

AVALIAÇÃO DE SUPORTE CERÂMICO POROSO OBTIDO USANDO
RESÍDUO DE LAMA DE PAPEL

RANNY ALMEIDA BOU-ISSA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MARÇO - 2019

AVALIAÇÃO DE SUPORTE CERÂMICO POROSO OBTIDO USANDO
RESÍDUO DE LAMA DE PAPEL

RANNY ALMEIDA BOU-ISSA

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

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

B752

Bou-Issa, Ranny Almeida.

Avaliação de suporte cerâmico poroso obtido usando residuo de lama de papel / Ranny Almeida Bou-issa. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2019.

63 f. : il.

Bibliografia: 43 - 49.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2019.

Orientador: José Nilson França de Holanda.

1. Iodo primário. 2. papel tissue. 3. indústria de papel. 4. caulim. 5. suporte cerâmico poroso. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

AVALIAÇÃO DE SUPORTE CERÂMICO POROSO OBTIDO USANDO RESÍDUO DE LAMA DE PAPEL

RANNY ALMEIDA BOU-ISSA

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

Aprovado em 26 de março de 2019.

Comissão Examinadora:

Prof. Mateus Carvalho Amaral (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – UFF

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PhD. Engenharia Mecânica) – UENF

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

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que sempre esteve ao meu lado, a minha mãe, que tornou possível minha formação, e também ao meu orientador, que esteve sempre presente com paciência e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado me concedendo saúde e perseverança para continuar em frente mesmo nos momentos difíceis.

Em segundo lugar agradeço a minha mãe Neydi de Almeida, meu porto seguro e amor maior, que sempre fez com que tudo em minha vida fosse possível, desde minha própria existência à construção de meus alicerces e códigos morais.

Gostaria também de agradecer ao meu pai, que apesar de não existir mais entre nós, possibilitou a minha formação como engenheiro e sem dúvida alguma contribuiu de maneira fundamental para minha formação não só acadêmica, mas também moral e ética.

Como não poderia faltar, agradeço também a minha namorada Laíza Carvalho por todo apoio, dedicação, incentivo e ajuda para a minha formação, sempre contribuindo de maneira ímpar para que me fosse possível alcançar os objetivos necessários.

Ao meu orientador José Nilson Holanda por toda paciência, dedicação e apoio.

Aos membros da banca Eduardo Atem e Márcia Giardinieri pelas contribuições e sugestões em meu trabalho assim como a sempre presente boa vontade em ajudar.

Agradeço imensamente também ao membro externo da banca Mateus Carvalho Amaral pela boa vontade de se fazer presente e pelas inúmeras dicas e sugestões de melhoria em meu trabalho.

A empresa Copapa pelo fornecimento do lodo primário que tornou possível a realização desse trabalho, assim como a empresa Armil - Mineração do Nordeste pelo fornecimento da matéria-prima caulim.

A UENF por toda a infraestrutura fornecida, ao técnico e técnica de laboratório Rômulo Leite e Geovana Delaqua pelos vários momentos de ajuda durante o trabalho, assim como as amigas Virgínia Siqueira, Pâmela Busch e Tarcília Amaral.

E por fim agradeço a CAPES por todo o apoio prestado, sem o qual seria impossível a realização desse trabalho.

Deixo a todos vocês o meu muito obrigado!

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Demanda mundial de papel e cartões.....	13
Figura 1.2 – Maiores produtoras de papéis Tissue no Brasil em 2014	14
Figura 2.1 -Gráfico da projeção do consumo aparente de caulim.....	22
Figura 2.2 - Micrografia eletrônica de cristais de caulinita	24
Figura 2.3 - micrografia eletrônica de cristais de haloisita.....	25
Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental.....	30
Figura 4.1 - Morfologia das partículas do pó de caulim (x2000)	37
Figura 4.2 - Morfologia das partículas do lodo primário (x500)	38
Figura 4.3 - Morfologia das partículas do lodo primário (x2000)	38
Figura 4.4 - Curvas ATD/ATG da massa cerâmica MR1.....	39
Figura 4.5 - Curvas ATD/ATG da massa cerâmica MR2.....	40
Figura 4.6 - Curvas ATD/ATG da massa cerâmica MR4.....	41
Figura 4.7 - Comparativo das micrografias dos corpos de prova, queimados à temperatura de 1000 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.....	43
Figura 4.8 - Comparativo das micrografias dos corpos de prova, queimados à temperatura de 1050 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.....	43
Figura 4.9 - Comparativo das micrografias dos corpos de prova queimados à temperatura de 1100 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.....	44
Figura 4.10 - Comparativo das micrografias dos corpos de prova, queimados à temperatura de 1150 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.....	45
Figura 4.11 - Comparativo das micrografias dos corpos de prova, queimados à temperatura de 1200 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.....	45
Figura 4.12 - Suportes cerâmicos produzidos.....	46
Figura 4.13 - Absorção de água em função da temperatura e da adição de lodo primário.....	47
Figura 4.14 - Massa específica aparente em função da temperatura e da adição de lodo primário.....	48
Figura 4.15 - Porosidade aparente em função da temperatura e da adição de lodo primário.....	49
Figura 4.16 - Perda de massa em função da temperatura e da adição de lodo primário.....	50
Figura 4.17 - Retração linear em função da temperatura e da adição de lodo primário.....	51
Figura 4.18 - Resistência à tração em função da temperatura e da adição de lodo primário.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Produção de papel em toneladas no Brasil.....	13
Tabela 1.2 - Produção brasileira e consumo aparente em toneladas de papel	14
Tabela 2.1 - Comparação entre propriedades das cerâmicas tradicionais versus cerâmicas avançadas.....	18
Tabela 2.2 - Projeção do consumo aparente de Caulim.....	22
Tabela 2.3 - Geração de lodo por categoria de produção.....	27
Tabela 3.1 - Composição das massas cerâmicas.....	32
Tabela 4.1 - Análise química do lodo primário que será usado.....	36

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 3.1 - Equação de perda ao fogo	31
Equação 3.2 - Cálculo de absorção de água	33
Equação 3.3 - Cálculo de massa específica aparente	33
Equação 3.4 - Cálculo de retração linear.....	34
Equação 3.5 - Cálculo de porosidade aparente.....	34
Equação 3.6 - Resistência à tração por compressão diametral.....	35
Equação 3.7 - Tensão de ruptura à flexão.....	35

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	v
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
ABSTRACT	Erro! Indicador não definido.
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos Gerais.....	1
1.2 - Objetivos	4
1.3 Justificativas.....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - Materiais Cerâmicos	6
2.2 – Membranas Cerâmicas	8
2.2.1 – Membranas cerâmicas porosas produzidas a partir de caulim.....	9
2.3 – Caulim.....	10
2.3.1 - Mineralogia.....	12
2.3.2 – Propriedades	13
2.4 – Resíduo Sólido.....	14
2.5 – Lodo primário	15
2.5.1 – Uso de resíduo lodo primário em materiais cerâmicos.....	16
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 – Matérias-Primas	20
3.2 – Beneficiamento das Matérias-Primas.....	20
3.3 – Caracterização das Matérias-Primas	20
3.3.1 – Composição química.....	20
3.3.2 - Análise morfológica	21
3.3.3. – Análises térmicas	21
3.4 – Formulação da Massa Cerâmica	21
3.5 – Preparação das Massas Cerâmicas	21
3.6 – Preparação das Peças Cerâmicas.....	22
3.7 – Determinação das Propriedades Técnicas	22
3.7.1 – Absorção de água	22

3.7.2 – Massa específica aparente.....	22
3.7.3 – Retração Linear	23
3.7.4 – Porosidade aparente	23
3.7.5 - Resistência à tração pelo método de compressão diametral	24
3.7.6 – Tensão de ruptura à flexão.....	24
3.8 – Análise Microestrutural.....	24
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1 – Características das Matérias-Primas	25
4.2 – Comportamento Térmico das Massas Cerâmicas	28
4.2.1 – Comportamento térmico MR1	28
4.2.2 – Comportamento térmico MR2	28
4.2.3 – Comportamento térmico MR4	29
4.3 – Análise Microestrutural dos Suportes Cerâmicos Queimados	31
4.3.1 - Corpos de prova queimados a 1000 °C	31
4.3.2 – Corpos de prova queimados a 1050 °C.....	32
4.3.3 – Corpos de prova queimados a 1100 °C.....	33
4.3.4 – Corpos de prova queimados a 1150 °C.....	33
4.3.5 – Corpos de prova queimados a 1200 °C.....	34
4.4 – Comportamentos físico e mecânico dos suportes cerâmicos	35
4.4.1 – Massa específica aparente.....	36
4.4.2 – Tensão de ruptura à flexão.....	36
4.4.3 – Absorção de água	37
4.4.4 – Porosidade aparente	38
4.4.5 – Perda de massa	39
4.4.6 – Retração linear	40
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

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

AVALIAÇÃO DE SUPORTE CERÂMICO POROSO OBTIDO USANDO RESÍDUO DE LAMA DE PAPEL

Ranny Almeida Bou-Issa

26 de março de 2019

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

A indústria de papel gera durante a fabricação de papel Tissue enorme volume de lodo primário denominado de resíduo lama de papel. Parte significativa de tal resíduo é principalmente descartada em aterro sanitário, o qual gera alto custo e impacto ambiental. Esta situação tem motivado a busca de novos métodos para o descarte final deste abundante resíduo de forma eco eficiente. Neste trabalho foi desenvolvido um novo suporte cerâmico poroso usando o resíduo lama de papel como matéria-prima alternativa, mais especificamente como um material formador de poros. Quatro massas cerâmicas foram formuladas contendo até 30 % em peso de resíduo lama de papel. Os suportes cerâmicos foram produzidos por prensagem e sinterizados entre 1000 e 1200 °C. A influência da incorporação do resíduo lama de papel nas propriedades físicas e microestrutura sinterizada dos suportes cerâmicos foram investigadas. Os resultados indicaram que o resíduo lama de papel atua como um eficiente agente formador de poro. Os suportes cerâmicos produzidos apresentaram massa específica aparente de 1,16 - 2,01 g/cm³, porosidade aparente de 14,58 – 46,72 % e tensão de ruptura a flexão de 15,42 – 39,88 MPa. Análise microestrutural indicou que os suportes cerâmicos apresentaram estrutura morfológica altamente porosa. Tais resultados indicam que suportes cerâmicos contendo até 30 % em peso de resíduo lama de papel têm potencial para serem empregados na fabricação de membranas de filtração.

Abstract of the Master Dissertation presented to the CCT-UENF as part of the requirements for obtaining a Master's degree in Materials Engineering and Science.

EVALUATION OF POROUS CERAMIC SUPPORT OBTAINED USING PAPER
SLUDGE WASTE

Ranny Almeida Bou-Issa

March 26th, 2019

Advisor: Professor José Nilson França de Holanda

The paper industry generates during the fabrication of Tissue paper huge volume of primary sludge called paper sludge waste. Significant part of such waste is mainly disposed of in a landfill, which generates high cost and environmental impact. This situation has motivated the search for new methods for the final disposal of this abundant waste in an eco-efficient way. In this work, a new porous ceramic support was developed using the paper sludge waste as an alternative raw material, more specifically as a pore forming material. Four ceramic masses were formulated containing up to 30 wt.% paper sludge waste. The ceramic supports were produced by pressing and sintered between 1000 and 1200 °C. The influence of the incorporation of the paper sludge waste on the physical properties and sintered microstructure of the ceramic supports was investigated. The results indicated that the paper sludge waste acts as an efficient pore forming agent. The ceramic supports produced have an apparent specific mass of 1.16 – 2.01 g/cm³, apparent porosity of 14.58 – 46.72 %, and flexural strength of 15.42 – 39.88 MPa. Microstructural analysis indicated that the ceramic supports had a highly porous morphological structure. Such results indicate that porous ceramic supports containing up to 30 wt.% of paper sludge waste have the potential to be employed in the manufacture of filtration membranes.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

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 (Almeida *et.al.*, 2014).

Nas últimas décadas, houve um processo de consolidação das indústrias que utilizam papel descartado na produção de novos produtos. A transformação de rejeitos de papel, como revistas e jornais, em novos produtos de valor comercial, como papel higiênico, gera quantidade expressiva de resíduo, o qual apresenta característica de uma massa fibrosa de cor acinzentada, sendo classificado de acordo com a norma NBR 10004 como um resíduo IIA - não inerte (ABNT, 2004). Em razão do elevado volume produzido e da baixa permeabilidade do resíduo, sua alocação em aterros sanitários tem custo elevado, além de representar um passivo ambiental (Junior *et.al.*, 2013).

A empresa COPAPA, que se localiza na cidade de Santo Antônio de Pádua, foi fundada em fevereiro de 1960. A empresa fabrica papel Tissue (papeis usados como lenços, guardanapos, papel higiênico, etc) através da utilização de papel reciclado, celulose semi-processada e celulose branqueada virgem. O processo gera uma grande quantidade de resíduo, criando, dessa forma, a necessidade de dar um destino final apropriado para o mesmo. Com isso, além de se estar beneficiando economicamente a empresa, também se estaria beneficiando o meio ambiente, o qual sofreria um impacto consideravelmente menor pelo descarte dos mesmos (Azevedo, 2017).

Segundo a Associação Brasileira Técnica de Papel e Celulose (ABTCP, 2016), a demanda mundial de papel e cartões em 2015 corresponde a aproximadamente 400 milhões de toneladas por ano, como mostrado na Figura 1.1.

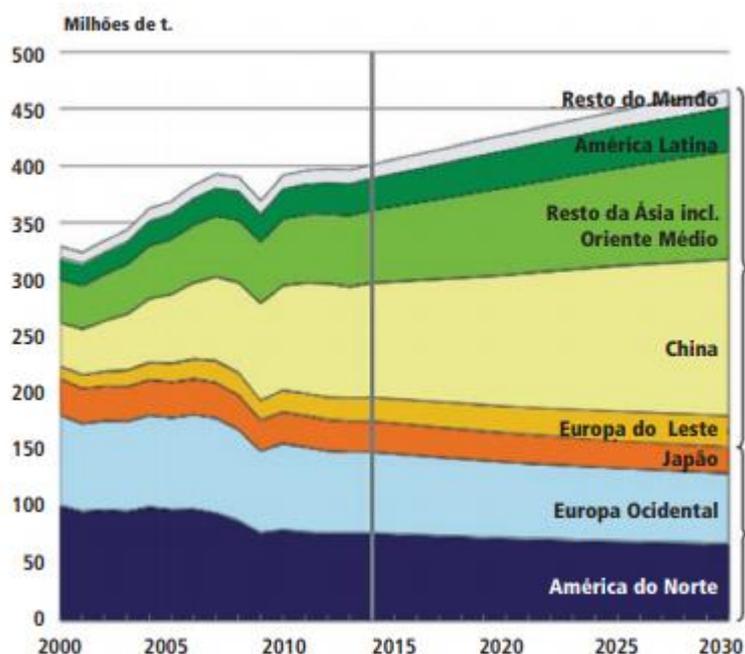


Figura 1.1: Demanda mundial de papel e cartões 2000-2030 (ABTCP, 2015).

Desse montante, o Brasil contribuiu nesse ano de 2015 com aproximadamente 10,4 milhões de toneladas de papel, sem significativo aumento na produção entre 2014 e 2015. Desse total de papel produzido, os papéis com fins sanitários e Tissue representam aproximadamente 10,75 %, totalizando cerca de 1,114 milhões de toneladas (ABTCP, 2016), como mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Produção de papel em toneladas no Brasil (ABTCP, 2016).

Papel	2015
Embalagem PO	5.471
Imprimir e Escrever	2.492
Jornal	98
Cartões	691
Fins Sanitários / Tissue	1.114
Papéis Especiais	491
Total	10.357

Deve ressaltar que parte do papel produzido é exportada, mas que a grande maioria é consumida no país, como pode ser observado na Tabela 1.2 (ABTCP, 2016).

Tabela 1.2: Produção brasileira e consumo aparente em toneladas de papel (ABTCP, 2016).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Produção	9.602	9.882	10.260	10.444	10.397	10.357
Consumo Aparente	9.406	9.562	9.781	9.852	9.813	9.165
Importação	1.502	1.455	1.396	1.274	1.262	866
Exportação	2.074	2.052	1.875	1.866	1.846	2.058
Consumo <i>Per Capita</i> (Kg/hab.)	50	50	50	49	49	45

No ano de 2014 a COPAPA estava entre as 15 maiores produtoras de papel Tissue do Brasil, chegando a produzir cerca de 40 mil toneladas (ABTCP, 2015), como é mostrado na Figura 1.2.

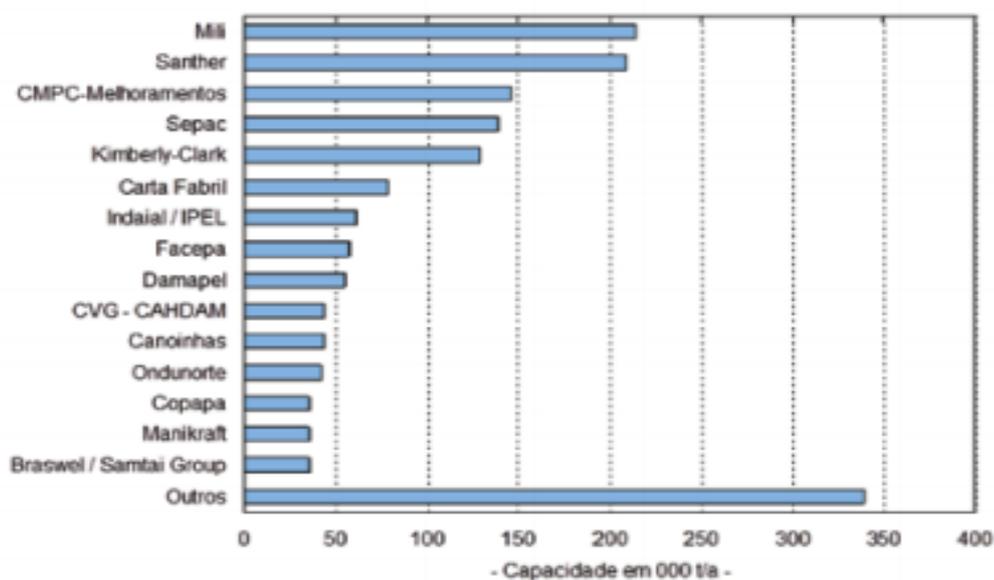


Figura 1.2: Principais empresas produtoras de papéis Tissue no Brasil em 2014 (ABTCP, 2015).

De acordo com MENEZES *et. al.*, 2010, o setor cerâmico é um dos que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, e devido a seu alto volume de produção, o setor possui uma grande capacidade de absorção para os mesmos. Além do mencionado, os resíduos podem trazer vantagens para a indústria em questão, como economia de matéria-prima não renovável, economia no gasto energético e preservação ambiental.

Devido aos fatos supracitados, nesta dissertação de mestrado buscou-se introduzir uma nova alternativa para a valorização sustentável do resíduo conhecido como lodo primário na produção de material cerâmico poroso.

1.2 - Objetivos

O objetivo principal da dissertação de mestrado foi estudar a viabilidade do uso do resíduo gerado durante a produção de papel Tissue, na empresa COPAPA localizada em Santo Antônio de Pádua-RJ, na formulação de massa cerâmica para produção de material cerâmico poroso. Especificamente, o resíduo supracitado será usado na formulação de uma massa cerâmica como agente formador de poro.

Os métodos utilizados foram:

- i) Caracterização química das matérias-primas utilizadas.
- ii) Formulação e preparação do material cerâmico poroso.
- iii) Estudar o efeito da incorporação do resíduo de papel nas propriedades técnicas e microestrutura do material cerâmico poroso produzido.

1.3 Justificativas

Apesar de ser classificado como resíduo comercial, o lodo primário possui o grande problema de descarte, pois seu volume gerado é muito grande. Segundo LÉBEIS (2003), a geração de lodo primário, corresponde a 1 % da quantidade de papel produzido.

O papel Tissue tem baixo peso (entre 15 e 50 g/m²), e normalmente é fornecido na forma de folhas ou rolos. Em geral é utilizado para remoção de sujeiras, água ou substâncias indesejadas. De todos os tipos de papéis produzidos no mundo, cerca de 6 % é papel Tissue, onde 76 % do mesmo é papel higiênico (SANTHER, 2010).

Analisando a Figura 1.2 e levando-se em consideração a estimativa, mencionada anteriormente, de que a geração de lodo primário equivale a 1 % da quantidade de papel produzido, tem-se que em 2014 a quantidade de resíduo gerado durante a fabricação de papel Tissue pela empresa COPAPA, chegou a 400 toneladas de lodo primário, o que daria aproximadamente 3,3 toneladas ao mês.

Atualmente a maior parte desses resíduos é alocada em aterros sanitários (Alves *et. al.*, 2012), embora devido ao alto volume de produção, aliado a baixa

permeabilidade do resíduo, seja gerado um elevado custo de descarte para a empresa em questão, além de um passivo ambiental. Através dos dados expostos, torna-se óbvio de se notar, que se faz necessário encontrar fontes de descarte alternativas para o mesmo, pois além de beneficiar economicamente a indústria, se estaria contribuindo para o desenvolvimento técnico-científico e preservação ambiental.

Na presente dissertação de mestrado espera-se contribuir para a busca de uma solução tecnológica sustentável para o destino final deste abundante material de resíduo, no caso o uso dele como matéria-prima alternativa na produção de material cerâmico poroso.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Materiais Cerâmicos

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2016), cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

As cerâmicas são constituídas por elementos metálicos e não metálicos ligados por ligações de caráter misto, iônico-covalente. Elas apresentam alto ponto de fusão e são geralmente isolantes elétricos, apesar de poderem existir como semicondutores, condutores e até mesmo supercondutores. Além do mais, são normalmente duras e frágeis e podem ser classificadas de acordo com a (ABCERAM, 2018) como:

- Cerâmica Vermelha;
- Materiais de Revestimento (Placas Cerâmicas);
- Cerâmica Branca;
- Materiais Refratários;
- Isolantes Térmicos;
- Fritas e Corantes;
- Abrasivos;
- Vidro, Cimento e Cal;
- Cerâmicas de alta tecnologia ou cerâmica avançada.

De acordo com Caram (2012), cerâmicas tradicionais são constituídas basicamente de:

- Argila: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-2H}_2\text{O}$ com outros óxidos (TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O)
- Sílica: SiO_2
- Feldspato: $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$

Enquanto como cerâmicas avançadas, se poderia citar, por exemplo:

- Óxido: Al_2O_3
- Carbetos: SiC

- Nitreto: Si_3N_4

O Al_2O_3 atua como material refratário, enquanto o SiC confere muita dureza e resistência a oxidação, o Si_3N_4 dentre os materiais cerâmicos oferece o melhor conjunto de propriedades.

Ainda de acordo com Caram (2012) a Tabela 2.1 compara as cerâmicas tradicionais com as cerâmicas avançadas.

Tabela 2.1: Comparação entre propriedades das cerâmicas tradicionais x cerâmicas avançadas (Caram, 2012)

CARACTERÍSTICAS	AVANÇADAS	TRADICIONAIS
MATÉRIA PRIMA	SINTÉTICA	NATURAL
PARTÍCULA	1,0 μm	0,5 – 1.000 μm
TIPO DE PÓ	ALTAMENTE CONTROLADO	POUCO CONTROLADO
CONFORMAÇÃO	ALTAMENTE CONTROLADA	POUCO CONTROLADA
SINTERIZAÇÃO	SEM FASE VÍTREA	COM FASE VÍTREA
ANÁLISE	MICROSCOPIA ELETRÔNICA	MICROSCOPIA ÓTICA

As cerâmicas avançadas podem ser encontradas em vários setores da indústria, como na área biomédica para implantes dentários ou mesmo substituições de ossos também podem ser encontradas como supercondutores, na eletroeletrônica, capacitores, na área nuclear e em muitas outras áreas. São conhecidas por sua resistência a corrosão por substâncias químicas e a altas temperaturas.

Já as cerâmicas tradicionais podem ser classificadas como:

- Refratários;
- Louças sanitárias e de mesa;
- Cerâmica estrutural;
- Revestimentos cerâmicos.

Possuem uma vasta gama de aplicabilidade e são encontradas em praticamente todos os segmentos da indústria.

2.2 – Membranas Cerâmicas

Muitas vezes na indústria é necessário purificar ou separar componentes de um determinado produto ou material, a fim de se obter o produto final desejado. O Processo de Separação por Membrana (PSM) tem se tornado cada vez mais utilizado e conhecido no ramo da indústria. E segundo Habert *et. al.* (2006), uma possível definição para membranas, seria tratá-las como barreiras que separam duas fases, e que restringem, total ou parcialmente, o fluxo de uma ou mais substâncias químicas presentes na solução.

Quando se fala no processo de separação por membranas cerâmicas, uma de suas maiores vantagens é o fato de que trabalham sem adição de agentes químicos, com baixo consumo de energia, facilidade de processamento e arranjos físicos compactos (Lenntech, 2008). Além disso, de acordo com Lima (2011) e Mulder (1991), houve um grande avanço tecnológico relacionado à capacidade de diminuição do tamanho de poro das mesmas, o que tornou possível à micro, ultra e nanofiltração. Em contrapartida, uns dos desafios encontrados atualmente, é a criação de membranas com as características de fluxo e seletividade necessários para o trabalho em questão. Podendo ser sintetizadas através de diversos materiais e técnicas, devem ser escolhidas separadamente para caso específico de acordo com sua aplicação (Engel, 2011).

De acordo com Benfer *et. al.* (2001), as membranas cerâmicas possuem a vantagem de ter uma grande estabilidade química e térmica se comparadas às membranas poliméricas. Podendo filtrar em temperaturas superiores a 500 °C e em pH de 1 a 14. Além disso, são fáceis de serem limpas, uma vez que são estáveis quimicamente, podendo se utilizar solventes agressivos para realizar a limpeza.

Quando se refere ao processo de filtração por membranas cerâmicas, existem basicamente dois processos que merecem destaque, são eles: microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF).

A MF é próxima ao processo de filtração convencional, onde se retém partículas em suspensão em um fluido. Já a UF é um processo onde se separa ou purifica, através de uma membrana, soluções que contém macromoléculas grandes (Diel, 2010).

De acordo com Diel (2010), quando se deseja caracterizar uma membrana, deve-se basicamente determinar dois parâmetros:

- Natureza morfológica – tamanho e distribuição do tamanho de poro, espessura efetiva da pele e porosidade superficial;
- Natureza funcional – fluxo permeado e capacidade seletiva.

Embora ainda não exista um procedimento padrão de caracterização de membranas cerâmicas porosas, a importância da caracterização das mesmas, está ligada a se conhecer previamente como ocorrerá à interação da membrana com a solução, e qual será sua utilização.

Na maioria dos casos a distribuição dos poros, o tamanho e a forma da membrana são de suma importância para a sua permeseletividade, que nada mais é do que a restrição do fluxo de um dos componentes através da membrana. Essa permeseletividade pode ser dada pelos mecanismos (Brave, 1991):

1. Exclusão por tamanho;
2. Diferença no coeficiente de difusão;
3. Diferença na carga elétrica;
4. Diferença na solubilidade;
5. Diferença na adsorção e/ou reatividade sobre as superfícies.

De acordo com Silva e Lira (2006), em um método de se produzir membranas cerâmicas, as matérias-primas são moídas a úmido, em seguida após homogeneização, o material é submetido à secagem e trituração até a forma de pó. Em seguida a massa recebe a adição de alguns aditivos e é misturada até a obtenção de uma massa homogênea e de plasticidade adequada à extrusão. Após a extrusão, ocorre à secagem, e em seguida a queima das peças formadas.

2.2.1 – Membranas cerâmicas porosas produzidas a partir de caulim

Atualmente a maior parte das membranas cerâmicas porosas são produzidas principalmente por alumina, sílica, titânia e zircônia. Devido a seu elevado custo e queima que é realizada em altas temperaturas, não é interessante para aplicações onde serão realizadas separações de produtos de baixo valor agregado (Chaves, 2013).

Segundo Chaves (2013), a região nordeste é rica em minérios como caulim, argila e outros, minérios esses com grande potencial para utilização na produção de membranas cerâmicas.

Segundo trabalho de Silva *et. al.* (2013), membranas cerâmicas produzidas utilizando caulim como matéria prima foram preparadas com sucesso, possuindo tamanho de poros na faixa de microfiltração. Durante sua produção, a elevação da temperatura na etapa de sinterização, causou um aumento no diâmetro médio dos poros ao mesmo tempo em que uma diminuição na porosidade. Independentemente da diminuição na porosidade, o fluxo de água destilada em testes de permeabilidade foi maior para membranas produzidas em temperaturas de sinterização mais elevadas, mostrando dessa forma que o aumento no tamanho de poros teve maior influência do que a redução da porosidade.

Em outro trabalho, Silva *et. al.* (2014) utilizando argila caulínica mostrou que a utilização de matérias primas naturais é satisfatória na obtenção de membranas cerâmicas, conseguindo com o método de produção utilizado, produzir membranas isentas de defeitos para aplicação em microfiltração.

Dessa forma fica evidenciado a viabilidade do uso de caulim como matéria prima para a produção de membranas cerâmicas, uma vez que trazem resultados satisfatórios além de uma considerável diminuição nos custos de produção.

2.3 – Caulim

A palavra caulim pode ser usada para denominar tanto a rocha que contém a caulinita, quanto o produto resultante do seu beneficiamento. O Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (Grim, 1958). Devido suas propriedades, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos. Possui grande destaque no uso para fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (Industrial Minerals, 2001). O Brasil está em quinto como maior produtor de Caulim, produzindo cerca de 2,05 milhões de toneladas em 2011, o que corresponde a aproximadamente 6,2 % da produção mundial, que é 33,3 milhões de toneladas (IBRAM, 2011).

De acordo com J. Mendo Consultoria (2009), as projeções para o aumento do consumo de caulim até a data de 2030 estão especificadas na Figura 2.1 e Tabela 2.2.

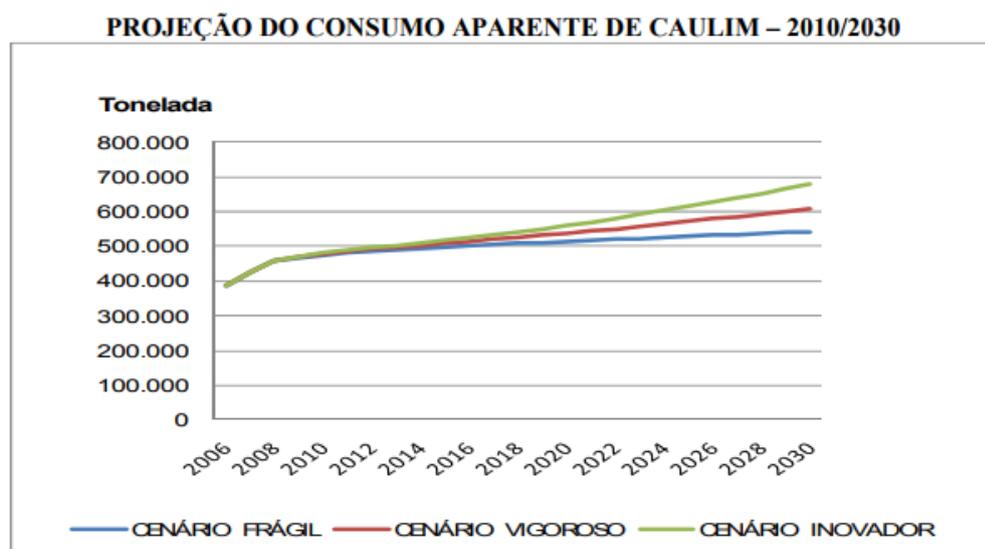


Figura 2.1: Gráfico da projeção do consumo aparente de caulim 2010-2030 (Farias, 2009).

Tabela 2.2: Projeção do consumo aparente de Caulim 2010-2030 (Farias, 2009)

Ano	CONSUMO APARENTE (t)		
	Cenário Frágil	Cenário Vigoroso	Cenário Inovador
2010	476.000	479.000	481.000
2015	498.000	508.000	517.000
2020	515.000	538.000	559.000
2025	529.000	572.000	615.000
2030	543.000	609.000	679.000

A indústria de papel encontra-se entre as maiores consumidoras de caulim. Na fabricação de papéis comuns e/ou papéis revestidos, o caulim pode apresentar as funções de carga (filler) ou revestimento (coating). Durante certo período, o caulim foi o mineral mais utilizado por essa indústria, mas a necessidade de redução dos custos de produção, junto à possibilidade de produzir um papel de melhor qualidade, fez com que muitas indústrias de papel começassem a utilizar um processo de produção diferente. As grandes empresas de caulim oferecem um grande número de produtos diversificados para diferentes tipos de mercado. Já as pequenas empresas são capazes de se especializar em pequenas partições do mercado, como cerâmicas e borracha, por exemplo, que devido ao seu relativamente baixo consumo, não se mostram atraentes para as grandes.

2.3.1 - Mineralogia

O caulim é constituído principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado. Sua célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. A caulinita é um argilomineral com composição química teórica de 39,50 % de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O , no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição. No mesmo depósito, pode haver também outros minerais além da caulinita, como por exemplo, a haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$, haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ ou metahaloisita. Esses apesar de apresentarem composição química muito próxima, possuem diferenças estruturais. A haloisita e a metahaloisita são variedades polimorfas da caulinita, com sistemas de cristalização diferentes. A haloisita, por exemplo, pode estar associada à caulinita, tornando sua identificação possível apenas através do uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de microscópio eletrônico transmissão (MET). Geralmente a caulinita apresenta partículas hexagonais (Figura 2.2), enquanto a haloisita aparece com hábito tubular (Figura 2.3) (Souza Santos, 1975). A haloisita possui uma camada extra de moléculas d'água, que pode ser eliminada com certa facilidade, ao ser aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$, voltando dessa forma, à forma normal de caulinita/haloisita (Bristow, 1987).

Em algumas aplicações cerâmicas, a presença da haloisita pode ser benéfica, mas para outras, como no revestimento de papel, é prejudicial à viscosidade do caulim. A presença de alguns minerais como quartzo, cristobalita, alunita, haloisita, entre outros, podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando certas propriedades como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade. O diâmetro das partículas e sua distribuição são fatores importantes para muitas propriedades físicas do caulim. O tamanho de partícula utilizado como padrão para o uso comercial é de $2\text{ }\mu\text{m}$.

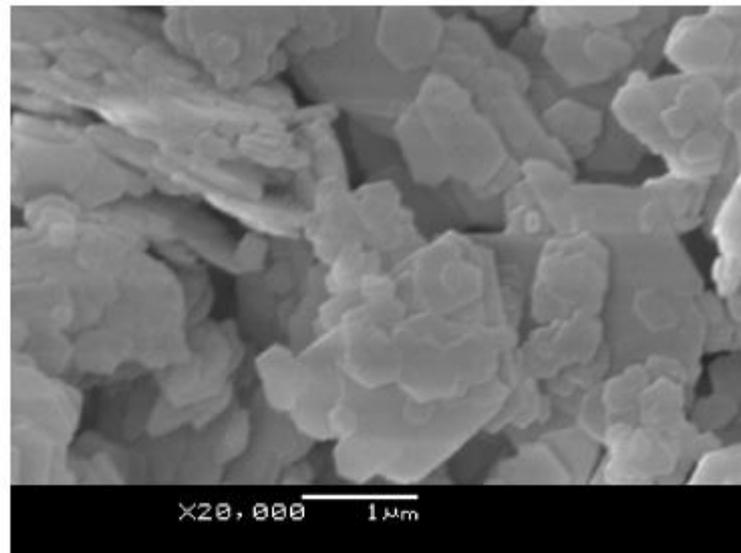


Figura 2.2: Micrografia eletrônica de cristais de caulinita (Zatta, 2010).

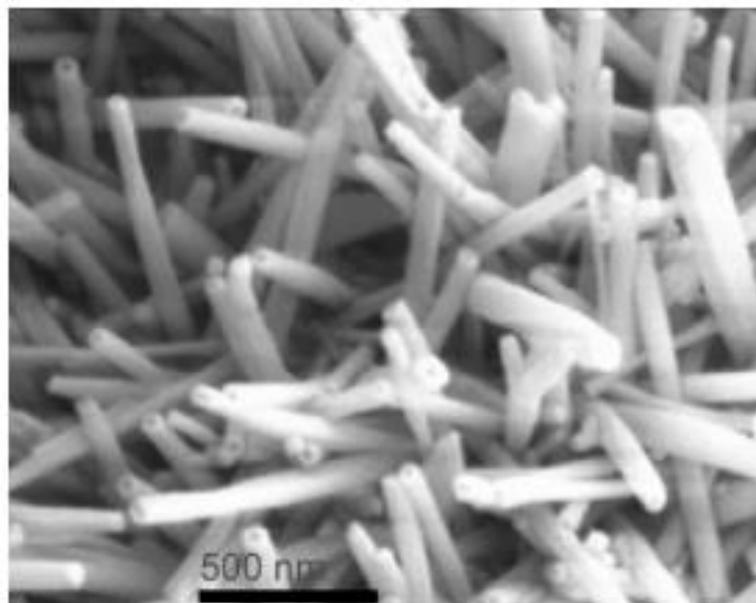


Figura 2.3: Micrografia eletrônica de cristais de haloisita (Zatta, 2010).

2.3.2 – Propriedades

Segundo Da Luz & Damasceno (1987), o caulim possui uma gama de propriedades que o tornam interessante para a indústria de forma geral, sendo algumas delas:

- quimicamente inerte;
- macio e não abrasivo;
- branco ou quase branco (alvura);

- tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento;
- reforçador para as aplicações de carga,
- apresenta baixa condutividade térmica e elétrica.

Segundo DA LUZ *et al.* (2003), o caulim pode possuir diversas propriedades distintas, as exatas especificações dependerão de qual será sua aplicação. Na indústria de papel, que é de interesse nesse trabalho, o caulim é dividido geralmente quanto a sua granulometria, podendo ser fino, caso em que possui 90 % da granulometria menor que 2 μm , ou podendo ser grosso, caso em que possui 50 % de sua granulometria menor que 2 μm .

2.4 – Resíduo Sólido

A NBR 10004 (ABNT, 2004) define resíduos sólidos como resíduos nos estados sólido e semissólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ela classifica esses resíduos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública em dois grupos: perigosos e não perigosos. Os perigosos são da classe I, e os não perigosos, da classe II, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte (classe II A) e inerte (classe II B).

1. Classe I – Perigosos;
2. Classe II – Não Perigosos
 - 2.1. Classe II A – Inerte
 - 2.2. Classe II B – Não inerte

Se o resíduo não tem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, ele é de classe I; se tiver alguma dessas características, é de classe II. Se o resíduo de classe II possui constituintes que são solubilizados em concentrações inferiores ao Anexo G da NBR 10004 (ABNT, 2004), ele é de classe II A; se possui constituintes que são solubilizados em concentrações superiores, é de classe II B.

Os resíduos da classe II A, considerados não inertes, são aqueles que podem alterar a potabilidade da água. Como exemplo, se pode citar: vidros, rochas, alguns tipos de borrachas e plásticos.

Os resíduos classe II B, considerados inertes, são aqueles que não possuem constituintes solúveis em água, não alterando, portanto, a potabilidade da água. Como exemplo, se pode citar: algumas embalagens de produtos, alimentos não solúveis em água, entre outros.

Existe também uma classificação para resíduos sólidos de acordo com sua origem de diferentes atividades humanas, podendo ser classificados em (ABNT, 2004):

- Resíduos urbanos:
- Resíduos de serviços de saúde
- Resíduos da construção civil
- Resíduos sólidos industriais

As características e classificação dos resíduos são definidas de acordo com a (ABNT, 2004) NBR 10004, por um padrão de cores como mencionado abaixo:

1. AZUL: papel/papelão;
2. VERMELHO: plástico;
3. VERDE: vidro;
4. AMARELO: metal;
5. PRETO: madeira;
6. LARANJA: resíduos perigosos;
7. BRANCO: resíduos ambulatoriais e de serviços de saúde;
8. ROXO: resíduos radioativos;
9. MARROM: resíduos orgânicos;
10. CINZA: resíduo geral não reciclável ou misturado, ou contaminado não passível de separação

2.5 – Lodo primário

Segundo MATOS (2005), durante a produção de papel, é gerado um resíduo em forma líquida com grande concentração de sólidos em suspensão. Esse líquido é submetido a um tratamento primário no intuito de remover esses sólidos suspensos, passíveis de decantação, além de sólidos flutuantes. Após tratados, esses sólidos primários passam por um processo de desaguamento, dando origem aos sólidos conhecidos como lodo primário.

Pode-se dizer que os resíduos de papel são constituídos basicamente por lodo primário e secundário, onde o primeiro é composto de fibras de resíduos de madeira com alto teor de carbono e baixa quantidade de nutrientes, enquanto o segundo já

haveria sofrido tratamento microbiológico para facilitar sua decomposição (HARRISON *et. al.*, 2003).

De acordo com (SOUZA, 1995), o lodo primário mesmo na forma prensada possui alta umidade, possuindo coloração cinza escuro quando úmido e cinza claro quando seco.

É composto basicamente por caulim, celulose, traços de substâncias químicas e água. Pode ter uma variação na composição de acordo com o processo produtivo e técnicas de reaproveitamento empregadas. Possui também o empecilho de apresentar um teor de aproximadamente 65 % de umidade, o que causa um aumento em seu volume e o torna difícil de manusear, podendo oferecer menor ou maior dificuldade de desidratação, levando algumas vezes, nesses casos de maior dificuldade, à um alto custo de investimento e operação (SOUZA, 1995).

Como mencionado anteriormente o lodo primário é um resíduo produzido em grande quantidade, segundo LÉBEIS (2003), cerca de 1 % da quantidade de papel produzido. Tanto sua composição quanto sua quantidade podem variar de acordo com o processo utilizado. Na Tabela 2.3 pode-se observar aproximadamente a quantidade de lodo produzido de acordo com o tipo de processo de fabricação utilizado.

Tabela 2.3: Geração de lodo por categoria de produção
(CAMPREGHER, 2005)

Categoria de produto	Kg sólidos / ton de produção
Polpação química	9 - 68
Pasta mecânica / papel impressão e outros	9 - 45
Semiquímico / meio corrugado	9 - 27
Destintamento / papeis finos e higiênicos	36 - 136
Fábrica não-integrada / papéis finos	9 - 36
Papelão reciclado	9 - 27

2.5.1 – Uso de resíduo lodo primário em materiais cerâmicos

De acordo com Gomes *et. al.* (2014), as Indústrias cerâmicas estão entres as que mais reciclam resíduos industriais e urbanos, devido a sua grande produção que

tanto facilita a incorporação de vários resíduos. Deve-se ressaltar que alguns tipos de resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica.

Assim sendo, a reutilização de resíduos resultantes de diferentes processos industriais tem sido atualmente objeto de pesquisa em diversas instituições de pesquisas. Os resíduos estão sendo amplamente utilizados na área de cerâmica para fabricação de novos produtos cerâmicos. Aproveita-se o potencial dos resíduos sólidos em vários aspectos como custo de disposição, tratamento, tipo e qualidade do resíduo, tecnologia e, finalmente o impacto econômico e ambiental da reciclagem.

As massas utilizadas na indústria cerâmica são de composição extremamente diversificada, dessa forma, permitem diferentes tipos de materiais residuais mesmo em concentrações consideráveis. O que torna possível de se utilizar resíduos de diversos processos industriais distintos como matéria-prima. Inclusive em muitas situações chegando a melhorar algumas propriedades, quando adicionados em concentrações apropriadas (MENEZES, *et. al.*, 2002).

De acordo com Rodrigues (2016), o Brasil é o quarto maior produtor do mundo de celulose, e se considerado apenas a celulose oriunda de Eucaliptos, é o maior produtor.

Torna-se evidente de se observar que o volume de resíduo gerado é proporcional à quantidade de papel produzido, dessa forma se torna cada vez mais imprescindível, encontrar um destino apropriado para o mesmo.

AMBRÓSIO *et. al.* (2004) utilizou argilas caulínicas e agentes formadores de poros (resíduo de celulose e serragem, e poliestireno expandido) para obter blocos cerâmicos porosos com aplicação de isolantes termoacústicos.

Ainda segundo AMBRÓSIO *et. al.* (2004), a adição de resíduos na forma de agentes formadores de poros, como esperado, tende a reduzir a resistência mecânica em todas as temperaturas de queima.

Durante um trabalho de fabricação de tijolos realizado por CHIH-HUANG WENG *et. al.* (2003), notou-se que haviam dois fatores determinantes nas propriedades adquiridas pelo mesmo, sendo uma delas a temperatura de queima e a outra seria a quantidade de lodo adicionado. O aumento da quantidade de lodo no material, leva à diminuição do encolhimento do tijolo, da absorção de água e na força de compressão. No trabalho foi notado que o peso do tijolo era menor, o que poderia ser vantajoso para a indústria devido a uma possível economia em transporte.

Além disso, segundo Pinheiro (2008), a incorporação de aproximadamente 5 % em lodo primário pode reduzir em até 20 % o gasto energético na etapa de queima, além de em seus testes o lodo ter aumentado a porosidade na cerâmica argilosa.

Vale ressaltar que apesar das características positivas em trabalhos anteriores com a incorporação de lodo primário em materiais cerâmicos, a intenção desse trabalho é a utilização do mesmo como agente formador de poros, e de acordo com Menezes *et. al.* (2002), o excesso de porosidade pode levar a uma baixa resistência mecânica, por isso será importante encontrar a quantidade de resíduo incorporada que não diminua a resistência mecânica à valores abaixo do exigido, mas que forneça porosidade satisfatória para a aplicação desejada.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos empregados no desenvolvimento da dissertação de mestrado, que envolve diversas etapas relacionadas às matérias-primas, o processamento cerâmico e os ensaios que serão realizados. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma experimental seguido no desenvolvido deste trabalho.

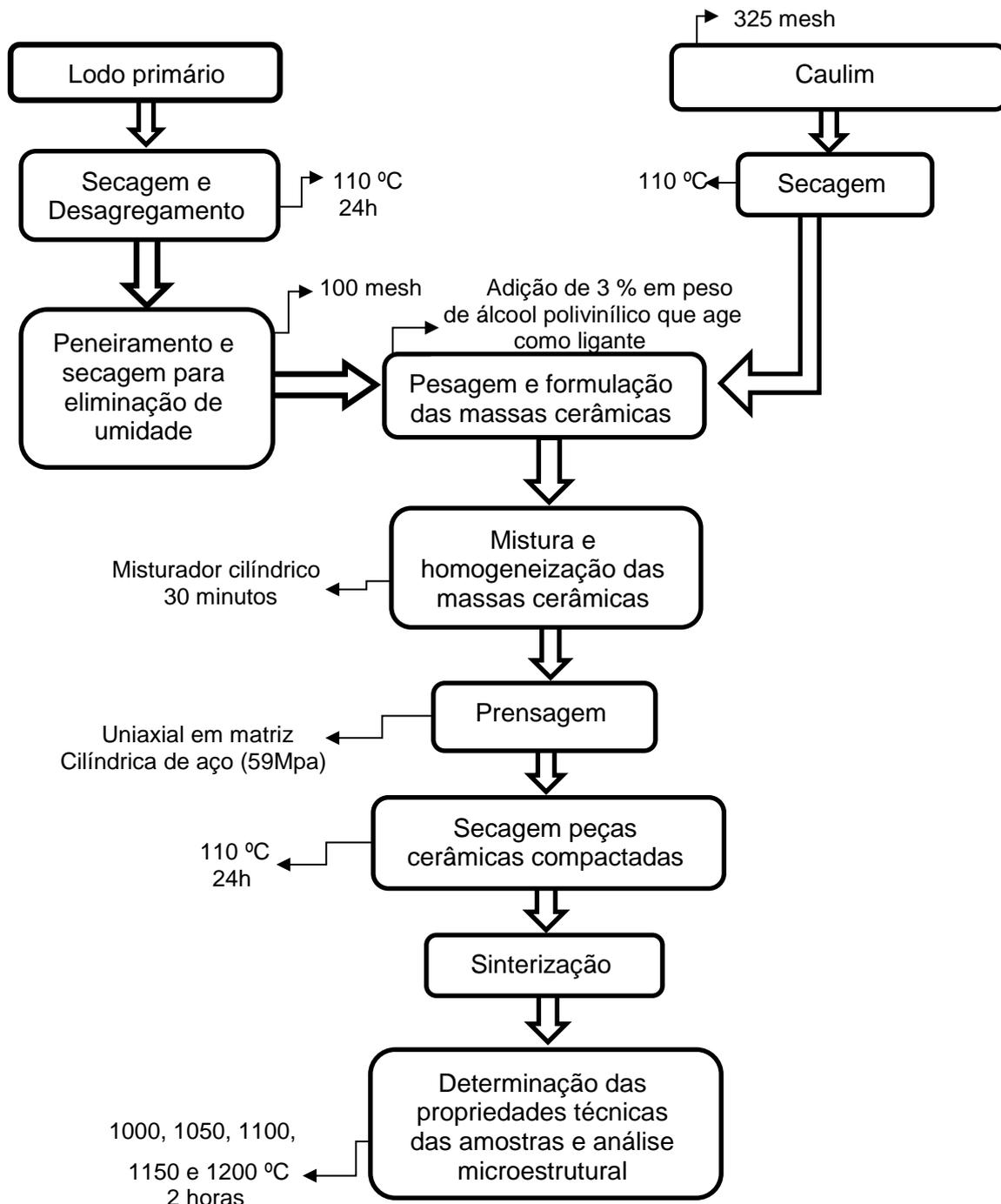


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.

3.1 – Matérias-Primas

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: caulim e resíduo lodo primário. O caulim foi fornecido pela empresa Arnil Mineração do Nordeste LTDA, localizada no município de Parelhas-RN. O resíduo da fabricação de papel conhecido como lodo primário ou lodo primário foi coletado em 2018 na empresa Companhia Paduana de Papéis (COPAPA), que se localiza na cidade de Santo Antônio de Pádua-RJ. A empresa fabrica papel Tissue através da utilização de papel reciclado, celulose semi-processada e celulose branqueada virgem.

3.2 – Beneficiamento das Matérias-Primas

O beneficiamento do caulim que foi fornecido na granulometria < 325 mesh (< 45 µm ASTM) consistiu basicamente em secagem em estufa por 24 h a 110°C. Já o resíduo lodo primário foi coletado na forma in natura, o qual passou por processo de secagem em estufa, desagregado com graal e pistilo até a passagem completa em peneira de 200 mesh (< 75 µm ASTM).

3.3 – Caracterização das Matérias-Primas

3.3.1 – Composição química

A análise química das matérias-primas foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica. A perda ao fogo foi determinada de acordo com a equação (3.1) utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura de 1000 °C:

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

Onde:

PF – Perda ao fogo;

M_s – Massa da amostra seca a 110 °C;

M_c – Massa da amostra calcinada a 1000 °C por 2 horas.

3.3.2 - Análise morfológica

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

3.3.3. – Análises térmicas

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) foram realizadas utilizando um analisador térmico simultâneo ATG-ATD, marca Netzsch, modelo STA 409E. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar.

3.4 – Formulação da Massa Cerâmica

Esta etapa consistiu na formulação das massas cerâmicas para obtenção de um material cerâmico poroso com incorporação do resíduo lodo primário, cujas proporções são dadas na Tabela 3.1. O resíduo lodo primário foi gradativamente usado em substituição do caulim como agente formador de poro. A massa cerâmica MR1 corresponde à massa cerâmica padrão isenta de resíduo lodo primário.

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

Formulação	Caulim	Resíduo lodo primário
MR1	100	0
MR2	90	10
MR3	80	20
MR4	70	30

3.5 – Preparação das Massas Cerâmicas

Inicialmente as matérias-primas foram secadas em estufa para eliminação de umidade residual. Após secagem, foram realizadas as dosagens das massas cerâmicas por pesagem de acordo com as formulações propostas (Tabela 3.1). Em seguida adicionou-se 3 % em peso de álcool polivinílico (PVP) para dar liga a massa e levou-se tudo a um misturador cilíndrico de laboratório durante 30 minutos.

3.6 – Preparação das Peças Cerâmicas

Foram preparadas 100 peças cerâmicas por prensagem uniaxial usando uma matriz de aço cilíndrica, com dimensões, de aproximadamente, 25 mm de diâmetro e 5 mm de altura. A pressão de compactação usada foi de aproximadamente 59 MPa. A etapa de prensagem foi feita usando uma prensa hidráulica, da marca Schwing Siwa, modelo PHMA, com capacidade de 30 toneladas.

Foram produzidos 5 corpos de prova para cada composição e para cada temperatura de queima, dessa forma, obteve-se um total de 100 corpos de prova.

As peças cerâmicas compactadas foram submetidas a processo de secagem em estufa de laboratório a 110 °C durante 24 h. Após a secagem, as peças cerâmicas foram sinterizadas em atmosfera oxidante nas temperaturas de patamar de 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200 °C durante 2h, em um forno mufla marca Nova Instruments, modelo NI1384.

3.7 – Determinação das Propriedades Técnicas

3.7.1 – Absorção de água

A absorção de água foi determinada de acordo com a norma NBR 10836 (ABNT, 1994) de acordo com a equação:

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad \text{Equação (3.2) .}$$

Onde:

AA – Absorção de água, em %;

Mu – Massa do corpo cerâmico saturado em água (g);

Ms – Massa do corpo cerâmico seco (g).

3.7.2 – Massa específica aparente

Como se sabe, massa específica aparente é a relação entre a massa do agregado seco e seu volume, incluindo os poros permeáveis à água. Nesse trabalho, a mesma foi determinada de acordo com a norma C373-72 (ASTM, 1997):

$$MEA = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde:

MEA = Massa específica aparente em %

Ms = Massa da peça cerâmica seca (g)

Mu = Massa da peça cerâmica saturada com água (g)

Mi = Massa da peça cerâmica imersa em água (g) medida pelo método da balança hidrostática.

3.7.3 – Retração Linear

A retração linear das peças queimadas foi determinada a partir da equação (5):

$$RL = \left(\frac{T_i - T_f}{T_f} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.4)}$$

Onde:

RL = Retração linear (%)

Ti = Diâmetro da peça cerâmica seca (cm)

Tf = Diâmetro da peça cerâmica sinterizada (cm)

3.7.4 – Porosidade aparente

A porosidade aparente foi determinada de acordo de acordo com a norma C373-88 (ASTM, 1994), utilizando-se a equação dada por:

$$PA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.5)}$$

PA – Porosidade aparente;

Mu – Massa (g) da peça cerâmica saturada com água;

Ms – Massa (g) da peça cerâmica seca;

Mi – Massa (g) da peça cerâmica imersa em água, que será medida pelo método da balança hidrostática.

3.7.5 - Resistência à tração pelo método de compressão diametral

As peças cerâmicas sinterizadas foram submetidas a ensaio de compressão diametral com auxílio de uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min. A resistência à tração das peças cerâmicas foi obtida a partir da seguinte equação:

$$\sigma_t = 2F/\pi dh \quad \text{Equação (3.6)}$$

Onde:

σ_t – Resistência à tração (MPa)

F – Carga de ruptura (N)

d – Diâmetro da peça cerâmica sinterizada (mm)

h – Altura da peça cerâmica sinterizada (mm)

3.7.6 – Tensão de ruptura à flexão

Devido à geometria das amostras sinterizadas, a tensão de ruptura a flexão (σ_f) foi estimada segundo Kouras *et. al.* (2017), a partir da equação 3.7.

$$\sigma_f = 2,7\sigma_t \quad \text{Equação (3.7)}$$

Onde:

σ_f – Tensão de ruptura à flexão (MPa)

σ_t – Resistência à tração (MPa)

3.8 – Análise Microestrutural

A microestrutura das peças cerâmicas sinterizadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) via imagens de elétrons retro espalhados, com o objetivo de acompanhar as mudanças da microestrutura com a quantidade de resíduo incorporada e temperatura final de patamar. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX550. Foi feita a análise da superfície de fratura das peças cerâmicas após metalização com uma fina camada de paládio.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Características das Matérias-Primas

A Tabela 2.4 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas. Como esperado, observa-se que a amostra de caulim é quimicamente composta essencialmente dos componentes SiO_2 e Al_2O_3 . A perda ao fogo foi da ordem de 12,88 % em massa. Estes resultados indicam que o caulim usado neste trabalho apresenta elevado grau de pureza, o qual é constituído essencialmente de caulinita. Já na amostra do resíduo lama de papel nota-se em maior quantidade a presença de óxido de cálcio (CaO) e quantidades menores de alumina (Al_2O_3) sílica (SiO_2) e, também, de matéria orgânica (representada pela grande perda ao fogo). Os outros óxidos presentes, MgO , TiO_2 e Fe_2O_3 , tratam-se provavelmente de impurezas presentes no caulim e na calcita. A alta perda ao fogo da amostra de lodo primário (65,23 % em massa) indica que, provavelmente, o resíduo pode ser utilizado como um agente formador de poro.

Tabela 4.1: Composição química das matérias-primas (% em massa)

Óxidos	Caulim	Resíduo Lodo primário
SiO_2	46,92	4,38
Al_2O_3	38,94	4,35
CaO	0,05	25,17
MgO	0,05	0,25
Fe_2O_3	0,27	0,28
K_2O	0,64	0,06
Na_2O	0,06	0,05
MnO	0,05	0,05
TiO_2	0,05	0,09
P_2O_5	0,09	0,09
Perda ao fogo	12,88	65,23

A Figura 4.1 mostra uma micrografia obtida por MEV da amostra de pó de caulim utilizado neste trabalho. Nela podem-se observar alguns aspectos morfológicos do pó de caulim como, por exemplo, morfologia das partículas em forma de placas hexagonais (como destacado na figura 4.1), provavelmente de

caulinita. Isto está de acordo com a composição química do caulim. Nota-se também que as placas estão aglomeradas devido ao pequeno tamanho de partícula de caulinita ($< 2 \mu\text{m}$).



Figura 4.1 – Morfologia das partículas do pó de caulim (2000x).

A Figura 4.2 mostra uma micrografia obtida por MEV da amostra de pó de lodo primário no estado seco utilizado neste trabalho, com aumento de 500 x. Observa-se que o pó de lodo primário no estado seco é formado de aglomerados compostos de misturas de fibra de celulose, caulinita e calcita. Já na Figura 4.3, sob um aumento maior (2000x), percebe-se melhor as partículas menores formando o aglomerado.

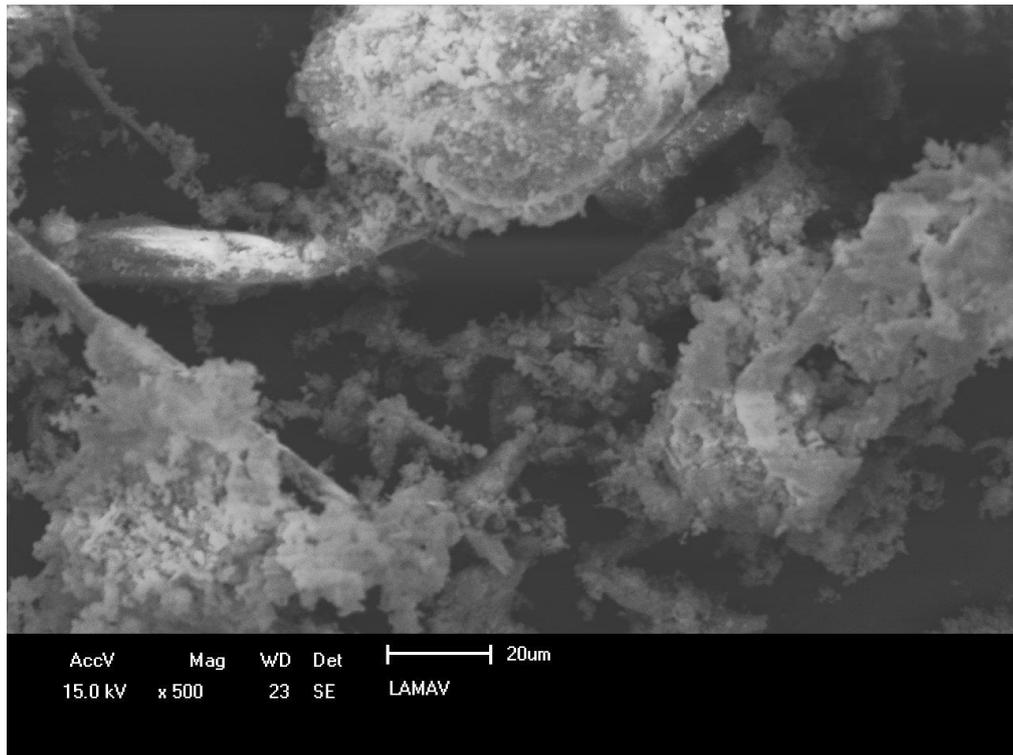


Figura 4.2: Morfologia das partículas do lodo primário (x500).

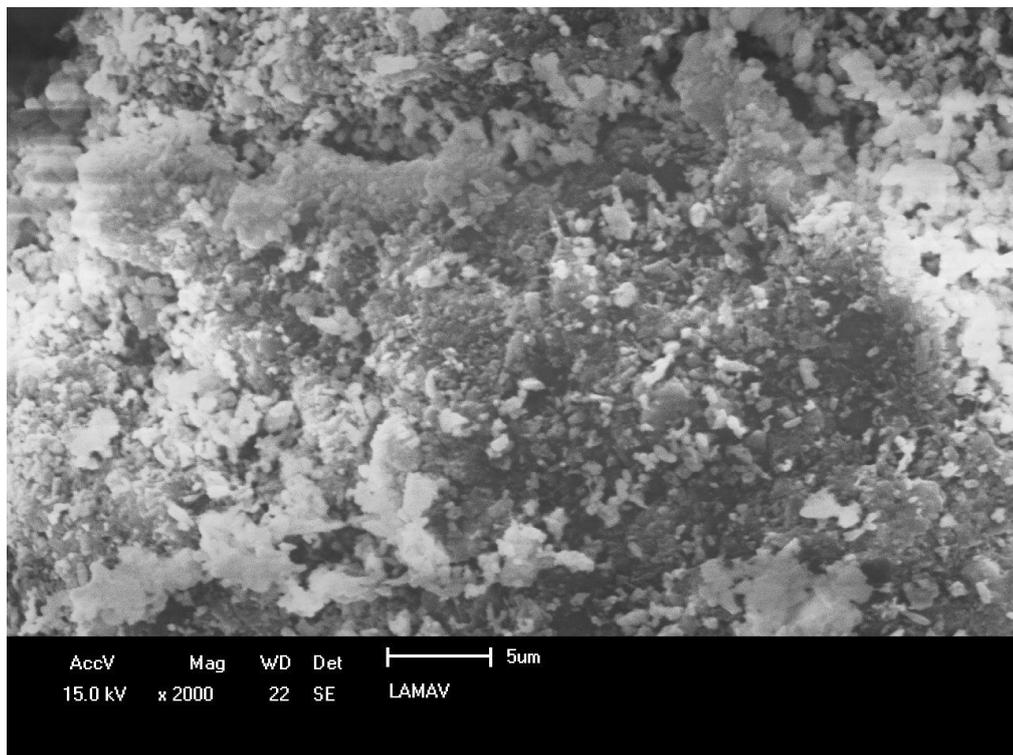


Figura 4.3: Morfologia das partículas do lodo primário em um aumento de (x2000).

4.2 – Comportamento Térmico das Massas Cerâmicas

4.2.1 – Comportamento térmico MR1

A Figura 4.4 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da massa cerâmica MR1, a qual é composta de caulim puro. Observam-se dois picos endotérmicos, um a aproximadamente 100 °C, correspondendo à eliminação da água fisicamente adsorvida sobre as partículas do caulim, e outro a 555,8°C, associado à desidroxilação da caulinita, que se transforma em metacaulinita. Em seguida nota-se um evento exotérmico a aproximadamente 1000 °C, correspondente à nucleação de novas fases cristalinas a partir da metacaulinita como, por exemplo, de mulita. Somando-se a perda em massa durante todo o processo, chega-se ao valor de 13,38 %.

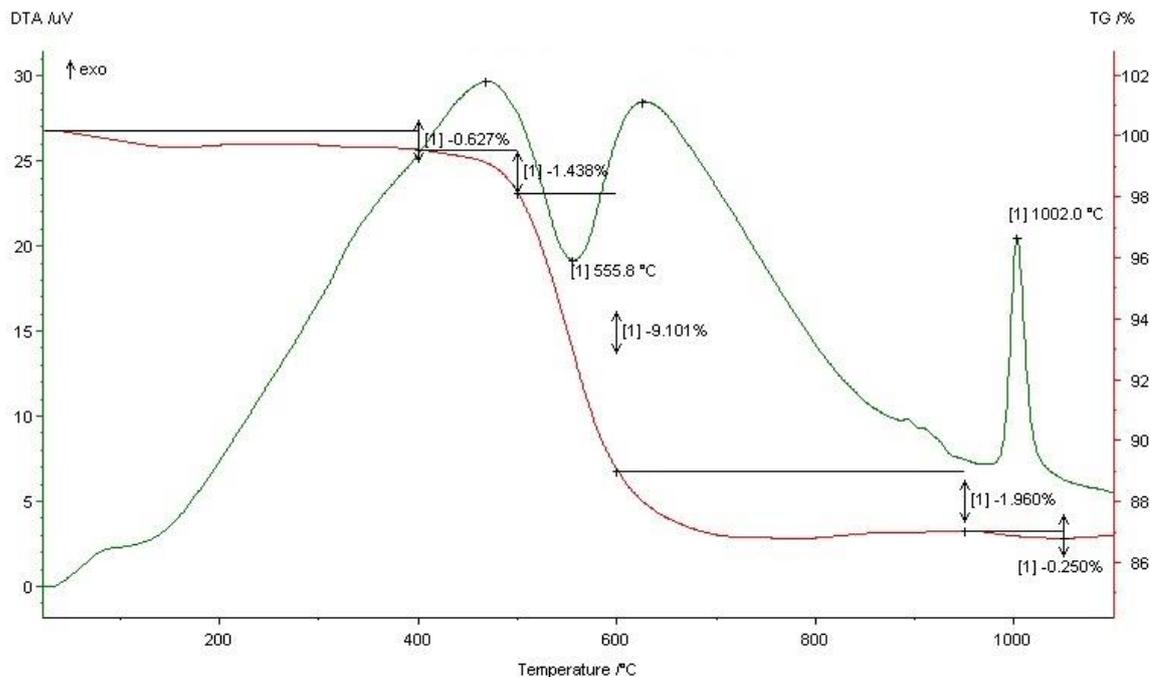


Figura 4.4: Curvas ATD/ATG da massa cerâmica MR1.

4.2.2 – Comportamento térmico MR2

A Figura 4.5 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da massa cerâmica MR2, a qual é composta de 90 % em massa de caulim e 10 % em massa de resíduo.

Observa-se um pico endotérmico, a aproximadamente 100 °C, correspondendo à eliminação da água fisicamente adsorvida sobre as partículas da

massa. Pode-se observar também um pico exotérmico a 325 °C relacionado com a queima da celulose presente no resíduo e a respectiva perda de massa de aproximadamente 3,4 % durante essa reação. Em seguida tem-se um pico endotérmico a 555 °C relacionado à desidroxilação da caulinita, que se transforma em metacaulinita. Durante essa reação ocorre uma perda de massa de aproximadamente 10,8 %. Logo após observa-se um pico endotérmico a 724 °C, associado à decomposição da calcita, reação na qual ocorre uma perda de massa de aproximadamente 3,5 %. Por fim, nota-se um pico exotérmico a aproximadamente 1000 °C associado, como mencionado anteriormente, a nucleação de novas fases cristalinas a partir da metacaulinita, reação na qual não ocorre perda de massa.

Durante todo esse processo a perda de massa total equivale a aproximadamente 17,7 %.

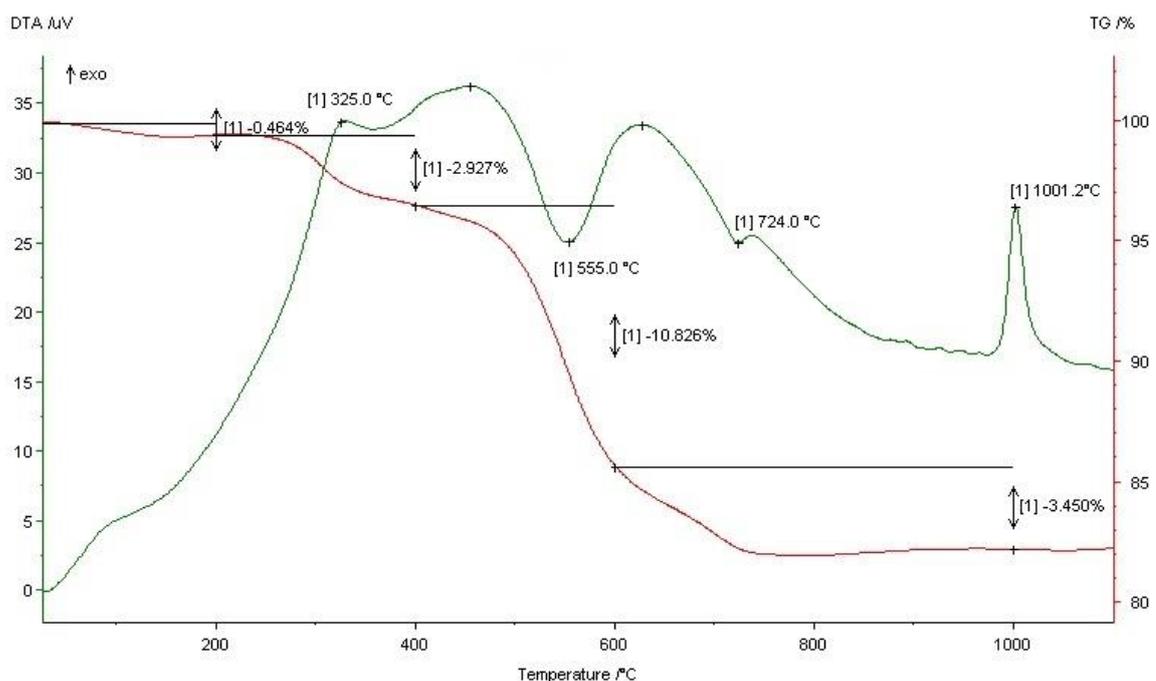


Figura 4.5: Curvas ATD/ATG da massa cerâmica MR2.

4.2.3 – Comportamento térmico MR4

A Figura 4.6 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da massa cerâmica MR4, a qual é composta de 70 % em massa de caulim e 30 % em massa de resíduo.

Observa-se um pico endotérmico, a aproximadamente 100 °C, correspondendo à eliminação da água fisicamente adsorvida sobre as partículas da massa MR4. Percebe-se também um pico exotérmico a 337 °C relativo à queima de celulose com uma perda de massa ainda maior, se comparado ao caso anterior, onde se utilizou apenas 10 % de adição de lodo primário (Figura 4.5). Nessa reação houve uma perda de massa de aproximadamente 9,2 %, o que se demonstra coerente, uma vez que a adição de resíduo é maior, o esperado é que haja uma maior queima de celulose, já o terceiro pico observado é a 549,1 °C e trata-se de uma reação endotérmica, que como visto no caso anterior, é associada à desidroxilação da caulinita que se transforma em metacaulinita, reação na qual ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 10,3 %. Em seguida tem-se uma reação endotérmica a 762,8 °C, que é associada à decomposição da calcita resultando em uma perda de massa de aproximadamente 6,5 %. Ao final tem-se o pico exotérmico a aproximadamente 1000 °C que representa a nucleação de novas fases cristalinas, processo no qual não ocorre perda de massa.

Durante todo esse processo a perda de massa total é de aproximadamente 26 %.

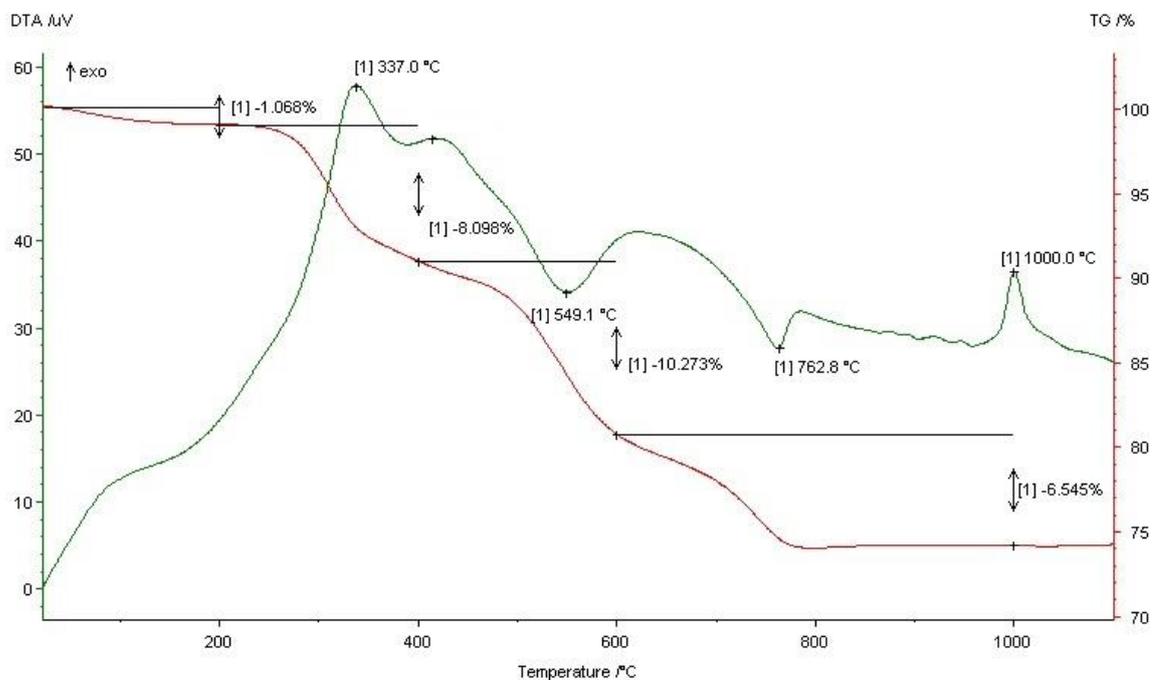


Figura 4.6: Curvas ATD/ATG da massa cerâmica MR4.

Através da análise das curvas ATD/ATG das massas MR1 e MR4 e outros estudos existentes (Figueroa *et. al.*, 2003), pode-se inferir de que a celulose libera calor numa faixa de temperatura entre 225 a 425 °C. Essa energia em forma de calor que é liberada pode economizar combustível durante a pré-queima do suporte cerâmico. De acordo com Gemelli *et. al.* (2001), resíduos fibrosos, como o lodo primário, quando incorporados em materiais cerâmicos, funcionam como fontes de energia durante a etapa de queima propiciando economia de energia.

Nota-se também que para temperaturas maiores que 625 °C começa a ocorrer a gradual decomposição da calcita, com temperatura de pico de 762,8°C, de acordo com a Figura 4.6. Dessa forma ocorre a eliminação de CO₂ e formação de CaO. A liberação de CO₂ aumenta a porosidade no suporte cerâmico, enquanto o CaO livre pode criar defeitos na cerâmica caso não faça reação com os aluminossilicatos.

Os resultados de ATD/ATG mostram que com o aumento da quantidade de lodo primário incorporado na massa cerâmica, é proporcional a perda de massa durante a queima, o que se demonstra interessante para esse trabalho, já que o objetivo do mesmo é utilizar o resíduo como agente formador de poro.

A presença da celulose, como mencionado anteriormente, além de contribuir para a redução de gasto energético durante a etapa de queima, também irá aumentar porosidade no suporte cerâmico. Do mesmo modo, a liberação de CO₂ da calcita também aumentará a porosidade.

4.3 – Análise Microestrutural dos Suportes Cerâmicos Queimados

4.3.1 - Corpos de prova queimados a 1000 °C

A Figura 4.7 mostra as diferentes microestruturas formadas na superfície de fratura dos corpos de prova com diferentes composições.

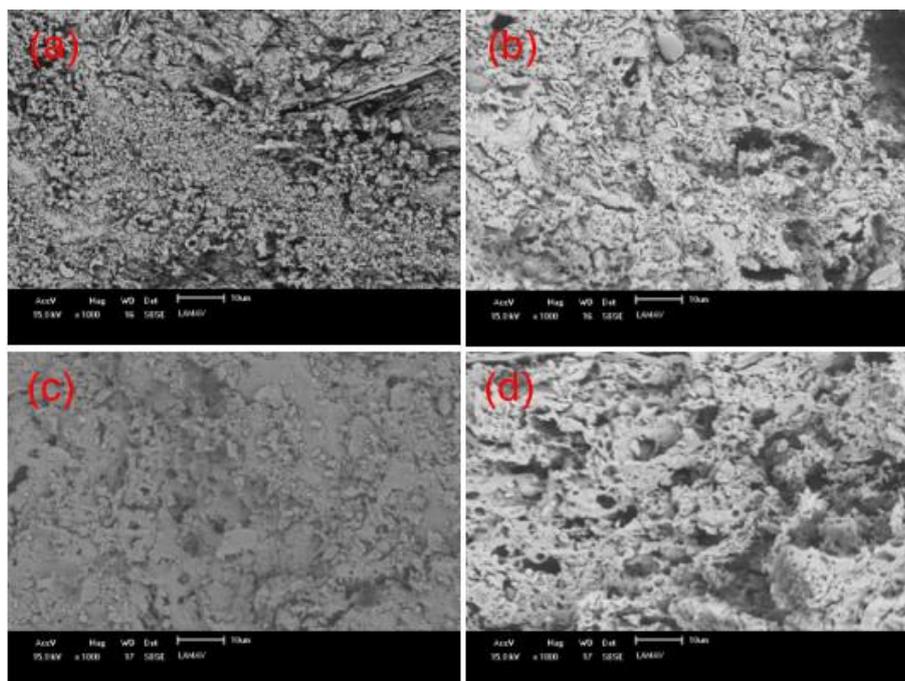


Figura 4.7: Comparativo das micrografias por elétrons retroespalhados dos corpos de prova, queimados à temperatura de 1000 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.

4.3.2 – Corpos de prova queimados a 1050 °C

A Figura 4.8 nos mostra as diferentes microestruturas formadas na superfície de fratura dos corpos de prova com diferentes composições queimados a 1050 °C.

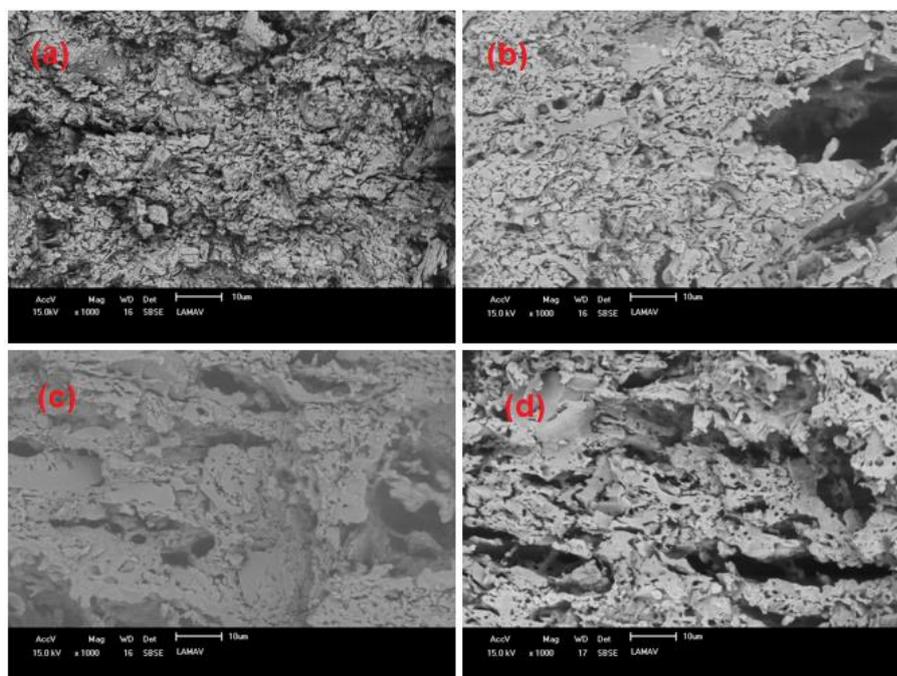


Figura 4.8: Comparativo das micrografias dos corpos de prova queimados à temperatura de 1050 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.

4.3.3 – Corpos de prova queimados a 1100 °C

A Figura 4.9 nos mostra as diferentes microestruturas formadas na superfície de fratura dos corpos de prova com diferentes composições queimados a 1100 °C.

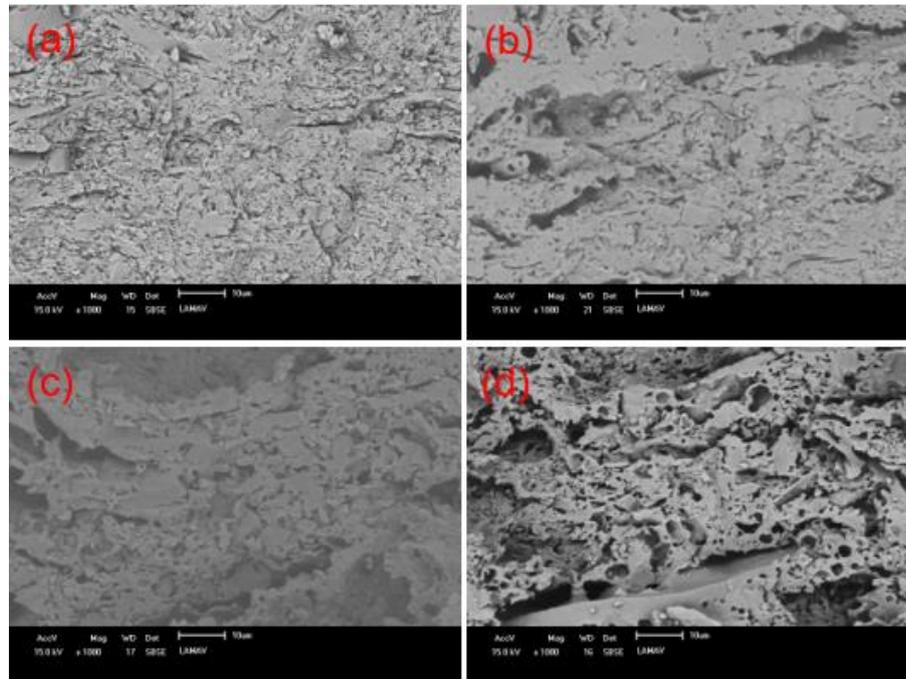


Figura 4.9: Comparativo das micrografias dos corpos de prova queimados à temperatura de 1100 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.

4.3.4 – Corpos de prova queimados a 1150 °C

A Figura 4.10 nos mostra as diferentes microestruturas formadas na superfície de fratura dos corpos de prova com diferentes composições queimados a 1150 °C.

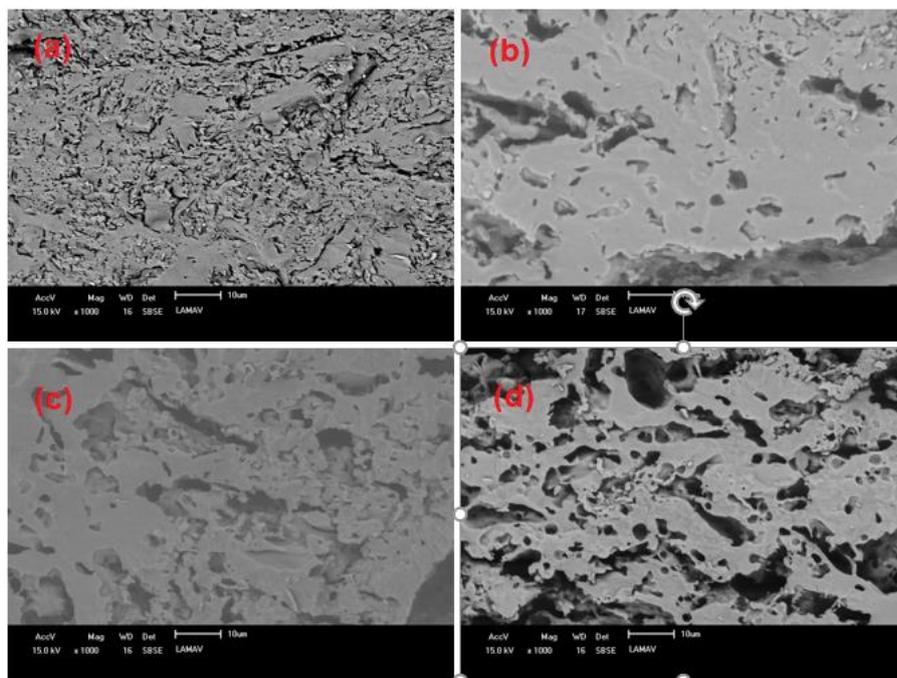


Figura 4.10: Comparativo das micrografias dos corpos de prova queimados à temperatura de 1150 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.

4.3.5 – Corpos de prova queimados a 1200 °C

A Figura 4.11 nos mostra as diferentes microestruturas formadas na superfície de fratura dos corpos de prova com diferentes composições queimados a 1200 °C.

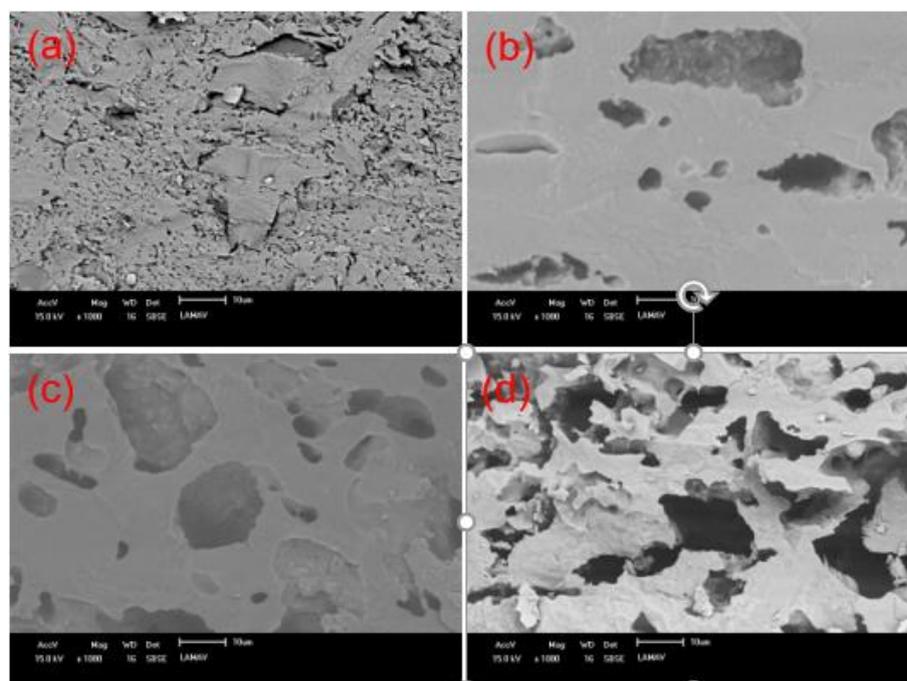


Figura 4.11: Comparativo das micrografias por elétrons retroespalhados dos corpos de prova, queimados à temperatura de 1200 °C, sob um aumento de 1000x. (a) MR1; (b) MR2; (c) MR3; (d) MR4.

Como pôde ser notado, o aumento da concentração de lodo primário utilizado em substituição ao caulim, aumenta a porosidade dos corpos de prova, assim como esperado. Quanto a temperatura, pode-se observar que para maiores temperaturas de sinterização, o corpo de prova passa a ter poros maiores, porém em menor quantidade.

4.4 – Comportamentos físico e mecânico dos suportes cerâmicos

A Figura 4.12 mostra alguns dos suportes cerâmicos produzidos em diferentes temperaturas e quantidade de lodo primário adicionada. É interessante observar que quanto maior a adição de resíduo, mais forte se torna a tonalidade cinza nos corpos de prova. Em contrapartida após a sinterização, os corpos de prova voltam a adquirir a cor branca característica do caulim, provavelmente devido à degradação da celulose que ocorre durante o processo de queima.

TEMPERATURA DE QUEIMA	COMPOSIÇÃO DO CORPO DE PROVA			
	100% Caulim	10% Resíduo	20% Resíduo	30% Resíduo
1000°C				
1050°C				
1100°C				
1150°C				
1200°C				

Figura 4.12: Suportes cerâmicos produzidos.

4.4.1 – Massa específica aparente

A figura 4.14 mostra a massa específica aparente em função da temperatura e concentração de lodo primário presente. Os resultados na figura seguem de acordo com o esperado, indicando uma maior porosidade para os corpos de prova com maior concentração de resíduo.

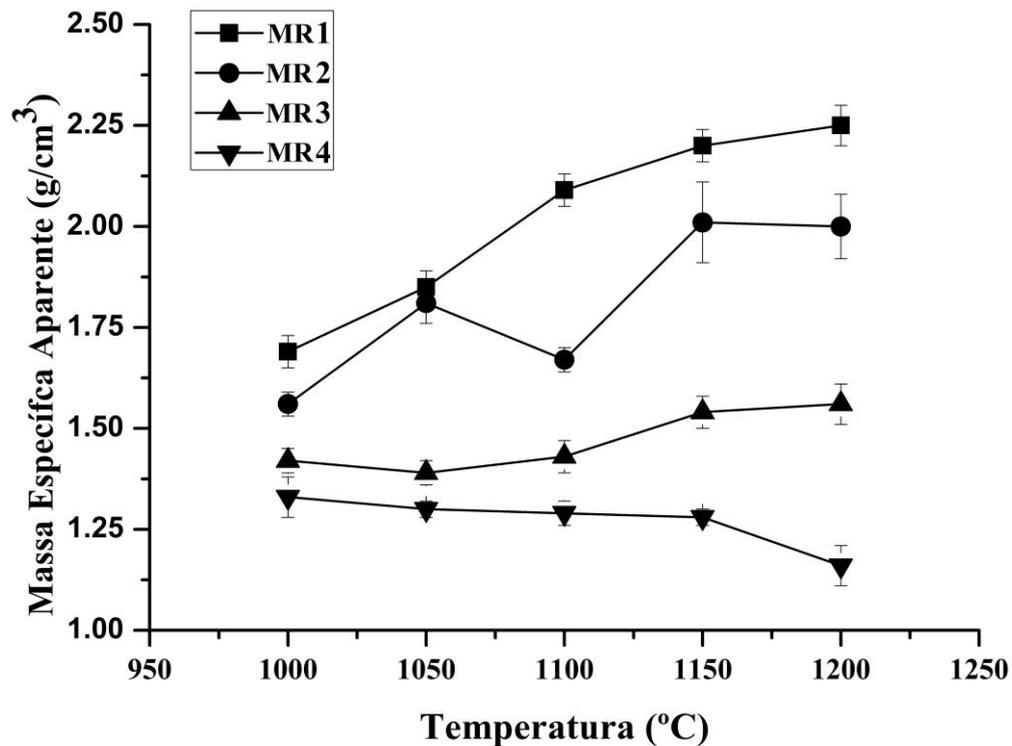


Figura 4.14: Massa específica aparente em função da temperatura e da adição de lodo primário.

4.4.2 – Tensão de ruptura à flexão

A figura 4.18 mostra a tensão de ruptura à flexão em função da temperatura e concentração de lodo primário presente. Essa propriedade se faz importante por ser requerimento para a produção de membranas cerâmicas porosas. Pela figura pode-se ver, como esperado, que o comportamento mecânico se correlaciona de maneira apropriada com as outras propriedades, em que para temperaturas acima de 1000 °C, quanto maior a concentração de resíduo, menor a tensão de ruptura dos suportes cerâmicos produzidos. Isso se deve ao aumento na porosidade causado pela incorporação do resíduo.

Também é interessante de se notar, que diferente das outras composições, a composição MR4 não sofre nenhum aumento significativo na tensão de ruptura para temperaturas maiores de queima. Isso provavelmente se deve ao fato da elevada temperatura não ser suficiente para coalescer os poros no suporte cerâmico, uma vez que para a composição MR4, como visto anteriormente, os poros se tornam relativamente grandes e passam a existir em menor quantidade.

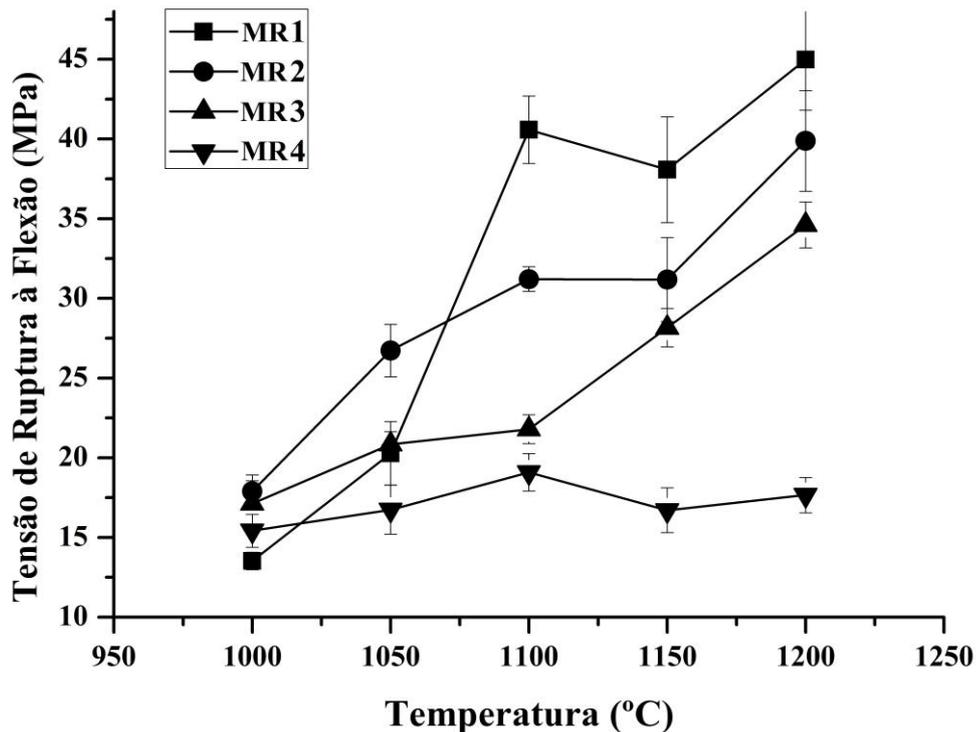


Figura 4.18: Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura e da adição de lodo primário.

4.4.3 – Absorção de água

A figura 4.13 mostra a absorção de água em função da temperatura e concentração de lodo primário presente. Na figura pode-se notar que o aumento da concentração de resíduo nos corpos de prova é proporcional ao aumento da absorção de água, uma vez que o resíduo age como um agente formador de poros. Nota-se um comportamento anômalo de MR4, que ao atingir temperaturas elevadas da ordem de 1150 °C aumenta a absorção de água ainda mais, o que provavelmente se dá devido a nucleação de novas fases que podem estar contribuindo para o mesmo.

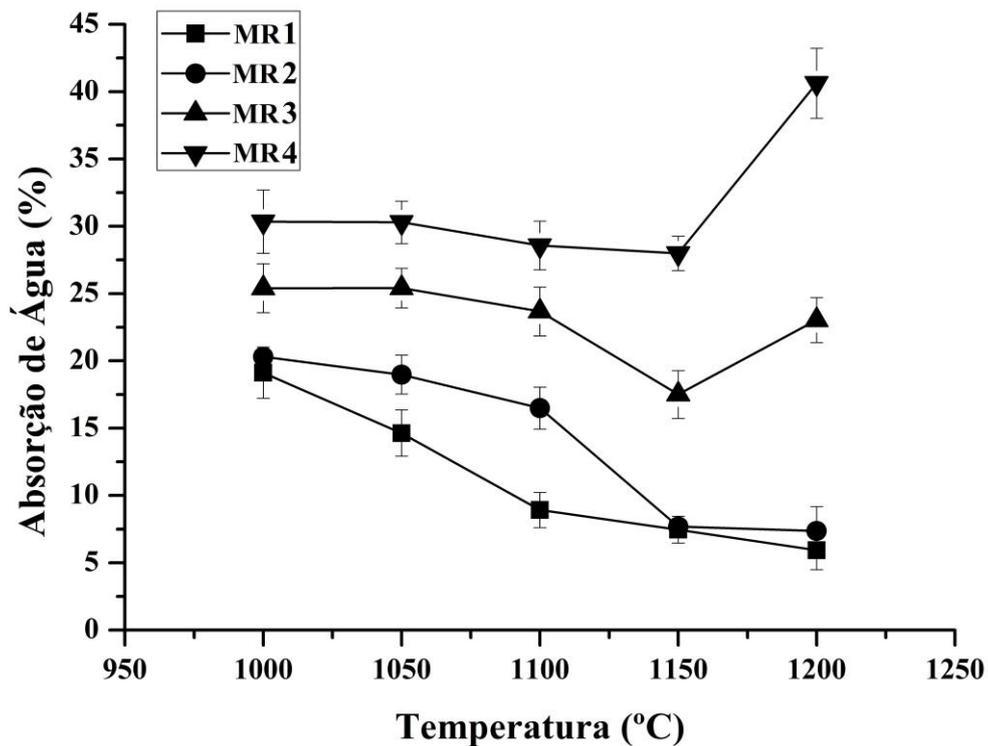


Figura 4.13: Absorção de água em função da temperatura e da adição de lodo primário.

4.4.4 – Porosidade aparente

A Figura 4.15 mostra a porosidade aparente em função da temperatura e concentração de lodo primário presente. A figura nos evidencia que em praticamente todas as situações o aumento da temperatura de sinterização, entre 1000 e 1150 °C, resultou na diminuição da porosidade aparente, resultado esse que corrobora com os resultados anteriores. Provavelmente isso se dá pelo fechamento dos poros devido com o aumento na temperatura. Em seguida, analisando o gráfico após essa temperatura, nota-se que para os casos com maior concentração de resíduo (MR3 e MR4), ocorre um aumento da porosidade aparente até a temperatura de 1200 °C. É interessante de se notar que para MR4, em 1200 °C a porosidade aparente se torna ainda maior que a inicialmente obtida na temperatura de queima de 1000 °C.

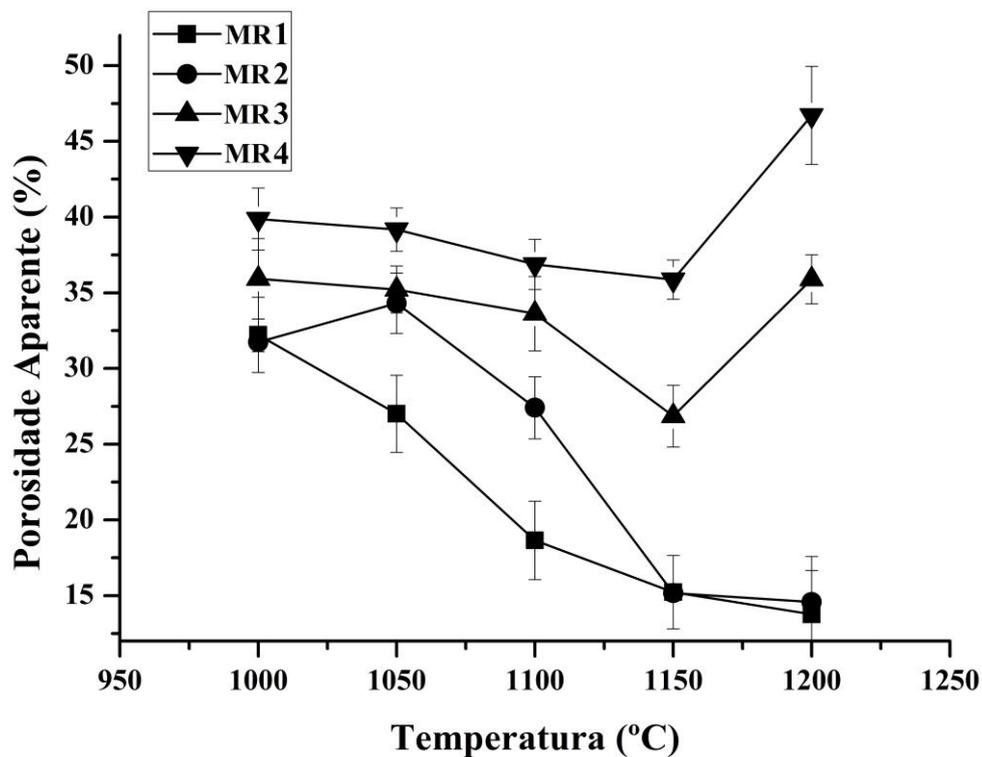


Figura 4.15: Porosidade aparente em função da temperatura e da adição de lodo primário.

4.4.5 – Perda de massa

A figura 4.16 mostra a perda de massa em função da temperatura e concentração de lodo primário presente. Ao se analisar a figura, torna-se evidente que a maior influência na perda de massa se deve ao aumento na concentração de resíduo, uma vez que o mesmo possui grande perda ao fogo (65,23 %) devido à grande quantidade de matéria orgânica presente, que acaba por ser degradada em altas temperaturas.

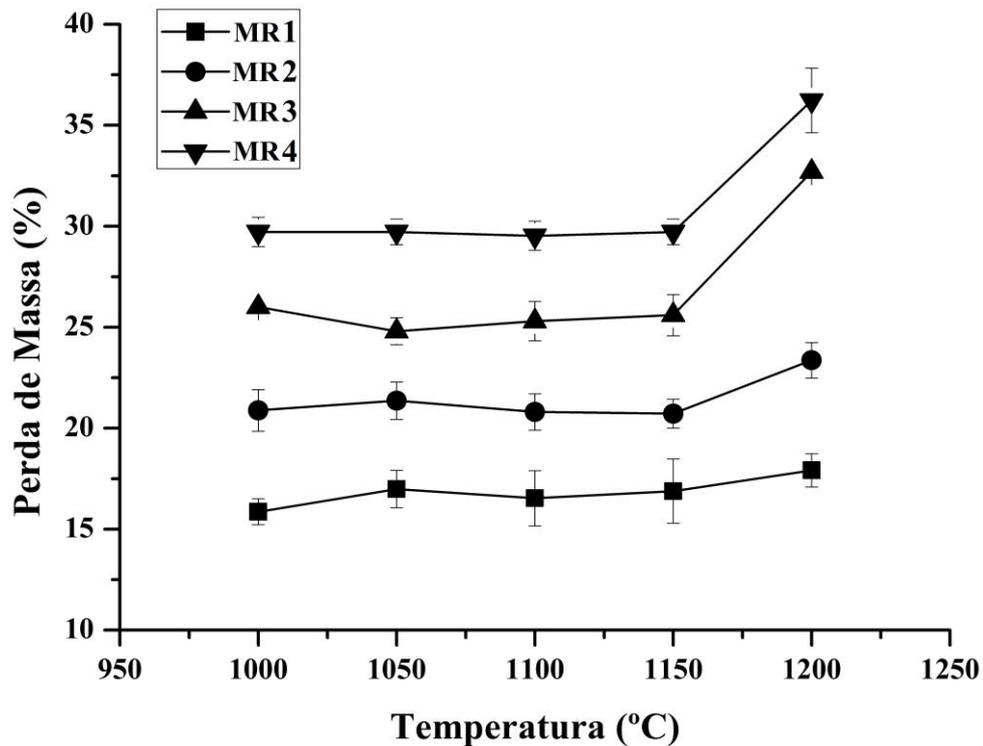


Figura 4.16: Perda de massa em função da temperatura e da adição de lodo primário.

4.4.6 – Retração linear

A figura 4.17 mostra a retração linear em função da temperatura e concentração de lodo primário presente. Ao se analisar a figura, torna-se importante ressaltar que para a composição MR4 não ocorrem grandes variações de retração linear com o aumento da temperatura de sinterização, ou seja, para essa composição o material possui melhor estabilidade dimensional. Observa-se também que os corpos de prova MR3 queimados a 1100 °C possuem praticamente o mesmo valor de retração linear de corpos de prova MR4 queimados a 1200 °C.

Para as outras composições que não MR4, o gráfico mostra que ocorre um aumento considerável na retração linear em temperaturas maiores que 1050 °C.

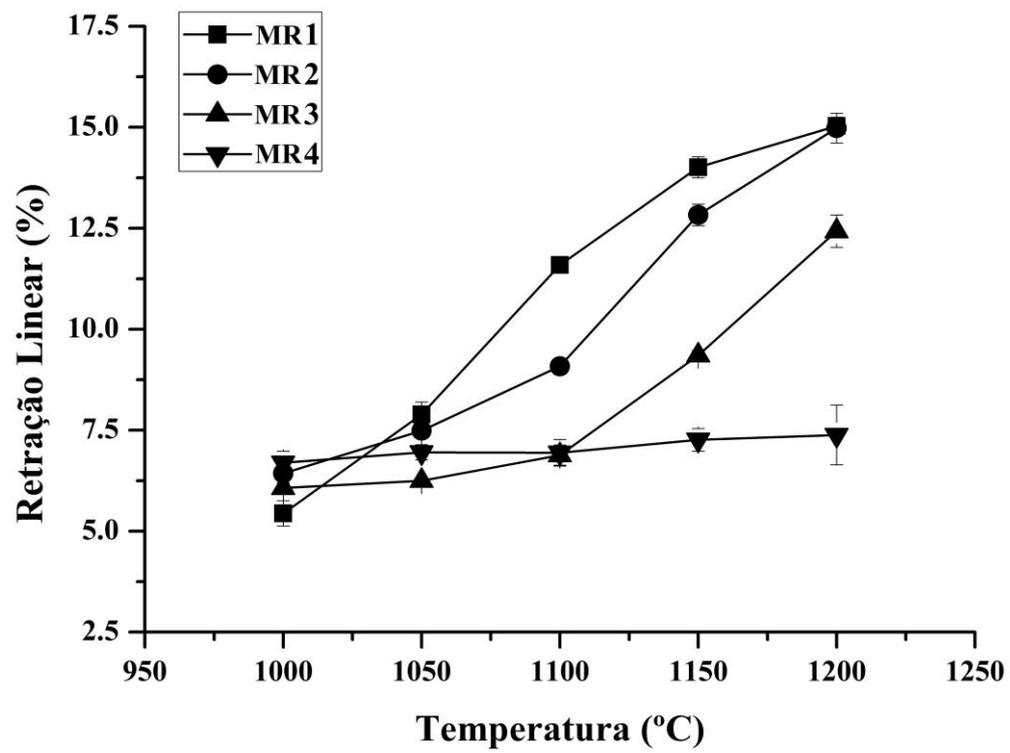


Figura 4.17: Retração linear em função da temperatura e da adição de lodo primário.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Com os experimentos e discussão realizados nesse trabalho, pôde-se concluir que o resíduo lama de papel se constitui como uma alternativa tecnológica viável de reuso, e de valorização de um resíduo poluente produzido na indústria de papel atual com grande importância econômica e ambiental.

A partir dos resultados experimentais e discussão nesse trabalho, pôde-se chegar as seguintes conclusões

- O resíduo lama de papel atua positivamente como um agente formador de poros durante o processo de sinterização do suporte cerâmico.
- O resíduo lama de papel gerado na indústria de papel conhecido como lodo primário, pode ser usado como uma matéria-prima renovável barata que apresenta potencial para substituir parcialmente o caulim natural em formulações para fabricação de suporte cerâmico poroso.
- O resíduo lama de papel é composto principalmente de composto de cálcio na forma de calcita e fibras de celulose, cuja perda de massa total obtida da curva ATG foi de 67,70 %.
- A incorporação do resíduo lama de papel causou importantes mudanças nas propriedades técnicas (retração linear, massa específica aparente, absorção de água, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão) e microestrutura sinterizada dos suportes cerâmicos.
- Os resultados também indicaram que suportes cerâmicos porosos contendo 30 % em massa de resíduo lama de papel têm potencial para ser usados em membranas de filtração.

Sugestão para trabalhos futuros:

- Estudar casos com incorporação de maiores concentrações de resíduo lama de papel;
- Realizar análises por difração de raios X para se observar as fases formadas durante o processo de sinterização em alta temperatura;
- Testar a taxa de fluxo através do suporte cerâmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, H. C., Silveira, C. B., Ernani, P. R., Campos, M. L., Almeida, D. (2007) *Química Nova*, v.30, n.7, 1669-1672p.

Amato, M., Oliveira, H.A., Cunha, E.S., Gibbo, R.M., Bressiani, J.C. (1999) *Aproveitamento de resíduo do processo de fabricação de papel em massas de revestimento cerâmico tipo semi grés*. IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) – 32º Congresso Anual de Celulose e Papel.

Ambrósio M. C. R., Silva F. T., Duailibi J. Fh. (2004) Blocos Cerâmicos de Alta Porosidade. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. *Revista Cerâmica Industrial*, v.9, 40-46p.

Associação Brasileira de Cerâmica – Informações Técnicas Definição e Classificação: <http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/> em: 10/03/2018.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) *Coleta e disposição final do lixo*. Referências bibliográficas: NBR 10004, 2ª Ed.

Azevedo, A. R. G. (2018) *Estudo da viabilidade de incorporação de resíduos de papel proveniente da indústria CIA Paduana de Papéis RJ para produção de argamassas*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF.

Campos, E. S., Foelkel, C. (2016) *A evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil*. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Papel e Celulose.

Campreher, N. (2005) *Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria de celulose, papéis e aparas em material cerâmico*. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Florianópolis – SC, Centro Tecnológico - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Chaves, A. C., Lira, H. L., Neves, G. A., Silva, F. A., Lima, R. C. O., França, K. B. (2013) *Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo*. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. *Cerâmica*, v.59, 192-197p.

Chih-Huang, W., Deng-Fong, L., Pen-Chi, C. (2003) Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, v.7, n.3, 679-685p.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (2001) Referências bibliográficas: nº 275, de 25 de abril de 2001 Publicada no DOU no 117-E, de 19 de junho de 2001, Seção 1, página 80.

Diel, J. L. (2010) *Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração*. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Porto Alegre - RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Engel, A. B. (2011) *Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de electrospinning*. Tese (Graduação em Engenharia Química) – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Farias, J. O. G. (2009) *Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 – 2030) de geologia, mineração e transformação mineral*. Relatório Técnico 39 – Perfil do Caulim, J.Mendo Consultoria; Ministério de Minas e Energia - MME; Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, 2009.

Figuerola, M. J. M., Moraes, P. D. (2009) Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. *Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*, v. 9, n. 4, 157-174p.

Gomes, P. J., Cardoso, I. C., Souza, M. S., Brochado, M. R. (2014) *Análise da absorção de resíduos industriais por cerâmicas vermelhas*. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, RJ. X Congresso Nacional de Excelência em Gestão.

Habert, A. C., Zanini, M., Pagnoncelli, M., Baldasso, C. (2017) Caracterização morfológica e parâmetros funcionais de membrana cerâmica multitubular. Universidade de Caxias do Sul, RJ. *ENGEVISTA*, v.19, n.3, 699-712p.

Harrison, R. B., Guerrini, I. A., Henry, C. L., Cole, D. W. (2003) *Reciclagem de resíduos industriais e urbanos em áreas de reflorestamento*. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais – ISSN 0100-3453, Circular Técnica – IPEF.

Instituto Brasileiro de Mineração (2011) Informações e análises da economia mineral brasileira - Caulim, 7. ed., <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002787.pdf>

Junior, A. A. B., Veiga, M., Fonseca, J. A., Vogt, G. A., Albuquerque, J. A., Costa, E. R. O. (2013) Aplicação de resíduo de reciclagem de papel em cambissolo háplico e seu efeito no solo e no cultivo de plantas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.38, n.1, 336-344p.

Kouras, N., Harabi, A., Bouzerara, F., Fouguali, L., Policicchio, A., Stelitano, S., Galiano, F., Figoli, A. (2017) Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, v.37, 3159-3165p.

Lébeis, V. D. L. (2003) *Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassas*. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

Lima, R. C. O., Lira, H. L., Neves, G. A., Silva, M. C., Silva, C. D. (2011) Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo. Universidade Federal de Campina Grande, PB. Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.3, 163-169p.

Luz, A. B., Campos, A. R., Carvalho, E. A., Bertolino, L. C., Scorzelli, R. B. (2008) *Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, cap.12, 255-258p.

Maia, D. F. (2006) *Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água*. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Campina Grande – PB, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Medeiros, J. C., Albuquerque, J. A., Mafra, A. L., Batistella, F., Grah, J. (2009) Calagem superficial com resíduo alcalino da indústria de papel e celulose em um solo altamente tamponado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, n.6, 1657-1665p.

Menezes, J. N., Varela, D. L. V., VARELA, M. L. (2016) *Avaliação da porosidade aparente e absorção de água da massa cerâmica para porcelanato em função da incorporação de resíduo de caulim*. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia, SP.

Menezes, R. R., Ramos, S. O., Macedo, R. S., Cartaxo J. M., Navarro, L. N. L., Neves, G. A. (2010) Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural. Universidade Federal de Campina Grande, PB. Departamento de Engenharia de Materiais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.5.3, 65-70p.

Monte, M. C., Fuente E., Blanco, A., Negro, C. (2008) Negro, *Waste management from pulp and paper production in the European Union*. v.29, 293-308p.

Mulder, M. (1996) *Basic Principles of Membrane Technology*. 2. ed. Holanda: Publicado pela Academia Kluwer. 75p.

Nolasco, A. M., Guerrini, I. A., Benedetti, V. (2005) *Uso de resíduos urbanos e industriais como fonte de nutrientes e condicionadores de solos florestais*. In: Gonçalves, J. L. M., Benedetti, V. (2000) *Nutrição e fertilização florestal*. Piracicaba, SP. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 386-414p.

Pinheiro, M. L., Alvarenga, R. de C. S., Ribeiro, B. C.; Júnior, P. R. S., Sarmet, M. S., Fassoni, D. P. (2013) Avaliação experimental de blocos prensados de solo-cimento com adição de grits. Porto Alegre, RS. *Ambiente Construído*, v. 13, n.2, 29-46p.

Pinheiro, R. M., Vieira, C. M. F., Rodriguez, R. S., Monteiro, S. N. (2008) Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. *Revista Matéria*, v. 13, n. 1, 220 – 227p, Campos dos Goytacazes, RJ.

Reis, H. M. (2014) *Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose*. UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá, MG.

Rios, C. T., Caram, R., Milenkovic, S. (2000) *Eutectic Microstructure Evolution in a Directionally Solidified Nb-Al Alloy*. Universidade Estadual de Campinas, SP. Departamento de Engenharia de Materiais. Materials Science Forum, v.329-330, 179-184p.

Rodrigues, L. R., Francisco, M. A. C. O., Sagrillo, V. P. D., Louzada, D. M., Entriger, J. M. S. (2016) *Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo Kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos*. Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, campus Vitória.

Sabedot, S., Petter, C. O., Sampaio, C. H. (2011) Espectrocolorimetria de variedades de caulim da Jazida Ipixuna, no Estado do Pará. *Revista Escola de Minas*, v.64, n.3, Ouro Preto, MG.

Santos, E. D., Rocha, I. J. B. (2012) Gerenciamento dos resíduos sólidos: estudo de caso de uma indústria de papel Tissue em campina grande. LABORE. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, RJ. *Polêmica*, v. 11, n. 4.

Santos, R. R., Vier, L. C., Rossi, C. T., Henchen, E. F., Silva, J. M., Bridi, M. E. (2017) *Incorporação de resíduos sólidos como alternativa para diminuir a quantidade de utilização da argila na confecção de produtos cerâmicos*. Salão do conhecimento – UNIJUÍ - 25º Seminário de iniciação científica, Ijuí, RS.

Silva, B. M. A., Silva, M. C., Lira, H. L. (2000) *Avaliação de substratos cerâmicos porosos obtidos a partir de alumina e caulim*. Universidade Federal de Paraíba, PB. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro, SP.

Silva, F. A., Lira, H. L. (2006) Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. Universidade Federal de Campina Grande, PB. *Cerâmica*, v.52, n.324, 276-282p.

Silva, F. A.; Lira, H. L.; Chaves, A. C.; Neves, G. A.; França, K. B. (2013) Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mulita. Universidade Federal de Campina Grande – LABDES - *Cerâmica* 59, 481-486p.

Silva, M. C.; Lira, H. L.; Freitas, N. L., (2014) Membrana cerâmica assimétrica à base de argila para aplicação em processos de microfiltração: influência do tempo de deposição. Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais - *Cerâmica* 60, 436-442p.

Silva, M. C., Oliveira, R. C., Lira, H. C., Freitas, N. L. (2014) Obtenção de membrana cerâmica para tratamento de efluente da indústria têxtil. Universidade federal de Campina Grande, PB. Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.9, n.2, 81-85p.

Silva, G. P. B., Araujo, M. S. G., Santos, R. S., Freitas, F. R. D., Marinho, R. M. M. (2015) *O uso de resíduos sólidos como forma alternativa para aplicação na indústria cerâmica com foco na redução dos impactos ambientais*. 35º Encontro Nacional de Engenharia de Produção - ENEGEP, Fortaleza, CE.

Stapper, J. L., Balloni, E. A. (1988) *O uso de resíduos da indústria de celulose como insumos na produção florestal*. Ripasa S.A. Celulose e Papel 13450, Limeira – SP.