

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR NAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURAS
DE CERÂMICA VERMELHA**

KÁTIA CRISTINA PEREIRA DE FARIA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO - 2011**

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURAS DE CERÂMICA VERMELHA

KÁTIA CRISTINA PEREIRA DE FARIA

“Dissertação de Mestrado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção de título de Mestre (M. SC) em Engenharia e Ciências de Materiais”.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

14/2011

Faria, Kátia Cristina Pereira de

Avaliação da adição de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades e microestruturas de cerâmica vermelha / Kátia Cristina Pereira de Faria. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xvii, 100 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente.

Bibliografia: f. 92-100.

1. Cerâmica vermelha 2. Cana-de-açúcar 3. Cinzas I.

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.14

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURAS DE CERÂMICA VERMELHA

KÁTIA CRISTINA PEREIRA DE FARIA

“Dissertação de Mestrado apresentado ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para obtenção de título de Mestre (M. SC) em Engenharia e Ciências de Materiais”.

Aprovado em 17 de Fevereiro de 2011.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Karine de Oliveira Godinho (D.Sc., Engenharia dos Materiais) – UNIG/UENF

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph. D., Engenharia Mecânica) – UENF/LAMAV

Prof. Jonas Alexandre (D. Sc. Geotecnia) – UENF/LECIV

Prof. José Nilson F. de Holanda (D.Sc., Engenharia dos Materiais) – UENF
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus pela força e proteção. Aos meus pais Heley Moreira de Faria e Maria Auxiliadora Pereira de Faria. As minhas irmãs, meus cunhados, meus sobrinhos e Mauricio Rodrigues Silva pelo carinho, apoio e por estarem sempre presentes em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo amor e proteção.

Aos meus pais por estarem sempre comigo, acreditando em minhas conquistas.

Ao meu querido companheiro Mauricio Rodrigues Silva, pelo amor, paciência, companheirismo e apoio, às vezes mesmo à distância, nos principais momentos da minha vida.

As minhas irmãs Valdirene, Flávia, Clévia e Mara pelo carinho e incentivo.

Ao meu professor e orientador José Nilson França de Holanda pela confiança, compreensão, amizade e incentivo durante a realização desse trabalho.

A professora Ana Lucia pela ajuda, carinho e amizade.

Ao professor Jonas Alexandre por sua colaboração e incentivo.

A professora Rosane pela sua ajuda e conhecimento.

Aos Técnicos e funcionários da UENF: Renan com sua ajuda e amizade; Vanússia, pelos ensaios químicos e mineralógicos da tese; Carlan, pelos ensaios mecânicos da tese; Luciana, por sua ajuda no MEV e Raios-X; minha querida Shirlene pela ajuda burocrática mas também pelo carinho e amizade e ajuda nos momentos difíceis.

As minhas amigas Laís Motta e Paula de Paula pelo carinho e ajuda em todos os momentos que necessitei.

Aos meus amigos: Regina Pinheiro, Lussandra Arêdes, Camila Amaral, Thais Caldas, Samara, Elaine, Emilene, Késia, Érica, Djalma, Myrian, Mario Lucas, Lara, Mariane e os demais colegas da pós-graduação, pelo apoio, amizade, companheirismo, ajuda e incentivo nos momentos mais difíceis.

A UENF pela oportunidade e ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

A Usina Sapucaia e Cerâmica São José pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xiv
Índice de Fórmulas.....	xv
Resumo.....	xvi
Capítulo 1 – Introdução.....	01
1.1 - Aspectos Gerais.....	01
1.2 - Objetivos.....	03
1.3 - Justificativas	04
Capítulo 2- Revisão Bibliográfica	05
2.1 - Argilas.....	05
2.1.1 - Características e estruturas das argilas.....	05
2.2 - Argilas de Campos dos Goytacazes	07
2.3 - Pólo ceramista em Campos dos Goytacazes	10
2.4 - Materiais Cerâmicos	11
2.5 - Cerâmica Vermelha	11
2.5.1 - Formulação da massa cerâmica vermelha	12
2.5.2 - Preparação da massa cerâmica	14
2.5.3 – Conformação.....	15
2.5.4 - Secagem.....	15
2.5.5 - Queima.....	15
2.5.6 - Estocagem e expedição.....	17
2.6 - Resíduos sólidos.....	17

2.6.1 - Tratamento e disposição final de resíduos	17
2.6.2 - Resíduos da indústria cerâmica.....	19
2.6.2.1 - Resíduos redutores de plasticidade.....	19
2.6.2.2 - Resíduos fundentes.....	20
2.6.2.3 - Resíduos Combustíveis.....	20
2.6.2.4 - Cinzas	22
2.7 - Cana-de-açúcar.....	23
2.7.1 – Principais produtos da cana-de-açúcar.....	23
2.7.2 – Subprodutos da cana-de-açúcar.....	25
2.7.3 - Cinza de bagaço de cana-de-açúcar.....	26
2.7.4 - Processo de obtenção da cinza do bagaço da cana-de- açúcar	26
2.8 - Vantagens da utilização de resíduos de cana-de-açúcar.....	27
2.9 - Cinza de bagaço de cana-de-açúcar como pozolana.....	28
2.10 - Incorporação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em cerâmica vermelha.....	29
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	34
3.1 - Matérias-primas.....	35
3.2 - Caracterização das Matérias – Primas.....	36
3.2.1 - Difração de raio-X.....	36
3.2.2 - Composição química.....	36
3.2.2.1 – Determinação do carbono total e matéria orgânica.....	37

3.2.3 - Análise térmica diferencial (ATD).....	37
3.2.4 - Análise térmica gravimétrica (ATD/DrTGA).....	37
3.2.5 - Análise granulométrica, Plasticidade e Morfológica.....	38
3.3 - Formulação e preparação das massas argilosas.....	38
3.4 - Preparação dos corpos cerâmicos.....	39
3.5 - Caracterização Físico-Mecânica Após Secagem	39
3.5.1 - Retração Linear de Secagem.....	39
3.5.2 - Massa Específica de Bulk	40
3.5.3 - Resistência a compressão.....	41
3.6 - Processo de queima dos corpos cerâmicos.....	41
3.7 - Caracterização Físico-Mecânica dos Corpos Queimados.....	41
3.7.1 - Retração Linear de Queima.....	41
3.7.2 - Absorção de Água.....	41
3.7.3 - Massa Específica Aparente.....	42
3.7.4 - Porosidade Aparente.....	42
3.7.5 - Resistência à tração por compressão diametral.....	42
3.8 - Caracterização microestrutural das fases.....	43
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	44
4.1 – Caracterização das matérias-primas utilizadas.....	44
4.1.1 – Análise mineralógica das matérias-primas.....	44
4.1.2 – Análise química das matérias-primas.....	47
4.1.3 – Análise granulométrica das matérias-primas.....	52

4.1.4 - Análises térmicas das matérias-prima.....	53
4.2 – Caracterização das Massas Cerâmicas Incorporadas com RCBCA.....	56
4.2.1 – Análise mineralógica das massas cerâmicas.....	56
4.2.2 - Análise granulométrica das massas cerâmicas.....	58
4.2.3 - Análise térmica das massas cerâmicas incorporadas com RCBCA.....	59
4.2.4 – Análise morfológica das matérias-primas.....	61
4.2.5 – Análise morfológica das massas cerâmicas.....	63
4.3 – Análise de fases e microestrutural das peças cerâmicas queimadas.....	65
4.3.1 – Análise microestrutural das peças queimadas.....	65
4.3.2 – Análise de fases por difração de raios-X.....	75
4.4 – Efeitos do RCBCA nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha.....	78
4.4.1 – Avaliação das propriedades tecnológicas de secagem.....	78
4.4.2 – Avaliação das propriedades tecnológicas após queima.....	82
4.5 – Efeito da incorporação do RCBCA na cor das peças cerâmicas	87
Capítulo 5 – Conclusões.....	89
Como perspectivas para trabalhos futuros, pode-se sugerir.....	91
Referências Bibliográficas.....	92

Índice de Figuras

Figura 2.1 – a) grupo tetraédrico; b) folha tetraédrica; c) grupo octaédrico; e d) folha octaédrica (Aguiar e Novaes, 2001).....	06
Figura 2.2 – modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila:a) 1:1; e b) 2:1 (Aguiar e Novaes, 2001).....	07
Figura 2.3 – Localização Aproximada das Áreas de Exploração de Argilas em Campos do Goytacazes (Ramos <i>et.al.</i> , 2001).....	08
Figura 2.4 – Exploração típica de uma jazida (Ramos, 2000).....	09
Figura 2.5 – Vista aérea de exploração. Nota-se a interrupção da exploração ao se atingir o lençol freático (Ramos, 2000).....	09
Figura 2.6 - Diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchades, 1997).....	13
Figura 2.7 – Fluxograma do processo de preparação da massa de cerâmica vermelha (ABC, 2009).....	14
Figura 2.8 - Cana-de-açúcar desfibrada pronta para moagem (Embrapa, 2009).....	23
Figura 2.9 - Fermentação do caldo para produção de álcool (Embrapa, 2009).....	24
Figura 2.10 – Fluxograma simplificado da produção CBCA (Freitas, 2005).....	27
Figura 2.11 – Retração diametral dos corpos de provas sinterizados (Borlini <i>et.al.</i> , 2006).....	31
Figura 2.12 - Absorção de água dos corpos de provas sintetizados (Borlini <i>et.al.</i> , 2006).....	32
Figura 2.13 – Resistência mecânica por compressão diametral dos corpos de prova sinterizados (Borlini <i>et.al.</i> , 2006).....	33
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas envolvidas nesse projeto.....	34
Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X para a amostra de RCBCA: Cr – cristobalita; Ck – carbonato de potássio; F- fosfato de cálcio; H – hematita; Q – quartzo; M – mulita.....	44

Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X da massa argilosa (MK0): C – caulinita; Fk – feldspato potássio; GO – goetita; I – ilita; M – mica; Q – quartzo.....	45
Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X para a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA): Cr - cristobalita; Q – quartzo.....	45
Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X para a cinza da casca da cana-de-açúcar (CCCA): Cr – cristobalita ; Q – quartzo.....	46
Figura 4.5 – Estrutura química dos constituintes do bagaço de cana-de-açúcar.....	47
Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de RCBCA...	52
Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de partícula da massa argilosa (MK0).....	53
Figura 4.8 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da amostra de RCBCA.....	54
Figura 4.9 – Curvas de análises termogravimétricas (ATG e DrATG) da amostra de RCBCA.....	55
Figura 4.10 – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) da massa argilosa pura.....	56
Figura 4.11 – Difratoograma de raios-X da massa argilosa MK10: C – caulinita; G – gibsita; GO – goetita; F – fosfato de cálcio; H- hematita; I – ilita; Mi – mica; Ck – carbonato de potássio; Cr – cristobalita; Q – quartzo.....	57
Figura 4.12 - Difratoograma de raios-X da massa argilosa MK20: C - caulinita; G - gibsita; GO - goetita; F - fosfato de cálcio; Ck - carbonato de potássio;I - ilita; Mi - mica; Cr - cristobalita; Q - quartzo.....	57
Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de partícula das massas argilosas incorporadas com RCBCA.....	58
Figura 4.14 – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) da amostra MK10.....	60
Figura 4.15 – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) da amostra MK20.....	61

Figura 4.16 – Morfologia das partículas do pó de RCBCA: a) 40X; b) 100X; c) 150X; e d) 200X.....	62
Figura 4.17– Espectro de EDS para a amostra do RCBCA.....	62
Figura 4.18 - Morfologia das partículas da massa MK0: (a) 500x; (b) 1000X; e (c) 2000X.....	63
Figura 4.19 - Morfologia das partículas da massa MK10: (a) 500x; (b) 1000X; e (c) 2000x.....	64
Figura 4.20 - Morfologia das partículas da massa MK20: (a) 500x; (b) 1000X; e (c) 2000X.....	64
Figura 4.21 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK0 queimada à temperatura de 700°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	66
Figura 4.22 – Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK0 queimada à temperatura de 800 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X....	66
Figura 4.23 – Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK0 queimada à temperatura de 900 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X....	67
Figura 4.24- Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK0 queimada à temperatura de 1000 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	67
Figura 4.25 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK0 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	68
Figura 4.26 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK10 queimada à temperatura de 700°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	69
Figura 4.27 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK10 queimada à temperatura de 800°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	69
Figura 4.28 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK10 queimada à temperatura de 900°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	70
Figura 4.29 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK10 queimada à temperatura de 1000 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	70

Figura 4.30 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK10 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	71
Figura 4.31 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 700 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	72
Figura 4.32 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 800 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	73
Figura 4.33 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 900 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	73
Figura 4.34 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 1000 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	74
Figura 4.35 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.....	74
Figura 4.36 - Difração de Raios-X das peças de cerâmica vermelha para a massa cerâmica (MK0) queimadas em diferentes temperaturas: Mi - Mica; I - Ilita; Cr - Cristobalita; H - Hematita; Fk - Feldspato; Mu - Mulita; Q - quartzo.....	76
Figura 4.37 - Difração de Raios-X das peças de cerâmica vermelha para a massa cerâmica (MK10) queimadas em diferentes temperaturas: Mi - Mica; I - Ilita; F - Fosfato de cálcio; H - Hematita; Um - Mulita; Ck - Carbonato de potássio; Cr - Cristobalita; Q - Quartzo.....	77
Figura 4.38 - Difração de Raios-X das peças de cerâmica vermelha para a massa cerâmica (MK20) queimadas em diferentes temperaturas: Mi - Mica; I - Ilita; H - Hematita; Mu - Mulita; Ck - Carbonato de potássio; Cr - Cristobalita; Q - Quartzo.....	77
Figura 4.39 - Difração de Raios-X das composições (MK0, MK10 e MK20) queimadas a 1000°C. F - Fosfato de cálcio; H - Hematita; Mu - Mulita; Cr - Cristobalita; Q - Quartzo.....	78
Figura 4.40 - Retração linear de secagem das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA.....	80
Figura 4.41 - Massa específica Bulk das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA.....	80

Figura 4.42 – Resistência de tração por compressão diametral das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA.....	81
Figura 4.43 – Retração Linear de queima.....	82
Figura 4.44 – Massa específica aparente das peças queimadas.....	83
Figura 4.45 – Absorção de água das peças queimadas.....	84
Figura 4.46 – Porosidade aparente das peças queimadas.....	85
Figura 4.47 – Resistência de tração por compressão diametral dos corpos de prova queimados.....	86
Figura 4.48 – Cor das peças cerâmicas secas a 110°C.....	87
Figura 4.49 – Cor das peças cerâmicas queimadas em diferentes temperaturas.....	88

Índice de Tabelas

Tabela 2.2 – Fases da sinterização da cerâmica argilosa (Tubino e Borba, 2006).....	16
Tabela 2.3 – Conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas pelo processo de queima (Dondi <i>et. al.</i> ,1998).....	21
Tabela 2.4 – Resíduos gerados pela indústria de cana-de-açúcar (Freitas, 2005).....	25
Tabela 2.5 – Comparação das emissões de CO ₂ por diferentes combustíveis na geração de energia elétrica (Freitas,2005).....	28
Tabela 2.6 – Composições estudadas (% em peso) (Borlini <i>et.al.</i> , 2006).....	30
Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas (% em peso).....	38
Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas comparadas com vários RCBCA reportada na literatura (% em peso).....	48
Tabela 4.2 – Análise química do bagaço e casca de cana-de-açúcar (%).....	50
Tabela 4.3 – Perda ao fogo e umidade do bagaço e casca de cana-de-açúcar (%).....	50
Tabela 4.4 – Composições químicas da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e casca da cana-de-açúcar (CCCA) (% em peso).....	51
Tabela 4.5 - Limites de consistência Atterberg para massa argilosa.....	53
Tabela 4.6 – Massa específica real (g/cm ³) das massas cerâmicas.....	59
Tabela 4.7 – Limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas..	59
Tabela 4.8 – Propriedades tecnológicas das peças cerâmicas secas.....	79
Tabela 4.9 – Retração linear das peças cerâmicas queimadas.....	81
Tabela 4.10 – Massa específica aparente das peças cerâmicas queimadas.....	83
Tabela 4.11 – Absorção de água das peças cerâmicas queimadas.....	84
Tabela 4.12 – Porosidade Aparente das peças cerâmicas queimadas.....	85
Tabela 4.13 – Resistência de tração por compressão diametral (RCD) das peças cerâmicas queimadas.....	86

Índice de Fórmulas

Perda ao Fogo	36
Índice de plasticidades de Atterberg.....	37
Retração Linear de Secagem	39
Massa específica de Bulk	39
Resistência de tração por compressão diametral.....	40
Retração Linear de Queima	41
Absorção de Água	41
Massa Específica Aparente	42
Porosidade Aparente	42

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO RESÍDUO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE
AÇÚCAR NAS PROPRIEDADES E MICROESTRUTURA DE CERÂMICA
VERMELHA**

Kátia Cristina Pereira de Faria

17 de Fevereiro de 2011

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

No Brasil a utilização de bagaço de cana-de-açúcar como alternativa para co-geração de energia vem crescendo nas últimas décadas. Por este motivo, a quantidade de resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar é cada vez maior, o que se torna importante o seu aproveitamento de forma ambientalmente correta.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) proveniente da região de Campos dos Goytacazes-RJ nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. Inicialmente as matérias-primas utilizadas foram caracterizadas quanto à difração de raios-X, composição química, análise de tamanho de partículas, comportamento térmico, morfologia e plasticidade. Foram preparadas massas cerâmicas argilosas contendo até 20 % em peso de RCBCA. Peças cerâmicas foram preparadas por prensagem e queimadas nas temperaturas de 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C. As peças cerâmicas foram caracterizadas em termos de retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e resistência de tração por compressão diametral. A evolução de fases e microestrutura sinterizada foram avaliadas via difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados experimentais indicaram que para as condições estudadas, foi constatado que é possível incorporar até 10 % em peso de RCBCA na massa de cerâmica vermelha.

Palavras-chave: Cerâmica vermelha, cana-de-açúcar, cinzas.

Abstract of dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master Degree in Materials Engineering and Science.

**EVALUATION OF THE ADDITION OF SUGARCANE BAGASSE ASH IN THE
PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF RED CERAMIC**

Kátia Cristina Pereira de Faria

February 17th, 2011

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

In Brazil, the use of sugarcane bagasse as an alternative to co-generation power has increased in recent decades. For this reason, the amount of sugarcane bagasse ash waste is increasing, and it is very important to its use in an environmentally friendly way.

The aim of this work is to evaluate the effect of the sugarcane bagasse ash waste addition from the region of Campos dos Goytacazes-RJ on the properties and microstructure of red ceramic. Initially the raw materials used were characterized by X-ray diffraction, chemical composition, particle size analysis, thermal behavior, morphology, and plasticity. Clayey ceramic bodies containing up to 20 wt.% of waste were prepared. Ceramic pieces were prepared by uniaxial pressing and fired at temperatures of 700, 800, 900, 1000 and 1100 ° C. The ceramic pieces were characterized in terms of linear shrinkage, water absorption, apparent density, apparent porosity, and tensile strength. The evolution of phases and sintered microstructure were followed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The experimental results indicated that, for the conditions studied, it was found that it is possible to incorporate up to 10 wt.% of sugarcane bagasse ash waste into red ceramic body.

Keywords: Red ceramic, sugarcane, ash.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Aspectos Gerais

O processo de inertização de resíduos industriais poluentes por incorporação em materiais cerâmicos tem ganhado grande destaque nos últimos anos, sobretudo no campo acadêmico. Este processo consiste, por exemplo, em incorporar o resíduo numa matriz argilosa usada na fabricação de materiais cerâmicos para construção civil como tijolos, blocos cerâmicos e telhas. O processo de incorporação é realizado de forma correta sempre que forem salvaguardados os aspectos ambientais, como o controle das emissões gasosas durante o processo de queima e a eco-toxicidade do novo produto cerâmico.

A incorporação de resíduos poluentes em massas argilosas para cerâmica vermelha é atrativa devido aos seguintes fatores (Dondi *et. al.*, 1997; Menezes *et. al.*, 2002):

- 1) A indústria de cerâmica vermelha consome enorme volume de matérias-primas naturais;
- 2) Possibilita menor consumo de matérias-primas naturais;
- 3) O processo produtivo geralmente não sofre grandes modificações com a introdução do resíduo na massa cerâmica;
- 4) Produtos de cerâmica vermelha permitem larga variabilidade de sua composição química e mineralógica; e
- 5) Possibilidade de inertizar resíduos poluentes na matriz cerâmica sinterizada.

O município de Campos dos Goytacazes – RJ é tradicionalmente um grande pólo de produção de açúcar e álcool do estado do Rio de Janeiro. A atividade açucareira na região tem sido ao longo dos últimos cem anos a principal fonte de riqueza da região Norte Fluminense. Na segunda metade do século XX, no entanto, ela perdeu prestígio com a ascensão da indústria de petróleo na região. Por outro lado, com a forte reativação do Programa Pro-álcool no início do século XXI, pelo governo Brasileiro, visando à produção de álcool (etanol) para consumo interno e exportação, a indústria de cana-de-açúcar voltou a ter grande destaque na economia regional e do país. O processo produtivo das usinas de álcool e açúcar gera grandes quantidades de bagaço de cana-de-açúcar (Teixeira *et.al.*, 2008). Este bagaço é geralmente prensado e queimado pelas usinas na produção de energia. Este

processo gera cinzas contendo alta quantidade de óxido de silício (SiO_2), além de quantidades menores óxidos de alumínio, ferro, cálcio e magnésio. Estima-se que o Brasil gere cerca de 1.200.000 toneladas de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar por ano. Alguns trabalhos têm mostrado a possibilidade de incorporação de resíduo de cinzas bagaço de cana-de-açúcar em cerâmica vermelha (Teixeira *et.al.*, 2008; Freitas, 2005; Borlini *et.al.*, 2006). No entanto, o efeito da incorporação deste resíduo nas propriedades tecnológicas e microestrutura sinterizada das peças de cerâmicas vermelhas têm sido pouco explorados.

Na presente Dissertação de Mestrado pretende-se avaliar a incorporação deste resíduo em cerâmica vermelha. Será dada ênfase à influência da adição do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas características das massas argilosas e propriedades tecnológicas das peças de cerâmica vermelha sinterizadas. Além disso, será feita a análise microestrutural e de fases das peças cerâmicas sinterizadas. Um importante resultado deste trabalho de dissertação de mestrado será a correlação entre as propriedades tecnológicas e a microestrutura sinterizada. Esta correlação norteará a viabilidade do uso do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em produtos de cerâmica vermelha. Portanto, o presente trabalho de dissertação de mestrado busca contribuir com solução tecnológica para o destino final deste abundante resíduo.

1.2 - Objetivos

O objetivo principal deste trabalho de Dissertação de Mestrado é estudar o efeito da adição do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades tecnológicas e na microestrutura da cerâmica vermelha. Neste trabalho foi usado resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar gerado na região de Campos dos Goytacazes-RJ.

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) Determinar as características físico, química e mineralógicas do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.
- b) Identificar a quantidade adequada de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar a ser incorporada na formulação argilosa para fabricação de cerâmica vermelha
- c) Avaliar as propriedades físicas e mecânicas das peças de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de bagaço de cana-de-açúcar.
- d) Avaliar a microestrutura e a evolução das fases nas peças sinterizadas.

1.3 - Justificativas

A região Norte Fluminense e, em particular, o município de Campos dos Goytacazes, gera enormes quantidades de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar. A utilização desse resíduo proporciona vantagens técnicas e ambientais como substituição parcial em argila, e reduz o impacto ambiental relativo a sua disposição no meio ambiente (Cordeiro *et al* , 2009). De forma que se torna imperativo a sua reciclagem ou reaproveitamento de maneira ambientalmente limpa.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Argila

Argila é uma rocha finamente dividida, contendo partículas de diâmetro inferior a $2 \mu\text{m}$ e é composta essencialmente de argilominerais, podendo conter também outros minerais ou impurezas (quartzo, filito, feldspatos, gibsitita e outros) e matéria orgânica. O termo argila também significa material natural com textura terrosa e baixa granulometria, e quando misturado com uma quantidade limitada de água desenvolve plasticidade. A plasticidade é característica dos argilominerais encontrados nas argilas. Eles contribuem significativamente para a resistência plástica em qualquer mistura ou corpo, apresentam capacidade de troca iônica, onde os íons fracamente ligados (Na^+ e K^+) presentes na superfície das partículas podem vir a serem trocados por outros na solução aquosa (Santos, 1989).

Dependendo da forma de deposição as argilas são consideradas residuais ou transportadas (Pracidelli e Melchiades, 1997). As argilas residuais geralmente ocorrem como lençóis, camadas ou veios. As rochas matrizes são rochas ígneas ácidas ou neutras. São resultantes da ação do intemperismo normal em que tomam parte água, oxigênio, anidridos carbônicos e ácidos orgânicos. As argilas transportadas foram removidas do local original de formação e são conhecidas como argilas secundárias, sedimentares ou transportadas. O transporte pode ser feito por geleiras, ar ou pela água. Sua deposição final pode ser em rios de baixa velocidade de correnteza, lagos, pântanos e mares. As argilas transportadas podem ser divididas em: marinhas, de estuário, lacustres, de pântanos e fluviais (Santos, 1989).

A argila se constitui na principal matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha. Suas propriedades tecnológicas como granulometria, plasticidade e composição mineralógica, dentre outros fatores, determinam a qualidade das peças a serem fabricadas (Morais e Sposto, 2006).

2. 1.1 – Características e estruturas dos argilominerais

Quimicamente e estruturalmente, os argilominerais constituem um número relativamente pequeno de minerais que ocorrem em abundância na superfície terrestre. A grande relação entre área superficial específica, volume e/ou pequeno

tamanho das partículas, permitem um conjunto de propriedades como, alta capacidade de troca iônica, superfície altamente reativa e plasticidade, uma das propriedades mais propícias à tecnologia das argilas (Toledo, 2003).

A formação dos argilominerais ocorre em duas categorias: *In situ* e *sedimentar*.

In situ: ocorrem no mesmo local da rocha mãe e apresentam pouca influencia dos agentes atmosféricos.

Sedimentar: são transportados para mais longe da rocha mãe, pela água, pelo vento e até por degelo (Toledo, 2003).

Segundo Santos (1989) a maioria dos argilominerais apresenta estrutura lamelar e se diferem nas propriedades estruturais tais como: distância interplanar basal; grau de substituição isomórfica; expansão das camadas basais com a introdução de moléculas polares, como água, glicerol e etilenoglicol, aumentando a distância interplanar, e no tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográfico.

Os tipos de argilominerais mais comuns são formados de folhas tetraédricas de silício e octaédrica de alumínio, e com menor frequência, de magnésio e/ou ferro, conforme mostrado na Figura 2.1 (Motta *et. al.*, 2004).

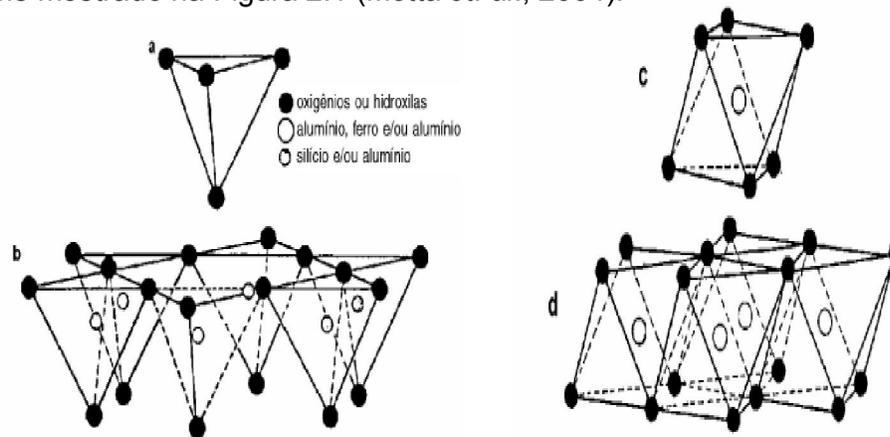
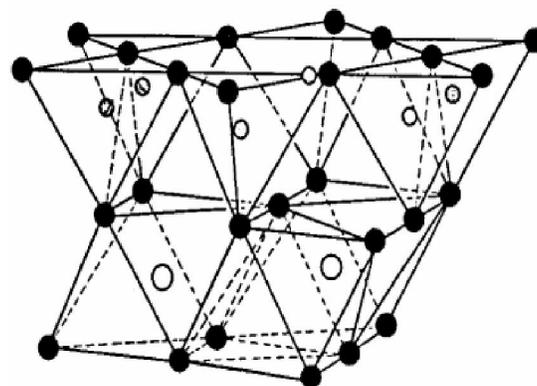
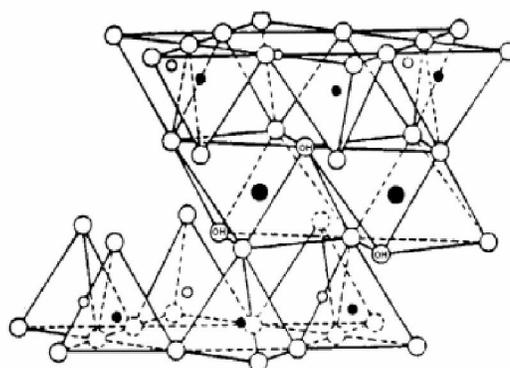


Figura 2.1- a) grupo tetraédrico; b) folha tetraédrica; c) grupo octaédrico; e e) folha octaédrica (Aguiar e Novaes, 2001).

De acordo com a Figura 2.2 o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1, enquanto que duas folhas tetraédricas com uma octaédrica central formam uma camada 2:1.



(a)



(b)

**Figura 2.2 – modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila:
a) 1:1; e b) 2:1 (Aguiar e Novaes, 2001).**

Os principais grupos de argilominerais são: caulinita e haloisita, esmectita ou montmorilonita, illita, cloritas e paligorsquita-sepiolita.

2.2 – Argilas de Campos dos Goytacazes

O município de Campos dos Goytacazes no estado do Rio de Janeiro ocupa uma área de 4.037 km² e possui uma população de cerca de 450.000 habitantes, e se encontra distante da capital 279 km. As argilas extraídas na região são de jazidas

que se localizam a margem direita do rio Paraíba. Em particular, as argilas encontram-se ao longo da Rodovia RJ 216, que liga Campos dos Goytacazes a Farol de São Tomé, no litoral. Elas se encontram próximas aos vilarejos de São Sebastião, Monteiro de São Bento e Poço Gordo (Figura 2.3) (Ramos *et.al.*, 2001).

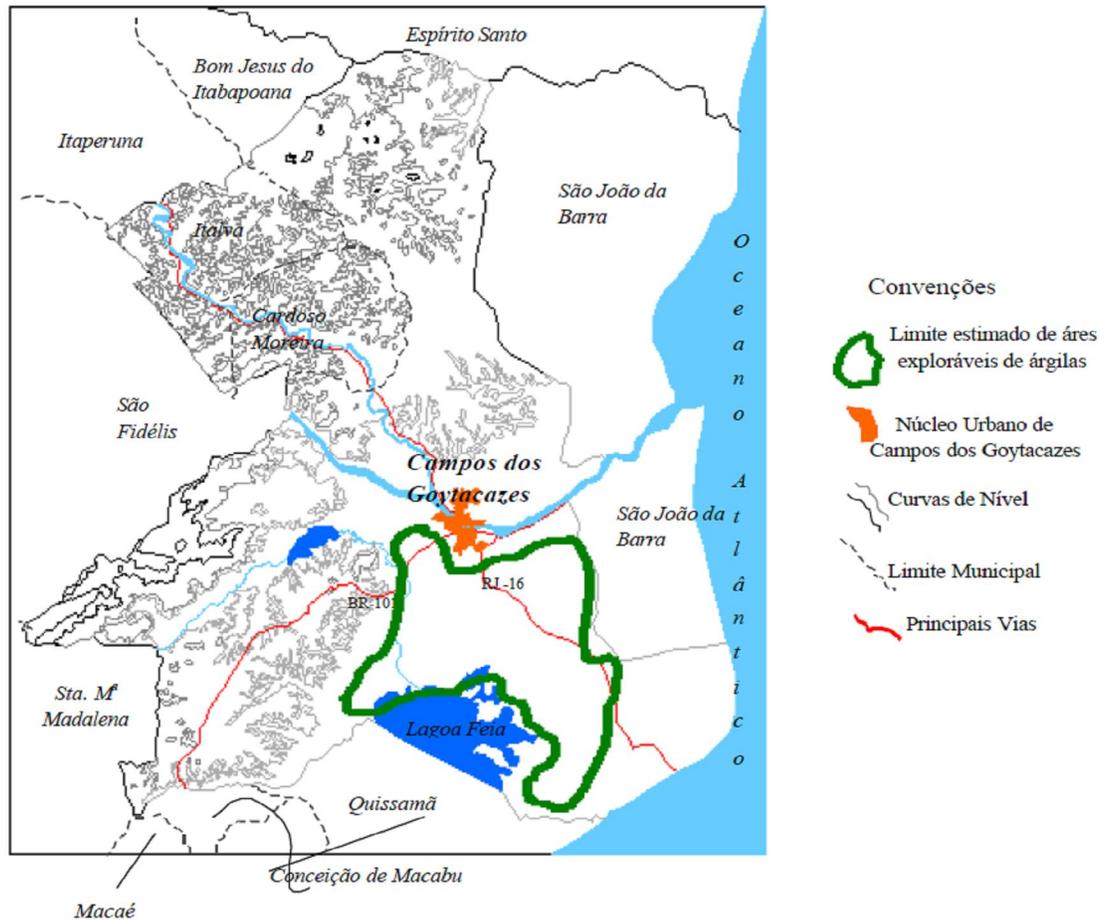


Figura 2.3 – Localização Aproximada das Áreas de Exploração de Argilas em Campos do Goytacazes (Ramos *et.al.*, 2001).

As argilas de Campos dos Goytacazes correspondem a sedimentos depositados em ambientes tipicamente sedimentares, como as planícies aluviais (várzeas de rios) (Ramos, 2000). São terrenos planos, cujos sedimentos foram depositados durante o período quartenário. Anteriormente essas áreas eram usadas para o plantio de cana-de-açúcar ou pequenas lavouras, havendo também a pecuária. Atualmente as áreas exploradas seguem uma sequência de trabalho, com objetivo de aproveitar o solo futuramente para a agricultura (Alexandre, 2000).

Segundo Ramos (2000), antes do início da extração da argila é feito uma

raspagem na área e se retira a camada do solo denominada horizonte A, onde está presente a matéria orgânica misturada com material mineral, com a finalidade de expor o pacote argiloso. Em seguida começa a extração de argila utilizando a retro-escavadeira (Figura 2.4), e as operações realizadas são: escavação, giro pra descarga do material direto para o caminhão e volta para nova escavação. Quando atingir o lençol freático ou a camada de argila se esgotar, o processo de extração e interrompido (Figuras 2.5).



Figura 2.4 – Exploração típica de uma jazida (Ramos, 2000).



Figura 2.5 – Vista aérea de exploração. Nota-se a interrupção da exploração ao se atingir o lençol freático (Ramos, 2000).

Alexandre (1997) realizou estudos sobre a caracterização das argilas de Campos dos Goytacazes. Foram utilizadas argilas provenientes de 09 jazidas do município. Todas as jazidas têm perfil com profundidades variadas, mas obedecendo ao limite superior de camada de solo escuro, solo rico em “matéria orgânica”, onde é removido para o local próximo para depois ser reutilizado sobre o

solo. Esse trabalho foi feito ao longo de toda jazida e em todas as jazidas, de forma a expor o perfil natural para identificação das camadas. Foram retiradas 15 kg de cada camada. As amostras passaram por secagem, destorroamento e homogeneização. Depois foram ensacados, formando um total de 21 amostras. Os resultados obtidos mostraram que 20 amostras se encontraram dentro da faixa de plástica, com exceção de uma que ficou no limite entre argila orgânica e plástica. E a caulinita é o argilomineral predominante da região.

De acordo com Borlini (2006), a alta plasticidade da massa argilosa de Campos dos Goytacazes, ocasiona um aumento na quantidade de água para extrudar as peças e, conseqüentemente, provoca grandes problemas na etapa de secagem, com o aumento do risco de defeitos e tempo mais prolongado, aumentando assim o gasto energético e reduzindo a produtividade.

No processo de queima, a massa de Campos dos Goytacazes apresenta uma maior absorção de água até a temperatura de 1025 °C, comparada com as massas estudadas por Vieira et. al. (2003), de indústrias provenientes das regiões de: Teresina (Piauí), Morro da Fumaça (Santa Catarina) e Coimbra (Portugal). Isso é atribuído a sua elevada perda ao fogo, elevado percentual de Al_2O_3 (caulinita e gibsita) e baixo percentual de óxidos alcalinos. Dentre essas massas de cerâmicas estudadas, o que diferencia a massa de Campos dos Goytacazes é apresentar valores de absorção de água abaixo de 18 % em temperaturas acima de 1000° C. Entretanto, apresentou maiores valores de tensão de ruptura à flexão em todas as temperaturas de queima, possivelmente, devido ao menor teor de sílica livre (Borlini, 2006).

2.3 – Pólo Ceramista em Campos dos Goytacazes

A região de Campos dos Goytacazes apresenta abundância de material argiloso e apresenta um setor cerâmico responsável por cerca de 35 % da produção estadual de cerâmica vermelha de um total de 150 milhões de peças/mês (Vieira, 2001).

Campos dos Goytacazes é o principal pólo produtor do estado do Rio de Janeiro com cerca de 110 cerâmicas produzindo cinco milhões de tijolos/dia, gerando cinco mil empregos diretos e quinze mil indiretos (informação do Sindicato dos Ceramistas de Campos dos Goytacazes). Atualmente oferece um material de

qualidade ainda inferior. Por outro lado, está sendo desenvolvida uma série de ações integradas para apoiar o desenvolvimento do setor cerâmico, principalmente no que diz respeito à tecnologia de extração e beneficiamento, visando melhoria de qualidade, novos produtos e busca de novos mercados. Pretende-se agregar valor ao produto, semelhante aos processos que ocorreram em Santa Gertrudes e Itú (SP), grandes pólos nacionais e que hoje “exportam” produtos nobres e com certificado de qualidade (telhas, pisos, tijolos) para o Rio de Janeiro (DRM, 2009). Os produtos fabricados pelas cerâmicas de Campos dos Goytacazes são comercializados para o Grande Rio, região sul Fluminense, Zona da Mata Mineira e o Estado do Espírito Santo (Capitaneo, 2003).

2.4 – Materiais Cerâmicos

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (2009), material cerâmico compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. O setor cerâmico é muito amplo, podendo ser dividido em sub-setores ou segmentos em função de diversos fatores como: matéria-prima, propriedades e área de atuação. Dessa forma, se adota a seguinte classificação: cerâmica vermelha, materiais de revestimentos (placas cerâmicas), cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fitas e corantes, abrasivos, vidros, cimentos, cal e cerâmica avançada.

2.5 – Cerâmica vermelha

Também conhecida como cerâmica estrutural são empregadas na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é em Materiais de Revestimento (ABC, 2009).

De acordo com Gomes (1988), as argilas para tijolo possuem grande quantidade de silte e areia e apresentam cores variadas como: preto, cinzento, castanho, amarelo e verde.

Segundo Jordão e Zandonadi (2002), as cerâmicas que apresentam coloração avermelhada são provenientes da oxidação de compostos de ferro (Fe) presentes na

argila, matéria-prima utilizada na fabricação de cerâmica vermelha, durante a queima. A intensidade da cor varia somente com o teor de óxido de ferro e, também, na presença de outros minerais e da atmosfera oxidante do processamento térmico. Se a argila for calcária, a cor vermelha que naturalmente seria devida ao ferro é atenuada fortemente por efeito do CaO resultando uma cor acastanhada (Gomes , 1988).

A produção de cerâmica vermelha distribui-se por todo o país, muito pulverizada, em micro e pequenas empresas, quase sempre organizações simples e familiares (Bustamante e Bressiani, 2000). Levantamento feito em 2003 mostra que existem no Brasil 7000 unidade produtoras, uma produção de 25.224.000 peças/ano de blocos cerâmicos e 4.644.000 peças/ano de telhas. São gerados 214.000 empregos diretos e movimenta um faturamento de R\$ 4,2 bilhões (ABC, 2009).

2.5.1 – Formulação da massa da cerâmica vermelha

Durante a fabricação de cerâmica vermelha, a formulação da massa, em geral, é feita de forma empírica, com uma composição ideal de fusibilidade e plasticidade, proporcionando boa trabalhabilidade e resistência mecânica de queima. Geralmente o preparo da massa é feito através da mistura de uma argila de alta plasticidade com granulometria fina conhecida como “gorda”, e uma de baixa plasticidade conhecida como “magra”, que é rica em quartzo e funciona como redutor da plasticidade (Motta *et al*, 2001). Durante esse processo são empregados outros tipos de materiais, tais como areia, chamote e materiais carbonosos (Dondi *et. al.*, 1997a, 1997b ; Pracidelli e Melchiades, 1997).

Vários autores utilizaram as propriedades das argilas como base para a formulação de misturas. De acordo com Pracidelle e Melchiades (1997), a massa cerâmica não pode ser constituída somente de argila plástica, porque apresenta dificuldades no processamento, desde conformação das peças, secagem e queima. Para isso deve-se formular adequadamente uma massa cerâmica dosando grãos finos, médios e grossos. Nesse caso o diagrama de Winkler (figura 2.6) é a ferramenta ideal para fazer esse estudo.

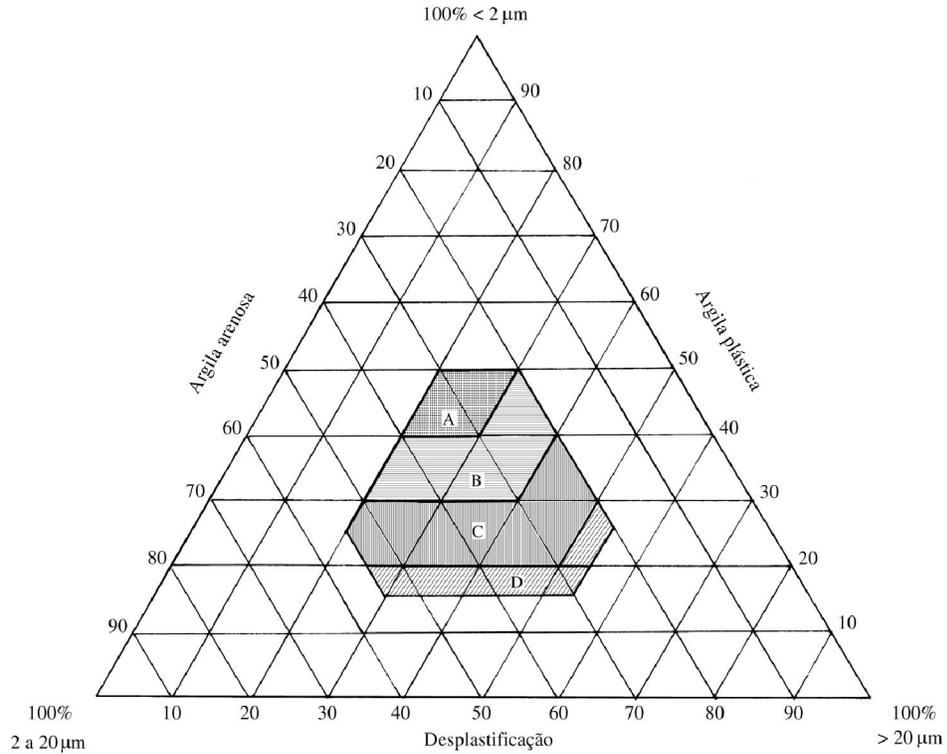


Figura 2.6 - Diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchiades, 1997).

No diagrama de Winkler (Figura 2.6), estão delimitadas as regiões apropriadas para a fabricação de determinado produto de cerâmica vermelha obtido por extrusão. A região A é apropriada para fabricação de produtos de qualidade com dificuldade de conformação, que necessitam de massa com elevada plasticidade. A região B é apropriada para produção de telhas. A região C é apropriada para tijolos furados (blocos de vedação e estruturais). A região D é apropriada para a fabricação de tijolos maciços (Pracidelli e Melchiades, 1997).

Saboya e Alexandre (1999) utilizaram a composição granulométrica da massa como base e trabalharam com um algoritmo de pesquisa operacional de otimização multivariáveis, com objetivo de otimizar a exploração de jazidas de matéria-prima, evitando o desperdício. Já Vieira *et al* (2001) construiu uma formulação de massa baseado no diagrama ternário a partir da composição química e distribuição de tamanho de partículas.

2.5.2 – Preparação da massa cerâmica

No processo cerâmico deve-se inicialmente selecionar a matéria-prima. Como qualquer matéria-prima natural, a argila apresenta características variadas. Essa variação pode gerar produtos com propriedades distintas. Por essa razão um controle efetivo das variações das características das argilas torna-se necessário, com a implantação de um sistema de homogeneização. O comportamento da argila durante sua produção depende da natureza, estrutura mineralógica e de suas características químicas e físicas. Um estudo geológico prévio, além de acompanhar possíveis variações nas características das argilas, é necessário para se explorar uma jazida (Vieira, 2002).

A etapa de preparação de massa constitui-se hoje como essencial na obtenção de produtos de alta qualidade. Nessa etapa, a massa é umidificada acima do limite de plasticidade (acima de 20 %), misturada e homogeneizada, sendo conformadas a seguir em extrusoras (marombas), quando adquirem as suas formas finais (bloco, lajes, lajotas, tubos) (Motta *et al.*, 2001). Uma massa bem preparada pode ter uma economia de 30 % em gasto de energia e evita o gasto prematuro do equipamento.

Atualmente no Brasil a maioria das indústrias cerâmicas não fazem a preparação da massa de forma adequada, cerca de 15 % na região sudeste segue corretamente essa etapa, enquanto que 85 % das fábricas extraem as argilas das barreiras e as colocam diretamente no caixão alimentador.

As etapas de preparação da massa são mostradas de acordo com o fluxograma a seguir (Figura 2.7):

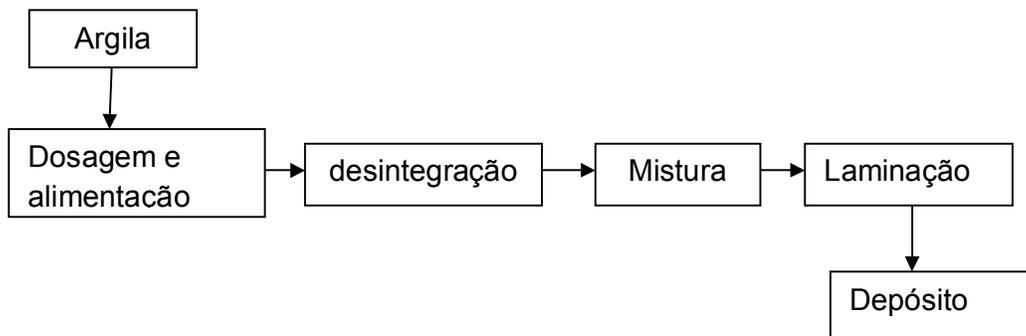


Figura 2.7 – Fluxograma do processo de preparação da massa de cerâmica vermelha (ABC, 2009).

2.5.3 - Conformação

O processo de conformação mais utilizado na fabricação de cerâmica vermelha é a extrusão. A extrusora é a máquina utilizada e é também conhecida como “maromba”. Ela possui um caracol de forma helicoidal, que vai empurrando a massa, que é cortada em tamanhos pré-determinados (Pinheiro, 2009). O processo consiste em compactar a massa plástica na extrusora contra um molde (boquilha), de formato desejado (Tubino e Borba, 2006).

Durante a conformação por extrusão leva-se em conta a plasticidade da massa e quantidade de água de conformação. Uma massa muito plástica requer mais água, e a água em quantidade adequada facilita o deslizamento das partículas porque funciona como lubrificante, ocasionando uma redução na pressão exercida pela extrusora no momento da conformação. Se a massa apresentar um excesso de água, a peça irá apresentar problemas na secagem e queima. Para se obter uma massa adequada para extrudar é necessário dosar a massa utilizando matérias-primas não-plásticas e plásticas, o que ocasiona um ajuste de plasticidade da mistura às condições adequadas de processamento (Meira, 2001; Ribeiro, 2002).

2.5.4 – Secagem

O processo de secagem de cerâmica vermelha é uma etapa que elimina a água utilizada na conformação. A secagem pode ser feita em galpões ou estufa, sendo o galpão o mais utilizado pelas olarias. As perdas giram em torno de 5 % durante o processo de secagem. Após a secagem, o produto deve ter resistência suficiente para possibilitar a sua manipulação até o processo de queima (Soares, 2004).

Argilas muito plásticas requerem muita água para conformação implicando em uma retração de secagem elevada. A secagem deve ser feita de maneira lenta e controlada para que não ocorram defeitos (Tubino e Borba, 2006).

2.5.5 – Queima

O processo de queima das peças de cerâmica vermelha é a etapa onde os produtos adquirem suas propriedades finais. É a etapa mais importante da

fabricação, cujo objetivo é a ocorrência das reações e as transformações químicas e físicas dos componentes da massa, de maneira a conferir ao corpo cerâmico as propriedades necessárias à sua utilização (Pinheiro, 2009).

Durante a queima, pouco acima de 100 °C elimina-se a água higroscópica (umidade do ar), em torno de 200 °C ocorre à eliminação da água coloidal, que fica ligada à partícula argilosa e que permanece após a secagem. De 350 °C a 650 °C ocorre à queima das substâncias orgânicas presentes na massa, como também a dissolução de compostos sulfurosos e hidróxidos e ainda a liberação, na forma de vapor, da água de constituição das argilas (água quimicamente ligada a caulinita). Em temperaturas próximas de 570 °C dá-se a transformação do quartzo, acompanhada de uma expansão e durante o resfriamento ocorre contração. Entre 870 °C e 900 °C os carbonatos decompõem-se e liberam CO₂, acima de 700 °C desenvolvem-se as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo a formação de complexos sílico-aluminosos, que são exatamente os que trazem a dureza, resistência e estabilidade à peça cerâmica. Acima de 1000 °C os compostos sílico-aluminosos, que estão na forma vítrea, começam a amolecer e o corpo cerâmico pode escoar, deformando-se (Tubino e Borba, 2006). Ver síntese desse processo na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Fases da sinterização da cerâmica argilosa (Tubino e Borba, 2006)

Temperatura de Queima	Etapa no Processo da Queima
100°C	Eliminação da água higroscópica
200°C	Eliminação da água coloidal
350 a 650°C	Queima das substâncias orgânicas e liberação de água
570°C	Transformação do quartzo
Acima de 700°C	Reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes
Entre 870 e 900°C	Liberação do CO ₂
Acima de 1000°C	Pode ocorrer deformação dos compostos

2.5.6 - Estocagem e Expedição

A estocagem e a expedição da peça são feitas no próprio pátio da cerâmica. São transportadas por vias terrestres em caminhões.

2.6 – Resíduos sólidos

De acordo com a ABNT (ABNT, 2004), resíduo sólido e semi-sólido resultam de atividades industriais, hospitalares, comercial, agrícola, doméstica e de varrição. Estão incluídos nesta definição lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

Os resíduos sólidos, quanto a sua periculosidade, podem ser classificados como:

- Classe I – Perigosos;
- Classe II – Não Perigosos;
- Resíduos classe II A – Não inerte;
- Resíduos classe II B – Inerte.

Resíduos da classe I são aqueles que apresentam periculosidade conforme características seguintes: Inflamabilidade, Toxicidade e Patogenicidade. Estas características são definidas de acordo com a (ABNT, 2004) NBR 10004.

Os resíduos da Classe II A - não inertes não se enquadram nas definições da Classe I e Classe II B. Os não inertes apresentam propriedades tais como: solubilidade em água ou combustibilidade e biodegradabilidade.

Resíduos Classe II B - Inertes são aqueles quando submetidos a um contato estático e dinâmico com a água deionizada ou destilada à temperatura ambiente, não tiveram nenhum dos seus constituintes solubilizados a concentrações superiores permitidos pelos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplos desses resíduos, podem-se citar tijolos, vidros, rochas e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

2.6.1 – Tratamento e disposição final de resíduos

Algumas empresas dispõem seus resíduos em locais e forma imprópria,

ocasionando problemas de cunho ambiental, social e/ou de saúde pública. A necessidade de se minimizar os impactos advindos da disposição inadequada de resíduos impõe a preocupação em relação à geração de resíduos, principalmente perigosos, e a utilização de técnicas alternativas de disposição que não agrida o meio ambiente (Catapreta *et. al.*, 1999).

A seguir são citados e descritos alguns dos tratamentos na área de resíduos:

- **Aterros sanitários:** é o processo de disposição de resíduos sólidos no solo, através do confinamento em camadas cobertas com material inerte, de modo que evite danos ou riscos à saúde pública minimizando o impacto ambiental. Antes de se projetar o aterro, são necessários estudos topográficos e geológicos para selecionar a área a ser destinada para sua implantação (Ambientebrasil, 2009).

- **Incineração:** é o processo de destruição térmica de resíduos que ocorre em uma alta faixa de temperatura, de forma a reduzir o seu volume e destruir maior parte de seus componentes orgânicos (Cetrel-Lumina, 2009).

- **Compostagem:** é o processo de reciclagem de matéria orgânica formando um composto, propiciando um destino útil para os resíduos orgânicos, evitando sua acumulação em aterros e melhorando a estrutura do solo. A compostagem é largamente utilizada em jardins e horta como adubo (Ambientebrasil, 2009).

- **Operação de inertização:** processo que consiste em um pré-tratamento do resíduo, através do qual seus constituintes perigosos são transformados nas suas formas menos solúveis e menos tóxicas. Essas transformações se dão por meio de reações químicas que fixam os elementos ou compostos tóxicos em uma matriz (polímeros impermeáveis ou cristais estáveis). Entretanto as características físicas do resíduo podem ou não serem alteradas ou melhoradas (Cetrel-Lumina, 2009).

- **Estabilização/solidificação:** é uma tecnologia pela qual o resíduo perigoso e tóxico é misturado em outros materiais para se obter uma matriz sólida altamente impermeável, fixando o resíduo dentro dessa estrutura. Esse processo tem como objetivo a necessidade de melhorar o manuseio do resíduo, resultando num produto com alta resistência e integridade estrutural. Nessa técnica os agentes que podem ser utilizados são: cal, cimento, polímeros orgânicos, materiais abrasivos, materiais cerâmicos, materiais absorventes e materiais termoplásticos (Oliveira, 2003).

2.6.2 – Resíduos da indústria cerâmica

A reutilização de resíduos proveniente de diferentes processos industriais tem sido atualmente objeto de pesquisa em diversas instituições. Atualmente os resíduos estão sendo largamente utilizados pelas indústrias cerâmicas para produção de novas peças cerâmicas, aproveitando o máximo potencial desse material, e conciliando vários aspectos, como custo de disposição, tratamento, tipo e qualidade do resíduo, tecnologia e, finalmente o impacto econômico e ambiental da reciclagem (Menezes *et.al.*, 2002)

Os efeitos positivos na utilização dos resíduos envolvem todo curso de fabricação da cerâmica argilosa, a moldagem, secagem e cozedura. Em muitos casos, há também variação no consumo de energia, que pode ser reduzida devido ao poder calorífico do resíduo (Dondi *et. al.*, 1997a ; Dondi *et. al.*, 1997b)

Segundo Souza (2007), as Indústrias cerâmicas estão entres as que mais reciclam resíduos industriais e urbanos, devido a sua grande produção que tanto facilita para a incorporação de vários resíduos. Deve-se ressaltar que alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica.

De acordo com Dondi (1997), os resíduos da indústria cerâmica foram classificados da seguinte forma:

- Resíduos redutores de plasticidade;
- Resíduo fundente;
- Resíduos combustíveis;
- Cinzas.

2.6.2.1 – Resíduos redutores de plasticidade

São resíduos provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento mineral, apresentando granulometria e composição química bastante variável, dependendo da origem dos materiais. As quantidades de resíduos incorporados em massas cerâmicas podem variar de 10 e 60 %, podendo provocar pequenas mudanças nas propriedades mecânicas, retração e absorção (Sabrah *et. at.*, 1987).

É interessante ressaltar que os resíduos redutores de plasticidade não necessariamente agem apenas reduzindo a plasticidade das massas cerâmicas. Eles podem atuar também como agentes formadores de fase vítrea, o que, em

muitas aplicações, é um fator de grande influência no sucesso do uso desses resíduos na produção de tijolos, revestimentos, grês e produtos de baixa absorção de água (produtos com grande valor agregado). A fase vítrea formada pode atuar preenchendo os poros do material ou como matriz vítrea ligante de grãos cristalinos. Dentre esses resíduos pode-se citar: resíduos oriundos da própria indústria cerâmica (rejeitos de tijolos e revestimentos e peças com defeitos), resíduo de amianto (considerado cancerígeno, sendo abolida sua utilização na última década), resíduos de extração de ardósia, pedra sabão e rochas ornamentais (Menezes *et.al.*, 2002).

Até o momento, foi mostrado que os resíduos minerais compõem a maioria dos resíduos redutores de plasticidade. No entanto, alguns outros resíduos podem ser enquadrados nesse grupo, a exemplo de resíduos oriundos da própria indústria cerâmica (rejeitos de tijolos e revestimentos e peças com defeito) os quais são em grande parte absorvidos pela própria indústria geradora, enquanto outros são utilizados em diversas indústrias, como a cimenteira (Dondi, *et. al.*, 1997a e Dondi, *et. al.*, 1997b).

2.6.2.2 – Resíduos Fundentes

Segundo Menezes *et. al.* (2002), os resíduos fundentes têm como característica produzir diminuição na temperatura de maturação do corpo cerâmico, reduzindo assim o consumo energético. Esses resíduos são provenientes da lama de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica e apresentam em sua composição compostos como sílico-aluminosa, alcalinos e alcalinos terrosos.

2.6.2.3 – Resíduos combustíveis

Resíduos combustíveis são aqueles que possuem um alto teor de matéria orgânica e quando utilizados provocam reações exotérmicas com liberação de calor no processo de queima. Nesta categoria inclui resíduos de exploração de carvão, estação de tratamento de água, rejeitos urbanos, rejeitos de indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados de extração e refino de petróleo, e da indústria de papel e madeira (Dondi *et.al.*, 1997a e Dondi *et.al.*, 1997b).

A utilização de resíduos combustíveis na indústria cerâmica pode propiciar uma

economia de energia da ordem de 45 %. No entanto, deve-se tomar cuidado ao se fazer uso de resíduo na queima, já que pode liberar gases altamente nocivos à saúde humana, sendo recomendável o uso de filtro para gases. A utilização desses resíduos pode ser efetuada de diversas maneiras: por incorporação em massa cerâmica ou mistura com os combustíveis responsáveis pela queima do corpo (Menezes *et.al.*, 2002)

Segundo Más (2001), a queima da matéria orgânica como, borra de óleo queimado e carvão mineral incorporada na cerâmica acontece dentro da peça e no lado inferior de fornos intermitentes, onde se obtém no máximo uma temperatura 200 °C menor que a superior, resultando numa maior uniformidade de queima por baixo e uma economia de combustível.

Tabela 2.3 – Conteúdo energético de matérias-primas que podem ser utilizadas pelo processo de queima (Dondi *et. al.*,1998)

Tipo de Resíduo	Poder Calorífico (Kcal Kg⁻¹)
Coque de petróleo	7500-7700
Resíduos da indústria têxtil	4500-7000
Resíduos de azeitona	4447
Resíduos da noz do coco	3060
Resíduos da indústria de curtume	2000
Exaustão de óleos minerais	1700
Serragem de madeira	1670-4540
Lama da indústria de papel	416
Cinzas	350-2771
Resíduos da extração e tratamento de carvão	300-1380
Lama de lavagem de lã	Variável

A Tabela 2.3 mostra os resíduos que podem ser utilizados como conteúdo energético no processamento cerâmico e na otimização da queima, sendo esta

prática já bastante adotada por produtores próximos a pólos petroquímicos, onde há abundância de rejeitos do refino do petróleo (Dondi *et al.*, 1998).

2.6.2. 4- Cinzas

Esses resíduos poderiam ser enquadrados em outros grupos, mas por sua peculiaridade, e o grande enfoque mundial que receberam nos últimos anos, preferiu-se enquadrá-los em um grupo a parte.

A combustão de carvão para produção de energia gera dois tipos de cinzas: cinza pesada e cinza volante. A cinza pesada apresenta textura grosseira que caem no fundo da caldeira, e representam 15 a 20 % das cinzas produzidas. A cinza volante tem textura mais finas e são arrastadas pelos gases da fornalha da caldeira. As cinzas volantes não comercializadas são transferidas, através de caminhões, para as minas de carvão desativadas, onde são estocadas (Silva *et al.*, 1999).

As atividades industriais pertinentes à utilização de cinzas volantes em artigos economicamente viáveis tem sido popular nos últimos anos como na fabricação de cimento, concreto e tijolos. Uma rota alternativa para a utilização desses rejeitos é na fabricação de vidros, vitros-cerâmicos e compósitos (Menezes *et al.*, 2002). As cinzas pesadas não têm esse mercado. São eliminadas em bacias de sedimentação ou na regularização de terrenos, gerando um problema de ordem ambiental e estética na área e vizinhança de influência de operação da usina (Rocha, 2002).

2.7 – Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea da mesma família do capim e bambu, e é a principal matéria-prima utilizada na indústria sucroalcooleira. Os produtos e subprodutos que advêm de sua moagem geram resíduos de origem orgânica que são utilizados na fertilização de lavouras. Além da produção de adubo, o açúcar e o álcool etílico, são os derivados mais conhecidos. Outra característica importante é a sua utilização como geradora de energia (Revista Rural, 2005).

2.7.1 – Principais produtos da cana-de-açúcar

Açúcar

O açúcar é conhecido desde a antiguidade. O manufaturamento e fabricação do açúcar em escala industrial foram desenvolvidos pela primeira vez no Egito, tendo início no século IX. Foi considerado o produto de maior importância comercial para consumo interno e exportação no país. No Brasil, a cana-de-açúcar foi trazida da Ilha Madeira, para São Vicente, Espírito Santo, Ilhéus na Bahia e Itamaracá em Pernambuco (Araújo e Dantas, 2007).

Para a produção de açúcar, as principais etapas industriais são:

- I. - lavagem da cana;
- II. - preparo para moagem ou difusão (Figura 2.8);
- III. - extração do caldo: moagem e difusão;
- IV. - evaporação do caldo;
- V. - cozimento;
- VI. - cristalização da sacarose;
- VII. - centrifugação: separação dos cristais da massa;
- VIII. - Secagem e estocagem do açúcar (Embrapa, 2009).



Figura 2.8 - Cana-de-açúcar desfibrada (Embrapa, 2009).

A produção de açúcar no ano de 2009 no Brasil chegou a 34,6 milhões de toneladas, sendo que 23 a 24 milhões de toneladas do açúcar produzido formam exportados principalmente para Índia e Rússia. Na safra anterior foram exportados 20 milhões de toneladas apresentando-se inferior a safra atual. O consumo interno

de 2009 aproximou-se de 11 milhões de toneladas, sendo 60 % por meio de produtos industrializados (Conab, 2009).

Álcool

De acordo com os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2009), na média, 55 % da cana brasileira se transforma em álcool. A produção atual de álcool chega a 25,8 bilhões de litros, deste volume 18,2 bilhões são do tipo hidratado e 7,6 bilhões do tipo anidro.

Atualmente no Brasil a exportação teve uma queda de 1,5 bilhões de litros em relação à safra anterior, que foi de 4,9 bilhões. Isso deve ao aumento do consumo interno em função da frota de veículos flex-fuel que representam 90 % dos carros leves (Conab, 2009).

A utilização do álcool é de forma intensa na indústria de bebidas, nos setores químicos, farmacêutico e de limpeza (Freitas, 2005). E sua fabricação segue as seguintes etapas:

- I. - lavagem da cana;
- II. - preparo para moagem ou difusão;
- III. - extração do caldo: moagem ou difusão;
- IV. - tratamento do caldo para produção de álcool;
- V. - fermentação do caldo (Figura 2.9);
- VI. - destilação do vinho;
- VII. - retificação;
- VIII. - desidratação: álcool anidro ou hidratado.



Figura 2.9 - Fermentação do caldo para produção de álcool (Embrapa, 2009).

2.7.2 - Subprodutos da cana-de-açúcar

Como o tema do presente projeto de dissertação de mestrado trata da utilização de resíduo de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) adicionado em cerâmica vermelha, será descrito de forma sucinta os principais produtos de cana-de-açúcar e o processo de obtenção do bagaço e da cinza proveniente dele.

Os muitos resíduos gerados nas indústrias de cana-de-açúcar, que são utilizados em diversos fins estão apresentados na Tabela 2.4, onde são mostradas a sua origem e destino (Freitas, 2005).

Tabela 2.4 – Resíduos gerados pela indústria de cana-de-açúcar (Freitas, 2005).

Resíduo	Origem	Destino
Bagaço	Moagem da cana-de-açúcar e extração do caldo	- Co-geração de energia elétrica. - Uso como adubo. - Produção de ração animal. - Produção de aglomerados. - Produção de celulose.
Torta de Filtração	Filtração do lodo gerado na clarificação.	- Uso como condicionador do solo. - Produção de ração animal.
Vinhoto	Resíduo da destilação do melaço fermentado (para obtenção do álcool).	- Uso como fertilizante.
Melaço	Fabricação do açúcar.	- Praticamente todo usado na produção do álcool
Ponta da cana	Corte da cana para moagem.	-----
CBCA	Queima do bagaço para có-geração de energia.	- Adubação do solo.

A obtenção do bagaço da cana-de-açúcar é feita a partir da moagem da cana-de-açúcar, onde se extrai do caldo o açúcar e o álcool. O bagaço produzido no País (cerca de 95 %) é queimado nas fornalhas das caldeiras das usinas para geração de

vapor, e o restante (cerca de 5 %) são utilizados como matéria-prima na produção de outros materiais (FIESP/CIESP, 2001).

2.7.3 - Cinza de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar queimado nas caldeiras das usinas para gerar energia resulta numa cinza pesada e uma volante, que embora não sejam diretamente liberadas no ar, como os das colheitas, podem poluir o ambiente quando descartadas de forma imprópria após a limpeza das caldeiras (Martins *et.al.*,2007). Estudos feitos por Faria *et. al.* (2009), de caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, mostraram que é um resíduo não-plástico com uma composição química com grande quantidade SiO_2 e pequenas quantidades de Al, Fe, Ca, Mg, K e óxidos. Apresentou predominância de partículas quartzo em sua morfologia e nas fases cristalinas, e um alto teor de fração de areia, isso se deve a contaminação proveniente da caldeira da usina. Esses resultados comprovam que esse resíduo de cana-de-açúcar é um material apropriado para ser utilizado para a produção de cerâmica vermelha.

Vários outros estudos de caracterização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar comprovaram sua eficácia na substituição parcial de matéria-prima para confecção de tijolos, telhas, cimentos e concretos (Borlini, 2006; Cordeiro *et al*, 2009; Freitas, 2005). Essa é uma forma de minimizar o impacto ambiental da liberação desses subprodutos de forma imprópria no meio ambiente.

2.7.4 – Processo de obtenção da Cinza do Bagaço da cana-de-açúcar

A cinza de cana-de-açúcar (CBCA) é obtida a partir da queima do bagaço nas fornalhas das caldeiras das usinas sucroalcooleiras (Freitas, 2005). O fluxograma na mostrado na figura 2.10 apresenta de forma simplificada a produção de cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

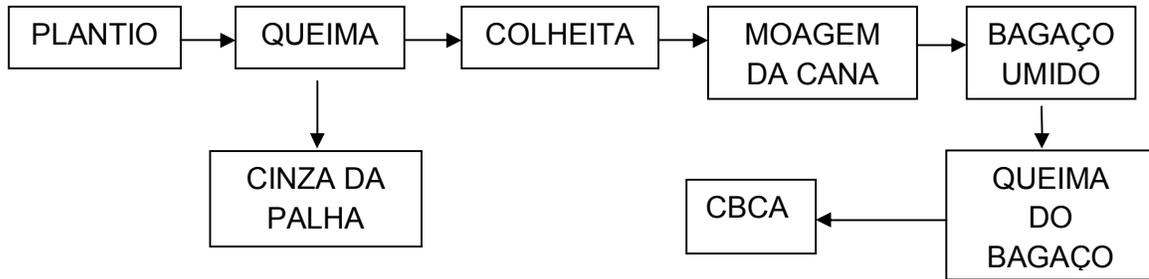


Figura 2.10 – Fluxograma simplificado da produção CBCA (Freitas, 2005)

A cana é moída em grandes rolos nas usinas, sob grande pressão, sendo extraído o caldo para fabricação do açúcar e álcool (Freitas, 2005). O bagaço separado nas moendas é usado como combustível nas caldeiras para produção de vapor (Castro, 1995). Esse processo gera grande quantidade de resíduo cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

A cinza residual mesmo sendo um material de difícil degradação e apresentar poucos nutrientes minerais, é utilizada como adubo nas próprias lavouras de cana-de-açúcar (Manhães, 1999).

2.8 – Vantagens da utilização de resíduos de cana-de-açúcar

Durante a queima da cana, são liberados na atmosfera CO_2 , NO_2 e CH_4 . Gases que contribuem para o aumento do efeito estufa. Na região Norte do Rio de Janeiro, a prática da queima dos canaviais para facilitar a colheita manual de cana, causa um agravamento dos danos ocasionado ao meio ambiente (Freitas, 2005)

Segundo Cordeiro (2004), em contrapartida, o bagaço de cana-de-açúcar emite quantidades bem menores de CO_2 , quando comparados a outros combustíveis na geração da energia elétrica, como mostrado na tabela 2.5. E o balanço de CO_2 emitido pela cana, é praticamente nulo, pois, através da fotossíntese a biomassa queimada é resposta no ciclo seguinte da cultura de cana-de-açúcar (Cordeiro, 2006).

Tabela 2.5 – Comparação das emissões de CO₂ por diferentes combustíveis na geração de energia elétrica (Freitas, 2005).

Tipo de combustível	Emissão (kg CO₂/ kWh)
Bagaço de cana	0,057 – 0,11
Madeira	0,047
Óleo combustível	0,87
Gás natural	0,38

Outro aspecto importante na produção da cana-de-açúcar é a geração de resíduos. A indústria de cana-de-açúcar gera como resíduos o bagaço, a palha e a cinza do bagaço. O bagaço é utilizado para co-geração de energia; a palha de cana é queimada na própria lavoura antes do corte e, portanto, não tem aproveitamento. A cinza serve como fertilizante do solo, sem qualquer estudo de seus componentes e valor nutricional. Tendo em vista os usos mais comuns dados aos resíduos de cana-de-açúcar, faz-se necessário um estudo específico para uma apropriada aplicação dos mesmos (Freitas, 2005).

2.9 – Cinza de bagaço da cana-de-açúcar para emprego como Pozolana

De acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002) os materiais pozolânicos, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante. No entanto, quando na presença de água e finamente dividido, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. Estudo feito por Cordeiro (2009) mostra que cinza de bagaço da cana-de-açúcar apresenta em sua composição química um alto teor de SiO₂, acima de 60 %, sendo uma característica importante que possibilita o emprego desse resíduo, como substituto da pozolana na fabricação de concreto e argamassas. Além disso, para se obter matéria-prima para produção de concreto (Cimento Portland), utiliza-se uma grande quantidade de matéria-prima natural (argila e calcário), que durante sua fabricação emite elevado montante de gases, como por exemplo, dióxido de carbono. A aplicação desse resíduo como pozolana possibilitará a redução de problemas ambientais, tanto no uso para substituir o cimento, como

evita sua disposição no meio ambiente.

2.10 - Incorporação de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em cerâmica vermelha.

A incorporação de resíduos em cerâmica tem sido alvo de crescentes pesquisas no mundo, visando à otimização das características do produto final.

Pesquisas feitas por Teixeira *et.al.* (2008) utilizando cinza de bagaço de cana-de-açúcar, avaliaram a característica da cinza e seu uso na substituição do quartzo para a produção de cerâmica vermelha. Foram incorporados na mistura 0, 5, 8 e 10% de cinza em massa. Os corpos-de-prova foram queimados em temperaturas entre 800 °C e 1200 °C. A argila apresentou em sua granulometria 24,1% de fração areia, 17,6% de fração silte e 58,3% de fração argila, caracterizando como uma argila plástica que pode resultar em dificuldades durante a produção por extrusão. Para reduzir a plasticidade é necessário um material arenoso na mistura. A CBCA foi utilizada como material arenoso, com a vantagem de conter alguns óxidos de fundição. Apesar de esses óxidos serem em pequenas quantidades na cinza e maior do que na argila, resultados mostraram uma melhora na peça cerâmica na temperatura superior a 1000°C.

A composição química da cinza foi comparada com outras da literatura por Teixeira *et.al.*, (2008) e mostrou diferentes composições químicas devido às diferenças de solo onde a cana-de-açúcar foi cultivada. Ela apresenta uma concentração elevada de sílica e contém alumínio, ferro, óxidos alcalino e alcalinos terrosos em menores quantidades. O resultado da análise de difração de raios-X da cinza apresentou a predominância de quartzo. A argila estudada mostrou uma composição típica do material caulínítico, com alta concentração de ferro. A argila foi saturada com potássio e contém caulinita como principal fase cristalina.

O ensaio mecânico foi feito com amostra de argila e argila/cinza onde se observou uma retração linear maior na argila/cinza do que na argila. Acima de 1000°C a argila/cinza com 10 % aumentou a retração linear em comparação à argila, por apresentar em sua estrutura maior quantidade de agentes fundentes. Na resistência a flexão apesar da argila obter um resultado melhor acima de 1000 °C, as massas com 5 % e 8 % de cinza incorporada exibiram um melhor resultado comparados a 10 % entre 900 °C e 1200 °C. Apesar de um melhor resultado com a

incorporação de cinza em alguns ensaios, dados mostram uma piora nas propriedades tecnológicas das peças com aumento da concentração da cinza. Houve diferenças nos resultados de retração linear e resistência à flexão nas temperaturas em 800 °C e 1200 °C para as três concentrações de cinzas, concluindo que a massa cerâmica melhorou apenas na retração linear com 10 % de cinza incorporada.

Resultados obtidos mostraram uma melhoria na cerâmica incorporada com cinza numa temperatura superior a 1000°C. A argila usada nesse trabalho pode ser incorporada até 10% em peso de cinza para produzir tijolos. A cinza tem uma característica que indicou sua melhor utilização em composição de cerâmica triaxiais (argila, CBCA e agentes fundentes). E como substituição do quartzo, ela seria mais bem utilizada na produção de vidros, cerâmica de vidro e cerâmica porosa (para filtração) (Teixeira *et.al.*, 2008).

Pesquisa feita por Borlini *et.al.*,(2006) avaliaram a influência da temperatura de sinterização com a incorporação de CBCA nas propriedades físicas, mecânicas e microestrutural de cerâmica vermelha.

A massa cerâmica foi desintegrada e peneirada a 840 mm (20 mesh), e a cinza desaglomerada manualmente e peneirado com abertura de 44 mm (325 mesh). A fração cinza que passou pela peneira foi utilizada na incorporação da massa que foram feitas com 0, 10 e 20% de cinza na massa cerâmica como mostra a Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – composições estudadas (% em peso) (Borlini *et.al.*, 2006).

Composição	Cinza	Argila
A0C	0	100
A10C325	10	90
A20C325	20	80

A Tabela 2.6 apresenta a composições estudadas da cinza e da massa cerâmica. As composições foram umidecidas ao nível de 8 %, sendo finalmente peneiradas e guardadas em sacos plásticos por 24 horas. Os corpos de provas foram de formato cilíndrico e preparados por prensagem uniaxial a 20 MPa, seguida por secagem ao ar livre por 24 horas e então secas em estufa por 110°C por mais 24 horas. A sinterização foi feita no forno elétrico a 900, 1050 e 1200°C. A

resistência mecânica foi determinada por compressão diametral.

Resultados obtidos no trabalho de Borlini *et.al.*, (2008) mostraram a retração diametral dos corpos de prova sinterizados em função do teor de cinza (Figura 2.11), aumentou significativamente com a temperatura. A 900°C com adição de 10% de cinza não mudou a retração diametral. A 1050°C, houve um ligeiro aumento com a adição de cinza, isso devido ao tamanho de partícula de cinza (inferior a 44 μm) ter contribuído para o mecanismo de sinterização. Já a 1200°C, houve um decréscimo da retração com a incorporação de cinza. Nessa temperatura observa-se que a incorporação de 10% e 20% de cinza apresenta praticamente à mesma retração diametral. Observa-se que apenas a 1200 °C houve a diferença de retração, sem e com incorporação de cinza. A massa cerâmica A0C apresenta uma retração mais significativa a 1200°C, devido à quantidade de partículas finas, conhecidas como argilominerais, que são extremamente reativas durante o processo de sinterização.

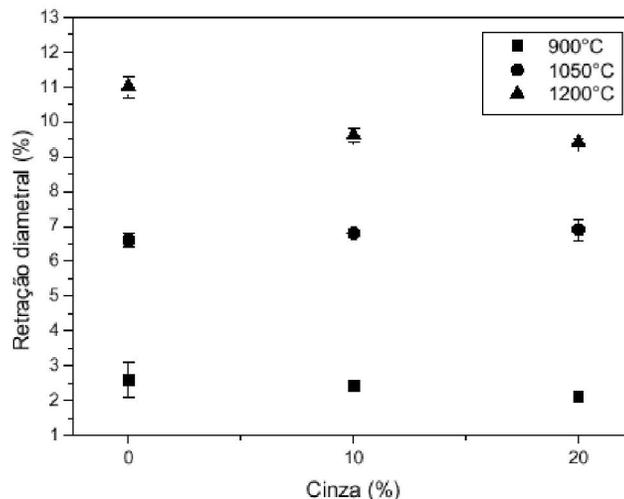


Figura 2.11 – Retração diametral dos corpos de provas sinterizados (Borlini *et.al.*, 2006).

A Figura 2.12 apresenta a absorção de água em função da porcentagem de cinza incorporada na massa cerâmica. Observa-se que a 1200 °C absorção diminuiu, sendo esse o resultado mais significativo. A 900 °C teve um aumento da absorção com a incorporação de cinza. Já a 1050 °C e a 1200°C houve uma ligeira diminuição para A10C325 e um ligeiro aumento para A20C325. Portanto, 10% de cinza na massa cerâmica atuou no sentido de fechar a porosidade aberta (Borlini *et.al.*, 2008)

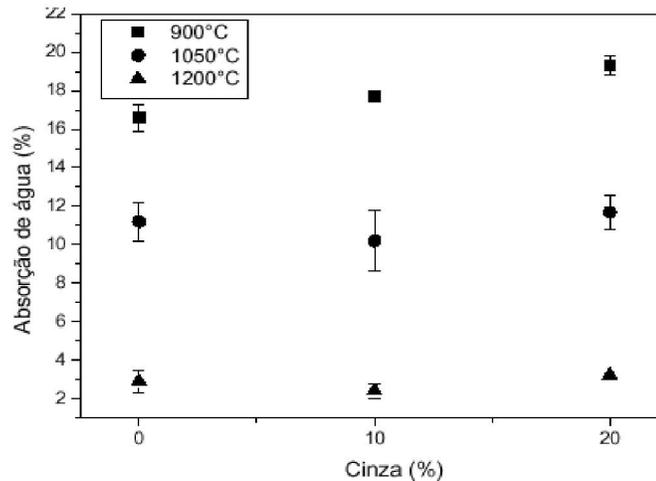


Figura 2.12 - Absorção de água dos corpos de provas sintetizados (Borlini *et.al.*, 2006).

A Figura 2.13 mostra resultado da resistência à compressão dos corpos-de-prova. Com exceção da composição A20C325, todas mostraram aumento da resistência mecânica. Isso se deve a presença de quartzo, principal constituinte mineralógico da cinza, que deve está atuando como defeito crítico. A 1200 °C a composição A10C325 apresentou praticamente à mesma resistência mecânica da A0C. Isso se deve provavelmente que nessa temperatura ocorreu maior formação da fase líquida da composição A10C325, aparentemente, apresentou maior densificação do que na composição A20C325.

Borlini *et.al.* (2006) concluíram que na temperatura de 1200°C ocorre uma diferença na retração diametral dos corpos sem ou com adição de cinza. E para as composições com cinza, a temperatura de 1050 °C é baixa para formação de fase líquida, sendo que nessa temperatura exista alta heterogeneidade do material com significativo volume de poros. Já 1200°C há uma maior formação de fase líquida na composição de 10% de cinza, não sendo significativa para evitar a sequência contínua de poros. Entretanto, na composição com 20% de cinza nessa temperatura, a fase líquida é mais significativa, porém o número de poros é maior decorrente a liquefação das partículas de cinza, que provavelmente foi responsável por todas as fraturas em todas as composições estudadas.

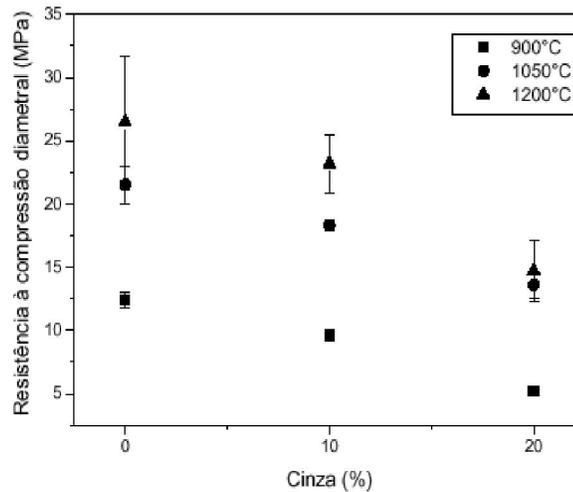


Figura 2.13 – Resistência mecânica por compressão diametral dos corpos de prova sinterizados (Borlini *et.al.*, 2006).

Comparando os dois trabalhos (Borlini *et.al.*, 2006; Teixeira *et.al.*, 2008) ficou evidente que em temperaturas mais elevadas houve um melhor resultado, tanto pra retração, como para resistência mecânica dos corpos de prova estudados. E a incorporação com 10% de CBCA em cerâmica obteve melhor resultado, apesar do tamanho das partículas da cinza e argila serem diferentes nos dois trabalhos. E Os autores acham necessária a adição de fundentes na massa cerâmica, para maior formação de fase líquida, haja vista que a cinza de bagaço de cana-de-açúcar não atua como fundente, mas como material redutor de plasticidade.

Com base no exposto anteriormente, fica evidente um estudo específico dos efeitos da incorporação de CBCA em cerâmica vermelha, uma vez que os objetivos dos trabalhos apresentados, não abordaram da mesma forma, os aspectos que o tema propicia. Portanto, no presente trabalho em desenvolvimento, objetiva-se em determinar as características físico, química e mineralógica da CBCA. Pretende-se ainda identificar a quantidade adequada de resíduo de CBCA a ser incorporado na formulação argilosa para fabricação de cerâmica vermelha. Por fim, avaliar as propriedades físicas e mecânicas das peças de cerâmica vermelha incorporada com CBCA, a microestrutura e a evolução das fases sinterizadas. Na conclusão deste estudo, espera-se que os dados resultantes, sejam utilizados como diferencial na fabricação de produtos de melhor qualidade, além de minimizar o impacto ambiental.

3. 1 – Matérias–Primas Utilizadas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: massa argilosa vermelha e resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA). Ainda, foi usado o bagaço da cana-de-açúcar apenas com o objetivo de se entender a composição do RCBCA.

A massa argilosa vermelha usada é proveniente do Pólo de Cerâmica Vermelha localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ, a qual é normalmente empregada para fabricação de tijolos e blocos cerâmicos.

A cana-de-açúcar (bagaço) e o resíduo cinzas do bagaço de cana-de-açúcar utilizadas foram adquiridas na Usina Sapucaia, indústria de açúcar e álcool da região de Campos dos Goytacazes-RJ.

O RCBCA in natura em forma de pó retirada da caldeira da usina foi submetido a beneficiamento para eliminar impurezas grosseiras indesejáveis, como restos de folhas e bagaço de cana-de-açúcar não queimada. Além disso, foi submetido a processo de secagem e depois peneirado para a fração < 42 mesh (355 µm ASTM), para a realização dos diversos ensaios de caracterização e processamento cerâmico.

A cana-de-açúcar adquirida nesse trabalho foi submetida à moagem e lavagem com água destilada e deixada para fermentar por aproximadamente duas semanas até a retirada parcial do açúcar. Foi feita medição em um forno da usina de cana-de-açúcar em Campos dos Goytacazes, o que constatou que a temperatura utilizada no fogo para queimar o bagaço de cana-de-açúcar é de aproximadamente 800°C. Foi utilizada a mesma temperatura da usina no forno mufla em laboratório para obtenção das cinzas em estudo. Durante o processo para se obter as cinzas em laboratório, a casca e o bagaço foram separados e secos em estufa com temperatura de 110 °C durante 24 h até a retirada de toda umidade e obterem o peso constante para serem analisados. Uma parte foi separada e queimada num forno nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C durante 5 h, e mantida na temperatura de patamar por 2 h onde foi gerada a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) e cinza da casca da cana-de-açúcar (CCCA) para análises.

3.2 – Caracterizações das Matérias-Primas

As matérias-primas foram submetidas à caracterização físico-química e mineralógica utilizando uma série de técnicas de caracterização como: difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, análise granulométrica, análise morfológica, plasticidade e massa específica real dos grãos.

3.2.1 – Difração de raios-X

A análise mineralógica qualitativa das matérias-primas foi realizada por meio de análise por difração de raios-X (DRX), usando radiação monocromática de Cu-K α a uma velocidade de 1,5° (2 θ) por minuto, em um difratômetro convencional (Shimadzu, XRD 7000). As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das fichas padrão JCPDS-ICDD.

3.2.2 – Composição química

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios-X, num equipamento Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados. Os seguintes compostos foram determinados: SiO $_2$, Al $_2$ O $_3$, Fe $_2$ O $_3$, TiO $_2$, MnO, CaO, K $_2$ O, Na $_2$ O. A perda ao fogo foi determinada de acordo com a expressão:

$$PF = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

PF é a perda ao fogo (%);

M $_s$ é a massa da amostra seca a 110 °C (g);

M $_c$ é a massa da amostra calcinada a 1000 °C por 2 horas (g).

3.2.2.1 – Determinação do carbono total e matéria orgânica

A determinação do carbono total e matéria orgânica das matérias-primas foram feitas utilizando-se os seguintes equipamentos: medida de umidade (estufa com circulação forçada de ar, Modelo TE 394/3, marca TECNAL); preparação das cinzas (Forno Mufla, Modelo Q 318, marca QUIMIS); medida do teor de carbono (Espectrofotômetro, modelo 600, marca FENTO; Balança Analítica, Modelo AY220, marca Shimadzu). A Determinação do Carbono foi feita por meio do Método Walkley-Black.

3.2.3 – Análise térmica diferencial (ATD)

O ensaio de análise térmica diferencial foi realizado utilizando-se um analisador térmico, marca Shimadzu, modelo ATA 50H. O ensaio foi realizado da temperatura ambiente (~ 25 °C) até cerca de 1150 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

3.2.4 – Análise térmica gravimétrica (ATG/ DrTGA)

As análises termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DrTGA) foram realizados em um analisador térmico, marca Shimadzu, modelo 51H, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

3.2.5 – Análise granulométrica, Plasticidade e Morfologia

Análise granulométrica das matérias-primas foi determinada através de procedimentos de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984), pelo processo combinado de peneiramento e sedimentação. As propriedades plásticas foram determinadas de acordo com a NBR 6459-84 (Limite de Liquidez) e NBR 7180-84 (Limite de plasticidade).

O índice de plasticidade (IP) de Atterberg foi dado pela expressão (3.2):

$$IP = LL - LP \quad (3.2)$$

Onde:

IP – índice de plasticidade;

LL – limite de liquidez;

LP – limite de plasticidade.

A morfologia das partículas das matérias-primas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura/EDS, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, após cobertura das partículas com uma fina camada de ouro.

3.3 – Formulação e Preparação das Massas Argilosas

As massas argilosas foram preparadas utilizando-se uma argila vermelha tipicamente usada na fabricação de cerâmica vermelha e resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA), cujas proporções são dadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas (% em peso).

Formulação	Argila	Resíduo de CBCA
MK0	100	0
MK5	95	5
MK10	90	10
MK15	85	15
MK20	80	20

As matérias-primas devidamente secas foram misturadas de acordo com as proporções dadas na Tabela 3.1, utilizando-se um misturador cilíndrico durante 30 min. As massas cerâmicas preparadas foram submetidas à caracterização conforme o item 3.2. Em seguida as massas cerâmicas foram umedecidas com 7% em peso em água e colocadas em sacos plásticos dentro de um dessecador para homogeneização da umidade.

3.4 – Preparação dos Corpos Cerâmicos

Os corpos cerâmicos foram preparados por prensagem uniaxial em prensa

hidráulica, em uma pressão de compactação de cerca de 21 MPa. A matriz utilizada é de forma cilíndrica ($\varnothing = 25$ mm) e pistões de aço. Após a compactação as peças cerâmicas foram submetidas à secagem em estufa a 110 °C por 24 h.

3.5 – Caracterização Físico-Mecânica Após Secagem

3.5.1 – Retração linear de secagem

A retração linear de secagem (RL_s) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma MB-305 (ABNT) pela seguinte expressão (3.3):

$$RLs (\%) = \frac{D_0 - D_s}{D_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

RL_s – retração linear de secagem;

D_0 - diâmetro do corpo cerâmico úmido;

D_s - diâmetro do corpo cerâmico seco.

As medidas das dimensões foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital ($\pm 0,01$ mm).

3.5.2 – Massa específica Bulk

A massa específica *bulk* (ρ_b) dos corpos cerâmicos após secagem foi determinada de acordo com a seguinte expressão (3.4):

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.4)$$

Onde:

ρ_b – massa específica *Bulk*;

M_s – massa, em gramas, dos corpos cerâmicos secos;

V_s – volume, em cm^3 , dos corpos cerâmicos secos.

3.5.3 - Resistência de tração por compressão diametral

A resistência mecânica dos corpos cerâmicos foi determinada por meio do ensaio de tração por compressão diametral, utilizando-se uma máquina de ensaios universal, marca EMIC, modelo DL100/100kN com velocidades de carregamento de 0,5 mm/min. A resistência de tração por compressão diametral dos corpos cerâmicos secos foi obtida a partir da seguinte expressão:

$$R_{c_s} = \frac{2F}{\pi d t} \quad (3.5)$$

Onde:

R_{c_s} – resistência de tração por compressão diametral, em MPa;

F – carga de ruptura, em N;

d – diâmetro das peças secas, em mm;

t – altura das peças cilíndricas, em mm.

3.6 – Processo de Queima dos Corpos Cerâmicos

No processo de queima dos corpos cerâmicos preparados foi usado um ciclo de queima lento (24 horas frio a frio), utilizando-se um forno elétrico tipo mufla. As temperaturas de patamar estudadas foram: 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C. Esta faixa de temperatura está incluída dentro da faixa de produção industrial de cerâmica vermelha.

A taxa de aquecimento utilizada foi de 1°C/min a partir da temperatura ambiente (~ 25°C) até 600 °C, onde os corpos-de-prova foram mantidos por 1 h. A partir de 600 °C a temperatura de queima aumentou com taxa de aquecimento de 10°C/min com os corpos cerâmicos mantidos na temperatura final de patamar (700, 800, 900, 1000 e 1100°C) por 2 h. O resfriamento foi feito na taxa de 1 °C/min até temperatura ambiente.

3.7. – Caracterização Físico-Mecânica dos Corpos Cerâmicos Queimados

3.7.1 – Retração linear de queima

Na determinação da retração linear dos corpos cerâmicos após queima foi utilizado um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, para a medição dos comprimentos (diâmetros). O cálculo dos valores de retração linear foi realizado de acordo com a expressão:

$$RL_q (\%) = \frac{D_s - D_q}{D_s} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

RL_q – indica a retração linear do corpo cerâmico queimado, em %;

D_s – indica o valor do diâmetro do corpo cerâmico antes da queima, em mm;

D_q – indica o valor do diâmetro do corpo cerâmico após queima, em mm.

3.7.2 – Absorção de água

Nos ensaios de absorção de água os corpos cerâmicos foram secos em estufa de 110 °C durante 24 h e pesados. Em seguida foram colocados em recipientes com água e mantidos em água em ebulição por 2 h. Após fervura, foi retirada a água superficial das peças com um pano úmido e novamente pesadas. O valor de absorção de água foi obtido por meio da expressão:

$$AA (\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (3.7)$$

Onde:

AA – indica a absorção de água, em %;

m_u – indica a massa do corpo cerâmico saturado em água, em gramas;

m_s – indica a massa do corpo cerâmico seco, em gramas.

3.7.3 – Massa específica aparente

A massa específica aparente (MEA) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma C373-88 (ASTM, 1994) por meio da expressão:

$$MEA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.8)$$

Onde:

MEA – massa específica aparente, em g/cm³;

M_u – representa a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água;

M_s – representa a massa (g) dos corpos cerâmicos secos;

M_i – representa a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água.

3.7.4 – Porosidade aparente

A determinação da porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos foi feita de acordo com a norma C373-88 (ASTM) utilizando a expressão dada por:

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.9)$$

Onde:

PA – porosidade aparente;

M_u – massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água;

M_s – massa (g) dos corpos cerâmicos secos;

M_i – massa (g) do corpo cerâmico imerso em água, que será medida pelo método da balança hidrostática.

3.7.5 – Resistência de tração por compressão diametral

Foram realizados também ensaios de tração por compressão diametral dos corpos cerâmicos queimados.

3.8. - Caracterização microestrutural e de fases

A microestrutura dos corpos cerâmicos queimados foi analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de acompanhar as mudanças da microestrutura com a quantidade de resíduo incorporada e temperatura final de patamar. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550. Foi feita a análise da superfície de fratura das peças cerâmicas após metalização com uma fina camada de ouro.

A análise de fases das peças queimadas foi feita por difração de raios-X, na qual foram identificadas as fases cristalinas remanescentes e as novas fases que foram formadas durante o processo de queima.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas

4.1.1 – Análise mineralógica das matérias-primas

A Figura de 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) *in natura* utilizado nesse trabalho. As seguintes fases cristalinas foram identificadas na amostra do resíduo: quartzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2), mulita primária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), carbonato de potássio (K_2CO_3), fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hematita (Fe_2O_3). A presença de sílica em estado cristalino e na forma de quartzo livre está relacionada com a provável contaminação do resíduo por partículas de solo. Já o carbonato de potássio é um composto encontrado em cinzas vegetais (Vita *et al* , 2007).

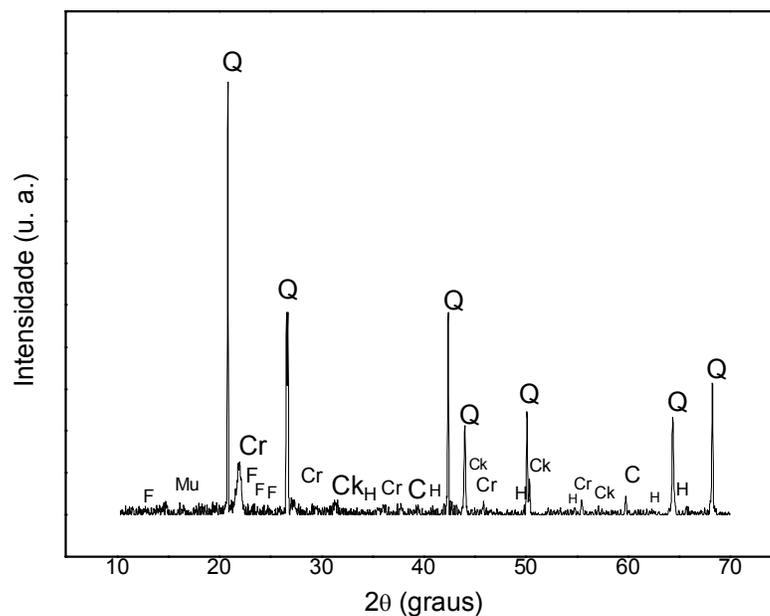


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X para a amostra de RCBCA: Cr – cristobalita; Ck – carbonato de potássio; F- fosfato de cálcio; H – hematita; Q – quartzo; Mu – mulita primária.

Na Figura 4.2 é apresentado o difratograma de raios-X para a massa argilosa

pura (MK0), que corresponde à massa cerâmica vermelha de referência neste trabalho. Pode-se observar que a massa argilosa apresenta picos característicos predominantes de caulinita, illita/mica, feldspato potássio, quartzo, gibsita e goetita. De acordo com a literatura o argilomineral caulinita é o principal componente mineral encontrado na massa argilosa, o qual é característico das argilas vermelhas da região de Campos dos Goytacazes. Ele é responsável pela plasticidade da massa argilosa quando misturada em água e apresenta comportamento refratário na queima. A presença de gibsita faz com que haja um aumento da perda de massa durante a queima e contribui para o refratariedade da peça. Foram identificados alguns picos de goetita, que representa o alto teor de ferro presente na massa argilosa. O quartzo é um mineral encontrado naturalmente nas argilas, considerado uma impureza, e atua como material inerte diminuindo a plasticidade do material. O feldspato potássio, illita e mica representam minerais ricos em óxidos fundentes, que são responsáveis por promover a fase líquida nas peças sinterizadas.

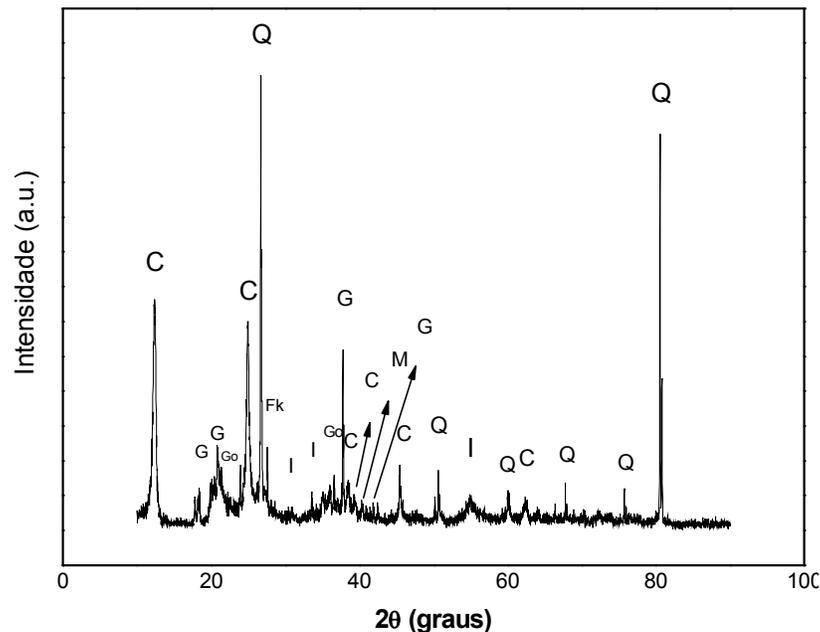


Figura 4.2 - Difratograma de raios-X da massa argilosa (MK0): C – caulinita; Fk – feldspato potássio ;G – gibsita; GO – goetita; I – illita; M – mica; Q – quartzo.

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas de raios-X para a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e cinza da casca da cana-de-açúcar (CCCA), calcinadas em forno mufla de laboratório nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C,

respectivamente. Esse processo de calcinação possibilita a queima de orgânicos, a eliminação dos carbonatos e da água estrutural. Estas figuras mostram que são observados somente picos de difração de cristobalita e quartzo. Observam-se também picos mais intensos de cristobalita e a redução da intensidade dos picos de quartzo nas duas amostras em ambas temperaturas. Isso se deve ao quartzo se transformar de quartzo α para quartzo β , a temperatura de 573 °C, e assim provocar a diminuição considerável da intensidade dos seus picos. O aumento dos picos de cristobalita se deve ao fato de que esse mineral se apresenta na forma cristalina em altas temperaturas, principalmente à temperatura de 1470 °C e se fundir a 1713°C. Segundo Borlini (2006) a cristobalita pode se formar a temperatura mais baixa quando a amostra é composta por grande quantidade de SiO₂, podendo ser comprovada com a composição química das amostras na Tabela 4.5.

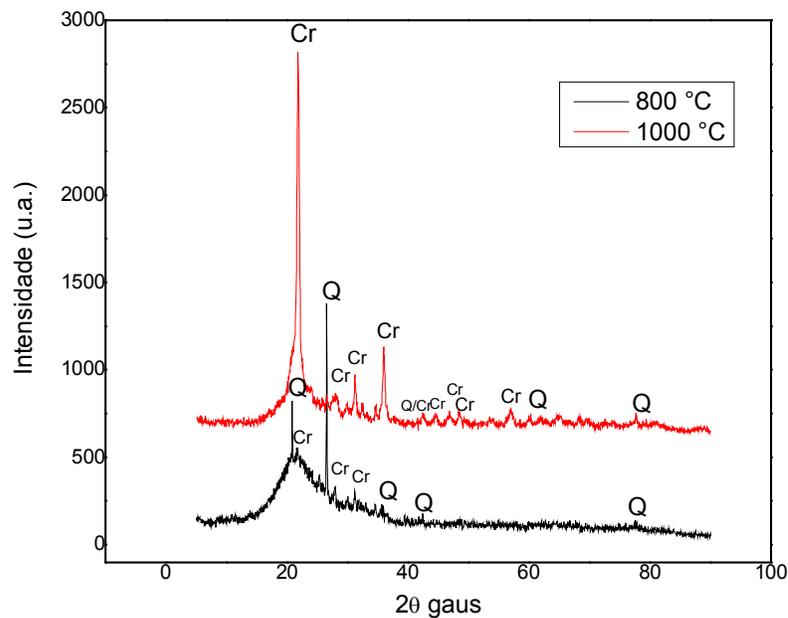


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X para a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA): Cr - cristobalita; Q – quartzo.

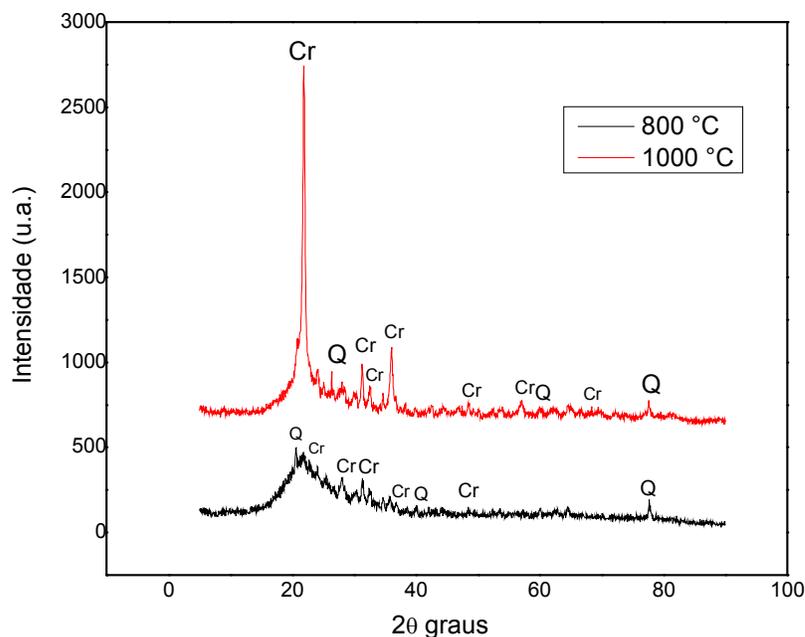


Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X para a cinza da casca da cana-de-açúcar (CCCA): Cr – cristobalita ; Q – quartzo.

4.1.2 – Análise química das matérias-primas.

A Tabela 4.1 apresenta os dados de composição química e perda ao fogo para as matérias-primas estudadas comparadas com dados obtidos na literatura. Observa-se que a amostra de RCBCA é constituída principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , além de uma quantidade significativa de K_2O e CaO . Ainda, têm-se as presenças de quantidades pequenas dos óxidos de S, Ti, Mn, P, Zr, V, Sr, Zn.

De acordo com a Tabela 4.1, a amostra de RCBCA é caracterizada por elevado teor de SiO_2 com cerca de 49,19 % em peso, seguido por quantidades significativas de Fe_2O_3 e CaO , que estão presentes no difratograma do RCBCA (Fig. 4.1) como: hematita e fosfato de cálcio. Nota-se também valores consideráveis de Al_2O_3 e K_2O , sendo que esse último no difratograma está identificado como carbonato de potássio. Ainda, a perda ao fogo do resíduo foi relativamente alta, da ordem de 9,17% em peso. Isto pode estar relacionado, por exemplo, à presença de matéria orgânica na amostra de resíduo de RCBCA estudado, que apresenta valor de 10,32%. De acordo com trabalho reportado na literatura, o RCBCA pode ser constituído por cerca de 30 % em peso de carvão vegetal e 70 % em peso de material inorgânico. Ressalta-se também que o valor de SiO_2 obtido de 49,19% está

um pouco abaixo da faixa de sílica reportada na literatura para resíduo de RCBCA. Essa diferença de composição se deve a diferentes solos onde a cana-de-açúcar foi cultivada, o tipo de adubação e o bom manejo do solo, permitindo que as raízes da planta tenham mais facilidade de buscar nutrientes e água (Francisco, 1983).

Tabela 4.1 – Composição química das matérias-primas utilizadas comparadas com vários RCBCA reportada na literatura (% em peso).

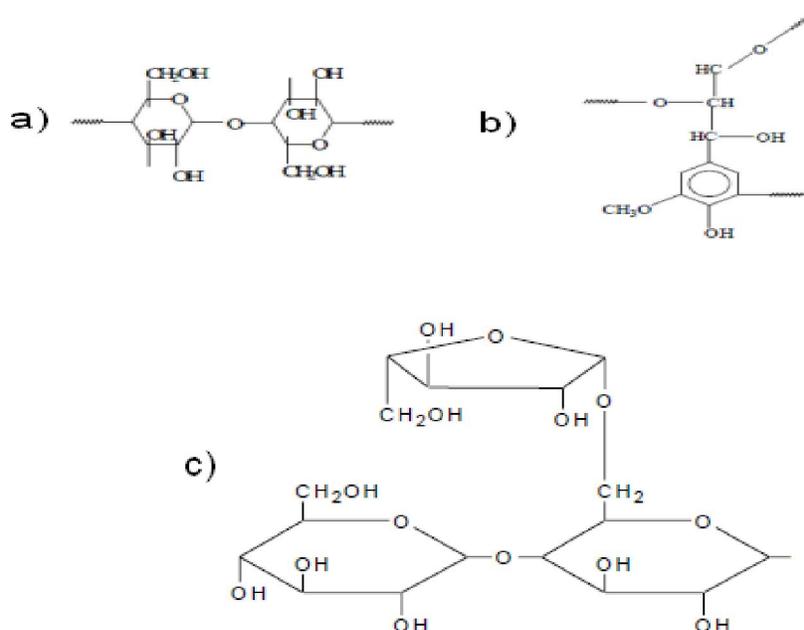
Óxidos	Argila	RCBCA	Teixeiras <i>et. al.</i>	Borlini <i>et al</i>	Zardo <i>et al</i>	Freitas	Payá <i>et al</i>	Martinela <i>et al</i>
SiO ₂	46,95	49,19	85.58	77.5	77.30	83.1/65.7	59.87	72.74
Al ₂ O ₃	36,19	7,97	5.25	4.70	5.40	5.1/13.8	20.69	5.26
Fe ₂ O ₃	9,73	8,73	1.31	3.80	8.10	2.6/4.1	5.76	3.92
SO ₃	1,86	1,73	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	1,66	0,95	0.32	0.30	2.20	-	-	0.32
P ₂ O ₅	-	1,03	0.54	2.30	-	-	-	1.59
CaO	0,48	10,02	2.08	2.30	1.60	1.9/3.5	3.36	7.99
MnO	0,11	0,20	0.08	0.30	-	-	-	-
K ₂ O	2,82	9,47	3.46	5.40	4.00	4.5/8.1	1.37	3.47
ZrO ₂	0,03	0,09	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	0,12	0,05	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	0,09	-	-	-	-	-	-
SrO	-	0,02	-	-	-	-	-	-
MO	-	10,32	-	-	-	-	-	-
P.F.	10,40	9,17	-	-	-	-	-	-

PF = perda ao fogo

A composição química da massa argilosa de referência (MK0) indica que os compostos SiO₂ e Al₂O₃ se aproximam dos valores teóricos da caulinita pura (Santos, 1989). A Al₂O₃ presente na massa cerâmica está em sua maior parte combinada com SiO₂ formando aluminossilicatos. O SiO₂ quando se mostra na forma livre, como quartzo, diminui a plasticidade e a retração das argilas. Além de alguns casos, dependendo de alguns elementos e da temperatura de queima, ele pode aumentar a refratariedade das peças .

Os valores Fe_2O_3 e K_2O para a massa argilosa pura estão relacionados às presenças dos minerais goetita e mica. O ferro é responsável pela cor avermelhada dos produtos de cerâmica vermelha após a queima. Outros óxidos como óxido de titânio (TiO_2) e o óxido de cálcio (CaO) foram encontrados na massa argilosa, porém em teores muito baixos.

A Tabela 4.2 apresenta as composições químicas para o bagaço e casca da cana-de-açúcar. Os principais componentes encontrados na casca e no bagaço foram o óxido de silício (SiO_2). Esse óxido é absorvido naturalmente pela cana-de-açúcar e transportado para toda a planta através de difusão, e se acumulam no bagaço e na casca. O enxofre (SO_3) encontrado é adicionado aos fertilizantes para suprir a sua falta no solo de plantação da cana-de-açúcar. O óxido de fósforo (P_2O_5) é também encontrado em fertilizantes, sendo ele absorvido pela planta, e de suma importância para o seu processo metabólico. Os outros óxidos como: CaO , K_2O , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , ZnO , são encontrados em nutrientes absorvidos do solo pela cana-de-açúcar (Francisco, 1983). O valor de matéria orgânica (MO) está relacionado à celulose, lignina e hemicelulose, que são os principais componentes químicos encontrado na cana-de-açúcar e ricos em teor de Carbono (Canilha *et al*, 2007). Na figura 4.5 estão esquematizadas estruturas de celulose, lignina e hemicelulose mostrando suas cadeias carbônicas.



**Figura 4.5 - Estrutura química dos constituintes do bagaço de cana-de-açúcar:
 a) celulose b) lignina c) hemicelulose.**

Tabela 4.2 - Análise química do bagaço e casca de cana-de-açúcar(%)

Amostras	SO ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	ZnO	MO
Bagaço	20,75	21,29	9,62	-	0,30	3,69	1,02	0,07	47,90
Casca	21,14	20,43	5,68	3,55	1,88	-	-	-	47,29

A Tabela 4.3 apresenta os valores de perda ao fogo do bagaço e casca da cana-de-açúcar nas temperaturas de 110 °C, 800 °C e 1000 °C e o teor de umidade. O bagaço e a casca foram pesados e os valores úmidos em peso foram : bagaço 324,06 g e casca 330,35 g. Observa-se que na temperatura de 110 °C o bagaço mostrou uma perda de massa maior que a casca. Isto se deve a quantidade de caldo de cana-de-açúcar não ser retirado totalmente no processo de moagem. Já nas temperaturas de 800 °C e 1000°C, a perda ao fogo foi maior para a casca devido à quantidade de umidade absorvida pela casca ser maior que a do bagaço.

Tabela 4.3 – Perda ao fogo e umidade do bagaço e casca de cana-de-açúcar (%).

Amostras	110°C	800°C	1000°C	Umidade
Bagaço	92,40	98,63	98,92	6,00
Casca	81,38	99,21	99,40	8,00

A Tabela 4.4 mostra as composições químicas da cinza do bagaço de cana de açúcar (CBCA) e cinza da casca de cana-de-açúcar (CCCA) calcinadas em laboratório nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C. Nota-se que ambas amostras de CBCA e CCCA possuem quantidades consideráveis de SiO₂ (74,66 – 88,13 %), o que corrobora os dados de difração de raios-X (Figs. 4.3 e 4.4). Outros componentes presentes nas amostras como CaO, SO₃, K₂O, P₂O₅, Sc₂O₃ e Fe₂O₃ estão coerentes com as composições químicas do bagaço e casca da cana-de-açúcar utilizadas nesse trabalho. Esses componentes menores presentes na cinza são elementos que a Cana-de-açúcar retira do solo.

Tabela 4.4 – Composições químicas da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e casca da cana-de-açúcar (CCCA) (% em peso).

Óxidos	CBCA		CCCA	
	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C
SiO ₂	74,66	87,10	80,11	88,13
CaO	6,56	4,12	5,82	3,78
Al ₂ O ₃	-	-	2,33	-
P ₂ O ₅	6,06	3,07	3,35	2,06
SO ₃	5,43	2,33	3,72	2,19
K ₂ O	5,30	1,35	2,90	0,95
Fe ₂ O ₃	0,10	1,23	0,81	2,19
PbO	-	-	0,25	-
TiO ₂	0,24	0,20	0,20	0,17
Sc ₂ O ₃	0,22	0,17	0,22	0,16
ZnO	0,22	0,16	0,12	0,12
CuO	0,13	0,09	0,07	0,06
MnO	0,11	0,08	0,06	0,08
SrO	0,03	0,03	0,03	0,04
ZrO ₂	-	0,01	-	0,01

4.1.3 – Análise granulométrica das matérias-primas

A análise granulométrica do RCBCA é mostrada na Figura 4.6. Observa-se que a quantidade de fração argila (< 2 µm) obtida é muito baixa da ordem de 0,7 %, seguido de 11,5 % de silte (2 ≤ x < 63 µm) e fração areia (> 63 µm) da ordem de 87,8 %. Isto mostra que o material de resíduo apresenta um alto percentual de partículas grosseiras, o qual indica fundamentalmente as presenças de quartzo e cristobalita.

O Valor da massa específica real dos grãos do RCBCA obtido foi de 2,39 g/cm³, o qual reflete a sua composição mineralógica. O valor de umidade higroscópica foi de 8,7 %. Foram feitos experimentos para determinar as propriedades plásticas do resíduo, e os resultados mostraram que é um material não-plástico. Isso comprova que ele pode atuar como redutor de plasticidade nas massas de cerâmica vermelha em estudo.

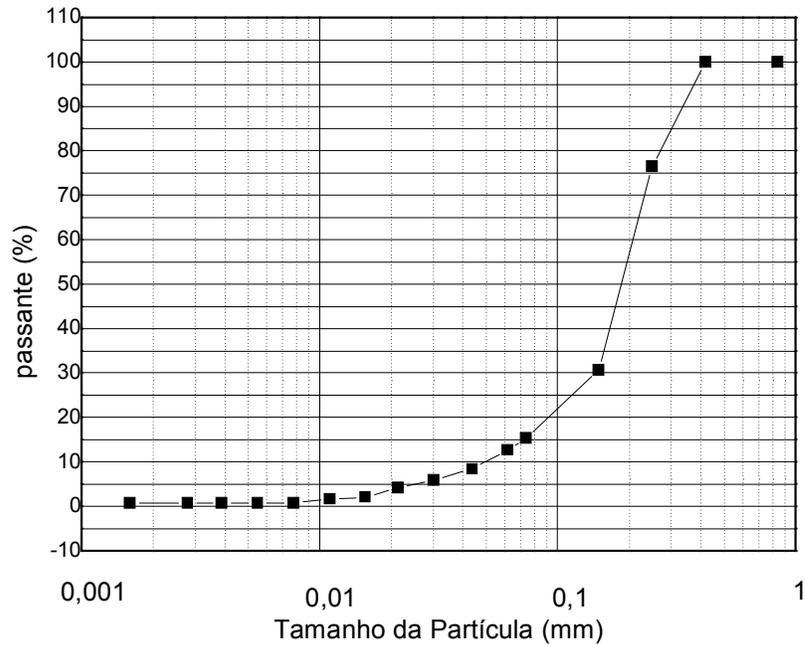


Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de RCBCA.

A Figura 4.7 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula da massa argilosa pura. O comportamento granulométrico da massa argilosa é completamente diferente do observado para a amostra de RCBCA. A massa argilosa apresentou teor de fração argila (< 2 µm) de 42%, fração silte (2 ≤ x < 63 µm) de 47% e fração areia (63 ≤ x < 200 µm) de 12%. Isso mostra que a massa argilosa tem características plásticas e pode ser utilizada para o uso cerâmico. O valor da massa específica real dos grãos foi de 2,62 g/cm³, o qual reflete a mineralogia da massa argilosa.

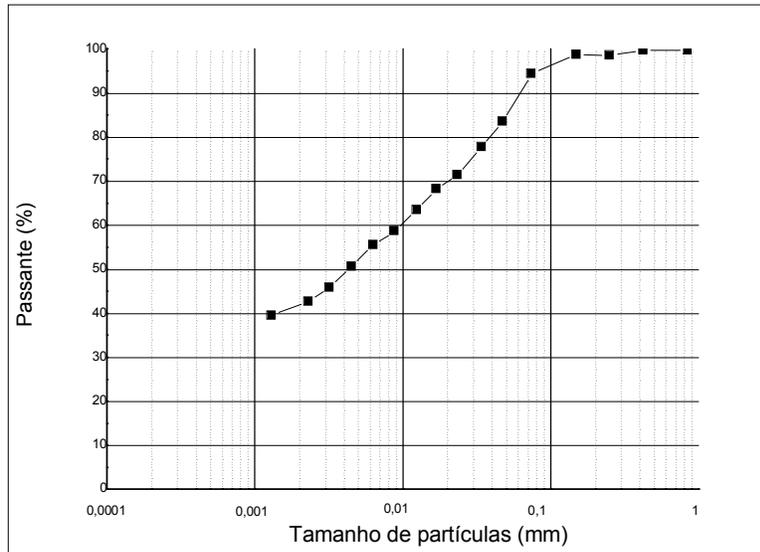


Figura 4.7 – Distribuição de tamanho de partícula da massa argilosa (MK0).

Na Tabela 4.5 encontram-se os valores dos limites de consistência de Atterberg para a massa argilosa estudada (MK0). Observa-se que a massa argilosa apresenta índice de plasticidade na faixa de 33,5 %, que é adequado para fabricação de produtos de cerâmica vermelha (Vieira *et al*, 2001).

Tabela 4.5 - Limites de consistência Atterberg para massa argilosa.

Limites de Consistência de Atterberg	MK0
Limite de Liquidez (%)	63,6
Limite de Plasticidade (%)	30,1
Índice de Plasticidade (%)	33,5

4.1.4 - Análises térmicas das matérias-primas

O comportamento térmico do RCBCA e da massa argilosa foi estudado por meio de análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DrTGA).

A Figura 4.8 apresenta a curva de análise térmica diferencial para a amostra de RCBCA estudado. Observa-se por volta de 45 °C à presença de um pequeno evento endotérmico, que deve está relacionado à perda de água fisicamente adsorvida sobre

as partículas do resíduo. Um pequeno pico exotérmico é notado por volta de 350 °C. Este evento térmico se deve à combustão de carvão vegetal e matéria orgânica, revelando a presença de carbonato de potássio, presente na amostra do resíduo (Freitas, 2005), que começa a essa temperatura de 350°C até se fundir à temperatura acima de 800°C. A presença do fosfato de cálcio não é bem definida como ocorre no evento térmico para carbonato de potássio. O fosfato de cálcio muda sua estrutura para hidroxiapatita em torno da temperatura de 430 °C (Karvat, *et. al.*, 2005). O mesmo continua presente na análise até se fundir em altas temperaturas acima de 1100 °C (FLUIDINOVA, 2010), como mostrado nas Figuras 4.38 e 4.39. A presença de um pico exotérmico intenso é verificada na temperatura em torno de 525 °C, que está provavelmente relacionado à transformação polimórfica do quartzo α para o quartzo β . Isto confirma a predominância de sílica livre (SiO_2) no resíduo de RCBCA. Nota-se ainda, que nenhum outro evento térmico foi observado até temperatura de cerca de 1150°C.

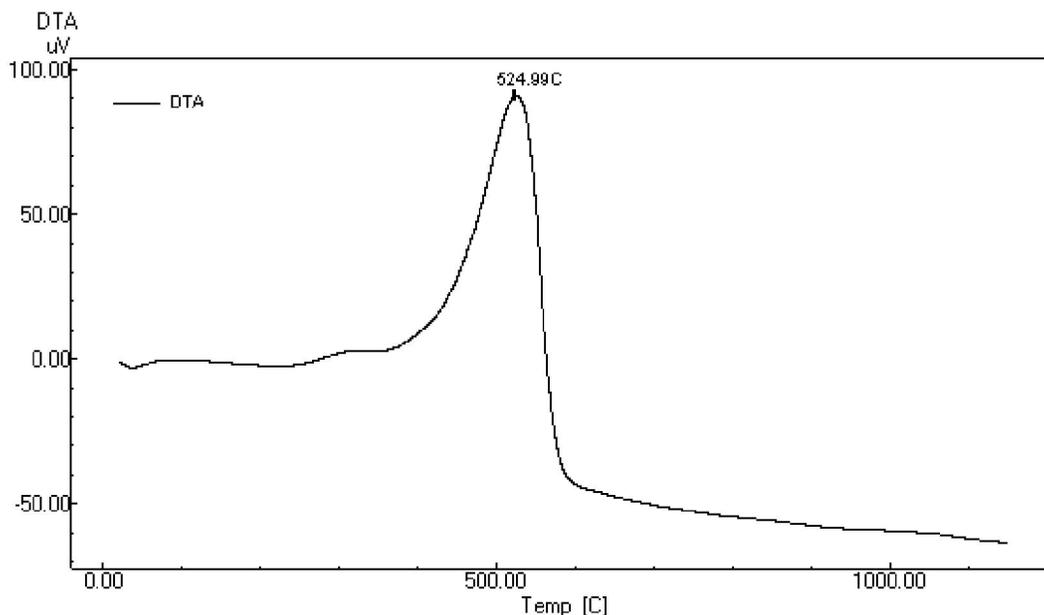


Figura 4.8 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da amostra de RCBCA.

A Figura 4.9 mostra a curva de análise termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DrTGA) do RCBCA. A curva de ATG indica que ocorreu uma grande perda de massa durante o aquecimento, através de decomposição e vaporização do material.

Verifica-se que na temperatura de 45 °C houve perda da massa de cerca de 2,4

%. Essa ocorrência se deve a perda de água fisicamente adsorvida nas partículas do resíduo. Observa-se uma grande perda de massa (~ 43,3%) em torno da temperatura de 576 °C, decorrente da perda de massa relacionada principalmente à combustão da matéria orgânica presente no RCBCA.

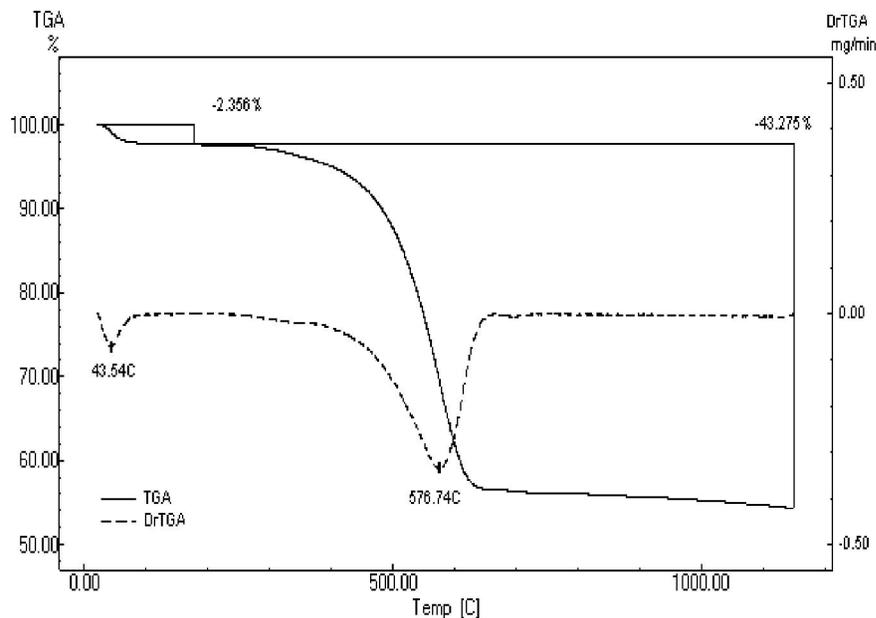


Figura 4.9 – Curvas de análises termogravimétricas (ATG e DrATG) da amostra de RCBCA.

A Figura 4.10 mostra as curvas TG e ATD da massa argilosa estudada. Os aspectos fundamentais do comportamento térmico da massa argilosa são:

- Pico endotérmico na temperatura de 73,51 °C devido à perda de água fisicamente adsorvida, associado a uma perda de massa de 2,88 %.

- Em 276,87 °C ocorre um evento endotérmico que está relacionado à perda de água de hidratação de hidróxidos, que está atribuído à desidratação da gibsita e goetita, confirmando o resultado de raios-X. A perda de massa associada a esse pico é de 5,51 %.

- Um evento endotérmico ocorre a 573,94 °C devido à desidroxilação da caulinita, associada a uma perda de massa de 13,29 %. Neste caso a perda de hidroxilas leva a formação de uma fase amorfa denominada de metacaulinita.

- Em torno de 948,09 °C observa-se um pequeno pico exotérmico, que está associado à nucleação da mulita que se forma a partir da metacaulinita.

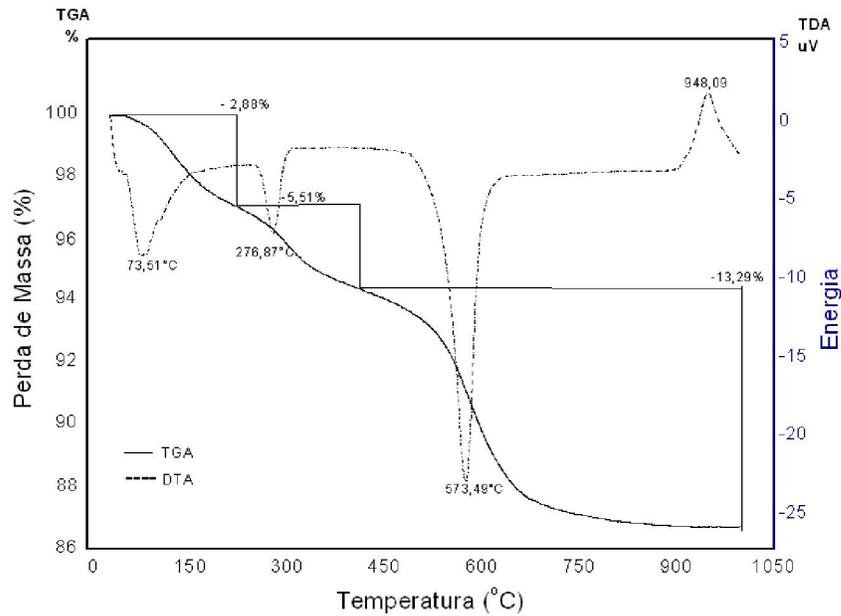


Figura 4.10 – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) da massa argilosa pura.

4.2 – Caracterização das Massas Cerâmicas Incorporadas com RCBCA

4.2.1 – Análise mineralógica das massas cerâmicas

A análise mineralógica para as massas cerâmicas contendo RCBCA (MK10 e MK20) são mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. Observa-se que além das fases identificadas para MK0 (Fig. 4.2), foram detectadas as presenças de cristobalita, hematita, carbonato de potássio e fosfato de cálcio. Estas fases já haviam sido identificadas para a amostra de RCBCA. A cristobalita é uma forma de sílica que possui estrutura cristalina diferente do quartzo, e é um mineral que pode ocorrer desde a temperatura ambiente até 200 °C – 275 °C, sendo estável desde 1470 °C até seu ponto de fusão a 1713°C (Cordeiro, 2006). O mineral hematita representa o ferro e o fosfato de cálcio representa o cálcio presente no RCBCA, como o carbonato de potássio que é um composto muito encontrado em cinzas vegetais, o qual é coerente com a composição química desse resíduo. É importante destacar que a incorporação do RCBCA não modificou as fases cristalinas majoritárias presentes na massa argilosa pura (MK0).

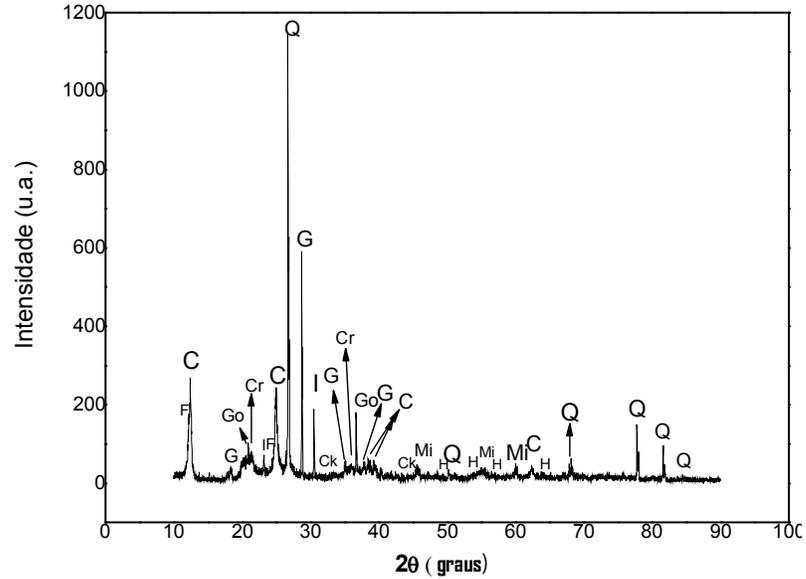


Figura 4.11 - Difratograma de raios-X da massa argilosa MK10: C – caulinita; G – gibsitita; GO – goetita; F – fosfato de cálcio; H- hematita; I – ilita; Mi – mica; Ck – carbonato de potássio; Cr – cristobalita; Q – quartzo.

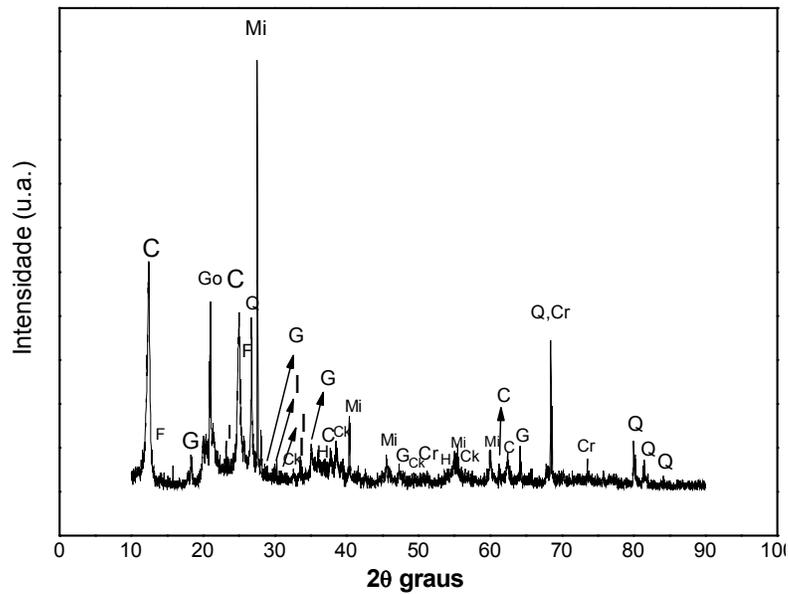


Figura 4.12 - Difratograma de raios-X da massa argilosa MK20: C - caulinita; G - gibsitita; GO - goetita; F – fosfato de cálcio; Ck - carbonato de potássio; I - ilita; Mi - mica; Cr - cristobalita; Q – quartzo.

4.2.2 - Análise granulométrica das massas cerâmicas

Para as composições MK10 e MK20 (Figura 4.13), para a massa argilosa com 10 % e 20% de incorporação de RCBCA, os valores de fração argila obtidas foram de 41 % e 35 %, respectivamente. Verifica-se que o teor de silte ($2 \leq x < 63 \mu\text{m}$) para MK10 é de 42% e para MK20 de 40% . Os teores areia ($63 \leq x < 200 \mu\text{m}$) para MK10 foi de 18 % e para MK20 de 25 %. Esses valores evidenciam que a adição do RCBCA incorpora partículas grosseiras na massa argilosa pura, refletindo as fases mineralógicas presentes no resíduo que são principalmente partículas de quartzo e cristobalita.

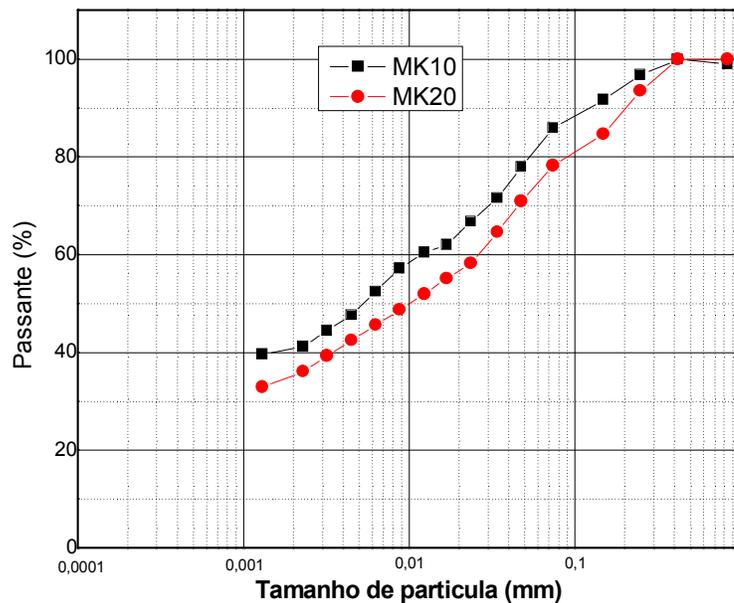


Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de partícula das massas argilosas incorporadas com RCBCA.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de massa específica real (MER) para as partículas das massas cerâmicas preparadas. Observa-se que o valor de MER comparados com a massa de referência MK0 que é de $2,62 \text{ g/cm}^3$, aumenta à medida que se adiciona o RCBCA. Isso se deve a incorporação de minerais provenientes do RCBCA nas massas cerâmicas, principalmente quartzo e cristobalita.

Tabela 4.6 – Massa específica real (g/cm³) das massas cerâmicas.

Massa específica real (g/cm ³)	MK10	MK20
	2,65	2,69

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores dos limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas incorporadas com RCBCA (MK10 e MK20). Observa-se que o efeito da incorporação do resíduo é a diminuição da plasticidade das massas cerâmicas. Isso pode ser comprovado comparando com os valores para MK0 descrita na Tabela 4.6. Isto se deve ao fato do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar ser rico em sílica, que é um material não plástico. Este fato permite diminuir a plasticidade global da massa argilosa, além de contribuir para evitar defeitos de queima das peças.

Tabela 4.7 – Limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas.

Limites de Consistência de Atterberg	MK10	MK20
Limite de Liquidez (%)	59,0	54,9
Limite de Plasticidade (%)	30,8	29,3
Índice de Plasticidade (%)	28,2	25,6

4.2.3 - Análise térmica das massas cerâmicas incorporadas com RCBCA

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram as curvas TG e ATD das massas cerâmicas incorporadas com RCBCA. Os aspectos fundamentais do comportamento térmico das massas são:

- Pico endotérmico na temperatura de 73,73 °C devido à perda de umidade de água fisicamente adsorvida, associado a uma perda de massa de 3,20 %. Nas temperaturas 283,52 °C e 281,30 °C ocorre um evento endotérmico que está relacionado à perda de água de hidratação de hidróxidos, que está atribuído à desidratação da gibsita e goetita, confirmando o resultado de difração de raios-X. A perda de massa associada a esse pico é de 5,55 % e 4,47 %. Um novo evento endotérmico ocorre nas temperaturas 571,28 °C e 567,07 °C devido à desidroxilação da caulinita, associada a uma perda de massa de 13,42% e 12,98%. Neste caso a perda de hidroxilas leva a formação de uma fase amorfa denominada de metacaulinita. Nas temperaturas 618,91 e 690,09°C ocorre pico exotérmico que está

relacionado à combustão de carbono (carvão vegetal e matéria orgânica) e, também, possivelmente a decomposição de carbonato de potássio, resultado do polimorfismo α -quartzo para o β -quartzo que se forma a partir da temperatura de 570°C e permanece estável até 870°C (Freitas, 2005) conforme mostrado nas curvas ATD e TG do RBCCA (Figuras 4.9 e 4.10). Em torno de 948,09 °C observa-se um pequeno pico exotérmico, que está associado à nucleação da mulita que se forma a partir da metacaulinita. A perda de massa não está de acordo com a perda ao fogo do resíduo, devido à amostra utilizada para as análises térmicas possivelmente conter maior quantidade de partículas de bagaço não queimado. Isto ocasionou maior perda de massa do material nessa análise.

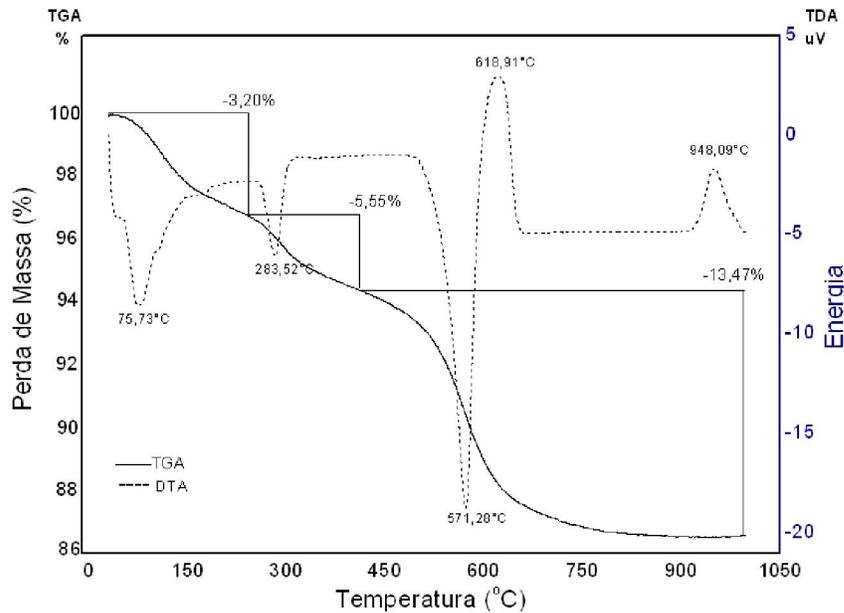


Figura 4.14 – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) da amostra MK10.

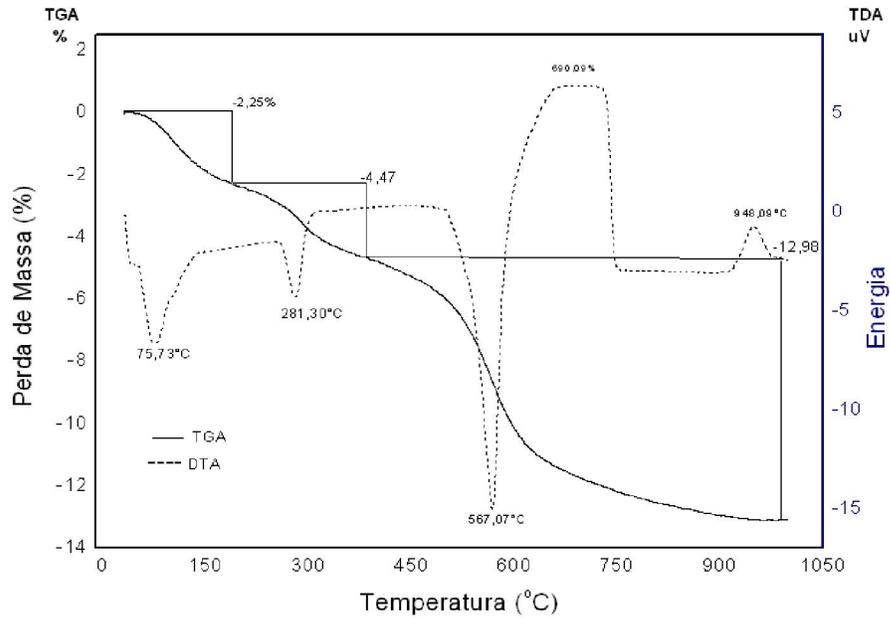


Figura 4.15 – Curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e ATG) da amostra MK20.

4.2.4 – Análise morfológica das matérias-primas

A Figura 4.16 apresenta diversas micrografias do resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Diferentes aspectos morfológicos das partículas do resíduo são observados. Podem ser vistas na Figura 4.16 (a) partículas de morfologia angular, provavelmente cristobalita e/ou quartzo e, também, longas placas de bagaço não queimado. A Figura 4.16 (b) e (c), mostra essas partículas com aspecto poroso e tubular. Essas partículas porosas deve ser consequência da combustão de matéria orgânica durante a queima do bagaço. Na Figura 4.16 (d) observa-se uma partícula de aspecto angular, provavelmente de quartzo. Este tipo de morfologia em RCBCA tem sido observado em trabalhos reportados na literatura.

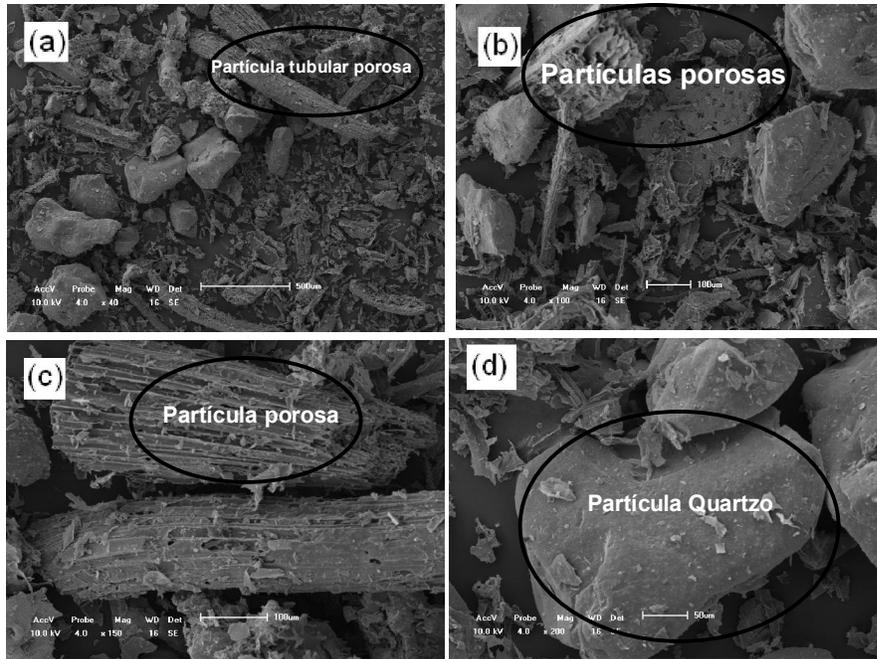


Figura 4.16 – Morfologia das partículas do pó de RCBCA: a) 40X; b) 100X; c) 150X; e d) 200X.

A Figura 4.17 apresenta o espectro de EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios-X) realizado na amostra de RCBCA. Foi possível a identificação dos seguintes elementos presentes na amostra de RCBCA: C, O, Fe, Mg, Al, Si, K e Nb. Estes resultados estão em acordo com as análises química e mineralógica do RCBCA, exceto pela presença do Nb que provavelmente está presente na composição da caldeira da usina.

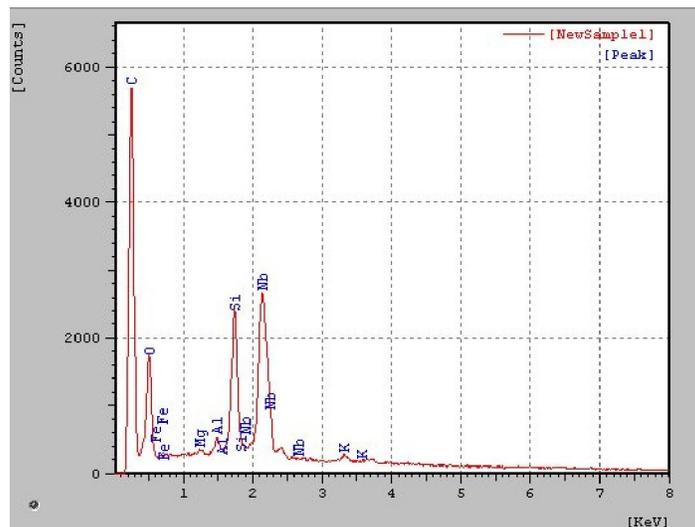


Figura 4.17 – Espectro de EDS para a amostra do RCBCA.

A Figura 4.18 apresenta a morfologia das partículas da massa argilosa pura (MK0), obtida via microscopia eletrônica de varredura. Pode-se observar a presença de partículas finas aglomeradas, possivelmente do argilomineral caulinita, como pode ser comprovada sua presença na difração de raios-X da massa argilosa pura (Fig. 4.2).

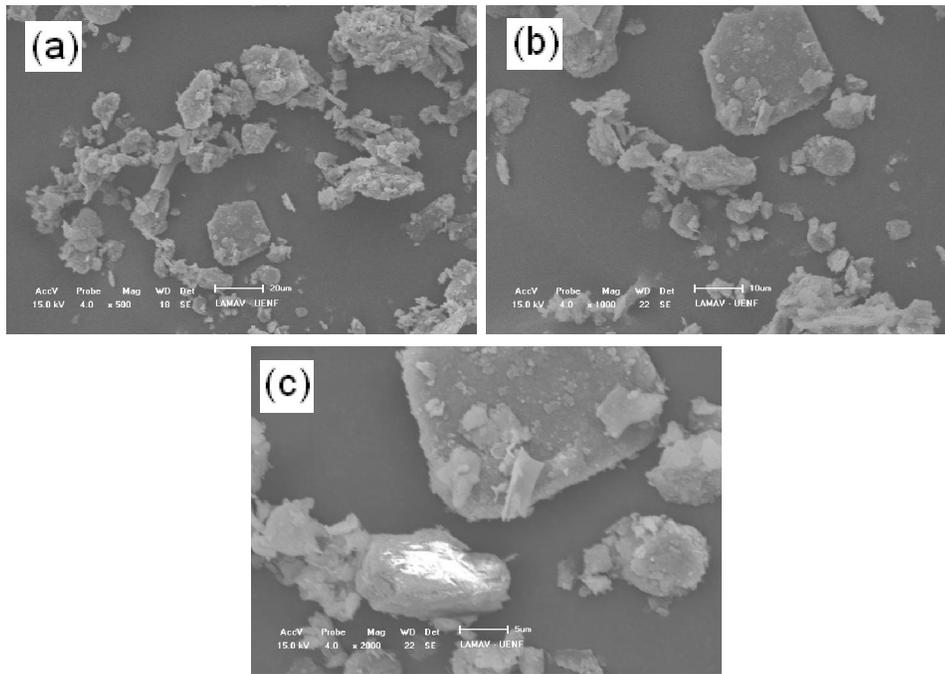


Figura 4.18 - Morfologia das partículas da massa MK0: (a) 500x; (b) 1000X; e (c) 2000X.

4.2.5 – Análise morfológica das massas cerâmicas

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam a morfologia das partículas das massas cerâmicas MK10 e MK20, obtidas via microscopia eletrônica de varredura. Podem-se observar aglomerados de partículas, partículas do bagaço de cana-de-açúcar não queimado e partículas de quartzo, que é o principal componente presente no RCBCA.

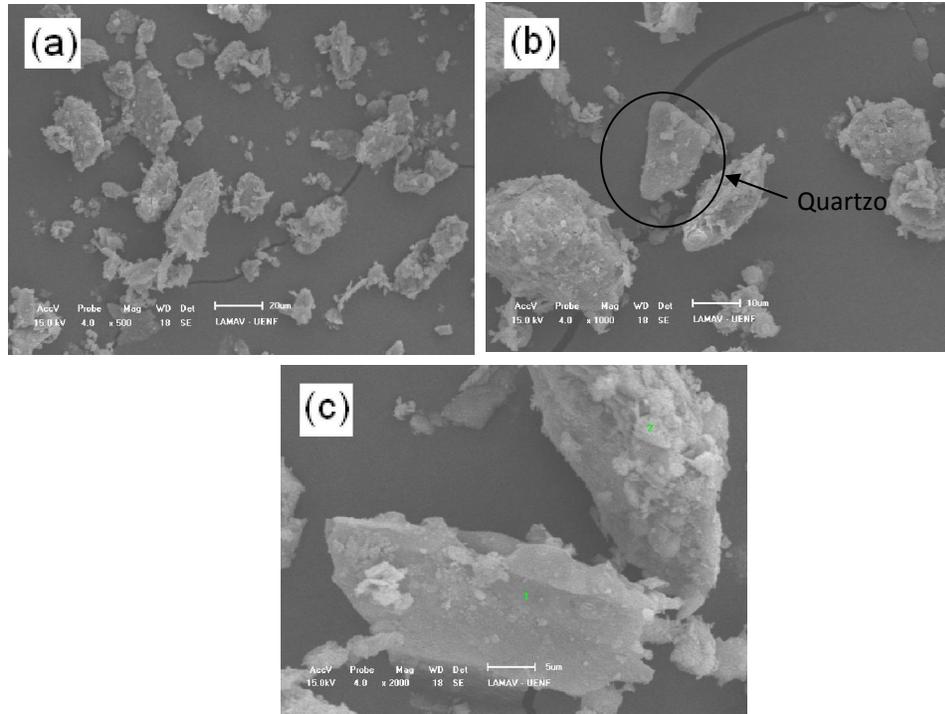


Figura 4.19 - Morfologia das partículas da massa MK10: (a) 500x; (b) 1000X; e (c) 2000x.

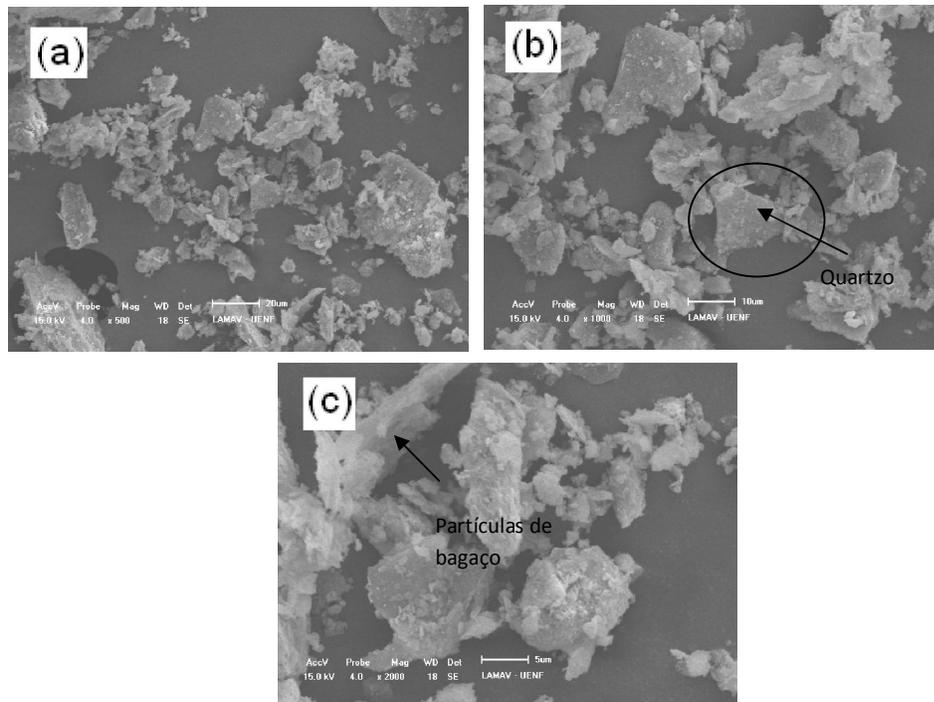


Figura 4.20 - Morfologia das partículas da massa MK20: (a) 500x; (b) 1000X; e (c) 2000X.

4.3 – Análise de Fases e Microestrutural das Peças Cerâmicas Queimadas

4.3.1 – Análise microestrutural das peças queimadas

As propriedades dos materiais cerâmicos são essencialmente dependentes da microestrutura sinterizada. A análise microestrutural das peças cerâmicas estudadas contribui para o maior entendimento do comportamento das suas propriedades em função da adição do RCBCA e o aumento da temperatura de queima.

As Figuras 4.21 a 4.25 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de cerâmica vermelha preparadas com a massa cerâmica de referência MK0 (argila pura) queimadas em diferentes temperaturas.

Observa-se que na temperatura de 700 °C (Fig. 4.21) a peça cerâmica apresenta uma superfície de fratura rugosa e com quantidade relativamente alta de porosidade aberta na estrutura do material. Este comportamento se deve ao baixo grau de sinterização da massa argilosa de referência nesta região de temperatura. Nota-se que as partículas estão fracamente ligadas, onde a densificação é dominada por mecanismos de sinterização de estado sólido. A 800 °C (Fig. 4.22) não foi possível verificar diferenças na superfície fraturada comparada com 700 °C. Isto significa que nesta região de temperatura as peças de cerâmica vermelha deverão apresentar propriedades tecnológicas semelhantes. Quando a temperatura é aumentada para 900 °C (Fig. 4.23), pode se notar que a superfície de fratura é menos rugosa e com menos poros abertos.

A Figura 4.24 mostra a superfície de fratura das peças queimadas a 1000 °C. Nesta figura também é apresentado o espectro de EDS. Nota-se que a peça de cerâmica vermelha apresenta uma textura mais suave e menos porosa. Nesta temperatura a fase líquida já está presente e contribui para diminuir a porosidade aberta na estrutura das peças cerâmicas. O espectro de EDS mostra picos mais intensos de Fe, Al e Si, o que está de acordo com a composição química da massa argilosa em estudo.

A Figura 4.25 apresenta a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1100 °C. Observa-se a essa temperatura uma estrutura ainda mais densificada, que influenciará fortemente as propriedades tecnológicas das peças de cerâmica vermelha. A formação da fase líquida permeando a estrutura do material é visível. O EDS mostra picos intensos de Fe, Al e Si, os mesmos que foram

identificados para a temperatura de 1000°C. Ainda, picos menores de C e K também foram identificados para as duas temperaturas.

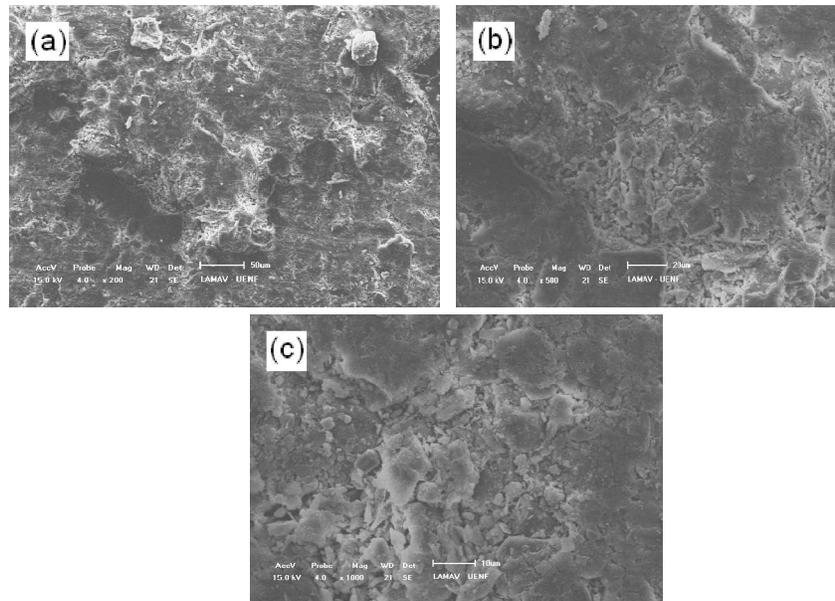


Figura 4.21 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK0 queimada à temperatura de 700°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

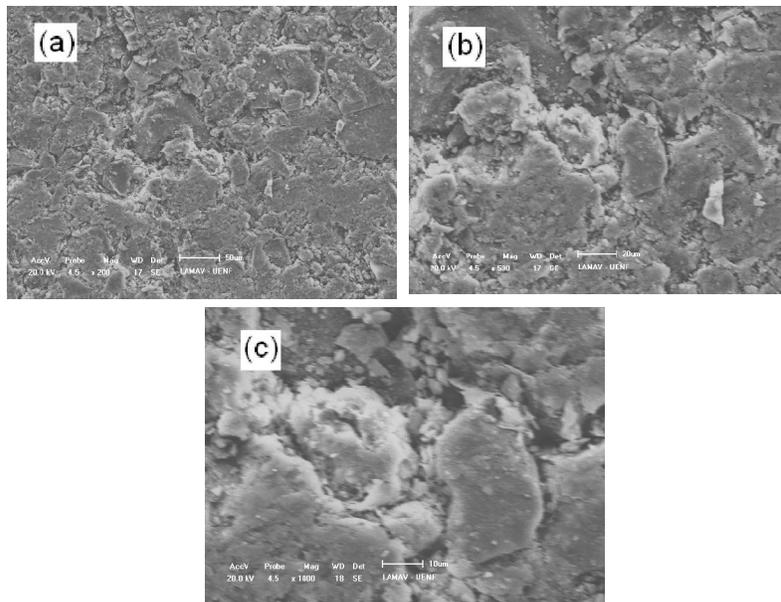


Figura 4.22 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK0 queimada à temperatura de 800 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

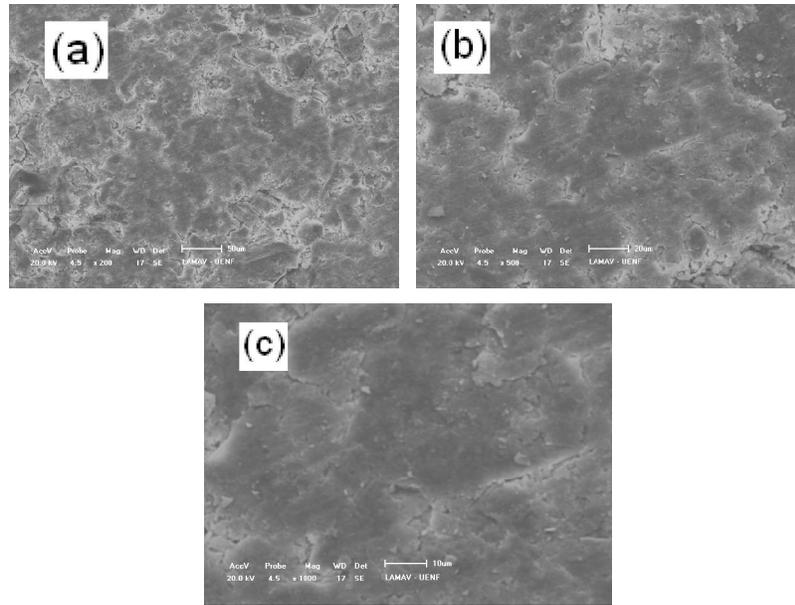


Figura 4.23 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK0 queimada à temperatura de 900 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

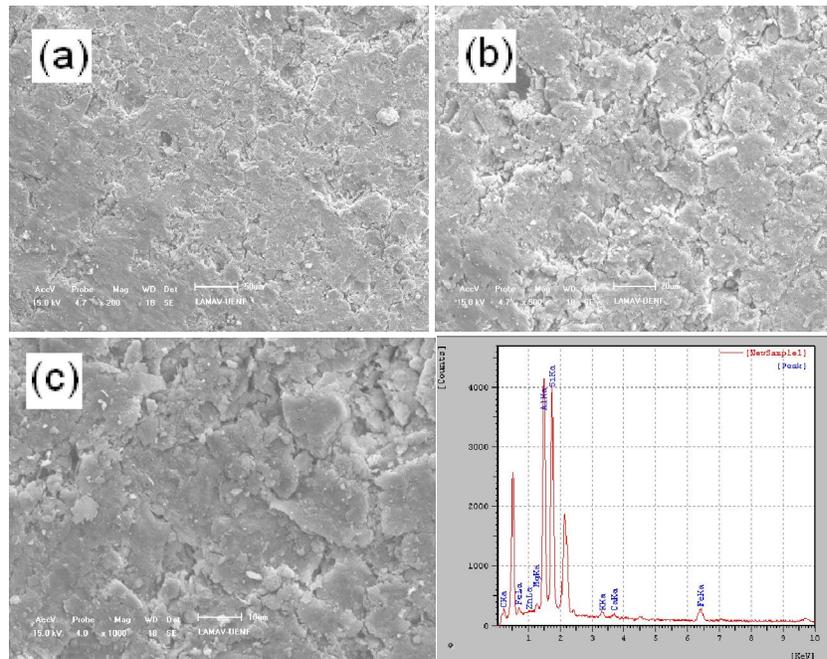


Figura 4.24 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK0 queimada à temperatura de 1000 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

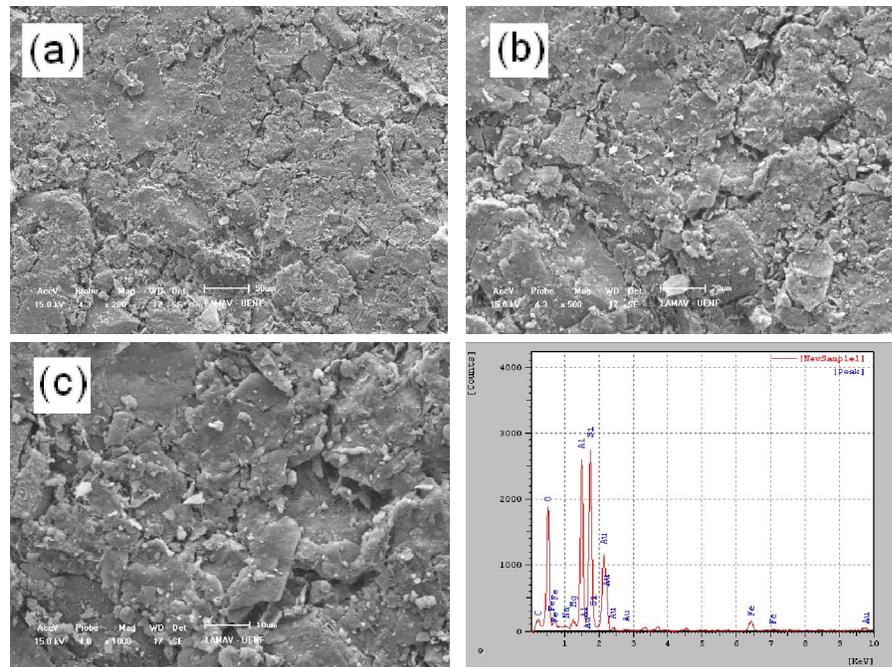


Figura 4.25 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK0 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

As Figuras 4.26 a 4.30 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de cerâmica vermelha preparadas com a massa cerâmica MK10 queimadas em diferentes temperaturas.

As Figuras 4.26 a 4.28 apresentam as superfícies de fratura da amostra MK10 queimada nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C, respectivamente. Verificam-se superfícies de fraturas altamente rugosas, não homogêneas e altamente porosas. A rigor essas superfícies de fratura não se diferenciam muito com aquelas para as peças da amostra MK0. De forma que se devem esperar propriedades tecnológicas semelhantes para estas peças cerâmicas obtidas nessas condições de queima. Ainda, pode-se observar partículas aderidas a massa cerâmica provenientes do RCBCA, que ajuda a diminuir a retração linear das peças. A 900 °C as partículas de RCBCA se mostram bem evidentes, principalmente a presença de quartzo, que é o principal componente encontrado no RCBCA. O quartzo em excesso pode contribuir para diminuir a resistência nas peças cerâmicas.

A Figura 4.28 apresenta a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1000 °C. Nota-se uma superfície de fratura mais homogênea comparada com as de temperaturas mais baixas. O EDS mostra picos intensos de Si e Al, além de picos menores de Fe, Ca, K, Ti.

A Figura 4.30 apresenta a superfície de fratura e o espectro de EDS das peças queimadas a 1100°C. Observa-se uma superfície de fratura mais rugosa e porosa comparada à temperatura de 1000 °C. Isso se deve a liberação de carbono, que pode ser confirmada pelo espectro de EDS com um pico bastante evidente de C, Al e Si. A Tabela 4.1 pode comprovar a presença de matéria orgânica do RCBCA.

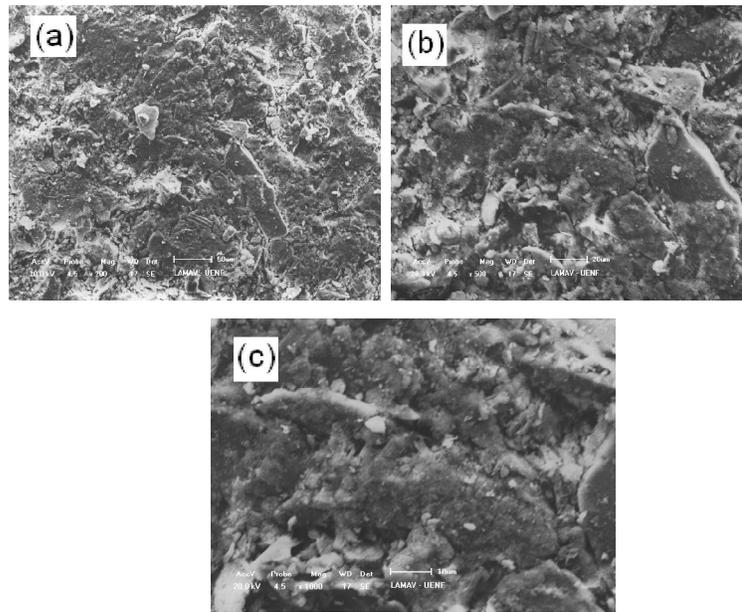


Figura 4.26 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK10 queimada à temperatura de 700°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

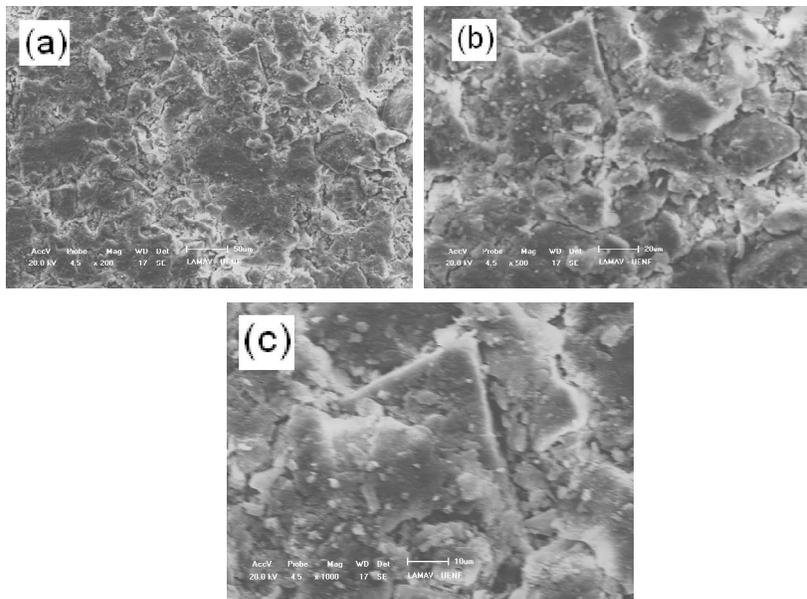


Figura 4.27 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK10 queimada à temperatura de 800°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

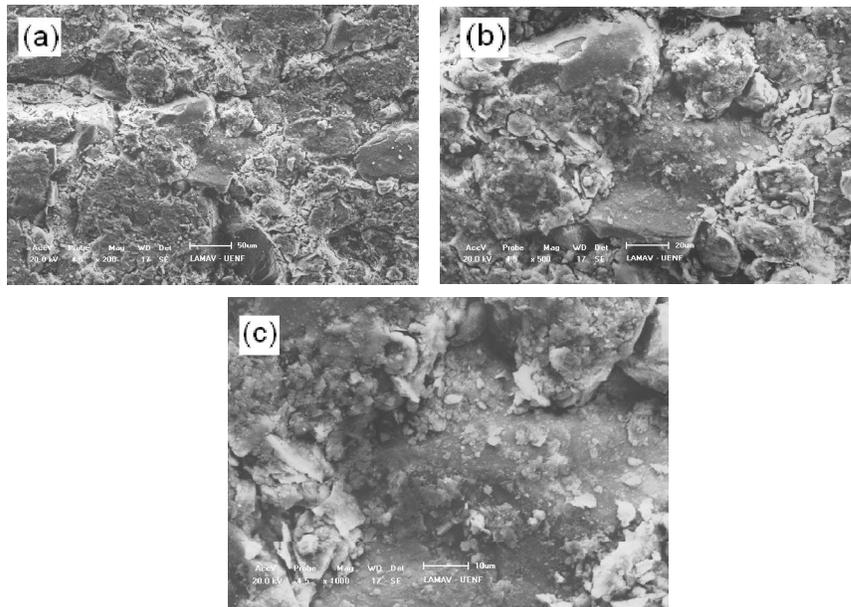


Figura 4.28 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK10 queimada à temperatura de 900°C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

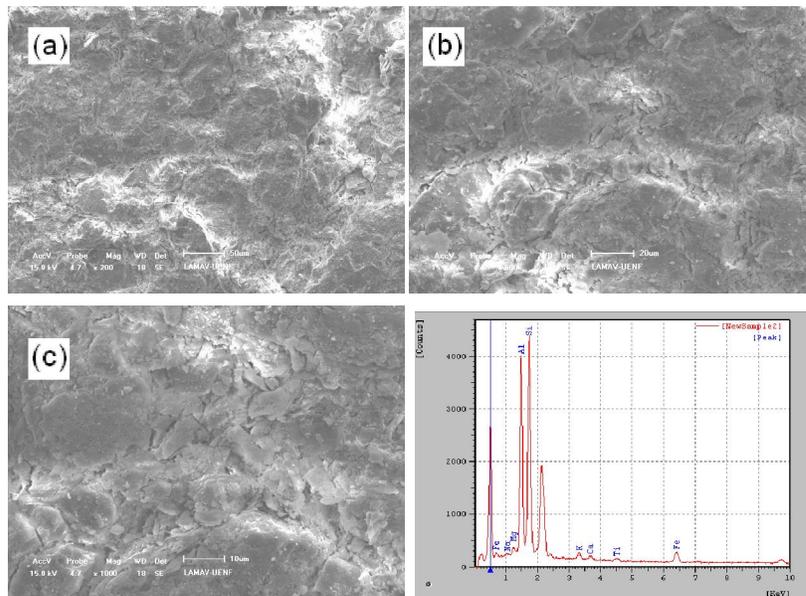


Figura 4.29 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK10 queimada à temperatura de 1000 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

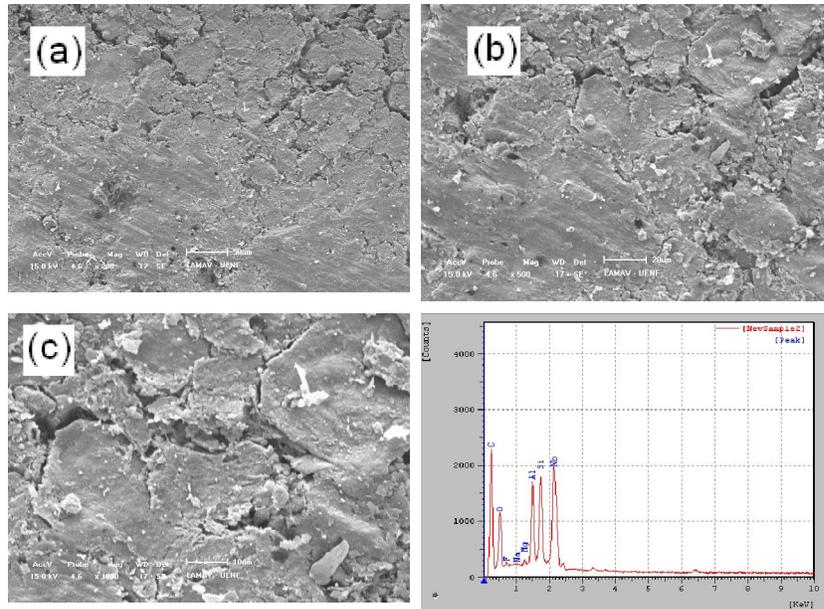


Figura 4.30 - Microestrutura da superfície de fratura e EDS para a composição MK10 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

As Figuras 4.31 a 4.35 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura para as peças de cerâmica vermelha preparadas com a massa cerâmica MK20 queimadas em diferentes temperaturas.

Pode-se observar na Figura 4.31 que a 700°C tem-se uma superfície de fratura bastante rugosa e com poros evidentes. Isso se deve a composição de RCBCA apresentar carbonato de potássio, que a essa temperatura já liberou gases de sua combustão, como pode ser comprovado na análise térmica (Fig. 4.15), provocando poros abertos na peça cerâmica.

A Figura 4.32 mostra a peça cerâmica queimada na temperatura de 800°C, onde se observa uma superfície de fratura também rugosa e bastante irregular. Nota-se a presença de partículas de quartzo na peça cerâmica semelhante à encontrada na literatura. A presença de quartzo pode ser comprovada na composição química (Tabela 4.1) e identificada na difração de raios-X (Figuras 4.1 e 4.11) do RCBCA e da composição MK20 onde é bastante intensa.

É mostrada na Figura 4.33 a superfície de fratura para as peças queimadas a 900°C. As peças apresentam uma superfície porosa e com a presença de partículas grosseiras de quartzo aderidas à matriz argilosa. A presença de quartzo é uma das principais razões do decréscimo da resistência mecânica dessas composições com a adição de RCBCA quando comparadas com a massa cerâmica MK0.

A Figura 4.34 mostra a superfície de fratura para as peças queimada a 1000°C. Observa-se uma superfície mais homogênea comparada com aquelas das temperaturas menores. Isso se deve ao fato que a essa temperatura houve uma maior fase líquida apresentando uma superfície menos porosa, mostrando algumas regiões mais densas.

A Figura 4.35 mostra a superfície de fratura para as peças queimada a 1100°C. É evidente a presença de partículas aderidas à matriz argilosa, devido à formação de uma maior quantidade de fase líquida, e as partículas presentes no RCBCA reagiram com a argila. Nota-se também uma superfície heterogênea com presença de poros.

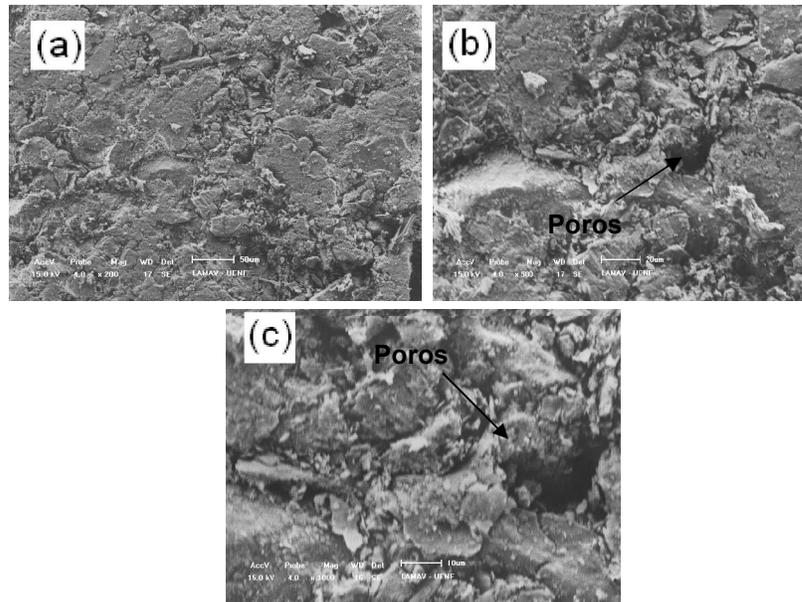


Figura 4.31 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 700 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

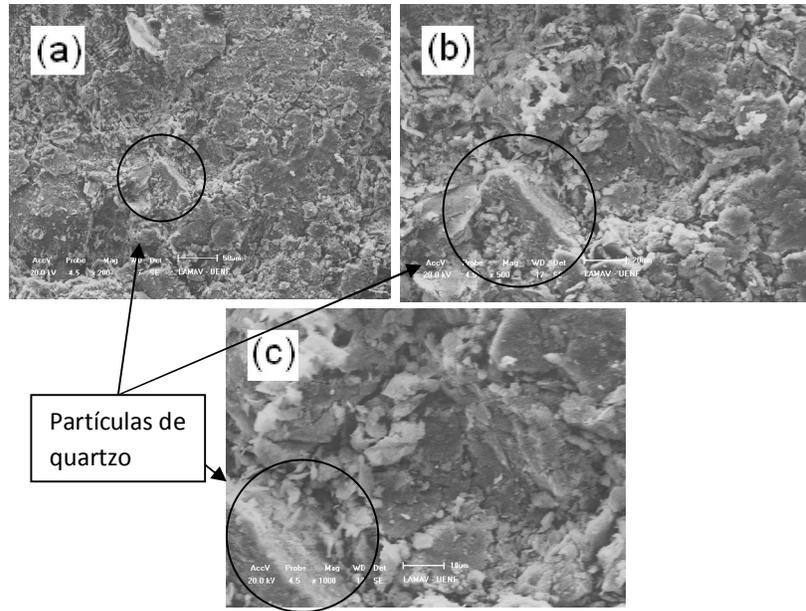


Figura 4.32 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 800 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

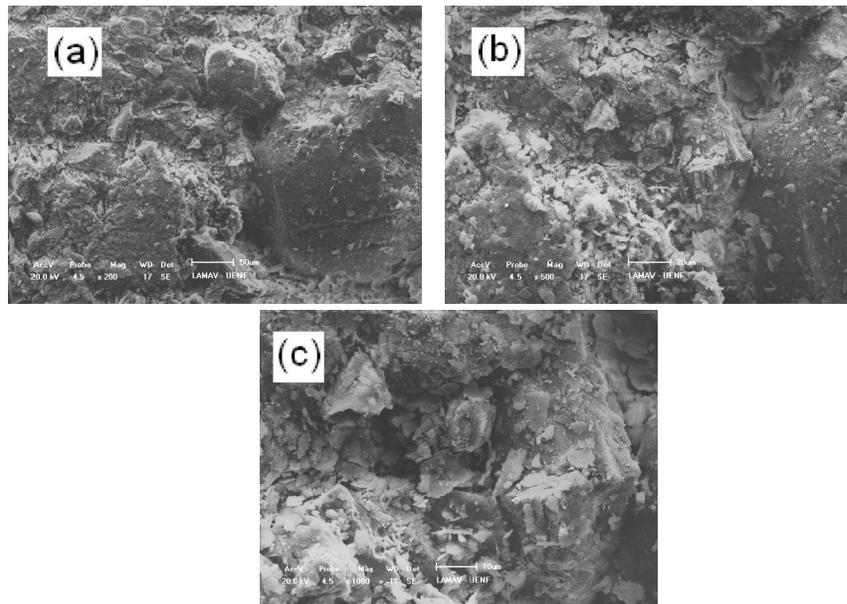


Figura 4.33 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 900 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

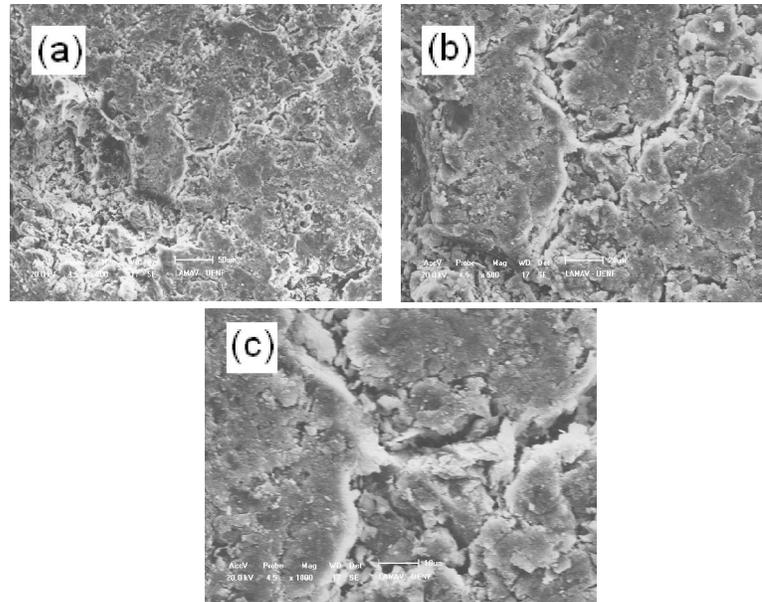


Figura 4.34 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 1000 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

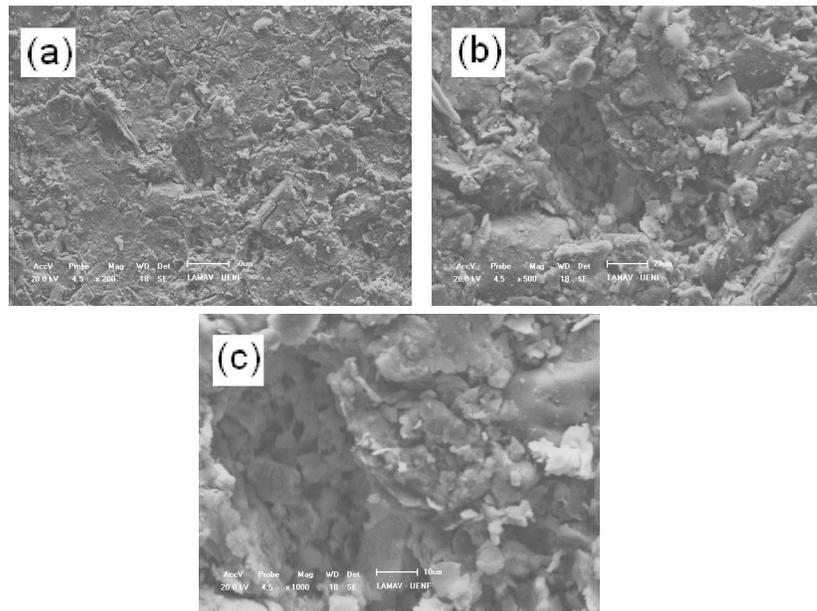


Figura 4.35 - Microestrutura da superfície de fratura para a composição MK20 queimada à temperatura de 1100 °C: (a) 200X; (b) 500X; (c) 1000X.

4.3.2 – Análise de fases por difração de raios-X

A Figura 4.36 apresenta os difratogramas de raios-X da massa cerâmica de referência (MK0) queimada em diversas temperaturas. Observa-se que, quando comparado com o difratograma de raios-X da amostra MK0 obtido a temperatura ambiente (Fig. 4.2), a 700 °C ocorreu o desaparecimento dos picos de difração da caulinita e formação de novas fases. A caulinita experimenta modificação ao longo do ciclo de queima, que se inicia a 450 °C e se completa em torno de 650°C, onde há formação da metacaulinita amorfa. Observa-se também a ausência de gibsita que se transforma em alumina de transição, e que contribui para o aumento da perda ao fogo e refratariedade das argilas. Ainda, pode se observar que a goetita (FeO(OH)), que perde água estrutural a temperatura em torno de 300°C, transformando-se em hematita (Fe₂O₃)(Saleiro, 2010). A 800 °C praticamente não houve mudança nas fases cristalinas da argila.

Acima de 900 °C observa-se uma nova fase proveniente da metacaulinita denominada de mulita. A nucleação da mulita ocorre à temperatura em torno de 950°C (Santos, 1989). Podem-se observar os picos de feldspato e quartzo que representam as impurezas mais encontradas em argilas. A 1000 °C é notada a ausência de mica/ilita. Esses argilominerais perdem água de hidroxila entre 400-600°C. A destruição da estrutura cristalina inicia-se a 900 °C. Ocorre a formação do espinélio a 910 °C. E as transformações encerram-se com a formação da mulita a 1200 °C. A partir de 1100 °C este espinélio alumínio-silício se transforma em mullita, com liberação de cristobalita (Santos,1989). O que comprova a presença da cristobalita a temperatura de 1100 °C no difratograma de raios-X da Figura 4.37.

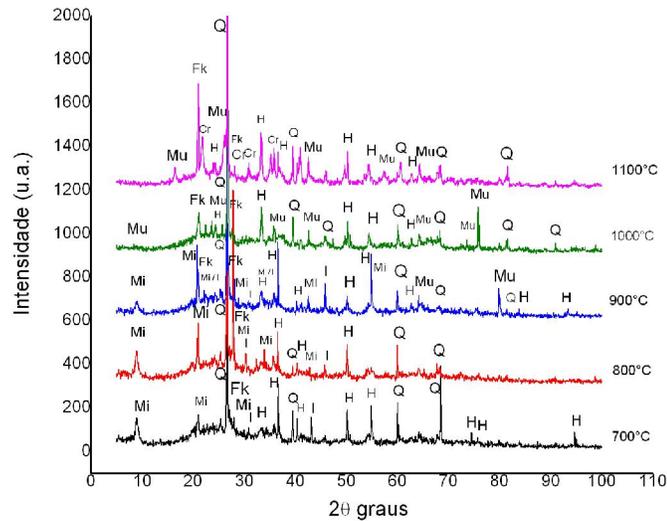


Figura 4.36– Difração de Raios-X das peças de cerâmica vermelha para a massa cerâmica (MK0) queimadas em diferentes temperaturas: Mi- Mica; I – Ilita; Cr – Cristobalita; H – Hematita; Fk- Feldspato; Mu- Mulita; Q- Quartzo.

As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam os difratogramas de raios-X para as peças de cerâmica vermelha preparadas com as massas cerâmicas MK10 e MK20 queimadas em diferentes temperaturas. As seguintes fases cristalinas foram identificadas: mica/ilita, quartzo, cristobalita, carbonato de potássio, fosfato de cálcio, mulita e quartzo. Sendo que a mica/ilita está presente somente até temperatura de 900 °C. Pode-se observar a presença de carbonato de potássio (K_2CO_3) até temperatura de 800 °C, devido esse composto se fundir a temperatura de 891°C (FISPQ, 2002). Segundo Toledo (2003) o K_2CO_3 reage para formar fase líquida nas temperaturas de aproximadamente 800 °C - 900 °C, e podem ser encontrados também como impurezas em argilas. A presença de fosfato de cálcio em todas as temperaturas deve-se a esse composto se fundir a temperatura acima de 1100°C (FLUIDNOVA, 2010). A presença do fosfato de cálcio presente no difratograma está relacionada à composição química do RCBCA. Isso é devido ao fósforo ser componente essencial para o desenvolvimento das plantas, e compor fertilizantes usados para adubação da cana-de-açúcar (Francisco, 1983).

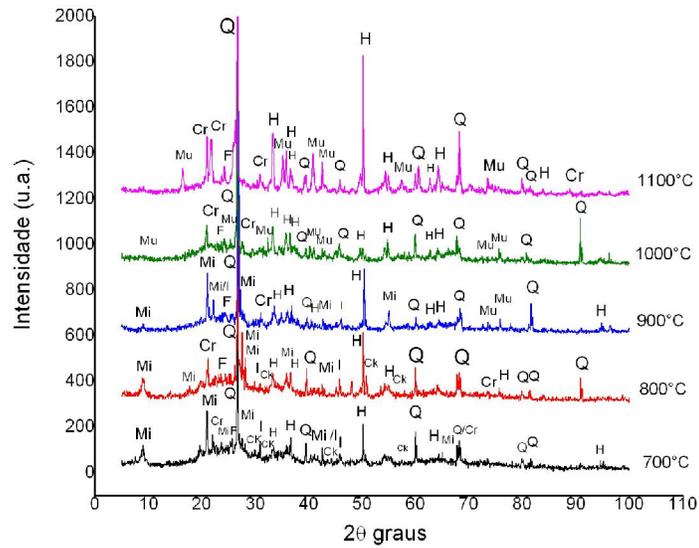


Figura 4.37– Difração de Raios-X das peças de cerâmica vermelha para a massa cerâmica (MK10) queimadas em diferentes temperaturas: Mi- Mica; I – Ilita; F – Fosfato de cálcio; H – Hematita; Mu- Mulita; Ck – Carbonato de potássio; Cr- Cristobalita; Q- Quartzo.

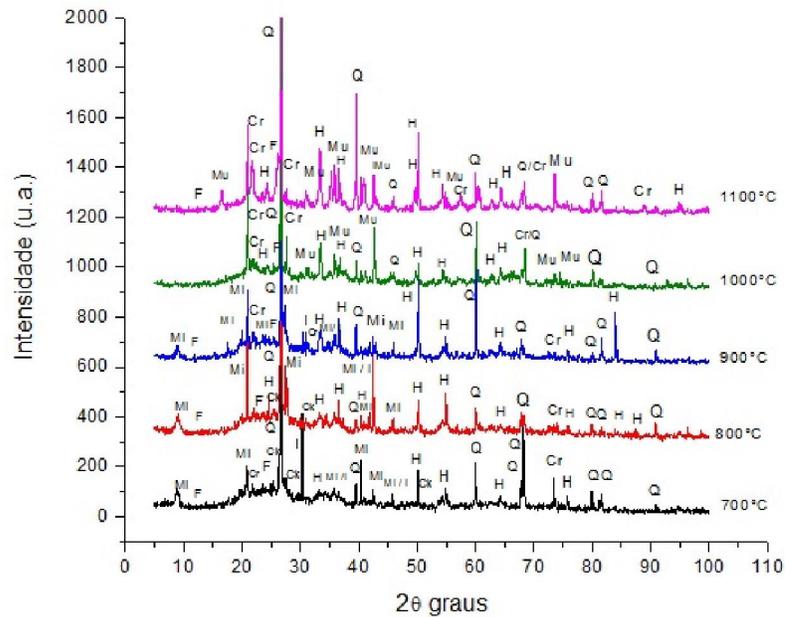


Figura 4.38– Difração de Raios-X das peças de cerâmica vermelha para a massa cerâmica (MK20) queimadas em diferentes temperaturas: Mi- Mica; I – Ilita; H – Hematita; Mu- Mulita; Ck – Carbonato de potássio; Cr- Cristobalita; Q- Quartzo.

A Figura 4.39 mostra os difratogramas de raios-X das composições MK0, MK10 e MK20 queimadas a 1000 °C. Pode-se observar que há a ausência de picos de feldspato nas composições MK10 e MK20. No entanto, a adição do RCBCA na massa argilosa pura não mudou as fases cristalinas majoritárias. Verifica-se que houve a formação de duas novas fases, a cristobalita e o fosfato de cálcio. A cristobalita é um dos principais compostos presentes na composição do RCBCA e se forma em argilas através da mulita. Já o fosfato de cálcio está presente também no RCBCA, podendo ser comprovado com a presença dos dois compostos na difração de raios-x do resíduo da Figura 4.1.

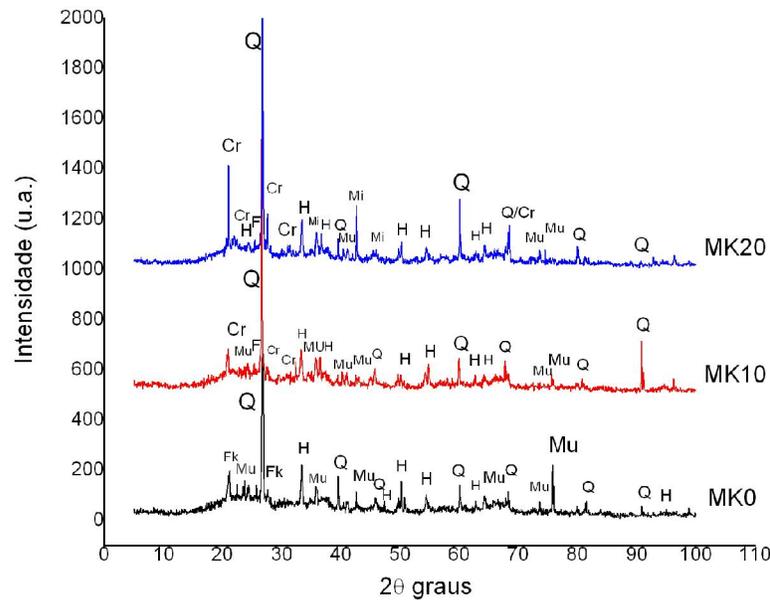


Figura 4.39– Difração de Raios-X das composições (MK0, MK10 e MK20) queimadas a 1000°C. F – Fosfato de cálcio; H – Hematita; Mu- Mulita; Cr- Cristobalita; Q- Quartzo.

4.4 – Efeitos do RCBCA nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha

4.4.1 – Avaliação das propriedades tecnológicas de secagem

Na Tabela 4.8 estão apresentados os valores das propriedades tecnológicas das peças cerâmicas secas a 110°C. Para melhor visualização do efeito do RCBCA

nas propriedades das peças cerâmicas foram construídos os gráficos para retração linear, massa específica bulk e resistência a compressão diametral, conforme mostrado nas Figuras 4.40 a 4.42.

Tabela 4.8 – Propriedades tecnológicas das peças cerâmicas secas.

Peças de cerâmica vermelha secas a 110°C			
Amostras	Massa específica bulk (g/cm ³)	Retração linear (%)	Resistência à compressão diametral (MPa)
MK0	1,75 +/- 0,02	0,10 +/- 0,06	0,5 +/- 0,08
MK5	1,71 +/- 0,02	0,09 +/- 0,04	2,5 +/- 1,13
MK10	1,72 +/- 0,02	0,06 +/- 0,04	2,1 +/- 0,9
MK15	1,67 +/- 0,01	0,08 +/- 0,04	0,5 +/- 0,2
MK20	1,70 +/- 0,02	0,05 +/- 0,03	0,3 +/- 0,03

Observa-se que na Figura 4.40 que praticamente não ocorreu variação na retração linear de secagem para as composições estudadas. Nota-se uma leve diminuição para a composição MK20 em comparação com a massa de referência, mesmo assim dentro da dispersão dos dados experimentais. Sabe-se que o RCBCA atua na diminuição da plasticidade e conseqüentemente na retração. Isto é importante uma vez que contribui para evitar trincas, fissuras e empenamento durante o processo de secagem. A Figura 4.41 apresenta o efeito da adição do RCBCA na massa específica Bulk das peças cerâmicas. Pode-se observar que as peças contendo RCBCA são somente ligeiramente menos densas. Isto se deve ao fato do resíduo contribuir para um menor grau empacotamento das massas estudadas, diminuindo a densificação das peças.

A resistência de tração por compressão diametral das peças cerâmicas secas a 110°C é mostrada na Figura 4.42. Nota-se que a resistência mecânica aumenta com a incorporação de até 5 % em peso de RCBCA (amostra MK5), o qual atinge resistência mecânica máxima de 2,5 MPa. Novas adições de RCBCA tende a diminuir significativamente a resistência mecânica das peças cerâmicas. Este comportamento pode ser atribuído à composição do resíduo, que é rico em partículas de quartzo e cristobalita, além da presença de impurezas como bagaço de cana não queimado.

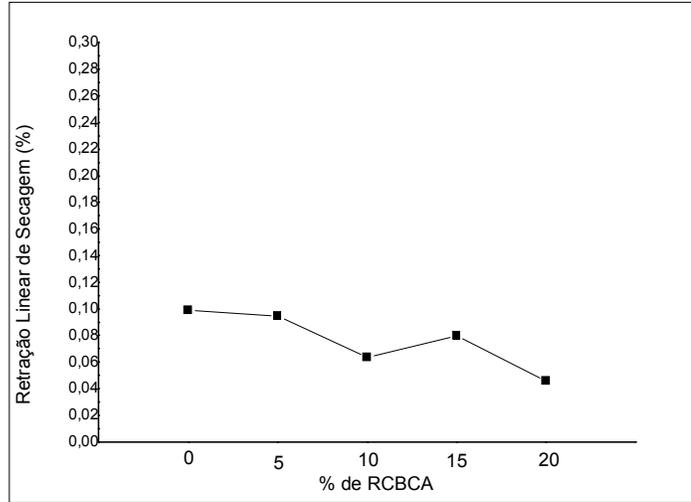


Figura 4.40 – Retração linear de secagem das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA.

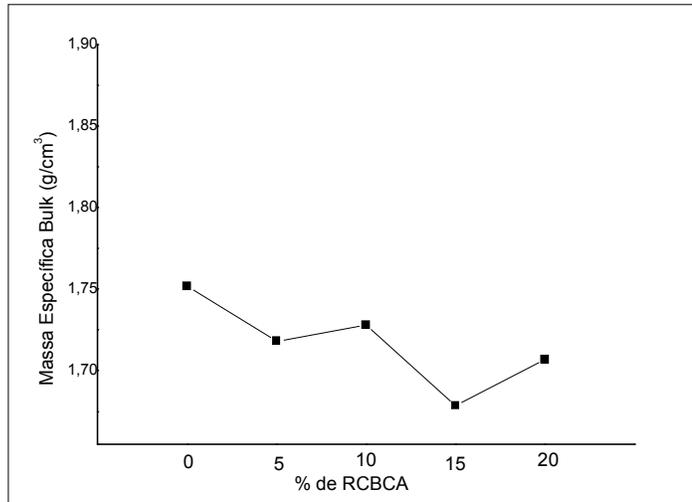


Figura 4.41 – Massa específica Bulk das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA.

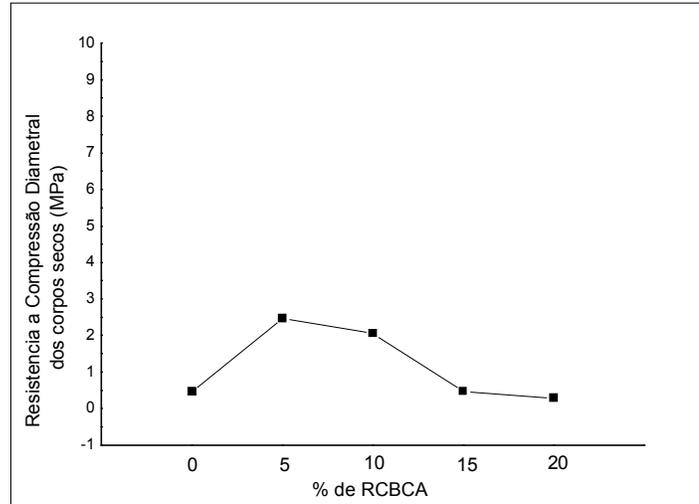


Figura 4.42 – Resistência à compressão diametral das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA.

4.4.2 – Avaliação das propriedades tecnológicas após queima

Com a finalidade de identificar a qualidade das peças de cerâmica vermelha produzidas foram determinadas neste trabalho as seguintes propriedades de interesse tecnológico: retração linear, massa específica aparente, absorção de água, porosidade aparente e resistência à compressão diametral.

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de retração linear de queima obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados no gráfico da Figuras 4.43.

Tabela 4.9 – Retração linear das peças cerâmicas queimadas

Amostras	Temperatura de Queima				
	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
Retração Linear de Queima (%)					
MK0	0,90 +/- 0,06	0,83 +/- 0,05	1,60 +/- 0,19	2,70 +/- 0,21	8,14 +/- 0,25
MK5	0,90 +/- 0,05	0,90 +/- 0,09	1,80 +/- 0,21	2,80 +/- 0,31	8,33 +/- 0,16
MK10	0,72 +/- 0,06	0,63 +/- 0,05	1,52 +/- 0,06	2,27 +/- 0,24	6,81 +/- 0,26
MK15	0,84 +/- 0,07	0,76 +/- 0,03	1,60 +/- 0,09	2,37 +/- 0,25	7,10 +/- 0,28
MK20	0,61 +/- 0,05	0,62 +/- 0,04	1,17 +/- 0,09	2,00 +/- 0,14	6,01 +/- 0,16

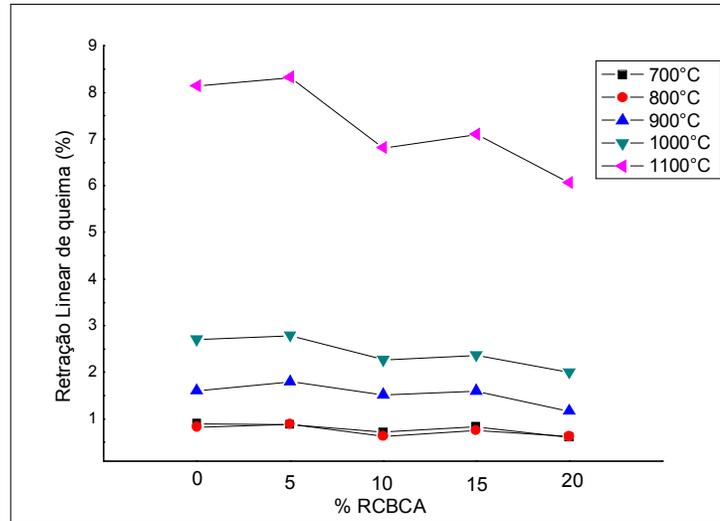


Figura 4.43 – Retração Linear de queima

A Figura 4.43 apresenta a retração linear em função da temperatura de queima e do percentual de RCBCA para as peças de cerâmica vermelha. Os resultados mostram que a retração linear é influenciada por ambos a temperatura de queima e adição do RCBCA.

O efeito da temperatura de queima foi o de aumentar o valor da retração linear das peças cerâmicas, principalmente acima de 900 °C, independentemente do teor de RCBCA incorporado. Pode-se observar também que até 1000 °C os valores de retração linear são relativamente baixos (0,6 – 2,9 %). Acima de 1000 °C, no entanto, a sinterização acelera e são obtidos altos valores de retração linear (6,1 – 8,3 %). Isto significa que nesta região de temperatura de queima o mecanismo de sinterização por fluxo viscoso é dominante, devido provavelmente à presença de uma fase líquida.

Pode-se observar que em geral o efeito da adição do RCBCA é o de diminuir a retração linear das peças cerâmicas, principalmente para adições acima de 5 % em peso de RCBCA. Este comportamento pode ser atribuído principalmente à presença de grandes concentrações de quartzo e cristobalita no RCBCA, conforme mostrado no difratograma de raios-X do RCBCA (Fig. 4.1).

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de massa específica aparente obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados no gráfico da Figuras 4.44.

Tabela 4.10 – Massa específica aparente das peças cerâmicas queimadas

Temperatura de Queima					
Amostras	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
Massa Específica Aparente (g/cm ³)					
MK0	1,63 +/- 0,01	1,6 +/- 0,01	1,65 +/- 0,02	1,70 +/- 0,01	1,93 +/- 0,03
MK5	1,57 +/- 0,01	1,57 +/- 0,01	1,62 +/- 0,01	1,68 +/- 0,02	1,94 +/- 0,01
MK10	1,60 +/- 0,01	1,56 +/- 0,01	1,61 +/- 0,02	1,67 +/- 0,02	1,86 +/- 0,02
MK15	1,51 +/- 0,01	1,52 +/- 0,01	1,55 +/- 0,01	1,60 +/- 0,01	1,77 +/- 0,02
MK20	1,56 +/- 0,01	1,55 +/- 0,02	1,58 +/- 0,02	1,65 +/- 0,01	1,78 +/- 0,01

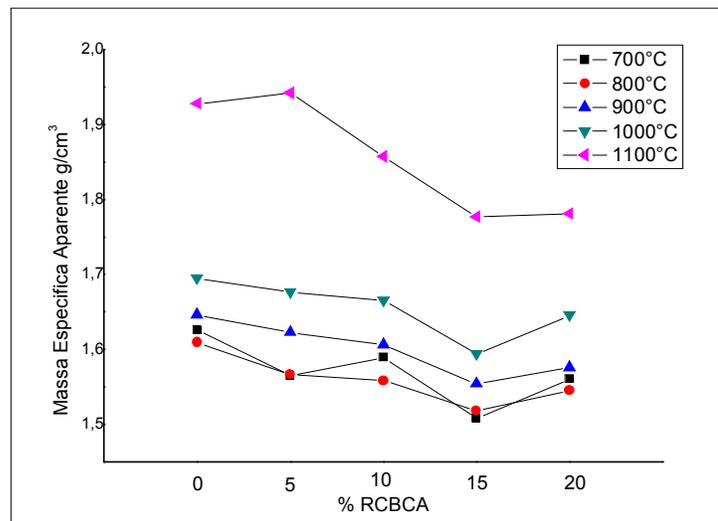


Figura 4.44 – Massa específica aparente das peças queimadas.

A Figura 4.44 apresenta a massa específica aparente (MEA) em função da temperatura de queima e do percentual de RCBCA para as peças de cerâmica vermelha.

Como esperado, o efeito da temperatura de queima foi o de aumentar a densificação das peças cerâmicas, principalmente acima de 900 °C, independentemente do teor de RCBCA incorporado.

E observa-se que a adição do RCBCA influenciou o comportamento de densificação dos corpos de prova. Para todas as temperaturas a cinza diminuiu a densificação das peças, principalmente para MK15 e MK20. A 1100°C onde acontece uma fusão maior das peças, foi que obteve melhores resultados, sendo

que para essas composições (MK15 e MK20) as peças se mostraram menos densas. Isso comprova que o RCBCA influencia no grau de empacotamento da peça como mostrado na figura 4.40 da massa específica Bulk.

Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados de absorção de água obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados no gráfico da Figuras 4.45.

Tabela 4.11 – Absorção de água das peças cerâmicas queimadas

Amostras	Temperatura de Queima				
	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
Absorção de Água (%)					
MK0	22,76 +/- 0,5	23,16 +/- 0,9	23,67 +/- 0,3	23,02 +/- 0,1	15,59 +/- 0,1
MK5	24,50 +/- 0,5	25,35 +/- 0,9	24,23 +/- 0,18	23,15 +/- 0,4	14,45 +/- 0,2
MK10	23,72 +/- 0,04	25,46 +/- 0,7	25,8 +/- 0,17	22,88 +/- 0,16	17,24 +/- 0,18
MK15	26,98 +/- 0,5	27,40 +/- 0,6	26,75 +/- 0,1	25,66 +/- 0,04	19,50 +/- 0,4
MK20	25,94 +/- 0,6	24,93 +/- 0,8	27,05 +/- 0,2	24,24 +/- 0,2	19,18 +/- 0,1

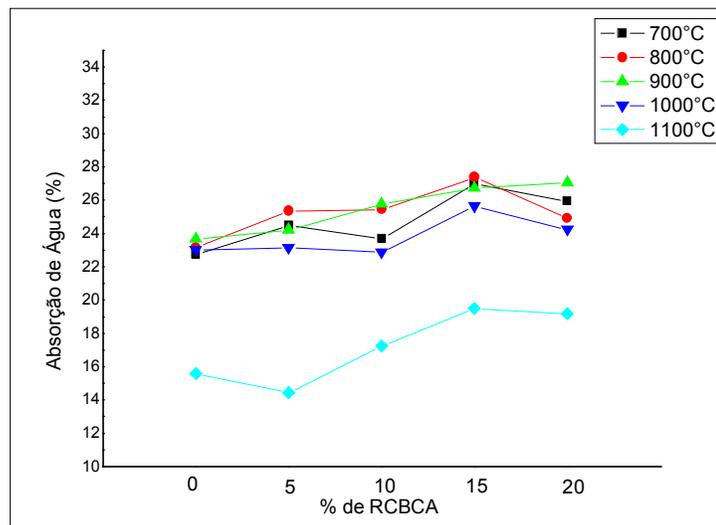


Figura 4.45 – Absorção de água das peças queimadas.

Os resultados de Absorção de água das peças queimadas são mostrados na figura 4.45. A absorção de água é uma propriedade física que está associada à porosidade aberta e microestrutura do material sinterizado. Os resultados mostram que os valores de absorção de água das peças cerâmicas são fortemente

influenciados pela adição do RCBCA e pela temperatura. Em geral tem-se um aumento da absorção de água com a adição do resíduo. No entanto, nota-se que incorporação de até 10% RCBCA (Composições MK5 e MK10) praticamente não acarretou alteração nos valores de absorção de água, e que os resultados acima de 10% tendem a aumentar a absorção de água das peças, que se mantiveram nos valores aproximados aos utilizados pelas indústrias <25%. Durante a queima das peças há uma decomposição da matéria orgânica o que contribui para gerar poros. Isso significa que a alta concentração de RCBCA pode acarretar o aumento de poros na peça, devido o RCBCA apresentar alto teor de matéria orgânica na sua composição como é mostrado na tabela 4.1.

Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados de porosidade aparente obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados no gráfico da Figuras 4.46.

Tabela 4.12 – Porosidade Aparente das peças cerâmicas queimadas

Amostras	Temperatura de Queima				
	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
Porosidade Aparente (%)					
MK0	40,5 +/- 0,28	41,86+/-1,16	40,55 +/- 1,06	39,9 +/- 0,52	30,2+/-1,08
MK5	42,2 +/- 0,30	42,56+/-0,23	41,56 +/- 0,61	40,3 +/- 0,73	29,35 +/- 0,50
MK10	40,86+/-0,33	42,57+/-0,36	41,93 +/- 0,51	40,2 +/- 0,73	32,37 +/- 1,13
MK15	43,27+/-0,37	43,53+/-0,53	43,02 +/- 0,74	42,2 +/- 0,51	35,26 +/- 0,80
MK20	41,74+/-0,50	42,37+/-0,99	41,86 +/-1,73	40,03 +/- 0,50	34,66 +/- 0,71

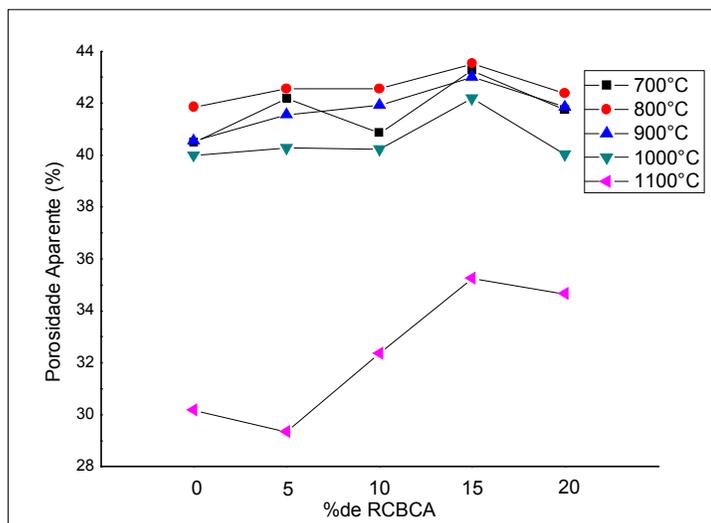


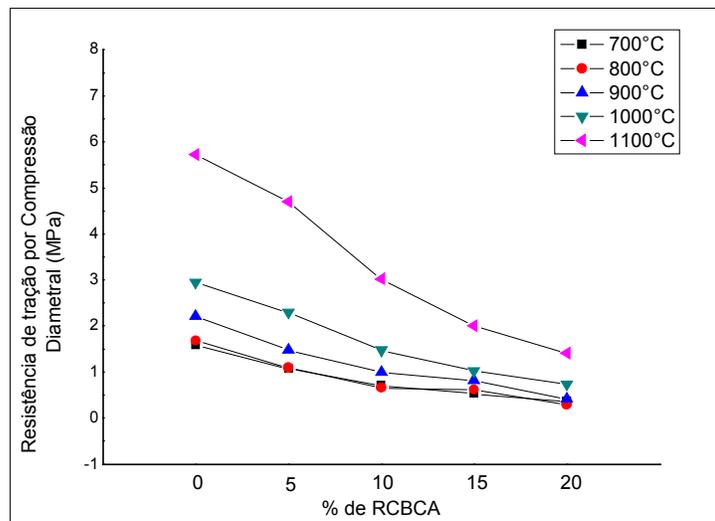
Figura 4.46 – Porosidade aparente das peças queimadas.

A porosidade aparente está relacionada à quantidade de poros que se formam durante a queima nas peças cerâmicas. E os resultados de porosidade estão mostrados na figura 4.46, onde segue o mesmo comportamento de absorção de água da figura 4.45. Esse comportamento pode se observar para a massa específica aparente que aumentou a densificação das peças em temperaturas maiores, acarretando a diminuição da porosidade também nas mesmas temperaturas.

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados de resistência de tração por compressão diametral (RDC) obtidos para as propriedades tecnológicas das peças cerâmicas. E para melhor visualização esses resultados são mostrados no gráfico da Figuras 4.47.

Tabela 4.13 – Resistência de tração por compressão diametral (RCD) das peças cerâmicas queimadas

Amostras	Temperatura de Queima				
	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
	Resistência de tração por Compressão Diametral (MPa)				
MK0	1,60 +/- 0,05	1,68 +/- 0,08	2,22 +/- 0,21	2,95 +/- 0,3	5,73 +/- 1,27
MK5	1,08 +/- 0,06	1,09 +/- 0,13	1,48 +/- 0,04	2,29 +/- 0,50	4,70 +/- 0,41
MK10	0,71 +/- 0,08	0,66 +/- 0,05	1,00 +/- 0,09	1,47 +/- 0,16	3,02 +/- 0,42
MK15	0,54 +/- 0,03	0,62 +/- 0,08	0,82 +/- 0,04	1,03 +/- 0,06	2,00 +/- 0,35
MK20	0,36 +/- 0,1	0,29 +/- 0,07	0,41 +/- 0,07	0,74 +/- 0,08	1,41 +/- 0,21



4.47 – Resistência de tração por compressão diametral dos corpos de prova queimados

A figura 4.47 mostra a resistência mecânica por compressão diametral dos corpos de provas queimados em função do teor de cinza incorporada na massa cerâmica. Houve uma diminuição da resistência com a incorporação de RCBCA. Observa-se, considerando a barra de erro estático, que as incorporações MK5 e MK10 não influenciaram nos resultados de resistência nas temperaturas de 1000 e 1100°C, comparada a massa cerâmica de referência, MK0. Enquanto o resultado para outras temperaturas (700, 800 e 900°C) e incorporações (MK15 e MK20) mostrou uma diminuição considerável da resistência mecânica. Isso se deve ao quartzo principal componente mineralógico presente no RCBCA contribuir para diminuição da resistência das peças.

4.5 – Efeito da Incorporação do RCBCA na Cor das Peças Cerâmicas

Um das características dos produtos de cerâmica vermelha é sua cor. Neste trabalho RCBCA foi gradualmente incorporado numa massa argilosa em substituição parcial da argila na fabricação de peças de cerâmica vermelha.

A Figura 4.48 apresenta a coloração das peças de cerâmica vermelha no estado seco (110 °C) incorporadas com RCBCA. Nota-se que todas as peças secas apresentam cor marrom. No entanto, o efeito da adição do RCBCA foi o de modificar a tonalidade na direção de uma cor marrom mais escura. Este efeito está relacionado fundamentalmente à cor do resíduo que é preta. Isso é proveniente da quantidade de matéria orgânica e carbono presentes no RCBCA como resultado da ineficiência da calcinação do bagaço nas fornalhas da usina (Freitas, 2005).

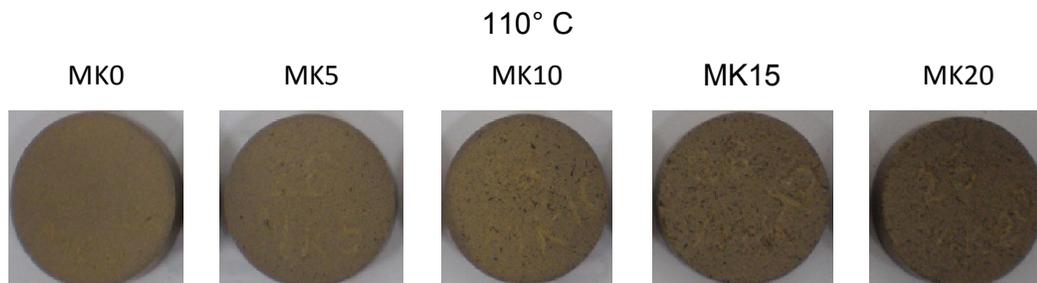


Figura 4.48 – Cor das peças cerâmicas secas a 110°C.

A Figura 4.49 apresenta a coloração das peças de cerâmica vermelha incorporadas com RCBCA e queimadas em diferentes temperaturas. Pode-se notar que o efeito da adição do RCBCA na cor das peças cerâmicas queimadas em todas as temperaturas é muito pequeno. Todas as peças cerâmicas apresentaram cor vermelha. Isso se deve a presença de ferro na estrutura das peças. Nota-se também um ligeiro clareamento das peças com a maior incorporação do RCBCA. Além disso, observa-se também que para todas as composições ocorreu um escurecimento das peças na temperatura de 1100 °C. Este fato está relacionado à oxidação do ferro presente principalmente na argila utilizada. Portanto, adições de RCBCA nas quantidades estudadas (até 20 % em peso) não provocam alterações significativas na cor das peças cerâmicas queimadas.

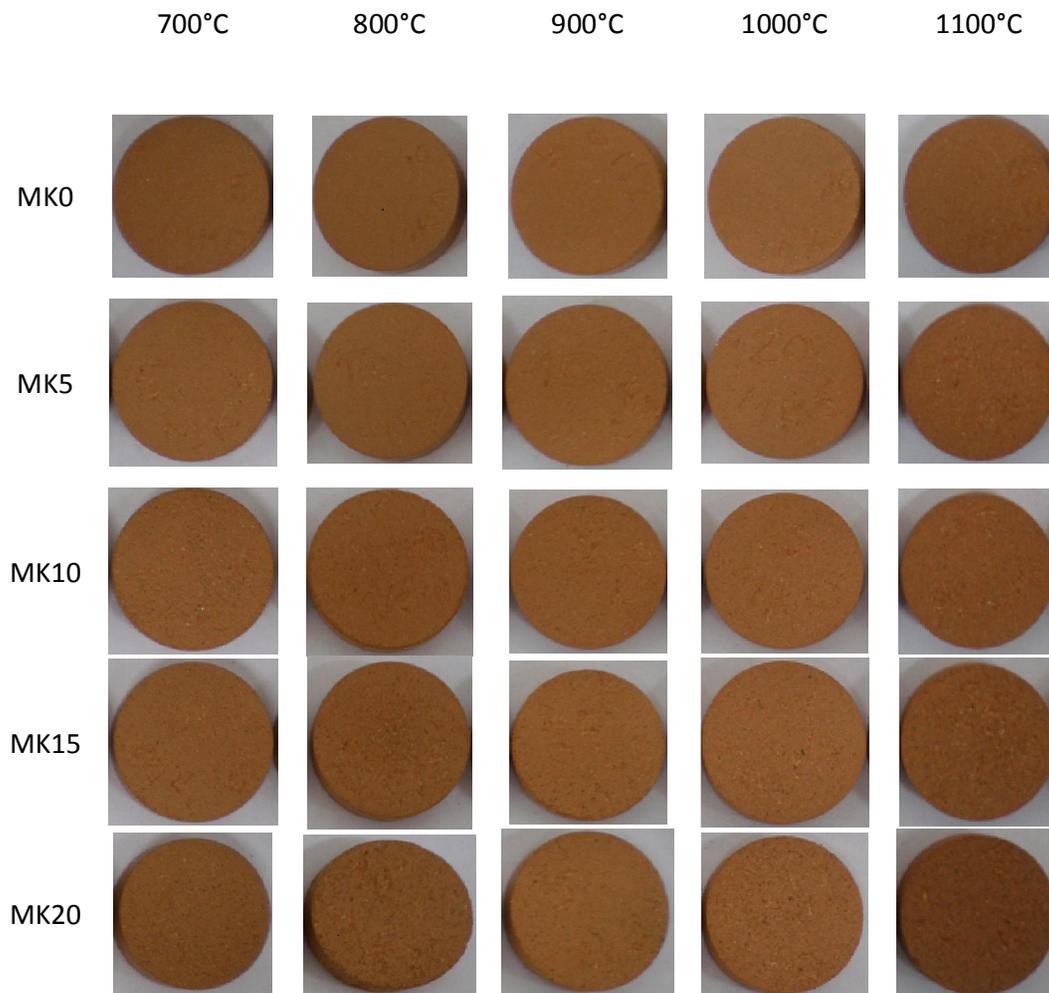


Figura 4.49 – Cor das peças cerâmicas queimadas em diferentes temperaturas.

CONCLUSÕES

Nesta dissertação de mestrado estudos relacionados à influência da incorporação de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (RCBCA) nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha foram realizados. Estes estudos permitiram obter as seguintes conclusões:

- O RCBCA é um material de cor preta e constituído quimicamente principalmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de potássio (K_2O). Além disso, o RCBCA contém uma quantidade considerável de matéria orgânica (10,32 %). Do ponto de vista mineralógico, o RCBCA é constituído principalmente por quartzo e cristobalita, além de quantidades menores de carbonato de potássio, mullita primária e fosfato de cálcio. Do ponto de vista físico, o RCBCA utilizado apresenta alta quantidade de partículas na faixa acima de $63 \mu\text{m}$ (87,8 %), principalmente de partículas de quartzo e cristobalita com morfologia angular e/ou arredondada e agregados porosos, bem como é um material não plástico.

- O RCBCA quando incorporado à massa argilosa pura modifica as características físico-química e mineralógica dela. A adição do RCBCA incorpora partículas grosseiras e diminui a plasticidade global na massa argilosa pura.

- Foi constatado que o RCBCA tende a diminuir as propriedades tecnológicas de secagem (retração linear, massa específica bulk e resistência à compressão). Quanto maior a quantidade de RCBCA adicionado, quanto menores são os valores das propriedades de secagem das peças de cerâmica vermelha.

- Análise mineralógica nas amostras sinterizadas indicou que a incorporação do RCBCA na massa argilosa pura não modificou as fases cristalinas majoritárias, mas introduziu novas fases como cristobalita e fosfato de cálcio. Além disso, a adição do RCBCA tende a modificar as intensidades dos picos de difração.

- Foi verificado que a incorporação do RCBCA influencia a microestrutura sinterizada das peças de cerâmica vermelha. Em geral as peças de cerâmica

vermelha contendo RCBCA são mais porosas e heterogêneas.

- Foi observado que não houve alteração significativa na cor das peças cerâmicas com a adição do RCBCA. Todas as peças sinterizadas apresentaram cor vermelha, independentemente do teor de RCBCA adicionado.

- Foi constatado que a incorporação do RCBCA influencia as propriedades tecnológicas de queima (retração linear, massa específica aparente, absorção de água, porosidade aparente e resistência à compressão). Em geral tem-se que os valores de retração linear, massa específica aparente e resistência mecânica diminuem, enquanto que aumentam os valores de absorção de água e porosidade aparente. O efeito da temperatura de queima foi o de promover uma maior densificação das peças cerâmicas, principalmente nas temperaturas mais altas.

- Finalmente, com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que o RCBCA seja adicionado à massa argilosa pura numa quantidade de até 10 % em peso para fabricação de produtos de cerâmica vermelha para construção civil.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pode-se sugerir:

- Processamento em escala industrial de peças de cerâmica vermelha contendo RCBCA.
- Caracterização ambiental das peças de cerâmica vermelha contendo RCBCA, com ênfase especial sobre o seu potencial poluidor (lixiviação e solubilização) e emissão gasosa durante o processo de queima.
- Estudar a possibilidade de se incorporar o RCBCA em outros materiais cerâmicos para a construção civil, como pisos e revestimentos cerâmicos de alta qualidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, M. R. M. P., Novaes A. C. N. (2001). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ. *Quím. Nova*, vol.25, n° 6b, p.1145-1154.

Alexandre, J. (1997). *Caracterização das argilas do município de Campos dos Goytacazes para utilização em cerâmicas vermelhas*. Dissertação (Mestrado - Ciências de Engenharia). Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF.164 p.

Alexandre, J. (2000). *Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas*. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia com ênfase em Geotecnia) Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 174p.

Ambientebrasil (2009). Coleta e disposição final do lixo. Disponível em www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./residuos. Acesso dez/2009.

Araujo, F., Dantas, A. (2007). Processo de clarificação do caldo de cana pelo método de bicarbonatação. *Revista Ciência & Tecnologia*, ano 1 v 1, 1-6 p.

Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em: <http://www.abceram.org.br> acesso em 28 de out. 2009.

Associação Brasileira de Cimento Portland (2002). Guia básico de utilização do cimento portland. 7ed. São Paulo, 28p.

Associação Brasileira de normas Técnicas (2004). Resíduos sólidos. Classificação: NBR10004, 2ª Ed.

Associação Brasileira de normas Técnicas (1984). Determinação da análise

granulométrica dos solos: NBR 7181, Rio de Janeiro. 1-13p

Associação Brasileira de normas Técnicas (1984). Determinação do limite de plasticidade de solos : NBR 6459, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de normas Técnicas (1984). Determinação do limite de liquidez dos solos: NBR 7180, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de normas Técnicas (1984). Retração por secagem: MB 305. Rio de Janeiro.

ASTM- C373/88 (1994). Test method for water absorption, bulk density and apparent porosity.

Borlini, M. C. (2006). *Incorporação de Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar em Massa Cerâmica Argilosa*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Campos dos Goytacazes - RJ Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF. 178p.

Borlini, M.C., Mendonça, J. L. C. C., Vieira, C.M.F., Monteiro, S. N.(2006). Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e macroestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana-de-açúcar. *Matéria (Rio J.)*, vol.11, n° 4, 433-441p.

Bustamante, G.M., Bressaiani, J. C. (2000). A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica Industrial*. São Paulo. 31 – 36p.

Canilha, L.; Carvalho, W.; Rocha, G.J.M.; Almeida E SILVA, J.B.; Giuliatti, M. (2007). Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>. Acesso em 05 janeiro de 2011.

Capitaneo, J.L. (2003). *Formulação de massas cerâmicas para pisos extrudados semiporosos de cor clara utilizando fonilto e argilas cauliniticas*. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Metalurgia e de Materiais) – Rio de Janeiro – RJ, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 154p.

Castro, C. A. M. R. (1995). *A problemática da agroindústria açucareira no Estado do Rio de Janeiro*. Monografia de Bacharelado - Campos dos Goytacazes - RJ, Faculdade Cândido Mendes, 88p.

Catapreta, A. A. C., Lange, L. C., Murtha, N.A. (1999). Sistema de tratamento e destinação final de resíduos industriais gerados na indústria de produção de insulina. *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, AIDIS*. Desafios para o saneamento ambiental do terceiro milênio. Rio de Janeiro , ABES, 1-8p.

Centrel-Lumina. Incineração de resíduos. Disponível em: www.centrel.lumina.com.br. Acesso 10 de dezembro de 2009.

Coelho A. C. V., Santos P. S., Santos H. S.(2007). Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Quím. Nova* vol.30 no.1. São Paulo, 1282-1294p.

Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Produção de açúcar e álcool mantém recorde. Disponível em: www.conab.gov.br . Acesso em 10 de dezembro de 2009.

Cordeiro, G. C.(2004). *Otimização do processo de moagem mecânica da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar visando seu emprego como aditivo mineral*. Seminário de exame de qualificação para candidatura ao doutorado - Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 126p.

Cordeiro, G. C.(2006). *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço da cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Rio de Janeiro - RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 445p.

Cordeiro, G.C., Toledo F. R. D., Fairbair, E.M.R.(2009). Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em material cimentícios. *Química Nova*. V.32 n° 1, 82-86p.

Damiani, J.C.; Perez, F.; Melchiades, F.G.; Boshi, A.O. (2001). Coração negro em revestimento cerâmico. Principais causas e possíveis soluções. *Cerâmica Industrial*. 12-16p.

Departamento de Recursos Minerais - Pólo Cerâmico de Campos dos Goytacazes - Uma Questão de Tecnologia. Disponível em: <http://www.drm.rj.gov.br> . Acesso em 13 de novembro 2009.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B.(1997a). Recycling of Industrial and Urban waster in Brink Production- *A Review: Tile & Brink Int.* Vol.13, nº 3, 218-225p.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B.(1997b). Recycling of Industrial and Urban waster in Brink Production- *A Review (Part 2): Tile & Brink Int.* Vol.13, nº 4, 302 – 308p.

Dondi, M., Marsigli, M., Fabbri, B.(1998). Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais e urbanos na produção de tijolos. *Cerâmica Informação, Faeza*, 1(1), 17 – 30p.

Empresa brasileira de pesquisa agropecuária – EMBRAPA. Processamento de cana-de-açúcar. Disponível em: www.embrapa.br. Acesso em 10 de dezembro de 2009.

Faria, K. C. P., Gurgel, R. F., Holanda, J. N. F.(2009). Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Use in Ceramic Bodies. *Petch*, Atibaia- SP, ref - 209-015, 1049-1052p.

FIESP/CIESP (2001). Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar). São Paulo: FIESP/CIESP, 85p.

FISPQ (2002). Ficha de informação de segurança de produto químico. Disponível em: www.brenntagla.com/pt/downloads/brochures/FISPQ_-_MSDS_-_HOJA_DE_SEGURIDAD/C/Carbonato_de_Pot__ssio.pdf. Acesso em 21 de dezembro de 2010.

FLUIDIVONA (2010). Engenharia de fluidos, S.A. Ficha de identificação. Disponível em: www.fluidinova.com. Acesso em 21 de dezembro de 2010.

Francisco, J. O (1983). *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil*. (PLANALSUCAR – Programa Nacional de Melhoramento de Cana-de-açúcar. Instituto da cana-de-açúcar e do álcool nº 2. 264p.

Freitas, E. S. (2005). *Caracterização de cinza de bagaço da Cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF. 81p.

Gomes, C.F. (1988). *Argilas: o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal.

Jordão, M. A. P., Zandonadi, A. R.(2002) Informações Técnicas: Anuário Brasileiro de Cerâmica. *Associação Brasileira de Cerâmica*, São Paulo, 26-64p.

Karvat, F.; Camargo, N.H.A.; Soares, C.; Bellini O.J., Silva, R.F.; Tomiyama, M., Folgueras, M.V.; Gemeli, E. (2005). Elaboração e Caracterização de um Biomaterial Compósito a partir de uma Matriz Fosfato de Cálcio/ $Al_2O_3-\alpha$ para Aplicação Como Implante e Restituição Óssea. *Revista Matéria*, v. 10, n. 1, 43 – 50p.

Manhães, M. S. (1999). Adubação, correção do solo e uso de resíduos da agroindústria. In: Tecnologia Canaveira nas Regiões Norte Fluminense e Sul do Espírito Santo - *Boletim Técnico*, n.12. Campos dos Goytacazes: UFRJ, apud Cordeiro (2004). 24-31 p.

Martins, C. H. ; Zanella, R. M. ; Júnior, R P.(2007). “Potencial do uso da cinza do bagaço de cana-se-açúcar como agregado miúdo”. In: I SEUEM-Seminário de Engenharia Urbana da Universidade Estadual de Maringá, 2007, Maringá. CDRoom do Evento, . v. 1. p. 121-126p.

Más, E. (2002). Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha. Os combustíveis. *Editora Pólo Produções Ltda.*, São Paulo. 33-48p.

Meira, J. M. L.(2001). Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. *Comunicações técnicas*. 01 – 07p.

Menezes, R.R, Neves, G.A., Ferreira , H.C.(2002). O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas *Rev.Bras. Eng. Agric. Amb.* , Vol 6,nº2, 303 – 313p.

Metha, P. K., Monteiro, P.J.M. (1994). Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1ª ed. São Paulo: *Editora PINI*, 616p.

Morais, D. M.; Sposto R. M. (2006). Propriedades tecnológicas e mineralógicas das argilas e suas influências na qualidade de blocos cerâmicos de vedação que abastecem o mercado do Distrito Federal. *Cerâmica Industrial*, v11,n.5. D.F-Brasil. 35-35 p.

Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Cabral Junior, M. (2001). As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*. v. 6, nº2.28-39p.

Motta, J. F. M.; Zanardo, A.; Cabral JUNIOR, M. Tanno, .C.,Cuchierto,G.(2004). As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. *Cerâmica Industrial*. v. 9, nº2. 33-46 p.

Oliveira, D. M. (2003). *Aplicação da técnica de solidificação/Estabilização para resíduos oleoso da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Florianópolis – SC. Universidade Federal Santa Catarina, EFSC, 131p.

Pinheiro. R. M. (2009). *Desenvolvimento de pavimento argiloso extrudado: Adoquim Cerâmico*. Projeto de tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF, 62p.

Pracidelli, S., Melchiades, F.G. (1997). A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, v.2, n.1-2, jan./abr., 31-35p.

Ramos, I. S., Barroso, J.A., Ramalho, R.S. (2001). Espacialização das áreas de exploração de argilas em Campos dos Goytacazes. *Anais X SBSR, Foz do Iguaçu, INPE*, 323 – 330p.

Ramos, I. S. (2000). *Delimitação, caracterização e cubagem da região de exploração de argila no município de Campos dos Goytacazes*. Dissertação (Mestrado em Ciência de Engenharia com ênfase em Geotecnia). Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 78p.

Revista Rural (2005). Moagem: transformação da cana em riqueza. Rev. 8. Disponível em: www.revistarural.com.br. Acesso em 10 de dezembro de 2009.

Ribeiro, M. M (2002). *Incorporação de Rejeitos Oleosos em Cerâmica Argilosa Extrudada*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF, 103p.

Rocha, J.C (2002). Componentes são produzidos com adição de cinzas. Revista Habitare. Disponível em: www.habitare.infohab.org.br. Acesso em 11 de dezembro de 2009.

Rocha, R. R, Zanardo A., Moreno, M. M. T. (2008). Estudo do comportamento reológico de barbotinas preparadas com argilas da Formação Corumbataí utilizadas no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP). *Cerâmica* vol.54 n° 331 São Paulo, 332-337p.

Saboya, F.Jr. , Alexandre, J. (1999). Algoritmo para misturas combinadas de solos na confecção de peças cerâmicas vermelhas. *Cerâmica* vol. 45, nº 296. São Paulo . 181-183p.

Sabrah, B.A., Ebied, E.A. (1987). *Utilization of cement-dust a substitute of some Clay content in Clay-sand*. Freiburg, 1, 5129-5137p.

Saleiro, G. Teixeira (2010). *Avaliação do processamento de cerâmica vermelha sob condições de queima rápida*. Dissertação (Mestrado - Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 74p.

Santos, P. S.(1989). *Ciência e tecnologia das argilas, 2ª Ed., São Paulo, Edgard Blucher*, v.1, 405p.

Silva, M.A., (2009). *Estudo da influencia da incorporação de resíduo de rocha ornamental nas propriedades de porcelana elétrica aluminosa*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF, 87p.

Silva, M. M. F. (2007). *Nanocompósito resultante da reação do mineral argiloso com agentes sililantes. Síntese, caracterização e Aplicação*. Dissertação (Mestrado em Química) - João Pessoa – PB. Universidade Federal da Paraíba, UFB. 83p.

Silva, N.I.W., Calarge, L.M., Chies, F., Mallmann, I. E., Zwonok, O. (1999). Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, V 45 nº296, São Paulo, 184 – 187p.

Soares, J. M. D., Zetti, R. R., Tavares, I. S., Pinheiro, R. B. (2004). Panorama Sócio-Econômico das Indústrias de Cerâmica Vermelha da Região Central do Estado do Rio Grande do Sul, *Cerâmica Industrial*, 39- 46p.

Souza, C.C.(2007). *Efeito da incorporação de resíduo de minério de ferro nas propriedades e na microestrutura de cerâmica argilosa do município de Campos dos Goytacazes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF, 76p.

Tubino, L.C.B., Borba, P. SENAI (2006). Dossiê Técnico: Etapas do Processo Cerâmico a sua influência no produto final- massa, extrusão, secagem e queima. *SENAI-RS*.

Teixeira, R. S., Souza, A. E., Santos, G. T. A., Pena, A. F. V. (2008). Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, V.91, 1883 – 1887p.

Toledo, R. (2006). *Técnicas fototérmicas e de raios-X para monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Campos dos Goytacazes - RJ Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF. 326p.

Vieira, C. M. F.; Feitosa, H. S.; Monteiro, S.N., Duailibi Filho, J. (2001). Formulação de massa de revestimento cerâmico com argilas plásticas de campos dos goytacazes (RJ) e Tauá (SP). *Cerâmica Industrial*. 43 – 49p.

Vieira, C.M.F. (2001). *Caracterização das Argilas de Campos dos Goytacazes. RJ Visando a Fabricação de Revestimento Cerâmico Semiporoso*. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais)- Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF, 118p.

Vieira, C.M.F. (2002). *Introdução à tecnologia de cerâmica vermelha*. Campos dos Goytacazes. RJ,134p.

Vieira, C. M. F.; Feitosa, H. S.; Monteiro, S.N. (2003). Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha através da Curva de Bigot. *Cerâmica Industrial*, Jan/Fev, 42-46p.

Vita, S; Luma, F. J. (2007). Descrição de técnicas da química na produção de bens de acordo com relatos dos naturalistas viajantes no Brasil colonial. *Química Nova*, Vol.30, nº 5. 1381 – 1386p.