

Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho – UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT)

Danielly Thiemy Matsumoto

**Cerâmica estrutural: efeitos da incorporação de cinzas provenientes da queima
de madeira**

Presidente Prudente

Novembro/2022

Danielly Thiemy Matsumoto

**Cerâmica estrutural: efeitos da incorporação de cinzas provenientes da queima
de madeira**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Agda Eunice de Souza.

Presidente Prudente

Novembro/2022

M434c	<p>Matsumoto, Danielly Thiemy</p> <p>Cerâmica estrutural: efeitos da incorporação de cinzas provenientes da queima de madeira / Danielly Thiemy Matsumoto. -- Presidente Prudente, 2022</p> <p>100 f.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente</p> <p>Orientadora: Agda Eunice de Souza</p> <p>1. cinza de eucalipto. 2. resíduos. 3. reaproveitamento. 4. cerâmica vermelha. I. Título.</p>
-------	---

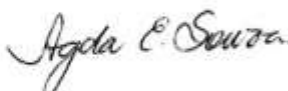
Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DANIELLY THIEMY MATSUMOTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de novembro do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DANIELLY THIEMY MATSUMOTO, intitulada "**Cerâmica estrutural: efeitos da incorporação de cinzas provenientes da queima de madeira**". A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. CARLOS MAURÍCIO FONTES VIEIRA (Participação Virtual) do(a) Laboratórios de Materiais Avançados / Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente UNESP. Após a exposição pela mestrande e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS



AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, primeiramente, pela capacidade que me concedeu e por ter me sustentado, me abençoando em todos os momentos.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Agda Eunice de Souza Albas, pelo direcionamento, auxílio, disponibilidade, ensinamentos e conselhos durante toda a trajetória do mestrado, que foram de extrema importância. Ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, pela colaboração, auxílio, ensinamentos que me foram concedidos.

Ao meu marido, Rodrigo Bernardo Soldá, por estar ao meu lado, me dar todo o apoio necessário em todas as minhas decisões e, sempre, me incentivar a evoluir e ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus pais, Joaquim Akio Matsumoto e Elaine Ap. Del Bianchi Matsumoto, por sempre apoiarem meus estudos e crescimento, tanto pessoal e como profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Matsumoto, Danielly Thiemy. **Cerâmica estrutural: efeitos da incorporação de cinzas provenientes da queima de madeira.** Dissertação de mestrado 101f (2022). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT. Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Campus de Presidente Prudente, SP.

RESUMO

A utilização de resíduos industriais em materiais destinados à construção civil vem sendo um relevante foco de estudos nos últimos anos e o setor de cerâmica estrutural têm utilizado diversos resíduos que podem atuar como fundentes e/ou desplastificantes, substituindo os materiais naturais. Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre o aproveitamento de cinzas pesadas, provenientes da queima da madeira, em uma matriz cerâmica coletada em uma indústria ceramista da região de Panorama/SP. Duas cinzas foram utilizadas: a primeira, denominada de cinza A, proveniente da madeira de eucalipto e pinus da própria indústria ceramista, e a segunda, cinza B, de eucalipto coletada em uma indústria de papel e celulose, localizada em Três Lagoas/MS. As cinzas com composição, predominantemente, de óxido de silício e cálcio, foram adicionadas à massa cerâmica, composta de quartzo, caulinita e mica. A adição foi realizada nas proporções de 0, 5, 10, 15 e 20%, em massa. A sinterização ocorreu nas temperaturas de 900 a 1200°C. Posteriormente, os corpos de prova foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que a resistência à flexão foi superior ao limite mínimo recomendado para fabricação de tijolos maciços (2 MPa) para ambas as composições, sinterizadas acima de 1150°C. As demais propriedades físicas, como absorção de água, massa específica aparente e retração linear de queima, apresentaram valores dentro dos limites recomendados para a fabricação de blocos, as quais são decorrentes da formação de fase líquida e da mulita em temperaturas a partir de 1000°C. A fase líquida, auxiliada pelos óxidos fundentes presentes nas cinzas, pode ser observada em algumas imagens de microscopia óptica. Conclui-se, portanto, que ambas as cinzas podem ser incorporadas à matriz cerâmica utilizada neste estudo, até o teor máximo estudado para fabricação de tijolos maciços, desde que a peça cerâmica seja sinterizada em temperaturas acima de 1150°C.

Palavras chaves: cinza de eucalipto; resíduos; reaproveitamento; cerâmica vermelha.

Matsumoto, Danielly Thiemy. **Structural ceramics: effects of incorporating ash from wood burning**. Master's Dissertation 101f (2022). Postgraduate Program in Science and Technology of Materials. São Paulo State University (UNESP) – Presidente Prudente, SP.

ABSTRACT

The use of industrial waste in materials intended for civil construction has been a relevant focus of studies in recent years. In the structural ceramics sector, many works have used various residues that can act as fluxes and/or deplasticizers, replacing natural materials. In this work, a study was carried out on the use of bottom ash, from the burning of wood, in a ceramic matrix collected in a ceramic industry in the region of Panorama/SP. Two ashes were used: the first, called ash A, from eucalyptus and pine wood from the ceramic industry itself, and the second, ash B, from eucalyptus collected in a pulp and paper industry, located in Três Lagoas/MS. The ashes, predominantly composed of silicon and calcium oxide, were added to the ceramic mass, composed of quartz, kaolinite and mica. The addition was carried out in proportions of 0, 5, 10, 15 and 20% by mass. Sintering took place at temperatures from 900 to 1200°C. Subsequently, the specimens were characterized as to their physical and mechanical properties. The results showed that the flexural strength was higher than the minimum limit recommended for the manufacture of solid bricks (2 MPa) for both compositions, sintered above 1150°C. The other physical properties, such as water absorption, apparent specific mass and linear firing shrinkage, showed values within the recommended limits for the manufacture of blocks, which are due to the formation of the liquid phase and mullite at temperatures from 1000° C. The liquid phase, aided by the fluxing oxides present in the ashes, can be observed in some optical microscopy images. It is concluded, therefore, that both ashes can be incorporated into the ceramic matrix used in this study, up to the maximum content studied for the manufacture of solid bricks, provided that the ceramic piece is sintered at temperatures above 1150°C.

Keywords: eucalyptus ash; waste; reuse; red ceramics.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 MATERIAIS CERÂMICOS	4
3.1.1 SETOR CERÂMICO	4
3.1.2 COMPOSIÇÃO DA MATRIZ CERÂMICA	5
3.1.3 ARGILAS E ARGILOMINERAIS	7
3.1.4 ARGILAS EM CERÂMICA VERMELHA	9
3.1.5 LIMITES DE CONSISTÊNCIA	9
3.2 INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA	11
3.3 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E A GERAÇÃO DE CINZAS RESIDUAIS	14
3.4 RESÍDUOS SÓLIDOS	17
3.5 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO EM CERÂMICA	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 MATERIAIS	22
4.1.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO RESÍDUO	22
4.1.2 MATERIAL ARGILOSO	22
4.2 MÉTODOS	23
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E RESÍDUO	23
4.2.2 PREPARAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP)	29
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	38
5.1.1 ANÁLISE TEXTURAL	38
5.1.2 LIMITES DE ATTERBERG	40
5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X: Material argiloso e cinzas	42
5.1.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	44
5.1.5 ANÁLISE TÉRMICA	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	51
5.2.1 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (MRF)	51
5.2.2 POROSIDADE APARENTE (PA)	54

5.2.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)	57
5.2.4	MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)	58
5.2.5	RETRAÇÃO LINEAR POR QUEIMA (RLQ)	59
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea busca constantemente métodos que possibilitem a redução, reutilização e reciclagem de resíduos sólidos devido à crescente preocupação com o meio ambiente e a sua influência na vida do ser humano. Assim, torna-se cada vez mais importante os avanços tecnológicos e a realização de estudos sobre a utilização de resíduos como matéria-prima na fabricação de produtos, tendo como finalidade a diminuição do consumo de recursos naturais finitos e a destinação adequada para os resíduos.

A queima de biomassa, por exemplo, gera, como subproduto, as cinzas, que são resíduos sólidos industriais descartados em aterros sanitários ou no solo. As indústrias de papel e celulose, assim como as de cerâmica vermelha, realizam a queima de variados tipos de madeiras para a produção de energia com a finalidade de suprimir as necessidades das instalações prediais locais e das etapas do processo de produção, gerando milhões de toneladas de cinzas mensalmente.

O reaproveitamento dessas cinzas torna-se, portanto, ambientalmente importante e a indústria de cerâmica vermelha é demasiadamente promissora para absorver esse tipo de resíduo (SOUZA, 2008), pois a massa cerâmica utilizada como matéria prima é heterogênea, com ampla variação mineralógica, física e química. Essa aplicação tem um grande potencial de redução da degradação ambiental promovida pela extração de argila e a possibilidade de melhoria das propriedades físicas e mineralógicas do material cerâmico final.

No entanto, a identificação, a caracterização e o conhecimento das propriedades tecnológicas e mineralógicas da argila são de suma importância para auxiliar na avaliação do comportamento do material durante a preparação e ter um maior controle de qualidade do produto final.

Neste contexto, foi proposto, neste trabalho, a incorporação das cinzas residuais da indústria de papel e celulose e da indústria ceramista, como material não plástico, em uma matriz cerâmica utilizada para produção de tijolos, visando, tanto o reaproveitamento da cinza quanto a avaliação das propriedades finais dos materiais cerâmicos com os resíduos incorporados.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi de avaliar a incorporação da cinza residual proveniente da queima da madeira de eucalipto e de pinus, em massa cerâmica, identificando o produto cerâmico que melhor se adeque a ser produzido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos consistiram em:

- Caracterizar o material cerâmico à base de argila e as cinzas geradas pelas indústrias quanto as suas composições químicas, estrutural, granulométrica e comportamento térmico;
- Preparar e avaliar as propriedades físicas e mecânicas, de acordo com as normas da ABNT, dos corpos de prova cerâmicos com a incorporação das cinzas (5%,10%,15% e 20% em massa), verificando a sua compatibilidade técnica com os padrões recomendados para produtos cerâmicos;
- Verificar as fases formadas no material através da microscopia óptica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

3.1.1 SETOR CERÂMICO

As cerâmicas possuem papel importante para a economia do país. Grande parte de seus produtos são supridores da cadeia de consumo da construção civil. A disponibilidade de tecnologia e práticas englobadas nos equipamentos industriais possibilitaram a rápida evolução das indústrias brasileiras e o aumento da qualidade das peças cerâmicas, levando a atingir um nível mundial.

O setor cerâmico compreende uma gama de produtos fabricados e pode ser subdividido, de acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), em: cerâmica vermelha, revestimentos, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos e cerâmica avançada. No Brasil existem todos esses segmentos, podendo apresentar maior ou menor grau de desenvolvimento e produção. Esse setor tem a participação no Produto Interno Bruto (PIB) da indústria de material de construção de 6% (ANFACER, 2021).

A despeito da grande tendência territorial das indústrias ceramistas a existência de jazidas, proximidade de mercados, base infra estrutural favorável, entre outros condicionantes, são fatores que conduzem a concentração geográfica em locais específicos (IPT, 2018). Essa concentração reflete em um processo de eficiência coletiva, que são ganhos que as empresas não poderiam obter isoladamente. As aglomerações de empresas em determinadas regiões, constituem os denominados arranjos produtivos locais (APLs). Portanto, esses arranjos podem ser definidos como aglomerações de empresas, estabelecidas em uma determinada localidade, que apresentam especialização produtiva e mantêm vínculos de articulação,

interação, cooperação à aprendizagem entre si e com outras instituições locais, tais como: governo, associações empresariais, instituições de crédito, ensino e pesquisa (MDIC, 2014).

Os materiais cerâmicos produzidos pelas APLs destacam-se, em geral, pelo baixo preço, competitividade, disponibilidade em todo o território nacional, excelente desempenho térmico e acústico e pela durabilidade.

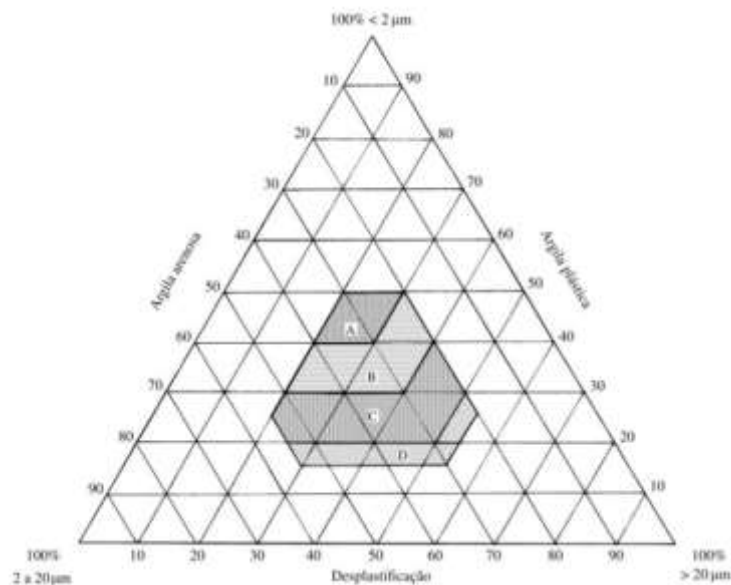
3.1.2 COMPOSIÇÃO DA MATRIZ CERÂMICA

As matérias-primas utilizadas na produção de materiais cerâmicos podem ser naturais, beneficiadas ou sintéticas de características controladas que, por meio de processamentos adequados, têm as propriedades são alteradas em relação à composição química, estrutura cristalina e as fases que a compõem.

A argila é a principal matéria prima para a cerâmica vermelha, pois apresenta características de plasticidade, resistência mecânica após a queima e dispõe de técnicas simples de processamento (VIEIRA, 2000). A plasticidade é a propriedade da argila que relaciona a capacidade de deformação pela aplicação de uma tensão sem que ocorra a ruptura do material (SANTOS, 1989). Argilas com altas plasticidades não são indicadas para a preparação de produtos cerâmicos pelo fato de demandarem grande quantidade de água, resultando em uma moldagem insatisfatória em função do excesso de umidade (TOMAZETTI, 2003). Para a conformação das peças é necessária uma interação argila-água equilibrada para a obtenção de um filme líquido em volta das partículas de argila, ocasionando efeito lubrificante, permitindo mobilidade suficiente para as partículas (MORENO et al., 2016).

A composição granulométrica deve ser adequada para cada tipo de produto cerâmico, dosando-se o tamanho dos grãos para a obtenção das características desejadas. O diagrama de Winkler (Figura 1) identifica regiões consideradas adequadas para tipos de produtos de cerâmica vermelha de acordo com a granulometria do material. A Região A, refere-se aos materiais de qualidade, com dificuldade de produção; Região B, telhas e capas; Região C, tijolos furados; e Região D, tijolos maciços (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997).

FIGURA 1 – Diagrama granulométrico de Winkler



FONTE: PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997

O diagrama de Winkler, aliado à identificação, caracterização e o conhecimento das propriedades da argila e de seus constituintes mineralógicos constituem informações importantes para a avaliação do comportamento que o material apresentará no processo de preparação das peças cerâmicas (conformação, secagem e sinterização) e na qualidade final.

3.1.3 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

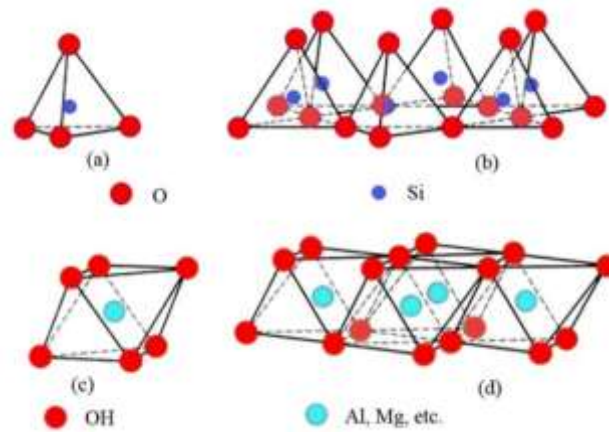
A argila é um material natural terroso e constituído de partículas cristalinas, que constituem um número restrito de minerais, denominados argilominerais. Em geral, os minerais de argila presentes no solo podem coexistir em várias proporções com outros minerais não-argilosos. Os componentes fundamentais de todos os solos e argilas são: zeólitas, caulinita e misturas amorfas heterogêneas de sílica com hidróxido de alumínio e ferro, além da matéria orgânica (SANTOS, 1989).

Designa-se “argila” um grupo de partículas de solo que tem suas dimensões enquadradas em uma faixa específica de valores. As argilas laminadas ou estratificadas naturalmente são denominadas de folhelho. O “folhelho” pode ter a mesma consistência e textura das argilas usuais ou, então, se forem compactos e rígidos são denominados de “argilito” (SANTOS, 1989).

Desta forma, os constituintes de um material argiloso podem ser divididos em dois grupos, sendo a fração argilosa (plástica) e a fração não argilosa (não plástica), compostas pelos argilominerais e minerais acessórios, respectivamente (DEER et al., 1992). As principais características das argilas são advindas dos argilominerais, geralmente cristalinos (SANTOS, 1989), e que são formados, destruídos e recriados ao longo do ciclo das rochas por intermédio de processos de intemperismo (SOUZA, 2008).

A composição química dos argilominerais é formada, essencialmente, por silicatos hidratados de alumínio, classificados como filossilicatos. As duas unidades básicas estruturais que o compõem são: a sílica tetraédrica (SiO_4^{-4}) (T), que corresponde a um átomo de silício equidistante de quatro átomos de oxigênio, e o hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (O), em coordenação octaédrica (SOUZA, 2008), como mostra a Figura 2.

Figura 2: (a) Tetraedro de Silício; (b) O compartilhamento dos vértices do tetraedro com outros tetraedros resulta na formação de uma folha tetraédrica; (c) Octaedro de Alumínio; (d) o compartilhamento de arestas entre octaédros resultam em uma folha octaédrica.



FONTE: Mangoni et al., 2015.

As unidades estruturadas consistem na proporção de 1:1 (T-O), correspondente ao empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica, ou 2:1 (T-O-T) que pode ser compreendido como o empilhamento de duas folhas tetraédricas intercaladas por uma folha octaédrica (SANTOS,1989).

A classificação dos argilominerais está relacionada com a disposição dos átomos de silício em sua estrutura cristalina (SCAPIN, 2003). Os grupos de destaque e mais importantes para o uso cerâmico são a Caulinita, Ilita e Esmectita (JUNIOR et al., 2008).

Caulinita é o membro mais comum dos argilominerais da proporção 1:1, sendo encontrada comumente em solos e também sendo o principal argilomineral encontrado nas argilas utilizadas na fabricação de cerâmicas vermelhas (SOUZA, 2008).

3.1.4 ARGILAS EM CERÂMICA VERMELHA

As argilas utilizadas para a fabricação de cerâmica vermelha, denominadas de argilas comuns (*common clays*), englobam uma grande variedade de substâncias minerais. Geralmente, são argilas sedimentares que possuem caulinita, montmorilonita e principalmente illita (nos folhelhos argilosos). Podem apresentar-se em camadas mistas com argilominerais predominantes e outras impurezas, como a matéria orgânica, o quartzo, o calcário, a pirita e outros (SANTOS,1989).

A composição mineralógica qualitativa em argilominerais não é o fator decisivo para a escolha da argila na produção de cerâmica vermelha, devido ao fato de diferentes tipos de argilas serem utilizadas na produção de materiais de construção e satisfazerem as exigências dos órgãos normalizadores (SANTOS, 1989).

Dentre as principais características da argila utilizada é a cor da queima avermelhada, ocasionada pela presença de óxido de ferro, em quantidade, geralmente, superior a 4% (FACINCANI, 1992). As argilas brasileiras possuem baixa temperatura de vitrificação, porém contém quantidades significativas de óxidos e hidróxidos de ferro e potássio que atuam como fundentes (SANTOS,1989).

No interior paulista as argilas possuem composição essencialmente caulínica e de baixo teor de álcalis, responsáveis por uma relativa refratariedade dos materiais (SOUZA, 2008).

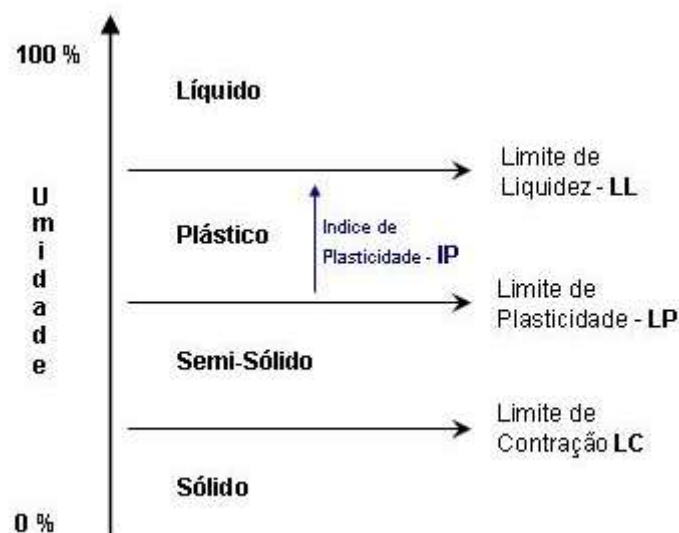
3.1.5 LIMITES DE CONSISTÊNCIA

A consistência da massa cerâmica é uma característica importante para a conformação de peças, devido a sua influência na trabalhabilidade e no equilíbrio da interação partícula-água. Essa característica determina o comportamento do solo sob determinadas tensões e deformações.

Os estados de consistência que a argila pode apresentar são: sólido, semissólido, plástico e líquido. Para cada processo de fabricação de peça cerâmica é necessária uma umidade que proporcione a plasticidade adequada (MORENO et al., 2016).

Em 1911, o cientista sueco A. Atterberg definiu, por meio de ensaios, limites que delimitam o intervalo de consistência do solo, denominados como limite de liquidez e limite de plasticidade (SOUZA, 2000). Esses limites, propostos por Atterberg, foram adaptados e padronizados pelo professor de Mecânica dos solos Arthur Casagrande (PINTO, 2006), que desenvolveu os métodos para determinar os teores de umidade que delimitam cada estado de consistência, os ensaios de limites de Atterberg. Conforme apresentado na Figura 3, temos que o limite de liquidez (LL) corresponde ao valor máximo de umidade para que o solo altere do estado plástico para o líquido, e o limite de plasticidade (LP), do estado semissólido para o plástico.

Figura 3: Limites de Atterberg no Solo



Fonte: Dicionário Geotecnia

A diferença entre o LL e o LP indica a faixa de valores de umidade que o solo se apresenta plástico, denominado de Índice de Plasticidade (IP) (PINTO, 2006). O estado adequado para se trabalhar na produção de peças cerâmicas é o plástico, por apresentar a capacidade de se deformar com a variação volumétrica sem que haja fissuração na peça.

3.2 INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

A indústria do segmento de cerâmica vermelha engloba a produção de elementos estruturais, vedação e acabamento, tais como blocos, telhas, tijolos, lajotas e outros. Contando com aproximadamente 5600 indústrias cerâmicas e olarias (ANICER, 2018) e uma geração anual de 9,17 bilhões de unidades de produtos cerâmicos (IBGE,2019), nota-se a alta demanda do mercado consumidor. A tabela 1 resume parte dos dados levantados pelo IBGE referente ao ano de 2019.

Tabela 1: Dados levantados pelo IBGE, Prodlist 2016 e 2019, ano de 2019.

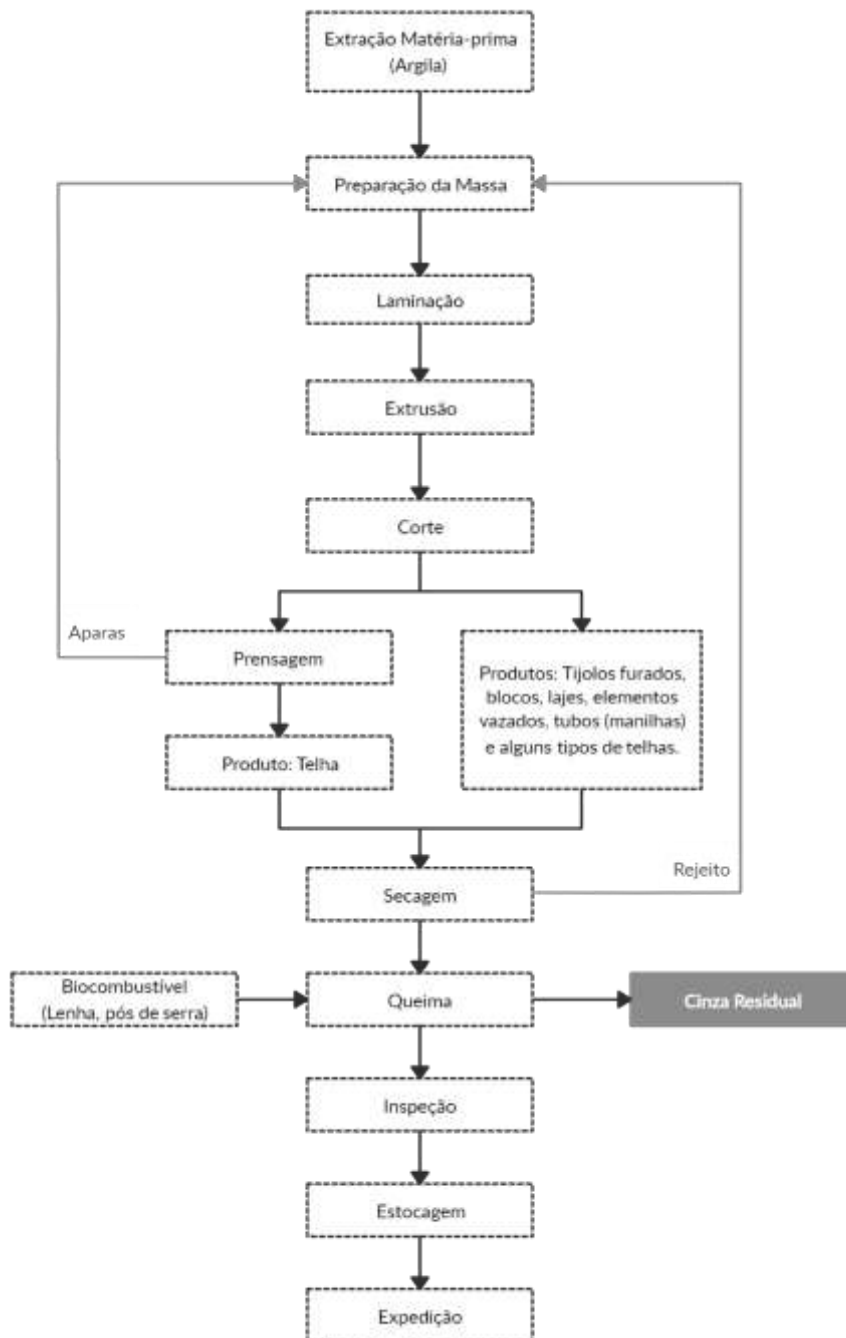
Número de peças/ano (telhas)	2.124.200.000
Número de peças/ano (blocos)	7.053.760.000
Matéria-prima (argila caulinitica - tonelada)	675.192
Faturamento Líquido (R\$ bilhões)	1,74

Fonte: Adaptado de IBGE – Pesquisa Industrial Anual – Produto

O processo de fabricação de produtos cerâmicos é realizado, basicamente, nas etapas de extração da matéria-prima, preparação da massa, laminação, conformação da peça (extrusão e corte), secagem, queima, inspeção, estocagem e

expedição. Na Figura 4, é apresentado o esquema do processo de fabricação de tijolos e telhas.

Figura 4: Processo de fabricação de telhas e tijolos



Fonte: Adaptado de Sánchez (2015)

A extração das argilas para produção ocorre a céu aberto, sendo, posteriormente, armazenadas para que ocorra o processo de decomposição da matéria orgânica e sais solúveis, melhorando a conformação do produto (FIEMG, 2013). As massas cerâmicas são compostas pela combinação de duas ou mais matérias-primas. No caso da cerâmica vermelha, por exemplo, a combinação de mais de um tipo de argila, geralmente, é necessária para a obtenção de uma massa adequada para os produtos finais escolhidos (ABCERAM, 2018). É nesta etapa que são adicionados a água e os materiais não plásticos.

A laminação é realizada na massa para auxiliar na minimização dos possíveis defeitos nas peças, gerando uma massa argilosa mais densa por meio da eliminação do ar e aglomerados (OLIVEIRA, 2011). A conformação da peça é realizada pelo processo de extrusão, seguido do corte e, no caso de telhas cerâmicas, direcionadas a prensagem. O processo de secagem, realizado com objetivo de eliminar a água proveniente da etapa de preparação da massa, pode ser realizado naturalmente, processo mais demorado, ou artificialmente, usando galpões equipados com dispositivos que promovam a secagem de maneira mais rápida (ABCERAM, 2018).

A queima é a etapa em que ocorrem as transformações físico-químicas da peça cerâmica, que influenciam na qualidade final do produto. Constituída por três etapas (pré-sinterização, sinterização e resfriamento), a queima deve ser realizada de forma adequada para que se alcance as propriedades desejadas (MONTEIRO, 2018). Enquanto a massa cerâmica encontra-se crua, as partículas são conectadas pela plasticidade. Acima de 700°C os fundentes (óxidos de potássio, sódio, ferro, etc) formam um líquido (fase líquida) que vitrifica e consolida as partículas. Quanto mais elevada a temperatura de queima, maior será a fase líquida e a consolidação

das partículas apresentar-se-ão mais densas. Aos 900°C inicia-se a retração por sinterização, ou seja, ocorrem as transformações mineralógicas (GUIMARÃES, 2017). Quando a temperatura é elevada acima de 1000°C, ocorre a reorganização dos cristais e a formação de novas estruturas cristalinas, acarretando, normalmente, no aumento da resistência mecânica, na diminuição da absorção de água e no fechamento dos poros (MÁS, 2005). Com um ciclo de queima adequado, torna-se possível obter um produto cerâmico final com propriedades elevadas e menor consumo de energia.

O combustível utilizado para o fornecimento de energia no processo de queima é a biomassa, sendo de uso comum a lenha triturada e os resíduos de indústria de processamento de madeira (como cavacos, serragem, briquetes, etc). Esses materiais abastecem as fornalhas através de dispositivos mecânicos, dotados de automatização no controle de vazão do combustível (IPT, 2018). A biomassa queimada gera como subproduto as cinzas. De acordo com Monteiro (2008), para cada remessa de fornada, são gerados 200 kg de cinzas. Portanto, uma indústria com uma produção média de 8 fornadas por mês gera um total, aproximado, de 1,6 toneladas de cinzas. A quantidade total de cinzas geradas no mundo, por ano, é de 600 milhões de toneladas (ESMERAY, 2019).

3.3 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E A GERAÇÃO DE CINZAS RESIDUAIS

O Setor Brasileiro de Árvores Plantadas tem como base o cultivo de árvores para fins industriais, gerando uma variedade de produtos, dentre eles: papel e celulose, madeira serrada, pisos e painéis de madeira e carvão vegetal. Totalizando 7,83 milhões de toneladas de árvores plantadas, 36% desse total são destinadas a

indústria de papel e celulose. Este setor, no ano de 2018, participou com 1,3% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro e 6,9% do PIB industrial. (IBÁ, 2019)

De acordo com o relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores (2019), o Brasil é o segundo maior produtor mundial de celulose e o oitavo na produção de papel, com 21,1 e 10,4 milhões de toneladas de produtos fabricados no ano de 2018, respectivamente. Estes valores mostram a alta demanda desses produtos no país, principalmente para exportação, evidenciando o alto consumo de matérias primas e, conseqüentemente, a produção de resíduos.

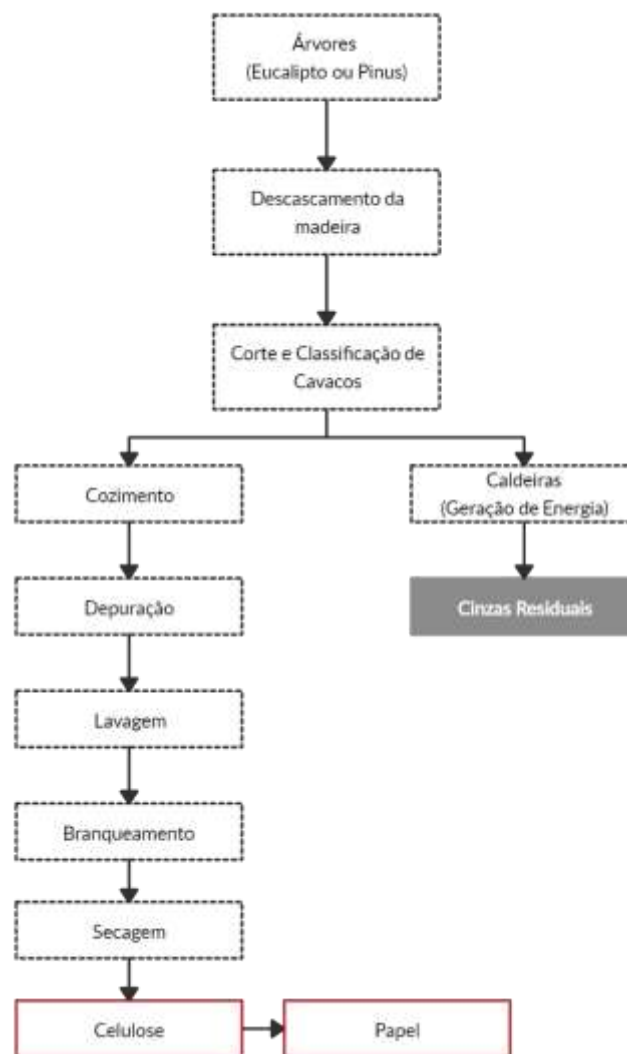
A indústria de celulose tem como principal matéria prima a tora de madeira plantada, geralmente, de eucalipto ou pinus. O eucalipto é a espécie mais utilizada por apresentar características favoráveis, tais como o rápido crescimento, atingindo 30 metros de altura em um período de 7 anos, e boa proporção de fibras (RIBEIRO, 2010).

A produção de celulose pode ser realizada por meio de processos mecânicos, químicos ou pela combinação de ambos (AMARAL, 2008). Dentre estes, o processo químico “Kraft” é o mais utilizado, por ser de cozimento contínuo (CORREIA, 2010), ter a capacidade de perdas químicas mínimas e máxima eficiência energética (ALVES et al., 2015). Durante esse processo de obtenção da celulose, é realizada a queima da madeira para a produção de energia por meio da geração de vapor de sua queima. O resultado desse processo é a geração direta do resíduo – a cinza.

De acordo com o relatório de sustentabilidade da Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA, 2018), para cada 1,0 tonelada de celulose produzida são gerados 0,241 toneladas de resíduos sólidos, ou seja, o equivalente a 24,1% do total da produção. Dentre esses temos: cascas de madeira (24%), lama de cal (22%), os *dregs* e os *grits* (14%), os lodos de ETE primário e secundário (17%) e a cinza proveniente da

queima na caldeira (11%) (BARRETO, 2008). Dados da revista o Papel do Instituto Brasileiro de Árvores (IBÁ), no ano de 2019 foram produzidas 19,70 milhões de toneladas de celulose. Pode-se então chegar ao resultado de que no ano de 2019 foram gerados na indústria de celulose o total de, aproximadamente, 522,25 milhões de toneladas de cinzas, levando em consideração a porcentagem apresentada por CENIBRA (2018) e BARRETO (2008). As cinzas provenientes da queima são, portanto, um dos resíduos sólidos gerados em maior quantidade na indústria de papel e celulose. Na Figura 5 é apresentado um esquema simplificado do processo Kraft.

Figura 5: Organograma simplificado do processo Kraft



Fonte: Adaptado do vídeo da Fibria Brasil (2021)

3.4 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), são definidos como “todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade”. Esses podem ser definidos também como resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (ABNT NBR 10.004/2004).

Cada resíduo possui características específicas que determinam a sua destinação adequada e a sua classificação. Existem diversas maneiras de classificá-los, sendo esta dependente da metodologia adotada pelo autor, por exemplo: o local de produção, aspectos econômicos, sanitários e de incineração, fonte de geração, combustibilidade e grau de biodegradação.

Os resíduos podem ser classificados de acordo com os seus riscos potenciais, conforme a norma brasileira NBR 10.004/2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os resíduos são, portanto, classificados em dois grupos: CLASSE I, resíduos perigosos e CLASSE II, resíduos não perigosos. Os resíduos pertencentes à CLASSE II são subdivididos em A, não perigosos e não inertes, e B, não perigosos e inertes.

De acordo com a Resolução 313 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), são considerados resíduos industriais todo aquele que resulte de atividades industriais, encontre-se no estado sólido, semissólido, gasoso ou líquido, e que seja inviável para o lançamento em rede pública de esgoto ou corpos d'água. Dentro desta categoria encontram-se as cinzas de madeira provenientes das indústrias de cerâmica e, também, da indústria de papel e celulose, mencionado anteriormente.

De acordo com a norma brasileira ABNT NBR 10.004/2004, a cinza da lenha se enquadra na classificação CLASSE II B, resíduos não perigosos e inertes.

3.5 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO EM CERÂMICA

O reaproveitamento de resíduos vem sendo o foco de estudos em diversas áreas científicas e tecnológicas. O interesse se torna cada vez maior devido a consciência coletiva em relação ao meio ambiente e a qualidade de vida dos seres vivos.

O estudo relacionado com a incorporação de resíduos em matriz cerâmica mostra-se promissor, pois a massa é considerada heterogênea, com ampla variação mineralógica, física e química. Com isso, alguns resíduos podem atuar como materiais não plásticos na matriz cerâmica, podendo adequar a trabalhabilidade do material e a obtenção das peças desejadas.

Na literatura, há diversos estudos relacionados à incorporação de resíduos em matriz cerâmica. Medeiros et al. (2010) estudaram a combinação da incorporação de variadas composições de cinza de lenha, lodo de estação de tratamento de água e cinza de arroz, realizando a queima nas temperaturas de 800,900 e 1000 °C. Teixeira et al. (2008) e Faria et al. (2012) realizaram o estudo com o uso da cinza do bagaço da cana de açúcar, com substituições variando até 10% e 20%, respectivamente. Kinizievic (2016) analisou a cinza proveniente da queima da madeira com substituição variando de 5 a 60%, queimando a temperaturas de 950 e 1000°C. Scharnberg et al. (2019) analisaram a adição de vidro sodo-cálcico e erva-mate, com temperaturas de queima dos corpos de prova em 900 e 1100 °C. Esmeray e Atis (2019) estudaram a combinação do lodo de esgoto, escória de forno e cinza volante com diferentes percentuais, variando de 5 a 10%, em duas

temperaturas de queima 900 e 1050°C. Gencel et al. (2020) utilizou resíduos de concreto de construção com substituição de até 15% do peso, com temperatura de queima a 1000 e 1100°C.

3.5.1 CINZAS DE BIOMASSA EM CERÂMICA

Lucena (2007), Pereira et al. (2016), Cruz (2012), Quesada et al. (2017) e Conte et al. (2022) estudaram cinzas provenientes da queima de variados tipos de madeiras. Devido às diferentes origens das madeiras estudadas por cada autor, os resultados da composição química foram diferentes.

Tabela 2: Tabela comparativa de composição das cinzas

Elementos	Lucena, M.de M (2007)	Cruz, F.J.R. (2012)	Quesada et al. (2017)	Conte et al. (2022)
SiO₂	27,82	10,44	48,60	43,10
CaO	42,83	30,62	18,10	27,58
K₂O	10,09	16,08	1,85	5,36
MgO	2,66	15,28	3,20	4,40
Al₂O₃	2,90	3,93	5,94	8,71
Fe₂O₃	1,39	1,92	3,26	4,45
Na₂O	0,66	2,33	0,92	1,20
TiO₂	0,27	0,52	1,39	0,45
P₂O₅	1,81	5,32	0,52	1,44
MnO	0,31	0,36	0,051	0,14
SO₃	-	2,73	0,14	0,04
Outros	-	10,47	16,00	3,39

Lucena (2007) estudou a cinza de lenha, em que esta apresentou, majoritariamente, em sua composição química o óxido de cálcio (CaO), 42,83%, e óxido de silício (SiO₂), 27,82%, e a predominância da calcita como fase cristalina. A cinza de eucalipto, estudada por Pereira et. al (2016), tem a sua composição

química com a predominância do CaO (40,10%), K₂O (9,75%) e SiO₂ (8,87%). Cruz (2012), mostra que a cinza de aveloz apresentou 30,62% de CaO, 16,08% de K₂O, 15,28% de MgO e 10,44% SiO₂. Quesada (2017), estudando cinzas provenientes dos subprodutos da madeira (casca e pó de madeira e produtos não conformes de cartões de madeira) observou que a composição destas era predominantemente de SiO₂ (48,6%) e Al₂O₃ (5,94%). Conte et al. (2022) estudaram a incorporação de cinzas pesadas de biomassa (sendo essa uma mistura de madeira, bagaço e árvores) provenientes de usinas termoelétricas em material para produção de grés cerâmica, no qual a cinza possuía predominantemente em sua composição SiO₂ (43,10%), CaO (27,58%) e Al₂O₃ (8,71%).

De maneira geral, estes trabalhos mostram que o elevado teor de óxido de cálcio presente nas cinzas, geralmente, tem efeito fundente acima de 1100°C, enquanto o óxido de silício pode conferir melhor trabalhabilidade, facilitando a secagem e regulando as reações de queima (PEREIRA, 2010; LUCENA, 2007; CRUZ, 2012).

Os autores utilizaram ainda, diferentes temperaturas de queima para analisar o comportamento da mistura, a formação de novas fases, estruturas cristalinas e o desempenho das propriedades das amostras. Devido a quantidades elevadas de fundentes na cinza de madeira, a formação de fases líquidas foi favorecida a partir de 800°C (MEDEIROS et al., 2010). Uma temperatura adequada de queima é importante para que possam ocorrer as reações por completo, proporcionando melhoria nas propriedades físico-químicas dos corpos de prova, como por exemplo uma menor retração por queima (KIZINIEVEC, 2016). O uso da cinza como matéria prima na matriz cerâmica pode proporcionar uma melhoria na trabalhabilidade da massa, além de, possivelmente, contribuir com a melhora das propriedades do

material. Além disso, a incorporação deste resíduo no processo produtivo da indústria pode contribuir com a diminuição da disposição de cinzas em aterro ou descarte no meio ambiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram analisados, no desenvolvimento do presente trabalho, um material argiloso e duas cinzas residuais de queima da madeira provenientes da indústria ceramista e indústria de papel e celulose.

4.1.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO RESÍDUO

A primeira cinza residual da queima da madeira foi coletada em uma indústria ceramista localizada na cidade de Panorama/SP, denominada de Cinza A. A segunda cinza foi coletada na indústria de papel e celulose localizada na cidade de Três Lagoas/MS, sendo denominada de Cinza B. Ambas as cinzas coletadas, foram secas em estufa a 110°C por 24 horas, até atingir massa constante, e após esse período, passadas na peneira de 0,59mm (30 mesh), a fim de obter uma uniformidade nas dimensões das partículas, eliminando aquelas com dimensões discrepantes, a fim de obter uma melhor homogeneização da mistura (argila e cinza).

4.1.2 MATERIAL ARGILOSO

O material argiloso escolhido para este trabalho foi uma mistura de argilas utilizada pela empresa ceramista, localizada na cidade de Panorama/SP, para a fabricação de blocos cerâmicos. Esse material foi coletado no pátio interno da empresa, constituindo uma massa cerâmica úmida pronta para ser utilizada para a fabricação dos tijolos.

O material coletado passou pelo processo de secagem em estufa a 110°C por 24 horas e, após esse período, foi moído com o auxílio do moinho Marconi, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMAC) da FCT/Unesp, de Presidente Prudente, e passado em peneira de 0,59 mm (30 Mesh).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E RESÍDUO

4.2.1.1 ANÁLISE TEXTURAL

O ensaio de textura foi realizado pelo método da pipeta, para a obtenção do percentual de areia, argila e silte que compunham o material argiloso (EMBRAPA, 2017). Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Sedimentologia da FCT/Unesp, de Presidente Prudente/SP.

Durante o ensaio, foi depositada uma alíquota do sobrenadante contendo a fração argila em uma lâmina de vidro, a qual foi seca em estufa à 80°C por 24h e, posteriormente, utilizada para caracterização por Difração de Raios X.

4.2.1.2 LIMITES DE ATTEMBERG

Para a determinação do comportamento da argila em função da quantidade de água foram realizados ensaios para a determinação dos limites de consistência (limites de Atterberg), de acordo com as normas NBR 6459 (ABNT, 2016) e NBR 7180 (ABNT, 2016), limite de liquidez e plasticidade, respectivamente. A amostra foi preparada de acordo com a NBR 6457 (ABNT, 2016). Esta caracterização foi

realizada no Laboratório de Geotecnia da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE), da cidade de Presidente Prudente/SP.

O ensaio de limite de liquidez faz o uso do aparelho de Casagrande (Figura 6), tendo como finalidade a obtenção da umidade em que o fechamento da ranhura no solo ocorra com o número de 25 golpes. Diversas tentativas são realizadas com diferentes umidades, anotando-se o número de golpes para o fechamento da ranhura. Com os resultados obtidos, construiu-se um gráfico no qual as ordenadas são os números de golpes, em escala logarítmica, e as abscissas os teores de umidade expressos em porcentagem. Traça-se uma linha de tendência após obtidos os pontos e determina-se a umidade equivalente aos 25 golpes.

Figura 6: Equipamentos utilizados para o ensaio de limite de liquidez



Fonte: O autor

O ensaio de limite de plasticidade é realizado através da modelagem de cerca de 10g da massa argilosa em um formato cilíndrico com 3mm de diâmetro e comprimento na ordem de 100mm. É realizada a adição do menor teor de umidade possível para a modelagem da amostra, que é rolada com a palma da mão com

pressão suficiente para lhe dar a forma desejada. Caso a amostra venha a fragmentar-se antes de atingir o diâmetro de 3mm, deve-se aumentar a quantidade de água na amostra, homogeneizar e repetir o processo. No momento em que o cilindro se fragmentar com as medidas desejadas, é verificado com o gabarito de comparação, transferindo-se as partes para uma cápsula para a determinação da umidade. O limite de plasticidade é definido, então, pela média aritmética das umidades obtidas. A Figura 7 mostra os aparatos utilizados para o ensaio do limite de plasticidade.

Figura 7: Equipamentos utilizados para o ensaio de limite de plasticidade



Fonte: O autor

Com os valores obtidos para os limites de liquidez (LL) e plasticidade (LP), foi possível calcular o índice de plasticidade (IP), mediante da equação (1). Todos os valores obtidos são expressos em porcentagem.

$$IP = LL - LP \quad (1)$$

4.2.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O ensaio de Difração de Raios X foi realizado para o material argiloso e cinzas (em pó) para a determinação das principais fases cristalinas presentes nos materiais. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT/Unesp, de Presidente Prudente. Para esta caracterização, foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 (Figura 8), com radiação de cobre $K\alpha_1$ com comprimento de onda $\lambda = 1.5406$, $K\alpha_2$ com comprimento de onda $\lambda = 1.5444$ e ângulo de varredura de 10° a 80° (2θ).

Esta técnica também foi utilizada para caracterizar com precisão os argilominerais presentes na fração argila depositada em lâmina durante a análise textural. Para este caso, o ângulo de varredura foi de 4° a 80° (2θ).

Figura 8: Equipamento Shimadzu XRD-6000 utilizado no ensaio



Fonte: O autor

4.2.1.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Para a identificação dos componentes químicos dos materiais, foi realizada a análise química qualitativa e quantitativa por espectrometria de Fluorescência de Raios X. Esta análise é baseada na medida das intensidades dos Raios X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra através da dispersão de energia.

Para ambos os materiais utilizados neste trabalho, a análise foi realizada no LCGRS da FCT/Unesp, de Presidente Prudente, utilizando um equipamento Shimadzu, modelo EDX – 7000 (Figura 9). Os materiais foram analisadas, em ar, na forma de pó, em substratos de poliéster biaxialmente-orientado de poli(tereftalato de etileno) (boPET, Mylar®) com área analisada de, aproximadamente, 80 mm².

Figura 9: Equipamento Shimadzu EDX-7000 utilizado no ensaio



Fonte: O autor

4.2.1.5 ANÁLISE TÉRMICA

Os materiais foram submetidos à análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TGA) para acompanhar as reações térmicas que ocorrem com o aumento da temperatura. Esta caracterização foi realizada com um equipamento TA Instruments, SDT Q-600, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMAC) da FCT/Unesp, de Presidente Prudente (Figura 10).

Figura 10: Equipamento TA Instruments utilizado no ensaio



Fonte: O autor

A quantidade de amostra analisada foi de 15 mg, porta-amostra de alumina e, como referência, um porta-amostra de alumina vazio. A atmosfera de reação foi oxidante, com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, varrendo um intervalo de temperatura de 30 a 1200°C .

4.2.2 PREPARAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP)

Para a preparação dos corpos de prova foi utilizado a argila e a cinza, após secagem, moagem e peneiradas em peneira de 0,59 mm (30 Mesh), como descrito anteriormente.

As massas cerâmicas foram preparadas com a incorporação de cinza nas proporções de 0, 5, 10, 15 e 20%, em massa. A quantidade de cada material utilizado para a preparação de 24 corpos de prova de cada mistura é apresentada na Tabela 1.

Tabela 3: Quantidade de argila e cinzas utilizadas na preparação dos corpos de prova

Nomenclatura Mistura	Quantidade de Materiais						Nº de CP
	Argila		Cinza A		Cinza B		
	Peso (g)	Porcentagem (%)	Peso (g)	Porcentagem (%)	Peso (g)	Porcentagem (%)	
C0 (Piloto)	480	100	0	0	0	0	24
A5	456	95	24	5	-	-	24
A10	432	90	48	10	-	-	24
A15	408	85	72	15	-	-	24
A20	384	80	96	20	-	-	24
B5	456	95	-	-	24	5	24
B10	432	90	-	-	48	10	24
B15	408	85	-	-	72	15	24
B20	384	80	-	-	96	20	24
Total	4320	-	240	-	240	-	216

Fonte: O autor

As misturas foram colocadas em garrafas plásticas fechadas e postas a girar em moinho de bolas (sem bolas) para homogeneização, por um período de 5 horas. Posteriormente, foram secas em estufa e resfriadas em dessecador, para, então adicionar água (~10%, em massa) para obtenção da massa plástica adequada para a conformação. As amostras úmidas foram colocadas em embalagem plástica vedada por 24 horas e manuseadas periodicamente a fim de obter uma melhor homogeneização da umidade. Imediatamente antes da prensagem, a massa plástica foi passada na peneira de 0,84mm (20 mesh) para obter uma melhor distribuição dos grãos e diminuir os aglomerados.

Os corpos de prova prismáticos de dimensões $60 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$, foram preparados em sextuplicatas, utilizando uma prensa hidráulica manual digital 20/100T, I-3001-S, CONTENCO (Figura 11), pertencente ao LCGRS, com uma pressão de 6 MPa durante a compactação dos CPs por um período de tempo de 1 minuto.

Figura 11: Prensa Contenco utilizada na confecção dos corpos de prova



Fonte: O autor

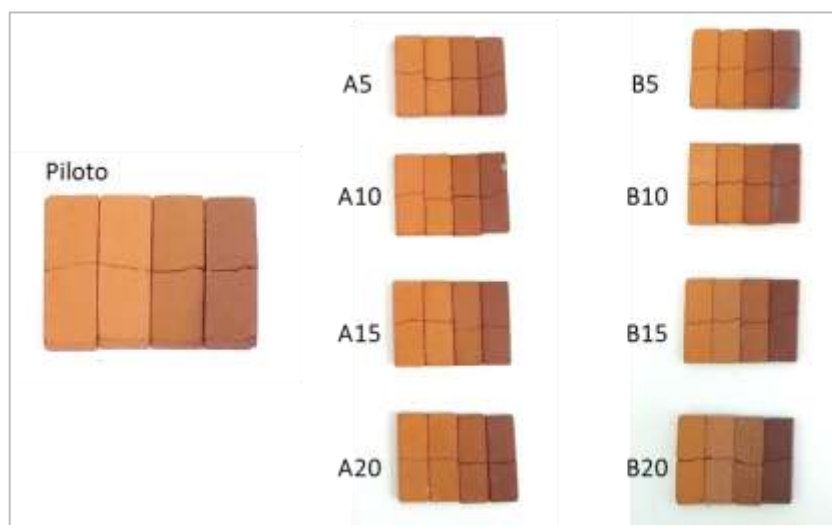
Os corpos de prova foram pesados e medidos imediatamente após a compactação e, também, após a secagem em estufa 110°C por 24 horas. Subsequentemente, os CPs foram submetidos ao processo de sinterização variando a temperatura em 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, usando um forno JUNG N1200 (Figura 12), com uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e patamar de queima de 1 hora em atmosfera oxidante.

Figura 12: Forno JUNG utilizado no processo de queima dos corpos de prova



Fonte: O autor

Figura 13: Corpos de prova após o processo de sinterização



Fonte: O autor

Após o processo de sinterização, os CPs foram novamente pesados, medidos e submetidos aos ensaios mecânicos módulo de ruptura à flexão e, em seguida, aos ensaios físicos de retração linear, absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente. Posteriormente a esses ensaios, foram realizados o ensaio de Difração de Raios-X dos corpos de prova, a fim de analisar as fases cristalinas das amostras nas diversas temperaturas de queima, e a microscopia óptica, com a finalidade de visualização da variação microestrutural de cada amostra.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

4.2.3.1 MÓDULO DE RUPTURA A FLEXÃO (MRF)

A tensão ou módulo de ruptura à flexão (TRF ou MRF) de três pontos é a tensão necessária para romper um corpo de prova. O MRF foi obtido por meio da equação (2):

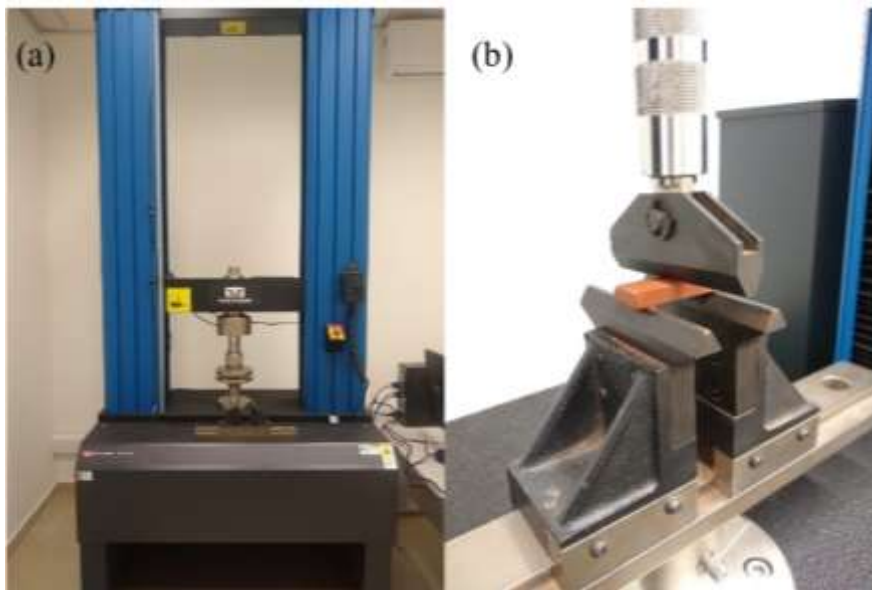
$$MRF (MPa) = \frac{3F \times L}{2b \times h^2} \quad (2)$$

Na equação (2), F, a força aplicada (em N); L, a distância entre as duas barras de apoio (em mm); b é a medida da base do corpo de prova (em mm) e; h, a altura do corpo de prova (em mm).

As medidas do MRF foram feitas utilizando uma máquina de ensaio da marca EMIC, modelo 23-100 (Figura 14a). O corpo de prova é colocado sobre dois apoios, distantes 40mm um do outro, e um cutelo articulado aplicou uma força

(deslocamento de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) no centro do CP, até a sua ruptura (Figura 14b). A área da seção de aplicação da carga é calculada pelo software mediante das dimensões, medidas com o paquímetro, que foram inseridas ao programa a cada ensaio.

Figura 14: (a) Máquina de ensaio EMIC de tensão de ruptura; (b) Corpo de prova posicionado para o ensaio de MRF de 3 pontos



Fonte: O autor

4.2.3.2 POROSIDADE APARENTE (PA)

As metades dos corpos de prova, após o ensaio de MRF e secos em estufa a 110°C por 24h, foram pesados em balança digital analítica com precisão de 0,01g. Para a determinação dos ensaios físicos, foi utilizado o Método de Arquimedes. Para isso, os Cps foram submersos em água destilada fervente por um período de 2 horas e em seguida mantida por mais 22 horas submerso em água a temperatura ambiente (Figura 15).

Figura 15: (a) Corpos de prova no processo de fervura em água destilada; (b) Corpos de prova no processo de submersão por 22horas



Fonte: O autor

A porosidade aparente (PA) é a porcentagem do volume de poros abertos do corpo de prova em relação ao seu volume total, calculada pela equação (3). Para tanto, foi medida a massa do corpo de prova imerso em água utilizando o método de Arquimedes e uma balança hidrostática (Figura 16).

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3)$$

Na equação (2), M_u é a massa do corpo úmido (em g) após retirado da submersão, M_s representa a massa do corpo de prova seco após estufa e M_i , a massa do corpo imerso em água.

Figura 16: Pesagem do corpo de prova pelo método de Arquimedes



Fonte: O autor

4.2.3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

O ensaio de absorção de água (AA) foi realizado de acordo com a NBR 15270 (ABNT, 2005), sendo que o índice de absorção expressa a porcentagem de água absorvida pelo corpo de prova. O índice de absorção de água foi determinado utilizando a equação (4):

$$AA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (4)$$

Na equação (4), M_u e M_s representam a massa úmida e a massa seca de cada corpo de prova, respectivamente, expressas em gramas.

4.2.3.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é a razão da massa pelo volume. Entretanto, pode-se determinar a MEA por meio da equação (5).

$$MEA (g/cm^3) = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (5)$$

Na equação (5), M_s representa a massa do corpo de prova seco após estufa, M_u a massa do corpo úmido e M_i a massa do corpo imerso em água. Todas as massas utilizadas na expressão devem estar na unidade de medida gramas (g).

4.2.3.5 RETRAÇÃO LINEAR POR QUEIMA (RLQ)

A retração linear por queima (RLq) é calculada em porcentagem com os comprimentos inicial do corpo de prova e o comprimento final após a queima. A equação (6) utilizada para a determinação do índice consiste em:

$$RLq (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (6)$$

Na equação (6), RLq representa o percentual da retração linear do corpo de prova após a queima, C_i é o comprimento inicial do corpo de prova antes da queima, C_f é o comprimento final do corpo de prova, medido após a queima.

4.2.3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise de difração de Raios-X foi realizada nos corpos de prova queimados para a verificação das fases cristalinas formadas na peça. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT/Unesp, de Presidente Prudente. Para esta caracterização, foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação de cobre $K\alpha_1$ com comprimento de onda $\lambda = 1.5406$, $K\alpha_2$ com comprimento de onda $\lambda = 1.5444$ e ângulo de varredura de 10° a 80° (2θ).

4.2.3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica foi realizada com o uso do microscópio óptico mediante um equipamento Zeiss Discovery V.12 com um aumento de 50 vezes, pertencente ao Laboratório de Traços de Fissão Nuclear, do Departamento de Física da FCT/Unesp, de Presidente Prudente (Figura XX). Nesta análise foi observada a superfície interna das amostras, na região de fratura, após o processo de sinterização, buscando observar partículas, poros e defeitos. Foram obtidas imagens das amostras Piloto (0%), A10, A20, B10 e B20. Para obtenção das imagens, corpos de prova passaram pelo processo de lixamento para a uniformização da superfície.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

5.1.1 ANÁLISE TEXTURAL

A amostra do material argiloso foi submetida ao ensaio de análise textural pelo método da pipeta, em que os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 4 – Análise Textural do material argiloso

Média	Areia	Argila	Silte
	%	%	%
Argila Mistura	21,6	52,6	25,8

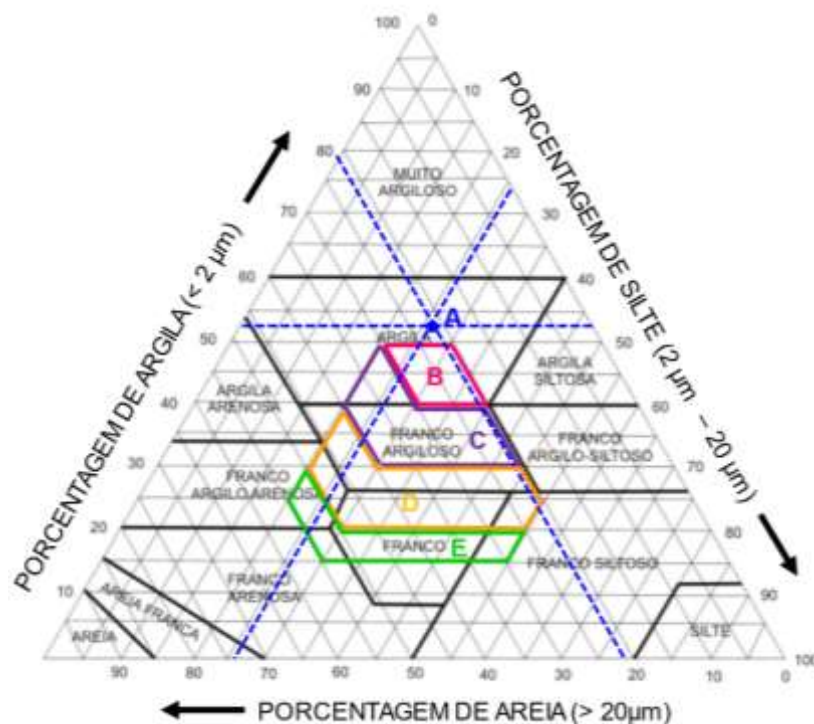
Fonte: O autor

De acordo com os percentuais granulométricos obtidos, o material analisado é classificado como argiloso, indicado pelo ponto A no diagrama granulométrico de solo da Figura 16. Essa classificação indica que o material é de alta plasticidade, ocasionando um alto grau de empacotamento e um aumento do gradiente de umidade interior das peças, que pode levar a retrações e a deformações nos materiais. Embora a areia presente na amostra atue como material desplastificante, o percentual não é suficiente para evitar a plasticidade excessiva, permitindo, portanto, a inserção de materiais não plásticos para proporcionar boa trabalhabilidade (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997).

A adição dos materiais não plásticos, como os resíduos de cinzas utilizados neste trabalho, pode auxiliar no ajuste do material para se adequar em uma das regiões do diagrama de Winkler, indicadas pelas áreas B, C, D e E, da Figura 17. Essas regiões indicam as faixas de composição granulométrica de areia, argila e

silte recomendadas para aplicações específicas de massas cerâmicas. Na região B, por exemplo, o material a ser produzido possui boa qualidade, porém, ainda com um percentual elevado de argila. Com isso, o material deverá exigir maior quantidade de água para adquirir boa plasticidade, o que conduz a um alto grau de compactação, entretanto dificulta a eliminação de água durante a secagem e a queima devido à redução dos poros. Como efeito, o produto final pode sofrer maiores retrações e/ou deformações. Já as massas cerâmicas com composição encontrada na região C são adequadas para a fabricação de telhas e capas, enquanto aquelas pertencentes às regiões D e E podem ser utilizadas para fabricação de tijolos furados e maciços, respectivamente (PRACIDELLI e MELCHIADES, 1997).

Figura 17: Diagrama granulométrico de solos e regiões do diagrama de Winkler



Fonte: Adaptado de Pracidelli e Melchiades (1997)

Embora o diagrama de Winkler forneça orientações sobre a composição granulométrica da massa cerâmica, somente a mistura balanceada não é condição suficiente para a obtenção de produtos de boa qualidade. Deve-se levar em consideração outros fatores, tais como o teor de umidade, a temperatura de queima e a pressão de compactação, que influenciam nas características dos produtos finais.

5.1.2 LIMITES DE ATTERBERG

Os limites de Atterberg obtidos pelo método de Casagrande estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 5: Limites de Atterberg

Limites de Atterberg (%)	
Limite de Liquidez	62,80
Limite de Plasticidade	26,29
Índice de Plasticidade	36,51

Fonte: O autor

O valor obtido para o índice de plasticidade (IP) desta amostra caracteriza um material argiloso, de alta plasticidade ($IP > 15\%$) (NASCIMENTO, 2020), concordando com os resultados da análise textural já apresentados. De acordo com MACEDO et al. (2008), os limites estabelecidos para uma argila utilizada em cerâmica vermelha, consistem no intervalo de valores de 30 a 60% para o limite de liquidez (LL), de 15 a 30% para o limite de plasticidade (LP) e de 10 a 30% para o índice de plasticidade (IP). Vieira et al. (2011) afirma que o valor mínimo para o IP

consiste em 10%, sendo que valores menores podem apresentar problemas no momento do processamento, visto que este é o limite mínimo utilizado nas indústrias. Os autores afirmam, ainda, que as argilas, geralmente, apresentam valores, significativamente, superiores a 10% do IP.

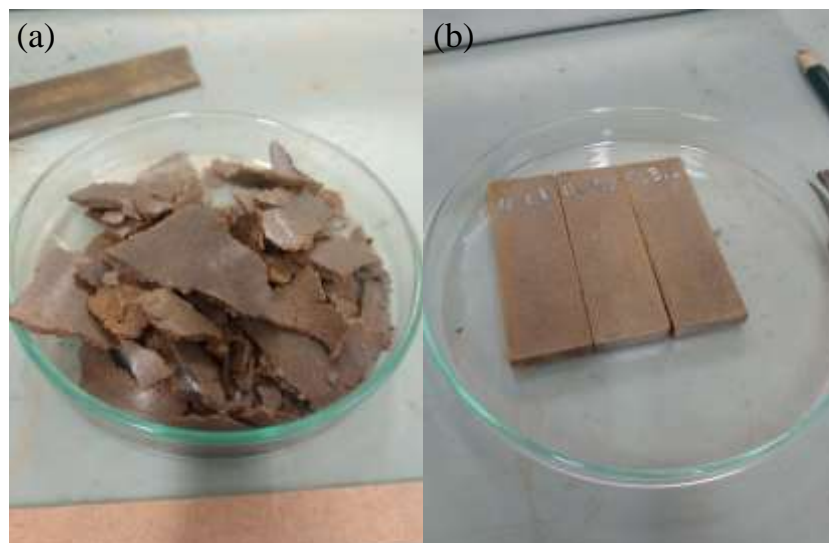
Os resultados obtidos no ensaio mostram que a argila utilizada no presente trabalho apresenta índices, minimamente, superiores aos intervalos de valores apresentados por Macedo et al. (2008), fato este que sugere a adição de materiais não plásticos para a obtenção de traços adequados para fabricação dos produtos cerâmicos (tijolos e blocos estruturais), como sugerido pelo diagrama de Winker.

Para verificar qual a porcentagem ideal para a mistura de argila utilizada neste trabalho, foram umedecidas amostras com 10, 15 e 20% para verificar o comportamento da massa. Foi observado que a amostra com 20% de umidade apresentou água excedente na massa de argila, o que poderia levar a uma consistência indesejada, descartando-se, então, a possibilidade de utilização dessa porcentagem de umidade. Já as amostras com teor de umidade de 10 e 15% apresentaram consistências aparentemente semelhantes, e para verificar qual seria a ideal foram modelados corpos de prova com ambas as massas. Ao aplicar a pressão para conformação no valor de 6MPa, a amostra de 15% de umidade extravasou e não foi possível a modelagem no formato dos corpos de prova. No entanto, com a amostra de 10% de umidade, obteve-se os corpos de prova com boa qualidade. Bicalho et al. (2014) afirma que o método de Casagrande apresenta limitações capazes de alterar os resultados, e, dentre esses, encontram-se a interferência do operador e as condições dos equipamentos. Santos (1989) já havia relatado que a umidade de prensagem deve ser próxima à natural e é acertada por tentativa. Segundo o autor, a umidade a ser adicionada à massa cerâmica é,

geralmente, a metade do limite de plasticidade de Atterberg. Isso justifica a escolha do valor mínimo de umidade utilizado neste trabalho, mesmo os resultados do ensaio indicando o índice de plasticidade maiores.

A Figura 18 mostra as amostras conformadas com 15% (Figura 17(a)) e com 10% de umidade (Figura 18 (b))

Figura 18: Amostras para testagem de umidade: (a) adição de 15% de umidade; (b) adição de 10% de umidade.

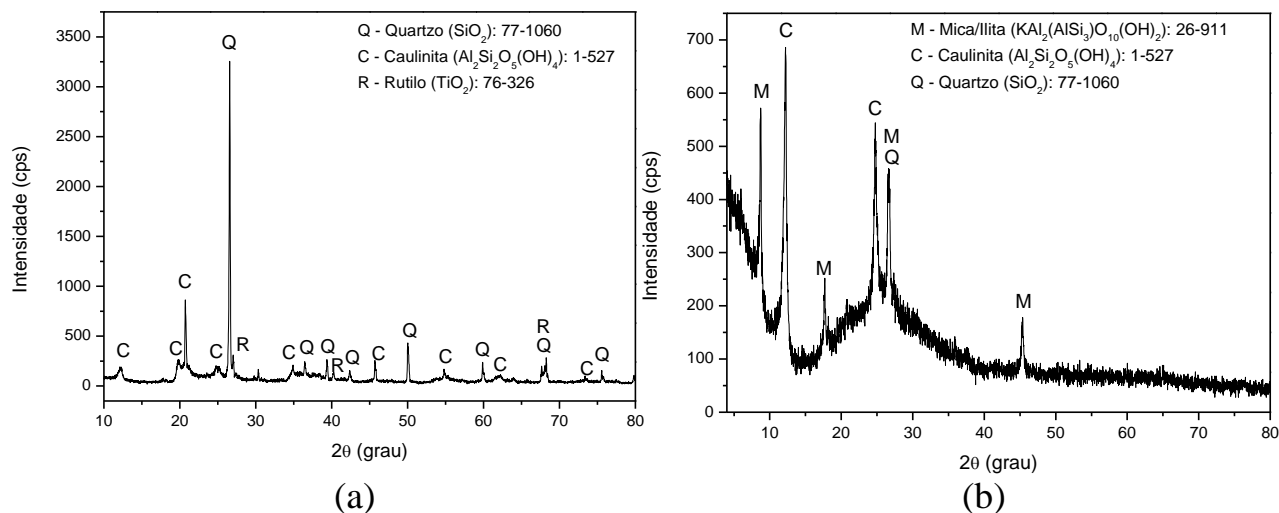


Fonte: O autor

5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X: Material argiloso e cinzas

A Figura 19 mostra os difratogramas de Raios X do material argiloso em pó (Figura 19(a)) e orientado em lâmina de vidro (Figura 19(b)).

Figura 19: Difratogramas de Raios X: (a) do material argiloso em pó; (b) fração argila orientada em lâmina



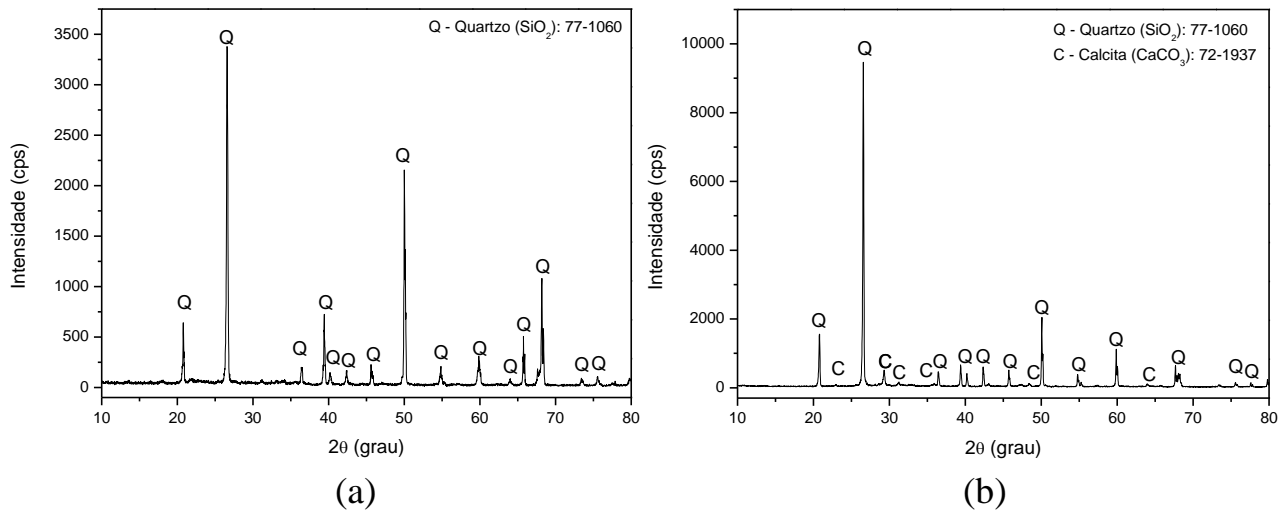
Fonte: O autor

Para a amostra em pó do material argiloso, foi identificada a presença predominante de sílica (SiO_2), na forma de quartzo, assim como picos de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e rutilo (TiO_2). Para a amostra da fração argila depositada em lâmina de vidro, os resultados de DRX mostraram, também, a presença do argilomineral ilita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) pertencente ao grupo das micas. Teixeira et al. (2001) já havia caracterizado diversas argilas da mesma região onde este material argiloso foi coletado. Os resultados apresentados pelos autores mostraram que o argilomineral caulinita é predominante nas argilas da região do Oeste Paulista.

A Figura 20 mostra os difratogramas de Raios X das cinzas A e B. Os resultados mostram que ambas as cinzas são compostas de quartzo, predominantemente. A cinza B apresenta, além dos picos de quartzo, alguns picos característicos de carbonato de cálcio (CaCO_3). Para Chowdhury et al (2015), é muito comum que as cinzas produzidas por um processo de incineração abaixo de 500°C , possuam a predominância de carbonatos, especialmente a calcita (CaCO_3),

enquanto aquelas incineradas em temperatura próxima a 1000°C, prevalecerá o óxido de cálcio (CaO).

Figura 20: Difratogramas de Raios X: (a) Cinza A (Panorama); (b) Cinza B (Três Lagoas)



Fonte: O autor

5.1.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Tabela 4 apresenta a composição química da argila e das cinzas A e B.

De acordo com os resultados obtidos observa-se que a argila utilizada é constituída, principalmente, de SiO_2 (48,041%), Al_2O_3 (20,614%) e Fe_2O_3 (7,638%). Os óxidos de titânio (TiO_2) e potássio (K_2O) aparecem em menores quantidades, porém ainda predominantes quando comparados aos óxidos minoritários. Estes resultados corroboram com aqueles observados na difração de Raios X desta amostra. O SiO_2 presente na amostra pode estar relacionado à fase majoritária de quartzo identificada, assim como o TiO_2 ao rutilo. Nas argilas, o SiO_2 pode apresentar-se em forma de sílica livre, ou seja, quartzo, ou podem se fazer presentes nos minerais argilosos, enquanto que a alumina (Al_2O_3) faz parte da formação da estrutura dos aluminossilicatos, como a caulinita e minerais micáceos

(JUNIOR et al., 2020). Da mesma forma, o K_2O pode estar associados à presença dos argilominerais illita e atuam como fundentes, contribuindo com a formação da fase líquida durante o processo de sinterização (COUTINHO, 2016). A concentração dos óxidos K_2O , Fe_2O_3 , CaO e TiO_2 , somados, é de, aproximadamente, 14%. Esmeray e Atis (2019) explicam que, quando essa concentração é superior a 9%, a argila é caracterizada como refratária. Embora o Fe_2O_3 apresente um percentual relevante, não foi observada nenhuma fase cristalina associada, indicando que pode estar presente na forma iônica na amostra. A quantidade presente de óxido de ferro (Fe_2O_3) na argila influencia na cor obtida dos tijolos cerâmicos após a queima (REIS et al., 2020), sendo que quanto maior a concentração mais avermelhada é a cor do produto final. A perda ao fogo de 19,5% está relacionada à presença de matéria orgânica e à perda de hidroxilas pertencentes aos argilominerais presentes na amostra (caulinita e illita). A composição mineralógica do material argiloso analisado é característica das argilas encontradas na região (TEIXEIRA, 2008).

Tabela 6: Composição química Quali-Quantitativa

ELEMENTOS	Argila Mistura	Cinza A	Cinza B
	%	%	%
SiO_2	48,071	56,750	39,160
Al_2O_3	20,614	7,715	-
Fe_2O_3	7,638	3,909	3,455
TiO_2	1,754	2,703	1,027
K_2O	1,480	1,427	5,111
CaO	0,396	16,056	32,101
SO_3	0,258	1,352	7,829

MnO	0,089	0,206	0,915
V ₂ O ₅	0,064	-	0,031
ZrO ₂	0,046	0,048	0,036
Cr ₂ O ₃	0,032	0,038	0,018
CuO	0,017	0,027	0,027
ZnO	0,009	-	0,034
SrO	0,009	0,037	0,202
Y ₂ O ₃	0,006	-	0,002
NiO	0,006	-	0,009
NbO	0,005	0,005	-
Ga ₂ O ₃	0,004	-	-
ZnO	-	0,044	-
Ag ₂ O	-	0,018	-
Rb ₂ O	-	0,007	0,014
P ₂ O ₅	-	-	1,246
HgO	-	-	0,023
Br	-	-	0,012
PF	19,5	9,66	8,75

Fonte: O autor

A composição das cinzas A e B indica a presença majoritária de SiO₂ e CaO. Para a cinza A, há, ainda, a predominância de Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e K₂O, nesta ordem, enquanto que, para a cinza B, essa predominância ocorre com os compostos SO₃, K₂O, Fe₂O₃ e TiO₂. Chowdhury et al. (2015) apresentaram um trabalho comparando o uso de diversas cinzas em uma matriz cimentícia. Além de mostrar resultados da composição química destas cinzas, os autores comparam com diversas outras composições relatadas na literatura. O que se observa, de uma forma geral, é que, embora os compostos químicos sejam semelhantes, há uma

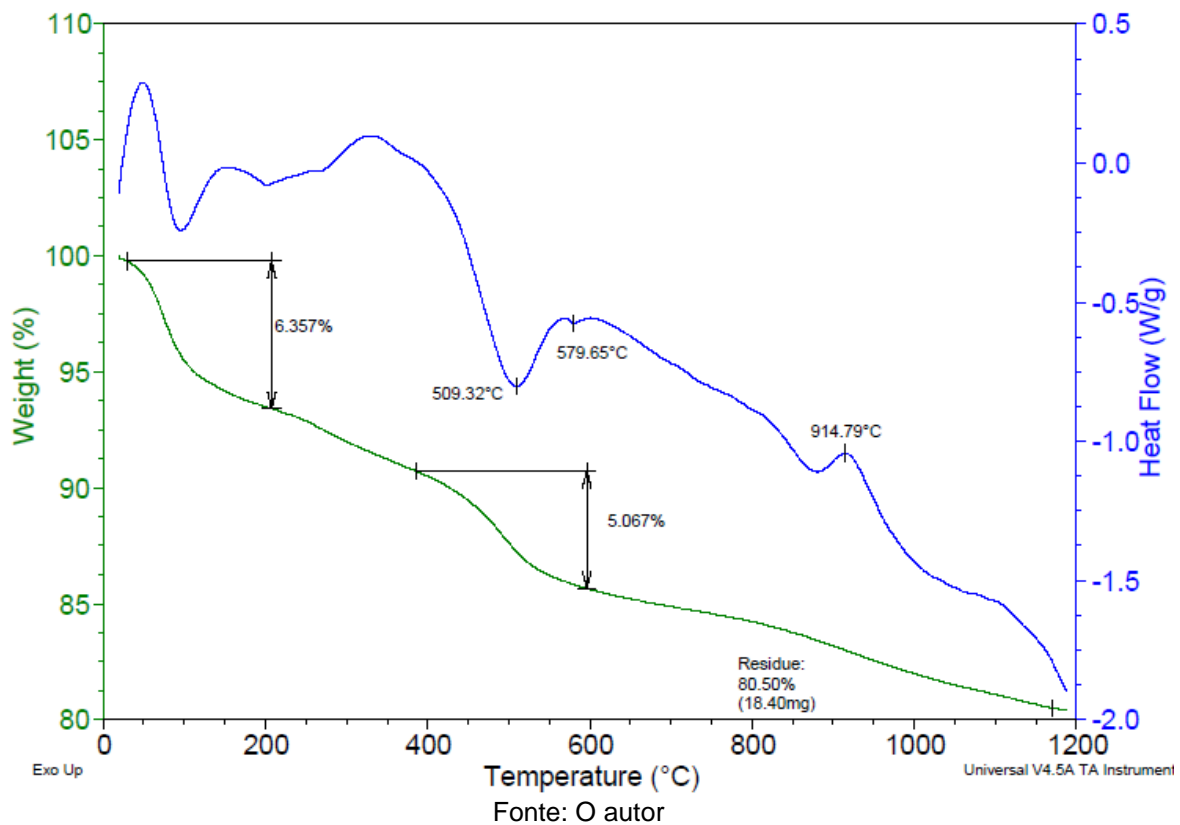
variação na quantidade, como ocorre para as duas cinzas estudadas neste trabalho. Esta variação se estende a outros trabalhos da literatura, como o de Bonfim et al (2021), que também mostra a composição química de diferentes cinzas, incluindo a cinza da queima do eucalipto e o de Girón et al (2012), que mostra a composição química especificamente desta cinza. Para Chowdhury et al. (2015), existem vários fatores que influenciam os aspectos quantitativos e qualitativos das cinzas produzidas em um processo de combustão. Dentre eles, os autores destacam a temperatura de combustão, os tipos de fornos e as espécies de árvores que originam a madeira para a queima. Estes fatores alteram, pois, a composição química final da cinza, bem como a perda de massa por ignição, como observado nos resultados de ambas as cinzas (A e B), mostrados na Tabela 4.

5.1.5 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 21 apresenta os resultados de análise térmica do material argiloso. Os dados de termogravimetria mostram uma perda de massa inicial (~100°C) associada à perda de água livre adsorvida na superfície da partícula de argila, seguida de uma perda até os 400°C correspondente à queima das substâncias orgânicas. A segunda perda de massa relevante está associada a um pico endotérmico em torno de 509°C. Essa reação é característica da perda das hidroxilas do argilomineral caulinita presente no material. Como resultado, é formada uma fase metaestável, denominada metacaulinita, que poderá sofrer transformações em temperaturas maiores originando outras fases estáveis, como a mulita. O pico exotérmico em torno de 914°C pode indicar a cristalização desta nova fase. Nascimento et al (2020) sugere que, nesta faixa de temperatura, a existência do pico exotérmico pode estar

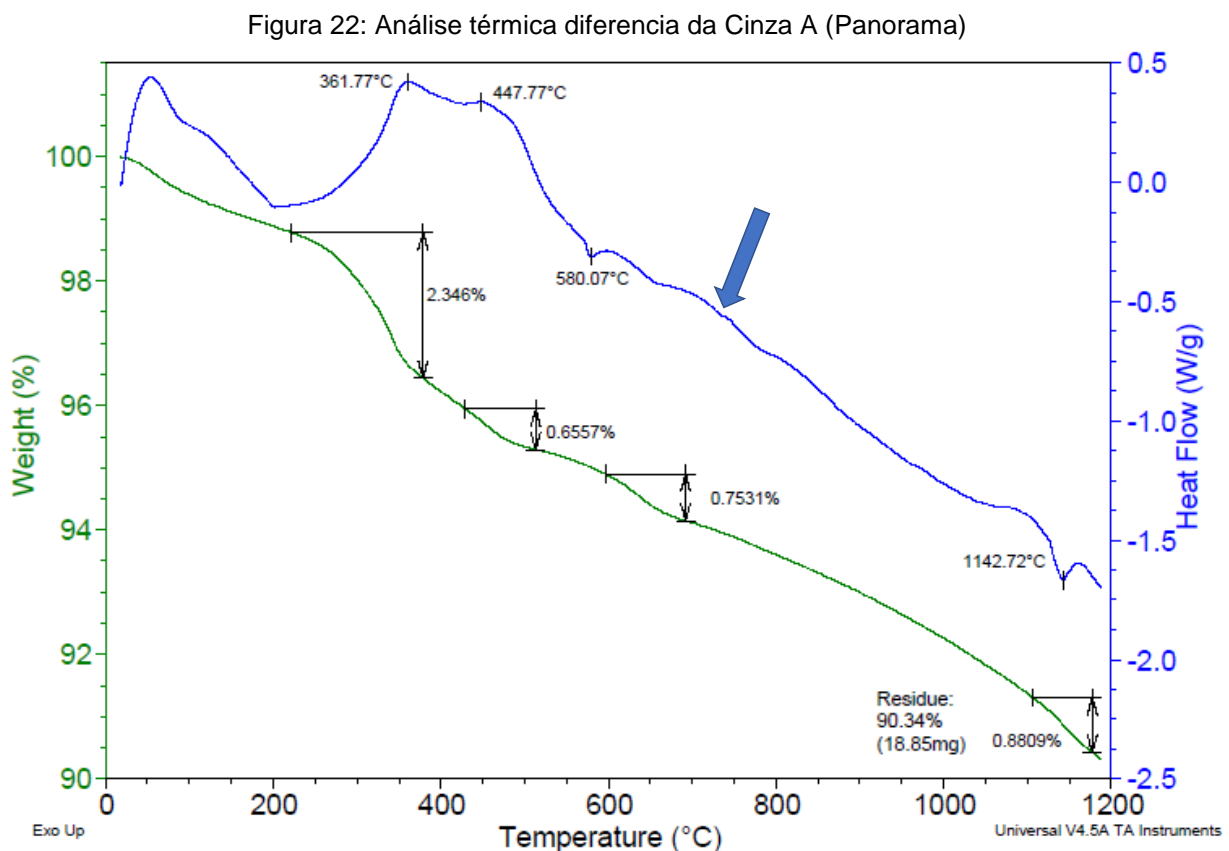
relacionada à formação de espinélio, após a total destruição da estrutura da ilita. Já o pico endotérmico próximo de 579°C corresponde à transição de fase do quartzo (α - β) (SOUZA, 2011). A contínua perda de massa acima de 600°C é decorrente da perda de hidroxilas pela mica/ilita, também presente na amostra, conforme os resultados da DRX. A perda de massa das micas ocorre lentamente em uma ampla faixa de temperatura, cuja curva de TG tem a característica daquela mostrada na Figura 21.

Figura 21: Análise térmica diferencial do material argiloso



A Figura 22 mostra o termograma da cinza A. A perda de massa inicial, abaixo de 100°C está relacionada à perda de umidade da amostra. As duas perdas de massa que acompanham as reações exotérmicas observadas entre 300 e 500°C podem estar associadas à queima de biomassa remanescente na amostra. De

acordo com os trabalhos de Sena et al (2021) e Kumar et al (2021), a perda de massa em torno de 350°C pode estar relacionada à degradação da celulose e hemicelulose ainda presentes na cinza. Os picos endotérmicos observados em 580°C e 1142°C correspondem à transição do quartzo- α para quartzo- β e de quartzo- β para tridimita, respectivamente. É observado, também, uma leve perda de massa próximo à 650°C, juntamente com um suave pico endotérmico na curva de DSC, indicado pela seta (Figura 22). Esta reação pode estar associada à degradação de uma diminuta quantidade de carbonato (SENA, 2021). Embora não tenha sido observada nenhuma fase cristalina relacionada à carbonatos na DRX desta amostra, é verificada a presença de 16,056% de CaO na composição química desta cinza A, o que nos leva a considerar a presença deste composto na forma de carbonato.

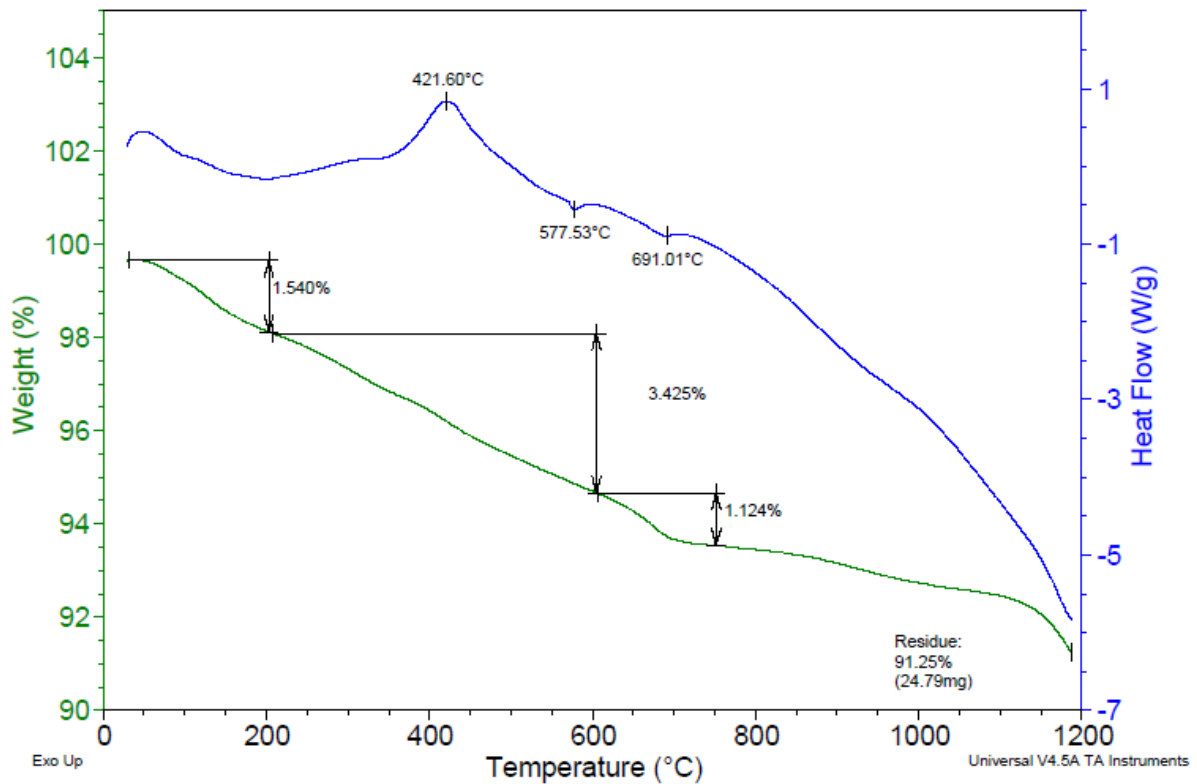


Fonte: O autor

A Figura 23 mostra os resultados da análise térmica da cinza B.

Igualmente à amostra anterior, a perda de massa inicial corresponde à perda de umidade, enquanto aquela associada ao pico exotérmico em 421°C indica queima de biomassa residual, cuja reação é influenciada pela quantidade de celulose, hemicelulose e lignina ainda presente na amostra (KUMAR, 2021). Outra perda de massa relevante ocorre em torno de 700°C, associada ao pico endotérmico em 691°C. Essa reação pode estar relacionada à degradação do carbonato de cálcio (calcita) identificado na DRX desta amostra e liberação de CO₂. Novamente, no trabalho de Sena et al (2021), os autores afirmam que este perfil da curva de TG entre 300 e 500°C é atribuída à presença de decomposições múltiplas, com diferentes contribuições oriundas de matéria orgânica (biomassa) e porções de calcita coexistindo no resíduo. O pico endotérmico observado em 577°C, igualmente para a amostra da cinza A, indica a transição de fase do quartzo, também presente nesta cinza.

Figura 23: Análise térmica diferencial da Cinza B (Três Lagoas)



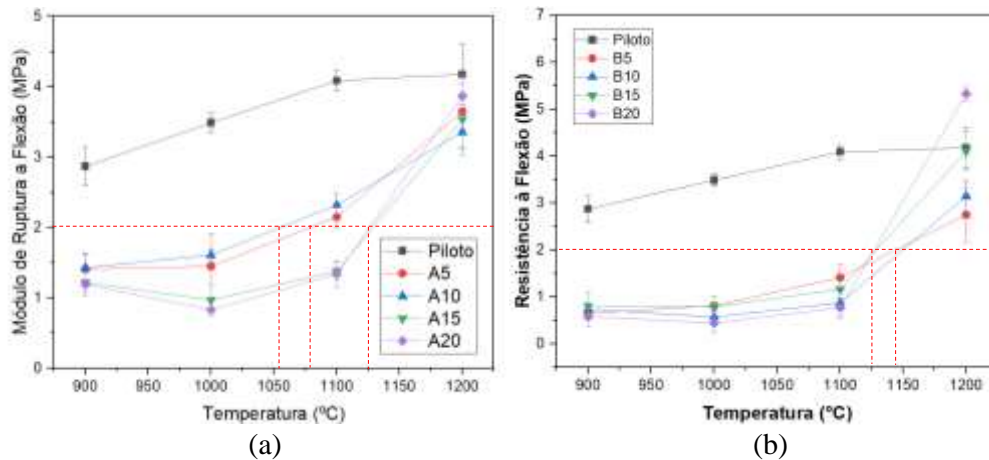
Fonte: O autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

5.2.1 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (MRF)

A Figura 24 apresenta os valores obtidos do ensaio de MRF dos corpos de prova de referência (0%), e com a adição da cinza A (Figura 24(a)) e cinza B (Figura 24 (b)).

Figura 24: Módulo de Ruptura à Flexão dos corpos de prova com a incorporação: (a) da cinza A; (b) da cinza B



Fonte: O autor

Os resultados mostram que a incorporação de ambas as cinzas provocou uma queda expressiva na resistência dos corpos de prova a baixas temperaturas. Este comportamento pode estar associado à presença do quartzo em ambas as cinzas adicionadas às amostras. Além disso, o processo de sinterização ainda é incipiente em temperaturas abaixo de 1000°C. Note que, para as amostras com 15 e 20% de cinza A incorporada (Figura 24(a)), o MRF diminui ligeiramente em 1000°C, quando comparada às mesmas amostras queimadas à 900°C, sugerindo que o aumento de quartzo na amostra (proveniente da cinza), associada à carência de sinterização podem contribuir com a diminuição da resistência do material. Santos (1989) afirma que a faixa mínima de valores aceitáveis de MRF irá depender do produto a ser fabricado. Segundo o autor, o mínimo estabelecido para a resistência mecânica à flexão para tijolos cerâmicos de alvenaria é de 2MPa, para tijolos furados, o valor deve ser maior que 5,4 MPa e para telhas, o valor mínimo recomendado deve ser de 6,4 MPa (SANTOS, 1989). Atualmente, no Brasil, a NBR 15270-1 estabelece os requisitos para os componentes cerâmicos – blocos e tijolos de alvenaria. Esta norma, define os valores limites mínimos de 1,5 MPa e 3,0 MPa para os blocos de

vedação utilizando os furos na horizontal e furos na vertical, respectivamente. Entretanto, a NBR 15270-2, que trata do método para estabelecer este requisito define que o ensaio deva ser de compressão. Já a NBR ISO 10545-4 trata especificamente da determinação de carga de ruptura e do módulo de ruptura à flexão. Porém, esta norma e suas demais partes estabelecem critérios para placas de revestimento. As recomendações desta NBR 10545 sugerem realizar testes com lotes de placas (pisos ou revestimentos) que devem ser cortadas, quando a espessura for menor que 7,5mm. Demarch et al (2019) realizaram uma análise crítica criteriosa acerca das recomendações desta NBR e concluíram que há diferenças relevantes entre resultados dos ensaios realizados nas peças cortadas e inteiras. Segundo os autores, o corte das peças pode atuar como um concentrador de defeitos ou falhas que interferem diretamente o desempenho da peça ensaiada. Os autores concluem ainda, a partir de análises estatísticas realizadas, com certeza de 95%, que o MRF apresenta resultados diferentes para as amostras inteiras e cortadas.

Considerando que a NBR 10545 trata de pisos e revestimentos, os resultados de resistência obtidos neste trabalho serão, portanto, amparados pela literatura de Santos (1989) e pela NBR 15270, que trata de blocos e tijolos de alvenaria.

De acordo com a Figura 24 (a), as amostras com 5 e 10% da cinza A incorporada tendem a superar o valor mínimo de 2 MPa do MRF a partir das temperaturas de 1050 e 1075°C, respectivamente (linhas tracejadas). Para os demais teores de cinza (15 e 20%, esta marca tem a tendência de ser atingida nas temperaturas de queima superiores à 1125°C.

Para as amostras com a cinza B incorporada (Figura 24 (b)), o limite mínimo do MRF tende a ser superado para as amostras contendo 15 e 20% de cinza, nas

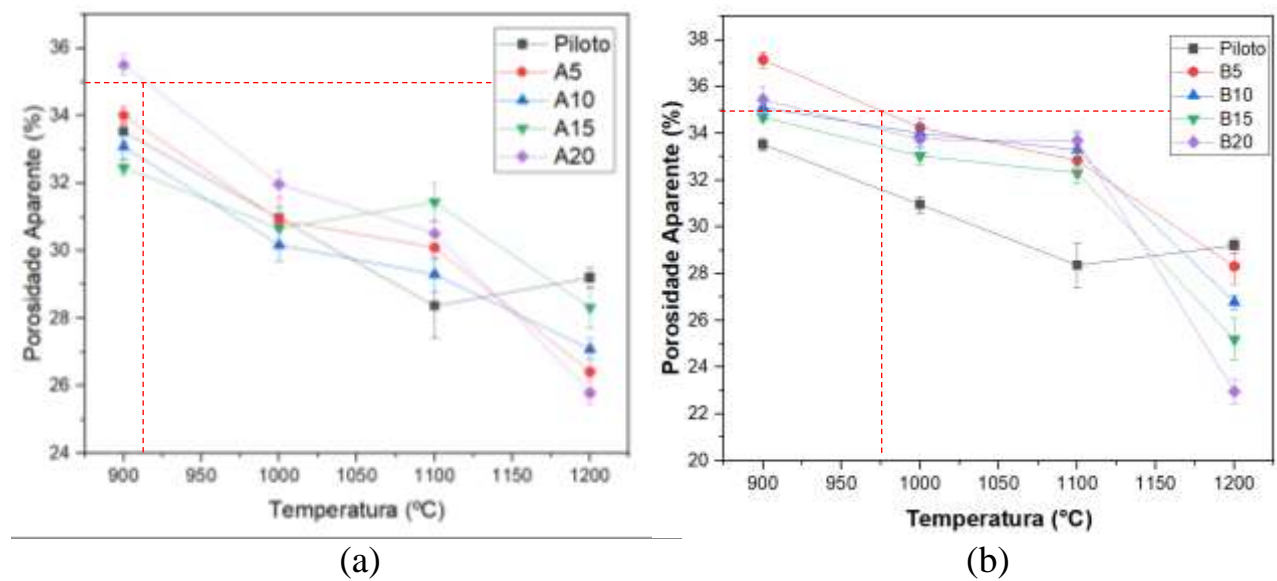
temperaturas acima de 1125°C, enquanto as amostras com 5 e 10% de cinza, atingem a marca dos 2 MPa em temperaturas acima de 1150°C.

Para as amostras com a cinza A incorporada, os valores ficaram abaixo daquele apresentado pela amostra padrão, para todas as temperaturas de queima. Já para as amostras com a cinza B, o comportamento é semelhante, com exceção para as amostras com 15 e 20% de resíduo incorporado, sinterizadas em 1200°C. Este comportamento pode estar associado à presença significativa de K₂O na cinza B (~3,6% a mais, comparada à cinza A), como mostrou os resultados de FRX. O K₂O pode atuar como agente fundente na amostra, auxiliando o processo de sinterização em 1200 °C para estas amostras. Além do K₂O, a cinza B também apresenta um teor maior de CaO, quando comparada à cinza A (~16% a mais). O Ca na forma de íon, assim como o K, também atua como modificadores de rede, inserindo-se nos interstícios do reticulado da rede de silicato da matriz cerâmica. Com isso, as ligações são rompidas e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da temperatura de fusão, facilitando a formação da fase líquida. Juntamente com esse processo, está associada a formação de novas fases cristalinas que podem contribuir com o aumento da resistência do material nestas temperaturas maiores, como foi observado para ambos os casos na temperatura de 1200°C.

5.2.2 POROSIDADE APARENTE (PA)

A Figura 25 mostra os resultados obtidos do ensaio de porosidade aparente dos corpos de prova padrão (referência – 0%), e com a adição da cinza A (Figura 25(a)) e cinza B (Figura 25(b)).

Figura 25: Porosidade Aparente dos corpos de prova com a incorporação: (a) da cinza A; (b) da cinza B



Fonte: O autor

Os resultados mostram que os valores de PA dos corpos de prova com a incorporação da cinza A se aproximaram dos valores apresentados pela amostra padrão. Na temperatura de sinterização de 1100°C, os valores de PA das amostras contendo a cinza A superam aqueles da amostra padrão, chegando à ~3% maior para a amostra com 15% de cinza. Já para a temperatura de 1200°C, há uma inversão do comportamento, em que todas as amostras contendo teores de cinza passam a apresentar PA menores que aquele da amostra padrão. A amostra com 20% de cinza, por exemplo, apresentou o menor resultado, equivalente a uma PA ~3% menor que o da amostra padrão.

Com relação aos valores de PA para os corpos de prova com a incorporação da cinza B, observou-se que todas as amostras contendo a cinza B, mantiveram-se com valores acima da referência até a temperatura de 1100°C. Já para a temperatura de 1200°C, os valores da PA dos corpos de prova contendo a cinza B foram menores que aqueles apresentados pela amostra de referência. A amostra com 20% de cinza incorporada, por exemplo, chegou a conter cerca de 6,5% de

porosidade a menos, quando comparada à amostra padrão, representando a maior variação dentre as amostras com a cinza B.

Para ambos os casos, para as temperaturas de sinterização acima de 1000°C, todas as amostras apresentaram valores de PA abaixo do limite máximo estabelecido de 35%, para produção de tijolos (NASCIMENTO, 2020), embora os valores já sejam inteiramente alcançados em ~925°C para as amostras contendo a cinza A (Figura 25 (a)) e em ~975°C para as amostras contendo a cinza B (Figura 25 (b)).

De uma forma geral, a PA está relacionada à formação de fase líquida promovida, principalmente, pela matriz cerâmica. Essa fase líquida, geralmente formada em altas temperaturas, é decorrente, principalmente, dos componentes pertencentes à argila, ou seja, de íons liberados da decomposição dos argilominerais. Estes íons e/ou elementos se difundirem na região de contato entre as partículas provocando a coalescência dos grãos. Com isso, há um aumento do tamanho destes grãos (em contato) que, por sua vez, provoca a diminuição dos espaços vazios ao redor. Isso caracteriza o fechamento dos poros abertos, denominado de PA (SUTCU, 2019).

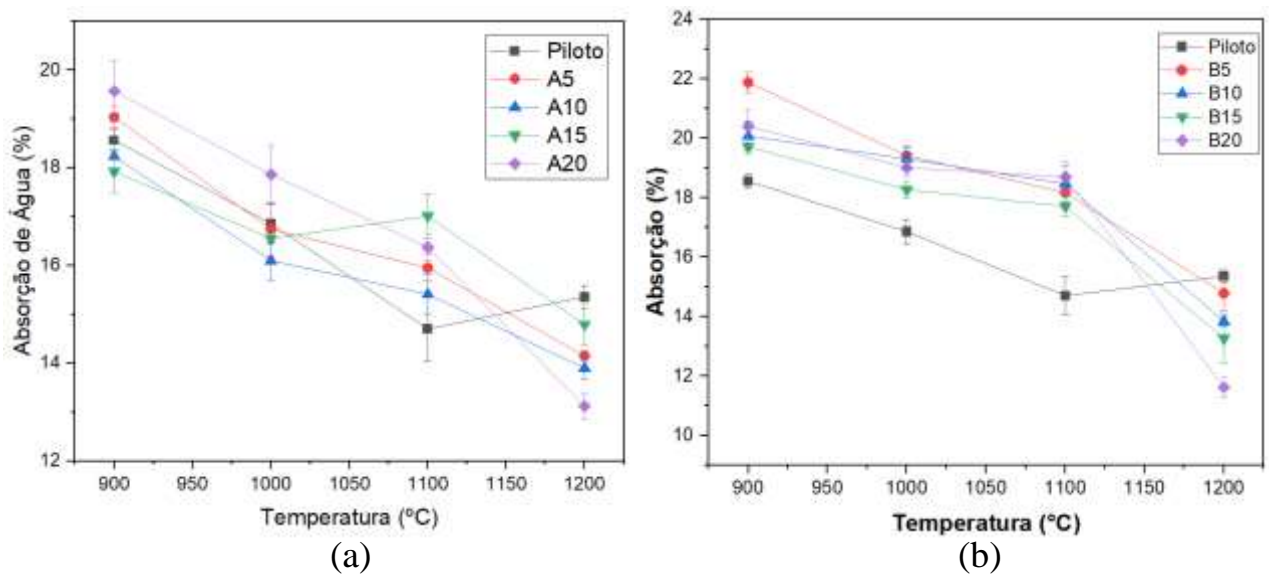
A redução da porosidade aberta em ambos os casos, constitui uma das razões para o aumento do MRF na temperatura de 1200°C. Por outro lado, a presença desta porosidade também acarreta em um efeito deletério, já que os valores do MRF para as amostras contendo as cinzas, ficaram, de uma forma geral, abaixo daqueles apresentados pela amostra padrão. Um dos fatores está fundamentado em os poros atuarem como concentradores de tensão, ou, pontos de fratura nas amostras (PINHEIRO, 2010).

5.2.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A Figura 26 mostra os resultados de absorção de água dos corpos de prova de referência (0%), e com a adição da cinza A (Figura 26(a)) e cinza B (Figura 26 (b)).

Nota-se que o comportamento obtido nesse ensaio é condizente com a PA discutido anteriormente. A diminuição do valor de absorção está diretamente relacionada com a diminuição no índice de vazios/poros existentes nos corpos de prova. Isso ocorre devido ao maior empacotamento dos grãos na formação da fase líquida que pode ter ocorrido durante o processo de sinterização, principalmente na temperatura de 1200°C.

Figura 26: Absorção de Água dos corpos de prova com a incorporação: (a) da cinza A; (b) da cinza B



Fonte: O autor

A adição de cinza na matriz cerâmica aumenta a absorção quando a queima é realizada em menores temperaturas e, com o aumento, a AA passa a diminuir devido aos processos químicos e físicos envolvidos. Este comportamento é similar para os corpos de prova com ambas as cinzas incorporadas.

A cinza é um material que aumenta a quantidade de poros na matriz. No entanto, observa-se que, com o aumento da quantidade de cinza incorporada, considerando a temperatura de queima de 1200°C, houve um melhor desempenho de ambas as amostras (contendo as cinzas A e B), ao se comparar com a amostra de referência. Esse fenômeno, novamente, justifica-se pela possível formação de fase líquida na matriz cerâmica, o que ocasiona o fechamento dos poros e maior integração entre os grãos. De acordo com a NBR 15270-1, o índice de AA para blocos ou tijolos cerâmicos variam de 8% a 21%, ou, de 8 e 25%, dependendo da aplicação estrutural. De acordo com os resultados obtidos (Figura 26), todas as amostras possuem valores que atendem as especificações de 8 a 25% de AA. Com exceção da amostra B5, todas também atendem à recomendação de AA entre 8 e 21%.

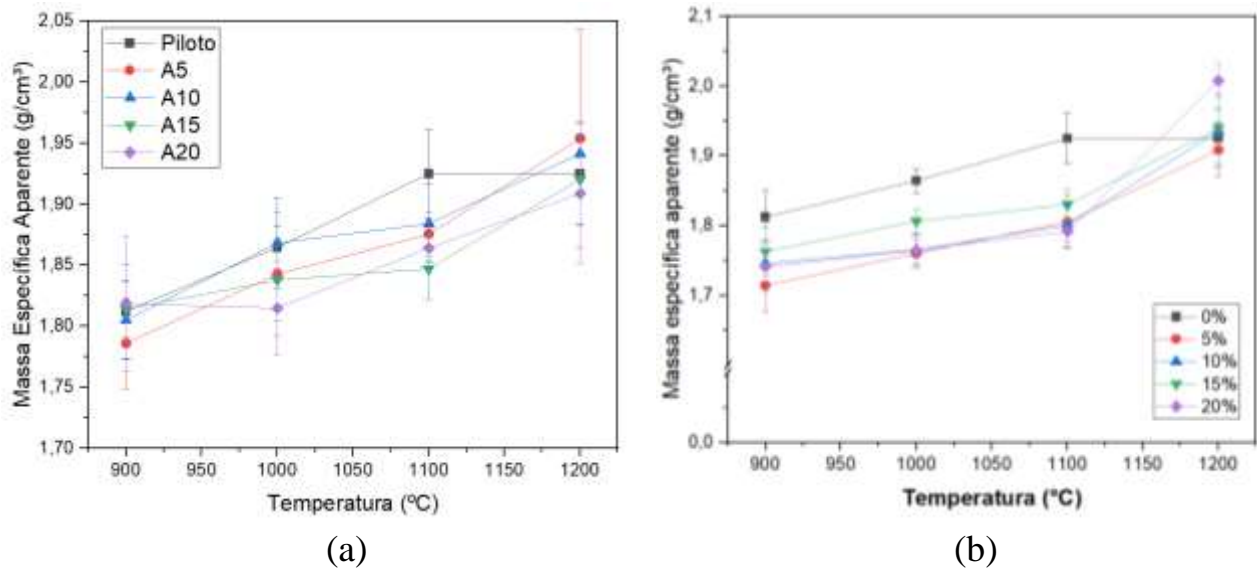
5.2.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A Figura 27 mostra os resultados de MEA dos corpos de prova de referência (0%), e com a adição da cinza A (Figura 27(a)) e cinza B (Figura 27 (b)).

De maneira geral, a MEA das amostras de referência e com a incorporação das cinzas A ou B, aumenta com a temperatura de sinterização, novamente, justificado pela formação da fase líquida no material e o maior adensamento das partículas. Observa-se que os valores da MEA para todos os corpos de prova com a incorporação da cinza foram ligeiramente menores do que o valor de referência. No entanto, quando foi realizada a queima na temperatura de 1200°C os valores são próximos, considerando o desvio padrão associado. Todos os valores encontrados

estão acima de $1,7 \text{ g/cm}^3$, recomendados para a produção de blocos estruturais (SANTOS, 1989).

Figura 27: Massa específica aparente dos corpos de prova com a incorporação: (a) da cinza A; (b) da cinza B



Fonte: O autor

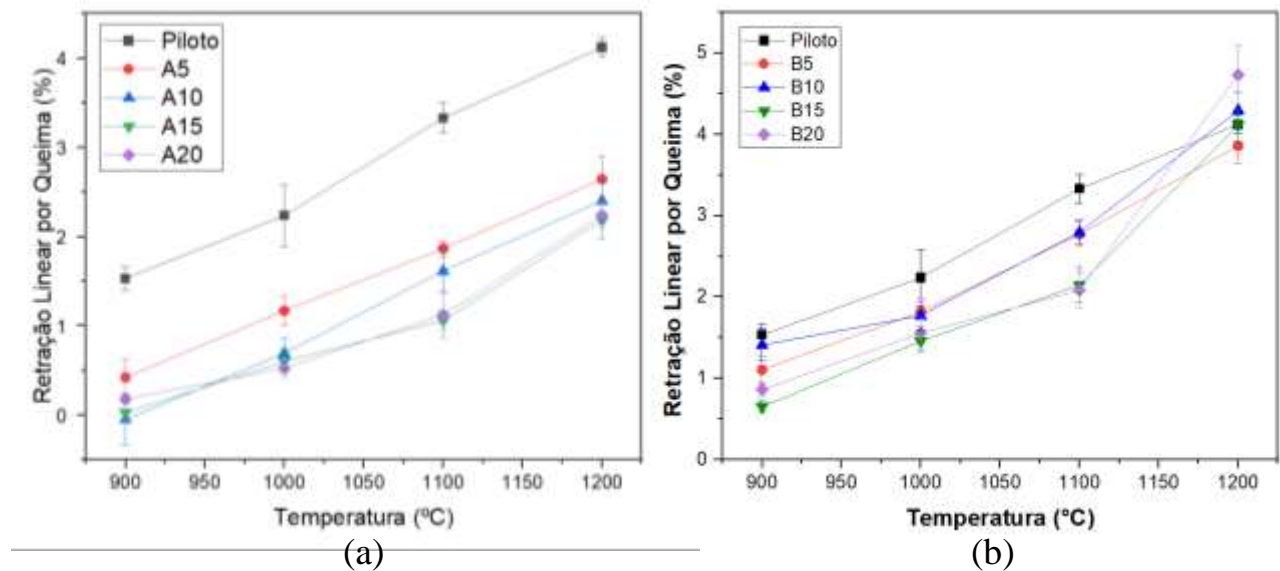
5.2.5 RETRAÇÃO LINEAR POR QUEIMA (RLQ)

A Figura 28 apresenta os resultados do ensaio de RLq dos corpos de prova de referência (0%), e com a adição da cinza A (Figura 28(a)) e cinza B (Figura 28 (b)).

De uma maneira geral, observa-se que RLq dos corpos de prova com a incorporação da cinza A (Figura 26(a)) apresenta valores inferiores àquelas apresentadas pela amostra de referência. No entanto, todas as curvas seguem a tendência de aumento da retração conforme ocorre o aumento da temperatura de queima. A cinza, material considerado como inerte devido à predominância de sílica em sua composição, proporciona a diminuição da retração no momento das reações químicas que ocorrem do material argiloso (QUEIROZ, 2010). Percebe-se que

quanto maior a quantidade da cinza A na matriz argilosa menor é sua retração, embora aumente com a temperatura de sinterização.

Figura 28: Retração linear de queima dos corpos de prova com a incorporação: (a) da cinza A; (b) da cinza B



Fonte: O autor

O comportamento da RLq é semelhante aos corpos de prova com a incorporação da cinza B (Figura 28(b)). No entanto, é possível verificar que os valores não se diferem muito da amostra de referência, principalmente na temperatura de queima de 1200°C (considerando a margem de erro).

Schuller et al (2008) considera, em seu trabalho que, o tamanho de grãos de quartzo tem influência no coeficiente de dilatação térmica linear, além de reduzir o módulo de ruptura à flexão das peças cerâmicas. Considerando que a cinza A possui grão maiores de quartzo (e maior percentual, conforme dados de FRX – Tabela 4), comparado à cinza B, pode-se dizer que as amostras contendo a cinza A admitiram uma característica mais refratária, ou seja, com menores

valores de retração linear, quando comparadas à amostra padrão e às amostras contendo a cinza B.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 28, todas as amostras (para ambas as cinzas incorporadas), apresentam valores de RLq menores que 3% para todas as temperaturas das amostras com a composição da cinza A, e até a temperatura de 1100°C para a cinza B. Após esse valor de queima, as amostras da cinza B obtiveram uma pequena elevação no valor obtido para a retração, mas mantiveram-se abaixo de 5%. De acordo com Dondi (2006), o ideal é o valor ser menor que 1,5% e aceitável menor que 3%.

A Tabela 5 resume os valores encontrados nos ensaios físicos e mecânicos das amostras contendo as cinzas A e B, bem como os valores de referência, estabelecidos pelas normas brasileiras e/ou pela literatura.

Tabela 7: Valores de referência e valores obtidos nos ensaios físicos e mecânicos

Propriedade	Especificações	Valores encontrados	
		Amostras com cinza A	Amostras com cinza B
MRF (MPa) (Santos, 1989)	> 2,0 (tijolos)	> 2 (para temperatura acima de 1125°C)	> 2 (para temperatura acima de 1150°C)
PA (%) (Santos, 1989)	≤ 35 (blocos)	< 35 (para temperatura acima de 925°C)	< 35 (para temperatura acima de 975°C)
AA (%) (NBR 15270-1)	< 25 (tijolos e blocos)	< 22 (para todas as temperaturas de queima)	≤ 22 (para todas as temperaturas de queima)
MEA (g/cm³) (Santos, 1989)	≥ 1,7 (blocos)	> 1,7 (para todas as temperaturas de queima)	> 1,7 (para todas as temperaturas de queima)
RLq (%) (Dondi, 2006)	< 1,5 (ideal); 1,5 < x < 3,0 (aceitável)	< 3,0 (para todas as temperaturas de queima)	< 3,0 (até a temperatura de 1100°C, depois <5)

Fonte: o autor

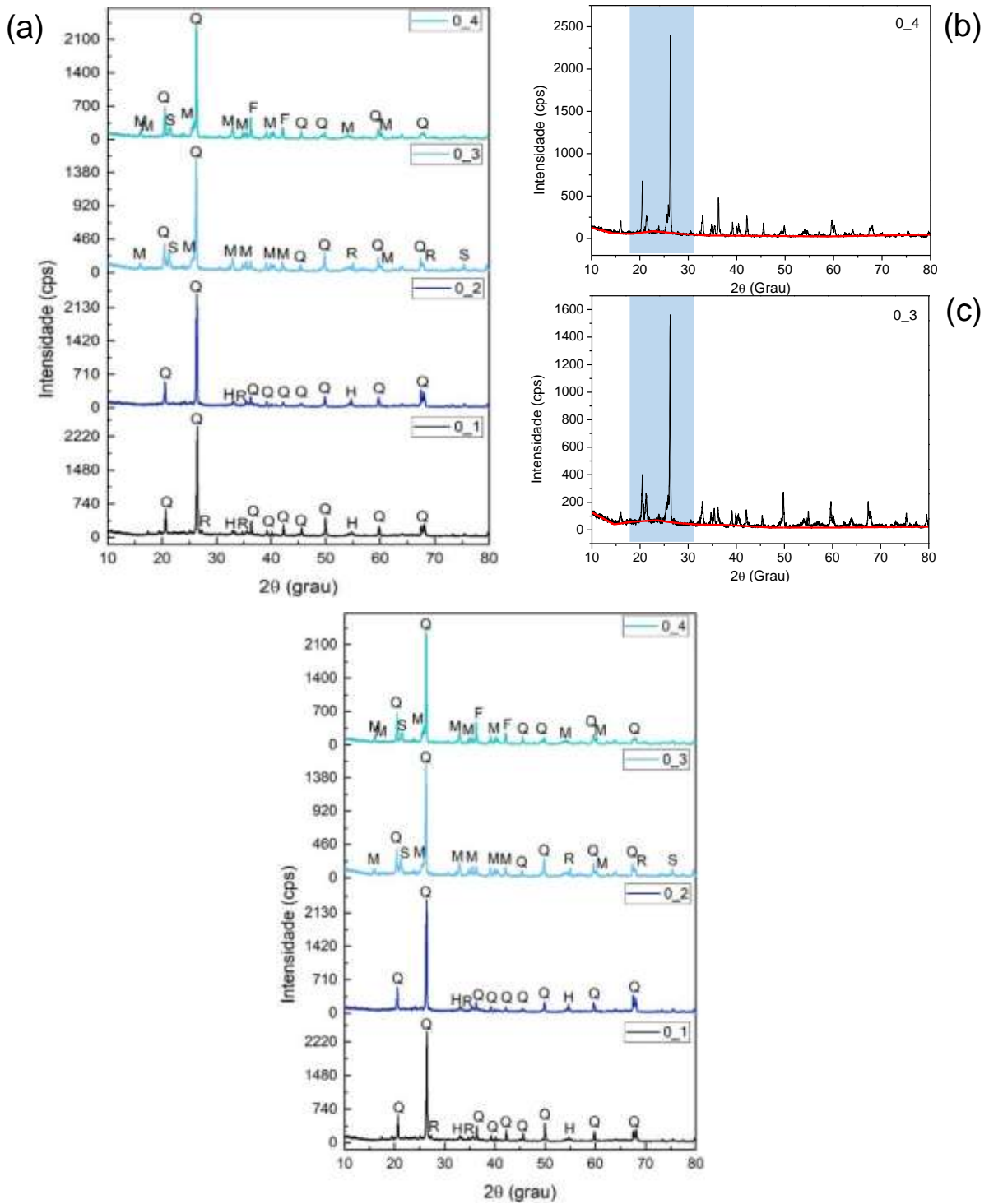
Sob um panorama geral, os valores mostrados na Tabela 5 sugerem que as cinzas A e B podem ser incorporadas à matriz cerâmica utilizada neste trabalho, até o teor de 20% em peso. Entretanto, para ser utilizada para produção de blocos estruturais e tijolos, as peças cerâmicas necessitam ser sinterizadas em temperaturas superiores à 1150°C, para satisfazer todas as condições, incluindo o MRF.

5.2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX): Corpos de prova sinterizados

O ensaio de Difração de Raios-X foi realizado para todos os corpos de prova com a finalidade de verificar as transformações de fases de acordo com o aumento da temperatura de sinterização. Os resultados estão representados para cada composição e as quatro temperaturas em que foram feitas as queimas sendo: a temperatura 1 equivalente a 900°C; temperatura 2, 1000°C; temperatura 3, 1100°C; e temperatura 4, 1200°C. Desta forma, cada difratograma foi identificado pelas siglas compostas com o indicativo da composição da amostra e sua respectiva temperatura.

Na Figura 29 é apresentado os resultados para o corpo de prova piloto (0%).

Figura 29: Difratogramas de Raios X para o traço piloto nas quatro temperaturas de queima. (Q= quartzo (SiO_2 - JPCDF 89-8938); R = Rutilo (TiO_2 - JPCDF 76-1940); H = Hematita (Fe_2O_3 - JPCDF 86-2368); M = Mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$ - JPCDF 82-1237); S = Óxido de Silício (SiO_2 - JPCDF 76-1390); F=Óxido de ferro (Fe_2O_3 - JPCDF 1-1223)).



Fonte: O autor

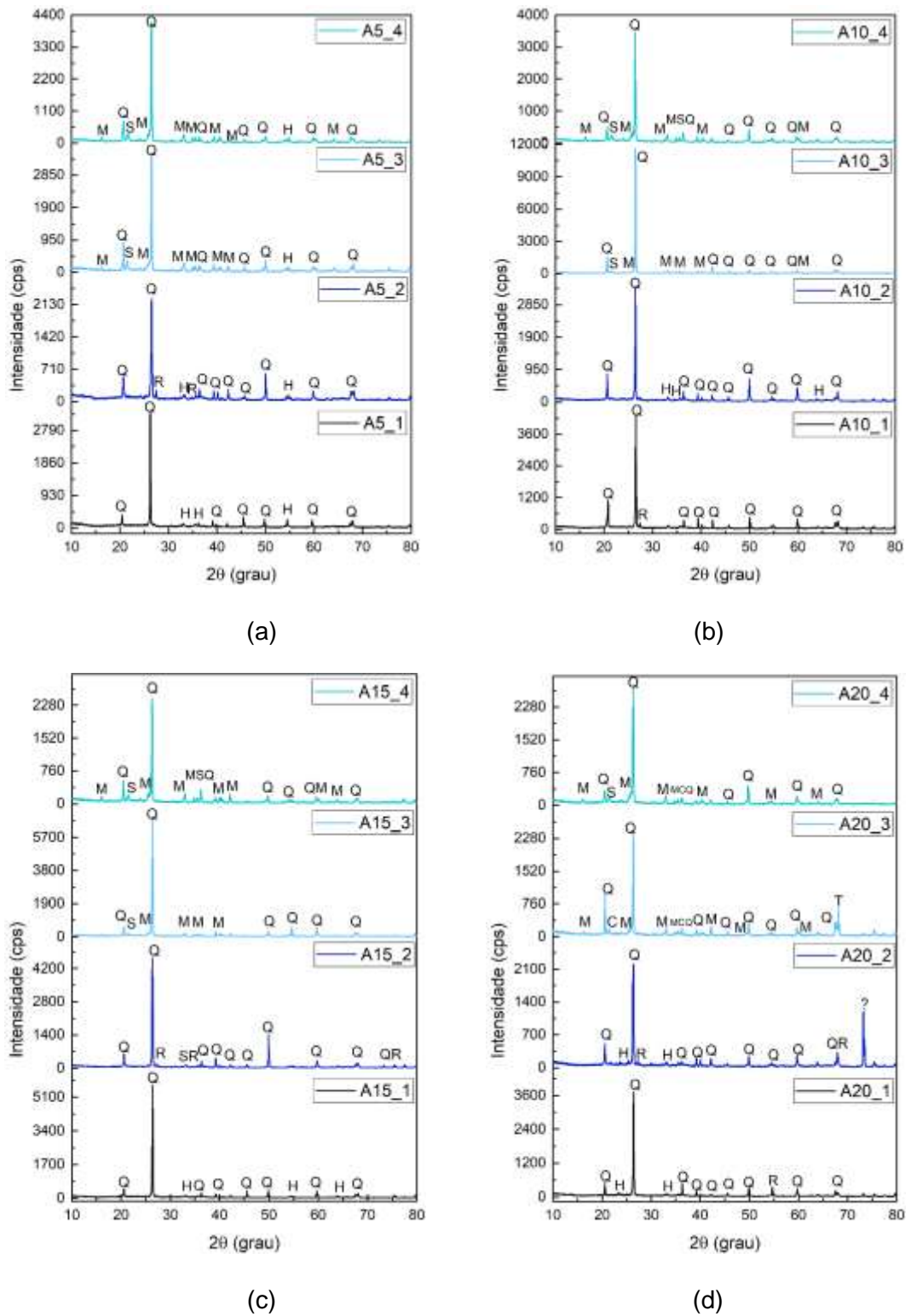
Verifica-se, na Figura 29 (a), que os CPs piloto apresentam predominantemente sílica (SiO_2), na forma de quartzo, assim como picos de rutilo (TiO_2). Nas temperaturas 1 e 2, foi observada a presença da hematita, possivelmente formada pela mudança do estado de oxidação do ferro durante o processo de sinterização, sendo ela também a responsável pela cor avermelhada do CP (RODRIGUES et. al., 2019). Vale lembrar que nenhuma fase cristalina contendo ferro, foi observada no material argiloso, embora a composição química (Tabela 4) tenha mostrado ~7,6% do óxido de ferro, levando à hipótese de que ele pudesse estar na forma iônica (ou livre) entre os minerais de argila. A partir da temperatura 3, ocorre a formação de uma nova fase cristalina, a mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$). As condições termodinâmicas, às quais os corpos de prova foram submetidos, foram necessárias e suficientes para promoverem a fase líquida e o crescimento de cristais de mulita. A presença da fase líquida é sugerida pelo pequeno halo no difratograma das amostras 0_3 e 0_4, próximo do intervalo entre 20 e 30° (2θ), como pode-se observar pela *baseline* na região de destaque das figuras 29 (b) e (c), respectivamente. A formação dessa fase líquida, proveniente da transformação físico-químicas dos argilominerais durante o processo de sinterização, é responsável por preencher os vazios microestruturais, auxiliando na densificação da amostra. Este processo proporciona a redução da porosidade pelo processo de vitrificação e o conseqüente aumento da resistência dos corpos de prova (SILVA et. al., 2020), como, de fato, foi observado para o MRF da amostra padrão (Figura 22).

A mulita é uma fase cristalina estável, com elevada temperatura de fusão (entre 1700 e 1800°C), baixa densidade, pequeno coeficiente de expansão térmica, elevada resistência mecânica e ao choque térmico (MENEZES et al., 2008). A elevada resistência mecânica decorrente da fase cristalina mulita é justificada devido

a sua estrutura cristalina ortorrômbica, na qual três eixos cristalográficos são perpendiculares entre si (SANTOS et al., 2005). A formação dessa fase estável na amostra é desejável a fim de obter materiais com boas propriedades, principalmente com a adição das cinzas, que possuem elevado teor de sílica na forma de quartzo. Apesar de promover boa estabilidade nas configurações geométricas da peça após a queima, a cinza pode não ter contribuído com a melhora da resistência das peças, que é compensada pela presença da fase mulita (advinda dos argilominerais) formada nas temperaturas maiores, como será discutido adiante (SANTOS et al., 2021).

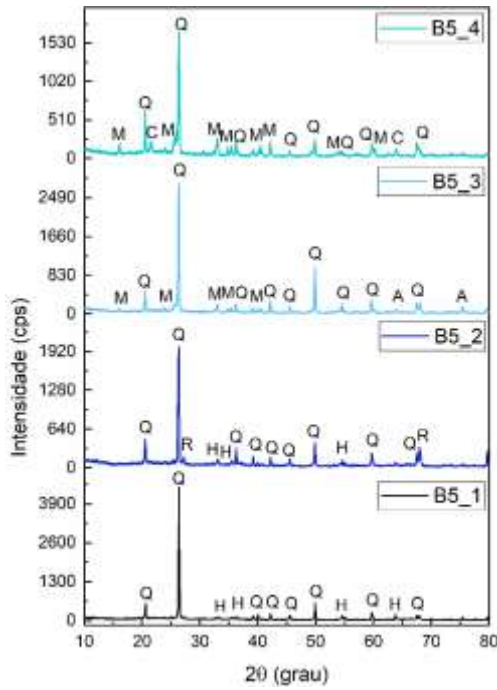
Na Figura 30 estão representados os resultados obtidos para os corpos de prova contendo a cinza A, e na Figura 31, os resultados obtidos para os corpos de prova com a incorporação da cinza B. Percebe-se que em ambas as incorporações de cinza (A e B), em todas as porcentagens, ao serem comparadas entre si, as fases cristalinas identificadas nos picos são semelhantes. Nas temperaturas 1 e 2, ocorre a presença predominante de sílica (SiO_2) em forma de quartzo. Na temperatura 3, nota-se a presença da mulita, que integra uma das fases predominantes nas amostras juntamente com o quartzo.

Figura 30: Difratogramas de Raios X para o traço com a incorporação da cinza A. (a) Amostra com 5%; (b) Amostra com 10%; (c) Amostra com 15%; (d) Amostra com 20%. (Q= quartzo (SiO_2); R = Rutilo (TiO_2); H = Hematita (Fe_2O_3); M = Mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); S = Óxido de Silício (SiO_2)).

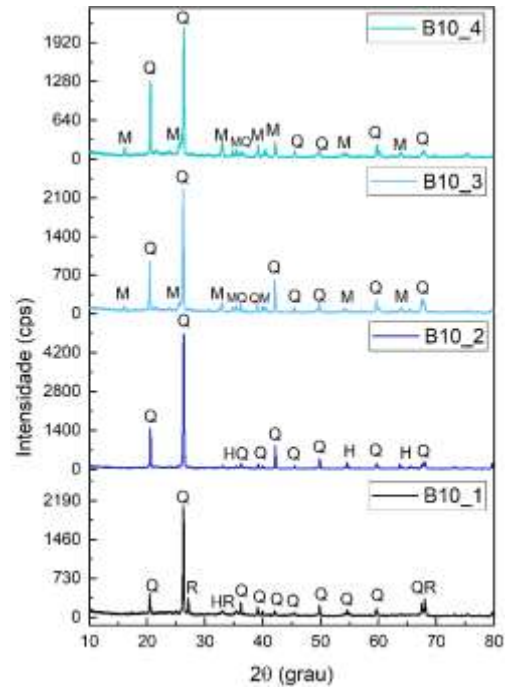


Fonte: O autor

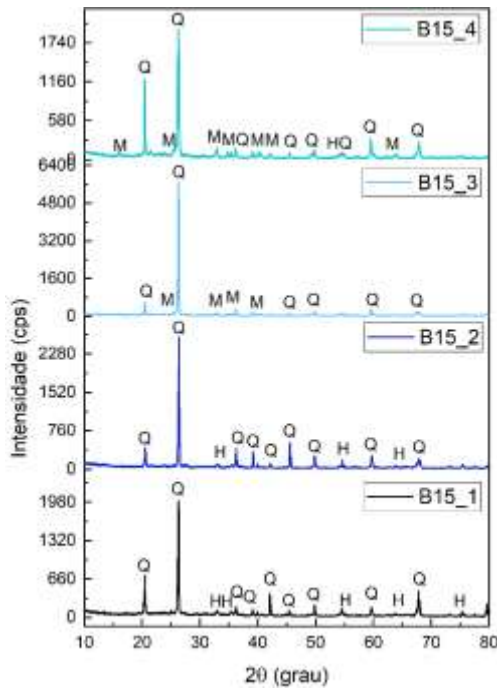
Figura 31: Difratogramas de Raios X para o traço com a incorporação da cinza B. (a) Amostra com 5%; (b) Amostra com 10%; (c) Amostra com 15%; (d) Amostra com 20%. (Q= quartzo (SiO_2); R = Rutilo (TiO_2); H = Hematita (Fe_2O_3); M = Mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); S = Óxido de Silício (SiO_2); F=Óxido de ferro (Fe_2O_3))



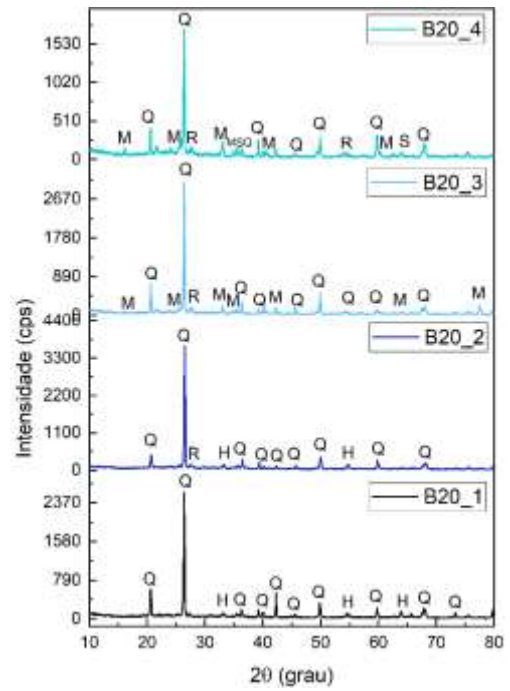
(a)



(b)



(c)



(d)

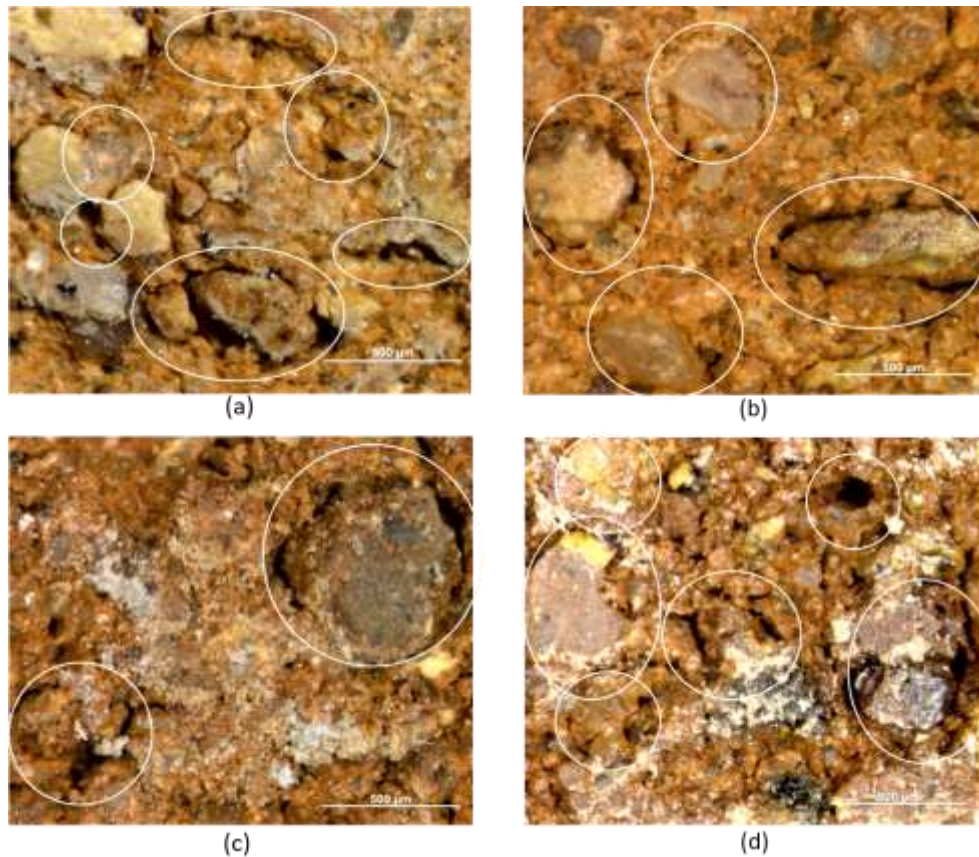
Fonte: O autor

5.2.7 MICROSCOPIA ÓPTICA

As micrografias obtidas da superfície de fratura dos corpos de prova foram realizadas para os traços Piloto, A10, A20, B10 e B20. Os resultados obtidos para cada amostra estão representados nas Figuras 32,33,34,35 e 36, respectivamente.

Para a amostra piloto (0%), Figura 32, observou-se a diminuição da porosidade conforme aumentou-se a temperatura de queima. Em 900°C, Figura 32(a), a superfície é notadamente porosa, com elevada quantidade de vazios envolvendo alguns grãos, e formação de pequenos aglomerados. De acordo com Cipriano et al. (2019), estes grãos podem atuar com defeitos levando a redução das propriedades mecânicas. Nas temperaturas de 1000°C e 1100°C, Figuras 32 (b) e (c), respectivamente, é possível observar a diminuição da porosidade e vazios, e, a maior densificação da matriz,—embora ainda seja observada uma porosidade em torno de alguns grãos, que, aparentemente, se remetem ao quartzo, como observado, também por Vieira e Pinheiro (2013) e Coutinho e Vieira (2016). A partir de 1100°C, observa-se que os grãos maiores, que podem estar associados ao quartzo, sofrem degradação. Este evento corrobora com a diminuição da intensidade dos picos de quartzo, observado no difratograma da amostra em 1100°C (Figura 27(a)). Em 1200°C, embora seja uma temperatura que propicie a formação de fase líquida, decorrente do processo de sinterização, é observado um ligeiro aumento na porosidade, concordando com os dados de PA desta amostra (Figura 25(a)). Entretanto, a resistência desta amostra ainda apresenta um leve aumento, em relação aos valores encontrados em 1100°C, que pode ser diretamente influenciado pela presença da fase mulita, presente na amostra a partir desta temperatura.

Figura 32: Imagens de Microscopia Óptica dos corpos de prova Piloto (0%), ampliação de 50 vezes, sinterizados a (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C.

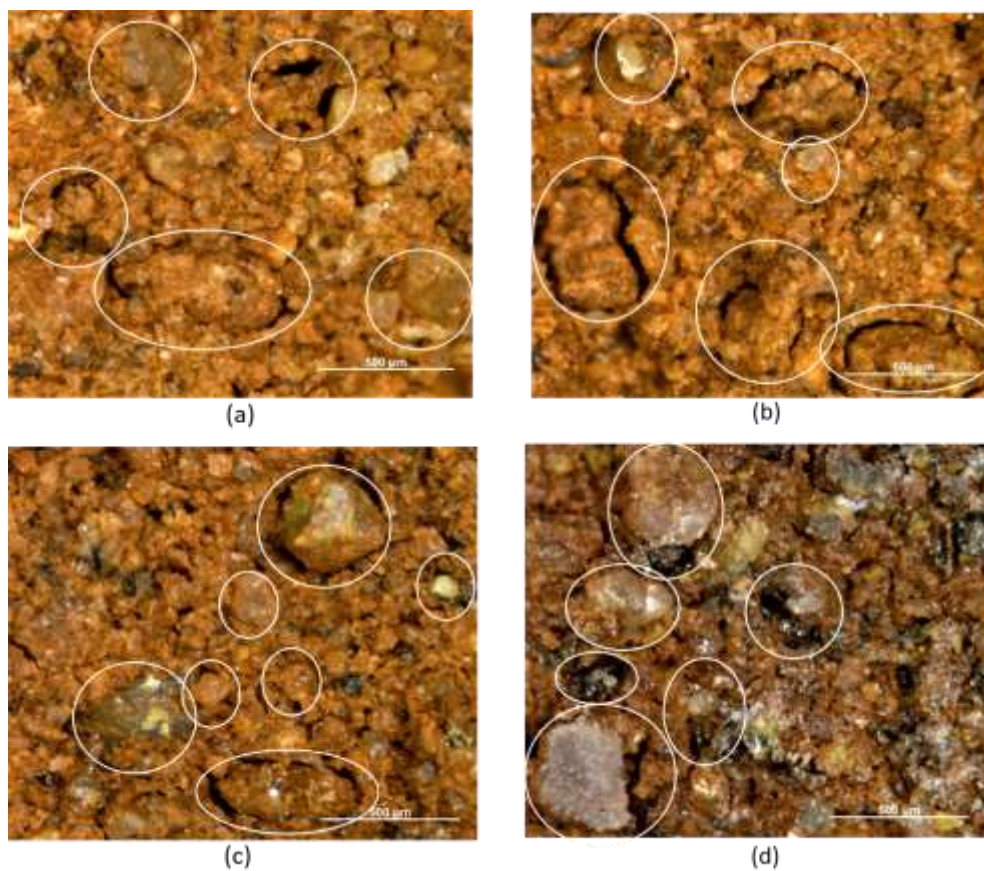


Fonte: O autor

A amostra A10, Figura 33, apresentou comportamento semelhante à amostra piloto. O tratamento em temperaturas mais baixas não permite a densificação do material, podendo ser observada a presença de poros e vazios por toda a região observada. Os poros e os aglomerados atuam como concentradores de tensão que podem contribuir com a redução das propriedades mecânicas do material (CIPRIANO et al., 2019). Para a temperatura de sinterização de 1200°C (Figura 33 (d)), observa-se uma diminuição aparente dos poros, que concordam com os ensaios de PA (Figura 25(a)). Além disso são observadas algumas regiões escuras e reluzentes ao redor das partículas de quartzo, o que evidencia a presença da fase líquida formada. A diminuição da porosidade, associada à presença da mulita

contribui consideravelmente para o aumento da resistência mecânica dos CPs, chegando a valores muito próximos daqueles apresentados pela amostra padrão, como foi observado na Figura 25(a).

Figura 33: Imagens de Microscopia Óptica dos corpos de prova com a cinza A, incorporação de 10%, sinterizados a (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C.

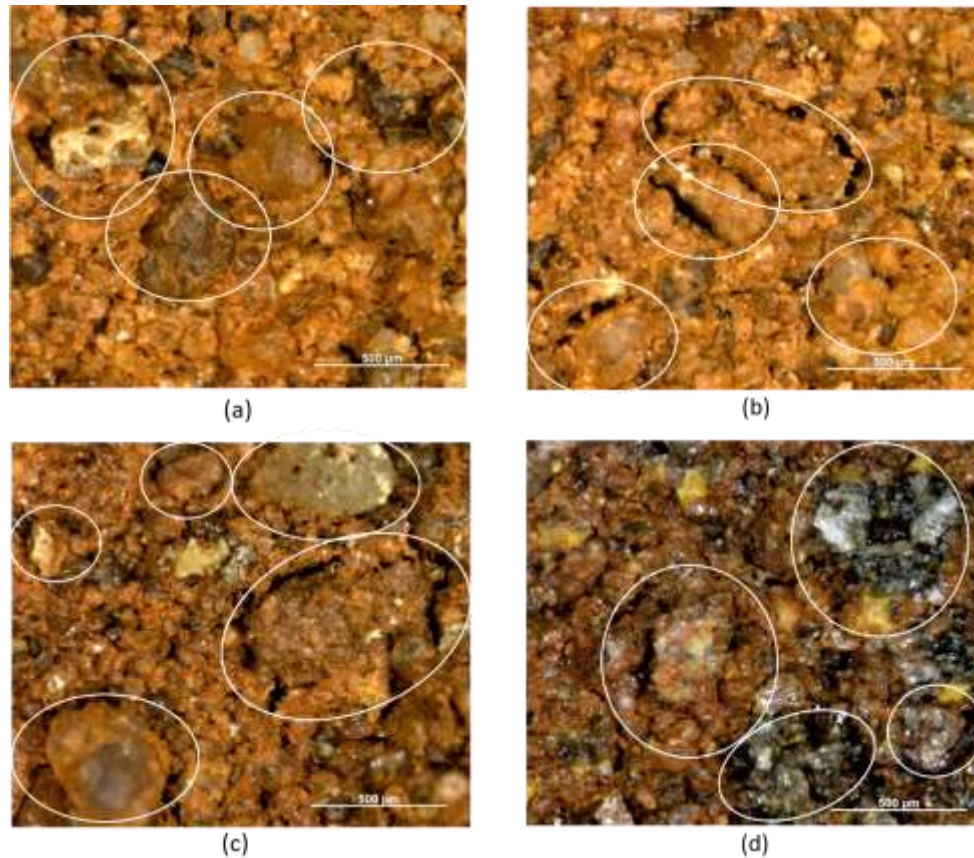


Fonte: O autor

A amostra A20, Figura 34, apresenta um comportamento semelhante à amostra A10, nas quais pode-se observar que, as baixas temperaturas de queima não favorecem a ligação entre as partículas. No entanto, a partir de 1100°C (Figura 34 (c)), a porosidade aberta e os vazios existentes no entorno dos grãos de quartzo da amostra começam a diminuir, formando uma textura mais lisa, sugerindo

novamente que o processo de sinterização tenha se iniciado. Na temperatura de 1200°C (Figura 34 (d)), ocorre a formação da fase líquida, identificadas pelas regiões escuras e com brilho. Aparentemente, a formação da fase líquida é intensificada para essa amostra A20, em comparação com a amostra piloto e a amostra A10, discutida anteriormente. Isso pode ser decorrente da presença da cinza A nestas amostras, tendo em vista que sua incorporação na matriz cerâmica proporciona um aumento na concentração de CaO e K₂O, que, por sua vez, atuam como modificadores de rede ou fundentes, rompendo ligações Si-O e contribuindo com a formação da fase líquida (RODRIGUES et al., 2019). Essa densificação está diretamente associada à diminuição da porosidade, observada na Figura 25(a). Esta amostra foi aquela que apresentou o menor valor de PA a 1200°C, dentre as amostras com cinza A, apresentando, ainda, valores de MEA e resistência mecânica muito próximos dos valores apresentados pela amostra padrão. A cor da amostra também sofre alterações conforme aumenta-se a quantidade de resíduo adicionado e com a elevação da temperatura, passando de um avermelhado para um marrom escuro.

Figura 34: Imagens de Microscopia Óptica dos corpos de prova com a cinza A, incorporação de 20%, sinterizados a (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C.

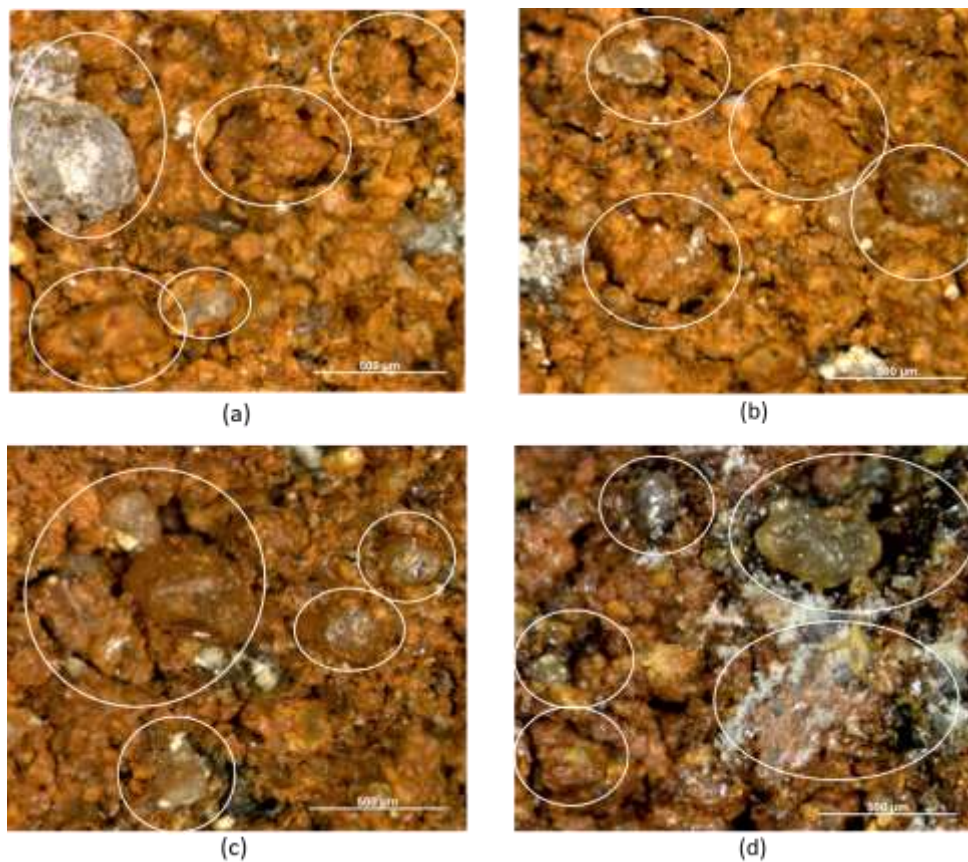


Fonte: O autor

A Figura 35 apresenta as imagens da amostra B10. Os grãos de quartzo são observados desde a queima na temperatura de 900°C, além dos poros. Com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre a diminuição da porosidade o que proporciona melhorias nas propriedades do material, incluindo a MEA e o MRF. Na temperatura de 1200°C, a superfície se apresentou coloração escura e com maior quantidade de regiões vitrificadas ao ser comparada com a amostra A10 sinterizada na mesma temperatura. Um dos fatores que pode ter contribuído para esse efeito é, novamente, a presença de um maior percentual de óxidos modificadores de rede,

provenientes, neste caso, da cinza B. De acordo com os dados de FRX (Tabela 4), os óxidos fundentes, como o CaO e K₂O, totalizam 37,21% para a cinza B, contra 17,48% para a cinza A. Para Coltinho e Vieira (2016), a região clara (branca) como aparece na Figura 35 (d) corresponde à presença do CaO na matriz.

Figura 35: Imagens de Microscopia Óptica dos corpos de prova com a cinza B, incorporação de 10%, sinterizados a (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C.

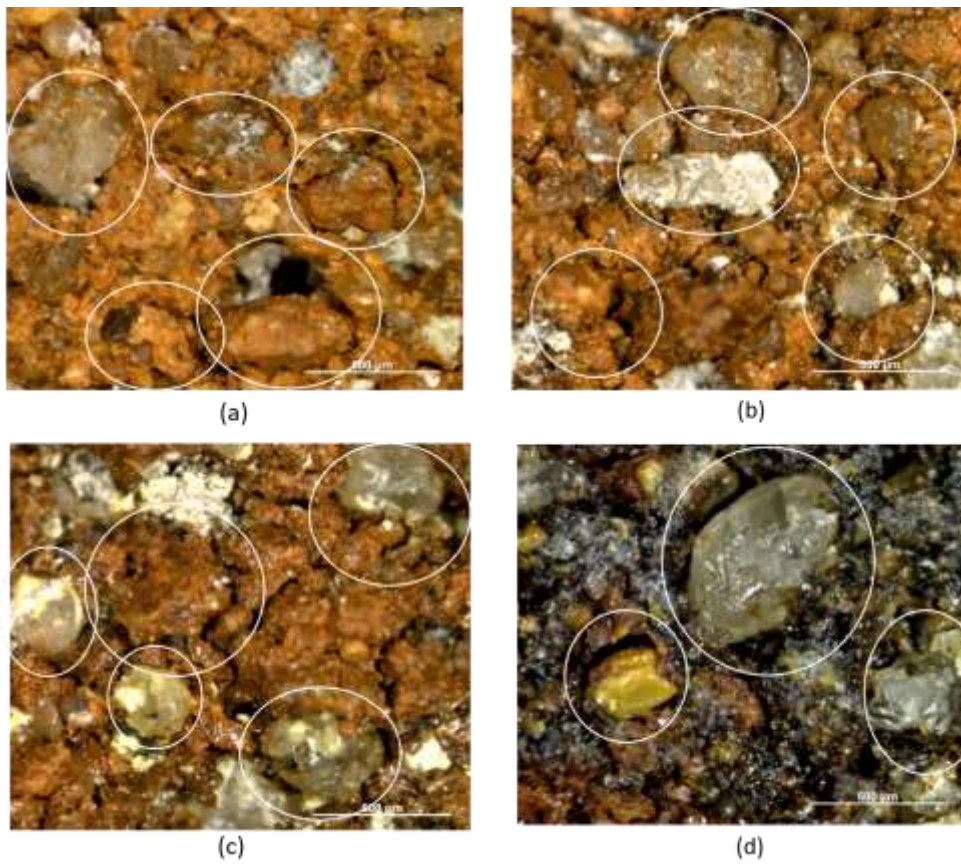


Fonte: O autor

A Figura 36 representa as imagens obtidas para a amostra B20. Essa amostra teve um comportamento diferenciado na temperatura de sinterização de 1200°C, na qual, a formação da região escura e reluzente, ocorreu em toda a amostra, assim como a diminuição nítida da porosidade, apesar da presença das partículas de quartzo. A combinação da quantidade significativa de elementos

fundentes da cinza B com a temperatura elevada de sinterização e com a formação da fase mulita, resultou em uma amostra com propriedades destacadas: menor PA, maior MEA e resistência mecânica superior à todas as amostras, incluindo a amostra padrão.

Figura 36: Imagens de Microscopia Óptica dos corpos de prova com a cinza B, incorporação de 20%, sinterizados a (a) 900°C; (b) 1000°C; (c) 1100°C; (d) 1200°C.



Fonte: O autor

6 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou um estudo acerca do reaproveitamento de cinzas provenientes da queima da madeira de eucalipto em uma matriz cerâmica utilizada para a fabricação de blocos estruturais. As cinzas utilizadas possuem composições químicas predominantemente de óxidos de silício e cálcio, enquanto o material argiloso é constituído por óxidos de silício, alumínio e ferro, majoritariamente. O óxido de silício relaciona-se à fase de quartzo, que atua como desplastificante na matriz cerâmica. Uma das cinzas apresentou, ainda, como composição mineralógica, a calcita, que lhe atribui o caráter fundente. Já o material argiloso mostrou a presença dos argilominerais caulinita e mica. As cinzas foram incorporadas à matriz cerâmica, nos teores de 0 a 20% em peso, para produção de corpos de prova que foram sinterizados em temperaturas variando de 900 a 1200°C. Resultados dos ensaios de porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e retração linear de queima mostraram valores dentro dos limites estabelecidos para fabricação de blocos estruturais para os corpos de prova com ambas as cinzas incorporadas e sinterizados acima de 975°C. Os valores mínimos de resistência mecânica à flexão, estabelecido para fabricação de tijolos maciços também foram alcançados para as amostras contendo até 20% de ambas as cinzas incorporadas. Porém, este limite sugere a sinterização das peças em temperaturas acima de 1150°C. Estes resultados são decorrentes da formação da mulita e da fase líquida, que auxilia no preenchimento de poros entre os grãos de quartzo, ajudando no desempenho mecânico das amostras. A fase líquida foi observada em imagens de microscopia óptica de corpos de prova sinterizados acima de 1100°C, caracterizada por regiões escuras e reluzentes. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram, portanto, que a cinza proveniente da queima do eucalipto

em diferentes processos, pode ser reaproveitada em matriz cerâmica composta de argila com alta plasticidade, atuando como desplastificante e, também como fundente, em condições específicas de queima. O aproveitamento das cinzas residuais pode, assim, substituir o uso de materiais não plásticos naturais, como a areia e/ou argilas de baixa plasticidade na indústria ceramista.

REFERÊNCIAS

ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica. Informações Técnicas – Processo de Fabricação. Acesso em: 20 mar. 2020. Disponível em: <<https://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>>.

ALVES, E.D.; PINHEIRO, O.S.; COSTA, A.O.S.de; JUNIOR, E.F.da C. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v.16, n. 26, p. 101-220, jul/dez., 2015.

AMARAL, K.J. Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil), 196f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica. Números do Setor Cerâmico. Acesso em: 18 de jan. 2021. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/numeros-do-setor>>.

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Dados do Setor. Acesso em: 18 de jan. 2021. Disponível em: <<https://www.anicer.com.br/anicer/setor/>>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). Informações Técnicas - Definição e Classificação. Disponível em: <<https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos — Blocos e tijolos para alvenaria: Requisitos, parte 1 - 2017. NBR 15270.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos — Blocos e tijolos para alvenaria: Métodos de ensaios, parte 2- 2017. NBR 15270.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos sólidos – Classificação – 2004. NBR 10.004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos, parte 1 - Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação: Terminologia e requisitos - 2005. NBR 15270-1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Componentes cerâmicos, parte 2 - Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural — Terminologia e requisitos - 2005. NBR 15270-2.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Amostras de solo — Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização - 2016. NBR 6457.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - Determinação do limite de liquidez - 2016. NBR 6459.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - Determinação do limite de plasticidade - 2016. NBR 7180.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas Cerâmicas, parte 1 – Amostragem e critérios para aceitação - 2017. NBR ISO 10545-1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas Cerâmicas, parte 4 – Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão - 2017. NBR ISO 10545-4.

BARRETO, V.C. de M. Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto. Tese (Doutorado em Agronomia), 73 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo, 2008.

BICALHO, K.V.; GRAMELICH, J.C.; CUNHA, C.L. dos S. Comparação entre os valores do limite de liquidez obtidos pelos métodos de Casagrande e cone para solos argilosos brasileiros. *Comunicações Geológicas*, n. 101, 2014, p. 1097-1099.

BONFIM, W.B.; DE PAULA, H. M. Characterization of different biomass ashes as supplementary cementitious material to produce coating mortar. *Journal of Cleaner Production*, 291,p.125869, 2021.

CASTRO, A.L.; SANTOS, R.F.C.; GONÇALVES, K.M.; QUARCIONI, V.A. Caracterização de cimentos compostos com resíduo a indústria de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, n 63, p 65-76, 2017.

CENIBRA - CELULOSE NIPO-BRASILEIRA S/A. Relatório de sustentabilidade, 2018. Disponível em: <<https://www.cenibra.com.br/wp-content/uploads/2019/09/RS-2018-PORT.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2020.

CHOWDHURY, S.; MISHRA, M.; SUGANYA, O. The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview. *Ain Shams Engineering Journal*, V.6 (2), p.429-437, 2015.

CIPRIANO, P.B.; REZENDE, R.T.O.de; FERRAZA, A.de V. Produção de cerâmica vermelha utilizando argila da mineração de gipsita e resíduo de gesso. *Acta Brasiliensis*, 3, p. 25-29, 2019.

CONAMA. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Resolução n. 313. 29 out. 2002.

CONTE, S.; BUONAMICO, D.; MAGNI, T.; ALERTTI, R.; DONDI, M.; GUIA, G.; ZANELLI, C. Recycling of bottom ash from biomass combustion in porcelain stoneware tiles: Effects on technological properties, phase evolution and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 42, p. 5153-5163, 2022.

CORREIA, F.M. Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel), 146 f. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.

CRUZ, F.J.R. Utilização de cinza de aveloz de fornos cerâmicos para produção de tijolos e telhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2012.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSAN, J. Na Introduction to the Rock-Forming Minerals. 2 ed., USA: Paperback, 695p. 1992.

DONDI, M. Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados. Revista Cerâmica Industrial, v. 11, n. 3, 36-40, 2006.

EMBRAPA, MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO, 574 p. Paulo César Teixeira; Guilherme Kangussu Donagemma; Ademir Fontana; Wenceslau Geraldes Teixeira, Editores Técnicos – 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF, 2017.

ESMERAY, E.; ATIS, M. Utilization of sewage sludge, oven slag and fly ash in clay brick production. Construction and Building Materials, 194, p.110-121, 2019.

FACINCANI, E. Tecnologia ceramica – I laterizi. Itália, Gruppo Editoriale Faenza Editrice. Faenza. Seconda edizione. 267p. 1992.

FARIA, K.C.P.; GURGEL, R.F.; HOLANDA, J.N.F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. Journal of Environmental Management, 101, p. 7-12, 2012.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (FIEMG); FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (FEAM). GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA. Belo Horizonte: 2013. 59 p. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_ceramica.pdf>. Acesso em 11 nov. 2018.

FIBRIA BRASIL. O processo de produção da celulose na Fibria – Completo. Youtube, 22 de outubro de 2014. Disponível em:<https://www.youtube.com/watch?v=zlsN_Sw5oyM>.

GARCÍA, J. L. Empleo de residuos de concreto en la construccion de carpetas asfálticas. Master Thesis. Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2014.

GENCEL, O.; ERDUGMUS, E.; SUTCU, M.; OREN, O.H. Effects of concrete waste on characteristics of structural fired clay bricks. Construction and Building Materials, n. 255, p.119362, 2020.

GIRÓN, R.P.; SUÁREZ-RUIZ, I.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; GIL, R.R. Fly Ash from the Combustion of Forest Biomass (Eucalyptus globulus Bark): Composition and Physicochemical Properties. Energy Fuels, 26, p.1540–1556, 2012.

GUIMARÃES, C.A.O. Avaliação do ciclo de queima nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacazes/RJ, 2017.

IBÁ - Instituto Brasileiro de Árvores. Indicadores do Setor de Árvores Plantadas. Revista O Papel, p. 14-17, Junho/2020.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores - Relatório 2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Industrial Anual – Produto (Prodlist). Acesso em: 7 de jan. 2022. Disponível em: < Tabela 7752: Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e os produtos - Prodlists Indústria 2016 e 2019 (ibge.gov.br)>.

JUNIOR, M.C.; MOTTA, J.F.M.; ALMEIDA, A. dos S.; TANNO, L.C. Argila pra Cerâmica Vermelha. Revista Rochas e Minerais Industriais. Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando Antônio Freitas Lins. 2 Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

JUNIOR, P.F. da S.; NETO, B.B.P.; OLIVEIRA, M.A.B. de. Cerâmica vermelha incorporada com resíduo de pedras ornamentais tratada termicamente. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 9, p. 72545-72561, 2020.

KIZINIEVIC, O.; KINIZIEVIC, V. Utilisation of wood ash from biomas for the production of ceramic products. Construction and Building Materials, 127, p. 26-273, 2016.

KUMAR, P.; SUBBARAO, P.M.V.; KALA, L.D.; VIJAY, V.K. Thermogravimetry and associated characteristics of pearl millet cob and eucalyptus biomass using differential thermal gravimetric analysis for thermochemical gasification. Thermal Science and Engineering Progress. 26, p.101104, 2021.

LUCENA, M. de M. Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MACEDO, R.S.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. Cerâmica, n.54, p. 411-417, 2008.

MANGONI, A.P.; DIAS, P.M.; CONSTANTINO, V.R.L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. *Eclética Química*, vol. 40, p. 192-203, 2015.

MÁS, E., *Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha*, apostila 3, p. 9 a 29. Editora Polo Produções, 2005.

MEDEIROS, E.N.M. de; SPOSTO, R.M.; NEVES, G. de A.; MENEZES, R.R. Incorporação de cinza de lenha, lodo de estação de tratamento de água e cinza de casca de arroz em massa cerâmica. *Revista Cerâmica*, n.56, p. 399-404, 2010.

MENEZES, R.R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M.C.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. *Cerâmica*, 54, p. 245-252. 2008.

MONTEIRO, C.T.S. Incorporação de resíduo de cinza da queima de madeira na produção de tijolos cerâmicos ornamentais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), 82 f., Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Macaé/RJ, 2018.

MORENO, M.M.T.; ROVERI, C. Del; GODOY, LH.; ZANARDO, A. Caracterização de argilas e composição de massas cerâmicas preparadas com base na análise de curvas de consistência de misturas argila-água. *Cerâmica*, n 62, p. 21-31, 2016.

NASCIMENTO, J.M.; MARTINS, J.P.; LIMA, A.P.C.de; BULHOSA, S.de J.; BELLATO, V.C.; ALLEDI, C.T.D.B.; ARAÚJO, G.S.; GALDINO, A.G.de S. Caracterização microestrutural e propriedades físicas e mecânicas de argilas da região norte do Espírito Santo. *Ifes Ciência*, v. 6, n. 2, p. 17-27, 2020.

OLIVEIRA, F. E. M. de (2011). *Acompanhamento da Produção Industrial em Cerâmica da Microrregião do Vale do Assu: Estudo de Caso*. Angicos: Universidade Federal Rural do Semi-Árido -Campos Angicos.

PEREIRA, S.I. Estudo da incorporação da cinza proveniente da queima de lenha de eucalipto na formulação de massa de uma indústria cerâmica estrutural do sul-catarinense. 13f. TCC Artigo (Graduação em Tecnologia e Cerâmica). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2010.

PEREIRA, S.I.; PETERSON, M.; ZACCARON, A.; NANDI, V.S.; FERNANDES, P. Incorporação da cinza de eucalipto em massa de cerâmica vermelha. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n.2, p. 68-72, 2016.

PINHEIRO. B.C.A.; HOLANDA, J.N.F. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. Cerâmica, 56, p. 237-243, 2010.

PINTO, C. de S. Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 aulas, 3 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2006. ISBN 978-85-86238-51-2.

PRACIDELLI, S.F.; MELCHIADES, F.G. Cerâmica Industrial, 2, 1-2, 1997.

QUEIROZ, L.F.T; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. Cerâmica 56, p. 279-284, 2010.

QUESADA, D.E.; SESÉ, M.A.F.; PÉREZ, J.A.L.; MOLINA, A.I. Characterization and evaluation of the rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. Ceramics International, 43, p.463-475, 2017.

REIS, G.S.dos; CAZACLIU, B.G.; COTHENET, A.; POULLAIN, P.; WILHELM, M.; SAMPAIO, C.H.; LIMA, E.C.; AMBROS, W.; TORRENTI, J.M. Fabrication, microstructure, and properties of fired clay bricks using construction and demolition waste sludge as the main additive. Journal of Cleaner Production, 258, p.120733, 2020,.

RIBEIRO, A.P. Avaliação do uso de resíduo sólido inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), 142 f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RODRIGUES, L.R. Resíduo do processo Kraft (dregs) como matéria-prima alternativa para cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 65, p. 162-169, 2019.

SÁNCHEZ, M.G.P. Estudo da Viabilidade de uso de materiais de baixo valor econômico do quadrilátero ferrífero na fabricação de materiais cerâmicos. Tese (Doutorado em ciências naturais), 123f., Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Editora Edgard Blücher Ltda., 2ª ed, v.1, São Paulo, 1989.

SANTOS, P.J.L.S.; SILVA, J.P. dos S.; SOARES, R.A.L.; GOMES, E.R. Efeito da adição de talco dolomítico de jazidas do Piauí como fundente em formulações de massa argila caulinítica. *Cerâmica Industrial*, 26, 2021.

SCAPIN, M.A. Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerais. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 80 f., São Paulo, 2003.

SCHARNBERG, A.R.A.; PREIBBNOW, A.V.; ARCARO, S.; SILVA, R.M.da; SANTOS, P.A.M. dos; BASEGIO. T.M.; RODRIGUEZ, A.A.L. Avaliação da adição de resíduos de vidro sodo-cálcico e erva-mate em matriz cerâmica. *Revista Cerâmica*, n. 65, p. 63-69, 2019.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E.C.; AGUIAR, P.R. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais cerâmicas. *Cerâmica*, 54, p.435-442, 2008.

SENA, A.S.; NAHIME, B.; LIMA, E.C.; LOBO, F.A.; AKASAKI, J.L.; SANTOS, I.S. Characterization of briquettes produced from eucalyptus wood waste generated in agro-industries. *Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering*. v.25, n.11, p.794-798, 2021

SILVA, J.P.dos S. ; SANTOS, P.J.L. e S. ; SOARES, R.A.L. Influência da temperatura de queima nas propriedades tecnológicas e microestruturais do piso intertravado cerâmico. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v.12, n.3, p. 247-258, 2020. Issn 2176-7270.

SOUZA, A.E.; TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, G.T.A.; COSTA, F.B.; LONGO, E. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. *Journal of Environmental Management* 92, p. 2774-2780, 2011

SOUZA, A.E.de. Argilominerais: Influência dos Aditivos (Cinza de bagaço de cana-de-açúcar e rocha sedimentar) no processo de sinterização. *Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.*

SOUZA, C.M.A. de; RAFULL, L.Z.L.; VIEIRA, L.B. Determinação do Limite de liquidez em dois tipos de solo, utilizando-se diferentes metodologias. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 4, n. 3, p. 460-464, 2000.

SOUZA, W.M.de; RIBEIRO, A.J.A.; XAVIER, I.W.de P.; SANTOS, M.V. dos. Resíduo de cerâmica vermelha como um material ambientalmente sustentável para uso na pavimentação. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais (GESTA)*, vol. 7, n 2, p. 202-213, 2019.

SUTCU, M.; ERDOGMUS, E.; GENCEL, O.; GHOLAMPOUR, A.; ATAN, E.; OZBAKKALOGLU, T. Recycling of bottom ash and fly ash wastes in eco-

friendly clay brick production. *Journal of Cleaner Production*, 233, p. 753-764, 2019.

TEIXEIRA, S. R, SOUZA, S. A, MOURA, C. A.I. Mineralocal characterization of clays used in the structural ceramic industry in West of S. Paulo State, Brazil. *Cerâmica*, v.47, p. 204-207, 2001.

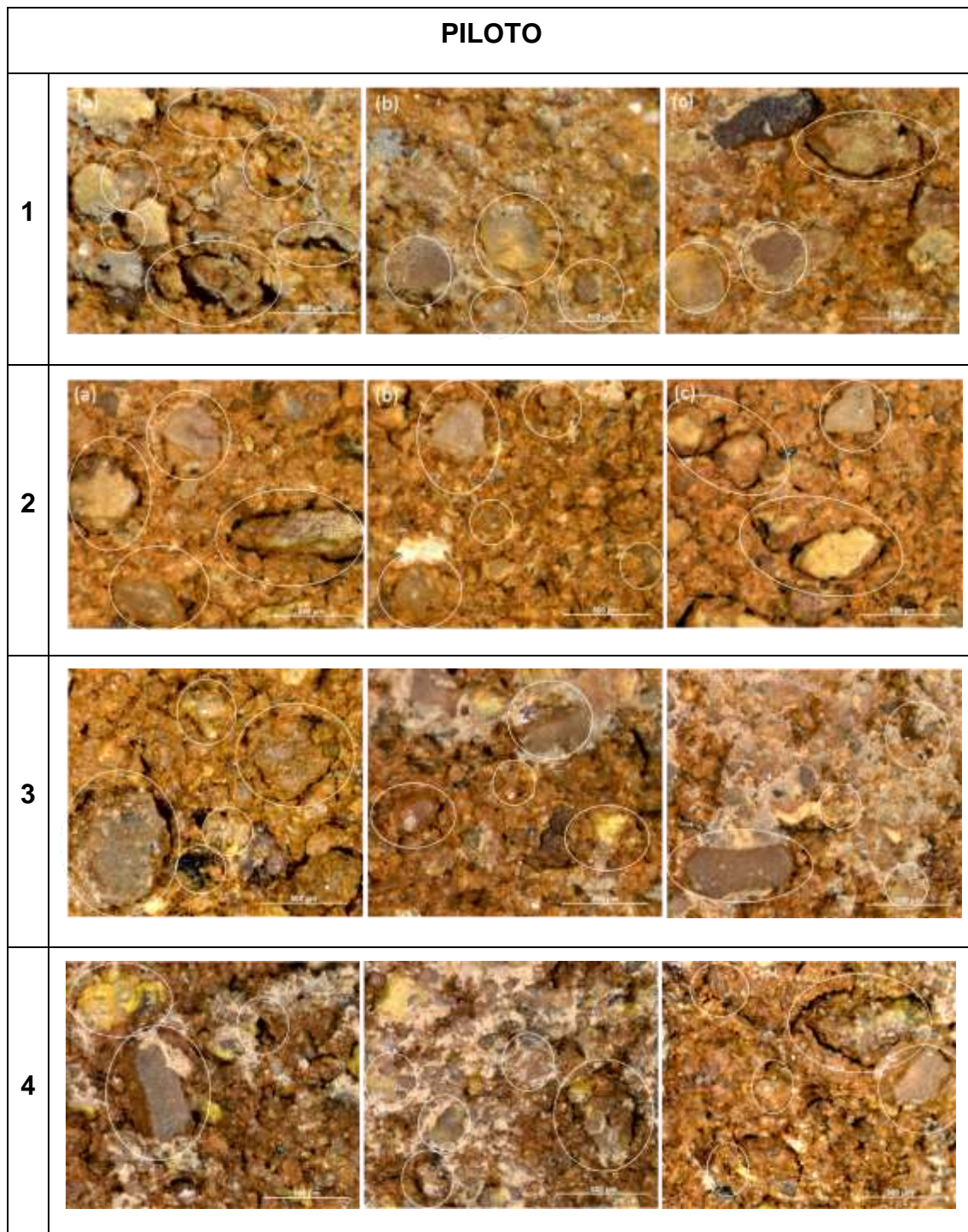
TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T. A.; PEÑA, A.F.V. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n.6, p. 1883-1887, 2008.

TOMAZETTI, R.R. Análise da produção de cerâmica vermelha da região central do Estado do Rio Grande do Sul. *Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.*

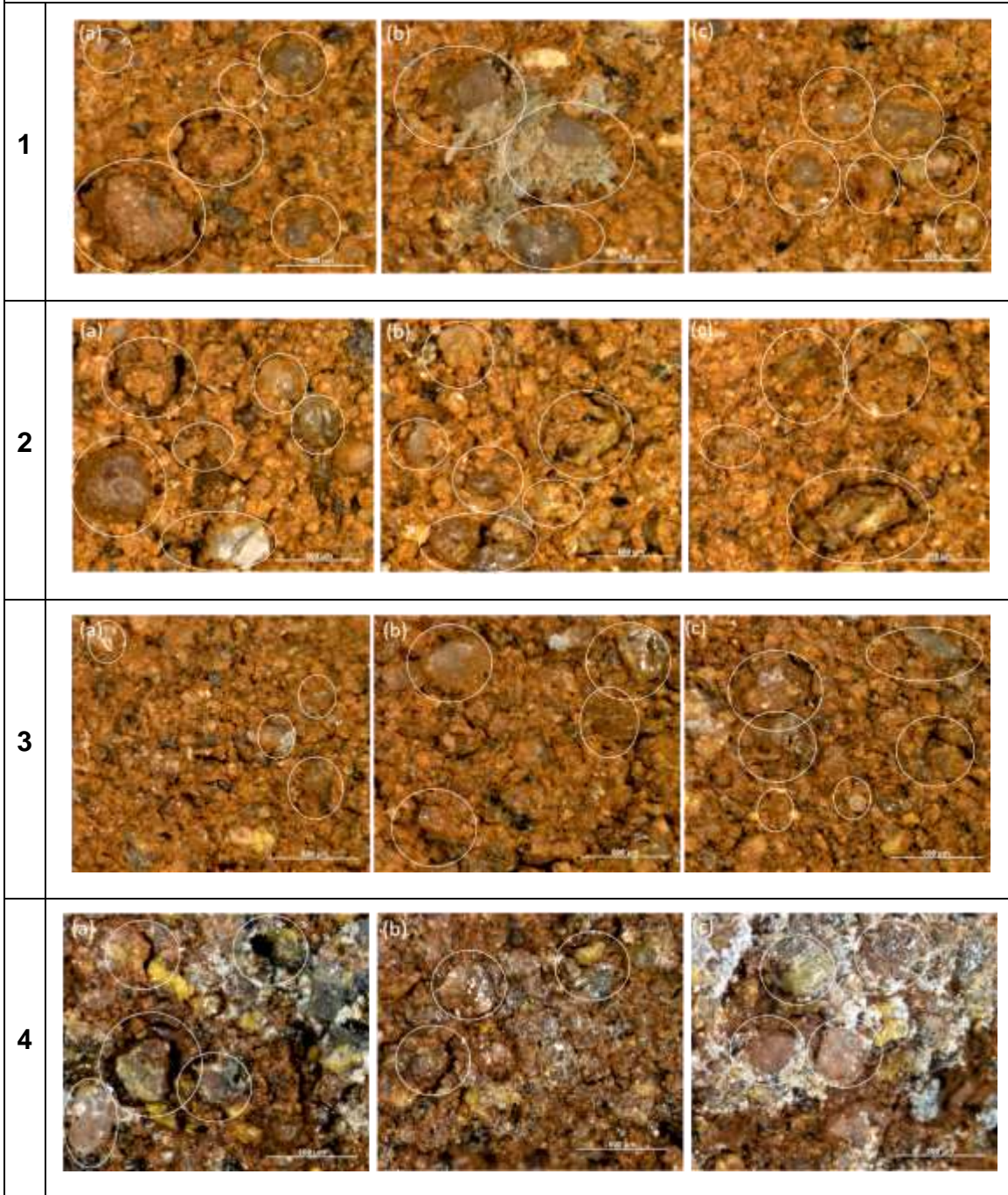
VIEIRA, C.M.F., et al. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro, *Cerâmica Industrial*, v. 46, n. 297, jan./mar., 2000.

VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R.M. Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 57, p. 319-323, 2011.

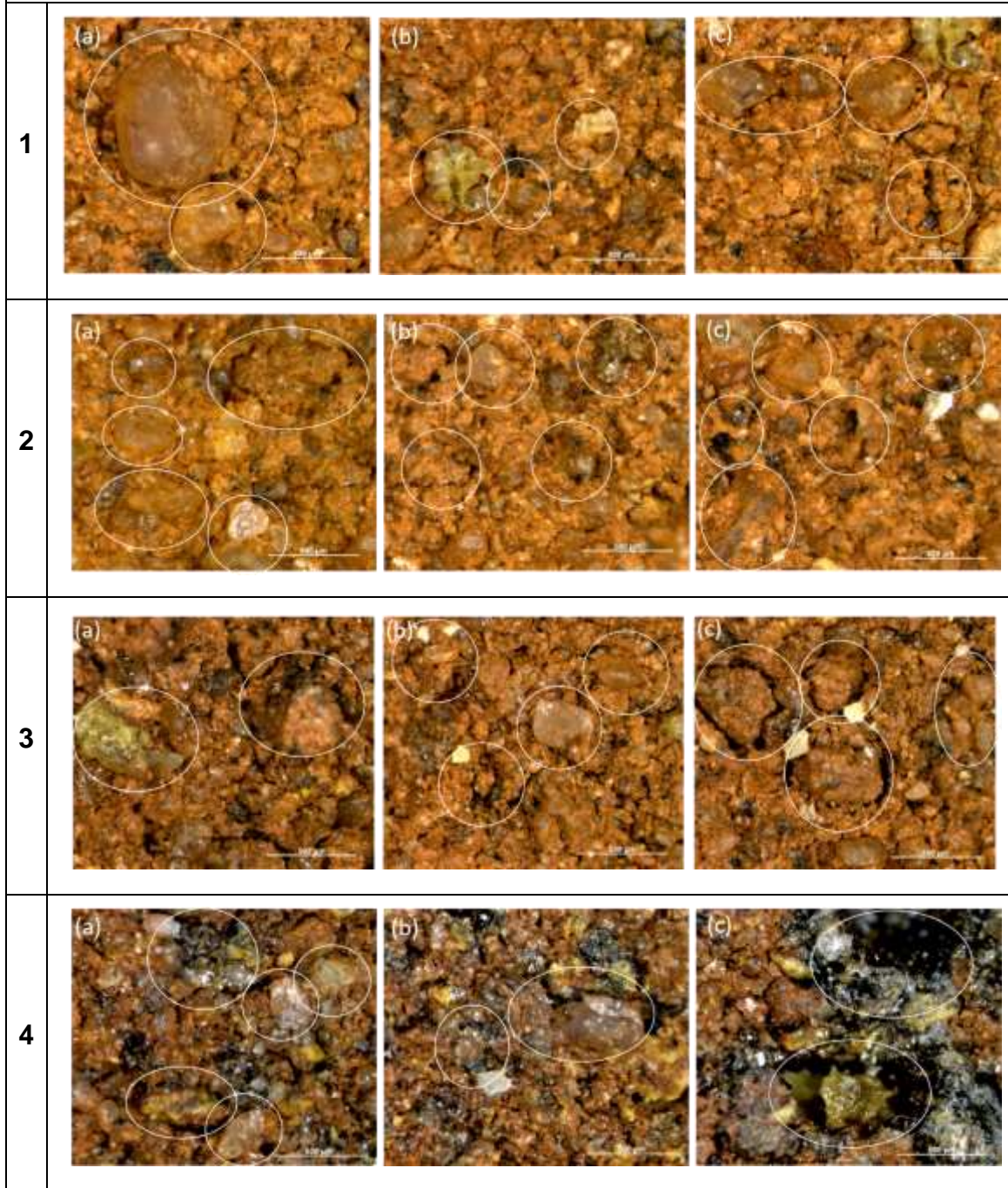
APÊNDICE A – IMAGENS MICROSCOPIA ÓPTICA



A10



A20

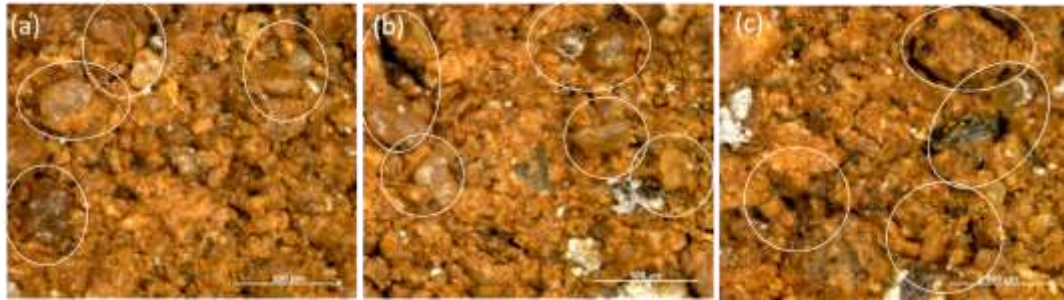


B10

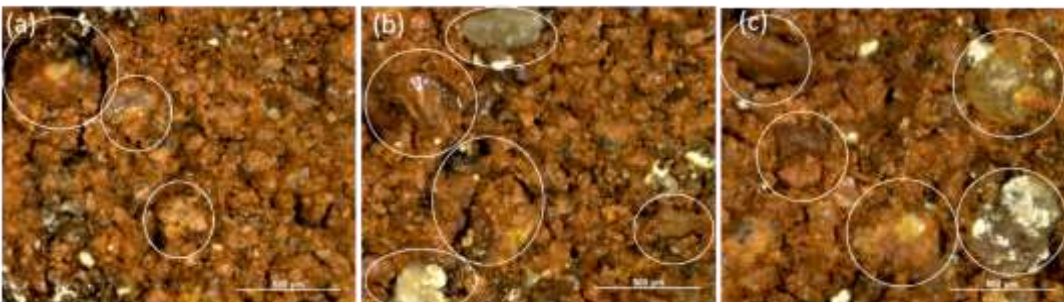
1



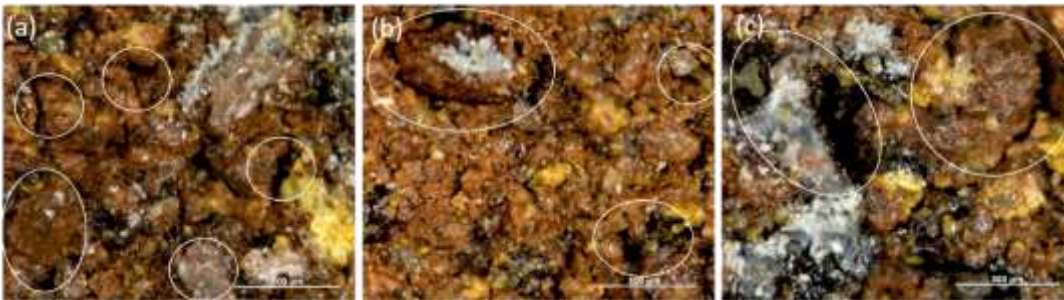
2



3

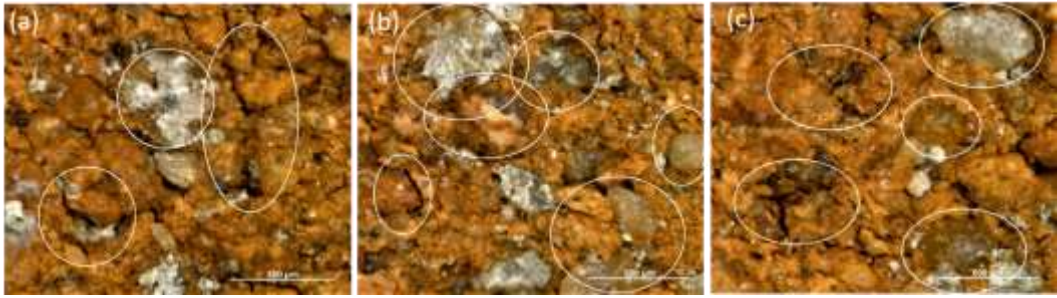


4

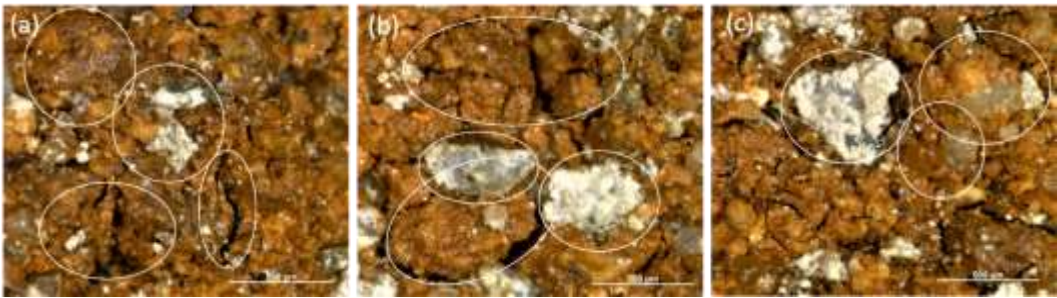


B20

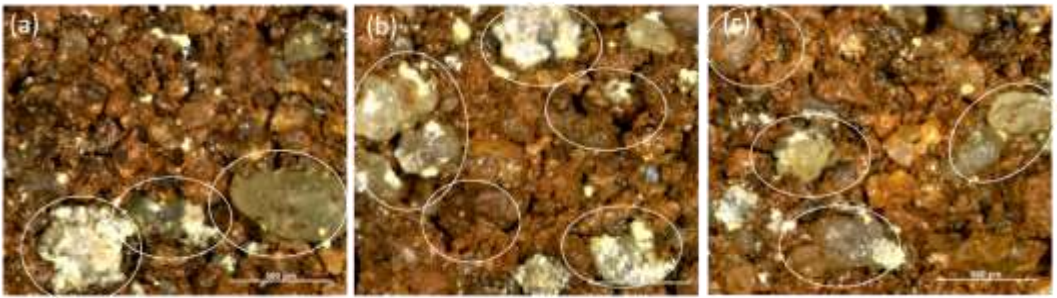
1



2



3



4

