

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE SILICATO DE CÁLCIO PARA
ISOLAÇÃO TÉRMICA USANDO RESÍDUO LAMA DE CAL

FLAVIANE HELENA GUEDES LEITE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO- UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ

FEVEREIRO DE 2018

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE SILICATO DE CÁLCIO PARA ISOLAÇÃO TÉRMICA USANDO RESÍDUO LAMA DE CAL

FLAVIANE HELENA GUEDES LEITE

“Tese de doutorado apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual
do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte
das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia e Ciências dos
Materiais”.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO DE 2018

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE SILICATO DE CÁLCIO PARA ISOLAÇÃO TÉRMICA USANDO RESÍDUO LAMA DE CAL

FLAVIANE HELENA GUEDES LEITE

“Tese de doutorado apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais”.

Aprovada em 07 de fevereiro de 2018.

Comissão Examinadora:

Prof. Aline Sardinha Cordeiro Morais (D. Sc., Engenharia de Materiais) - IFF

Prof. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc., Engenharia Química) – UENF

Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D.Sc., Física) - UENF

Prof. José Nilson França de Holanda (D. Sc., Engenharia de Materiais) - UENF

Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças e saúde, permitindo que eu concluísse com êxito mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais por todo amor, carinho e dedicação de sempre, serei eternamente grata!

Ao meu esposo Maurício por todo o apoio, paciência e incentivo que teve durante esses mais quatro anos de ausências constantes.

Aos meus irmãos e sobrinhos pelo apoio.

Ao professor José Nilson pela oportunidade, ensinamentos, paciência e confiança para a realização deste trabalho.

Ao professor Roberto Trindade pela atenção, conhecimento e dedicação para conclusão desse projeto.

Ao meu amigo Thiago por todo carinho, atenção, disponibilidade, dedicação e companheirismo.

Aos meus amigos que o LAMAV proporcionou: Mariane, Michele Babisk, Aline Moraes, Lara, Darlan e Juliana que de alguma forma estiveram presente, sempre me ajudando.

As minhas amigas Leize, Camila, Fernanda e Patrícia que sempre me motivaram, mesmo distantes.

A Rafaela Boghi, por toda dedicação, disponibilidade, atenção e comprometimento.

A todos os professores do LAMAV que passaram pela minha formação acrescentando com seus ensinamentos.

Aos técnicos do LAMAV e LECIV: Michel, Rosane, Gabriel, Milton e Vanúcia pela ajuda na realização da parte experimental.

A FAPERJ pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que não foram citados, mas contribuíram para minha formação e desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Aspectos gerais.....	1
1.2- Objetivos.....	2
1.3- Justificativas.....	2
1.4- Ineditismo	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1- Resíduos sólidos.....	4
2.2 - Produção de celulose.....	5
2.2.1- Processo de obtenção de celulose.....	6
2.3- Processo Kraft.....	7
2.4- Lama de cal.....	8
2.4.1- Características da lama de cal.....	10
2.5- Diatomita.....	12
2.6- Produção de diatomita.....	14
2.6.1- Características da diatomita.....	16
2.7- Sílica.....	18
2.8- Materiais Cerâmicos isolantes térmicos.....	19
2.9- Silicato de cálcio.....	21
2.10- Silicato de cálcio industrial para isolamento térmica.....	24
2.11- Utilização de resíduos na produção de silicato de cálcio para isolamentos térmicos.....	26
2.12- Ciência fototérmica	35
2.13- Célula aberta (OPC)- Medida de difusividade térmica.....	40
2.13.1- Sinal fotoacústico da célula aberta (OPC).....	41
2.13.2-Sinal fotoacústico.....	43
2.14-Propriedades térmicas.....	44

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1- Matérias-primas.....	47
3.2- Métodos.....	48
3.2.1- Beneficiamento das matérias-primas.....	48
3.2.2- Caracterização das matérias-primas.....	48
3.3- Formulação e síntese do material de silicato de cálcio.....	49
3.4- Caracterização do material de silicato de cálcio.....	51
3.4.1- Difração de raios X (DRX).....	51
3.4.2 - Análise do tamanho do cristalito.....	52
3.4.3- Análises térmicas (ATD/ ATG/) e dilatométrica.....	52
3.4.4- Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)	53
3.4.5- Densidade real dos grãos.....	53
3.4.6- Microscopia confocal (MO).....	53
3.4.7- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
3.5- Material de silicato de cálcio para isolamento térmico.....	54
3.5.1- Caracterização das propriedades térmicas via técnica fotoacústica.....	54
3.5.1.1-Difusividade térmica.....	55
3.5.1.2- Capacidade térmica.....	56
3.5.1.3- Condutividade térmica e Efusividade térmica.....	57
3.5.2- Preparação dos corpos de prova.....	58
3.6 - Ensaio físicos e mecânicos.....	59
3.6.1 - Absorção de água.....	59
3.6.2 - Sucção de água.....	59
3.6.3- Massa específica aparente.....	60
3.6.4- Porosidade aparente.....	60
3.6.5- Resistência à tração pelo método de compressão diametral.....	61
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1- Caracterização das matérias-primas.....	62
4.1.1- Análise mineralógica por difração de raios X.....	62
4.1.2 - Composição química.....	63
4.1.3- Análises térmicas (ATD/ ATG).....	64
4.1.4- Caracterização física.....	66
4.1.4.1 - Distribuição de tamanho de partículas e massa específica real.....	66

4.1.4.2- Morfologia.....	67
4.1.4.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
4.2- Caracterização do pó de silicato de cálcio.....	70
4.2.1- Difração de raios X (DRX).....	70
4.2.2- Análises térmicas (ATD/ ATG).....	73
4.2.3- Dilatometria.....	75
4.2.4- Análise morfológica do silicato de cálcio.....	76
4.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	78
4.2.6- Densidade real do material de silicato de cálcio.....	79
4.2.7- Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)	80
4.2.8- Tamanho do cristalito.....	81
4.3- Avaliação dos corpos de silicato de cálcio para isolamento térmica.....	82
4.3.1- Caracterização física e mecânica.....	83
4.3.2-Análise microestrutural.....	87
4.3.3- Caracterização térmica.....	88
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES.....	93
5.1. Conclusões.....	93
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	95
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Evolução da produção brasileira de celulose.....	6
Figura 2.2 - Cavacos.....	6
Figura 2.3 - Diagrama simplificado da recirculação química no processo kraft.....	7
Figura 2.4 - Fluxograma da produção de dregs, grits e lama de cal.....	9
Figura 2.5 - Análise térmica diferencial e gravimétrica da lama de cal.....	11
Figura 2.6 – Difratoograma da lama de cal.....	12
Figura 2.7 - Fluxograma de beneficiamento da diatomita.....	16
Figura 2.8 - Microscopia eletrônica de varredura da diatomita.....	17
Figura 2.9 - Difração de raios X da amostra de diatomita.....	18
Figura 2.10 - Diagrama de fase para o sistema CaO-SiO ₂	22
Figura 2.11 - Difração de raios X do silicato obtido utilizando como matéria-prima resíduo de Chamote e casca de mexilhão.....	28
Figura 2.12 - Difratoograma de raios X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.....	30
Figura 2.13 - Difratoograma de raios X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita.....	31
Figura 2.14 - Difratoogramas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir de chamote e casca de ovo sem calcinar a 1100 °C. A- Anortita, Ca- Carbonato de cálcio, C-Cristobalita, F- Ferrobustamita, G-Guelenita, H- Hematita, W- Wollastonita, P-Portlandita, Q-Quartzo, R-Rankinita, T- Tridimita, L- Larnita.....	33
Figura 2.15 - Difratoogramas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir de chamote e casca de ovo calcinada a 1100 °C. A- Anortita, Ca- Carbonato de cálcio, C-Cristobalita, F- Ferrobustamita, G-Guelenita, H-	

Hematita, W- Wollastonita, P-Portlandita, Q-Quartzo, R-Rankinita, T- Tridimita, L- larnita.....	33
Figura 2.16- Alexander Graham Bell trabalhando em seu fonofone.....	37
Figura 2.17: Esquema do princípio fotoacústico.....	38
Figura 2.18 - Esboço do microfone de eletreto.....	41
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental empregado.....	46
Figura 3.2- Amostra do resíduo lama de cal utilizada.....	47
Figura 3.3- Amostra de diatomita utilizada.....	47
Figura 3.4 – Material de silicato de cálcio sintetizado a partir da mistura de diatomita e resíduo lama de cal.....	51
Figura 3.5- Peça de silicato de cálcio utilizada para a análise térmica.....	54
Figura 3.6 - Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica.....	56
Figura 3.7- Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica.....	57
Figura 3.8- Peças de silicato de cálcio após a cura.....	59
Figura 4.1- Análise de difração de raios X do resíduo lama de cal.....	62
Figura 4.2- Difratograma de raios X da amostra de diatomita.....	63
Figura 4.3-Análises térmicas (ATD e ATG) do pó de resíduo lama de cal.....	65
Figura 4.4- Análises térmicas (ATD e ATG) da diatomita.....	65
Figura 4.5- Curva de distribuição de tamanho de partículas do resíduo lama de cal.....	66
Figura 4.6- Distribuição do tamanho de partículas da diatomita.....	67
Figura 4.7- Morfologia das partículas do resíduo lama de cal 1075 X: (A) preto e branco; e (B) colorida.....	68
Figura 4.8- Análise morfológica do pó de diatomita 1075 X: (A) colorida; e (B) preto e branco.....	68
Figura 4.9- Micrografias de MEV do resíduo lama de cal (A)300 X e (B) 4000X.	69
Figura 4.10- Micrografias de MEV da diatomita (A) 300 X e (B) 4000X.....	69
Figura 4.11- Difratogramas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir das misturas 0,8D:1,2L. Ca- Calcita, R- Rankinita, W- Wollastonita-1A, P- Portlandita, Q-Quartzo, T- Tridimita, L- Larnita.....	71
Figura 4.12- Difratogramas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir das misturas 1D:1L. Ca- Calcita, R- Rankinita, W- Wollastonita-1A, P-	

Portlandita, Q-Quartzo, T- Tridimita, L- Larnita.....	71
Figura 4.13- Difractogramas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir das misturas 1,2D:0,8L. Ca- Calcita, R- Rakinita, W- Wollastonita-1A, P- Portlandita, Q-Quartzo, T- Tridimita, L- Larnita.....	72
Figura 4.14- Análise térmica (ATD e ATG) da mistura 0,8D:1,2L.....	73
Figura 4.15- Análise térmica (ATD e ATG) da mistura 1D:1L.....	74
Figura 4.16- Análise térmica (ATD e ATG) da mistura 1,2D:0,8L.....	74
Figura 4.17- Dilatometria da mistura 0,8D:1,2L.....	75
Figura 4.18- Dilatometria da mistura 1D:1L.....	76
Figura 4.19- Dilatometria da mistura 1,2D:0,8L.....	76
Figura 4.20 - Análise morfológica dos pós silicatos de cálcio sintetizados com diatomita e lama de cal 1075 X, nas seguintes proporções a)0,8D:1,2L b)1D:1L; c)1,2D:0,8L.....	77
Figura 4.21- MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado com diatomita e resíduo lama de cal da mistura 0,8D:1,2L (a) 300 X; (b)4000 X.....	78
Figura 4.22- MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado com diatomita e resíduo lama de cal da mistura 1D:1L (a) 300 X; (b) 1000 X.....	79
Figura 4.23- MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado com diatomita e resíduo lama de cal da mistura 0,8D:1,2L (a) 300 X; (b) 1000 X.....	79
Figura 4.24- Espectros de infravermelho dos silicatos de cálcio obtidos pelas misturas de diatomita e lama de cal.....	81
Figura 4.25 – Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difractogramas de raios X dos pós de silicatos de cálcio, obtido a partir das misturas : a) 0,8D:1,2L, b) 1D:1L e c)1,2D:0,8L.....	82
Figura 4.26- Porosidade aparente das peças de silicato de cálcio produzidas...	83
Figura 4.27- Densidade aparente das peças de silicato de cálcio produzidas....	84
Figura 4.28- Absorção de água das peças de silicato de cálcio produzidas.....	85
Figura 4.29- Sucção das peças de silicato de cálcio produzidas.....	86
Figura 4.30- Tensão trativa de ruptura das peças de silicato de cálcio.....	87
Figura 4.31- Análise morfológica da superfície de fratura do material de silicato de cálcio sintetizado a partir do resíduo lama de cal e diatomita 1075 X, nas razões molares a)0,8D:1,2L ; b) 1D:1L e c)1,2D:0,8L.....	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição química da lama de cal.....	11
Tabela 2.2 - Distribuição granulométrica da lama de cal, conforme escala da ASTM.....	12
Tabela 2.3 - Reserva e produção mundial de diatomita.....	15
Tabela 2.4 - Composição química da diatomita.....	17
Tabela 2.5 - Análise termogravimétrica da diatomita.....	18
Tabela 2.6 - Distribuição geométrica dos polimorfos da sílica.....	19
Tabela 2.7 - Requisitos Físicos do Silicato de Cálcio.....	23
Tabela 2.8 - Condutividade térmica para as placas e tubos produzidos pela Neotérmica.....	24
Tabela 2.9- Propriedades físicas do Calorisol 815/Thermo 12 produzido pela Calorisol.....	25
Tabela 2.10 - Condutividade térmica para tubos produzidos pela Isopetro.....	26
Tabela 2.11 - Propriedades típicas da cal ligadas a cinza de casca de arroz.....	26
Tabela 2.12 - A densidade aparente, densidade real e condutividade térmica das amostras preparadas por mistura e sinterização a 1100 °C usando diferentes resíduos CaO-SiO ₂ , razão molar de 1:1.....	29
Tabela 2.13 - Valores obtidos para Difusividade e Capacidade Térmica.....	32
Tabela 2.14 - Valores obtidos para a Efusividade e Condutividade Térmica.....	32
Tabela 2.15 – Propriedades térmicas do material de silicato de cálcio, obtido a partir da mistura de chamote e o pó da casca de ovo sem calcinar, das peças com espessuras que variavam entre 350 a 400µm.....	34
Tabela 2.16 - Propriedades térmicas do material de silicato de cálcio, obtido a partir da mistura de chamote e o pó da casca de ovo calcinada, das peças com espessuras que variam entre 350 a 400µm.....	35
Tabela 3.1 – Composições dos silicatos de cálcio e suas formulações.....	50
Tabela 3.2 - Composição das formulações dos silicatos de cálcio (por massa)...	50
Tabela 3.3 – Massa e espessuras das peças utilizadas nas análises térmicas....	55
Tabela 4.1: Composição química da diatomita comercial e do resíduo lama de cal (% em massa).....	64
Tabela 4.2- Densidade real das partículas de silicato de cálcio sintetizadas.....	80
Tabela 4.3- Cálculo do diâmetro dos cristalitos.....	82

Tabela 4.4 - Propriedades térmicas do material de silicato de cálcio, obtido a partir da mistura de diatomita e lama de cal, das peças com espessuras que variavam entre 300 a 400 μ m.....	90
Tabela 4.5 - Porosidade total dos corpos de prova de silicato de cálcio.....	91
Tabela 4.6- Condutividade térmica (W/m.K) da cerâmica multifase para o silicato de cálcio produzido com o resíduo lama de cal e diatomita.....	91
Tabela 4.7- Condutividade térmica do silicato de cálcio sintetizado a partir de diferentes fontes de sílica e cálcio.....	92

Resumo da tese apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais.

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE SILICATO DE CÁLCIO PARA ISOLAÇÃO TÉRMICA USANDO RESÍDUO LAMA DE CAL

Flaviane Helena Guedes Leite

7 de Fevereiro de 2018

Orientador: José Nilson França de Holanda

Este trabalho teve por objetivo a valorização do resíduo lama de cal proveniente da indústria de celulose na produção de material de silicato de cálcio para isolamento térmico. As matérias-primas utilizadas foram resíduo lama de cal como fonte de CaO e diatomita como fonte de SiO₂. As matérias-primas foram caracterizadas em termos de análise química, análise mineralógica, análise morfológica e análises térmicas (ATD/ATG). Três formulações de silicato de cálcio com diferentes razões molares foram preparadas: 0,8 CaO : 1,2 SiO₂, 1 CaO : 1 SiO₂ e 1,2 CaO : 0,8 SiO₂. As formulações foram submetidas a tratamento térmico a 1100 °C/24 h, e depois caracterizadas em termos de mineralogia, tamanho do cristalito, análise química, morfologia, análises térmicas (ATD/ATG e dilatométrica), FTIR, massa específica real dos grãos e propriedades térmicas (difusividade térmica, condutividade térmica, efusividade e capacidade térmica). Os resultados experimentais indicaram que foram obtidos materiais de silicato de cálcio nanoestruturados compostos principalmente de wollastonita (CaSiO₃) com tamanho de cristalito na faixa entre 47,70–52,85 nm. Em seguida peças de silicato de cálcio foram preparadas por prensagem e testadas para determinação das propriedades tecnológicas, tais como: porosidade aparente (28,7-36,1 %), densidade aparente 1,65 –1,93 g/cm³), absorção de água (13,8–16,9 %), sucção de água 0,014–0,049 g/cm².min), resistência à tração por compressão diametral (0,94–3,74 MPa) e condutividade térmica (0,045–0,086 W/m.K). Foi observado que a formulação usando diatomita e resíduo lama de cal na razão molar SiO₂:CaO (1:1) apresentou os melhores resultados em termos de propriedades físicas e térmicas. Portanto, o resíduo lama de cal proveniente da indústria de celulose pode ser valorizado como uma matéria-prima alternativa na produção de material de silicato de cálcio nanoestruturado para isolamento térmico.

Abstract of thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining doctor degree in Materials Engineering and Science.

DEVELOPMENT OF CALCIUM SILICATE MATERIAL FOR THERMAL ISOLATION USING LIME MUD WASTE

Flaviane Helena Guedes Leite

February 7th, 2018

Advisor: José Nilson França de Holanda

The objective of this work was to evaluate the valorization of lime mud waste from the cellulose industry in the production of calcium silicate material for thermal insulation. The raw materials used were lime mud waste as CaO source and diatomite as the source of SiO₂. The raw materials were characterized in terms of chemical analysis, mineralogical analysis, morphological analysis and thermal analysis (DTA/TGA). Three calcium silicate formulations with different molar ratios were prepared: 0.8 CaO : 1.2 SiO₂, 1 CaO : 1 SiO₂ e 1.2 CaO : 0.8 SiO₂. The formulations were subjected to thermal treatment at 1100 °C/24 h, and then characterized in terms of mineralogy, crystallite size, chemical analysis, morphology, thermal analysis (DTA/TGA and dilatometry), FTIR, real specific mass, and thermal properties (thermal diffusivity, thermal conductivity, thermal effusivity and thermal capacity). The experimental results indicated that nanostructured calcium silicate materials composed mainly of wollastonite (CaSiO₃) with crystallite size in the range of 47.70 - 52.85 nm were obtained. Calcium silicate pieces were prepared by pressing and tested to determine the technological properties, such as: apparent porosity (28,7 – 36,1%), apparent density 1.65 - 1.93 g/cm³), water absorption (13.8 (0.94 - 3.74 MPa), water suction 0.014 - 0.049 g/cm².min), tensile strength (0,94 – 3,74 MPa), and thermal conductivity (0.045 - 0.086 W/mK). It was found that the formulation using diatomite and lime mud waste in the molar ratio SiO₂: CaO (1:1) presented the best results in terms of physical, mechanical, and thermal properties. Therefore, lime mud waste from the cellulose industry can be valorized as an alternative raw material in the production of nanostructured calcium silicate material for thermal insulation.

Capítulo 1– Introdução

1.1 - Aspectos Gerais

Os materiais de silicato de cálcio são compostos do sistema CaO-SiO_2 , cujas aplicações mais importantes são como materiais cerâmicos diversos tais como biocerâmicas, porcelanas dielétricas, vidro bioativo e como material de reforço (Felipe-Sesé et al., 2011). No entanto, os silicatos de cálcio são também empregados como materiais cerâmicos para isolamento térmica (Long et al., 2006; Felipe-Sesé et al., 2011) e podem ser obtidos através de reação no estado sólido, a partir de diferentes resíduos gerados nas atividades de variados setores, desde que se tenham materiais que sejam fontes de cálcio e sílica (Felipe-Sesé et al., 2011).

A indústria de celulose gera no seu processo produtivo grande quantidade de resíduos, sendo que um deles é a lama de cal (Assunção et al., 1988). Este resíduo é proveniente do processo Kraft de extração de celulose durante a recuperação da soda cáustica (Cheng, 2009). Este resíduo é rico em carbonato de cálcio (calcita), sendo uma importante fonte de óxido de cálcio (CaO). No Brasil, são geradas anualmente cerca de 8 milhões de toneladas de resíduo de lama de cal (Wirojanagud et al., 2004; Bracelpa, 2015). Em geral este resíduo é acondicionado em aterros próximos às fábricas. No entanto, a disposição ilimitada deste resíduo no solo pode causar sérios problemas ambientais como: i) carreamento de resíduos pela ação das águas de chuva e poluição do solo; e ii) poluição das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados (Machado et. al., 2006). Neste contexto, a busca de uma solução tecnológica alternativa, viável economicamente e ambientalmente, para disposição final deste abundante resíduo é de alto interesse da indústria de celulose e da sociedade como um todo.

O presente trabalho de tese de doutorado se propõe a estudar a viabilidade do desenvolvimento de material de silicato de cálcio para aplicação como material cerâmico para isolamento térmica de baixa temperatura utilizando resíduo sólido de lama de cal como fonte de óxido de cálcio (CaO) e diatomita como fonte de sílica (SiO_2).

1.2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho de doutorado é avaliar a possibilidade de reaproveitamento do resíduo lama de cal proveniente da indústria de celulose na produção de material de silicato de cálcio para isolamento térmica.

Os objetivos específicos são:

- Determinar as características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas das matérias-primas, diatomita e lama de cal.
- Avaliar diferentes razões molares de SiO_2/CaO para síntese de silicato de cálcio.
- Preparação e caracterização das massas cerâmicas.
- Produção do material de silicato de cálcio via reação de estado sólido em alta temperatura para as diferentes razões molares.
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas do silicato de cálcio e correlacioná-las com sua microestrutura.
- Avaliar as propriedades térmicas do material, para uma possível utilização como isolante térmico.

1.3 – Justificativas

Neste trabalho de Doutorado foi dada ênfase à formulação do silicato de cálcio, para preparação de materiais cerâmicos para isolamento térmica de baixa temperatura.

Nos últimos anos, a consciência ambiental e o desenvolvimento sustentável têm tomado papel importante no cenário nacional e internacional. O crescimento industrial está vinculado à questão ambiental. É fato conhecido que todo processo produtivo gera um ou mais resíduos que precisam ser descartados de maneira correta. Por outro lado, as empresas são, por lei, responsáveis pelo destino final de todo resíduo gerado em sua cadeia produtiva. Um caso particular é o da indústria de celulose que gera diversos resíduos poluentes, como por exemplo, o resíduo lama de cal. Este resíduo não tem uma aplicação prática definida.

A utilização de resíduo pelas indústrias cerâmicas pode ser viável pela substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por resíduo, mantendo-se o processo de produção igual ao convencionalmente utilizado, a fim de que as propriedades do produto sejam reproduzidas. Sendo essa uma iniciativa importante, que poderá contribuir para a diversificação de produtos, conservação de recursos não renováveis e melhorias ambientais.

Como o silicato de cálcio está em conformidade com as exigências de segurança internacionais, não ataca o aço inoxidável nem acelera sua corrosão, é totalmente isento de amianto, é incombustível, provendo elevada segurança ao aplicador e a indústria, ele se torna uma excelente opção de material isolante a ser desenvolvido a partir de resíduos.

Do ponto de vista científico, ressalta-se a importância e o desafio de se sintetizar um novo material de silicato de cálcio usando uma matéria-prima não usual (resíduo da indústria de celulose) como fonte de cálcio, bem como correlacionar as condições de síntese e propriedades técnicas do novo material de isolamento térmica produzido com o resíduo de lama de cal.

1.4- Ineditismo

O Brasil é grande produtor de celulose principalmente usado na produção de papel. Dentre as atividades da indústria de celulose destaca-se o processo Kraft de extração de celulose que gera vários resíduos, inclusive o resíduo lama de cal.

O resíduo lama de cal é rico em carbonato de cálcio. Isto significa que este resíduo pode ser uma importante fonte de matéria-prima alternativa na síntese de material de silicato de cálcio.

A revisão da literatura (Kapur, 1980; Al- Tayyib et al.,199; Felipe-Sesé et al., 2011; Almeida,2014; Guedes, 2014; Long, 2006; Carrasco-Hurtado et al., 2014) mostrou que o resíduo de lama de cal não tem sido aplicado na produção de material de silicato de cálcio para isolamento térmica. Portanto, o ineditismo deste trabalho de doutorado consiste em realizar um estudo da síntese e caracterização do material de silicato de cálcio para isolamento térmica de baixa temperatura, substituindo a fonte tradicional de cálcio por fonte alternativa, no caso o resíduo lama de cal e suprimindo essa lacuna na literatura.

Capítulo 2- Revisão Bibliográfica

2.1- Resíduos sólidos

Desde a sua existência, o ser humano, sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados (Casagrande et al., 2008).

A economia mundial preocupada com a demanda contínua por maiores índices de produtividade, levou ao rápido decréscimo dos recursos naturais e ao mesmo tempo, à geração de grandes quantidades de resíduos e sub-produtos, a maioria deles não reciclados diretamente. Diversos setores industriais, nos últimos anos, têm sido mencionados como fonte de contaminação e poluição do meio ambiente, devido às enormes quantidades de resíduos produzidos (Menezes et al., 2007)

No Brasil, com a crescente e progressiva implantação de novas e exigentes diretrizes na gestão de resíduos para indústrias, faz-se necessário com que estas desenvolvam métodos alternativos e eficazes em substituição ao simples descarte desses em aterros sanitários (Moreira, et al. 2001)

Durante os processos industriais são gerados muitos resíduos, podendo ser de origem sólida, líquida ou gasosa. Todos são de grande importância ambiental, porém os de origem sólida, que apresentam reatividade e ocupam grande espaço físico, devem receber um cuidado especial.

Existem três técnicas principais para tratamento dos resíduos sólidos: incineração, redução da toxicidade, e disposição no solo. Esta última depende de fatores geográficos, geológicos e climáticos, além da potencialidade de reaproveitamento (Jacobi e Besen, 2011).

Os resíduos sólidos, segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), podem ser definidos como resíduos nos estados sólido ou semi-sólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Os resíduos sólidos podem ser classificados quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública. Dessa forma são classificados em:

- Resíduos classe I – resíduos perigosos: aqueles que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente ou apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- Resíduos classe II A – resíduos não inertes: são aqueles que não apresentam periculosidade, mas apresentam características tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
- Resíduos classe II B – resíduos inertes: são aqueles que, submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

A maior parte dos resíduos sólidos provenientes de celulose e papel são normalmente classificados, segundo as normas da ABNT 10004, como resíduos classe II A, não perigosos e não inertes, não apresentando características de periculosidade (Fibria, 2011).

2.2- Produção de celulose

Os altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos expressivos na produção de celulose na última década. As duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose, no Brasil, são as florestas plantadas de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido. Mas, a celulose também pode ser obtida por outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (Bracelpa, 2015).

A produção brasileira de celulose em 2017, considerando-se fibra curta (eucalipto) e longa (pinus) e pasta de alto rendimento, foi maior do que em 2016. Com esse resultado, o Brasil manteve-se em quarto lugar no ranking dos países produtores de celulose, que vinha ocupando desde 2008, atrás apenas de Estados Unidos, Canadá e China (Ibá, 2018). Em 2017, a produção nacional continuou crescendo, superando quase todos os meses relativos ao ano de 2016, como mostra a Figura 2.1.

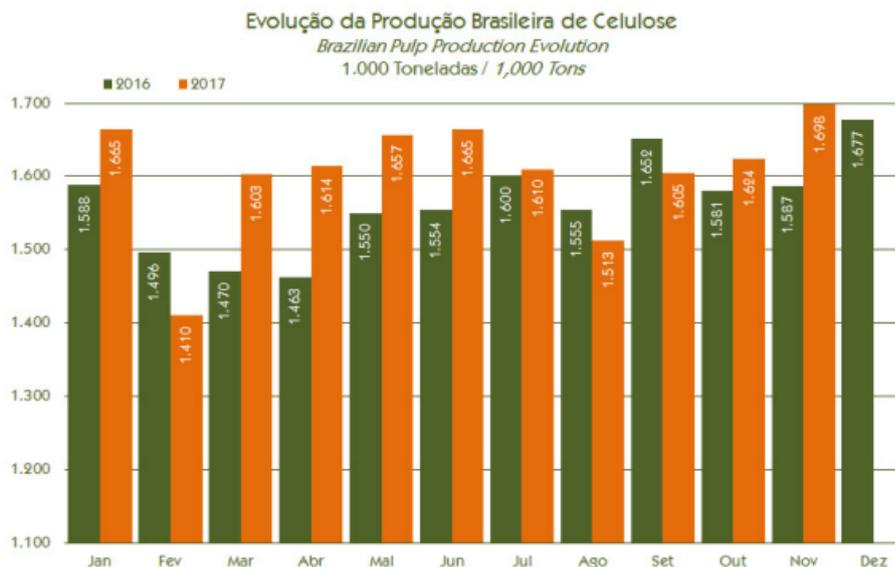


Figura 2.1- Evolução da produção brasileira de celulose (Ibá, 2018).

2.2.1- Processo de obtenção de celulose

Após o cultivo, crescimento e colheita das florestas plantadas, a madeira é descascada e picada em pequenos pedaços, chamados cavacos (Figura 2.2). Em seguida, os cavacos são selecionados para remoção de lascas e serragens e, depois, submetidos a processos mecânicos e químicos para a produção da celulose.



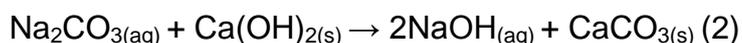
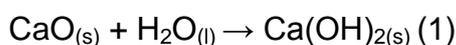
Figura 2.2- Cavacos (Foelkel, 2015).

Segundo Grossi (2002), aproximadamente 91% das pastas celulósicas produzidas são pelos processos químicos e semiquímicos alcalinos. Destes tipos de processo o “Kraft”, que significa “força”, ocupa lugar de destaque com cerca de 80% do total de pasta celulósica produzida no Brasil.

O licor preto extraído do processo é concentrado na evaporação e queimado em uma caldeira redutora denominada “Caldeira de Recuperação Química” (Lima, 2010). Esta caldeira possui duas funções principais: queimar o material orgânico (produzindo CO₂ e H₂O) e produzir um “smelt” - uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio (Na₂S). Este “smelt” é dissolvido com licor branco fraco para formar o licor verde. Por fim o licor verde reage com cal virgem (CaO), para converter Na₂CO₃ em NaOH e regenerar o licor branco original (Gullichen, et al., 2000). O licor verde precisa passar por uma etapa de purificação para eliminação de “dregs”, que são impurezas insolúveis constituídas de material não queimado na caldeira, além de areia e compostos metálicos.

2.4 - Lama de cal

Segundo Andreola et al. (2000) e Meneses (2005) o processo de recuperação do licor branco a partir do licor verde, onde ocorre a formação da lama de cal, é um sistema em série composto basicamente de um reator de apagamento seguido por vários reatores de caustificação. No reator de apagamento, sob agitação, são acrescentados sucessivamente licor verde e cal. A cal (CaO), proveniente do forno de calcinação, é composta predominantemente por óxido de cálcio e uma pequena quantidade de carbonato de cálcio. O CaO reage instantaneamente com a água, formando hidróxido de cálcio, segundo a reação 1. Por sua vez, o licor verde que é composto por uma solução diluída em que predomina o carbonato de sódio, reage com o hidróxido de cálcio, formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio, segundo a reação 2.



A reação 2 é fracamente exotérmica e é conhecida como reação de caustificação.

É a partir das reações (1) e (2) que é possível obter o grits, licor branco e a lama de cal. O Grits é a cal que não reagiu durante a reação, sedimentando-se no classificador sendo então empurrada para fora do extintor (Woff, 2008).

Já a lama de cal e o licor branco são encaminhados para o forno de cal por gravidade, depois para os clarificadores, para a separação da lama de cal precipitada do licor. O licor clarificado é bombeado então para o (s) digestor (es), fechando assim o “ciclo sódio” (caustificação), seguindo a lama para lavagem (Woff, 2008).

Segundo Woff (2008) a etapa de lavagem da lama tem como objetivo retirar toda a soda (NaOH) possível antes da etapa de calcinação. A água de lavagem da lama de cal, chamada de licor branco fraco, segue para a caldeira de recuperação para dissolver o “smelt”. A lama de cal lavada é bombeada a um filtro de vácuo para lavagem final e desaguamento, sendo então conduzida ao forno de cal, onde a lama de cal (CaCO_3) é convertida em cal (CaO) com liberação de dióxido de carbono (CO_2).

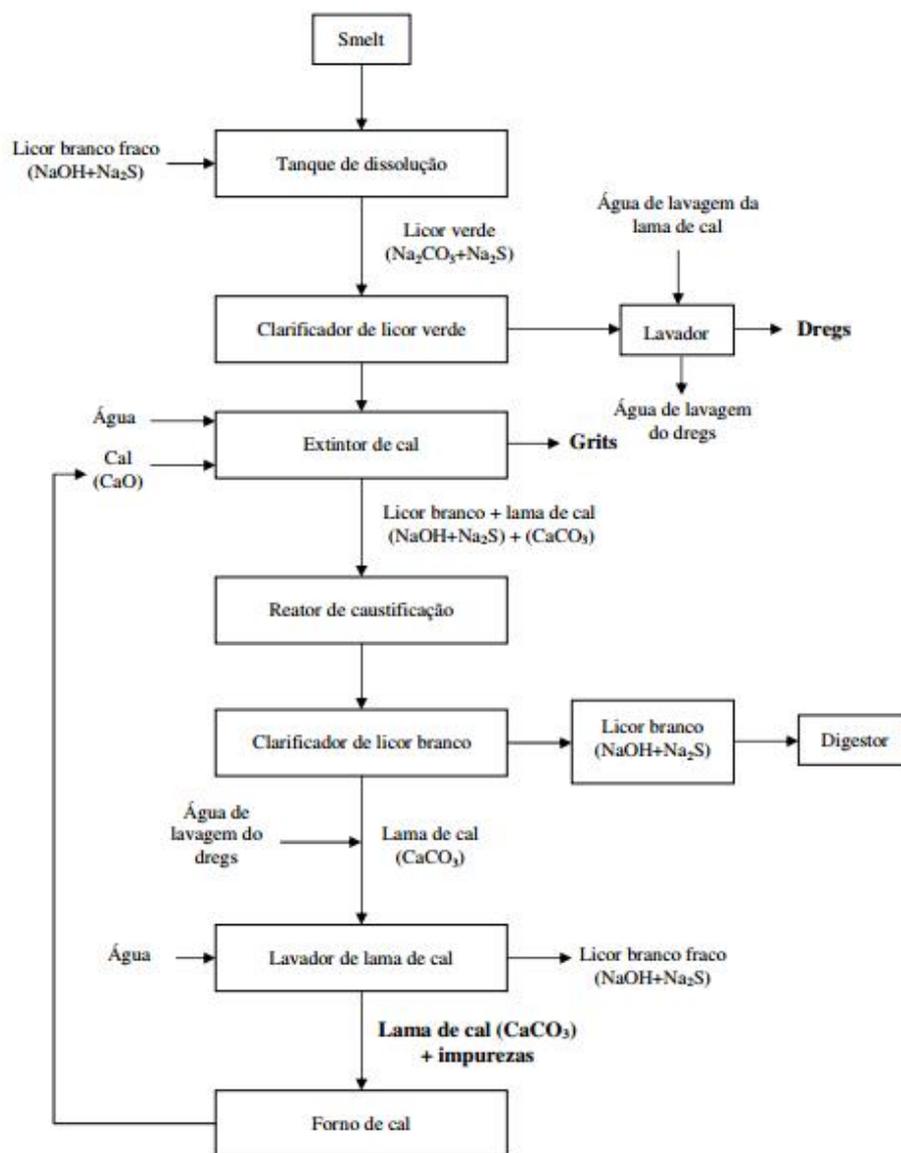


Figura 2.4 – Fluxograma da produção de dregs, grits e lama de cal (Woff, 2008)

Quando é grande a quantidade de impurezas presentes na lama de cal ou quando há um excesso de produção, ela não é enviada para o forno de cal, devendo ser retirada do sistema. O filtrado do filtro de lama retorna para ser usado na lavagem. Após a regeneração da cal nos fornos, a mesma é hidratada no extintor convertendo se novamente em Ca(OH)_2 , que retorna aos caustificadores para processar mais licor verde, fechando-se o “ciclo cálcio” (apagamento) (Woff, 2008). Todo esse processo é descrito pelo fluxograma apresentado na Figura 2.4.

Os resíduos de lama de cal são acondicionados em aterros industriais próximos às fábricas. Entretanto, a disposição indiscriminada desses resíduos no solo pode causar a poluição das águas superficiais pelo escoamento de líquidos percolados ou carreamento de resíduos pela ação das águas de chuva e poluição do solo e das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados (Machado et al., 2006).

Não existe até o momento, fábrica de celulose kraft branqueada que não polui, seja na forma de efluentes líquidos, poluentes aéreos ou de resíduos sólidos. O que se tem notado é certa preocupação com o que o descarte indevido desse resíduo pode acarretar ao meio ambiente. Sendo assim, esses rejeitos que antes saíam como poluição hídrica ou aérea, passaram a ser descartados como resíduos sólidos. Esses são menos impactantes e mais fáceis de serem retirados, processados, reciclados, dispostos em aterros e gerenciados.

2.4.1- Características da lama de cal

Como já mencionado anteriormente, a lama de cal é um resíduo industrial obtido durante a produção de celulose. Este resíduo é originado da etapa de caustificação, no processo de recuperação do licor de cozimento (Cheng, 2009). Este resíduo é sólido, homogêneo, de coloração cinza-clara, sem odor característico e constituído, predominantemente, por carbonato de cálcio (D’Almeida, 1981).

Estima-se que uma tonelada de celulose pode produzir cerca de meia tonelada de lama de cal (Wirojanagud et al., 2004). Segundo os dados da Bracelpa (2015) em 2014, no Brasil, foram produzidos aproximadamente 16,5 milhões de toneladas de celulose, o que acarretaria em um pouco mais de 8 milhões de toneladas de lama cal.

Segundo os autores descritos na Tabela 2.1 a lama de cal é basicamente composta por óxido de cálcio. A elevada perda ao fogo está associada à decomposição da calcita (CaCO_3) com a formação de CaO e liberação de dióxido de carbono (CO_2) (Melchiades et al., 2001).

Tabela 2.1- Composição química da lama de cal.

Autores	Composição (% em peso)								
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	Na ₂ O	Outros	PF
Sun et al., 2013	52,40	0,70	2,52	1,49	0,29	0,88	0,14	0,018	41,16
Woff, 2008	55,80	0,55	0,98	0,15	0,18	-	0,37	0,09	41,05
Oliveira et al. 1999	53,22	0,83	0,37	1,96	0,09	-	0,74	0,07	42,72
Martins, 2007	50,6	2,15	0,79	1,51	1,05	-	2,21	1,5	41,22
Cheng et al., 2009	49,44	0,03	5,98	0,37	0,06	-	1,90	0,23	41,99

Segundo Oliveira et al., (1999) os ensaios de ATD e ATG da amostra de lama de cal, como mostra a Figura 2.5, apresentou um pico endotérmico a 855 °C e perda de massa de 43%, similar a uma calcita comercial. Segundo Freire et al. (2006) este pico está relacionada à liberação de CO_2 proveniente da decomposição do CaCO_3 .

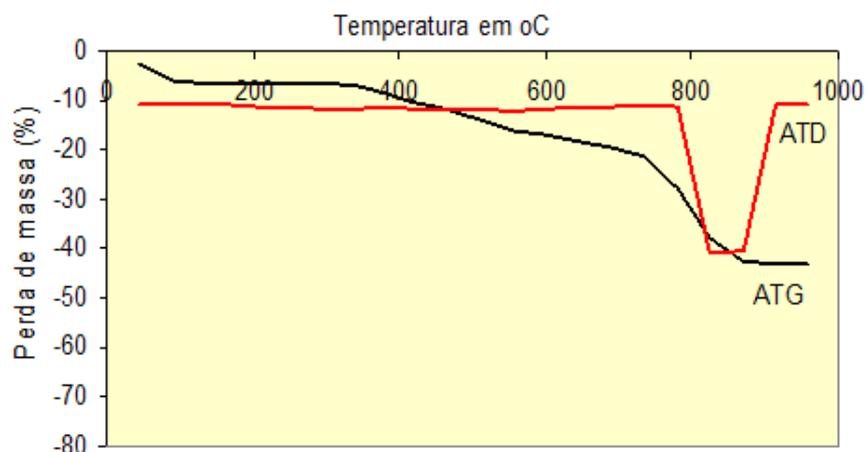


Figura 2.5- Análise térmica diferencial e gravimétrica da lama de cal (Oliveira, 1999).

Segundo Woff (2008) a calcita presente no difratograma de raios-X (Figura 2.6) está associada ao óxido de cálcio (CaO) presente lama de cal, devido à sua composição carbonática. E está de acordo com as composições químicas apresentadas na Tabela 2.1.

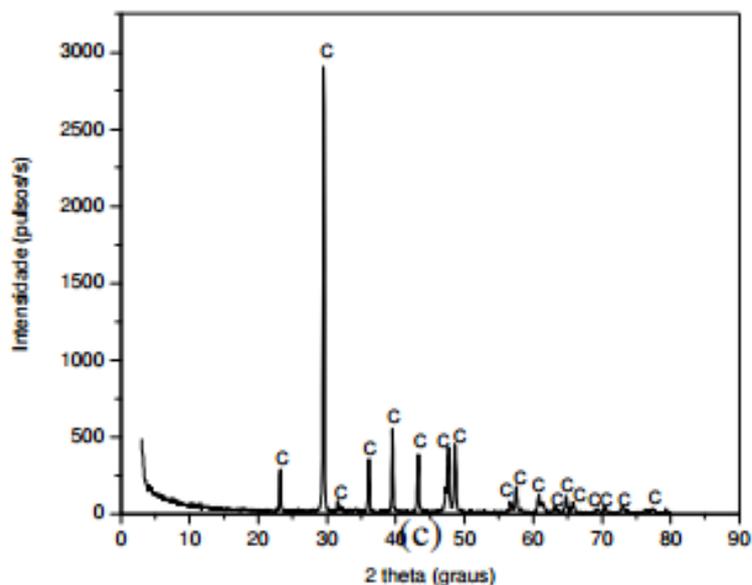


Figura 2.6 – Difratograma da lama de cal. C= Calcita (Woff, 2008)

Segundo Woff (2008), as amostras de lama de cal apresentam alto teor de partículas na fração areia fina, como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Distribuição granulométrica da lama de cal, conforme escala da ASTM, adaptada de Woff (2008).

Resíduo	Fração Granulométrica (%)		
	< 0,002 mm	0,002 mm < d < 0,075 mm	d > 0,075 mm
Lama de cal	7	90	3

2.5- Diatomita

A diatomita é uma matéria-prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas, que se fossilizaram desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua

estrutura. A fixação desta sílica, pelas algas diatomáceas, está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas, servindo como parte do material de estrutura para estas algas (Breese, 1994).

As carapaças são constituídas essencialmente de sílica amorfa hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com cerca de 3 a 10% de água intercrystalina, a estrutura destas carapaças consiste em um agregado submicroscópico de cristalitos de cristobalita desordenada (Horn Filho e Veiga, 1980).

Além da sílica amorfa hidratada (58 até 91%), outros componentes, inclusive impurezas, podem estar presentes na diatomita, tais como óxidos de ferro, alumínio, sódio potássio, cálcio, magnésio, titânio, matéria orgânica, etc. Minerais co-depositados, denominados de secundários, são encontrados, com freqüência, associados a esse mineral: argilas, quartzo, gipsita, mica, calcita e feldspato. Também é possível ocorrer com a diatomita, mesmo com menor freqüência: pirita, enxofre e nódulos de manganês (Bresse, 1994).

Após a secagem em forno, a análise do minério de terra diatomácea, utilizada em diversas aplicações comerciais, mostraram conter de 80 a 90% de sílica (SiO_2), podendo em alguns casos conter até 95%; a quantia de alumina (Al_2O_3) está entre 2 a 4% atribuída a argila misturada ao minério de diatomita e hematita (Fe_2O_3) (Antonides, 1998 e Dolley, 2003).

A maioria das diatomáceas apresenta tamanho entre 4 e 500 μm , existem mais de 12.000 espécies diferentes e sua coloração varia do branco ao cinza escuro, dependendo do teor de matéria orgânica e óxido de ferro existente (Souza, 2003).

Segundo Abreu (1973), as partículas minúsculas e porosas de sílica amorfa hidratada da terra diatomácea, confere aos materiais propriedades particulares descritas a seguir: i) Peso específico aparente – é da ordem de 200 a 500 g/dm^3 ; ii) Peso específico real – é da ordem de 190 a 220 g/dm^3 ; iii) Porosidade – é da ordem de 80 a 90% para o material acamado sem compressão; iv) Permeabilidade – é alta em função do entrelaçamento das partículas individuais das diatomáceas e ao fato de cada uma por si mesma dispor de poros e canais finíssimos que permitem a vazão dos fluidos; v) Abrasividade – Apresenta dureza moderada entre 5,5 e 6,6; vi) Condutividade térmica – Apresenta condutividade térmica muito baixa, entre 0,49 a 0,77 $\text{kcal}/\text{cm} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$, devido à grande porosidade.

São essas propriedades que agregam valor comercial ao produto e permitem a utilização da diatomita em diferentes segmentos industriais. Tendo como principais aplicações: i) auxiliar de filtração (purificação de água, clarificação de cerveja, vinho, licor, suco de frutas, refino de açúcar, filtração de produtos farmacêuticos, óleos, ceras, verniz, laquê e diferentes óleos e produtos químicos); ii) carga funcional (indústrias de tinta, papel, borracha, pasta de dente, fármacos, polimento etc.), iii) absorvente; iv) abrasivo; e v) isolante térmico (Harben e Kuzvart, 1997).

2.6- Produção de diatomita

No Brasil, a produção de diatomita teve início a partir de 1937 no estado de Pernambuco com a fundação da Mineração e Indústria Kieselguhr Nacional, na cidade de Recife, que tinha como finalidade lavrar depósitos diatomíferos descobertos no município de Dois Irmãos. No Ceará em 1938, foi criada a Diatomita Industrial Ltda na cidade de Fortaleza, que tinha a finalidade de explorar depósitos de diatomita existentes nas lagoas nos arredores de Fortaleza (Batista, 1983).

A nível mundial, os Estados Unidos e a China são os maiores detentores das reservas conhecidas de diatomita, cujas reservas lavráveis, somadas, chegam aos 360 milhões de toneladas. No Brasil, estima-se que as reservas lavráveis estejam na ordem de 1,9 milhões de toneladas (Tabela 2.3). As reservas brasileiras estão assim distribuídas: Bahia (45%), nos municípios de Ibicoara, Medeiros Neto, Mucugê e Vitória da Conquista; Rio Grande do Norte (35%), nos municípios de Ceará-Mirim, Extremoz, Macaíba, Maxaranguape, Rio do Fogo, Nísia Floresta e Touros; Ceará (15%), nos municípios de Aquiraz, Aracati, Camocim, Horizonte, Itapipoca e Maranguape; Rio de Janeiro (1,5%), no município de Campos dos Goytacazes; São Paulo (1%), no município de Porto Ferreira (Klein, 2014).

A exploração de diatomita ainda é muito precária no Brasil, devido ao difícil acesso às jazidas o que dificulta a sua mecanização, por esse motivo são utilizadas pás e enxadas para a remoção do material (França et al., 2002).

Tabela 2.3- Reserva e produção mundial de diatomita (Klein, 2014; Júnior, 2014).

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (10 ³ t)		Produção (10 ³ t)	
	2012	2012 ^(r)	2013 ^(p)	%
Brasil ⁽³⁾	1.940	3,4	1,9	0,10
Estados Unidos da América	250.000	735 ⁽²⁾	770 ⁽²⁾	35,86
China	110.000	420	420	19,56
Dinamarca	nd	338 ⁽²⁾	325 ⁽²⁾	15,14
Japão	nd	100100	10000	4,6 4,0
México	nd	85	85	3,96
Peru	nd	81	80	3,73
França	nd	75	75	3,49
Argentina	nd	55	60	2,79
Espanha	nd	50	50	2,33
Outros países	nd	181	180	8,38
TOTAL	361.940	2.123	2.147	100

(1) reserva lavrável; (2) minério processado; (3) produção bruta; (r) dados revisados; (p) dado preliminar; (nd) dado não disponível.

A produção de diatomita consiste em três etapas distintas: lavra, beneficiamento e calcinação. Os depósitos diatomíticos são formados por terraços secos e submersos (em lagoas, estuários, baías fechadas), existindo lavras a céu aberto, dragagens e túneis. A lavra é feita com a remoção de matéria orgânica e vegetação, presente na superfície da mina. A diatomita é lavrada e depositada em tanque com água para a que ocorra a formação de uma polpa e em seguida ser levada para tanques de decantação onde ocorrerá a separação da argila (Batista, 1983).

No mercado são oferecidos três tipos de produtos de diatomito: i) A diatomita crua, in natura, com umidade que varia de 30 a 60%, seca ao sol, moída e classificada em ciclones; ii) calcinada, que é esse produto calcinado em temperaturas elevadas (950°C) e iii) o produto calcinado com fundente (Na_2CO_3 , NaCl , NaOH) (Dantas, 1982). A diatomita é mais utilizada em sua forma calcinada.

A Figura 2.7 apresenta o fluxograma de beneficiamento da diatomita após a sua coleta.

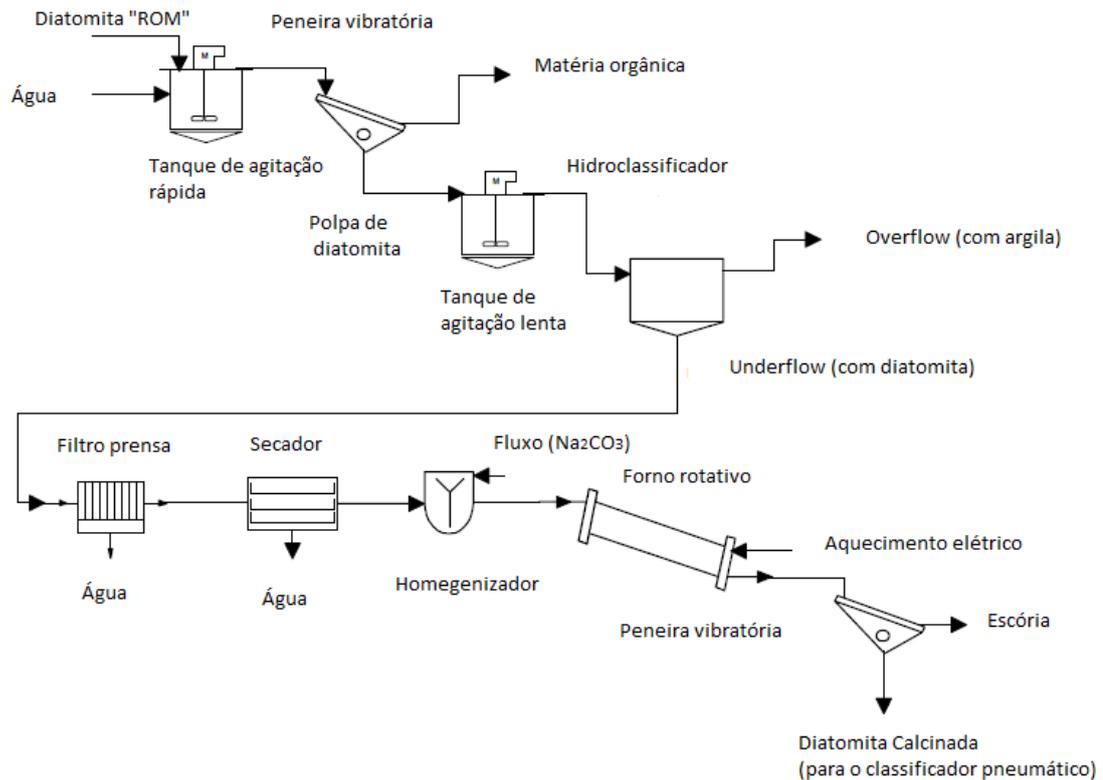


Figura 2.7 – Fluxograma de beneficiamento da diatomita (França et al., 2002).

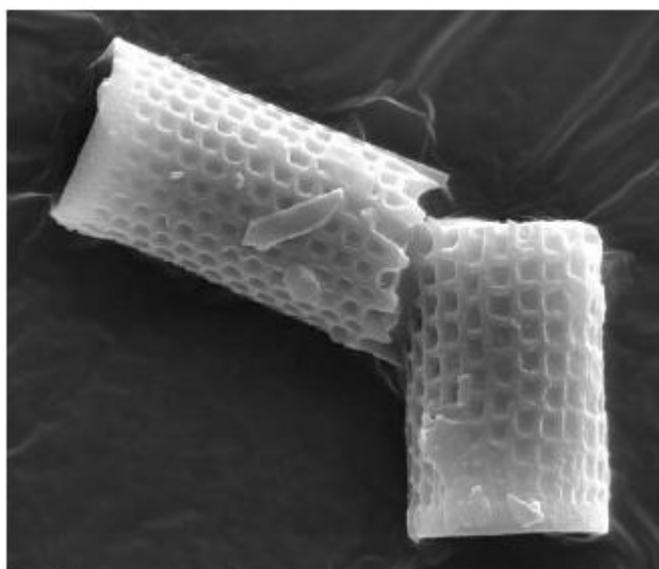
2.6.1- Características da diatomita

A diatomita seja *in natura* ou calcinada, já foi pesquisada por diversos estudiosos, e de acordo com os autores da Tabela 2.4 ela é basicamente composta por óxido de silício (sílica), apresentando pequenas quantidades de óxido de alumínio e outros óxidos, e baixa perda ao fogo.

Tabela 2.4- Composição química da diatomita.

Autores	Composição (% em peso)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Outros	PF
Silva et al., 2009	88,01	4,07	0,16	0,39	0,25	0,05	0,18	0,09	8,44
Fontes et al., 2010	87,39	5,80	0,22	0,21	0,52	-	0,37	0,61	4,88
França et al., 2002	88,00	8,5	-	-	0,54	-	-	-	3,0
Sheng et al., 2012	89,60	2,5	-	-	1,8	-	-	1,6	-

A Figura 2.8 mostra as imagens de MEV de partículas de diatomita in natura. Segundo Souza (2003), nota-se que a superfície da partícula diatomácea (frústula) é escamosa com orifícios retangulares visíveis formando uma espécie de arranjo tipo colméia, os quais designam a elevada propriedade filtrante deste material.

**Figura 2.8- Microscopia eletrônica de varredura da diatomita (Souza, 2003).**

Segundo Silva (2009) a Figura 2.9 apresenta o resultado de difração de raios X das amostras natural de diatomita, sendo possível observar picos significativos de quartzo e pequenas quantidades de caulinita proveniente do material argiloso, assim como uma grande barriga correspondente ao material amorfo.

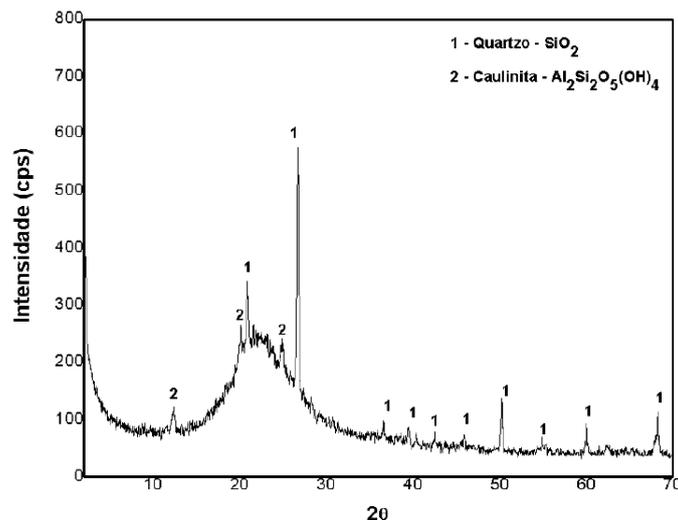


Figura 2.9 – Difração de Raios-X da amostra de diatomita (Silva, 2009).

Segundo Rossetto (2009) a Tabela 2.5 apresenta os resultados da análise termogravimétrica da diatomita, na primeira etapa de aquecimento até 100 °C ocorre uma elevada perda de massa devido à água adsorvida na superfície, que é consideravelmente grande, devido à sua morfologia e porosidade. As etapas seguintes referem-se à perdas de água de hidratação dos cátions interlamelares. Nas temperaturas mais elevadas ocorre desidroxilação da estrutura, com o seu colapso. A quantidade de massa residual é igual a 78,91 %.

Tabela 2.5. Análise termogravimétrica da diatomita, adaptada de Rossetto (2009).

Temperatura (°C)	25-100	100-200	200-400	400-600	600-800
Perda de massa (%)	14	2,59	2,12	1,87	0,68

2.7- Sílica

A sílica (SiO_2) é uma das moléculas mais abundante na Terra, é formada a partir da combinação de silício e oxigênio. E existe em três principais formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita, sendo assim um material polimorfo. Polimorfo é um termo usado para descrever materiais com diferentes arranjos atômicos cristalinos, mas de mesma composição química. Cada uma dessas formas tem suas próprias modificações estáveis a altas e baixas temperaturas,

correspondendo a diferentes maneiras de se combinar os grupos tetraédricos (Eitel, 1954).

A Tabela 2.6 mostra as principais etapas de transformação da sílica e os intervalos de temperatura as quais estas fases são mais estáveis do material (Brito, 2005).

Tabela 2.6 - Distribuição geométrica dos polimorfos da sílica (Brito, 2005)

Polimorfo	Densidade (g/cm ³)	Estrutura cristalina	Estabilidade
β-cristobalita	2,27	Cúbico	1713 °C
α-cristobalita	2,33	Tetragonal	1470 °C
β-tridimita	2,27	Hexagonal	870 °C
α-tridimita	2,35	Monoclínica ou Ortorrômbica	< 117°C
Quartzo (Beta)	2,53	Hexagonal	570 °C
Quartzo (Alfa)	2,65	Romboédrica	Ambiente

A sílica é um material muito importante para a indústria cerâmica, pois é o insumo principal usado nos vidros, esmaltes, abrasivos e isolantes térmicos. Seu uso extensivo é devido à dureza, seu ponto de fusão e ao baixo custo (Norton, 1957).

2.8- Materiais Cerâmicos isolantes térmicos

Entre os mais diversos tipos de materiais existentes, a cerâmica é uma das classes mais antigas. Enquanto os metais dominaram as aplicações na engenharia, as cerâmicas foram largamente utilizadas para fornecer isolamento térmico e elétrico, e vêm emergindo como importante material estrutural (Brito, 2005).

Os materiais cerâmicos, em geral, apresentam elevada resistência ao calor, considerável resistência à oxidação e ao ataque químico, elevada resistência à deformação plástica, resistência mecânica a altas temperaturas; eletricamente isolantes ou semicondutores com várias propriedades magnéticas e dielétricas e baixa tenacidade (Kingery, 1976). As propriedades desses materiais são determinadas pelas propriedades de cada fase presente e como essas fases,

incluindo a porosidade e em muitos casos as interfaces, estão arranjadas (microestrutura) (Kingery, 1976).

Segundo a ANFACER (2015) a indústria cerâmica pode ser subdivida em setores que possuem características bastante individualizadas e com níveis de avanço tecnológico distintos, são eles: cerâmica vermelha; cerâmica branca; abrasivos; vidro, cimento e cal; cerâmica de alta tecnologia; revestimento cerâmico; materiais refratários; e isolantes térmicos.

Os Isolantes térmicos são materiais ou uma combinação de diferentes materiais que restringem o fluxo de calor, reduzindo ou eliminando as trocas de calor indesejáveis, mantendo a temperatura constante.

Segundo Torreira (1980) a função primária de um isolante térmico é reduzir a taxa de transferência de calor entre um sistema e o meio, de modo que a energia possa ser conservada. Para isso, partes dos sistemas térmicos devem ser revestidas com material que possua propriedades e espessura tais que a temperatura se mantenha dentro de um determinado intervalo. Naturalmente, o calor é transferido do ambiente mais quente para o ambiente mais frio. Essas trocas térmicas podem ocorrer através dos mecanismos de condução, convecção e irradiação (Frota e Schiffer, 2001).

De acordo com Al-Homoud (2005), a capacidade do material em retardar o fluxo de calor entre dois meios é o principal parâmetro que o caracteriza como um material isolante térmico. Porém, para que o mesmo seja classificado como isolante, faz-se necessário, um estudo mais detalhado de suas principais propriedades mecânicas e térmicas.

Segundo a ABCERAM (2015) os isolantes térmicos podem ser classificados em três tipos:

- Refratários: enquadram-se no segmento de refratários;
- Não refratários: compreende produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, que são obtidos por processos distintos ao do primeiro item e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1100 °C;
- Fibras ou lãs cerâmicas: apresentam características físicas semelhantes às citadas no segundo item, porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização de 2000 °C ou mais.

2.9- Silicato de cálcio

Silicato de cálcio é composto do sistema CaO-SiO_2 , incluindo wollastonita, que é gerado na natureza a partir da mistura de calcário e sílica. Existem duas formas de formação deste mineral e ambas envolvem metamorfismo (calor e pressão) do calcário. Uma delas é quando a sílica (quartzo) e o calcário reagem para formar a wollastonita, isto ocorre normalmente através de contato metamórfico como resultado de atividade ígnea intrusiva. Pode se formar também pela passagem de soluções hidrotérmicas com alto teor de sílica através de leitos de calcário em um processo chamado metasomatismo, sendo esse processo mais comum de acontecer (Kotsis, 1989).

A wollastonita é um material polimórfico e tem a composição teórica de 48,3% de óxido de cálcio e 51,7% de dióxido de silício, mas pode conter impurezas como Al, Fe, Mg, Mn, K e Na. Seu ponto de fusão é 1540 °C. É o único mineral natural acicular (formato de agulhas), não metálico (Virta, 2002). É usualmente branco, mas pode ser cinza, marrom ou vermelho de acordo com as impurezas.

O interesse pela síntese da Wollastonita começou desde os meados dos anos 70, as principais razões foram: problemas decorrentes de variação na qualidade tradicional de matérias-primas naturais e economia de energia dos processos tecnológicos (Kotsis, 1989).

A wollastonita sintética é preferida em função do baixo nível de impurezas e propriedades físico-químicas constantes (Bedelean et al., 2002). Ela existe em três tipos cristalinos diferentes: 1A (wollastonita, triclinica), 2M (Parawollastonita, monoclinica) e 7M (Pseudowollastonita, triclinica). O tipo 1A é a forma predominante, sua transformação ocorre em baixa temperatura, forma cristais prismáticos aciculares. Os outros dois tipos, 2M e 7M, são muito raros na natureza (Bedelean et al., 2002).

A síntese industrial da wollastonita por reação em fase sólida foi precedida por um numero de investigações teóricas feitas por Hedwall e Jander (Kotsis et al., 1989). Estas investigações referiam-se a problemas como:

- Composição química dos materiais de partida.
- Tamanho de partícula dos materiais de partida.
- Relação molar CaO/SiO_2 .
- Efeito de mineralizadores na temperatura de formação da wollastonita.

- Cinética de formação.
- Possibilidade de síntese de uma dada modificação da wollastonita.

Em relação à estequiometria da reação, é proposto na literatura a relação molar CaO/SiO_2 variando de 0,7-1,2 (Ohnemuller & Solf.,1976).

Segundo Felipe-Sesé et al. (2011) a Wollastonita (silicato de cálcio) pode ser obtido através de reação no estado sólido, a partir de diferentes resíduos gerados nas atividades de diferentes setores. Desde que se tenham materiais que sejam fontes de cálcio e sílica.

A Figura 2.10 mostra um digrama de fase obtido por fontes puras de sílica e cal. Observa-se que a 1125 °C a β -wollastonita se transforma para α -wollastonita (pseudowollastonita) e pode haver presença de fase líquida.

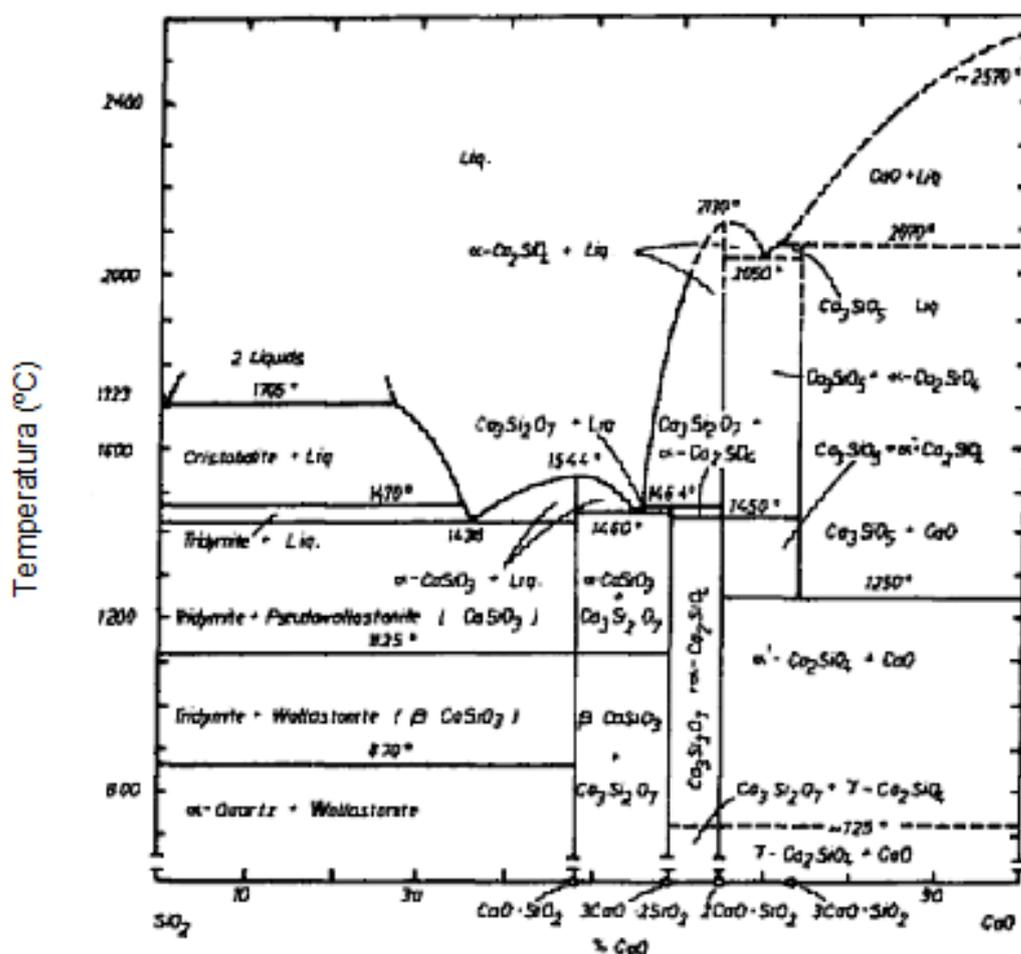


Figura 2.10- Diagrama de fase para o sistema CaO-SiO_2 (Kotis & Balogh, 1989).

Na indústria cerâmica, o silicato de cálcio é muito visado, pois quando adicionado ao material cerâmico, ele diminui a temperatura de cozimento e a duração de queima do material, poupando assim combustível e reduzindo os custos

de produção (Adams, 2011). Além disso, ele é considerado um excelente isolante térmico, o que o torna mais atrativo. Ele está em conformidade com as exigências de segurança internacionais, não ataca o aço inoxidável nem acelera sua corrosão, é incombustível, provendo elevada segurança ao aplicador e a indústria (Isar, 2015).

Segundo a norma NBR 10662 o silicato de cálcio é o material ideal para aplicações em tubulações e equipamentos, em altas temperaturas, por sua leveza, resistência mecânica, mínima perda de calor, insolubilidade e alta resistência estrutural. Tem como principais características e vantagens: altas propriedades mecânicas, excelente desempenho térmico, totalmente isento de amianto e inércia química se comparados a outros isolantes térmicos (Isar, 2015). Segundo essa norma, o silicato de cálcio pode ser classificado em:

- Classe I: para uso em superfícies com temperaturas até 650°C;
- Classe II: para uso em superfícies com temperaturas até 850°C.

E deve apresentar os requisitos físicos apresentados na Tabela 2.7:

Tabela 2.7 – Requisitos Físicos do Silicato de Cálcio segundo a NBR 10662 (1997).

Características	Classe I (650°C)	Classe II (850°C)	Unidade
Densidade de massa aparente (max.)	240	240	Kg/m ³
Condutividade térmica (máx.) às temperaturas médias de:			
149°C	0,072(0,062)	0,072(0,062)	W/(m.K) (Kcal/(m.h.°C))
260°C	0,087(0,075)	0,087(0,075)	
371°C	0,102(0,088)	0,102(0,088)	
Resistência à compressão a 5% de deformação (mín.)	780	780	KPa
Alterações provocadas pela exposição durante 24h à temperatura máxima de trabalho – contração linear (máx)	2,0	2,5	%
Resistência à Flexão (mín)	370	370	KPa
Resistência à abrasão após os primeiros 10 min (máx)	30	30	%
Resistência à abrasão após os segundos 10 min (máx)	50	50	%

2.10- Silicato de cálcio industrial para isolamento térmica

Hoje no Brasil existem diversas empresas que já produzem o silicato de cálcio para a fabricação de isolantes térmicos, cada uma com sua matéria-prima específica à base de cálcio e sílica.

Segundo a Neotérmica (2015) o hidrossilicato de cálcio é produzido a partir de matérias-primas naturais como a cal virgem e a diatomita (sílica amorfa), reforçadas por fibras de celulose e vidro. Totalmente isento de amianto, o silicato de cálcio também não apresenta sílica cristalina. O processo de produção passa pela moldagem, reação em autoclaves, secagem e acabamento. Pode ser utilizado em refinarias de petróleo, petroquímicas, usinas termoelétricas, etc; nas suas diversas formas: Placas, Tubos bipartidos (calhas) e Tubos em segmentos. Normalmente seu uso é em temperaturas de operação até 650 °C e é quimicamente inerte, podendo ser utilizado em contato com todos os tipos de aço, sem causar corrosão.

Os valores de condutividade térmica para as placas e tubos produzidos pela Neotérmica, descritos na Tabela 2.8 estão de acordo com a norma ABNT10662- Isolantes Térmicos dos Silicatos de Cálcio.

Tabela 2.8- Condutividade térmica para as placas e tubos produzidos pela Neotérmica (Neotérmica, 2015)

Temperatura de Operação (°C)	50	100	150	200	300	400	500	600	650
Condutividade térmica (kcal/m.h.°C)	0,048	0,051	0,054	0,057	0,062	0,068	0,073	0,078	0,080

Segundo o Isar (2015), o silicato de cálcio é obtido através da sílica diatomácea, óxido de cálcio e fibras. É o material ideal para aplicações em tubulações e equipamentos, em altas temperaturas, por sua leveza, resistência mecânica, mínima perda de calor, insolubilidade e alta resistência estrutural. O material obtido pela isar também está de acordo com a norma ABNT 10662, apresentando os mesmos valores descritos na Tabela 2.8.

Segundo Rock-fibras (2015) o silicato de cálcio produzido, também usa matérias-primas naturais como a cal virgem e a diatomita, reforçadas por fibras de celulose e vidro. E também segue as exigências da norma ABNT 10662.

Segundo a Calorisol (2015) eles possuem um isolante térmico à base de hidrossilicato de cálcio de última geração (Calorisol 815/Thermo 12), produzido por sistema exclusivo de moldagem, empregando matérias-primas altamente selecionadas - as quais não são especificadas no site da empresa. Tal material apresenta as seguintes propriedades físicas (Tabela 2.9):

Tabela 2.9 – Propriedades físicas do Calorisol 815/Thermo 12 produzido pela Calorisol (Calorisol, 2015)

Propriedades Físicas	Valor
Massa específica aparente (Kg/M ³)	202,0
Resistência à flexão (Kgf/cm ²)	5,0
Resistência à compressão a % % def. a seco (Kgf/cm ²)	12,4
Resistência à compressão a 5% def. úmido (Kgf/cm ²)	7,2
Contração linear a 650 °C (%)	0,9
Perda de massa a 650 °C (%)	10,4
Resistência à brasão (%)	-
Perda de massa após 10 minutos	7,0
Perda de massa após 20 minutos	18,4
Análise química segundo especificação da Gibbs e Hill, In.,n. 2224-MS-24 e ASTM c-795 (%)	-
Sódio (Na)	0,01
Cloreto (Cl)	0,001
Silica (SiO ₂)	0,11

De acordo com a Isopetro (2015) o isolante modelado de alta temperatura que eles produzem é composto de silicato de cálcio hidratado. É ideal para tubos e equipamentos industriais submetidos à alta temperatura por seu baixo peso, sua baixa condutividade térmica, insolúvel em água e alta resistência a compressão. Deve ser usado em aplicações comerciais e industriais, a qualquer temperatura, mas principalmente nas que necessitam de resistência à compressão, maltrato físico e incombustibilidade. A Tabela 2.10 apresenta os valores de condutividade dos tubos produzidos pela Isopetro, que estão de acordo com a norma ASTM C 335.

Tabela 2.10 - Condutividade térmica para tubos produzidos pela Isopetro (Isopetro, 2015)

Temperatura de Operação (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Condutividade térmica (W/m.°C)	0,043	0,046	0,049	0,053	0,058	0,062	0,066	0,070	0,075

2.11- Utilização de resíduos na produção de silicato de cálcio para isolamentos térmicos

Desde 1980, várias pesquisas com diferentes fontes de matérias-primas, vêm sendo realizadas em torno do silicato de cálcio com a finalidade de usá-lo como isolante térmico. A seguir estão relacionadas algumas delas.

Segundo Kapur (1980) a cinza de casca de arroz é um material de resíduos agrícolas, que está disponível em grandes quantidades nos países produtores de arroz. Esta cinza é altamente porosa, tem como constituinte principal a sílica e possui propriedades de isolamento térmico e refratário. É, portanto, um material de partida atrativo e de baixo custo, podendo ser utilizado como isolantes térmicos para secadoras, fornos, lareiras e fornos. O vínculo mais comum empregado para este material é o óxido de cálcio (CaO) de 2% a 4%, juntamente com melão ou sulfato de soda cáustica (Kapur, 1980). A Tabela 2.11 mostra as propriedades típicas da cal ligadas à cinza de casca de arroz.

Tabela 2.11- Propriedades típicas da cal ligadas à cinza de casca de arroz (Kapur, 1980).

Propriedades	Intervalos
Massa Específica Bulk (g/cm ³)	0,72 - 0,76
Porosidade aparente (%)	66 - 68
Resistência à compressão (Kg/cm ²)	14 - 16
Refratariedade (°C)	1500 - 1600
Condutividade térmica a 800 °C (Kcal/m.hr.°C)	0,21 - 0,25
Temperatura máxima de trabalho (°C)	1250 - 1350

O estudo realizado por Al- Tayyib et al. (1990) teve como objetivo avaliar a adequação da matéria-prima disponível localmente a partir de materiais de construção, em particular areia, para a produção de silicato de cálcio como isolante térmico. Um total de seis amostras de areia foi recolhido de diferentes áreas da Arábia Saudita (Half-Moon Beach, Dhahran, Abqalq Road, Zilfi-Medlnah Road, Half-Moon Beach e Rlyadh-Dammam Road) como fonte de sílica. E como fonte de óxido de cálcio Al- Tayyib et al. (1990) utilizaram uma cal hidratada de uso comercial e como reforço foi utilizado fibra de amianto. Neste trabalho foram utilizadas diferentes razões molares de CaO/SiO_2 , variando entre 0,8-1,2.

Al-Tayyib et al. (1990) a partir dos seus resultados, chegaram às seguintes conclusões: i) A resistência à flexão do CSTI (silicato de cálcio isolante térmico) aumenta com o aumento do teor de sílica; ii) A exigência de força na ASTM C-656 para esse material só foi obtida pela areia que apresentava em sua composição 98,2 % em peso de SiO_2 ; iii) A adição de 10,7 % em peso de fibra de amianto melhora a resistência de 15 a 30 %, mas produz um produto mais pesado; iv) O menor valor encontrado para a densidade a granel foi na razão molar CaO/SiO_2 de 0,9 e o melhor valor de resistência a flexão foi obtido na razão molar CaO.SiO_2 de 1,2 ; v) os seis lotes atenderam aos valores de densidade a granel e a condutividade térmica exigidos pela norma ASTM C-656.

Felipe-Sesé et al. (2011) realizaram um estudo com diferentes fontes de sílica e de óxido de cálcio, para uma possível obtenção de silicato de cálcio para isolamento térmico. Em seu primeiro experimento ele utilizou pó de mármore – material constituído essencialmente por carbonato de cálcio, que em alta temperatura libera CO_2 , tornando-se uma excelente fonte de CaO – e cinzas de biomassa rica em óxidos, principalmente sílica (SiO_2).

No segundo experimento Felipe-Sesé et al. (2011) utilizaram chamote que apresenta alto teor sílica em sua composição e casca de mexilhão rica em carbonato de cálcio.

Felipe-Sesé et al. (2011) também estudaram a reação entre as cinzas de biomassas, já utilizadas no experimento anterior (fonte de sílica), com óxido de cálcio comercial em solução aquosa.

A partir dos resultados obtidos nas análises feitas por Felipe-Sesé et al. (2011), foi concluído que é possível obter silicato de cálcio, com materiais de diferentes resíduos, para a sua utilização como isolante térmico. Sendo a utilização

desses resíduos uma interessante e rentável alternativa. As principais fases obtidas foram gehlenita, larnita e wolastonita, embora a proporção de cada um destes dependesse dos reagentes utilizados como matérias-primas. Em seu experimento envolvendo casca de mexilhão e chamote, Felipe-Sesé et al. (2011) concluíram que o silicato de cálcio sintetizado também apresentou quartzo (SiO_2) e pequenas quantidades de ferrobustamita $[(\text{Ca},\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_3\text{O}_9]$ devido à utilização do chamote, Figura 2.11 (Felipe-sesé et al., 2011) .

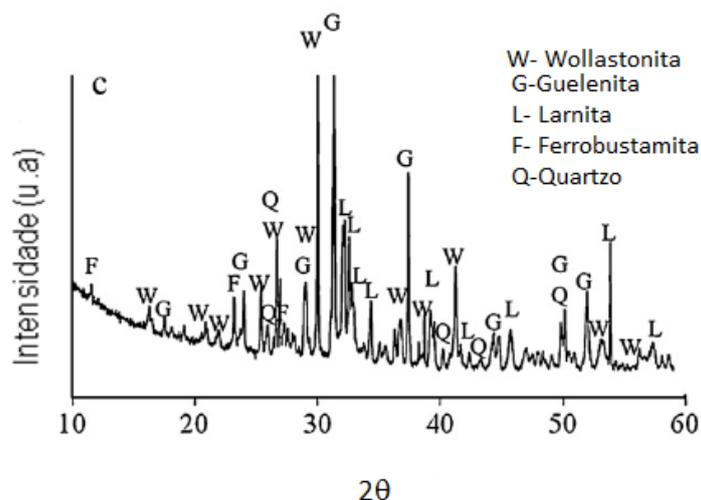


Figura 2.11- Difração de raios X do silicato obtido utilizando como matéria-prima resíduo de Chamote e casca de mexilhão (Felipe- Sesé et al., 2011).

Além das fases principais já descritas anteriormente, os silicatos sintetizados e formados para uso como material de construção apresentou valores de densidade entre 1700 e 2100 kg/m^3 como mostra a Tabela 2.12. As amostras sintetizadas utilizando cinza de biomassa e hidróxido de cálcio comercial como reagentes tinham menor densidade e os valores mais baixos para a condutividade térmica, e proporcionou um melhor isolamento térmico, mas a sua resistência à compressão era inferior. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o valor de condutividade dependerá tanto no tipo de porosidade e o tamanho dos poros. As amostras sintetizadas utilizando cinza de biomassa e hidróxido de cálcio comercial mostraram um valor maior de porosidade aberta e porosidade interligada. Estas amostras também tinham um tamanho de poro menor. Todos os materiais sintetizados ficaram dentro da norma europeia (UNE) (densidade absoluta - UNE-EN-772-13; absorção de água - UNE 67027; sucção - UNE 67-031; resistência à compressão de tijolos - UNE-EN 772-1; condutividade térmica - UNE-EN -1745) para uso como material de

construção para isolamento térmico de baixa temperatura, o que poderá contribuir para a poupança de energia consideráveis nos edifícios construídos a partir destes materiais (Felipe-Sesé, 2011).

Tabela 2.12- A densidade aparente, densidade real e condutividade térmica das amostras preparadas por mistura e sinterização a 1100 °C usando diferentes resíduos CaO-SiO₂, razão molar de 1:1 (Felipe- Sesé et al., 2011).

Amostra	Cinzas – Mármore	Cinzas- CaO	Chamote- Casca de mexilhão
Densidade aparente (g/cm ³)	2,05± 0.04	1,70 ± 0.01	1,95 ± 0.02
Densidade real (g/cm ³)	2,12 ± 51	1,97 ± 32	2,03 ± 71
Condutividade térmica (W/mK)	0,18	0,10	0,12

Carrasco-Hurtado et. al, (2014) estudaram o efeito da adição de cinzas geradas pela combustão de biomassa nas usinas, na fabricação de silicato de cálcio para uso como material de construção com propriedades de isolamento térmico. Depois do processo de caracterização física, química e mineralógica das matérias-primas, as amostras de silicato de cálcio foram fabricadas por mistura de cinzas (CF) com diferentes fontes de cal (óxido cálcio- OC e hidróxido de cálcio-HC) e o cimento Portland (CM). A quantidade de cinzas adicionada variou de 10% a 90% do peso seco das misturas. O programa experimental incluiu uma vasta gama de métodos de ensaio do material, como: absorção de água, resistência mecânica, porosidade, congelamento-descongelamento e a condutividade térmica.

Os valores ideais para a mistura apresentavam razão molar de 1: 1 de SiO₂/CaO, com resistência à compressão variando a partir de 25,21 MPa (C F / HC) a 61,11 MPa (CF / CM) e a condutividade térmica a partir de 0,564 W / m K (CF/ OC) para 0,773 W / m K (CF / HC). Os resultados iniciais obtidos tornam possível, em princípio, obter amostras de silicato de cálcio com baixa condutividade térmica de acordo com a norma EN 771-2: 2011.

Almeida (2014) estudou a possibilidade de reutilização de chamote, rico em sílica (SiO_2), e resíduo de Mármore, rico em cálcio (CaO), na produção de material cerâmico para isolamento térmica, bem como a influência da temperatura de síntese deste material sobre suas propriedades e microestrutura. Foram feitas duas misturas em seu trabalho: i) usando pó de mármore calcinado e chamote; ii) usando pó de mármore sem calcinar e chamote, ambas as misturas estavam em uma razão molar de SiO_2 : CaO (1:1). As misturas foram sintetizadas em três temperaturas distintas: 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C. Em todos os casos estudados, foi verificado que é possível obter silicato de cálcio (wollastonita) com os resíduos utilizados. Porém devido às impurezas dos resíduos, foram também obtidos outros silicatos como: gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), larnita (Ca_2SiO_4), ferrobustamita ($((\text{Ca},\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_3\text{O}_9)$), anorthita ($\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$), rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) e a diopsita $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ Figura 2.12 e 2.13.

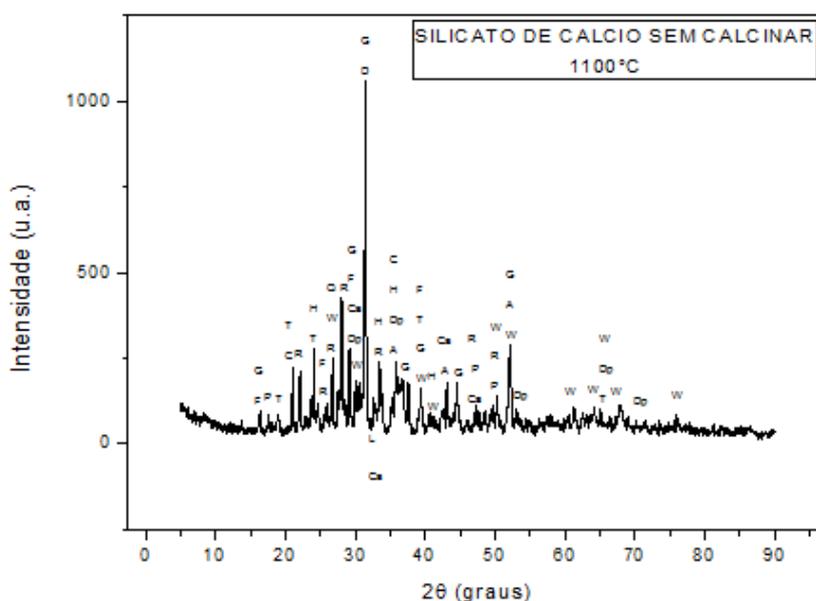


Figura 2.12 – Difratoograma de raios X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore sem calcinar. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portlandita, D – Dolomita (Almeida 2.14).

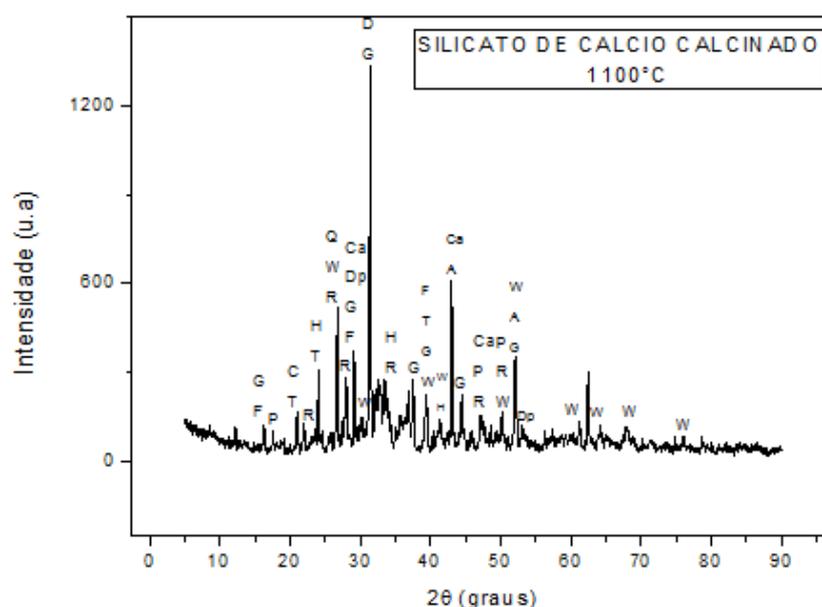


Figura 2.13 – Difratograma de raios X do pó de silicato sintetizado a 1100°C com chamote e mármore calcinado. F – Ferrobustamita, G- Gehlenita, T – Tridimita, R – Rankinita, C – Cristobalita, H - Hematita, Ca – Carbonato de Cálcio, Dp – Diopsita, W – Wollastonita, A – Anorthita, Q – Quartzo, L – Larnita, P – Portilandita, D – Dolomita (Almeida, 2014).

Almeida (2014) também concluiu que a calcinação do resíduo de mármore influenciou diretamente nas propriedades físicas dos corpos de prova, tais como absorção de água, porosidade, densidade, sucção e tensão de ruptura principalmente nos silicatos sintetizados a 1050 °C e 1100 °C. Porém esta influência não foi notada para os silicatos obtidos a 1000 °C, pois os valores encontrados sempre estavam dentro da faixa de erro.

Quanto às propriedades térmicas difusividade, capacidade térmica, efusividade e condutividade térmica, Almeida (2014) chegou à conclusão que foram afetadas pelo aumento da temperatura de síntese. Em geral tiveram uma tendência decrescente em seus valores, fato que pode ser justificado pela diminuição das fases cristalinas e pelo aumento da porosidade dos corpos-de-prova, assim como mostra as Tabelas 2.13 e 2.14.

Tabela 2.13 – Valores obtidos para Difusividade e Capacidade Térmica (Almeida, 2014).

Temperatura de Sintetização	Difusividade(α) Sem Calcinar $10^{-3}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	Difusividade(α) Calcinado $10^{-3}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	Capacidade Térmica (ρc) Sem Calcinar $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$	Capacidade Térmica (ρc) Calcinado $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$
1000°C	6,49±0,05	3,92±0,04	1,10±0,05	0,90±0,05
1050°C	3,89±0,12	4,30±0,02	1,17±0,06	1,24±0,05
1100°C	4,94±0,05	2,83±0,02	1,13±0,06	1,03±0,02

Tabela 2.14 – Valores obtidos para a Efusividade e Condutividade Térmica (Almeida, 2014)

Temperatura de Sintetização	Efusividade (b) Sem Calcinar $(10^{-2}.\text{s}^{1/2}/\text{cm}^2.\text{K})$	Efusividade(b) Calcinado $(10^{-2}.\text{s}^{1/2}/\text{cm}^2.\text{K})$	Condutividade e Térmica (K) Sem Calcinar $(10^{-3} \text{ W}/\text{cmK})$	Condutividade de Térmica (K) Calcinado $(10^{-3}\text{W}/\text{cmK})$
1000°C	2,80±0,13	1,78±0,10	7,14±0,33	3,52±0,19
1050°C	2,31±0,12	2,57±0,11	4,57±0,25	5,34±0,21
1100°C	2,50±0,14	1,73±0,03	5,57±0,31	2,92±0,05

Guedes (2014) estudou a sintetização do material de silicato de cálcio a partir das matérias-primas de chamote e casca de ovo em pó sem calcinar e calcinada. E pôde concluir que o chamote e o resíduo da casca de ovo apresentam características adequadas à sintetização do silicato de cálcio, como principais componentes químicos SiO_2 e CaO , respectivamente.

Em seu trabalho, Guedes (2014), sintetizou o silicato de cálcio, em cinco temperaturas diferentes: i) 1000 °C, ii) 1050 °, iii) 1100 °C, iv) 1150 °C e v) 1200 °C, a partir das matérias-primas mencionadas acima em uma razão molar de $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ de 1:1.

As Figuras 2.14 e Figura 2.15 mostram os difratogramas de raios- X do pó de silicato de cálcio obtido a partir de chamote e casca de ovo sem calcinar/ calcinada na temperatura de 1100 °C.

A análise mineralógica, depois da sintetização da mistura dos pós das matérias-primas, indicou que houve mudanças nas fases cristalinas. Confirmando que houve a formação do silicato de cálcio e outras fases nas temperaturas de 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C, que foram: Wollastonita (CaSiO_3), Tridimita (SiO_2) e Rakinita, Ghelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), Larnita (Ca_2SiO_4), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Ferrobustamita ($[\text{Ca,Fe,Mn}]_3\text{Si}_3\text{O}_9$), Cristobalita (SiO_2), Calcita (CaCO_3), Portilandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Quartzo (SiO_2) e Hematita (Fe_2O_3) (Guedes, 2014)

De acordo com o estudo realizado por Guedes (2014), a partir do valor obtido da condutividade térmica do silicato de cálcio produzido (Tabela 2.15 e 2.16), foi possível afirmar que este material pode ser utilizado como isolante térmico.

O material de silicato de cálcio sintetizado a partir da mistura de chamote e pó de casca de ovo sem calcinar na temperatura de 1100 °C apresentou as melhores propriedades físicas, mecânicas e térmicas.

Tabela 2.15- Propriedades térmicas do material de silicato de cálcio, obtido a partir da mistura de chamote e o pó da casca de ovo sem calcinar, das peças com espessuras que variavam entre 350 a 400 μm (Guedes, 2014).

Propriedades Térmicas	Unidade	Temperatura		
		1000 °C	1050 °C	1100 °C
Difusividade térmica (α)	($\times 10^{-3}$)(cm^2s^{-1})	3,03 \pm 0,02	3,29 \pm 0,05	4,35 \pm 0,04
Efusividade térmica (ϵ)	(10^{-2}) $\text{W s}^{1/2}$ $\text{cm}^{-2} \text{k}^{-1}$	1,51 \pm 0,01	2,69 \pm 0,05	2,18 \pm 0,01
Condutividade térmica (k)	(10^{-3}) W/mk	0,263 \pm 0,01	0,488 \pm 0,03	0,456 \pm 0,01
Capacidade térmica (ρc)	$\text{Jcm}^{-3} \text{k}^{-1}$	0,87 \pm 0,01	1,48 \pm 0,06	1,05 \pm 0,01

Tabela 2.16- Propriedades térmicas do material de silicato de cálcio, obtido a partir da mistura de chamote e o pó da casca de ovo calcinada, das peças com espessuras que variam entre 350 a 400 μ m (Guedes, 2014).

Propriedades Térmicas	Unidade	Temperatura		
		1000 °C	1050 °C	1100°C
Difusividade térmica (α)	($\times 10^{-3}$)(cm ² s ⁻¹)	3,47 \pm 0,08	3,07 \pm 0,04	2,94 \pm 0,04
Efusividade térmica (ϵ)	(10 ⁻²) W s ^{1/2} cm ⁻² k ⁻¹	2,37 \pm 0,01	1,56 \pm 0,01	3,07 \pm 0,16
Condutividade térmica (k)	(10 ⁻³) W/mk	0,441 \pm 0,01	0,274 \pm 0,01	0,527 \pm 0,1
Capacidade térmica (ρc)	Jcm ⁻³ k ⁻¹	1,27 \pm 0,01	0,89 \pm 0,01	1,79 \pm 0,16

Hoje são conhecidos vários métodos para a determinação da condutividade térmica de um material. Esses métodos podem ser divididos em duas grandes classes: métodos diretos, e métodos indiretos. Os métodos diretos são aqueles que medem diretamente a condutividade térmica a partir dos resultados experimentais, e como exemplo pode ser citado o método calorimétrico de placa quente-placa fria. Os métodos indiretos são aqueles que medem experimentalmente uma determinada propriedade do material, e a partir dessa propriedade obtém-se o valor da condutividade térmica. Como exemplo pode ser citado o método de pulso de energia. Nesse caso, é determinado experimentalmente o valor da difusividade térmica, e a partir do conhecimento ou medida do calor específico e da densidade do material, determina-se a condutividade térmica.

Para o cálculo da condutividade térmica desta tese foi usado um dos métodos indiretos, que é a célula fotoacústica aberta (OPC).

2.12- Ciência fototérmica

Fototérmica é a Ciência que envolve um conjunto de técnicas que se baseiam no efeito fototérmico, fenômeno que resulta da interação da radiação com a matéria,

cuja característica básica envolve a detecção do calor produzido na amostra, decorrente da absorção de uma radiação (Vargas e Miranda, 1988).

As aplicações das técnicas fototérmicas basicamente encerram dois eventos distintos: (i) onde há interesse de monitorar detalhes de um processo de absorção óptica através do calor resultante e (ii) onde uma fonte óptica é apenas utilizada como uma forma precisa e controlada de aquecimento (Lima, 2001). Em linhas gerais, as caracterizações óptica e térmica de um material constituem-se em ferramentas valiosas que direta ou indiretamente permitem interpretar ou correlacionar seus resultados com outros fenômenos ou propriedades intrínsecos ao material. A magnitude e a forma do sinal fototérmico gerado dependem de parâmetros da amostra investigada, tais como coeficiente de absorção óptica (β), eficiência da conversão de radiação em calor (η) e das suas propriedades termofísicas: difusividade térmica (α), condutividade térmica (k), efusividade térmica (e) e capacidade térmica por unidade de volume (ρC).

Dentre todas as técnicas fototérmicas, a fotoacústica é a mais antiga e mais aceita de todas, foi descoberta em 1880 por Graham Bell, que percebeu que um sólido, dentro de uma célula fechada, e sob incidência de luz solar modulada, gerava no ar um som audível, que podia ser percebido por meio de um tubo ligado à célula. Assim se deu o desenvolvimento do fofone ilustrada na Figura 2.16 (Rosencwaig, 1980). Posteriormente, Bell se dedicou a investigar os efeitos fotoacústicos em líquidos e gases.

Devido às limitações práticas para a montagem experimental, principalmente porque o detector era o ouvido humano, o efeito fotoacústico foi abandonado por um longo tempo. Com o aparecimento do microfone, em 1938, aumentou o interesse por experimentos qualitativos e quantitativos em gases e surgiram diversas teorias a respeito. Somente na década de 70 é que a fotoacústica volta a ser aplicada ao estudo das propriedades dos sólidos. Em 1976, surge a primeira interpretação teórica do efeito fotoacústico em sólidos, proposta por Rosencwaig e Gersho (Rosencwaig, 1980). Outros pesquisadores continuaram desenvolvendo modelos matemáticos para melhor entender a técnica e suas diversas formas de aplicação.

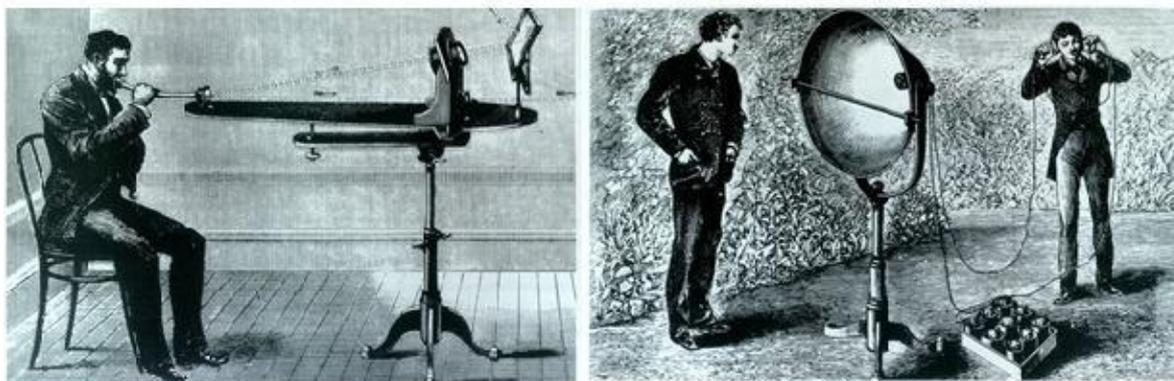


Figura 2.16- Alexander Graham Bell trabalhando em seu fotofone (Rosencwaig, 1980).

As técnicas fotoacústicas (PAS) começaram a serem aplicadas no estudo da fotossíntese em 1976, por Adams M. J, ao obter o espectro fotoacústico de uma solução preparada a partir da clorofila extraída de folhas de espinafre (Adams, 1976). Dois anos depois Rosencwaig, mostrou ser possível obter o espectro fotoacústico de uma folha, colocando-a em uma célula fechada (Rosencwaig, 1980). Em 1986, Perondi e Miranda apresentam a Célula Fotoacústica Aberta (OPC) (Perondi, 1987).

A grande aceitação da técnica fotoacústica deve-se principalmente por apresentar algumas vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (transmissão, reflexão e espalhamento). Uma destas vantagens é que a espectroscopia fotoacústica é a medida direta da absorção (mede apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor), de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada não interfere nas medidas. Outra vantagem é que o detector de radiação na espectroscopia fotoacústica é a própria amostra, o que significa que a técnica pode ser usada em qualquer intervalo do espectro eletromagnético. Além disso, a técnica fotoacústica permite não só estudar propriedades ópticas do material como também as propriedades térmicas (Pessoa et al., 1986; Leite et al., 1987; Bento et al., 1987; Mansanares et al., 1989; Swimm, 1983).

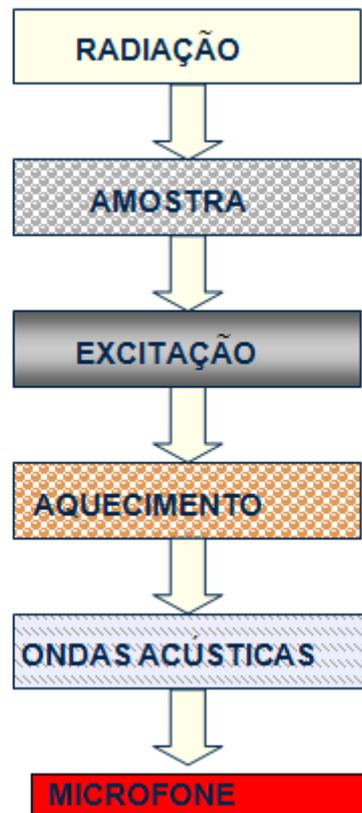


Figura 2.17: Esquema do princípio fotoacústico

É importante enfatizar que essa técnica tem capacidade única de permitir analisar o perfil de profundidade (Nery et al., 1987; Netzelmann et al., 1984) dessas propriedades. Tal capacidade de microscopia de profundidade vem do fato de que o efeito fotoacústico é sensível apenas ao calor gerado dentro de certa espessura da amostra, a qual, em princípio, pode ser controlada, variando-se a frequência de modulação da luz incidente. Outra grande vantagem, é que podemos trabalhar com amostras sem destruí-las, permitindo assim, repetições de medidas com a mesma amostra, provendo uma maior confiabilidade nos valores apresentados.

De uma forma geral, existem três mecanismos de geração de sinal fotoacústico em sólidos: difusão, expansão térmica e flexão termoelástico.

Na difusão térmica, existe um fluxo térmico desde a amostra até o gás circundante, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Neste mecanismo, o pulso de calor gerado na amostra é

transmitido ao gás, que ao expandir-se periodicamente gera a onda acústica (Mansanares,1991).

No mecanismo de expansão térmica o aquecimento periódico da amostra (devido aos pulsos de calor na amostra) faz com que sua temperatura média também oscile. Como consequência, a amostra expande-se e contrai-se periodicamente de forma que sua superfície em contato com o ar passe a funcionar como um pistão vibratório, gerando ondas acústicas no gás (Rosencwaig, 1980).

O terceiro mecanismo é a flexão termoelástica, ele surge devido à existência de um gradiente de temperatura na amostra perpendicular ao seu plano, pois a absorção decresce (exponencialmente) à medida que a luz penetra no material. Este gradiente faz com que a expansão térmica se comporte diferentemente entre os planos da amostra. Esta flexão faz com que a superfície da amostra produza sinal acústico (Rosencwaig, 1980).

A contribuição dos mecanismos de expansão térmica e flexão termoelástica para a geração do sinal fotoacústico é, para a maioria dos sólidos (na maioria das condições experimentais), desprezível em relação à contribuição da difusão térmica, pois os sólidos em geral têm coeficientes de dilatação térmica pequenos.

A classificação quanto às propriedades térmicas e ópticas da amostra é de fundamental importância na simplificação da equação para o sinal fotoacústico. Tais simplificações transformam-se em casos especiais que dependem da forma como as amostras podem ser classificadas, obtendo o respectivo sinal fotoacústico (Rosencwaig e Gerso, 1976; Vargas e Miranda, 1988).

Classificação Óptica – Classificam-se as amostras opticamente comparando sua espessura l_s com o comprimento de absorção óptica l_β :

Se $l_\beta \ll l_s \rightarrow$ Amostra opticamente opaca

Se $l_\beta \sim l_s \rightarrow$ Amostra absorvedora

Se $l_\beta > l_s \rightarrow$ Amostra opticamente transparente

Classificação Térmica – Classifica-se termicamente as amostras através da comparação de sua espessura com o comprimento de difusão térmica (μ_s).

Se $\mu_s > l_s$ amostra termicamente fina

Se $\mu_s < l_s$ amostra termicamente grossa

No caso das cerâmicas, normalmente trabalha-se com amostras opticamente opacas e termicamente grossas.

As técnicas fototérmicas têm despertado enorme interesse em várias áreas do conhecimento humano tais como Física, Engenharia, Química, Medicina, Biologia, entre outras. Isto é devido à sensibilidade da técnica de detectar a geração de calor em materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos (Vargas e Miranda, 1988). Para um melhor entendimento sobre essa técnica é importante o conhecimento sobre as propriedades térmicas que serão investigadas.

2.13 – Célula aberta (OPC) – Medida de difusividade térmica

A célula fotoacústica aberta (OPC) é um dos métodos mais recentes da técnica fotoacústica. Esta técnica consiste em utilizar a câmara de ar frontal de um microfone como a câmara fotoacústica da célula convencional. Nesta nova célula (OPC) a amostra é colocada diretamente sobre o microfone circular de eletreto, neste sentido dizemos que é uma célula aberta, pois a amostra é colocada no topo do sistema de detecção como no caso de detecções piezoelétricas e piroelétricas (Marquesini, 1990).

A Figura 2.18 mostra esquematicamente, a célula fotoacústica aberta, onde o microfone de eletreto é um cilindro que tem no centro de sua face superior uma abertura circular, sob essa face há uma camada de ar, esta é adjacente a um diafragma de eletreto metalizado. Entre o diafragma (membrana) e a placa metálica de fundo há uma camada de ar. A camada metálica da membrana está ligada à placa de fundo através de um resistor. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica de temperatura faz variar a pressão na câmara de ar do microfone (câmara fotoacústica), provocando deflexões da membrana que são responsáveis pela geração de correntes elétricas originadas pelo eletreto, resultando em uma voltagem V através de um resistor R . Esta voltagem é realimentada por um pré-amplificador que existe dentro da cápsula do microfone (Vargas e Miranda, 1988).

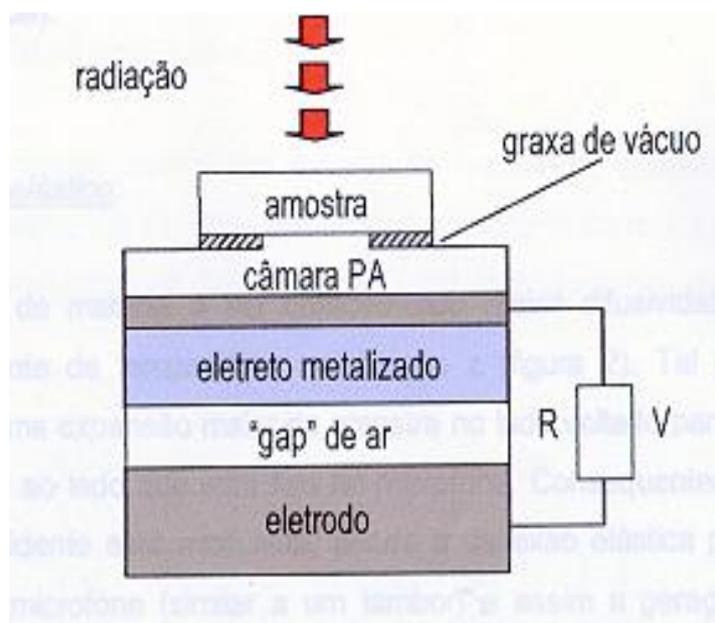


Figura 2.18 - Esboço do microfone de eletreto

O uso da detecção utilizando a célula fotoacústica aberta (OPC) difundiu-se rapidamente nos últimos anos (Bento et al., 1989; Ferreira et al., 1989) e tem sido particularmente muito utilizada na caracterização térmica de amostras, pois possui algumas vantagens sobre a detecção fotoacústica convencional, tais como: a célula fotoacústica é o próprio microfone de eletreto, o qual é facilmente encontrado e tem baixo custo, o volume da câmara fotoacústica é o mínimo possível, uma vez que é a própria câmara do microfone (Perondi e Miranda, 1987).

2.13.1- Sinal fotoacústico da célula aberta (OPC)

Para amostras opticamente opacas, tanto na detecção fotoacústica com a célula aberta como na convencional, só há uma fonte de geração de sinal fotoacústico que é a própria amostra (Marquesini, 1990). Assim, o aquecimento periódico da amostra faz variar a pressão na câmara fotoacústica, causando deflexões no diafragma (membrana) e, conseqüentemente, gerando a voltagem V através do resistor R .

A flutuação de pressão na OPC é resultado da equação geral de difusão térmica, aplicada aos três meios: amostra, gás e membrana, bem como feitas às simplificações teóricas e consideradas as condições de contorno para o modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho, além da configuração da face da amostra,

oposta à superfície de incidência do feixe de luz. (Marquesini, 1990; Almond e Patel, 1996)

Assumindo-se que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, de acordo com a expressão 2.6 obtém-se :

$$\delta P = \frac{\gamma I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (2.6)$$

Onde, I_0 é a intensidade da fonte luminosa, α_g é a difusividade térmica da camada de ar que recebe o calor da amostra e α_s , a difusividade da amostra, $l_{s(g)}$ é a espessura da amostra (da camada de gás aquecida), k_s é a condutividade térmica da amostra, T_0 é a temperatura ambiente e $\sigma_s = (1 + j)a_s$ é o coeficiente complexo da difusividade térmica da amostra.

A condição de opacidade significa que toda a radiação incidente deve ser absorvida na região superficial da amostra. Como a equação engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então podemos fazer simplificações relativas às suas propriedades térmicas.

Para amostras termicamente finas, tem-se:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} l_g l_s T_0 k_s} e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (2.7)$$

Ou seja, o sinal detectado deve apresentar uma variação que depende do inverso de $f^{3/2}$.

Para amostras termicamente grossas, tem-se:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} l_s a_s)} \frac{e^{-l_s} \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}{f} \quad (2.8)$$

Esta expressão indica que a amplitude do sinal fotoacústico deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação como $f^{-1} e^{-b f^{1/2}}$, sendo

$$b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$$

A difusividade térmica, α , pode ser determinada pelo ajuste dos dados correspondentes ao regime de classificação da amostra (eq. 2.6 e 2.7). Considerando, por exemplo, amostras termicamente grossas, a difusividade térmica pode ser determinada a partir do ajuste dos dados experimentais da amplitude do sinal fotoacústico (eq. 2.8):

$$S = A \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}} \quad (2.9)$$

Tendo obtido o valor de b pelo ajuste dos dados experimentais, subsequentemente, o valor de α pode ser extraído da equação, onde S é a intensidade do sinal fotoacústico; A representa uma constante que está relacionada a fatores tais como, intensidade da luz, geometria da célula, propriedades térmicas do gás, etc, e b o parâmetro de ajuste que permite determinar o valor de α , do material investigado, por detecção OPC.

2.13.2- Sinal fotoacústico

A tensão de saída do microfone de eletreto (V_{opc}) se relaciona com a variação de pressão na câmara fotoacústica (δP) através da seguinte expressão 2.5, obtida do modelo Kettledrum (Morse,1948; Sessler e West,1980):

$$V_{opc} = V_0 \frac{i\omega RC}{1+i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} \exp(j\omega t), \quad (2.5)$$

onde $\omega = 2\pi f$, f é frequência de modulação da luz; RC é a constante de tempo do microfone; P_0 é a pressão constante; γ é a razão C_P / C_V do ar; V_0 é a voltagem dependente dos constituintes do microfone dada por $V_0 = l_b l_m \sigma_0 / (l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0)$, onde, ε e ε_0 são constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente; (l_m) e (l_b) são espessuras da membrana e da câmara de ar existente entre a membrana e a placa de fundo, e σ_0 é a densidade superficial de carga do eletreto.

2.14- Propriedades Térmicas

Muitos parâmetros devem ser considerados para se obter um bom isolante térmico, os materiais devem apresentar as seguintes características: durabilidade; resistência à compressão; baixa absorção de vapor de água; resistência à combustão; baixa condutividade térmica; baixa massa específica; baixa difusividade térmica; alto calor específico; baixo coeficiente de expansão térmica; estabilidade química e física; resistência ao ambiente de utilização; facilidade de aplicação; resistência ao ataque de roedores, insetos e fungos; ausência de odor e baixo custo (Torreira, 1980).

No entanto, obter um material com todas as características descritas anteriormente seria praticamente impossível, o que deve ser feito é procurar por algum que satisfaça o maior número de qualidades desejadas (Torreira, 1980). A capacidade térmica, difusividade térmica, condutividade térmica e efusividade são as propriedades físicas mais importantes de um material do ponto de vista de cálculos térmicos.

A capacidade térmica específica (ρc) é a propriedade que indica o quanto um material consegue absorver calor de sua vizinhança sem sofrer uma alta variação de temperatura, portanto, está associada ao armazenamento de calor (Santos, 2005).

Quando ocorre um aquecimento periódico devido à incidência de uma radiação modulada numa determinada frequência f , tem-se a geração de ondas térmicas. A excitação e propagação destas ondas térmicas nos sólidos são governadas pela da difusão do calor, equação 2.1.

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) \quad (2.1)$$

O termo α é conhecido como a difusividade térmica e é definida como sendo a razão da condutividade térmica (k) pela capacidade térmica específica (ρc), pode ser calculada a partir da expressão 2.2.

$$\alpha = \frac{K}{\rho c} \quad (2.2)$$

A difusividade térmica é uma propriedade termofísica que determina a velocidade e atenuação de uma onda térmica que se propaga através de um

material e desta forma caracteriza o processo de difusão do calor. Sua importância se deve ao fato de que seu valor é único para cada material. Segundo Incropera e Dewitt (1998) materiais com valores elevados de difusividade térmica respondem rapidamente a mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com valores baixos da mesma responderão mais lentamente, levando mais tempo para atingir certa condição de equilíbrio.

A condutividade térmica (k), talvez seja a propriedade termofísica mais difundida nas literaturas e está associada ao fenômeno em que o calor é transportado de regiões de mais alta temperatura para regiões de mais baixa temperatura num determinado material e pode ser expressa pela Lei de Fourier 2.3.

$$J = -k \frac{dT}{dx} , \quad (2.3)$$

onde J é o fluxo de calor, k é a condutividade térmica e T representa a temperatura do sistema.

A efusividade térmica (e), segundo Toledo (2004), é um dos parâmetros mais importantes em processos de aquecimento e resfriamento, pois expressa a impedância térmica que quantifica a capacidade que um material tem de trocar energia térmica com a sua vizinhança, através da equação 2.4,

$$e = \sqrt{K\rho c}, \quad (2.4)$$

determinando a efusividade térmica uma vez conhecida a condutividade térmica (k) e a capacidade térmica específica.

Para obter os resultados das propriedades térmicas é necessária a utilização de técnicas fototérmicas, baseada em processo de transmissão de calor. Este método tem sido vastamente utilizado nos últimos anos como uma poderosa ferramenta no estudo e determinação de propriedades térmicas para uma ampla variedade de materiais, incluindo os materiais cerâmicos.

Capítulo 3- Materiais e Métodos

O fluxograma experimental mostrado na Figura 3.1 apresenta os materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de tese de doutorado. Nele estão envolvidas as diversas etapas relacionadas tanto com as matérias-primas, quanto com o processamento e ensaios que foram utilizados no desenvolvimento da presente tese de doutorado.

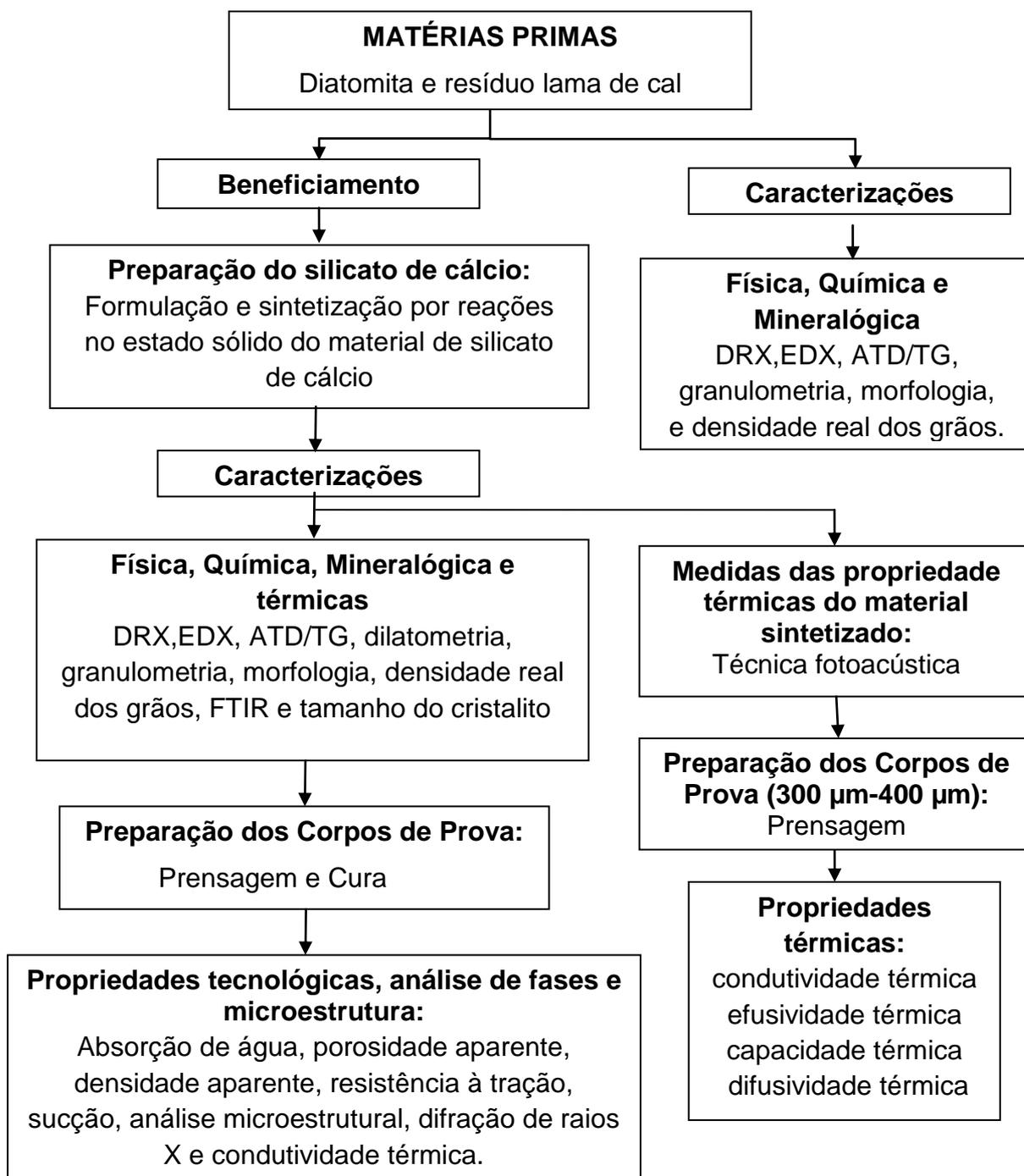


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental empregado.

3.1- Matérias-primas

As matérias-primas usadas neste trabalho foram: resíduo lama de cal proveniente do processamento da fabricação de celulose, coletado na empresa FIBRIA CELULOSE na unidade de Aracruz - ES, localizada no município Barra do Riacho – ES (Figura 3.2); e a diatomita (Figura 3.3), disponibilizada pela empresa CIEMIL sediada no Distrito Industrial dos Imborés em Vitória da Conquista – BA.



Figura 3.2 – Amostra do resíduo lama de cal utilizada.



Figura 3.3 – Amostra de diatomita utilizada.

3.2- Métodos

3.2.1- Beneficiamento das matérias-primas

A amostra de diatomita foi disponibilizada pela indústria CIEMIL na fração < 200 mesh (75 μm ASTM). A amostra do resíduo lama de cal também foi peneirada para a fração < 200 mesh (75 μm ASTM), que é bem próxima da fração usada por Felipe-Sesé (2011). Ambas as matérias-primas foram secas em estufa a 110 °C por 24h e em seguida foram colocadas, separadamente, em vasilhames fechados para sua posterior utilização, de modo a não absorver umidade do ar.

3.2.2- Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas à caracterização com o objetivo de determinar suas características em termos de mineralogia, composição química, distribuição de tamanho de partícula, massa específica real, morfologia e comportamento térmico (ATD/ATG) utilizando uma série de técnicas de caracterização de materiais como: difração de raios X, fluorescência de raios X, análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, análise granulométrica (combinação de peneiramento e sedimentação) e microscopia confocal a laser e microscopia eletrônica de varredura.

A análise mineralógica qualitativa dos minerais presentes, em ambas as matérias-primas, foi realizada através de difração de raios X (DRX), utilizando-se radiação monocromática de Cu-K α e varredura de 2θ variando de 10° até 80°, em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, com velocidade de 1,5°/min. As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das fichas padrão JCPDS – Joint Comitee of Powder Diffraction Standards. As fichas utilizadas com suas respectivas identificações foram: Calcita (JCPDS 01-0837), Portlandita (JCPDS01-1079), Quartzo (JCPDS 46-1045), Hematita (JCPDS 24-0072), e Tridimita (JCPDS 02-0242).

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG/DTG) foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca Shimadzu, modelo

DTG-60H. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A composição química das matérias-primas foi determinada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X, de energia dispersiva (EDX), da marca Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados.

A perda ao fogo das matérias-primas foi determinada de acordo com a expressão (3.1):

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

Onde:

PF- perda ao fogo (%);

M_s - massa da amostra seca a 110 °C em estufa (g);

M_c - massa da amostra calcinada a 1000 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno mufla.

A análise granulométrica das matérias-primas foi determinada via processo combinado de peneiramento e sedimentação de acordo com procedimentos padronizados na norma NBR 7181 (ABNT, 1984). A massa específica real dos grãos foi determinada via picnometria de acordo com os procedimentos padronizados na norma NBR 6508 (ABNT, 1984).

A morfologia das partículas dos pós das matérias-primas utilizadas foi observada via microscopia confocal a laser (3D Measuring Laser Microscope, LEXT OLS4000) e via microscopia eletrônica de varredura utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN, modelo VEGA 3SBH, após cobertura da amostra com uma fina camada de platina.

3.3 - Formulação e síntese do material de silicato de cálcio

Com base no diagrama de fases do sistema SiO₂-CaO (Kotsis et al., 1989), três composições de massas cerâmicas foram formuladas com distintas razão molar SiO₂:CaO : I - 0,8 mol de diatomita (D) : 1,2 mols de resíduo lama de cal (L); II - 1 mol de diatomita (D) : 1 mol de resíduo lama de cal (L); e III - 1,2 mols de diatomita (D) : 0,8 mol de resíduo lama de cal (L), como mostra a Tabela 3.1.

Vale ressaltar que a formulação de referência é a com proporção molar de SiO₂:CaO (1:1) (Felipe- Sesé, 2011).

Tabela 3.1 – Composições dos silicatos de cálcio e suas formulações.

Formulações	Diatomita (SiO ₂) (mols)	Resíduo de lama de cal (CaO) (mols)
I	0,8	1,2
II	1	1
III	1,2	0,8

As quantidades, em gramas, de diatomita e de resíduo de lama de cal utilizadas em cada uma das misturas acima estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição das formulações dos silicatos de cálcio (por massa).

Formulações	Diatomita (g)	Lama de cal (g)	Formulação (em massa)
I - 0,8 D:1,2 L	50,07	123,02	1 : 2,4
II - 1 D:1 L	62,59	102,52	1 : 1,6
III - 1,2 D:0,8 L	75,10	82,01	1 : 1,1

Os valores de massas descritos na Tabela 3.2 foram obtidos a partir das composições químicas descritas na Tabela 4.1.

As matérias-primas já beneficiadas foram misturadas a seco nas proporções descritas na Tabela 3.2 em um moinho de bolas durante 2 h. Após a mistura e homogeneização, cada formulação foi submetida a tratamento térmico num forno de laboratório na temperatura de 1100 °C (Felipe-Sesé, 2011), durante 24 h, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, objetivando-se a síntese de silicato de cálcio via reações de difusão no estado sólido em alta temperatura (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Material de silicato de cálcio sintetizado a partir da mistura de diatomita e resíduo lama de cal.

3.4 – Caracterização do material de silicato de cálcio

Os materiais de silicato de cálcio obtidos foram submetidos à caracterização com o objetivo de determinar suas características em termos de tamanho do cristalito, mineralogia, composição química, morfologia, comportamento térmico (ATD/ATG e dilatométrica), FTIR e massa específica real dos grãos. Utilizando as seguintes técnicas: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, análise dilatométrica, espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier e microscopia confocal a laser, difusividade térmica, capacidade térmica, condutividade térmica e efusividade térmica.

3.4.1- Difração de raios X (DRX)

A análise mineralógica qualitativa dos minerais presentes no material de silicato de cálcio sintetizado, foi realizada através de difração de raios X (DRX) utilizando-se radiação monocromática de Cu-K α e varredura de 2θ variando de 10° até 80° , em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, com velocidade de $1,5^\circ/\text{min}$. As fases cristalinas remanescentes e as novas fases formadas durante o processo de obtenção do novo material de isolamento térmico, foram: Quartzo (JCPDS 46-1045), Calcita (JCPDS 01-0837), Portlandita (JCPDS01-1079), Larnita (JCPDS 24-0037), Tridimita (JCPDS 02-0242), Rankinita (JCPDS 02-0323), Wollastonita (JCPDS 02-0689) e wollastonita 1A (JCPDS19-0249).

3.4.2- Análise do tamanho do cristalito

A estimativa do tamanho de cristalitos foi quantificada com uso dos difratogramas de raios-X, por meio de cálculos realizados segundo a equação de Scherrer (3.1) (Mendelson, 1969).

$$D_{hkl} = k \cdot \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.2)$$

De acordo com Mendelson (1969), essas variáveis representam:

D_{hkl} – tamanho de cristalito mensurado a partir da análise do pico de maior intensidade (hkl);

k – fator de forma, usualmente: 0,9;

λ – comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$);

θ – ângulo de difração do pico em estudo;

B_{hkl} – largura do pico em estudo a meia altura (radianos)

O valor da largura de pico a meia altura (B_{hkl}) foi determinado com a utilização de um “software” de computador.

3.4.3- Análises térmicas (ATD/ ATG) e dilatométrica

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG/DTG) do pó de silicato de cálcio foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca NETZSCH, JUPITER STA 449C, com sensibilidade de 1,00000 $\mu\text{V/mW}$. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise térmica dilatométrica tem como base as alterações dimensionais de um corpo de prova submetido a um aquecimento progressivo a temperaturas elevadas. Essas variações dimensionais estão normalmente ligadas à eliminação de alguns constituintes, reações e transformações cristaloquímicas, sinterização e formação de fases vítreas. Para realização da dilatométrica foi utilizado um dilatômetro da marca NETZSCH, modelo DIL 402 C, com taxa de aquecimento da ordem de 10°C/min e temperatura final de 1200°C.

3.4.4 – Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

A absorção de radiação pelas moléculas de uma substância causa transições nos estados rotacionais e vibracionais dos átomos ou grupos atômicos. Essas vibrações fornecem informações a respeito das ligações químicas dos constituintes atômicos, isto porque cada ligação absorve um comprimento de onda específico para alterar seus estados roto-vibracionais. Através desta radiação absorvida é possível identificar as ligações presentes, grupos químicos entre outras características estruturais particulares do material (Carvalho, 2008).

A análise por FTIR foi realizada em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer. Esta técnica foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes no material de silicato de cálcio desenvolvido nesta pesquisa, adotando a faixa de varredura de 4000 a 650cm⁻¹.

3.4.5- Densidade real dos grãos

A massa específica real dos grãos foi determinada via picnometria líquida de acordo com os procedimentos padronizados na norma NBR 6508 (ABNT, 1984), a fim de determinar a densidade dos grãos de silicato de cálcio sintetizado.

3.4.6- Microscopia confocal (MO)

A morfologia das partículas dos pós de silicato de cálcio sintetizados foi observada via microscopia confocal a laser (3D Measuring Laser Microscope, LEXT OLS4000).

3.4.7- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície de fratura do material de silicato de cálcio foi analisada via microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN, modelo VEGA 3SBH, após cobertura da amostra com uma fina camada de platina. Esta análise foi realizada para obter a morfologia das partículas de silicato de cálcio formado após a síntese.

3.5- Material de silicato de cálcio para isolamento térmica

3.5.1- Caracterização das propriedades térmicas via técnica fotoacústica

Para determinação das medidas de capacidade térmica e difusividade térmica, foi necessário confeccionar mais três corpos de prova com espessuras micrométricas (entre 300 e 400 μm), para cada uma das três composições de silicato de cálcio produzidas neste trabalho. Pois só é possível garantir melhor sensibilidade do microfone de eletreto, amostras com espessuras finas.

As três misturas já sintetizadas foram umedecidas com 15 % de água e prensadas por prensagem uniaxial a 4,1 toneladas (Guedes, 2014), na forma de pastilhas com diâmetro aproximado de 25 mm, em matriz de aço inoxidável com cavidade circular, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA. Após compactação, as peças de silicato de cálcio foram submetidas à secagem a 110 °C durante 24 horas.

Todas as análises (condutividade térmica, efusividade térmica, difusividade térmica e capacidade térmica) foram realizadas no Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF/CCT.

A Figura 3.5 apresenta a peça de silicato de cálcio de uma das misturas obtida após a secagem em estufa e pronta para análise.



Figura 3.5- Peça de silicato de cálcio utilizada para a análise térmica.

A Tabela 3.3 apresenta a espessura e a quantidade de massa aproximada usada em cada um dos três corpos de provas que foram utilizados para as análises térmicas. Houve uma pequena variação na quantidade de massa utilizada de uma mistura pra outra, devido à dificuldade de precisão por se tratar de uma quantidade muito pequena.

Tabela 3.3 – Massa e espessuras das peças utilizadas nas análises térmicas.

Mistura (mols)	Massa (g)	Espessuras (μm)
0,8D:1,2L	a) 0,31; b) 0,31; c) 0,32	a) 390; b) 400; c) 390
1D:1L	d) 0,29; e) 0,29; f) 0,30	d) 340; e) 340; f) 390
1,2D:0,8L	g) 0,29; h) 0,29; i) 0,28	g) 340; h) 330; i) 330

3.5.1.1- Difusividade térmica

De acordo com o estudo de Mota (2008) o arranjo experimental utilizado para as medidas de difusividade térmica está ilustrado na Figura 3.6. A fonte de excitação adotada foi um laser de estado sólido, dotado de apenas uma linha de emissão em torno de 533 nm. Antes de atingir a superfície da amostra, a radiação passa por um modulador opto acústico (EG&G Instruments modelo 651), responsável por modular a radiação incidente.

Como resultado do aquecimento da amostra pela absorção da luz modulada, a pressão dentro da célula oscila com a mesma frequência de oscilação do modulador e assim pode ser detectada pelo microfone de eletreto. O sinal fotoacústico resultante deste processo é alimentado por um pré-amplificador (FET) e em seguida conduzido diretamente para um amplificador “Lock-in” (Stanford SR830), onde foi possível obter tanto a fase quanto a amplitude do sinal fotoacústico (Silva, 1987), cujos valores são armazenados em um microcomputador através de um programa adequado.

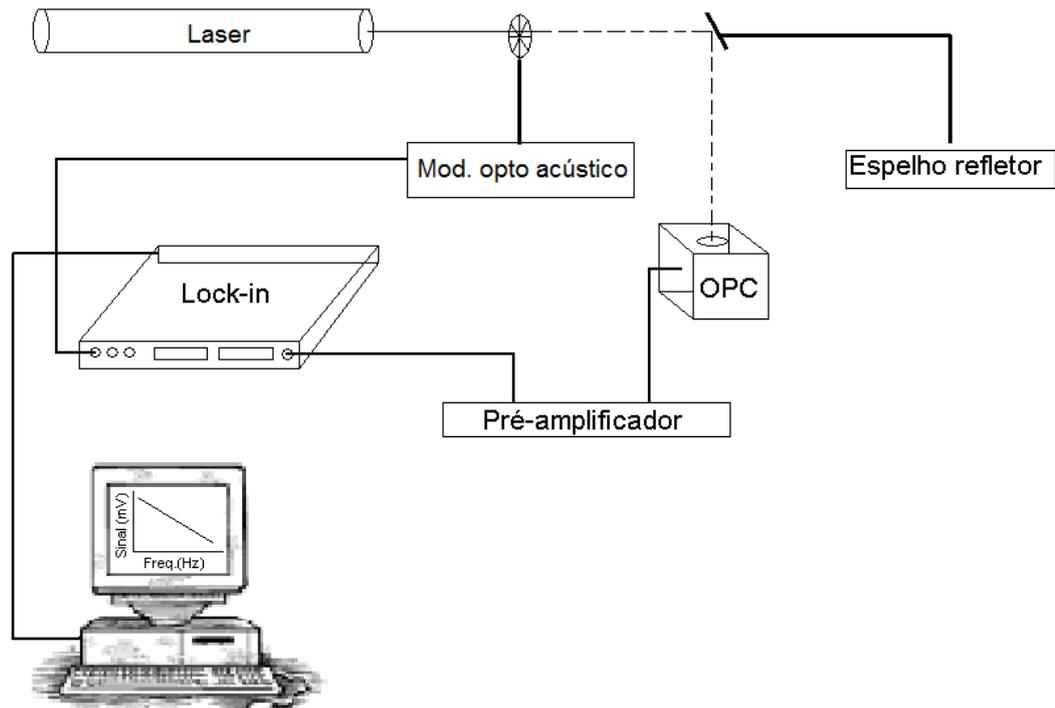


Figura 3.6 - Arranjo experimental para as medidas de difusividade térmica (Mota, 2008).

3.5.1.2- Capacidade térmica

A capacidade térmica específica é medida pela monitoração do aumento de temperatura, que é provocado pela iluminação contínua de um laser He-Ne de 25 mW (Unilaser modelo 025), em uma das faces da amostra.

A peça de silicato de cálcio foi pintada com uma fina camada de tinta preta (com espessura desprezível) para garantir uma boa absorção superficial da radiação, bem como tornar conhecida a emissividade ($\epsilon = 1$). Em seguida, a amostra é colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco Dewar onde se realiza vácuo, Figura 3.7. Sob tais condições o principal mecanismo de troca de calor é o de radiação. Um termopar, acoplado no lado oposto ao iluminado da amostra, permite o monitoramento da sua temperatura da amostra ao longo do tempo.

Os valores da temperatura em função do tempo são então monitorados e armazenados através de um microcomputador. Deve-se tomar cuidado para prevenir que o feixe de luz que aquece a amostra não incida também no termopar. Esta condição é garantida, fazendo a radiação incidir no centro da amostra.

Como a espessura das amostras produzidas para as análises foram muito menores que seus diâmetros (25 mm), a equação unidimensional de difusão de

calor com perda por radiação pode ser aplicada em nosso experimento (Mansanares, 1990). O aumento e a diminuição da temperatura para a obtenção dos valores da capacidade térmica são dados conforme as seguintes expressões:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - \exp[-\frac{t}{\tau}]) \quad (3.8)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} \exp[-\frac{t}{\tau}] \quad (3.9)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente e $\tau = \frac{l_s \rho c}{2H}$, o tempo de relaxação, $H = 4\sigma T_0^3$, coeficiente de transferência de calor, sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann e T_0 , a temperatura ambiente. Experimentalmente, o parâmetro τ é determinado ajustando-se aos resultados das equações 3.8 ou 3.9, de acordo com a medida de subida ou descida da temperatura da amostra.

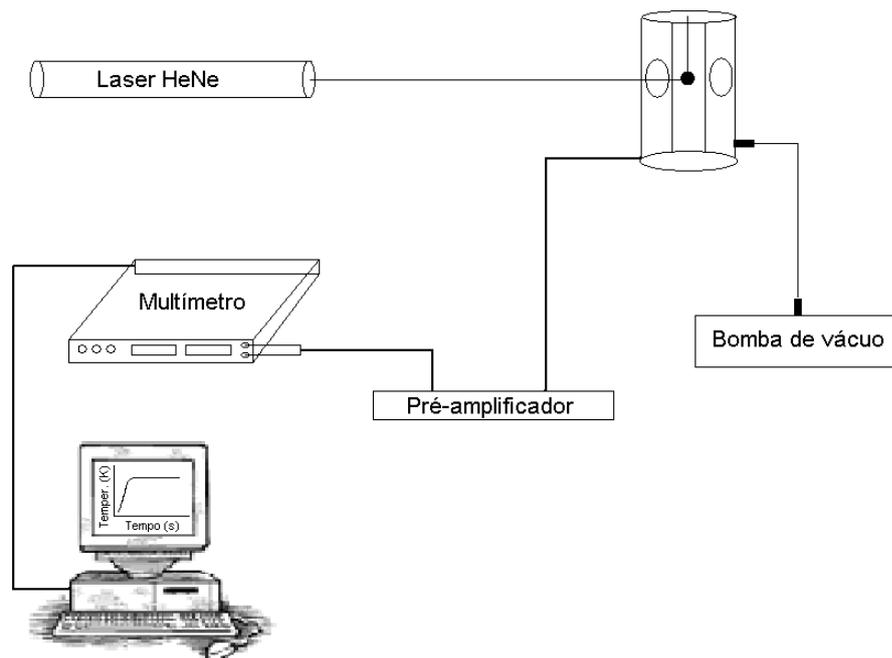


Figura 3.7 – Arranjo experimental para as medidas de capacidade térmica específica (Mota, 2008).

3.5.1.3- Condutividade térmica e Efusividade térmica

Nenhum método fototérmico pode fornecer a condutividade térmica de uma amostra diretamente (Almond e Patel, 1996), uma vez que este parâmetro está

sempre acoplado com a capacidade térmica. A condutividade depende do calor específico, que é afetada pelas várias composições microestruturais do material (impurezas, contorno de grãos), que modificam a velocidade e o livre caminho médio dos portadores de calor. Assim, a partir da determinação da difusividade térmica (α) e da capacidade térmica específica (C), podemos então determinar a condutividade térmica (K) e a efusividade térmica (ϵ) do material por meio das seguintes expressões :

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (3.10)$$

$$\epsilon = \sqrt{k \cdot \rho \cdot Cp} \quad (3.11)$$

ou seja, através de metodologias relativamente de baixo custo, podemos identificar de forma precisa quatro importantes propriedades de um determinado material.

3.5.2- Preparação dos corpos de prova

Inicialmente, os materiais de silicato de cálcio produzido nas três razões molares (0,8D:1,2L / 1D:1L / 1,2D:0,8L) foram umedecido durante 20 minutos com 15 % de água em peso, para que tenha a plasticidade suficiente e ausência de defeitos, principalmente fissuras na fase posterior de moldagem por compressão. Em seguida foram preparados 6 corpos de prova de silicato de cálcio de cada mistura (Figura 3.8), por prensagem uniaxial a 4,1 toneladas (Guedes, 2014), na forma de pastilhas com diâmetro aproximados de 25 mm e altura de 10mm, em matriz de aço inoxidável com cavidade circular, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA. Após compactação, as peças de silicato de cálcio foram submetidas à secagem a 110 °C durante 24 horas. Finalmente, as amostras de teste foram curadas por imersão em água, durante 5 minutos por dia durante 1 semana. Em seguida foram secas em estufa a 110 °C durante 48 h.

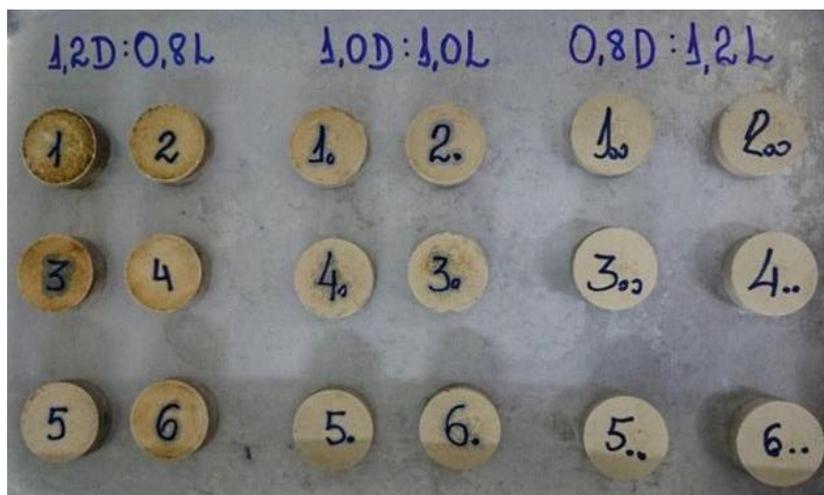


Figura 3.8- Peças de silicato de cálcio após a cura.

3.6 - Ensaio físicos e mecânicos

3.6.1 - Absorção de água

A absorção de água foi determinada de acordo com a norma NBR 10836 (ABNT, 1994). O valor de absorção de água é obtido por meio da expressão:

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:

AA – absorção de água, em %;

Mu – massa do corpo cerâmico saturado em água, em gramas;

Ms – massa do corpo cerâmico seco, em gramas - Capacidade de absorção de água.

3.6.2 – Sucção de água

Sucção de água de um material cerâmico é a quantidade de água absorvida durante a imersão parcial de curta duração. Com este teste, obtemos a capacidade inicial de inibição água capilar. Para a realização deste ensaio foi utilizada a norma UNE 67-031. As amostras foram secas numa estufa a temperatura de 110 °C até que o seu peso fique constante (Pi). Em uma bandeja foi colocada água necessária para cobrir a peça e a superfície total da amostra que vai entrar em contato com a água foi medida (A). Após um minuto, a amostra foi removida, seca superficialmente

com um pano e seu peso (Q_i) é obtido, em gramas. Então, a sucção é obtida a partir da seguinte expressão:

$$S = \frac{Q_i - P_i}{A} \quad (3.4)$$

P_i - peso seco

Q_i - peso úmido

A - Área da peça

3.6.3- Massa específica aparente

Para a determinação da densidade aparente das peças secas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma C373-72 (ASTM, 1997). A densidade aparente é calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times d \quad (3.5)$$

Onde :

ρ_{ap} - densidade aparente da peça seca (g/cm^3);

M_s - massa (g) dos corpos cerâmicos secos; e

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

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

d - densidade do líquido (água: 1 g/cm^3).

3.6.4- Porosidade aparente

A determinação da porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos foi feita de acordo com a norma C373-88 (ASTM, 1994), utilizando-se a expressão dada por:

$$PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

PA – porosidade aparente;

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

Ms – massa (g) dos corpos cerâmicos secos;

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

3.6.5- Resistência à tração pelo método de compressão diametral

As pastilhas utilizadas neste trabalho foram submetidas a ensaio de compressão diametral com auxílio de um equipamento de ensaio universal, marca Instron, modelo 5582, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min. A resistência à tração das pastilhas foi então obtida a partir da seguinte expressão:

$$\sigma_c = \frac{2.F}{\pi.d.h} \quad (3.7)$$

Onde:

σ_c – tensão compressiva de ruptura (MPa)

F – carga de ruptura (N)

d – diâmetro das pastilhas (mm)

h – altura das pastilhas cilíndricas (mm)

Capítulo 4- Resultados e Discussão

4.1- Caracterização das matérias-primas

4.1.1- Análise mineralógica por difração de raios X

O difratograma de raios X da amostra do resíduo lama de cal está apresentado na Figura 4.1. As seguintes fases mineralógicas foram identificadas: calcita (CaCO_3) e portlandita (Ca(OH)_2). De acordo com Andreola et al. (2000) a portlandita pode ser proveniente do processo de obtenção da lama de cal. Os dados estão de acordo com a Tabela 4.1, confirmando que este resíduo é composto basicamente por carbonato de cálcio na forma de calcita.

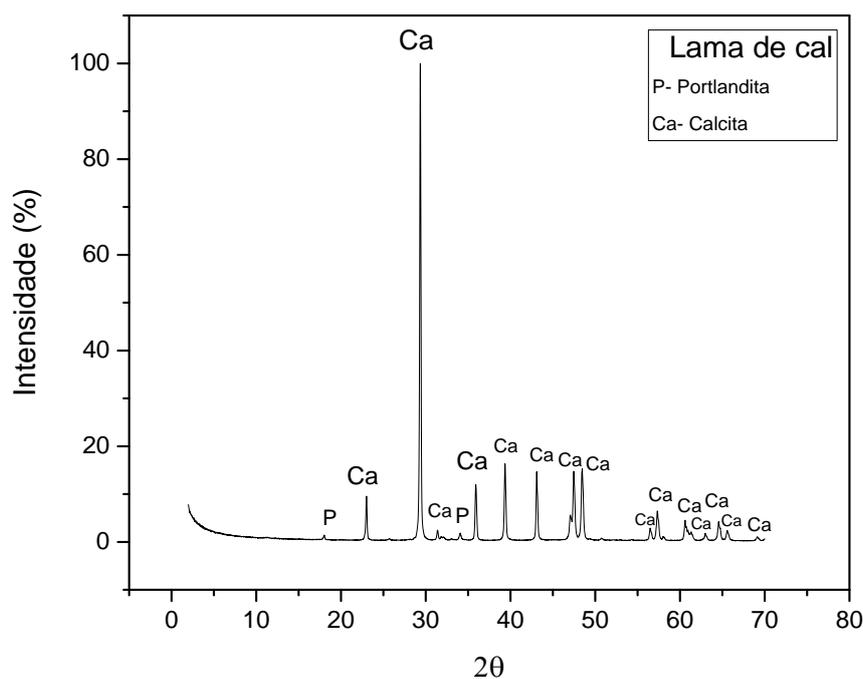


Figura 4.1: Análise de difração de raios X do resíduo lama de cal.

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios X da amostra de diatomita utilizada. Nota-se que a amostra de diatomita apresentou uma grande banda amorfa na faixa angular $2\theta \cong 10^\circ$ a 40° . Esta banda amorfa refere-se à presença de sílica amorfa na forma de sílica opalina, que corresponde ao principal constituinte mineral da diatomita. Além da sílica amorfa, foram também detectadas as presenças em

pequenas quantidades de minerais acessórios como tridimita, quartzo e hematita. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Santos, 2015).

Durante o processo de beneficiamento, a diatomita comercial usada neste trabalho foi submetida a um processo de calcinação a 900 °C. Isto explica o aparecimento de picos difração característicos da tridimita nesta temperatura de calcinação, como pode ser observado na Tabela 2.6.

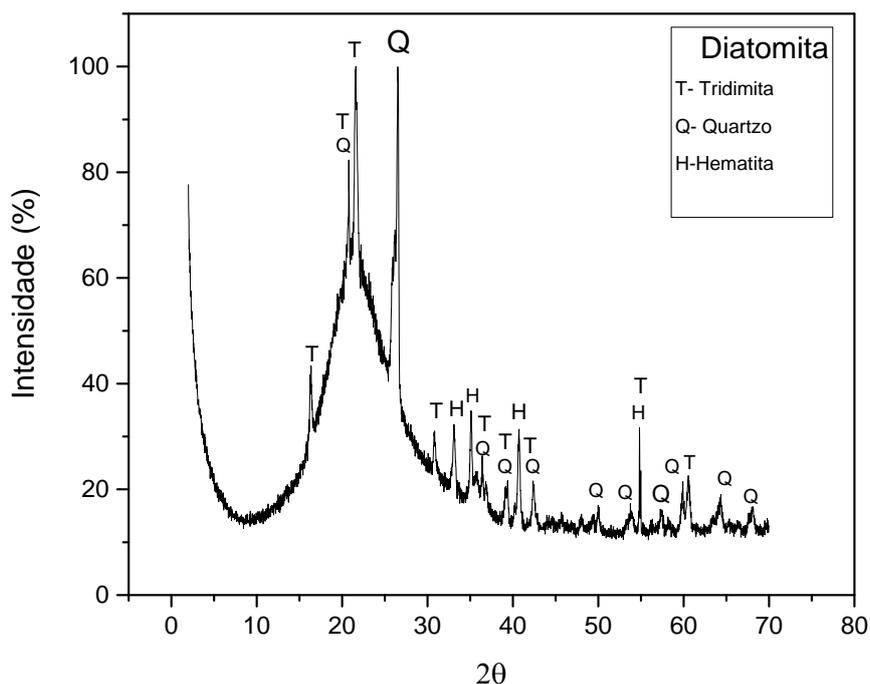


Figura 4.2: Difratograma de raios X da amostra de diatomita.

4.1.2 - Composição química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da composição química e perda ao fogo das matérias-primas utilizadas. Pode-se notar que os resultados da composição química da diatomita estão de acordo com os resultados de difração de raios-X (Fig.4.2). Verifica-se que a diatomita é constituída basicamente por sílica (SiO_2), e apresenta pequenas quantidades de outros óxidos, tais como: Fe_2O_3 , K_2O , CaO , ZrO_2 , CuO , V_2O_5 e TiO_2 . A baixa perda ao fogo de 0,6 % está associada à água fisicamente adsorvida sobre as partículas da diatomita.

De acordo com a Tabela 4.1 a composição química do resíduo lama de cal é basicamente constituída de óxido de cálcio (CaO). Isto é devido principalmente à

presença de carbonato de cálcio na forma de calcita (CaCO_3). A amostra também contém pequenas quantidades SrO , K_2O , Fe_2O_3 e ZrO_2 . Observou-se também que o resíduo apresenta aproximadamente uma perda ao fogo de 44 %. Este alto valor de perda ao fogo é causada pela decomposição da portlandita (Ca(OH)_2) e, principalmente, da calcita (CaCO_3) com a formação de CaO e liberação de dióxido de carbono (CO_2).

Tabela 4.1- Composição química da diatomita comercial e do resíduo lama de cal (% em massa).

Componentes	Diatomita	Resíduo Lama de Cal
SiO_2	95,99	-
Fe_2O_3	1,63	0,13
K_2O	1,00	0,91
SrO	-	0,23
CaO	0,24	54,70
ZrO_2	0,01	0,03
CuO	0,01	-
V_2O_5	0,06	-
TiO_2	0,46	-
*P.F	0,60	44,00

*P.F = Perda ao fogo

4.1.3- Análises térmicas (ATD/ ATG)

A análise termogravimétrica do resíduo lama de cal mostra apenas dois estágios de decomposição térmica endotérmica (Figura 4.3). O primeiro evento endotérmico, com temperatura entre 22,93 °C e 599,43 °C, onde houve uma perda de massa de 2,49 %, correspondente à perda de água fisicamente adsorvida pela amostra e, também, a decomposição da portlandita presente no resíduo lama de cal. No segundo estágio, ocorreu um pico endotérmico na temperatura de 832,3 °C com uma perda de massa de 39,62 %, região de decomposição característica da calcita (CaCO_3) com liberação de CO_2 . Os resultados estão de acordo com o estudo realizado por Rodrigues, et al. (2016).

As análises térmicas (ATD e ATG) do pó de diatomita estão apresentadas na Figura 4.4. Entre 21,99 °C e 1150 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,35 %. Isto está associada à perda de água fisicamente adsorvida pela amostra.

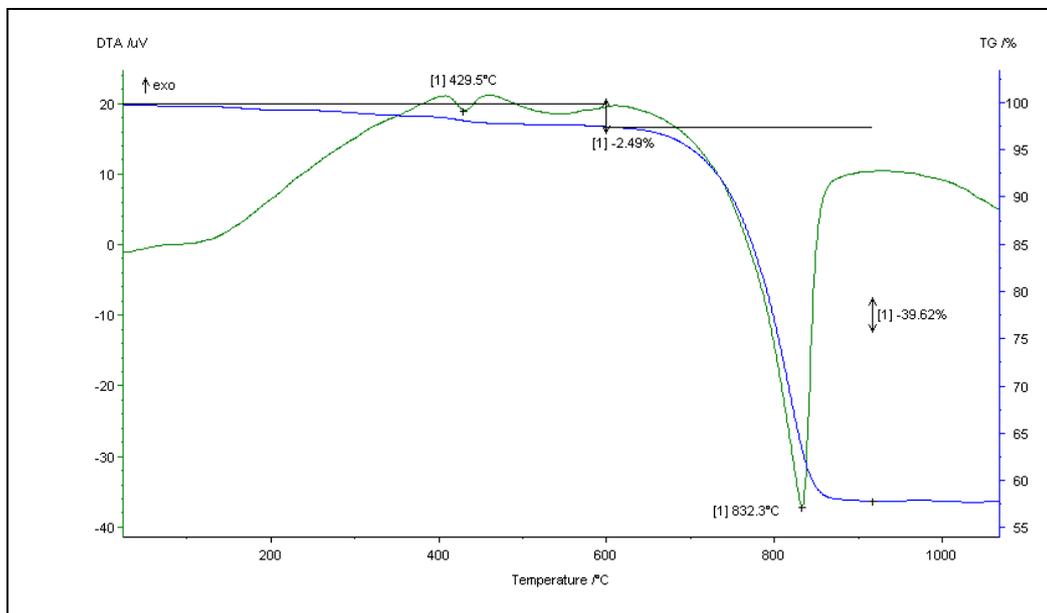


Figura 4.3- Análises térmicas (ATD e ATG) do pó de resíduo lama de cal.

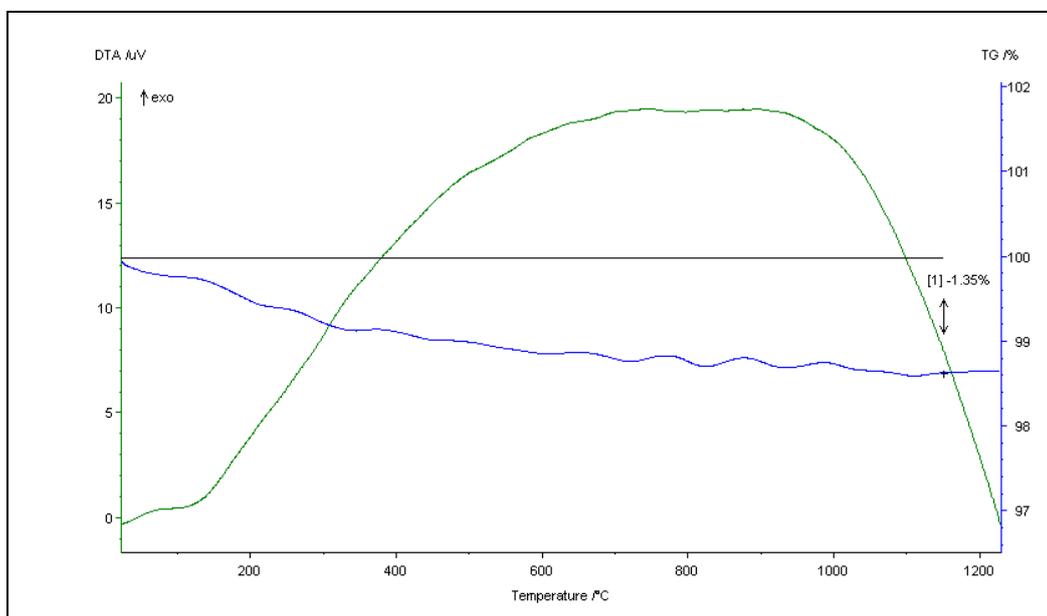


Figura 4.4- Análises térmicas (ATD e ATG) da diatomita.

4.1.4- Caracterização física

4.1.4.1- Distribuição de tamanho de partículas e massa específica real

A Figura 4.5 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas da amostra de resíduo lama de cal. Pode-se observar que o resíduo de lama de cal apresentou 5,6 % das partículas com diâmetros menores que 2 μm e 93,7% das partículas apresentaram diâmetro que variava entre 2 μm e 60 μm . Isto mostra que o material de resíduo apresenta um alto percentual de partículas finas. O tamanho médio das partículas do resíduo é da ordem de 45 μm .

O valor da massa específica real dos grãos obtido foi de 2,75 g/cm^3 , o qual reflete a sua composição mineralógica, constituída basicamente de calcita que possui massa específica de 2,72 g/cm^3 .

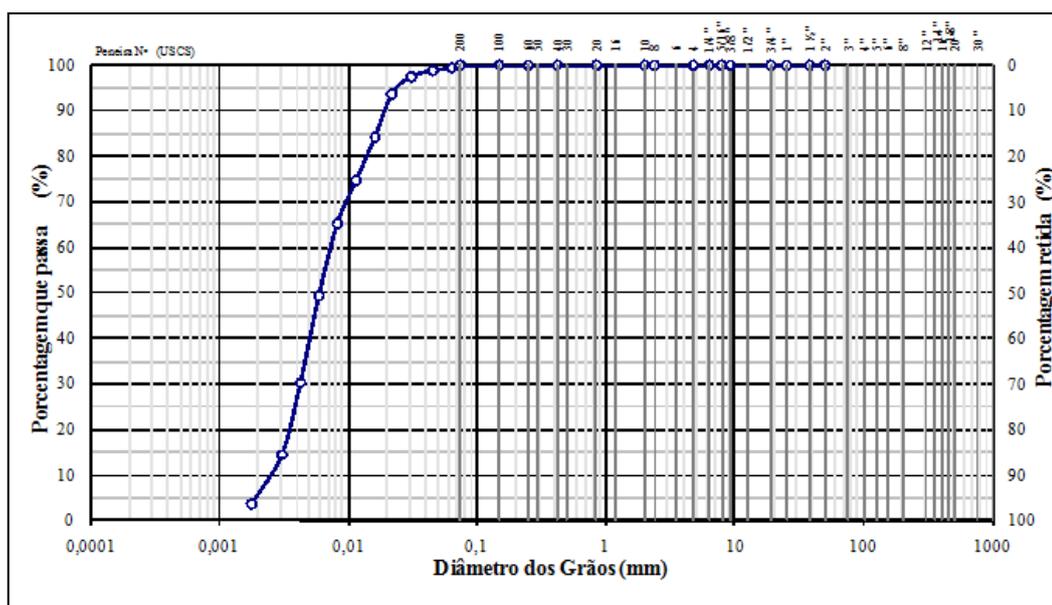


Figura 4.5- Curva de distribuição de tamanho de partículas do resíduo lama de cal.

A Figura 4.6 apresenta a análise granulométrica da diatomita. Observa-se que 6,6% das partículas possuem diâmetros inferiores a 2 μm , 89% das partículas possuem diâmetros entre 2 μm e 60 μm , e apenas 3,5 % das partículas possuem diâmetros entre 60 μm e 200 μm . O valor da massa específica real dos grãos obtido da amostra de diatomita foi de 2,24 g/cm^3 , e está de acordo com a composição

mineralógica que é constituída basicamente por sílica, a qual apresenta densidade igual a $2,27 \text{ g/cm}^3$ para a fase polimórfica da tridimita.

Tanto o resíduo de lama de cal quanto à diatomita apresentam partículas bem finas, o que garante uma boa superfície de contato para o meio reacional, participando assim ativamente das reações no estado sólido em alta temperatura.

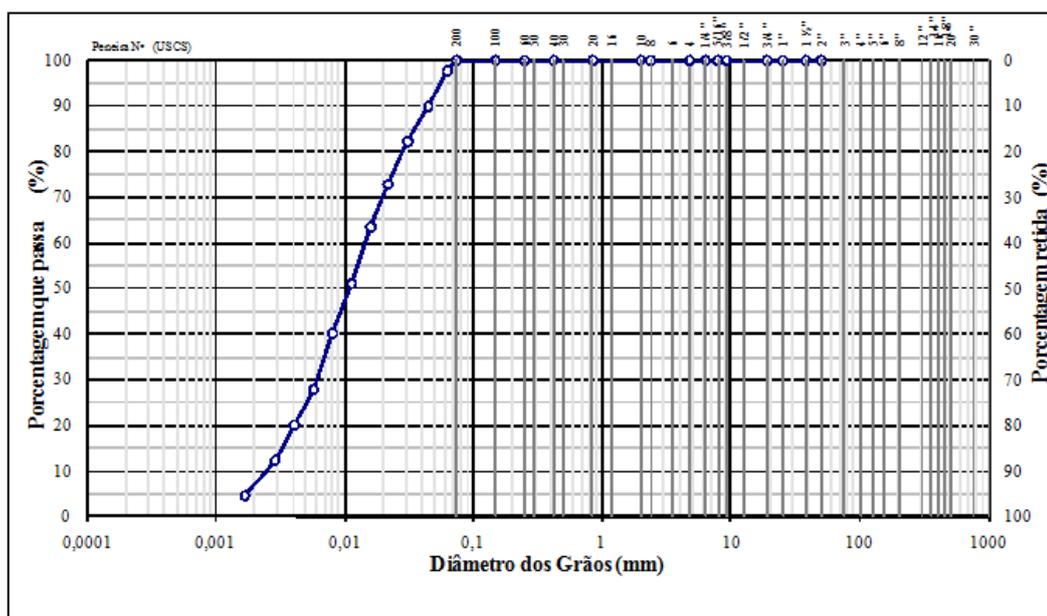


Figura 4.6- Distribuição do tamanho de partículas da diatomita.

4.1.4.2 – Morfologia

A análise morfológica por microscopia confocal a laser do resíduo lama de cal é apresentada na Figura 4.7 (a) e (b). Nota-se que após processo de beneficiamento o pó de resíduo lama de cal é basicamente composto de aglomerados formados por coesão de partículas pequenas e apresenta uma morfologia angular. Nota-se também que os tamanhos das partículas observadas estão de acordo com a curva de distribuição granulométrica (Figura 4.5).

A Figura 4.8 (a) e (b) apresenta os aspectos morfológicos das partículas de diatomita observados via microscopia confocal a laser. Pode-se observar que as partículas de diatomita apresentam forma irregular do tipo tubular.

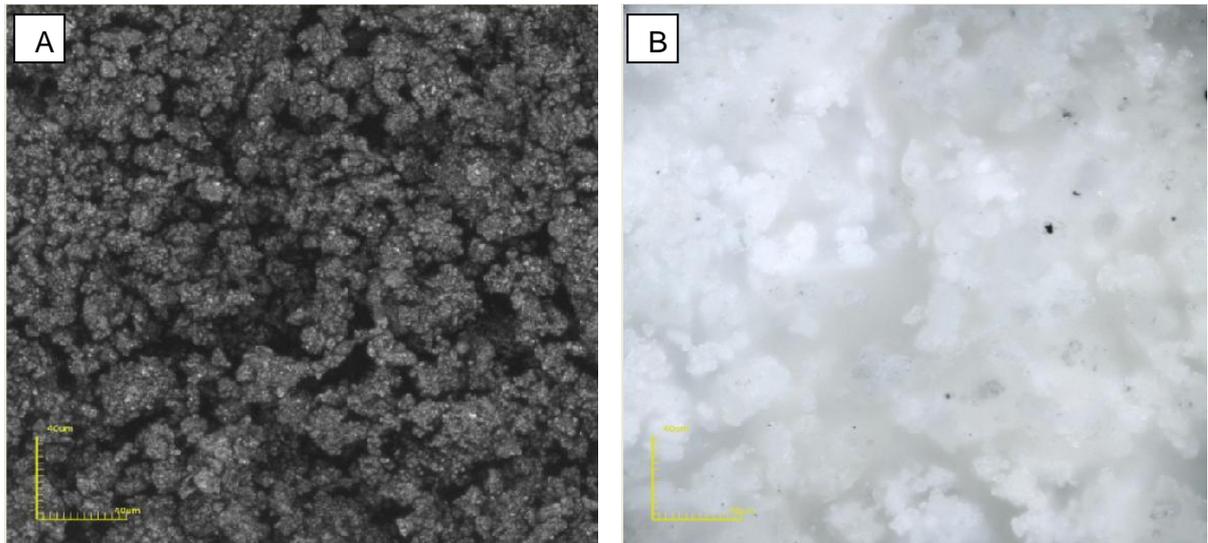


Figura 4.7- Morfologia das partículas do resíduo lama de cal 1075 X: (A) preto e branco; e (B) colorida.

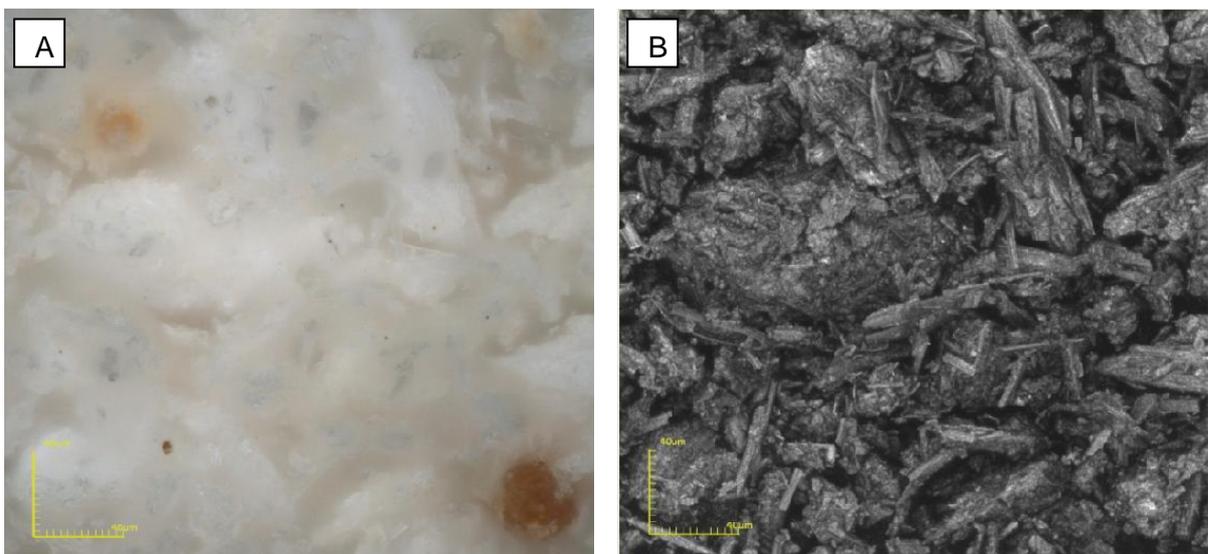


Figura 4.8- Análise morfológica do pó de diatomita 1075 X: (A) colorida; e (B) preto e branco.

4.1.4.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.9 apresenta micrografias do resíduo lama de cal obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Verifica-se que as partículas apresentam uma morfologia irregular e uma textura rugosa, que pode contribuir para reações químicas devido ao aumento da área superficial.

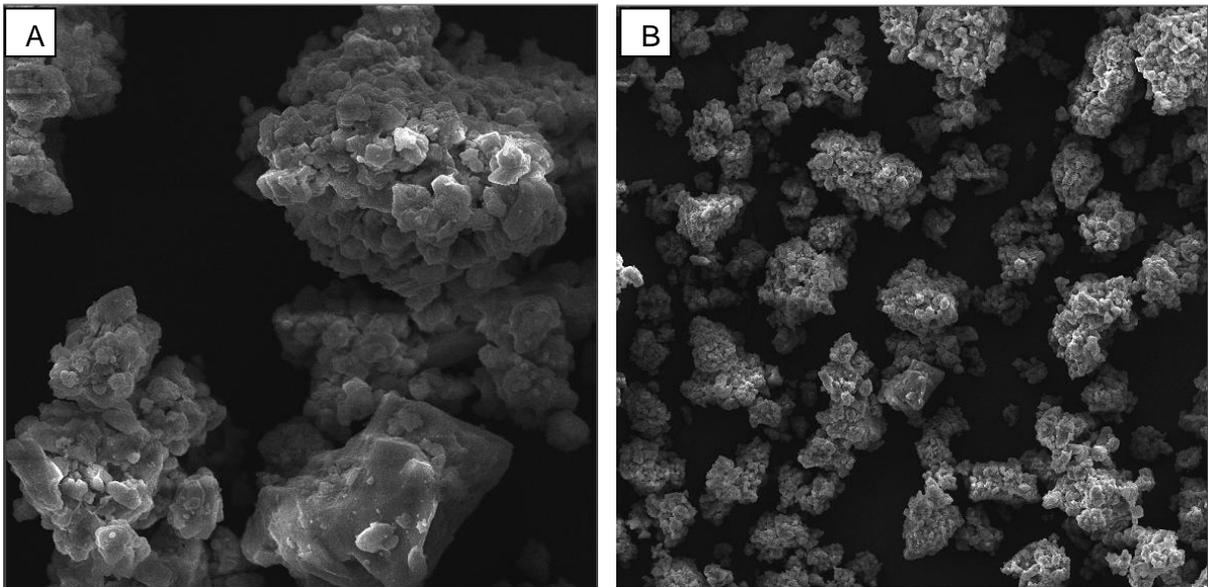


Figura 4.9- Micrografias de MEV do resíduo lama de cal (A) 300 X e (B) 4000X.

A Figura 4.10 apresenta a morfologia da diatomita obtida na análise de microscopia eletrônica de varredura. Observa-se que as frústulas diatomáceas intactas são de diferentes espécies, possuem formato tubular e navicular, contendo orifícios circulares, que indica a propriedade filtrante destes materiais. Algumas carapaças apresentam um aspecto quebradiço devido principalmente ao processo de cominuição utilizado pela empresa fornecedora.

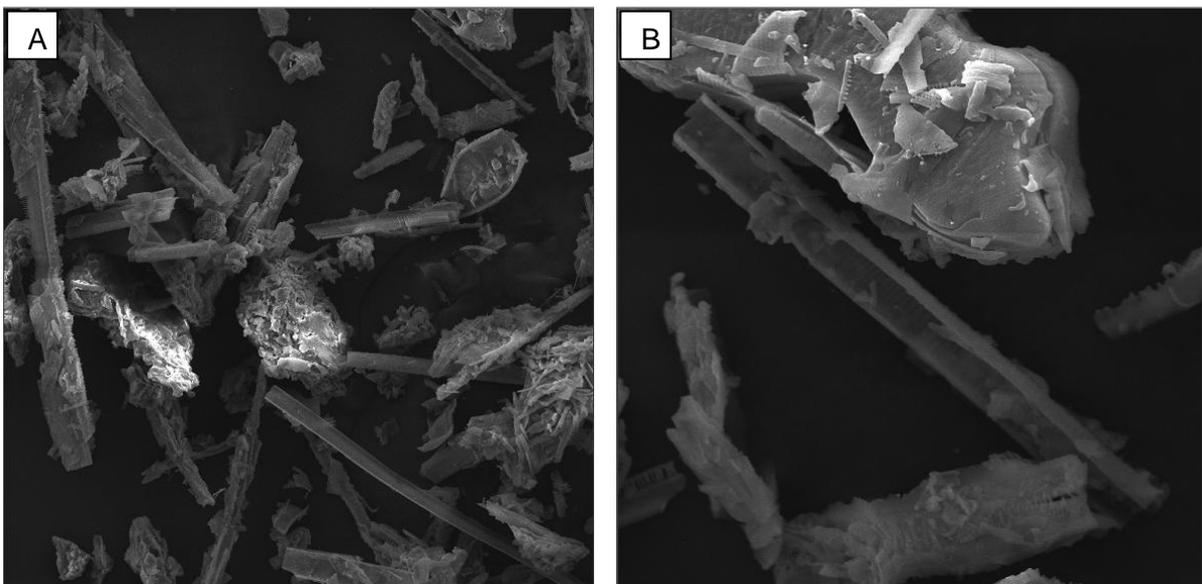


Figura 4.10- Micrografias de MEV da diatomita (A) 1000 X e (B) 4000X.

4.2- Caracterização do pó de silicato de cálcio

4.2.1- Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das formulações de silicato de cálcio sintetizadas na temperatura de 1100 °C estão apresentadas nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13. Para todas as formulações as seguintes fases minerais foram identificadas, wollastonita-1A (CaSiO_3), Larnita (Ca_2SiO_4) e Rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Isto está de acordo com o diagrama de fases SiO_2 -CaO (página 22).

A obtenção dos materiais de silicato de cálcio a partir da utilização do resíduo lama de cal ocorre por meio de reações no estado sólido que podem ser descritas como segue:

(a) De acordo com Motisuke e Bertran (2012) a síntese da wollastonita ocorre partindo-se de carbonato de cálcio e sílica:



(b) A larnita ocorre a partir da reação da sílica e óxido de cálcio (Gomes, 2007):



(c) Segundo Longo (1982) a síntese da Rankinita ocorre a partir da sílica e óxido de cálcio.



Nos difratogramas de raios X também foram observados picos de difração relacionados às matérias-primas de partida que não reagiram completamente, tais como Calcita (CaCO_3), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), quartzo (SiO_2) e tridimita (SiO_2).

Em todas as formulações foi possível identificar picos de difração característicos da wollastonita-1A como fase mineral predominante. Na formulação 1D:1L é possível observar picos menos intensos de fases cristalinas remanescentes das matérias-primas, que favoreceram a formação de wollastonita- 1A.

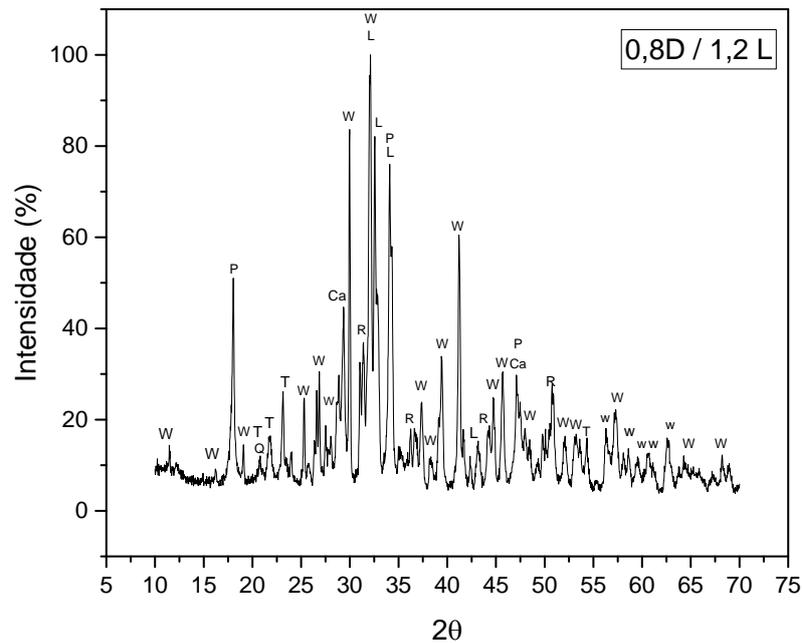


Figura 4.11- Difratoformas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir das misturas de 0,8D:1,2L. Ca- Calcita, R- Rankinita, W- Wollastonita-1A, P- Portlandita, Q-Quartzo, T- Tridimita e L- Larnita.

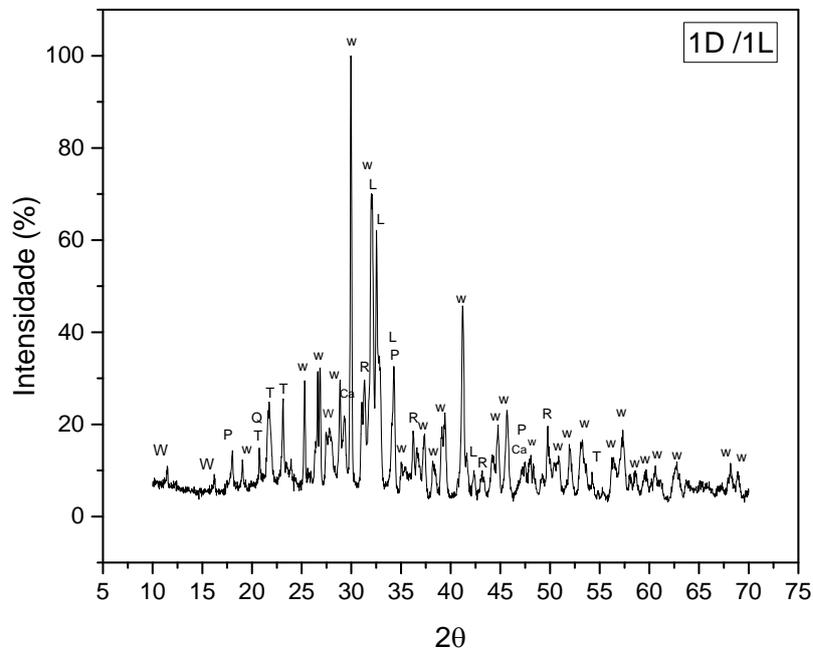


Figura 4.12- Difratoformas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir das misturas de 1D:1L. Ca- Calcita, R- Rankinita, W- Wollastonita-1A, P- Portlandita, Q-Quartzo, T- Tridimita e L- Larnita.

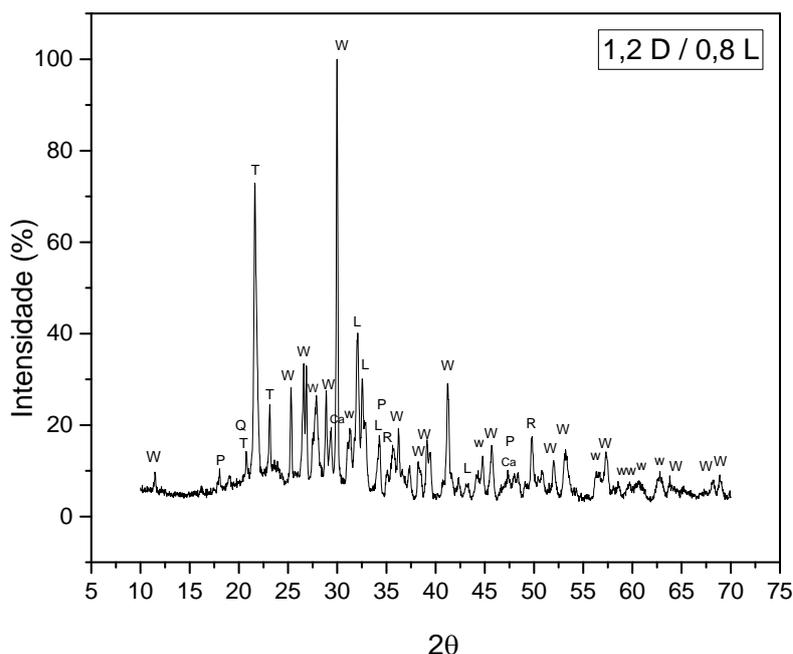


Figura 4.13- Difractogramas de raios X do pó de silicato de cálcio obtido a partir das misturas de 1,2D:0,8L. Ca- Calcita, R- Rankinita, W- Wollastonita-1A, P- Portlandita, Q-Quartzo, T- Tridimita e L- Larnita.

Comparando os difratogramas de raios X dos pós de silicato de cálcio sintetizados via reações de estado sólido podem-se obter importantes informações sobre as formulações estudadas (0,8D:1,2L; 1D:1L; e 1,2D:0,8L). Para a formulação com maior teor de resíduo de lama de cal (Figura 4.11), pode-se notar o aparecimento de alguns picos mais intensos do que nas demais formulações, em aproximadamente $17,91^\circ$ referente a portlandita e em dois outros ângulos $32,01^\circ$ e $31,55^\circ$, referente à larnita. Isto pode ser explicado a partir do diagrama de fases da Figura 2.10. O aumento da quantidade de óxido de cálcio no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, favorece à formação da larnita e rankinita. A portlandita pode ser da matéria-prima que não reagiu completamente. Também é possível observar que com o aumento de sílica na formulação 1,2D:0,8L(Figura 4.13), além dos picos característicos da portlandita e larnita terem diminuído o pico em aproximadamente $21,51^\circ$ característico da tridimita foi mais intenso. Isto ocorreu provavelmente porque a sílica amorfa não reagiu por completo e cristalizou à alta temperatura. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Fernandes, 2006).

4.2.2 - Análises térmicas (ATD/ ATG)

As Figuras 4.14 – 4.16 apresentam os resultados das análises térmicas (ATD/ATG) obtidos para as formulações de silicato de cálcio estudadas. Observa-se na Figura 4.14 que a amostra 0,8D:1,2L apresentou perda de massa total de aproximadamente 28,1%. Nota-se que entre 200 °C e 400 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,1 %, devido à desidratação da portlandita. Entre 400 °C e 678,7 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 2,19 % devido à decomposição de matéria orgânica. E por último á 825,8 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à decomposição do carbonato de cálcio presente no resíduo lama de cal com perda de massa de 24,8 %.

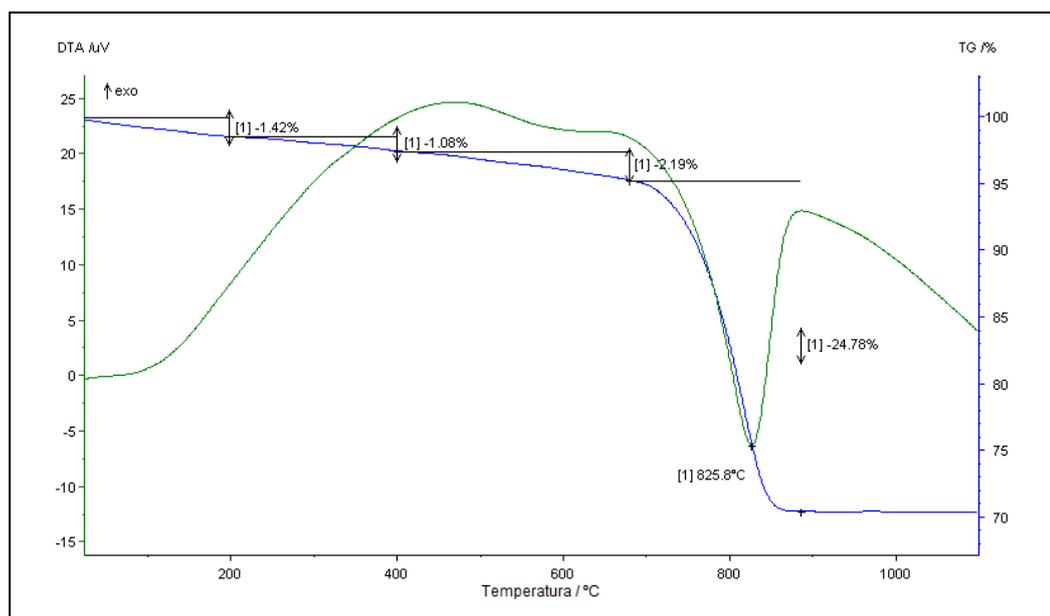


Figura 4.14- Análise térmica (ATD e ATG) da mistura 0,8D:1,2L.

Na Figura 4.15 é possível notar que a perda de massa total da mistura 1D:1L, foi de aproximadamente 25,1 %. Entre 199,8 °C e 399,5 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,07 %, devido à desidroxilação do hidróxido de cálcio. A 608,3 °C ocorreu um pico exotérmico com uma perda de massa de 1,58 % devido decomposição de matéria orgânica. É possível observar um pico endotérmico a 819,3 °C, onde teve o maior percentual de perda de massa, de 22,45 %, que está associado à decomposição do carbonato de cálcio.

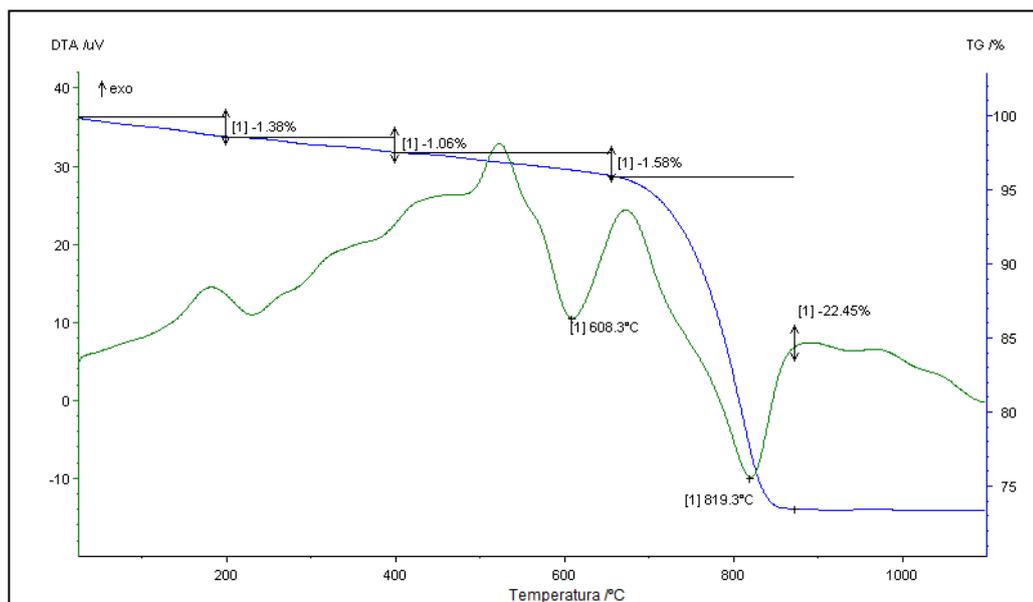


Figura 4.15- Análise térmica (ATD e ATG) da mistura 1D:1L.

A perda de massa total da mistura de 1,2D:0,8L foi de aproximadamente 21%, muito menor do que nas outras misturas, como mostra a Figura 4.16. Isso ocorreu devido à quantidade de resíduo lama de cal presente nessa amostra ser menor do que nas outras composições. Entre 200,4 °C e 399,14 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,9 %, devido à desidroxilação do hidróxido de cálcio. Entre 399,1 °C e 644,82 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,33 % que está associada à decomposição de matéria orgânica. A 806,1 °C ocorreu um pico endotérmico relativo à decomposição do carbonato cálcio, com uma perda de massa de 18,8 %.

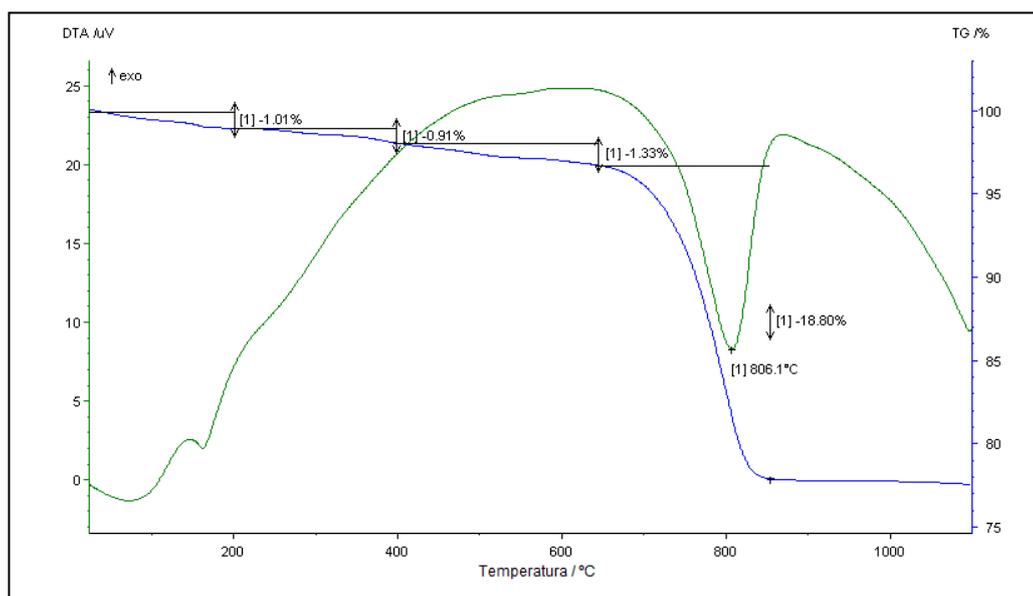


Figura 4.16- Análise térmica (ATD e ATG) da mistura 1,2D:0,8L.

4.2.3- Dilatometria

Nota-se na Figura 4.17 que a formulação de 0,8D:1,2L apresentou início de retração a aproximadamente 748 °C. A partir de 748 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 858 °C.

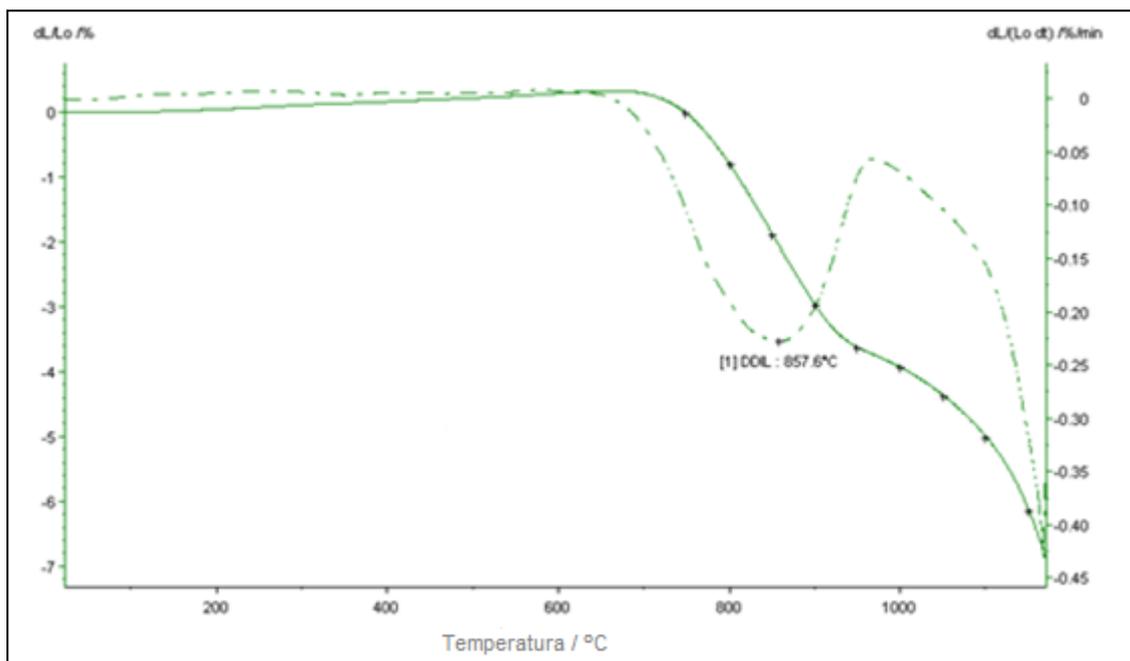


Figura 4.17- Dilatometria da mistura 0,8D:1,2L.

Na Figura 4.18 a mistura de 1D:1L apresentou início de retração a aproximadamente 717 °C. A partir de 717 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 863 °C.

Na Figura 4.19 a mistura de 1,2D:0,8L apresentou início de retração a aproximadamente 708,3 °C. A partir de 948,2 °C, aproximadamente, a retração tornou-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita. A temperatura de máxima taxa de sinterização está em torno de 867,3 °C. Observou-se que todas as misturas apresentaram comportamento semelhante, acima de 1100 °C ocorre uma brusca retração. Isto ocorre devido à formação de fase líquida mais abundante. Este ponto indica que as amostras estão parcialmente fundidas e que o líquido irá escoar para os interstícios das partículas

mais refratárias que ainda não se fundiram. Isto provoca a aproximação das partículas, o que resulta em uma retração bem significativa.

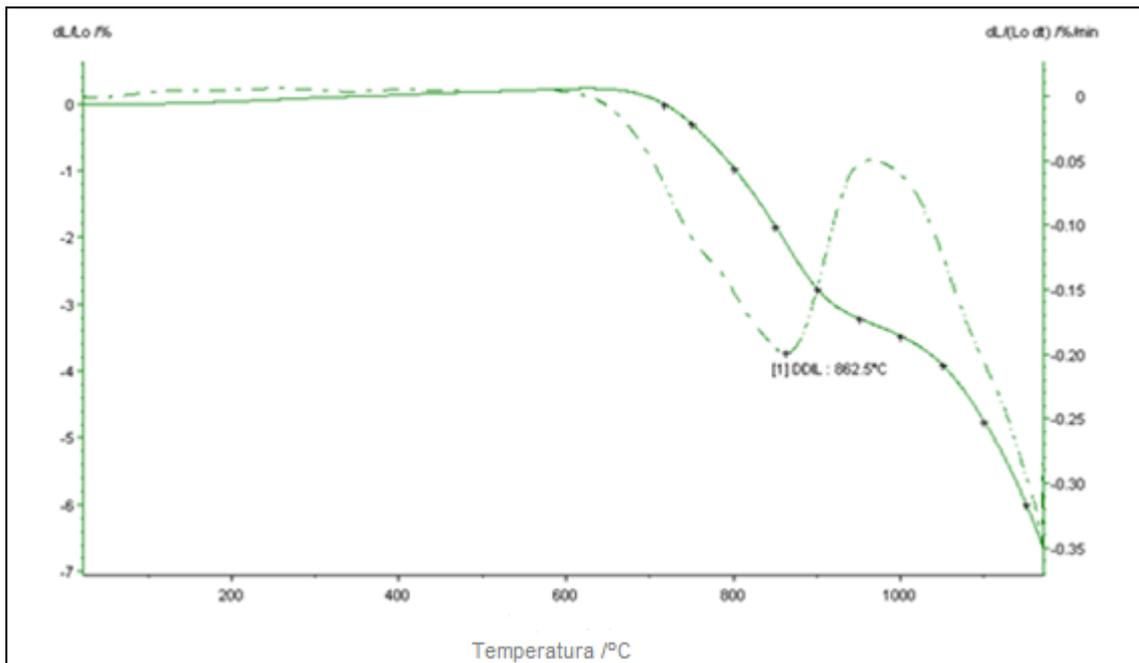


Figura 4.18- Dilatometria da mistura 1D:1L.

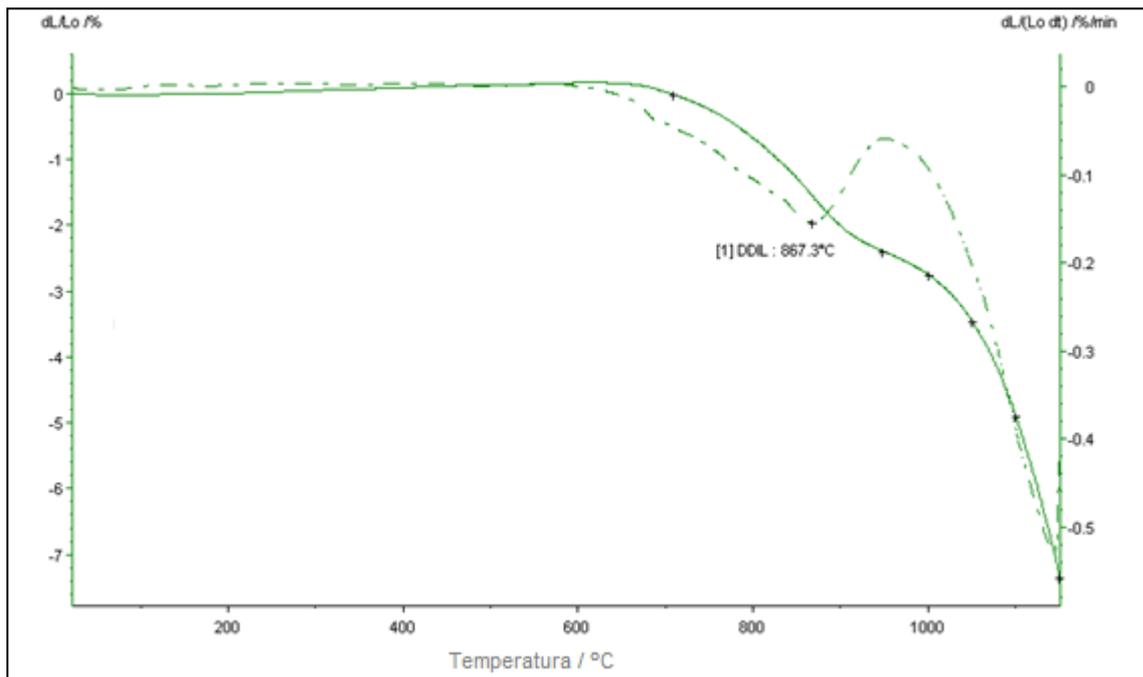


Figura 4.19- Dilatometria da mistura 1,2D:0,8L.

4.2.4 - Análise morfológica do silicato de cálcio

A Figura 4.20 (a) - (c) apresenta as micrografias obtidas por microscopia confocal a laser dos materiais de silicato de cálcio sintetizados a partir de distintas

razões molares de resíduo lama de cal e diatomita. Pode-se observar que após a sintetização as partículas de silicato de cálcio apresentam-se mais aglomeradas, provavelmente devido ao efeito de sinterização, e tem formato acicular que é característico da Wollastonita-1A. Para a mistura 1,2D:0,8L algumas partículas podem ser características da diatomita, que não reagiu completamente. De acordo com a Figura 4.13 é possível observar a presença de picos mais intensos de tridimita para essa razão molar.

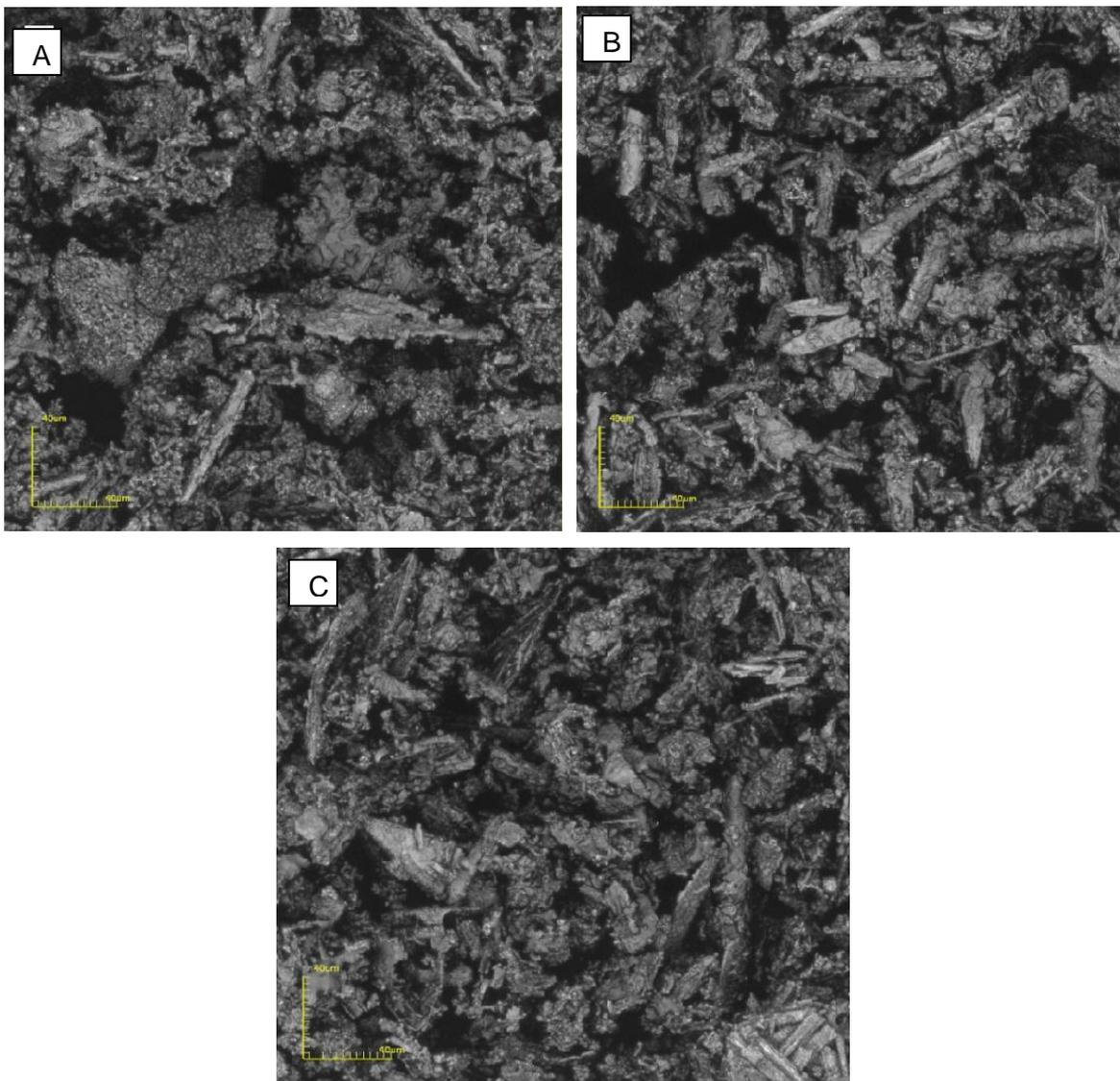


Figura 4.20 - Análise morfológica dos pós de silicato de cálcio sintetizados com diatomita e lama de cal 1075 X, nas seguintes proporções a)0,8D:1,2L b)1D:1L; c)1,2D:0,8L.

4.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4.21- 4.23 apresentam as micrografias de MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado a partir das formulações 0,8D:1,2L ; 1D:1L e 1,2D:0,8L , respectivamente. Pode-se observar que todas as misturas apresentaram grãos de tamanho distintos e irregulares, além de partículas aciculares (agulhas) características da Wollastonita 1A. Esses resultados corroboram os trabalhos realizados por Morúa, et. al., (2017), Rashid, et al. (2014) e Santos, et. al. (2016) que indicam que as partículas de wollastonita-1A apresentam uma morfologia na sua maioria com formas de agulhas, ou seja, aciculares

Nota-se também uma pequena diferença no formato das partículas de uma formulação para outra. A formulação 0,8D:1,2L apresenta menos partículas aciculares, enquanto que para a formulação 1D:1L a maior parte dos grãos tem esse formato. Para a formulação 1,2D:0,8L pode-se observar partículas remanescente da matéria-prima (diatomita) que não reagiu, confirmando os dados encontrados na Figura 4.13, que para essa mistura apresentou picos mais intensos de difração característicos da tridimita.

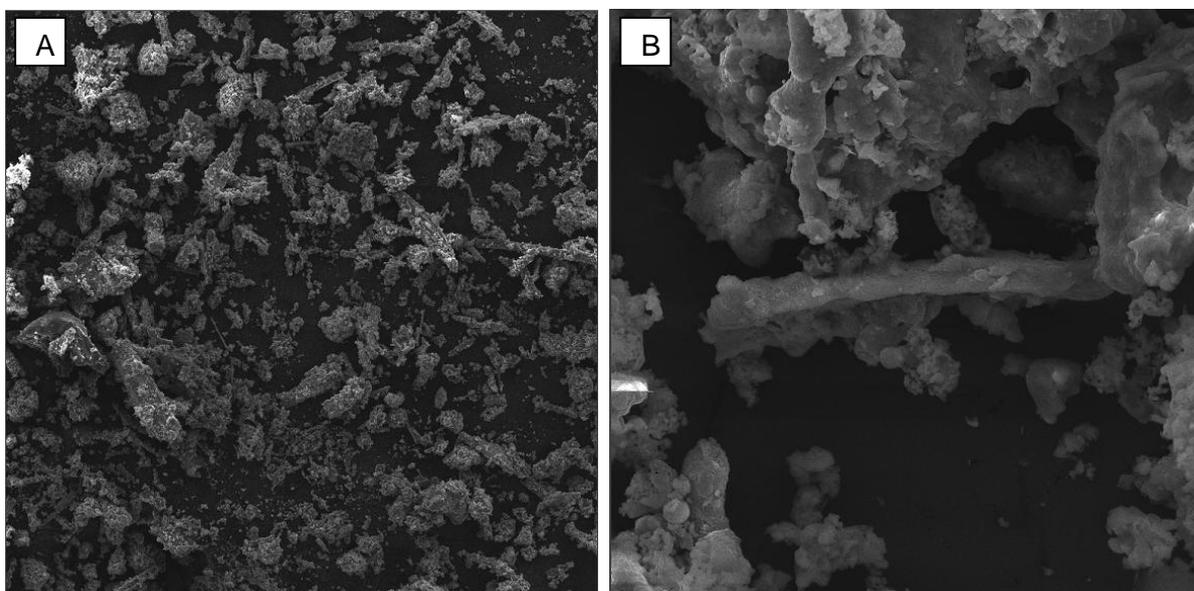


Figura 4.21- MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado com diatomita e resíduo lama de cal da mistura 0,8D:1,2L (a) 300 X; (b) 4000 X

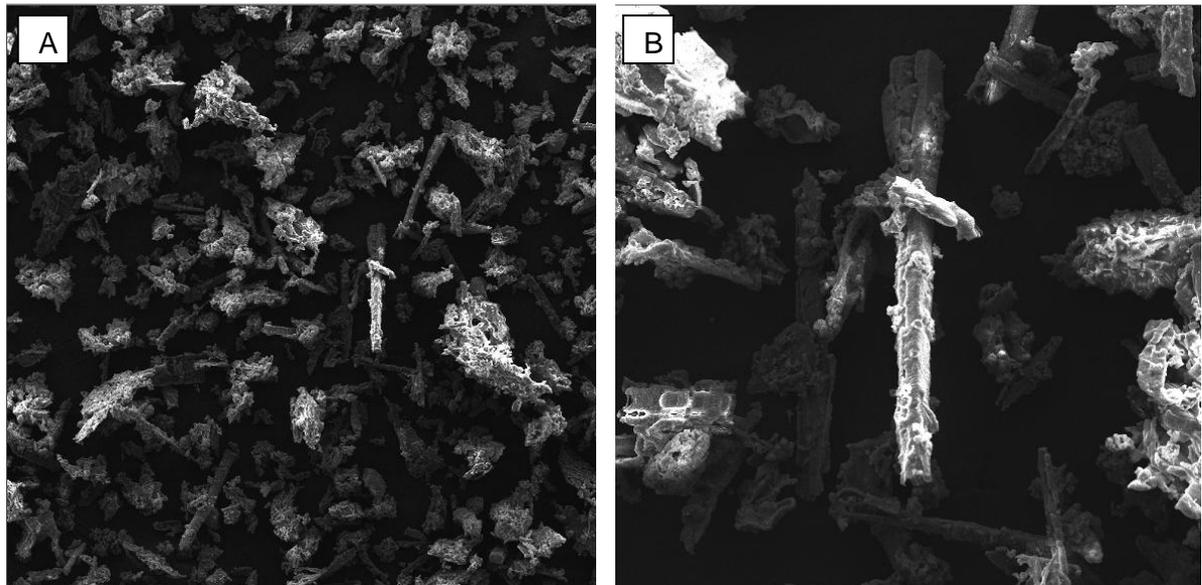


Figura 4.22- MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado com diatomita e resíduo lama de cal da mistura 1D:1L (a) 300 X; (b) 1000 X

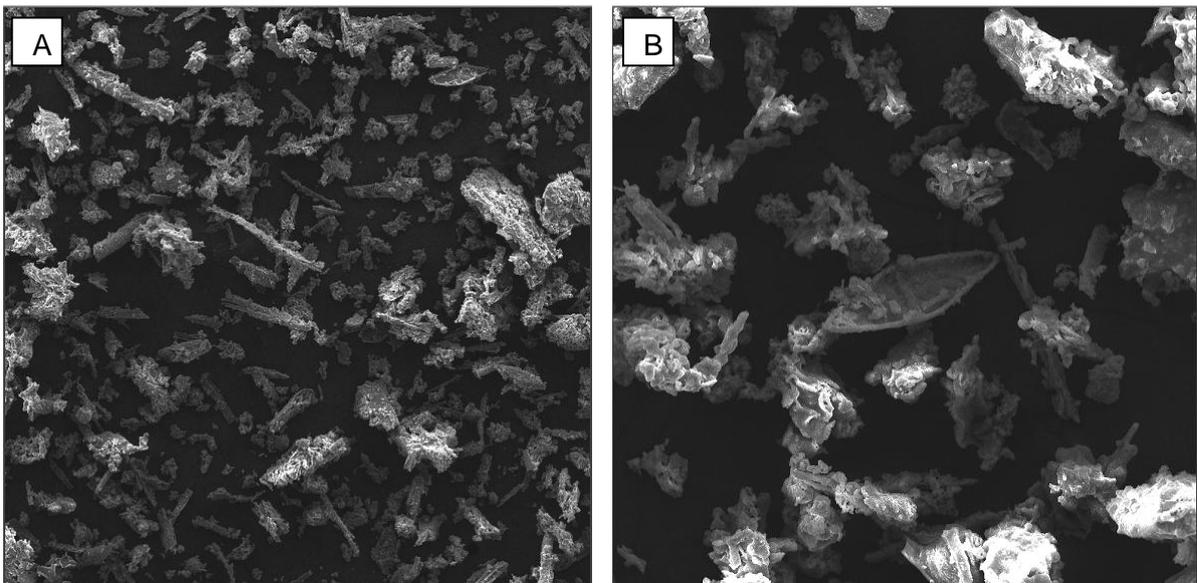


Figura 4.23- MEV do pó de silicato de cálcio sintetizado com diatomita e resíduo lama de cal da mistura 1,2D:0,8L (a) 300 X; (b) 1000 X

4.2.6- Densidade real do material de silicato de cálcio

A Tabela 4.2 apresenta os valores de densidade real para as partículas de silicato de cálcio obtidas a partir da sintetização do pó de diatomita e pó de resíduo lama de cal nas diferentes razões molares. Observa-se que com o aumento de resíduo lama de cal, houve também um aumento da densidade real dos grãos, que

variou entre 2,79 g/cm³ - 3,08 g/cm³, estando de acordo com a literatura (Rashid, 2014).

A densidade real dos grãos reflete a mineralogia das amostras. Assim, para a formulação 1D:1L que é praticamente Wollastonita pura, o valor da densidade real das partículas reflete esta fase, que está bem próxima ao da densidade teórica da Wollastonita que é 2,91 g/cm³ de acordo com a literatura (Vichaphund, 2011) .

Pode-se observar que a formulação 0,8D:1,2L favoreceu a formação dos picos de difração característicos da larnita, que de acordo com o banco de dados Webmineral (2018) apresenta densidade teórica igual a 3,34 g/cm³. Provavelmente a presença de larnita presente na mistura sintetizada aumentou a densidade real dos grãos.

Já a formulação 1,2D:0,8L que favoreceu a formação de picos de difração característicos da tridimita, também teve sua densidade real dos grãos influenciada pelas fases desta amostra, apresentando um valor próximo a densidade teórica da tridimita que é 2,27 g/cm³ .

Tabela 4.2- Densidade real das partículas de silicato de cálcio sintetizadas.

Composição (mol)	0,8D:1,2L	1D:1L	1,2D:0,8L
Densidade real dos grãos (g/cm ³)	3,08	2,92	2,79

4.2.7 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.24 apresenta os espectros de FTIR para as três formulações de diatomita e lama de cal propostas neste trabalho. Segundo Stepkowska, et al.; Lavat, et al. e Georgeseu, et al. apud Araujo (2017) foram visualizadas bandas de absorção nas regiões de 3640 cm⁻¹ a 3642 cm⁻¹, correspondente ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) ; As bandas entre 3419 cm⁻¹ a 3439 cm⁻¹, pode ser atribuída a vibrações da ligação O-H presente na molécula de água fisicamente combinada. Foram visualizadas bandas de absorção nas regiões entre 1406 cm⁻¹ a 1411 cm⁻¹ e entre 841 cm⁻¹ a 897 cm⁻¹, que correspondente ao grupo CO₃²⁻, presente no carbonato de cálcio (CaCO₃) . Segundo Z. Yunsheng et al, (2007) a banda proeminente em 1006cm⁻¹ a 1063 cm⁻¹ são referentes à vibração simétrica da ligação

Si – O. Segundo vassalo (2013) as bandas entre 463 cm^{-1} e 672 cm^{-1} são atribuídas às vibrações dos tetraedros de sílica.

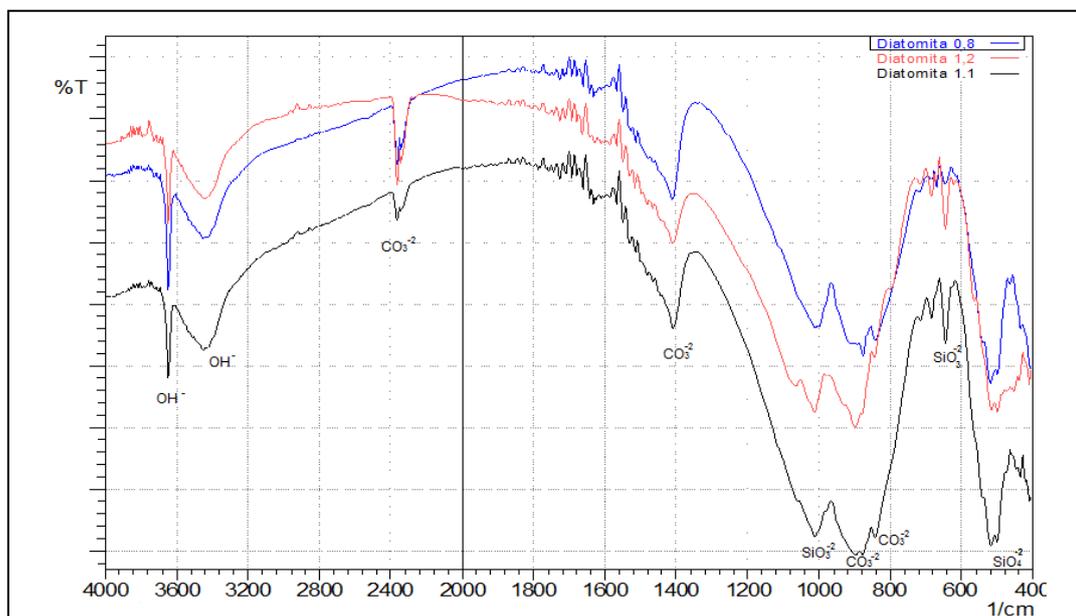


Figura 4.24- Espectros de infravermelho dos silicatos de cálcio obtidos pelas misturas de diatomita e lama de cal.

4.2.8- Tamanho do cristalito

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito para os picos de maior intensidade dos pós de silicato de cálcio sintetizados, a partir das formulações de 0,8D:1,2L, 1D:1L e 1,2D:0,8L, como mostra a Tabela 4.3. O cálculo do diâmetro do cristalito foi feito a partir da largura do pico e a meia altura do pico de maior intensidade (Bhkl). Através de um “software” foi obtido o Bhkl ou (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg (θ) por meio do traçado de gaussianas as quais podem ser observadas nas Figuras 4.20 (a), (b) e (c).

Observa-se na Tabela 4.3 que praticamente não houve variação no valor do tamanho do cristalito. Isso ocorreu porque ambos a fase predominante e o pico mais intenso nas três formulações foram à wollastonita. Os valores do tamanho de cristalito na faixa entre 47,70 – 52,85 nm indicam que os materiais de silicato de cálcio sintetizados apresentam características nanométricas. Estes resultados estão de acordo com Barbosa et al. (2005).

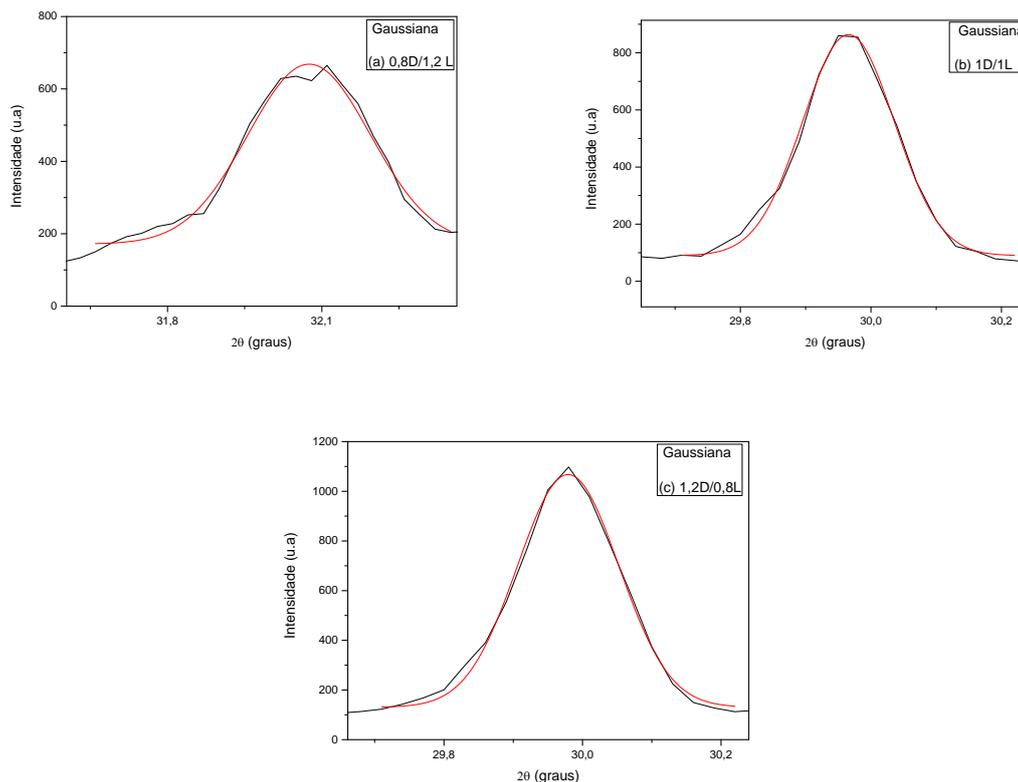


Figura 4.25 – Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos pós de silicatos de cálcio, obtido a partir das misturas : a) 0,8D:1,2L, b) 1D:1L e c)1,2D:0,8L.

Tabela 4.3- Cálculo do diâmetro dos cristalitos.

Cálculo do Diâmetro dos Cristalitos								
Amostra	2θ	θ	Cos radianos (θ)	FWHM	Radianos FWHM	D=k(λ/βcosθ)		
						λ	D	Resultado
0,8D:1,2L	29,97	14,985	0,965993552	0,15559	0,002715558	1,5406	528,5659	52,85 nm
1D:1L	29,95	14,975	0,966038665	0,16534	0,002885727	1,5406	497,3734	49,74 nm
1,2D:0,8L	29,98	14,990	0,965970984	0,17243	0,003009471	1,5406	476,9558	47,70 nm

4.3- Avaliação dos corpos de silicato de cálcio para isolamento térmica

Materiais de silicato de cálcio à base de wollastonita vêm sendo largamente usados no mundo, principalmente por serem isentos de amianto, um fator de altíssima relevância e interesse para as indústrias especializadas em materiais de construção para isolamento térmico, que precisam estar de acordo com as exigências de seguranças internacionais. Além disso, apresentam altas propriedades mecânicas, excelente desempenho térmico e inércia química se comparados a outros isolantes térmicos.

4.3.1- Caracterização física e mecânica

Os dados da porosidade aparente estão apresentados na Figura 4.26. Nota-se que o aumento de sílica na composição dos pós de silicato de cálcio, favoreceu a formação de partículas aciculares (Figura 4.20), característica da wollastonita-1A. Conseqüentemente, o formato dessas partículas favoreceu a formação de poros e acarretou um aumento no valor médio da porosidade de 28,75 % (0,8 D:1,2L) , 31,34 % (1D:1L) e 36,12 % (1,2 D:0,8 L). Segundo os autores Kwan et al. (2001) e Xu et al. (2013) isto pode ter ocorrido, porque as características dos grãos da mistura como distribuição granulométrica e morfologia, influenciam no empacotamento das partículas. Quanto maior e menos esférico os grãos se apresentarem, como no caso das partículas de wollastonita-1A sintetizada, maior será o espaço vazio, resultando no aumento da porosidade e na diminuição da densidade aparente das peças. Normalmente, as placas de silicato de cálcio para isolamento térmica são porosas e aprisionam o ar ($k = 0,02 \text{ kcal/h.m.}^{\circ}\text{C}$, quando parado) nas pequenas cavidades do material sólido, evitando sua movimentação, e impedindo a convecção.

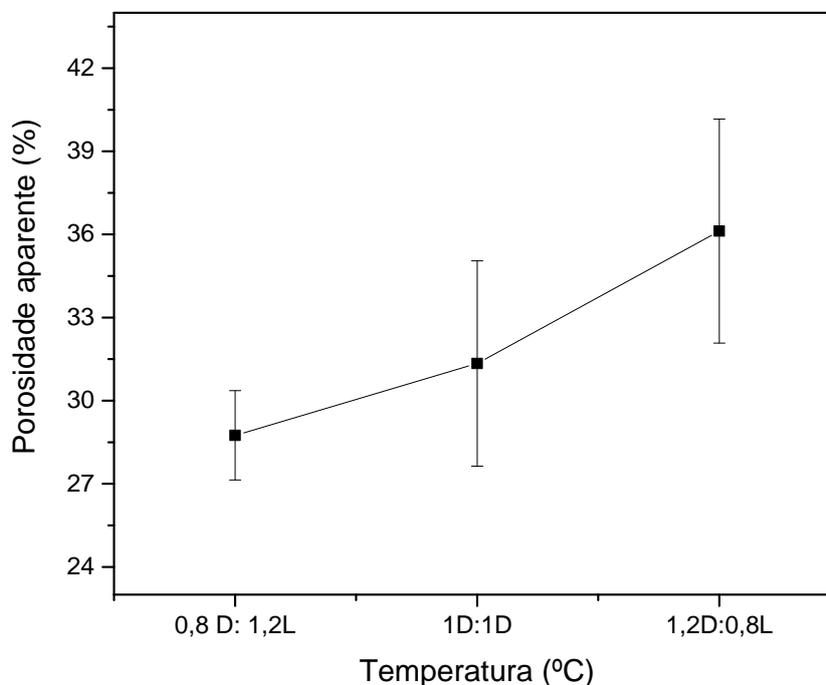


Figura 4.26- Porosidade aparente das peças de silicato de cálcio produzidas.

De acordo com a Figura 4.27 a densidade aparente das peças de silicato de cálcio, apresentou uma variação entre $1,65 \text{ g/cm}^3$ e $1,93 \text{ g/cm}^3$. Os valores encontrados estão bem próximos aos estudos realizados por: Felipe-Sesé et al. (2011), Guedes (2014) e Almeida (2014) que obtiveram valores de densidade aparente de $1,70 \text{ g/cm}^3$ a $2,05 \text{ g/cm}^3$, $1,82 \text{ g/cm}^3$ a $1,95 \text{ g/cm}^3$ e $1,83 \text{ g/cm}^3$ a $2,01 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

A densidade aparente de um material está associada à quantidade de poros presente na peça. Podemos observar na Figura 4.26, que o aumento da porosidade aparente foi diretamente proporcional ao aumento de sílica na mistura e isso pode estar relacionada com uma menor compactação dos grãos. Conseqüentemente, os valores da densidade aparente foram menores para as misturas 1,2D:0,8L.

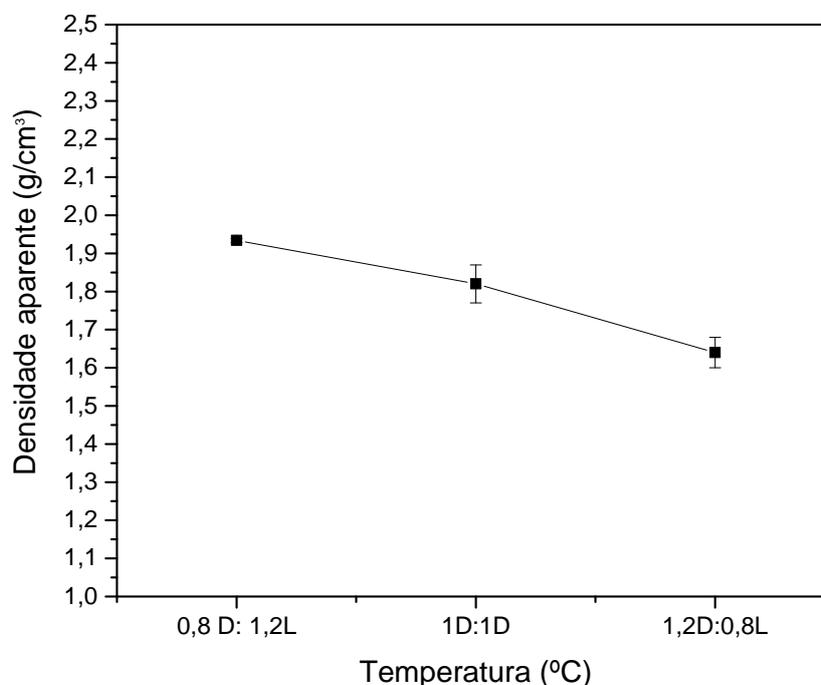


Figura 4.27- Densidade aparente das peças de silicato de cálcio produzidas

A Figura 4.28 apresenta os valores de absorção de água encontrados para as peças produzidas com as três formulações de diatomita e resíduo lama de cal. Pode-se observar que ocorreu um aumento da absorção de água das peças de silicato de cálcio, ou seja, aumento da porosidade aberta das peças, conforme se acrescenta sílica na forma de diatomita. Isso pode estar relacionado ao formato dos grãos remanescentes das matérias-primas ou formados a partir da sintetização.

Como é o caso da diatomita e da wollastonita, por exemplo, que apresenta grãos mais aciculares e lamelares, respectivamente, facilitando a formação de poros e conseqüentemente um aumento da absorção de água.

Os dados de absorção de água encontrados nas formulações 0,8D:1,2L e 1D:1L (13,8% - 16,9%) foram bem próximos aos do estudo realizado por Felipe-Sesé (2011), Guedes (2014) e Almeida (2014) que variaram aproximadamente entre 9% a 14%, 13%-17% e 12%- 17%, respectivamente. As placas e tubos de silicato de cálcio industrial são altamente porosos e apresentam elevada absorção de água, cerca de 12%-14% (Inspeção de equipamentos, 2018).

Quanto maior a absorção de água, menor será a durabilidade, resistência às condições climáticas externas e isolamento térmico do material. Pois, a água ao penetrar nos poros, substitui o ar, aumentando o valor de condutividade. Além disto, quando se tratar de isolamento de ambientes cuja temperatura seja inferior a 10°C, existe a possibilidade de a água absorvida passar para o estado sólido com conseqüente aumento de volume, o que causará ruptura das paredes isolantes. Mas, tudo depende da finalidade do material. No caso de um material com absorção de água maior, ele poderia ser utilizado como isolante térmico na fabricação de fornos de decomposição, dutos de ar terciário, refrigeradores, fundição industrial, isolamento térmico para a divisão interior e teto na construção, etc.

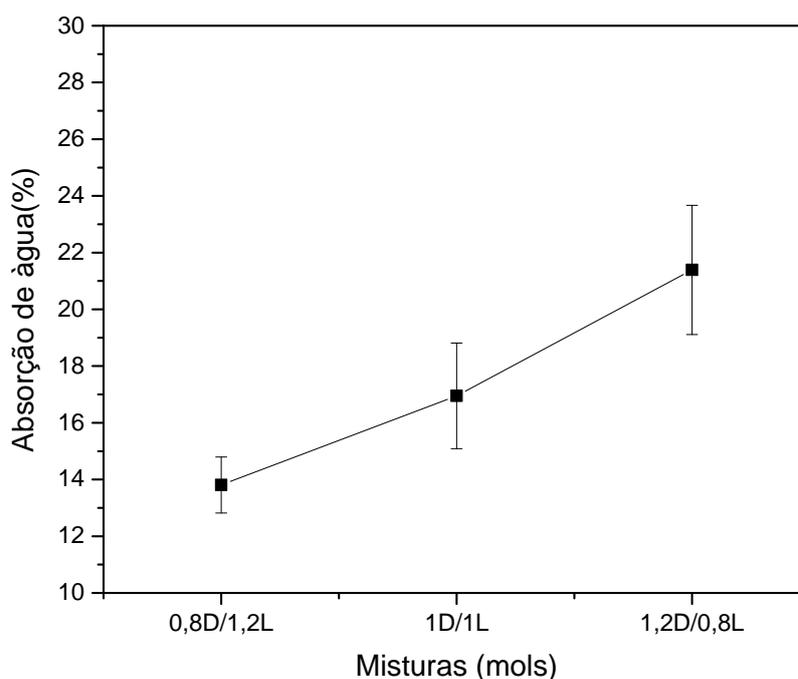


Figura 4.28- Absorção de água das peças de silicato de cálcio produzidas.

A Figura 4.29 apresenta os dados de sucção das peças de silicato de cálcio. Os valores encontrados para esse teste variaram de 0,014- 0,049 g/cm².min e estão de acordo com o valor estabelecido na norma UNE 67 (União Européia de Norma, 1986) que deve ser inferior a 0,45 g/cm².min. Esse teste de sucção de água permite saber qual a quantidade de água que penetrou na amostra devido à ação capilar em uma peça. Esta propriedade é de muita importância, pois afeta significativamente a qualidade final do material e sua durabilidade. Por isso, altos valores devem ser evitados, uma vez que eles podem causar peças com defeitos e diminuir a durabilidade. Nota-se que a sucção foi maior para as peças sintetizadas a partir da formulação de 1,2D:0,8L, pois durante as reações e formações de fases essa mistura apresentou uma porosidade maior.

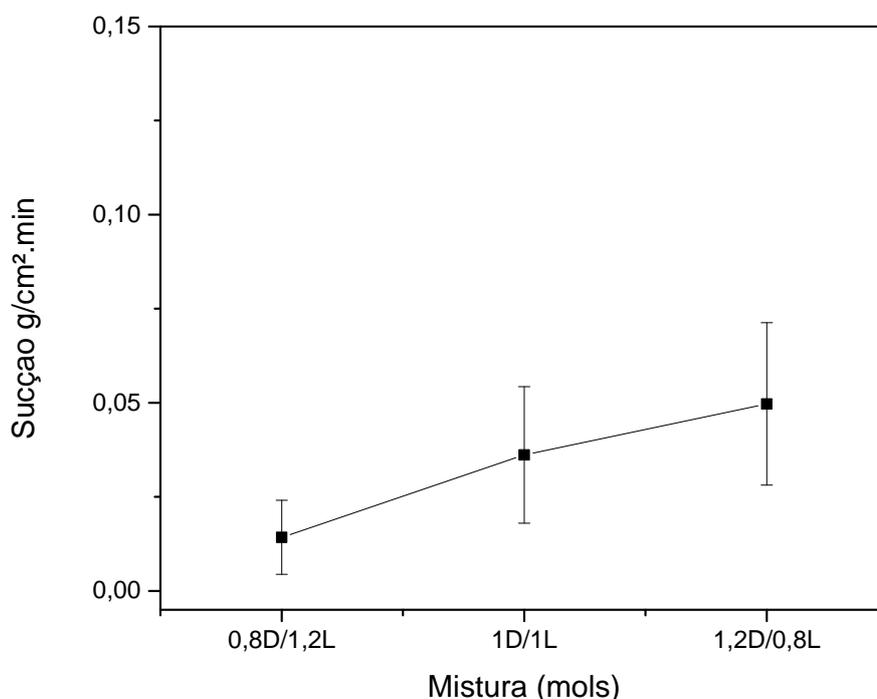


Figura 4.29- Sucção das peças de silicato de cálcio produzidas.

A Figura 4.30 apresenta a resistência à tração pelo método de compressão diametral dos corpos de prova do material de silicato de cálcio sintetizados com diatomita e resíduo de lama de cal. Os valores encontrados variaram de 0,94 MPa - 3,74 MPa. Estes resultados estão de acordo à literatura (Guedes, 2014 e Almeida, 2014).

Segundo Lin (2004) a resistência à compressão dos materiais cerâmicos é a capacidade do material de resistir a uma força a ele aplicada, e a porosidade pode afetar diretamente a resistência do material cerâmico. Pois, quanto maior a porosidade, menor será sua resistência. Por isso que as peças de silicato de cálcio produzidas na razão molar de 1,2D:0,8L apresentaram menor resistência mecânica. Como mostra na Figura 4.26, a porosidade aparente dessas peças foi maior.

De acordo com os estudos realizados por Felipe-Sesé et al.(2011) a diferença considerável nos valores da resistência do material pode estar ligada a uma maior porosidade aberta interligada à porosidade superficial.

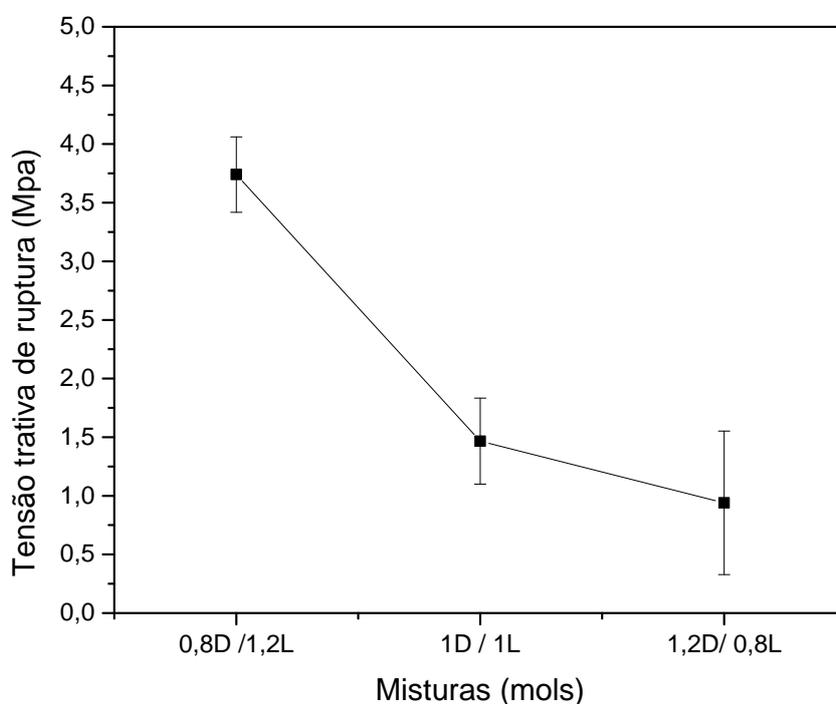


Figura 4.30- Tensão trativa de ruptura das peças de silicato de cálcio.

4.3.2-Análise microestrutural

A Figura 4.31 apresenta as imagens da superfície de fratura dos corpos de prova de silicato de cálcio sintetizados a partir da formulação de 0,8D:1,2L, 1D:1L e 1,2D:0,8L, obtidas através da microscopia confocal. Pode-se observar que a formulação com menor teor de diatomita apresentou grãos menores e mais aglomerados, o que pode estar diretamente ligado à textura rugosa do resíduo lama

de cal que favorece as reações. Já nas outras misturas é possível notar que os grãos são um pouco maiores e a superfície de fratura é um pouco mais porosa.

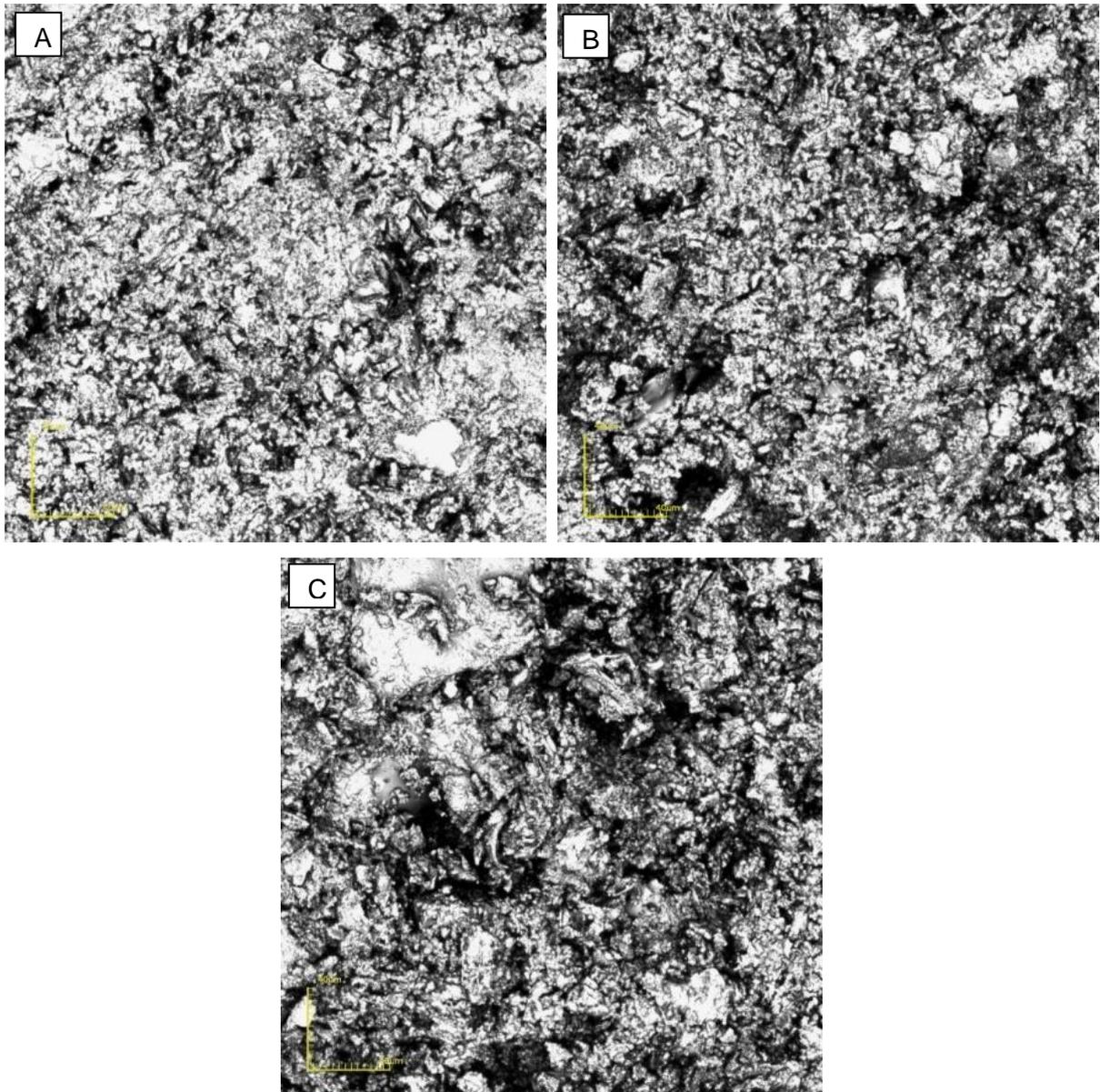


Figura 4.31- Análise morfológica da superfície de fratura do material de silicato de cálcio sintetizado a partir do resíduo lama de cal e diatomita 1075 X, nas razões molares a) 0,8D:1,2L ; b) 1D:1L e c) 1,2D:0,8L.

4.3.3- Caracterização térmica

A Tabela 4.4 apresenta os dados obtidos das propriedades térmicas do material de silicato de cálcio sintetizado a partir da mistura de diatomita e resíduo de

lama de cal. Deve-se ressaltar que para determinar as propriedades térmicas via técnica fotoacústica, foram usadas amostras com espessuras entre 300 a 400 μm .

Observa-se na Tabela 4.4 que a difusividade térmica do material de silicato de cálcio obtido com resíduo lama de cal nas razões molares de 0,8D:1,2L e 1,2D:0,8L não apresentou variação significativa, considerando o desvio padrão. Já a mistura de razão molar 1D:1L apresentou valor menor com relação às outras. Segundo Delgadillo (1997) a difusividade térmica depende da composição, de variáveis microestruturais e de condições de processamento dos materiais, sendo uma característica própria de cada material. Nesse caso pode estar associado ao aumento da cristalinidade dos silicatos obtidos durante a reação no estado sólido. Provavelmente, a formação de wollastonita favoreceu a diminuição da difusividade da formulação 1D:1L, apresentando melhor resultado. Materiais de baixa difusividade retardam a difusão de calor.

Por sua vez, a capacidade térmica específica (ρc) ilustra o quanto uma amostra de um determinado material consegue armazenar de energia térmica sem sofrer alteração em sua temperatura. Trata-se de uma propriedade extensiva, ou seja, depende da quantidade de material presente no corpo. De acordo com Zallen (1983) por estarmos tratando de um mesmo material, era de se esperar que esta propriedade apresentasse valores próximos independente se a estrutura é cristalina ou amorfa. A partir dos resultados pode-se notar que houve uma variação nos valores obtidos, mas isso pode estar associado à quantidade de massa usada na preparação das amostras, como mostra a Tabela 3.3 houve uma pequena variação.

De acordo com Marín (2003) a efusividade térmica significa a impedância térmica de um material e pode ser definida também como uma medida da energia térmica armazenada em um sólido por grau de temperatura a partir do início de um processo de aquecimento superficial. A efusividade térmica foi determinada a partir da expressão 3.9 e por isso o seu perfil foi semelhante ao perfil da condutividade térmica e da capacidade térmica. Que na razão molar de 0,8D:1,2L apresentou uma variação significativa com relação as demais formulações.

A condutividade térmica foi obtida a partir da expressão 3.8. Como os valores de condutividade e efusividade dependem da capacidade térmica, era esperado que para as amostras obtidas a partir da formulação 0,8D:1,2L houvesse uma pequena variação nos resultados. Pois a quantidade de massa usada para essa mistura foi um pouco maior, aumentando o valor da capacidade e dos demais dados.

A condutividade térmica também poderia estar associada à formação de fases cristalinas de silicato de cálcio. Quanto mais picos relacionados à wollastonita houvesse, menor seria o valor da condutividade térmica. Mas, como a quantidade de picos referentes à Wollastonita foi praticamente o mesmo em todas as misturas, não haveria uma diferença significativa no valor da condutividade, como realmente aconteceu nas outras duas formulações 1D:1L e 1,2D:0,8L.

Tabela 4.4- Propriedades térmicas do material de silicato de cálcio, obtido a partir da mistura de diatomita e lama de cal, das peças com espessuras que variavam entre 300 a 400µm.

Propriedades Térmicas	Unidade	Composições		
		0,8D:1,2L	1D:1L	1,2D:0,8 L
Difusividade térmica (α)	$(\times 10^{-7})(m^2s^{-1})$	$1,83 \pm 0,2$	$1,37 \pm 0,1$	$1,85 \pm 0,2$
Efusividade térmica (ϵ)	$(10^2) W s^{1/2} m^{-2} k^{-1}$	$1,42 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,05$
Condutividade térmica (k)	$(10^{-3}) W/mk$	$0,19 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,05$
Capacidade térmica (ρc)	$Jm^3 K^{-1}$	$1,04 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,05$

Porém, como os corpos de prova utilizados para a realização dos ensaios de capacidade térmica possuíam espessuras muito pequenas, na ordem de 300 µm, sua porosidade é baixa, fazendo-se necessário estimar os valores da condutividade para os corpos de prova com considerável porosidade.

Para efeito de aplicação dos materiais sintetizados como materiais de construção para isolamento térmico, a condutividade térmica das peças de silicato de cálcio porosas foi estimado a partir da expressão matemática de acordo com Kingery et al. (1976) :

$$Km \cong k_c \left[\frac{(1 - v_d)}{(1 + v_d)} \right] \quad (4.1)$$

Onde K_c é a condutividade térmica da fase contínua (material de silicato de cálcio produzido) e V_d é a fração em volume da fase dispersada (fase porosa). Ressalta-se que a expressão (4.1) é utilizada para quando a condutividade térmica

da fase contínua for maior do que a fase dispersada ($K_c > K_d$). Considera-se que a fase dispersada é o ar (27 °C), cujo valor de condutividade térmica é de $K_{ar} = 0,036$ W/m.K.

A fração em volume da fase dispersa V_d (quantidade de poros existente nos corpos de prova), da equação 4.2, pode ser determinada através de uma relação matemática envolvendo a massa específica aparente (ρ_{ap}) e a massa específica real dos grãos (ρ_r), assim temos que a porosidade total (P_T) é:

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right) \quad (4.2)$$

Onde:

P_T = porosidade total

ρ_{ap} = massa específica aparente da amostra (g/ cm³)

ρ_r = massa específica real (g/ cm³)

Aplicando na equação 4.2 os valores de massa específica dos grãos expressos na Tabela 4.2 com os valores da massa específica aparente apresentados na Figura 4.27, obtém os valores apresentados na Tabela 4.5 para a porosidade total dos corpos de prova:

Tabela 4.5 – Porosidade total dos corpos de prova de silicato de cálcio.

Mol	0,8D:1,2L	1D:1L	1,2D:0,8 L
Porosidade total (%)	37,33	37,67	40,86

A Tabela 4.6 apresenta os dados de condutividade térmica para todas as peças de material de silicato de cálcio produzidas.

Tabela 4.6- Condutividade térmica (W/m.K) da cerâmica multifase para o silicato de cálcio produzido com o resíduo lama de cal e diatomita.

Mols	0,8D:1,2L	1D:1L	1,2D:0,8 L
Condutividade térmica (W/m.k)	0,086	0,045	0,050

Diante os resultados apresentados, pode-se notar que não houve uma relação linear entre a porosidade total e a condutividade térmica. Portanto, os dados indicam que a condutividade térmica das peças não depende apenas da porosidade total,

mas também do tipo de porosidade das peças (aberta ou fechada) e o tamanho do poro.

De acordo com Avgustinik (1983) o isolamento térmico de materiais é causado pela porosidade fechada. Os poros grandes podem causar um aumento da condutividade térmica, e os poros menores e mais uniformes podem levar a uma menor condutividade térmica, conseqüentemente uma maior capacidade de isolamento térmico.

A partir dos resultados encontrados é possível observar que as peças obtidas da formulação de 0,8D:1,2L apresentaram uma maior condutividade o que já era esperado, pois a porosidade total nessas peças foi menor do que nas demais misturas. Já as peças na razão molar de 1D:1L apresentaram um valor de condutividade menor, mesmo não possuindo a maior porosidade total. Provavelmente, nessas peças os poros são menores e mais uniformes o que facilita o isolamento térmico.

Os valores da condutividade térmica obtido ficaram entre 0,045 W/m.K e 0,086 W/m.K e corroboram com o estudo realizado pelos os autores descritos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Condutividade térmica do silicato de cálcio sintetizado a partir de diferentes fontes de sílica e cálcio.

Autor	Condutividade térmica (W/m.k)
Kapur (1980)	0,210- 0,250
Felipe-Sesé et al. (2011)	0,120-0,180
Guedes (2014)	0,126- 0,256
Almeida (2014)	0,163 -0,376
Carrasco-Hurtado (2014)	0,564- 0,785

Em todos os casos, os valores obtidos da condutividade térmica estão de acordo ao valor de referência (< 0,102 W / mK) estabelecida pela norma NBR 10662 e pelo valor de referência (< 0,43 W / mK) da norma Européia UNE-EN 1745. Portanto, os materiais de silicato de cálcio produzidos podem ser considerados adequados para serem empregados como materiais para isolação térmica.

Capítulo 5 – Conclusões

5.1. Conclusões

Neste trabalho de doutorado foi estudada a sintetização do material de silicato de cálcio a partir das matérias-primas de diatomita e resíduo lama de cal, cujas principais conclusões são:

- ✓ Os resultados experimentais demonstraram que o resíduo lama de cal proveniente da indústria de celulose pode ser valorizado como uma fonte de matéria-prima renovável no desenvolvimento de material de silicato de cálcio para isolamento térmica.
- ✓ O resíduo lama de cal apresenta características química e mineralógica adequadas a sintetização de material de silicato de cálcio, como uma fonte alternativa praticamente pura de cálcio.
- ✓ No presente trabalho foram formuladas três composições cerâmicas com distintas razões molares $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ em termos de diatomita (D) como fonte de SiO_2 e resíduo lama de cal (L) como fonte de CaO . Os resultados mostraram que após tratamento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ todas as formulações apresentaram a wollastonita - 1A (CaSiO_3) como a principal fase mineral formada, independentemente da razão molar utilizada. Foi também observada a formação de outras fases de silicato de cálcio em pequenas quantidades como larnita (Ca_2SiO_4) e rakinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Além disso, foram observados picos de difração que podem ser das matérias-primas que não reagiram completamente, tais como: tridimita (SiO_2), portlandita (Ca(OH)_2) e quartzo (SiO_2).
- ✓ Após a sintetização as partículas de silicato de cálcio ficaram mais aglomeradas, provavelmente devido a efeito de sinterização e apresentavam formato acicular (agulha), que é característico da Wollastonita-1A.
- ✓ Os materiais de silicato de cálcio nanoestruturados sintetizados apresentaram valores de tamanho de cristalito na faixa entre 47,70 – 52,85 nm.

-
-
- ✓ Para a formulação 1D:1L a densidade real das grãos de silicato de cálcio sintetizado foi bem próxima ao da densidade teórica da Wollastonita.

 - ✓ Os resultados mostraram que a razão molar $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ em termos de diatomita (D) como fonte de SiO_2 e resíduo lama de cal (L) como fonte de CaO influenciou as propriedades tecnológicas dos corpos de silicato de cálcio preparados por prensagem e cura.

 - ✓ O aumento de sílica (diatomita) na formulação do silicato de cálcio acarretou uma maior porosidade do material. Consequentemente, todas as demais propriedades físicas foram influenciadas. A formulação 1,2D:0,8L apresentou uma maior absorção de água, menor densidade aparente e menor resistência mecânica.

 - ✓ Os valores da condutividade térmica obtido ficaram entre 0,045 W/m.K e 0,086 W/m.K e estão de acordo a norma NBR 10662 e a norma UNE-EN 1745. Portanto, o material de silicato de cálcio produzido pode ser considerado um material isolante térmico.

 - ✓ A reutilização do resíduo de lama de cal na produção de silicato de cálcio pode ser uma alternativa tecnológica viável, para uma destinação mais apropriada dos resíduos. Além ser uma iniciativa do ponto de vista ambiental.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Avaliar a viabilidade econômica da utilização do resíduo lama de cal para a sintetização do silicato de cálcio para uso como isolante térmico.

- ✓ Análise quantitativa das fases formadas durante o processo de síntese via método de refinamento de Rietveld.

- ✓ Variar o formato do corpo de prova, deixando-os mais próximos ao comercializado.

- ✓ Medir a condutividade térmica das peças de silicato de cálcio usando o método do fio quente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abceram- Associação brasileira de cerâmica – Disponível em :
<http://www.abceram.org.br/site/?area=4> Acessado em 15/07/2015

Adams, G.; Bragança, S.R (2011) Wollastonita como fundente para massas cerâmicas. Disponível em:
https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/47095/Poster_11281.pdf?sequencia=2 Acessado em: 30/09/2015

Adams, M. J., Beadle, B. C., King, A. A., Kirknight, G. F. (1976) Analytical acoustic spectroscopy. Part II. Ultraviolet and visible optoacoustic spectra of some inorganic, biochemical and phytochemical samples. *Analyst*, 101: 553–561

Abreu, S. F. (1973) Recursos minerais do Brasil. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher,. 324p.

Al-Homoud, M.S. (2005) Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Building and Environment*.vol. 40, pp. 353–366.

Almeida, T. F (2014) Reaproveitamento de resíduo de pó mármore e chamote na produção de material cerâmico para isolamento térmica. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Campos dos Goytacazes-RJ. UENF- Universidade Estadual do Norte Fluminense, 87 p.

Almond, D.P.; Patel, P.M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*. Chapman & Hall, London.

Al-Tayyib, A.J.; Jung, I. H.J.; Shamim Khan, M. (1990) Development of calcium silicate thermal insulator in Saudi. *Cement and Concrete research*. Vol. 20. n. 5.

American Society for Testing and Materials (1977). Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products: ASTM C373-72.

American Society for Testing and Materials (1994) Test method for water absorption, bulk density and apparent porosity: ASTM- C373-88.

Andreola, R.; Vieira, O; Santos, O; Jorge, L. (2000) Modelagem e simulação de um reator de caustificação. In: CIADICYP - Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel

Anfacer- Associação dos fabricantes de cerâmicas. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=157&n=Hist%C3%B3ria-da-cer%C3%A2mica>. Acessado: 15/07/2015

Antonides, L.E. (1998) US.Geological Survey, Mineral Commodity Sumaries.

Araújo Jr.,A. G; Vale, A. E; Azevedo, A. G. S.; Strecker, K. (2017) Estudo do reaproveitamento do cimento Portland de alta resistência inicial. Cerâmica. vol.63. PP. 58-64

Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1984) Determinação da densidade dos grãos: ABNT NBR 6508.Rio de Janeiro.

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1994) Bloco vazado de solo-cimento. Determinação da resistência à compressão e a absorção de água. Método de ensaio: ABNT NBR 10836. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (1997) Isolantes Térmicos dos Silicatos de Cálcio: ABNT NBR 10662, Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) Resíduos Sólidos - Classificação: ABNT NBR 10004. Rio de Janeiro.

Assunção, R.M.V., Pinho, M.R.R., Cahen, R., Philipp, P. (1988) Celulose e papel: tecnologia de fabricação, 2a edição, IPT, São Paulo.

Avgustinik, A.I. (1983) Cerâmica, Reverté. 2nd ed. Barcelona, S.A.

Barbosa, R.; Barros, B.S.; Porto, R.I.; Gama, L.(2005) Síntese e Caracterização do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Terras Raras, Revista Matéria, v.10, N.2, p.364 – 369.

Batista, C. M. (1983) Perfil analítico da diatomita. DNPM. Brasília.

Bracelpa- Associação brasileira de celulose e papel (2015) Disponível em: <http://bracelpa.org.br/bra2/> Acesso em: 12/07/2015.

Bedelean, I.; Racatoian P. (2002) The production of synthetic wollastonite and diopside by using silica-rich natural raw materials. Tile & Brick Int. - Vol. 16 - No 2.

Bento, A. C., Aguiar, M. M. F., Vargas, H., da Silva, M. D., Bandeira, I. N., Miranda, L. C. M. (1989) Appl. Phys. B, 48, 269.

Breese, R. O. Y (1994). Diatomite. In: Industrial Minerals and Rocks, Ed.SMME, 6a edition, Senior Editor: CARR, D. D., p.397-412.

Brito, F. V. (2005) Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo. Dissertação (Mestrado) Curso de Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Rio de Janeiro- Universidade Federal do Rio de Janeiro, 165 p.

Calorisol– Site Institucional da Empresa alorisol- Isolantes térmicos (2015) Refratários. Disponível: <http://www.calorisol.com/hidrossicalato.htm> Acessado em: 12/07/2015

Carrasco-Hurtado, B.; Corpas-Iglesias, F.A.; Cruz-Pérez, N.; Terrados-Cepeda, J.; Pérez-Villarejo, L. (2014) Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties. *Construction and Building Materials* .v.52, p.155–165.

Carvalho, E. A. S. (2008) Caracterização estrutural e propriedades do (Acrilamidometil) acetato propionato de celulose modificado via radicalar. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. Campos dos Goytacazes – RJ, 64p.

Casagrande, M.C ; Sartor, M N; Gomes, V.;Della, V.P, Hotza, D.; Oliveira, A.P. N. (2008) Reaproveitamento de Resíduos Sólidos industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. *Cerâmica Industrial*,vol.13 (1/2).

Cheng, J.; Zhou, J.; Liu, J.; Cao, X; Cen, K. (2009) Physicochemical characterizations and desulfurization properties in coal combustion of three calcium and sodium industrial wastes *Energy Fuels*, 23 (5), pp. 2506–251

D'almeida, M.L.O.(1981) Celulose e papel: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. São Paulo, SENAI/IPT,. v.1. 492p.

Delgadillo, I.; Cruz-Orea, A.; Vargas, H.; Caderón, A.; Alvarado-Gil, J. J.; Miranda, L. C. M. (1997). Photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of porous silicon. *Optical Engineering*. Vol. 36, pp. 343-347.

Dantas, E. R. (1982) Classificação da Diatomita no RN. Monografia,UFRN, Departamento de Engenharia Civil.

Dolley, T.P. (2003) U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Sumaries.

Eitel, W. "The physical chemistry of the silicates", University of Chicago Press, 1954

Felipe-Sesé, M.; Eliche-Quesada, D.; Corpas-Iglesias, F.A. (2011) The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials. *Ceramics International*, In press.

Felipe-Sesé, M.; Eliche-Quesada, D.; Corpas-Iglesias, F.A. (2011) Obtención de silicatos de calcio empleando como precursores residuos sólidos. Influencia del mezclado de reactivos en fase seca o fase húmeda. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. vol 50, n.1,p. 41-48, Enero-Febrero.

Fernandes, A. A (2006) Síntese de zeolitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Ferreira, S. O.; An, C. Y.; Bandeira I. N.; Miranda, L. C. M. ; Vargas, H. (1989) *Phys. Ver. B*, 39, 7967.

Fibria (2011) Disponível:
http://www.fibria.com.br/shared/midia/publicacoes/EIA_RIMA_Tres_Lagoas.pdf
Acesso em : 16/07/2015

Foelkel, C. (2015) Os eucaliptos e os elementos não processuais na fabricação de celulose kraft. In: *Eucalyptus Online Book*. Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT24_ElementosNproces.pdf . Acesso em:
7 julho de 2015

Fontes, V. A.; Silva, D. R.; Fontes, F. A. O. (2010) Obtenção e caracterização de diatomita para tratamento de águas: Estudo para remoção de Cu e Zn. XVIII Congresso brasileiro de Engenharia Química. ISSN 2178-3659.

França, S. C. A; Luz, A. B.; Millqvist, M.T. (2002) Beneficiation of Brazilian diatomite for filtration application industry. SME Annual Meeting
25 - 27, Phoenix- Arizona.

Freire, M.N.; Holanda, J.N.F. (2006) Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste . *Cerâmica* [online]. vol.52, n.324, p 240-244. ISSN 0366-6913.

Frota, A. B.; Schiffer, S. R. (2001) Manual do conforto térmico. 5ª ed. São Paulo: Estúdio Nobel.

Gomes, S. D. (2007) Incorporação de enxofre no Silicato de cálcico do clínquer de cimento Portland: influência na estabilidade de polimorfos e na reatividade hidráulica. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociência- USP, 67f.

Grossi, R. C. (2002) Estudo da reação de caustificação, Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá.

Guedes, F.H (2014) Reaproveitamento de resíduo de casca de ovo e chamote na produção de material cerâmico para isolamento térmica. Dissertação (mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Campos dos goytacazes-RJ. UENF- Universidade Estadual do Norte Fluminense, 98 p.

Gullichen, J.; Fogelholm, C.J. (2000) Chemical pulping (book 6) in Papermaking science and technology. Helsinki: Fapet, 693 p.

Harben, P. W.; Kuzvart, M. (1997). Diatomite. In: Industrial Minerals Global Geology, p.161-167, Industrial Minerals Information Ltd, London.

Horn Filho, F. X.; Veiga, M. M. (1980) Beneficiamento do diatomito de Canaveira do Estado do Ceará. *Série Tecnologia Mineral No8*, Seção Beneficiamento No 6, 18p., CETEM/MCT.

IBÁ - Site Institucional do Instituto Brasileiro de Árvores (2015). Disponível: http://www.iba.org/images/shared/Cenarios_junho.pdf Acesso em: 17 de janeiro de 2018.

Incropera, F.P; DeWitt, D.P. (1998) Fundamentos de Transferência de calor e massa. 4ª ed. Rio de Janeiro. Editora LTC- Livros Técnicos e Científicos S.A.

Inspeção de equipamentos- Disponível em :
<http://inspecaoequipto.blogspot.com.br/2014/01/caso-054-isolamento-termico-nao-previne.html> Acessado em :18/03/2018

Isar - Site Institucional da Empresa Isar- Isolamento térmico e acústico (2015)
Disponível: <http://www.isar.com.br/produtos/isolamento-termico/silicato-de-calcio/>
Acessado:07/07/2015

Isopetro– Site Institucional da Empresa Isopetro- Indústria de isolantes térmicos (2015). Disponível: <http://www.calorisol.com/hidrossicalato.htm> Acessado: 13/07/2015

Jacobi, P. R.; Besen, G. R. (2011) Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade . Estudos avançados, v. 25, pp. 71.

Júnior,R. D. C. (2014) U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.

Kapur, P.C. (1980) Thermal Insulations from Rice Husk Ash,an Agricultural Waste. Ceramurgia intenational. Vol. 6. n. 2.

Kwan, A.K.H.; Mora, C.F. (2001) Effects of various shape parameters on packing of aggregate particles. Magazine Concr. Res. Vol.53. pp.91–100.

Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. (1976) Introduction to Ceramics, 2ad., Ed John Wiley & Sons, Inc.

Klein, S. L. (2014) – Departamento nacional de produção mineral-DNPM/RN
Disponível: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>
Acessado em: 10/07/2015

Kotsis, I; Balogh, A. (1989) Synthesis of wollastonite. *Cerâmica Internaciona*. Vol.15, pp. 79–85.

Leite, N. F., Cella, N., Vargas, H., Miranda, L. C. M., J. (1987) *Appl. Phys.*, 61, 3023.

Lima,E.S. (2010) Utilização de resíduo grits da fabricação de celulose pelo processo de Kraft como agregado graúdo para concreto. Dissertação (Mestrado em Engenharia industrial) – Coronel Fabriciano - MG, Centro Universitário do leste de Minas Gerais– UnilesteMG, 87 p.

Lima J.A.P.(2001) Contribuição ao estudo das propriedades ópticas e térmicas de líquidos e misturas gasosas usando a interferometria de ondas térmicas, UENF, tese de doutorado.

Lin, K.; Chang, J.; Zeng, Y.; Qian, W. (2004) Preparation of macroporous calcium silicate ceramics. *Materials Letters*. vol. 58, p. 2109–2113.

Long, L.L., Chen, L.D., Chang, J. (2006) Low temperature fabrication and characterization of β -CaSiO₃ ceramics, *Ceramics International*, v. 33, N^o 4, p. 457-460.

Longo, A. (1982) Investigaciones de industrias minerales del sistema de centros del INTI. Documento del Departamento de Química de la Facultad Regional Haedo, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

Machado, C.C., Pires, J.M.M., Pereira, R.S., Fontes, M.P.F., Lima, D.C. (2006) Comportamento químico e ambiental de resíduos sólidos em pavimentos de estadas florestais. *Scientia Forestalis*, 1 (70):131-136.

Marín, E., Delgado-Vasallo, O., Valiente, H. (2003) A temperature relaxation method for the measurement of the specific heat of solids at room temperature in student laboratories. *American Journal of Physics* 71, 1-5.

Marquesini, M. V. (1990) Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estudo “IN VIVO” da Toxicidade Metálica em Plantas . UNICAMP- tese de mestrado.

Mansanares A. M., Baesso M. L., da Silva E. C., Gandra F. C. G., Vargas H. (1989) Phys. Ver. B, 40, 7912.

Martins, F.M; Martins, J. M.; Ferracin, L.C.; da Cunha, C.J. (2007) Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. J. Hazard. Mater. v 147, p 610-617.

Melchiades, F.G. et al. (2001) Alternativas para Eliminar (ou Reduzir) os Furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca. Cerâmica Industrial, 6 (1) Janeiro/Fevereiro.

Meneses, R.F. (2005) Modelagem do sistema de recuperação do licor de cozimento na produção de celulose. Trabalho de fim de curso – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 23p.

Menezes, R. R.; Almeida, R. R. de; Santana, L. N. L. ;Ferreira , H. S.; Neves , G. A.; Ferreira, H. C. (2007) Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim na Produção de Blocos e Telhas Cerâmicos . Revista Matéria, v. 12, n. 1, pp. 226 – 23.

Moreira, A. H.; Oliveira, R. M.; Lima, P. D. S. (2001) Efeito da adição de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção, Revista Cerâmica, 47 (303) p. 158-162.

Morse.P. M. (1948) Vibrations and Sound, New York: McGraw Hill, Pag 193.

Morúa, O. C.; Cardoso, M. J. B.; Farias, K. A. S.; Barbero, M. A. R. ; Carrodegua, R. G. ; Fook, M. V. L. (2017) Síntese e Avaliação de Cimento Ósseo com Diferentes Concentrações de Brushita. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 12, n. 1. 58–63 ISSN 1809-8797

Mota, L.; Toledo, R.; Machado, F.A.L.; Holanda, J.N.F.; Vargas, H.; Faria Jr, R.T. (2008) Thermal characterisation of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing. *Applied Clay Science*. Vol. 42 , pp 168–174.

Motisque, M.; Bertran, C. A. (2012) Synthesis of CaSiO₃ “whiskers” in alkaline salt flux for biomaterials reinforcement. *Revista Cerâmica*. Vol. 58. pp. 504-508.

Neotérmica - Site Institucional da Empresa Neotérmica- Isolantes térmicos e revestimentos metálicos (2015). Disponível: <http://www.neotermica.com.br/html/isolante-termico/silicato-calcio-cimento-isolante-sp.html> Acessado: 13/07/2015

Nery, J. W, Pessoa O. Jr, Vargas; H., Reis F. A. M., Gabrielli A. C.; Miranda L. C. M., Vinha C. A.(1987) *Analyst*, 112, 1487.

Netzelmann, U, Pelzl J., Vargas, H., César, C. L., Miranda, L. C. M.(1984) *MAG*, 20, 1252.

Norton, F.H. (1957) *Elements of ceramics*. 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Oliveira, H.A; Cunha, E. S; Gibo, R. M.; Bressiani, J. C. (1999) Aproveitamento de resíduo do processo de fabricação de papel em massas de revestimento tipo semi grés. *Anais 43º Congresso Brasileiro de cerâmica*, p. 2001-20120. Florianópolis- SC.

Ohnemuller, W.; Solf, A. (1976) Synthetic wollastonite and a process for its manufacture, United States Patent – US 3,967,974.

Perondi, L. F, Miranda L. C. M., J. (1987) *Appl. Phys*, 62, 2955.

Pessoa O. Jr; Cesar C. L., Patel N. A.; Vargas H.; Ghizoni C. C., Miranda L. C. M., J. (1986). *Appl. Phys.*, 59, 1316.

Rashid, R. A.; Shamsudin, R., Hamid, M. A. A.; Jalar, A (2014) Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction . Journal of Asian Ceramic Societies. Vol. 2, pp. 77–81.

Rockfibras- Site Institucional da Empresa Rockfibras - Isolantes térmicos e acústicos. (2015) Disponível: http://www.rockfibras.com.br/produtos_silicato_calcio.html
Acessado: 13/07/2015

Rodrigues, L. R; Francisco, M. A. C. O; Sagrillo, V. P. D; Louzada, D. M; Entringer, J. M. S. (2016) Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo Kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Anais 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal –RN.

Rosencwaig, A. (1980). "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", J.Wiley, New York.113

Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha F. G.; Pergher, S. B. C. (2009) Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. Química Nova, Vol. 32, Nº. 8, p. 2064-2067.

Santos, W. N. (2005) Métodos transientes de troca de calor na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: II - o método do fio quente. Revista Cerâmica. vol. 51, pp. 371-380.

Santos, E. A. et al. (2015) Influência da adição de diatomita nas propriedades de pastas geopoliméricas: volume de filtrado, tempo de espessamento e resistência à compressão. Cerâmica [online]. vol.61, n.359, pp.309-316. ISSN 0366-6913.

Santos, L. J.; Nunes, E. C. D.; Saito, N. A. (2016) Análise das propriedades de compósitos de polipropileno com wollastonita em comparação ao talco. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal- RN, Brasil.

Sessler.G.M, West.J.E (1980) "Electrets", Spring Series in Topics in Applied Physics,33,347.

Sheng,G.; Donga, H.; Lia, Y. (2012) Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters. Journal of Environmental Radioactivity, v. 113, p. 108–115.

Silva, M.D.; Bandeira, I.N.; Miranda, L.C.M. (1987) Open-cell photoacoustic radiation detector. Journal of Physics. E, Scientific Instruments 20, 1476–1478.

Silva, P. L. B.; Harima, E.; Souza, L.; Pinheiro, V.; Leite, J. Y. P. (2009) Caracterização da diatomita do rio do fogo-RN-Brasil. Holos, Ano 25, v. 3, p. 52- 62.

Souza, G. P.; Filgueira, M.; Rosenthal, R.; Holanda, J. N. F. (2003) Caracterização de material compósito diatomáceo natural, Revista Cerâmica, v. 49, p. 40-43.

Sun, R.Y.; Li, Y.J.; Liu, C.T.; Xie, X.; Lu, C.M. (2013) Utilization of lime mud from paper mill as CO₂ absorbent in calcium looping process. Chem. Eng. J. v 221, p 124 e 132.

Swimm, R. T. (1983) Appl. Phys. Lett, 42, 955.

Toledo R., Santos D. R., Faria Jr. R. T., Carrió J. G., Auler L. T., Vargas H. (2004) Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties. Applied Clay Sci., 27, 151.

Torreira, R.P. (1980) Isolamento térmico. São Paulo. Fulton Editora Técnica Ltda.

União Europeia de Norma (1986) Burned Clay Bricks. Suction Test: UNE-EN 67-031.

União Européia de Norma (1984) Burned Clay Bricks. Determination of the Water Absorption: UNE-EN 67027

Vargas, H., Miranda, L.C.M. (1988). Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports* 161, 43-101.

Vassalo, Érica Antunes de Souza. (2013) Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado . Dissertação de mestrado. V 337º. 103 f., enc.: II.

Vichaphund, S.; Kitiwan, M.; Atong, D.; Thavorniti, P. (2011) Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells. *Journal of the European Ceramic Society*. vol. 31, p. 2435–2440.

Virta, R. (2002) Wollastonite. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*.

Xu, L.; Gao, X.; Li, Z.; Gao, C. (2015) Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process. *Desalination* 369. p. 97–104.

Xu, WX; Lv,Z; Chen, HS (2013) Effects of particle size distribution, shape and volume fraction of aggregates on the wall effect of concrete via random sequential packing of polydispersed ellipsoidal particles. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, pp. 416-426.

Yunsheng, Z.; Wei, Sun; Qianli C.; Lin, C. (2007) Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 143 206 – 213.

Webmineral (2018) - Disponível:
<http://webmineral.com/data/Larnite.shtml#.WmDf3fmnHDc> Acessado:16/01/2018

Wirojanagud, W.; Tantemsapya, N.; Tantriratna P. (2004) Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill Songklanakarin J. Sci. Technol., 26, pp. 45–53

Wolff, E. (2008) O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica .

Dissertação (mestrado) –Belo Horizonte- MG, Universidade Federal de Minas Gerais, 188 p.

Zallen, R., (1983) *The physics of amorphous solids*. Editora John Wiley & Sons.