**. ABNT NBR 10004:2004, São Paulo, São Paulo, 2006, p. 14.
- [4] Maroun, C. A. **Manual de gerenciamento de resíduos**. 2ª ed., vol. 28, Rio de Janeiro: Sebrae, 2006.
- [5] Ministerio do Meio Ambiente, “**Gestão de resíduos: Política nacional de resíduos sólidos**”. [Online]. Acessado de: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. [Acesso em 27 de Junho 2017].
- [6] BRITO, R. M. S, **Educação ambiental para manejo dos resíduos sólidos no IFMG – Campus Ouro Preto: Uso da gestão do conhecimento**. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Informação e Gestão do Conhecimento, IFMG. Belo Horizonte, 2016.
- [7] Tocchetto. M. R. L. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais**. Santa Maria, 2005.
- [8] Portal Brasil, “**Aterros sanitários protegem ambiente de contaminação**”. Governo do Brasil, 13 Abril 2012. [Online]. Acessado de: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/meio-ambiente/2012/04/aterros-sanitarios-protectem-meio-ambiente-de-contaminacao>>. [Acesso em 30 Julho 2017].
- [9] DEPEC - Departamento de pesquisas e estudos econômicos, “**PAPEL E CELULOSE**”. Setembro 2018. [Online]. Acessado de: <https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf>. [Acesso em 30 Julho 2017].
- [10] Castro. H. F. **Papel e Celulose**. São Paulo, 2009.
- [11] Klock. U.; Andrade. A. S. **Química da madeira**. Curitiba, 2013.
- [12] Campos. E. S. **Curso basico de fabricação de celulose e papel**. Aracruz, 2011, p. 221.
- [13] Alves. E. D.; Costa. A. O. S.; Pinheiro. O. S.; Costa Jr. E. F. “**Estudo do processo de obtenção celulose Kraft**”. Fundação escola técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, vol. XVI, nº 26, pp. 205-218, 2015.
- [14] Foelkel. C. “**Individualização das fibras de madeira do eucalipto para a produção de celulose Kraft**”, ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2009. [Online]. Acessado de: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf>. [Acesso em 16 Maio 2017].

- [15] Ferreira. D. J. O. **Modelagem de caldeira de recuperação química Kraft**. Tese de Doutorado em Ciências, USP, São Paulo, 2013.
- [16] Silva Jr. F. G.; Vieira. O.; Urga. R.; Zatonni. S. “**Aditivos para polpação alcalina: experiência industrial na produção de polpa não branqueada de pinus**”. III Congreso Ibero Americano de Investigación en Celulosa y Papel 2004, Cordova, 2004.
- [17] Jerônimo L. H.; Foelkel. C.; Frizzo. S. “**Adição de antraquinona na polpação alcalina de Eucalyptus saligna**”. Ciência Florestal, vol. 10, nº 2, pp. 31-37, 2000.
- [18] Georg. I. C. **Modelagem e simulação da polpação kraft antraquinona**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2000.
- [19] Marcondes. A. P.; Ferreira. R. A, “**Introdução aos processos de produção de celulose e papel**”. RENOVA S/A, [Online]. Acessado de: <<https://pt.scribd.com/document/340872838/Celulose-Papel-Processo-Fabricacao>>. [Acesso em 27 Junho 2017].
- [20] Cardoso. G. S. **Fabricação de celulose**. 2ª ed., vol. 1, Curitiba: IPT - Instituto de pesquisa tecnologicas do estado de São Paulo., 2006, p. 349.
- [21] Cardoso. G. S. **Fabricação de celulose**. 2 ed., vol. 2, Curitiba: ITP - Insitituto de pesquisa tecnologicas do estado de São Paulo, 2006.
- [22] Barros. T. D. “**Licor Negro**”, Ageitec - Agencia embrapa de informação tecnológica. [Online]. Acessado de: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CON_T000fbl23vn002wx5eo0sawqe35bc5orw.html>. [Acesso em 13 Maio 2017].
- [23] Pinheiro. O. S. **Modelagem e otimização do rendimento de uma caldeira de recuperação em uma industria de celulose**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Industrial, Unileste, Coronel Fabriciano , 2011.
- [24] Almeida. A. M, **Modelagem, simulação e controle de um sistema de evaporação múltiplo efeito de licor negro**. Especialização em Engenharia de Celulose e Papel, FATEB, Telêmaco Borba, 2009.
- [25] Grupo LWART celulose, “**Caldeira de recuperação química**”. [Online]. Acessado de: <http://www.lwart.com.br/site/content/lwarcel/celulose_processo_industrial_recuperacao_quimica_etapa.asp?id=19>. [Acesso em 31 Julho 2017].
- [26] Ribeiro. A. P. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politecnica da USP, São Paulo, 2010.
- [27] Neves. E. M. **Desenvolvimento de composição cerâmica para massas de monoporosa com o uso de resíduo da indústria de papel como fonte de carbonatos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, UEPG, Ponta Grossa, 2013.

- [28] Wolff. E. **O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha**. Tese de Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte, 2008.
- [29] Izidio. L. L; Subtil. G. W; Andrade. A A. **“utilização de residuos solidos da industria papelreira como materia prima para fabricação de tijolos”**. IX Fórum Ambiental da Alta Paulista, vol. 9, nº 1, pp. 200-209, 2013.
- [30] Rodrigues. L. R.; Francisco. M. A. C. O.; Sagrillo. V. P. D.; Louzada. D. M.; Entringer. J. M. S. **Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal, 2016.
- [31] Oliveira. H. A.; Cunha. E. S.; Gibbo. R. M.; Bressiani. J. C. **Aproveitamento de residuo do processo de fabricacao de p pel em massas de revestimento ceramico tipo semi gres**. 32º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, 1999.
- [32] Amaral, M. C. **Avaliação dos efeitos da incorporação de resíduo de lama de cal nas propriedades e microestrutura de uma mistura solo-cimento**. Campos dos Goytacazes, 2016.
- [33] Schmidt Porcelanas, **“Produção de porcelanas”** [Online]. Acessado de: <<http://www.porcelanaschmidt.com.br/schmidt/site/#&panel1-3&panel2-1>>. [Acesso em 24 Agosto 2017].
- [34] Ruiz, M. S.; Tanno, L.C.; Cabral Jr, M.; Coelho, J. M.; Niedzielski, J. C. **“A Indústria de Louça e Porcelana de Mesa no Brasil”**. Cerâmica Industrial, vol. 16, nº 2, pp. 29-34, 2011.
- [35] Prado, A. C. A et al **“Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas”**. Cerâmica, vol. 54, pp. 7-20, 2008.
- [36] Chinelatto, A. L.; Souza, D. P. F. **“Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura”**. Cerâmica, vol. 50, pp. 62-68, 2004.
- [37] Ballvé, M. P.; Bragança, S. R. **“Novos fundentes para produção da porcelana de ossos”**. Cerâmica, vol. 56, pp. 57-65, 2010.
- [38] ABCERAM - Associação brasileiras de ceramicas, **“informações técnicas - processos de fabricação”** [Online]. Acessado de: <<https://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>>. [Acesso em 27 Junho 2017].
- [39] Silva, C. C.; Silva, J. C. **“Louças e porcelanas de uso doméstico”**. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, Curitiba, 2007.
- [40] Carvalho, F. **“Porcelana - Algumas curiosidades,”** Porcelana Brasil, [Online]. Acessado de: <<https://www.porcelanabrasil.com.br/p-10.html>>. [Acesso em 28 Junho 2017].
- [41] Prado, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. São Cristóvão, 2011.

- [42] Sales, J. C. et al. **As argilas para fabricar cerâmica vermelha no nordeste brasileiro**. Águas de Lindóia, 2016.
- [43] Cabral Jr, M.; Tanno, L. C.; Sintoni, A.; Motta, J. F. M.; Coelho, J. M. **“A Indústria de Cerâmica Vermelha e o Suprimento Mineral no Brasil”**. Cerâmica Industrial, vol. 17, nº 1, pp. 36-42, 2012.
- [44] SILVA, A. V.; **Análise do processo produtivo dos tijolos cerâmicos no estado do ceará – da extração da matéria-prima à fabricação**. Fortaleza, 2009.
- [45] Macedo, R. S.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; **“Influência de aditivos na produção de blocos cerâmicos”**. Cerâmica, vol. 54, nº 1, pp. 373-381, 2008.
- [46] Macedo, R. S et al, **“Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha”**. Cerâmica, vol. 54, nº 1, pp. 411-417, 2008.
- [47] Bassi, L. F. **“Metodologia para análise tecnológica em cristais de quartzo”**. Museu de Arqueologia e Etnologia, vol. 25, nº 1, pp. 105-117, 2015.
- [48] Abdallah, S. **Programa quartzo industrial Dueré - Cristalândia**. Goiânia: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2010.
- [49] Norton, F. M. **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
- [50] Demuth, T. H.; Jeanvoine, Y.; Hafner, J.; Ángyán, J. G. **“Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations”**. Journal of Physics: Condensed Matter, pp. 3833-3874, 1999.
- [51] Silva, F. A. N. G. et al, **“Alveamento químico de caulins brasileiros”**. Química para um mundo melhor, vol. 34, nº 1, pp. 262-267, 2011.
- [52] Pinheiro, B. C. A. **Análise microestrutural de porcelana tradicional**. Campos dos Goytacazes, 2005.
- [53] Perepelitsyn, V. A.; Kormina, I. V.; Karpets, P. A. **“Material composition and properties of refractory bauxites”**. Refractories and Industrial Ceramics, vol. 46, nº 1, pp. 352-359, 2005.
- [54] Coelho, J. M.; Suslick, S. B.; Souza, M. C. A. F. **“Uma Abordagem sobre a Indústria de Feldspato no Brasil”**. Cerâmica Industrial, vol. 5, nº 1, pp. 37-42, 2000.
- [55] Carter, L. J. **“Industrial Minerals: New Study of How to Avoid a Supply Crisis”**. Science, pp. 147-149, 9 Outubro 1970.
- [56] MENDONÇA, G. C.; FERREIRA, C. C.; PAVAN, F. A. **Análise da perda ao fogo de corpos de prova cerâmicos formulados com cinza leve proveniente da gaseificação do carvão mineral pulverizado**. Criciúma, 2017.
- [57] Callister, F. A.; Rethwisch, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- [58] Soares, R. A. L.; Nascimento, R. M.; Paskocimas, C. A. **“Avaliação da adição de dolomita em massa de cerâmica de revestimento de queima vermelha”**. Cerâmica, vol. 60, pp. 516-523, 2014.

- [59] Silva, J. B.; Hotza, D.; Segadães, A. M.; Acchar, W. **“Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas”**. Cerâmica, vol. 51, pp. 325-330, 2005.
- [60] Kingery, W. D et all. **“Introduction to ceramics”**. Second Edition. 1960, USA Canada.
- [61] Oliveira, J. C. S; Lira, B. B.; Yadava, Y. P.; Silva, C. M. M.; Santos, T. W. G. **“Importância do Carbonato de Cálcio na Fabricação de Tijolos”**. Cerâmica Industrial, vol. 16, pp. 5-6, 2011.