

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WALDERSON KLITZKE

**UTILIZAÇÃO DE LODO PRIMÁRIO DE INDÚSTRIA DE PAPEL NA PRODUÇÃO
DE CERÂMICA VERMELHA**

CURITIBA

2011

WALDERSON KLITZKE

**UTILIZAÇÃO DE LODO PRIMÁRIO DE INDÚSTRIA DE PAPEL NA PRODUÇÃO
DE CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. PhD. Vsévolod Mymrine

Co-orientador: Prof Dr Juarez Souza de Oliveira

CURITIBA

2011

Klitzke, Walderson

Utilização de lodo primário de indústria de papel na produção de cerâmica vermelha / Walderson Klitzke. - Curitiba, 2011.

76 f. : il., grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE.

Orientador: Vsévolod Mymrine

Co-orientador: Juarez Souza de Oliveira

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Argila - Indústria 3. Vidros. I. Mymrine, Vsévolod. II. Oliveira, Juarez Souza de. III. Título.

CDD 620.14



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezesseis dias do mês de novembro de 2011, na Sala de Reuniões – PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima décima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod Mymrine (UFPR), Sidnei Antonio Pianaro (UEPG), Ana Lúcia R Mercê (UFPR). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Walderson Klitzke** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“UTILIZAÇÃO DE LODO PRIMÁRIO DE INDÚSTRIA DE PAPEL NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 16 de novembro de 2011.

Prof. Dr. Vsévolod Mymrine
Orientador

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Examinador

Prof. Dr. Ana Lúcia R Mercê
Examinador

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes de minha vida, minha mãe dona Wally, meu pai Oswaldo (in memorian), minha digníssima esposa Sueli, aos meus queridos filhos Priscila e Gustavo, aos meus irmãos Walfred, Ricardo e Reinaldo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS pela vida que me deu.

A UFPR, PIPE e Usinas Piloto de Tecnologia Química pela oportunidade da realização deste curso.

Ao professor Vsévolod Mymrine pelas orientações e ajuda durante o curso.

Ao professor Juarez Souza de Oliveira pelas orientações e companheirismo durante o curso.

Aos professores e colegas de trabalho das Usinas Piloto de Tecnologia Química.

Aos professores e funcionários do PIPE pelas orientações durante o curso.

Aos profissionais da Empresa Santa Maria de Papel (Guarapuava, PR), pelo fornecimento do material (lodo), sem o qual este trabalho não aconteceria.

Ao Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal e aos professores Prata e a Rosilani pela ajuda e a realização dos testes de ruptura dos corpos de prova.

Ao Rodrigo, Carlos, Elisiane e Franciele do LAMIR e outros (as) pela atenção dispensada durante a realização das análises de FRX, DRX e Granulometria.

Aos responsáveis do LAMIR, pela realização das análises de FRX, DRX e Granulometria.

A BOSH, a funcionária Alba pela assistência na realização das análises de microscopia eletrônica.

Aos colegas pelo companheirismo durante o período do curso.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho visa o desenvolvimento de um novo método de utilização de lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE) de produção de papel e vidro residual na mistura com material argiloso para produção de cerâmica vermelha. Foram confeccionados corpos de prova com as composições destes materiais, queimados nas temperaturas 700, 750, 800, 850, 900, 950 e 1000°C. As matérias primas e as cerâmicas vermelhas produzidas foram caracterizadas através de análises: Granulometria, FRX, DRX, MEV e EDS. Os resultados médios obtidos para o teste de resistência a flexão variaram entre 1,96 a 9,01 MPa, valores estes que atendem aos valores descritos nas Normas Brasileiras para tijolos maciços e blocos cerâmicos. Nos materiais cerâmicos produzidos com os resíduos ocorreu um aumento nos valores médios de absorção de água variando entre 18,25 até 30,41% quando comparados com os valores encontrados nas cerâmicas produzidas apenas com a argila que variaram de 11,83 até 13,59%. Todos os valores obtidos para a retração linear foram inferiores a 4,11%. A densidade aparente dos materiais cerâmicos produzidos com argila pura variou entre 1,79 e 1,86 g/cm³ valores estes maiores quando comparados com os obtidos nos materiais cerâmicos produzidos com os resíduos que variaram entre 1,40 e 1,67 g/cm³. Conclui-se que a viabilidade da utilização destes materiais na produção de cerâmica vermelha fica restrita aos valores de absorção de água aceitáveis para o produto.

Palavras chave: lodo de ETE de produção de papel, vidro residual , formação de estrutura,cerâmica vermelha.

ABSTRACT

This work aims at the development of a new method of use of sewage sludge effluent treatment plant (ETP) for the production of paper and glass residual in mixture with clay for the production of red ceramics. Samples were made with the compositions of these materials, fired at temperatures 700, 750, 800, 850, 900, 950 and 1000°C. The raw materials and the red ceramics produced were characterized through analysis: Particle size, XRF, XRD, SEM and EDS. The average results obtained for the test for resistance to flexion ranged from 1.96 to 9.01 MPa, values that meet the values described in Brazilian Standards for solid bricks and ceramic blocks. In ceramic materials produced with the waste there was an increase in the average values of water absorption ranging from 18.25 until 30.41 % when compared with the values found in ceramics produced only with the clay that ranged from 11.83 until 13.59 %. All values obtained for the linear retraction were lower than the 4.11 %. The apparent density of ceramic materials produced with clay pure ranged between 1.79 and 1.86 g/cm³ values these higher when compared with those obtained in ceramic materials produced with the waste that varied between 1.40 and 1.67 g/cm³. It is concluded that the viability of the use of these materials in the production of red ceramics is restricted to the values of water absorption of acceptable for the product.

Keywords: ETP sludge production of paper, glass residual, structure formation, red ceramic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 – Esquema de identificação dos corpos-de-prova	40
FIGURA 02 – Imagem dos corpos de prova identificados (largura de 20 mm, comprimento 60 mm e espessura de 5 mm \pm 0,10mm).....	40
FIGURA 03 – Gráfico demonstrativo dos resultados da análise granulométrica do vidro residual e da argila taguá.....	42
FIGURA 04 – Micrografias das matérias primas analisadas (vidro residual, lodo primário e argila taguá) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).	44
FIGURA 05 – Espectrograma do vidro residual, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual	45
FIGURA 06 – Espectrograma do lodo primário, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual	45
FIGURA 07 – Espectrograma da argila taguá, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual	46
FIGURA 08 – Micrografias da cerâmica (composição D) produzida com queima a 700°C obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).	47
FIGURA 09 – Espectrograma da cerâmica queimada à 700°C, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual.....	48
FIGURA 10 – Micrografias da cerâmica (composição D) produzida com queima a 1000°C obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).	49
FIGURA 11 – Espectrograma da cerâmica queimada à 1000°C, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual.....	49
FIGURA 12 – Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na retração linear das composições contendo 10% de vidro.....	51
FIGURA 13 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na retração linear das composições contendo 15% de vidro.....	51
FIGURA 14 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na absorção de água das composições contendo 10% de vidro.....	53
FIGURA 15 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na absorção de água das composições contendo 15% de vidro.....	54

FIGURA 16 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na densidade aparente das composições contendo 10% de vidro.....	55
FIGURA 17 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na densidade aparente das composições contendo 15% de vidro.....	56
FIGURA 18 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos resistência à flexão das composições contendo 10% de vidro.....	57
FIGURA 19 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na resistência à flexão das composições contendo 15% de vidro.	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - GERAÇÃO DE LODO POR CATEGORIA DE PRODUÇÃO.....	21
TABELA 02 - RESÍDUOS DE PAPEL E SEU APROVEITAMENTO.....	22
TABELA 03 - PERÍODOS E REGIÕES ONDE FORAM DESENVOLVIDAS IMPORTANTES INOVAÇÕES NA ARTE VIDREIRA ANTIGA.....	23
TABELA 04 – CLASSIFICAÇÃO DE TIJOLOS MACIÇOS E BLOCOS CERÂMICOS QUANTO À RESISTÊNCIA À FLEXÃO SEGUNDO ABNT.....	31
TABELA 05 - PARÂMETROS PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM TIJOLOS E TELHAS.....	31
TABELA 06 - COMPOSIÇÕES ANALISADAS.....	39
TABELA 07 – TEORES MÉDIOS DE UMIDADE DOS MATERIAIS.....	41
TABELA 08 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS POR FRX.....	42
TABELA 09 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS PRIMAS POR DRX.....	43
TABELA 10 - EDS PONTUAL NO VIDRO RESIDUAL.....	45
TABELA 11 - EDS PONTUAL NO LODO PRIMÁRIO.....	45
TABELA 12 – EDS PONTUAL NA ARGILA.....	46
TABELA 13 – EDS PONTUAL NA CERÂMICA PRODUZIDA À 700°C.....	48
TABELA 14 - EDS PONTUAL NA CERÂMICA QUEIMADA À 1000°C.....	49

ANEXOS

A1 – TABELA 11 – Valores Médios de Densidade Aparente (g/cm ³).....	67
A2 – TABELA 12 – Valores Médios de Retração Linear (%).....	67
A3 – TABELA 13 – Valores Médios de Absorção de Água (%).....	68
A4 – TABELA 14 – Valores Médios de Resistência a Flexão (MPa).....	68
A 5 - FIGURA 20 – Difratoograma da cerâmica queimada à 700°C.....	69
A 6 – FIGURA 21 – Difratoograma da cerâmica queimada à 800°C.....	69
A 7 – FIGURA 22 – Difratoograma da cerâmica queimada à 900°C.....	70
A 8 – FIGURA 23 – Difratoograma da cerâmica queimada à 1000°C.....	70
A 9 – FIGURA 24 – Difratoograma da argila taguá	71
A 10 – FIGURA 25 – Difratoograma do vidro de corte	71
A 11 – ANÁLISES DE FLUORÊSCENCIA DE RAIOS-X (FRX).....	72
A 12 – RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ETE - Estação de tratamento de efluentes
FRX – Fluorescência de raios-X
DRX - Difração de raios-X
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva
ETA – Estação de tratamento de Água
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR – Normas Brasileiras
ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica
LTQI – Laboratório de Tecnologia Química Inorgânica
PR - Paraná
AA – Absorção de Água
RF – Resistência à flexão
Pu – Peso do corpo de prova queimado e úmido
Ps – Peso do corpo de prova queimado e seco
P – carga mínima capaz de romper o corpo de prova
L – distância entre os apoios
b – base do corpo de prova
h – altura do corpo de prova
DA – Densidade Aparente
DP – Desvio Padrão
Pc – Peso do corpo de prova queimado
Pi – Peso do corpo de prova imerso em água
RL – retração linear
Li – comprimento inicial do corpo de prova
Lf – comprimento final do corpo de prova
LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
UFPR – Universidade Federal do Paraná
SDD – sem data definida

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3.	REVISÃO DE LITERATURA	12
3.1	REVISÃO SOBRE OS MATERIAIS EMPREGADOS NA PESQUISA	17
3.1.1	Produção de celulose e papel.....	17
3.1.2	O lodo primário	20
3.1.3	O vidro	22
3.1.3.1	Histórico do vidro.....	23
3.1.3.2	Composição de um vidro plano comum.....	24
3.1.3.3	Alguns tipos de vidros.....	24
3.1.4	A argila.....	26
3.1.4.1	Comportamento ao calor.....	27
3.1.4.2	Argila para tijolos.....	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	MATÉRIAS PRIMAS USADAS NA PESQUISA	30
4.1.1	Lodo primário	30
4.1.2	Argila taguá.....	30
4.1.3	Vidro residual	31
4.2	PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS	31
4.2.1	Absorção de água (AA).....	32
4.2.2	Resistência à flexão (RF).....	33
4.2.3	Densidade aparente (DA)	34
4.2.4	Retração linear (RL).....	35
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS USADOS.....	36
4.3.1	Fluorescência de raio-X	36
4.3.2	Difração de raio-X.....	37
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	37
4.3.4	Espectrometria de energia dispersiva.....	38

4.4	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	38
4.5	PREPARO DAS COMPOSIÇÕES	39
4.6	CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	TEOR DE UMIDADE	41
5.2	GRANULOMETRIA.....	41
5.3	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E MICROESTRUTURAL	42
5.3.1	Caracterização das matérias primas utilizadas na pesquisa	42
5.3.2	Caracterização dos produtos cerâmicos produzidos com as matérias primas citadas	46
5.4	PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS RESULTANTES	50
5.4.1	Retração linear (RL).....	50
5.4.2	Absorção de água (AA).....	53
5.4.3	Densidade aparente (DA)	55
5.4.4	Resistência à flexão (RF).....	57
6.	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS	61
	ANEXOS	67

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial atualmente gera, em quantidades preocupantes, os mais variados tipos de resíduos, sejam eles líquidos ou sólidos. Diante desta questão, e com a constante preocupação com o meio ambiente, a legislação ambiental tem se tornado, a cada dia, mais restritiva no que se refere ao tratamento e disposição final desses resíduos.

Nos últimos anos tem sido verificado o crescimento na produção fabril das indústrias papelarias acarretando conseqüente aumento no consumo de água e paralelo incremento no volume de resíduos gerado nas estações de tratamento de efluentes (ETE). Faz-se então necessário o aproveitamento dos resíduos gerados nas ETE, reduzindo assim o impacto que estes rejeitos possam causar ao meio ambiente.

Com o desenvolvimento tecnológico, o número de indústrias no mundo vem crescendo a cada dia e com elas a quantidade de lodo e resíduos gerados. A maior parte destes têm destino incerto e na maioria das vezes ficarão expostos ao ambiente, contaminando o mesmo. Este problema é comum em várias partes do Brasil e do mundo. Hoje, com as novas leis de proteção ambiental, a crescente e progressiva implantação de novas e mais exigentes diretrizes na gestão de lodos e resíduos, tendo como perspectiva de um desenvolvimento sustentável, conduz ao necessário desenvolvimento de métodos alternativos e mais eficazes em substituição ao simples descarte destes em aterros industriais (MOREIRA *et al.*, 2001).

O resíduo de papel abordado nesta pesquisa é o lodo primário de papel, cujo descarte é variado, sendo o mais comum o aterro industrial (HORACE *et al.*, 1997) e o descarte em áreas a céu aberto (HOJAMBERDIEV *et al.*, 2008).

Uma alternativa para a utilização deste resíduo gerado é a incorporação do mesmo em material argiloso empregado na fabricação de material cerâmico devido a grande capacidade de inertização após a queima que as argilas apresentam.

Estudos vêm sendo realizados no Brasil e no mundo, levando em consideração a incorporação de lodos industriais em massa cerâmicas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método ambientalmente correto para utilização de lodo primário gerado nas estações de tratamento de efluentes de indústria papelreira como matéria-prima para produção de cerâmica vermelha.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver novas composições de cerâmica vermelha usando como matéria-prima lodo primário gerado nas estações de tratamento de efluentes em combinações com argila natural e resíduos de vidro de corte com propriedades mecânicas dentro das demandas de NBR.
- Pesquisar os processos físico-químicos de formação das estruturas desenvolvidas para dirigir as propriedades nos produtos finais.
- Desenvolver as tecnologias de produção de novas cerâmicas no nível laboratorial.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Atualmente o setor industrial produz um volume expressivo dos mais variados tipos de resíduos, podendo ser líquidos ou sólidos. Com a preocupação com o meio ambiente e a legislação ambiental sendo mais restritiva quanto à disposição destes resíduos, as indústrias buscam alternativas para o descarte final dos mesmos.

Na tentativa de se enquadrar nas exigências legislativas, as indústrias estão dando atenção a três pontos considerados relevantes no que se refere à geração de resíduos: a fonte geradora, a transformação em novos produtos e a utilização dos seus resíduos como matéria-prima para outras tipologias industriais (PINHEIRO, 2008).

O desenvolvimento de compósitos com potencial aplicação em diferentes tipos de componentes é de grande interesse para o setor industrial e para a sociedade. Do ponto de vista tecnológico e social, resulta em novos materiais baseados em modelos mais sustentáveis e com menor custo de produção e sob a ótica ambiental contribui com a redução do volume disposto em aterros, diminuindo os riscos de contaminação do solo e degradação da paisagem urbana (HOFFMAN, 2000).

Estudos apontam uma grande capacidade de absorção do lodo da produção de celulose e papel por parte da indústria cerâmica graças à similaridade da composição química dos lodos e das argilas comumente utilizadas no processo cerâmico (MENEZES, 2002).

Uma alternativa para a utilização deste resíduo gerado é a incorporação do mesmo em material argiloso empregado na fabricação de material cerâmico devido a grande capacidade de inertização após a queima que as argilas apresentam (KLITZKE, 2009).

Vários estudos vêm sendo realizados no Brasil e no mundo, levando em consideração a incorporação de lodos industriais em massa cerâmicas.

Nolasco (1997) experimentou porcentagens entre 10% a 30% de resíduo de lodo de ETE de papel na produção de componentes cerâmicos para vedação, como blocos e tijolos. Os resultados mostraram a viabilidade econômica e técnica na

utilização deste resíduo, devido aos ganhos de resistência a impactos, coesão e trabalhabilidade além de economia de água, argila e energia elétrica na produção.

Campregher (2005) realizou um estudo de incorporação de lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico e concluiu que a melhor percentagem de lodo a ser incorporado foi de 5%, nas temperaturas de 950°C e 1050°C.

Silva *et al* (2006), incorporaram rejeitos de celulose e papel com objetivo de avaliar a influência desse rejeito nas etapas de fabricação, secagem e sinterização da massa argilosa na confecção de blocos cerâmicos, determinando o efeito da adição sobre as propriedades tecnológicas dos corpos confeccionados em laboratório. Os resultados evidenciaram que se pode adicionar o resíduo da indústria de celulose e papel à massa cerâmica, na proporção de até 10% em massa, na qual são obtidas melhores propriedades físico-mecânicas.

Toledo (2006) empregou poeira de jateamento e areia de fundição e argila na produção de cerâmica vermelha, sendo utilizado 10 a 20% de poeira de jateamento, 65 a 80% de areia de fundição e 10 a 25% de argila nas composições estudadas. Foram realizadas análises (Fluorescência de Raio X, Difração de Raio X, Microscopia Eletrônica de Varredura), dos materiais obtidos. Através dos resultados obtidos tais como baixos níveis de lixiviação e solubilização, associados às propriedades mecânicas, concluiu que produtos de cerâmica vermelha possam ser manufaturados com os materiais citados.

Tallini (2009) pesquisou lodo de estações de tratamento de água, areia de fundição, microesferas de vidros de jateamento, sais de neutralização de ácidos de baterias e argila na produção de cerâmica vermelha. A composição elaborada com 80% de resíduos industriais, sendo 50% de lodo de ETA apresentou uma resistência máxima à flexão de 10,8 MPa a 1000°C. Após análise de difratometria de raio-X, verificou que novas estruturas minerais foram criadas, quando comparada com as análises dos materiais antes de serem utilizados na pesquisa e concluiu que é possível o emprego de tais materiais na produção de cerâmica vermelha.

Segundo Misawa (2002), para a indústria de cerâmica, este resíduo representa, além dos ganhos na produtividade e energia, maior durabilidade das jazidas de argila e menor custo de mineração. Para a indústria geradora representa a solução para o problema da disposição do material, com ganho significativo em

construção, manutenção e monitoramento de aterros industriais, transporte e manuseio do resíduo.

Pinheiro (2008) incorporou lodo primário da estação de tratamento de efluentes em material argiloso com o objetivo de caracterizar e avaliar o efeito da incorporação do lodo primário da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel nas propriedades físicas e mecânicas, bem como na microestrutura de uma cerâmica vermelha. Os resultados indicaram que a cerâmica vermelha pode ser um destino ambientalmente correto para este tipo de resíduo. Devido à presença de celulose, o resíduo contribui para a redução do consumo de combustível durante a etapa de queima.

Sutcu (2009), com o objetivo de reduzir a condutividade térmica nos tijolos, incorporou até 30% em peso de resíduos de papel durante o processo de fabricação obtendo uma condutividade térmica 50% menor, quando comparada com os tijolos produzidos apenas com a argila.

Maschio *et al* (2009) produziram telhas partindo-se de lodo de papel e sucata de vidro, 60 e 40% e compararam os resultados com telhas produzidas adicionando-se as misturas em argila (10, 20 e 30%), de onde concluíram que materiais produzidos com estas composições apresentam um processo de sinterização estável e apresentam uma resistência, podendo ser utilizados industrialmente na produção de peças.

Sutcu (2010) incorporou resíduo de papel em três argilas (argila enriquecida, argila comercial e refratária) com o objetivo de produzir cerâmica porosa anortita. A argila anortita foi produzida utilizando-se 30 a 40% em peso do resíduo de papel, queimando-se entre 1200 e 1400°C. Na temperatura de 1400°C produziu-se um material bem sinterizado com poros grandes. As resistências a compressão do material produzido variou entre 8 e 43MPa.

Uma concentração maior de lodo foi conseguida por Battistelle (2002), que incorporou com sucesso até 40% de resíduo na composição de tijolos de adobe (tijolos sem queima), com resultados bastante satisfatórios nos ensaios realizados de compressão, absorção, intemperismo e gotejamento.

Asquini *et al* (2008), incineraram três tipos de lodo de papel de e moeram separadamente e também juntamente com sucata de vidro preparando composições. Essas composições foram secas, peneiradas e prensadas uniaxialmente. Foram queimadas as composições e várias análises foram realizadas

para caracterizar e investigar a microestrutura e fases dos materiais formados. Algumas composições apresentaram boas características físicas e mecânicas devido a baixa porosidade residual e microestrutura fina.

Furlani *et al* (2008) preparam misturas feitas com cinzas de carvão e lodo de papel, analisando várias propriedades físicas, químicas e mecânicas. As composições queimadas entre 1130 e 1190°C apresentaram baixa absorção de água, densidades abaixo de 2,6 g/cm³ sendo a composição feita com 25% de cinzas de carvão e 75% de lodo de papel foi a que melhores propriedades apresentou.

Monte (2009), fez um estudo sobre os resíduos gerados nas indústrias papeleiras na Europa. Observou que a produção de celulose e papel virgem gera menos resíduos, mas possuem propriedades semelhantes aos resíduos provenientes da produção de celulose de destintamento embora com menos inorgânicos. Devido à legislação e aumento nos impostos, as indústrias estão buscando novas alternativas para os resíduos gerados no processo fabril e apontam a incineração para geração de energia como o principal método de utilização de resíduos.

Méndez *et al* (2009), utilizaram-se de lodos de papel virgem para tratamento de águas com pH ácido. Observaram que não ocorre a lixiviação de metais pesados durante este processo, mas uma considerável lixiviação de Ca e Mg. O pH final aumenta consideravelmente após o tratamento da água com materiais adsorventes, gerados a partir de lodo de celulose virgem, devido ao teor de CaCO₃. A maior remoção de Cu²⁺ foi obtida utilizando-se o lodo de papel de destintamento, provavelmente devido a presença de produtos oxigenados superficialmente, diâmetro de poro médio elevado, densidade de carga superficial elevada, alto teor de CaCO₃ e a troca elevada de Ca e Mg.

Ahmadi (2001) produziu concreto agregando lodo de papel nas frações de 0, 3, 5, 8 e 10% substituindo-se a areia fina da composição final. Os resultados demonstram que quanto maior o teor de resíduo no concreto, menor a resistência à compressão. Segundo o autor, pode-se adicionar até 5% de lodo na produção de concreto para fins de construção civil, como na alvenaria os quais apresentaram uma resistência à compressão de 8MPa, uma absorção de água de 11,9% e uma densidade 20kN/m³.

Estudos realizados com o lodo de papel misturado à argamassa atestaram que para a associação de 0% a 20% de resíduo em relação à massa de cimento é

possível, produzindo resultados satisfatórios (LEBÉIS, 2003).

Naik *et al* (2004) produziu concretos com resíduos de papel em diversas proporções, analisando as propriedades físicas e mecânicas, concluindo que a resistência à compressão do concreto está diretamente ligada a densidade do concreto gerado. Cuidados durante a preparação do concreto com resíduo de papel, podem gerar materiais com maior resistência à compressão quando comparados com o concreto sem resíduos.

Agulló (2006) fez um estudo onde utilizou o lodo de papel em proporções na produção de compósitos com finalidade não-estrutural, os quais apresentaram boas propriedades, cuidados no processamento e um tratamento prévio no resíduo de papel são necessários, pois o excesso de água e incrustações prejudicam nas propriedades finais.

Paiva (2007) utilizou-se de lodo de ETE na produção de compósitos cimentícios, de onde verificou que a adição de 30% de lodo na composição reduz a massa específica dos compósitos e que o ponto-ótimo de incorporação de lodo de ETE é de 12%, concluindo que é aceitável a utilização de lodo de ETE de indústria de papel em materiais de construção sem função estrutural.

Kim *et al* (2009), produziram paletes verdes substituindo-se partículas de madeira por palha de arroz, casca de arroz e lodo de papel. Após testes chegaram a conclusão que devido a presença de cera e silicatos existentes na palha e casca de arroz, tais resíduos não podem ser utilizados como substitutos da madeira. Quando utilizaram até 10% lodo de papel seco, os paletes apresentaram propriedades mecânicas similares às de partículas de madeira, em conformidade com os requisitos mínimos recomendados pelas normas na fabricação de paletes verde.

Grespan *et al* (2001) estudaram a utilização de pó de vidro proveniente da etapa de polimento de fabricação de peças de vidro em uma massa cerâmica vermelha conformada por prensagem a seco, os resultados mostraram que a adição deste resíduo aumenta a retração linear e diminui a absorção de água à medida que o teor de vidro aumenta. O maior valor encontrado para a tensão de ruptura foi na composição com 6% de vidro ($11,3 \pm 8,2$ MPa). Concluíram que a adição do vidro em pó aumenta a tensão de ruptura, reduzindo a absorção de água e aumentando a retração linear quando comparados com os corpos-de-prova confeccionados somente com uma argila Taguá.

Os trabalhos acima citados utilizaram os resíduos de indústria de papel com

outros objetivos, por exemplo, compósitos cimentícios, combustível, tratamento de água, *pallet*, etc. CAMPREGHER (2005) empregou baixos teores de lodo (5 a 10%) com pequena variação nas temperaturas (900 a 1000°C), sem o aproveitamento de vidro residual. No trabalho ora apresentado foram executados experimentos com maiores teores de lodo (12,5 a 20%), vidro residual (10 e 15%) e temperaturas variando entre 700 e 1000°C. PINHEIRO (2008) empregou o teor máximo de 10% de lodo nas composições estudadas e a temperatura de 750°C.

Sendo assim, o presente vem preencher uma lacuna existente na área de desenvolvimento de novos métodos de utilização de rejeitos, em particular rejeitos alcalinos, lodos produzidos na indústria de papel. As grandes quantidades destes rejeitos são usualmente depositadas nos aterros industriais contaminando os solos e as águas doces dos lençóis freáticos. Este trabalho apresenta uma solução de utilização destes rejeitos da produção de papel visando alta eficiência ambiental e econômica.

Observa-se que na indústria papelreira a água que acompanha estes lodos, recebe na separação deste, um tratamento nas estações de tratamento de águas. Contudo, o lodo em questão não só deixa de receber um tratamento com uma destinação final econômica e/ou ambiental.

3.1 REVISÃO SOBRE OS MATERIAIS EMPREGADOS NA PESQUISA

3.1.1 Produção de celulose e papel

No processo de fabricação de celulose e papel geram-se resíduos sólidos, líquidos e gasosos, em várias fases do processo de fabricação. No preparo da pasta celulósica, a madeira é descascada e cortada em toras, e em seguida transformada por picagem em cavacos. Os cavacos poderão ser transformados em pasta celulósica, pelos mais diversos métodos: pasta mecânica; pasta ou celulose sulfato (processo kraft); pasta ou celulose sulfito; pasta ou celulose soda e em diversos métodos quimitemomecânicos. Após a produção da pasta celulósica, esta poderá ser secada, enfardada e comercializada como tal. Por outro lado, caso a fábrica de

celulose seja integrada, existirá o circuito da fabricação do papel. Este circuito é grande consumidor de água de processo, e uma variedade imensa de produtos químicos em baixos teores. A proporção em média é de 99m³ de água em relação a 1m³ de fibras mais produtos químicos alimentados na máquina de papel. (CAMPREGHER, 2005)

Como no papel produzido, tem-se em média 6% de umidade, por um balanço de massa simplificado vê-se que o volume de efluentes líquidos gerados é imenso; no entanto, este efluente é apreciavelmente reduzido com as atuais técnicas de fechamento do circuito. Mesmo com alto coeficiente de drenagem da água alimentada, alta retenção das cargas minerais e aditivos de colagem na manta celulósica, muito material inorgânico além de alguns orgânicos entram no circuito da água branca que, no final, flui para o circuito de tratamento dos efluentes líquidos. (CAMPREGHER, 2005)

O volume de água residual corresponde aproximadamente ao volume de água usada. Uma forma de reduzir o consumo é a adoção de circuitos fechados internos, o que pode resultar em economia, quando se considera o dimensionamento das instalações necessárias para a clarificação das águas (DIAS *et al.*, 1999).

Nos vários estágios do processo de branqueamento da celulose, podem ser utilizados reagentes químicos como cloro (Cl₂), dióxido de cloro (ClO₂), hipoclorito de sódio (NaClO), oxigênio (O₂) e ozônio (O₃), dentre outros. Entre um estágio de branqueamento e outro, a polpa é lavada com grande quantidade de água, para que as substâncias responsáveis pela coloração possam ser removidas. Vários aditivos, como colas, cargas minerais, controladores de pH e corantes, podem ser acrescentados. (Santos *et al.*, 2001)

As quantidades de aditivos ou de fibras recicladas empregadas dependem da finalidade do papel a ser produzido e das exigências do mercado consumidor.

Os principais contaminantes encontrados nas águas residuais são:

- reagentes utilizados para a obtenção da celulose (polpa) e para a recuperação de produtos químicos;
- reagentes usados para o branqueamento da celulose;
- água de evaporação (condensado) durante a recuperação de substâncias químicas;

- substâncias químicas residuais e substâncias solúveis provenientes da lavagem do papel usado (reciclagem);
- substâncias dissolvidas provenientes da fabricação de papel e de sua estocagem;
- substâncias dissolvidas provenientes das águas residuais de instalações secundárias.

Esses poluentes podem exercer efeitos nocivos tais como modificar o pH, colorir as águas, consumir oxigênio, produzir turbidez e ainda apresentar toxicidade (DIAS *et al.*, 1999).

No processo Kraft, segundo Meyer (2009), as indústrias de celulose são caracterizadas pelo alto consumo de água em seus processos produtivos. Em média, são consumidos 60 m³ de água por tonelada de celulose produzida, o que conseqüentemente, acarreta na geração de grandes volumes de efluentes líquidos (entre 10 e 110 m³/ton de celulose produzida). Os efluentes destas indústrias apresentam altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cor e toxicidade

Estes compostos são recalcitrantes ao tratamento biológico, isto é, de difícil degradação devido, em parte, ao seu alto peso molecular, à baixa solubilidade e à falta de estereoregularidade da estrutura lignínica, prejudicando a boa performance do mesmo. Esta recalcitrância acarreta impactos ambientais significativos como: eutrofização, efeitos tóxicos sobre peixes, redução do fitoplâncton, dentre outros. Além destes prejuízos, o efluente pode ocasionar impactos termais e formação de espuma (MEYER, 2009).

As indústrias de papel e celulose produzem uma quantidade considerável de água residual em seus processos a qual necessita de tratamento, gerando uma quantidade considerada de lodo, tanto no tratamento primário como no secundário (processo biológico anaeróbico e aeróbico), sendo o principal problema a disposição final deste lodo (CAPUTO *et al.*, 2001).

Com a finalidade de proteção do meio ambiente e evitar problemas legais, as indústrias de papel e celulose tentam minimizar os efeitos prejudiciais, através de modificações no processo de produção de papel, tais como a redução da geração de efluente na fonte, desenvolvimento de tecnologias para tratamento externo, recuperação e reaproveitamento dos efluentes (FONSECA *et al.*, 2003).

O lodo da indústria de papel pode ser dividido em várias categorias:

- Lodo primário: resíduo proveniente da produção de fibras virgens de madeira;
- Lodo de destintamento: resíduo de lodo da produção de papel pós-uso por remoção das tintas das fibras;
- Lodo secundário: o lodo ativado do sistema biológico;
- Lodo combinado: resíduo da produção de papel com o biológico (lodo ativado). (BONI *et al.*, 2004)

3.1.2 O lodo primário

O principal resíduo da indústria de papel e celulose é o lodo. Este resíduo na maioria das vezes é disposto em aterros industriais ou sanitários, embora sendo classificado como resíduo comercial e tem um enorme efeito desfavorável sobre o desenvolvimento da indústria de papel. Este lodo é composto de materiais fibrosos orgânicos, materiais argilosos inorgânicos e alguns constituintes diferentes (CHINTSON *et al.*, 1998), sendo dependente das características do processo e das técnicas de reaproveitamento empregadas. Pode variar muito de uma unidade fabril para outra, mesmo nos casos em que os produtos finais são semelhantes. De modo geral, esses resíduos não são classificados como perigosos, sendo enquadrados como classe II A – não inertes, conforme descrito na NBR 10.004/04.

De acordo com a ABNT 10004/04, os resíduos são classificados em:

- a) resíduos classe I - Perigosos;
- b) resíduos classe II – Não perigosos;
 - resíduos classe II A – Não inertes.
 - resíduos classe II B – Inertes.

Descartada a periculosidade de um resíduo, este somente será considerado inerte e essencialmente insolúvel se, após contato com água destilada ou deionizada, não se solubilizar a ponto de exceder a padrões de potabilidade.

A destinação adequada de um resíduo leva em conta diversos fatores, como estado físico, a presença de metais pesados, e de restrições ambientais. De

qualquer forma, a alternativa de aproveitamento de qualquer tipo de resíduo, quando viável, é seguramente a solução mais racional a ser tomada.

Basicamente, um resíduo pode ser aproveitado como fonte energética, ou como matéria-prima. Neste último caso, o resíduo pode ser criteriosamente introduzido no mesmo processo produtivo que o gerou, como ocorre na reciclagem, ou inserido em outro processo produtivo (CAMPREGHER, 2005).

TABELA 05 – GERAÇÃO DE LODO POR CATEGORIA DE PRODUÇÃO

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

FONTE: Campregher, 2005.

Mesmo que pouco poluente, o descarte desregrado deste resíduo degrada as áreas de aterramento e podem influenciar o aparecimento de outras complicações ambientais, como a erosão e o desaparecimento de espécies de bactérias e insetos presentes no solo aterrado, com conseqüências que afetam toda a fauna local (COSTA, 2007).

Segundo Nolasco (1993) a produção de papel gera ao longo do seu processo diversos resíduos cada qual com suas características específicas, e seu aproveitamento já foi estudado e sua aplicação comprovada. Cada um destes resíduos pode ser absorvido por um determinado nicho industrial graças à identificação das propriedades de cada tipo de resíduo.

Nolasco (1993) relacionou estes resíduos e seu aproveitamento na indústria de acordo com suas características físicas e químicas apresentados na Tabela 02.

TABELA 06 – RESÍDUOS DE PAPEL E SEU APROVEITAMENTO

Resíduo Gerado	Destinação
Cascas	Fertilizante Orgânico
“Dregs”	Corretivo de acidez no solo
“Grits”	Corretivo de acidez no solo
Rejeitos	Produção de compósitos cimentícios
Lama de Cal	Cultivo de Cogumelo
Lodo Primário	Corretivo de acidez no solo
Lodo Biológico	Compósitos Cimentícios
Rejeitos Celulósicos	Fertilizante Orgânico
Cinzas	Compósitos Cimentícios (telhas e painéis)
	Cimento

FONTE: Nolasco (1993)

Uma das formas mais comuns de descarte, o aterramento, vem encontrando dificuldades em vários países devido ao esgotamento de áreas para aterrar resíduos industriais (HOJAMBERDIEV *et al*, 2008).

3.1.3 O vidro

Os vidros são classificados como materiais cerâmicos e possuem estrutura amorfa (não são cristalinos), alta resistência química e o mesmo índice de refração em todas as direções, não atuando sobre a luz polarizada. Além disso, são predominantemente transparentes, embora existam os translúcidos e os opacos; têm baixa condutividade térmica, elétrica e acústica; são instáveis a altas temperaturas quando são expostos por um longo período a uma temperatura acima de seu ponto de amolecimento. Eles cristalizam-se, fenômeno este chamado de desvitrificação e acontece o amolecimento gradativo até ser atingido o estado líquido (NAVARRO, 1991).

3.1.3.1 Histórico do vidro

Os materiais vítreos têm uma característica extremamente interessante: seja qual for a nossa necessidade, quase sempre temos a possibilidade de vir a utilizá-los nos mais diferentes contextos. Basta, para isto, olharmos ao nosso redor para verificarmos a sua onipresença. Certamente, e até por isso, muitas vezes os vidros passam completamente despercebidos, uma vez que, naturalmente, fazem parte da paisagem. Muito desta situação vem do fato de que os vidros são materiais conhecidos há bastante tempo. Alguns estudiosos chegam mesmo a dizer que, provavelmente, estão entre os materiais mais antigos feitos pelo homem, sendo utilizados desde o início dos primeiros registros históricos. Assim, é praticamente impossível falarmos de tais materiais sem fazermos menção à própria História da Civilização. (ALVES, 2001)

TABELA 07 – PERÍODOS E REGIÕES ONDE FORAM DESENVOLVIDAS IMPORTANTES INOVAÇÕES NA ARTE VIDREIRA ANTIGA

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
100	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
200	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
669 – 626 a.C.	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000 - 1100	Alemanha e França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio:espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

Fonte: Alves (2001)

3.1.3.2 Composição de um vidro plano comum

O vidro é uma substância inorgânica, obtida através de uma massa em fusão. Suas principais qualidades são a transparência e a dureza, não é poroso nem absorvente, ótimo isolador, possui baixo índice de dilatação e condutividade térmica.

Segue a composição média de um vidro plano comumente utilizado:

- 72% de Sílica (SiO_2) - Matéria-prima básica (areia) com função vitrificante;
- 0,3% de potássio (K_2O);
- 0,7% de alumina (Al_2O_3) - Aumenta a resistência mecânica;
- 14% de sódio (Na_2SO_4);
- 4% de magnésio (MgO) - Garante resistência ao vidro para suportar mudanças bruscas de temperaturas e aumenta a resistência mecânica;
- 9% Cálcio (Ca) - Proporciona estabilidade ao vidro contra ataques de agentes atmosféricos.

Também se utiliza um percentual de sucata de vidro selecionada e limpa. (VIDROFORTE, 2011)

Os principais componentes químicos encontrados no vidro utilizado nesta pesquisa foram: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , Na_2O , B_2O_3 e outros em pequenas quantidades.

3.1.3.3 Alguns tipos de vidros

Vidro Float - vidro cristal com pouca deformação e ondulação, vidro em chapa que se transforma. Pode ser chamado de vidro cru.

Vidro Refletivo Ceb - vidro refletivo de alta performance produzido pelo processo de metalização a vácuo (off-line), não pode ser temperado, pode ser laminado e duplado.

Vidro Refletivo Antélio - vidro refletivo de alta transmissão luminosa. Produzido pelo processo de metalização (on-line), oferece soluções refletivas aos mais variados tipos de projetos, pois pode ser temperado, curvado, laminado ou

duplo.

Vidro Duplo - Vidro termo acústico, desenvolvido com a mais moderna tecnologia. Composto de duas ou mais lâminas de vidro com uma câmara de ar interna selada, é ideal para qualquer ambiente, isolando a temperatura tanto no frio quanto no calor além de diminuir significativamente os ruídos externos.

Vidro Laminado com PVB - é um sanduíche formado por duas ou mais camadas de vidro intercaladas por uma ou mais películas de polivinil butiral (PVB), unidas através de um processo que utiliza pressão e calor. O resultado é um material resistente e de excelente desempenho, que mantém a transparência original do vidro e oferece soluções para inúmeros desafios da arquitetura, em função de suas características:

- Proteção;
- Segurança;
- Isolamento acústico;
- Controle solar – bloqueio de raios UV ;
- Opções de cores (Vidroforte, 2011)

A reciclagem do vidro pode ser considerada viável, levando-se em conta os seguintes aspectos: recipientes de vidro são relativamente fáceis de serem limpos, esterilizados e reutilizados; vidros podem ser facilmente transformados em “cacos” e adicionados aos fornos para a produção de novas embalagens; vidros são produzidos utilizando-se como matéria prima areia, carbonato de cálcio e outras substâncias extraídas da natureza por processos que acabam descaracterizando o ambiente e causando o esgotamento dos recursos minerais; reciclar e reutilizar vidros poderá contribuir para a matriz energética nacional através da economia de energia, visto que para produzir 1 kg de vidro novo são necessários 4500kJ, enquanto que para a produção de 1 kg de vidro reciclado são necessários 500kJ. (ALVES, 2001)

O Brasil produz aproximadamente 890 mil toneladas de embalagens de vidro por ano, usando cerca de 46% deste total como matéria-prima reciclada na forma de cacos. A quantidade reciclada é de 390 mil ton/ano. Desse total, 40% é oriundo da indústria de envase, 40% do mercado difuso, 10% do "canal frio" (bares, restaurantes, hotéis) e 10% do refugo das indústrias (CEMPRE, 2006).

Nos Estados Unidos, o índice de reciclagem é próximo ao do Brasil, em

torno de 40%, correspondendo a 2,5 milhões de toneladas. A média europeia de reciclagem deste material, ultrapassa os 50%. Por exemplo, na Alemanha, o índice de reciclagem em 2001 foi de 87%, correspondendo a 2,6 milhões de toneladas; já na Suíça, Finlândia, Noruega e Bélgica aproximam-se de 90% (CEMPRE, 2006)

3.1.4 A argila

O termo argila *lato sensu* é empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com partículas de poucos micrômetros, que apresenta comportamento plástico quando adicionada a uma determinada quantidade de água. Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2 μm ou 4 μm , segundo as escalas de Attemberg e Wentworth, respectivamente. (Motta, *et al*, 2004)

Segundo Norton (1973), as argilas são silicatos naturais constituídos predominantemente por argilo-minerais e que se tornam plásticos quando umedecidos. Os argilo-minerais são os minerais característicos das argilas, podendo ser caulinita, illita, motmorilonita, haloisita, etc. São os argilo-minerais que definem as características e as propriedades das argilas. Quimicamente as argilas são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter cálcio, ferro, magnésio, etc. Sua forma mais pura é a caulinita. Sua fórmula molecular é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo 47% SiO_2 , 39% Al_2O_3 e 14% H_2O .

As matérias-primas empregadas na fabricação de peças cerâmicas, ou seja, as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturaram durante o processo de formação. Devido a este fator, suas propriedades dependem da natureza dos minerais presentes, do seu estado de degradação e de suas proporções (BARBA *et al*, 1997).

3.1.4.1 Comportamento ao calor

Aquecendo-se uma argila entre 20 °C e 150 °C ela somente perderá a água de capilaridade. Entre 150 °C e 600 °C ela perde água absorvida e a argila vai se enrijecendo. Até aqui há somente alteração física, mas a partir de 600 °C começam as alterações químicas em três estágios. No primeiro estágio há a desidratação química, ou seja, a água de constituição também é expulsa resultando no endurecimento, além de as matérias orgânicas serem queimadas. No segundo estágio, os carbonatos são calcinados e se transformam em óxidos. A partir do terceiro estágio, que inicia por volta de 950°C, pode ocorrer a vitrificação. A sílica de constituição e a das areias formam uma pequena quantidade de vidro, que aglutina os demais elementos, podendo dar dureza, resistência e compactação ao conjunto, aparecendo à cerâmica propriamente dita. A qualidade de um produto cerâmico depende, acima de tudo, da quantidade de vidro formado. É ínfima nos tijolos comuns e grandes nas porcelanas (PIZATTO, 2001).

3.1.4.2 Argila para tijolos

A fração argilosa da argila para tijolo é baixa, mas suficiente para permitir o desenvolvimento da plasticidade necessária para a moldagem dos corpos cerâmicos, plasticidade que cresce com a relação minerais argilosos/minerais não argilosos. (MME, SDD)

Na sua composição podem co-participar quartzo, mica, fragmentos de rocha, carbonatos (calcita, dolomita) em grão ou concreções, sulfatos (gesso), sulfetos (pirita, marcassita), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goethita e limonita), matéria carbonácea, caulinita (rara), illita, montmorilonita, clorita e interestratificados. (MME, SDD)

A investigação mineralógica da matéria prima pode fornecer explicações para o efeito adverso de impurezas, tais como carbonatos, sulfatos e sulfetos, causadores de empolamento e de eflorescência nos produtos acabados. (MME,

SDD)

As deformações das peças cerâmicas quando queimados a temperatura elevada, estão relacionadas com as concentrações de materiais calcários existentes na argila, por isso devem ser finamente moídas ou removidas, se possível. (MME, SDD)

A argila antes da queima pode apresentar uma gama de cores, que podem variar entre as cores: cinza, cinza esverdeada, castanha ou castanha avermelhada. (MME, SDD)

As argilas de olarias devem apresentar baixos teores de óxido de alumínio (Al_2O_3) entre (15-25 %), e baixo a médio teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) inferior a 10% e quando queimada proporcionar corpos cerâmicos de cor avermelhada e suas nuances. As cores variam de acordo com a composição química das argilas constituintes, as quais quanto maior o teor de óxido de ferro, mais próxima da vermelha será a cor final. A cor vermelha só persiste se os corpos cerâmicos forem queimados abaixo de 950 °C. (MME, SDD)

Quando a queima desta argila acontecer entre 1000 e 1100 °C pode ocorrer o processo chamado de vitrificação e quando for superior a 1100°C, poderá ocorrer a fusão acentuada. O ponto de fusão da argila está diretamente relacionado ao fato da presença de sódio e potássio na composição da mesma, pois quanto maior o teor destes componentes, mais baixa será a temperatura de fusão da argila. (MME, SDD)

Quando temos uma grande quantidade de matéria orgânica na argila, a queima é rápida e a atmosfera não é suficientemente oxidante, pode ocasionar o chamado “coração negro”, que é a presença de mancha escura no interior da peça. (MME, SDD)

Para ABCERAM (2002a), as matérias-primas empregadas na fabricação de produtos cerâmicos são classificadas em naturais e sintéticas:

- Naturais: são aquelas utilizadas da maneira que foram extraídas da natureza ou que foram submetidas a algum tratamento físico para eliminação de impurezas indesejáveis, ou seja, sem alterar a composição química e mineralógica dos componentes principais, são elas: argila, bauxita, calcita, dolomita, feldspato, quartzito, talco;
- Sintéticas: são aquelas que individualmente ou em mistura foram submetidas a um tratamento térmico, que pode ser calcinação, sinterização, fusão e fusão/redução e as produzidas por processos químicos tais como alumina,

carbeto de silício, magnésia, mulita sintética.

Para a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2002b), o setor cerâmico é amplo e heterogêneo o que induz a dividi-los em sub-setores ou segmentos, em função de diversos fatores, como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Dessa forma, a seguinte classificação, em geral, é adotada:

- Cerâmica Vermelha - compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo porém o mais correto é agrupá-las com os Materiais de Revestimento;
- Materiais de Revestimento (Placas Cerâmicas) - compreende aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, piso e bancadas, tais como azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas;
- Cerâmica Branca - este grupo é bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e, em geral, recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, e que eram assim agrupados pela cor branca da massa utilizada (necessárias por razões estéticas e/ou técnicas). Com o advento dos vidrados opacificados, muitos dos produtos enquadrados neste grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma dada aplicação, com matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração;
- Vidros: vidros planos, fibras e têxteis, placas, vidros óticos, vidros químicos, isolantes vítreos, recipientes, vidros estruturais e suportes em geral;
- Refratários: materiais utilizados em altos-fornos, fornos para fabricação de aço, coqueiras, recuperadores e regeneradores de calor, fornos para fabrico de vidro, fornos cerâmicos e câmaras de combustão.
- Super-refratários: materiais utilizados em condições extremas de temperaturas, tais como câmaras de exaustão de foguetes, fuselagem de foguetes, narizes cônicos para espaçonaves, revestimento de fornos de plasma, etc. (ABCERAM, 2002b)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS PRIMAS USADAS NA PESQUISA

4.1.1 Lodo primário

O lodo primário foi encaminhado para o Laboratório de Tecnologia Química Inorgânica (LTQI) da UFPR, onde foi acondicionado de maneira que mantivessem as características iniciais (teor de umidade). Este material foi cedido pela empresa Santa Maria Cia de Papel e Celulose localizada na região centro-sul do estado do Paraná (Guarapuava, PR, Brasil). Foi utilizado após passar todo o material úmido em peneira de abertura de 2,38 mm (8 MESH) e homogeneizado.

4.1.2 Argila (taguá)

A argila utilizada neste estudo foi acomodada em recipiente fechado e armazenada no LTQI. Procedente da região de Mariental, (PR, Brasil), seca em estufa (Heraeus) durante 12 horas com temperatura de 100°C e processado em moinho de bolas de bancada (TECNAL), até que todo o material não ficasse retido na peneira de 0,250 mm (60 MESH) de abertura. Esse procedimento se fez necessário devido à formação natural desta argila ser em lamelas, o que dificultaria a confecção dos corpos de prova uniformemente.

4.1.3 Vidro residual

O resíduo de vidro que foi utilizado na pesquisa foi obtido no acabamento das bordas de parabrisas automotivos, vindo da cidade de Londrina, (PR, Brasil) o qual foi seco em estufa (Heraeus) por 12 horas na temperatura de 100°C e processado em moinho de bolas de bancada (TECNAL) até que todo o material não ficasse retido em peneira de 0,250 mm (60 MESH) de abertura. Este procedimento somente ocorreu por motivos que o excesso de umidade no vidro residual ocasiona a formação de grumos (aglomerações de partículas finas) e que após seco, estes grumos apresentam uma resistência, os quais dificultariam na confecção dos corpos de prova, podendo apresentar falsos resultados finais nas propriedades analisadas.

4.2 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

A qualidade do produto cerâmico estrutural está diretamente ligada às suas propriedades tecnológicas como absorção de água (AA) e resistência mecânica (RF). A NBR 7170 (1983) e a NBR 7171 (1992) fazem a classificação levando em consideração a resistência a flexão de tijolos maciços e blocos cerâmicos, respectivamente, conforme a Tabela 04.

TABELA 08 – CLASSIFICAÇÃO DE TIJOLOS MACIÇOS E BLOCOS CERÂMICOS QUANTO À RESISTÊNCIA À FLEXÃO SEGUNDO A ABNT

NBR	CLASSE	RESISTENCIA (MPa)
7170 (1983) TIJOLOS MACIÇOS	A	<2,5
	B	2,5 < 4,0
	C	> 4,0
7171 (1992) BLOCOS CERÂMICOS	15	1,5 < 2,5
	20	2,5 < 4,5

FONTE: ABNT

Outra classificação, segundo Santos (1989) é apresentada na Tabela 05, considerando os valores para a absorção de água (AA) e a resistência à flexão.

TABELA 05 – PARÂMETROS PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA E RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM TIJOLOS E TELHAS

Tipo de cerâmica	Absorção de água (AA)	Resistência a flexão (RF)
Telha	Máximo 20,00%	Mínimo 10,00 MPa
Tijolo	Mínimo 8,00% e Máximo 22,00%	Mínimo 1,50 MPa

FONTE: Santos (1989)

4.2.1 Absorção de água (AA)

A absorção da água é definida como o ganho em peso, expresso em porcentagem, que a peça apresenta quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado, segundo Casagrande (2002).

Para Chih-Huang Weng *et al.* (2003), a absorção de água é um fator chave no efeito da durabilidade do produto cerâmico estrutural. A menor infiltração de água, determina a maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto. Assim, a estrutura do material cerâmico precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água.

A determinação da absorção de água foi feita conforme a NBR 13818/1997 – Anexo B.

Segundo Santos (1989), obtém-se o índice de Absorção de Água pela equação:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

AA : absorção de água (%)

P_u : peso do corpo de prova úmido (g)

P_s : peso do corpo de prova seco após queima(g)

4.2.2 Resistência à flexão (RF)

O material cerâmico seco tem uma força de coesão e é normalmente inferior àquele produto queimado. Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura máxima (ideal), ocorre modificação das fases cristalinas da argila; desse ponto em diante não é mais possível a irreversibilidade do fenômeno de afinidade com a água. Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e com isso a formação de nova fase cristalina e fusões parciais (fase líquida) e, finalmente, consolidação do material através da formação de uma estrutura que em processo de resfriamento, se torna rígido e com maior resistência que o material seco.

De uma maneira genérica, os materiais cerâmicos apresentam alto módulo de elasticidade, são frágeis e bastante duros. A presença de fase vítrea e porosidade nas cerâmicas tradicionais reduzem consideravelmente a resistência mecânica (PADILHA, 1997).

Uma propriedade de grande interesse para os ceramistas é a resistência mecânica das argilas, pois possibilita o processamento das peças cerâmicas sem que se quebrem. A resistência à ruptura é feita por meio do ensaio de flexão a três pontos. A tensão de ruptura à flexão é definida por unidade de área necessária para romper um corpo, expressa em kgf/cm^2 ou MPa (N/mm^2). Este teste tem por finalidade indicar a provável aplicação da matéria prima para uso cerâmico, sendo necessário determinar a temperatura ideal de queima e controlar o produto.

Segundo Santos (1989), determina-se a RF utilizando-se a seguinte equação:

$$RF = \frac{3PL}{bh^2} \quad (2)$$

Sendo:

RF : tensão de ruptura à flexão (MPa)

P : carga máxima suportada pelo corpo de prova (N)

L : distância entre os apoios do corpo de prova (mm)

b : largura do corpo de prova (mm)

h : altura do corpo de prova (mm)

4.2.3 Densidade aparente (DA)

O aumento da densidade aparente durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que ao se deformarem passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles. Ao se aumentar a densidade aparente, o volume de espaços vazios entre as partículas por unidade de volume da amostra diminui e, com ele, a mobilidade das partículas. Assim sendo, resta um volume cada vez menor para que água adicionada, além de revestir a superfície das partículas e torna-las plásticas, possa se movimentar sobre elas (CASAGRANDE, 2002).

Como a densidade aparente do compacto é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo, e a mesma permanece constante durante a compactação, a única forma de se aumentar a densidade aparente é através da redução do volume (PAULA *et al*, 1997).

A densidade aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que esta relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear (CAMPRENGHER, 2005).

Valores para a densidade aparente são obtidos através da equação:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (3)$$

Onde:

DA = massa específica aparente (g/cm^3)

P_s = massa do corpo de prova queimado e seco (g)

P_u = massa do corpo de prova queimado e úmido (g)

P_i = massa do corpo de prova úmido, imerso em água (g)

4.2.4 Retração linear (RL)

O volume da peça prensada seca é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, dependendo da temperatura e composição, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. À medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram. Durante o preenchimento dos espaços vazios, por forças de capilaridade, a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça. A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (Melchiades *et al.*,2001). Através dos valores obtidos para a retração linear (RL) é possível o dimensionamento de equipamentos na indústria para produção de cerâmicas.

Uma relação entre retração linear e porosidade foi observada por Borgo (2005), e concluiu que quando a cerâmica apresenta-se porosa é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semiporoso é caracterizado por uma retração de 4 - 6% e o gresificado por uma retração linear de 8%.

Para o cálculo da retração linear foi utilizada a equação (4) também empregada por Galdino, Silva e Nogueira (2004):

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

RL : retração linear (%)

L_i : comprimento inicial do corpo de prova (mm)

L_f : comprimento do corpo de prova após queima (mm)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS USADOS

Os ensaios laboratoriais foram realizados objetivando as caracterizações químicas, mineralógicas e morfológicas das matérias primas utilizadas e caracterização mecânica, mineralógica e morfológica dos corpos de prova confeccionados. As análises de perda ao fogo, difração de raio-X e fluorescência de raio-X foram realizadas em conjunto com o Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (LAMIR-UFPR). Os ensaios de resistência mecânica foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira da UFPR, e os resultados calculados conforme descrito no anexo C da NBR 13818 (ABNT, 1997), com o auxílio da máquina de ensaio EMIC.

4.3.1 Fluorescência de raio-X

O espectrômetro de fluorescência de raio-X é um instrumento que determina quantitativamente os elementos contidos em uma determinada amostra, através da aplicação de raio-x na superfície da amostra e posterior análise dos fluorescentes. A preparação das amostras a serem analisadas se dá, primeiramente, através da pulverização do material e secagem do mesmo em estufa por aproximadamente 24 horas a uma temperatura média de 100° C. Passada esta fase, o material foi misturado com uma resina, em uma proporção de 7g de material para 1,4g de resina neste trabalho e prensado em forma de pastilhas que são analisadas por feixes de raio-X no equipamento Philips modelo PW 2400, onde foram obtidas as composições químicas do material.

4.3.2 Difração de raio-X

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas onde estão presentes os elementos químicos. Quando o feixe de raio-X difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

Através do uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados, pode-se traçar o desenho da rede cristalina, a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os raio-X, gerando o difratograma. Para a preparação das amostras, o material após ter sido seco, foi colocado em molde de metal e pressionado manualmente para que pudesse ser obtida uma superfície plana.

Feito isso, o material foi posto no aparelho para ser feita a análise.

Devido a grande quantidade de material orgânico e baixas quantidades de estruturas cristalinas no lodo primário, não foi realizada esta análise, pois poderia apresentar resultados não confiáveis.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura – MEV foi feita para as matérias primas e para fragmentos dos corpos de prova após a queima. Para este ensaio os materiais foram secos em estufa a 100 -110°C por 24 horas e metalizados a vácuo com uma camada de ouro antes de serem analisadas as características morfológicas e químicas das amostras. O microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV e o material foi metalizado em um equipamento SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496.

4.3.4 Espectrometria de energia dispersiva

A espectrometria de energia dispersiva – EDS é uma micro-análise que é realizada em conjunto com o MEV. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raio-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Foi adotado o processo gravimétrico para a determinação do teor de umidade das matérias primas, ou seja, pesaram-se quantidades conhecidas dos materiais, acondicionadas em placas de Petri, acondicionadas na estufa na temperatura de 100°C por um período de 24 horas. Após este período, retirou-se da estufa, acondicionando as placas de petri em dessecador até alcançar a temperatura ambiente, para poder manusear e pesado em balança digital. O teste foi feito em triplicata para cada material.

4.5 PREPARO DAS COMPOSIÇÕES

Para termos um comparativo, adotou-se a composição (argila pura) como testemunha e nas composições B, C, D e E, manteve-se fixo o teor de vidro residual em 15%, variando-se o teor de lodo primário entre 12,5% e 20% e o teor de argila entre 65% e 72,5%. Nas composições F, G, H e I o teor de vidro residual ficou fixo em 10%, variando-se o teor de lodo primário entre 12,5% e 20% e da argila de 70% até 77,5%, conforme apresentado na Tabela 06.

TABELA 06 – COMPOSIÇÕES ANALISADAS

Composição	Lodo (%)	Vidro (%)	Argila (%)	Total (%)
A	0,00	0,00	100,00	100,00
B	12,50	15,00	72,50	100,00
C	15,00	15,00	70,00	100,00
D	17,50	15,00	67,50	100,00
E	20,00	15,00	65,00	100,00
F	12,50	10,00	77,50	100,00
G	15,00	10,00	75,00	100,00
H	17,50	10,00	72,50	100,00
I	20,00	10,00	70,00	100,00

Seguindo as informações contidas na Tabela 06, as frações dos materiais foram pesadas e então homogeneizadas.

4.6 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Colocou-se a composição no interior de uma cápsula de porcelana, sendo adicionado o volume de 20 ml de água suficiente para prensar os corpos-de-prova, pois se o teor de umidade for muito baixo, os corpos-de-prova ficam frágeis ao manuseio e se possuir um excesso de água, dificulta a desmoldagem dos corpos-de-prova.

As figuras 01 e 02 exemplificam o método utilizado na identificação dos corpos de prova produzidos.

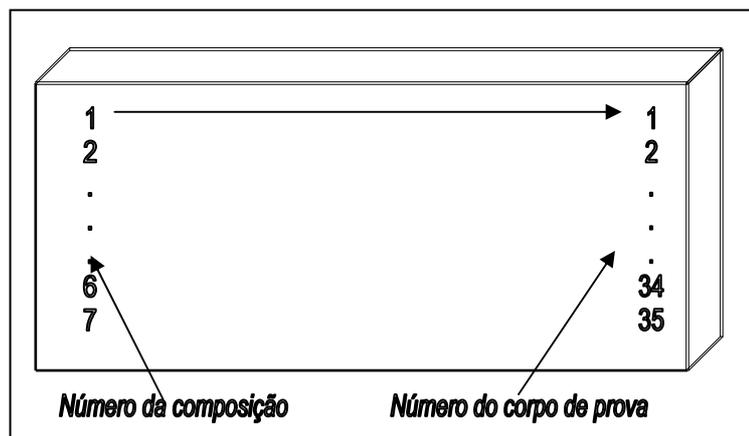


FIGURA 01 – Esquema de identificação dos corpos-de-prova

Na Figura 01, temos do lado esquerdo do corpo de prova a identificação da composição, a qual variou de 1 até 7 e do lado direito do corpo de prova temos a identificação com o número do corpo de prova na composição, o qual variou de 1 até 35, para cada composição

Os corpos-de-prova foram confeccionados segundo Santos (1989), utilizando-se de um molde metálico, gerando corpos-de-prova com as seguintes dimensões: largura de 20 mm, comprimento 60 mm e espessura de $5 \text{ mm} \pm 0,10\text{mm}$, os quais foram prensados uniaxialmente com carga de $200,00 \text{ kgf/cm}^2$.

Para cada temperatura foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição analisada.



FIGURA 02 – Imagem dos corpos de prova identificados (largura de 20 mm, comprimento 60 mm e espessura de $5 \text{ mm} \pm 0,10\text{mm}$)

Na figura 02 temos os corpos de prova identificados, nota-se que do lado esquerdo a numeração da composição varia de 1 até 7 e do lado direito do corpo de prova a numeração 37, ou seja, temos os corpos de prova número 37 de cada composição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEOR DE UMIDADE

Através do método descrito anteriormente, foram obtidos os valores médios para o teor de umidade das matérias primas, que estão na Tabela 07.

TABELA 07 – TEORES MÉDIOS DE UMIDADE DOS MATERIAIS

Amostra	Teor de umidade (%)
Lodo primário	58,89
Argila	3,05
Vidro residual	13,75

Verificamos na Tabela 07 que: o lodo primário apresentou o valor médio de 58,89%, valor próximo aos valores descritos pelos autores Charlson *et al* (1999), Cronin (1999), Zhao *et al* (1999), Yu *et al* (2002), Tarnawski (2004); a argila apresentou o valor de 3,05% de teor de umidade, devido ao pré-processamento (secagem, moagem e classificação), posteriormente acondicionada em tamboretos fechados e que o vidro residual apresentou um teor de umidade de 13,75% para a amostrada recebida, valor este que pode variar conforme o processo industrial.

5.2 GRANULOMETRIA

As amostras de argila e vidro apresentaram a seguinte distribuição granulométrica (Figura 03), analisadas via raio-laser, no aparelho GRANULÔMETRO CILAS 1064.

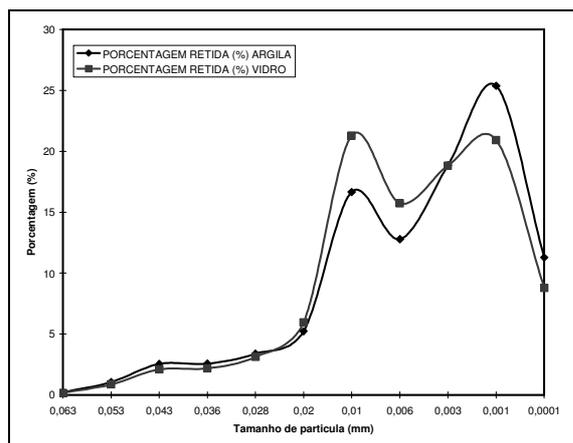


FIGURA 03 – Gráfico demonstrativo dos resultados da análise granulométrica do vidro residual e da argila taguá.

Os materiais apresentaram características granulométricas semelhantes devido à existência de dois máximos de picos de aproximadamente em 0,01 e 0,001 mm com diferença na porcentagem de partículas entre os picos. O primeiro pico máximo foi de 23% de vidro e no segundo pico de 27% de argila, aproximadamente.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E MICROESTRUTURAL

5.3.1 Caracterização das matérias primas utilizadas na pesquisa

A Tabela 08 apresenta os principais elementos químicos existentes nas matérias primas, obtidos através da análise de fluorescência de raio-X em equipamento Philips, modelo PW 2400. Alguns elementos apresentaram resultados abaixo de 0,1%, o que fica abaixo dos valores confiáveis da análise.

TABELA 08 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS POR FRX

MATÉRIA PRIMA	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P.F. (%)
LODO	22,50	37,80	18,10	0,80	2,00	0,50	*	*	18,10
ARGILA	57,50	*	19,70	8,70	1,40	0,90	0,10	3,80	7,58
VIDRO	71,10	12,00	0,80	0,30	3,50	0,10	9,00	0,20	1,88

O lodo primário apresentou alto teor de CaO e baixo teor de MgO, também concentrações semelhantes de SiO₂ e Al₂O₃ sendo os outros componentes não

representativos. A argila apresentou alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 , natural de um argilomineral e a presença de Fe_2O_3 em valores consideráveis, confirmado pela cor vermelha do produto final. A composição principal de vidro residual é SiO_2 e outros componentes como CaO , Na_2O , comuns em vidros planos.

TABELA 09 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS PRIMAS POR DRX

Argila		Lodo		Vidro	
Mineral	Composição Química	Mineral	Composição Química	Mineral	Composição Química
Ilita	$\text{K Al}_2 \text{Si}_3 \text{Al O}_{10} (\text{OH})_2$	Caulinitina	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Cristobalita	SiO_2
Quartzo	SiO_2	Calcita	CaCO_3	Quartzo	SiO_2
Anatase	TiO_2	Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Borato de Sódio	$\text{Na}_2 \text{B}_2 \text{O}_5$
Magnetita	Fe_3O_4				

Os principais compostos minerais encontrados foram: a Ilita e magnetita na argila, a caulinita e calcita no lodo, no vidro o Quartzo e a Cristobalita em concordância do FRX. Os minerais contendo Ca não foram detectados devido a baixa sensibilidade do método (aproximadamente 5%). É possível que o teor de 12% de Ca apresentado em FRX e EDS (Tabelas 07 e 08) está distribuído em minerais amorfos ou formas cristalinas com baixos teores de Ca.

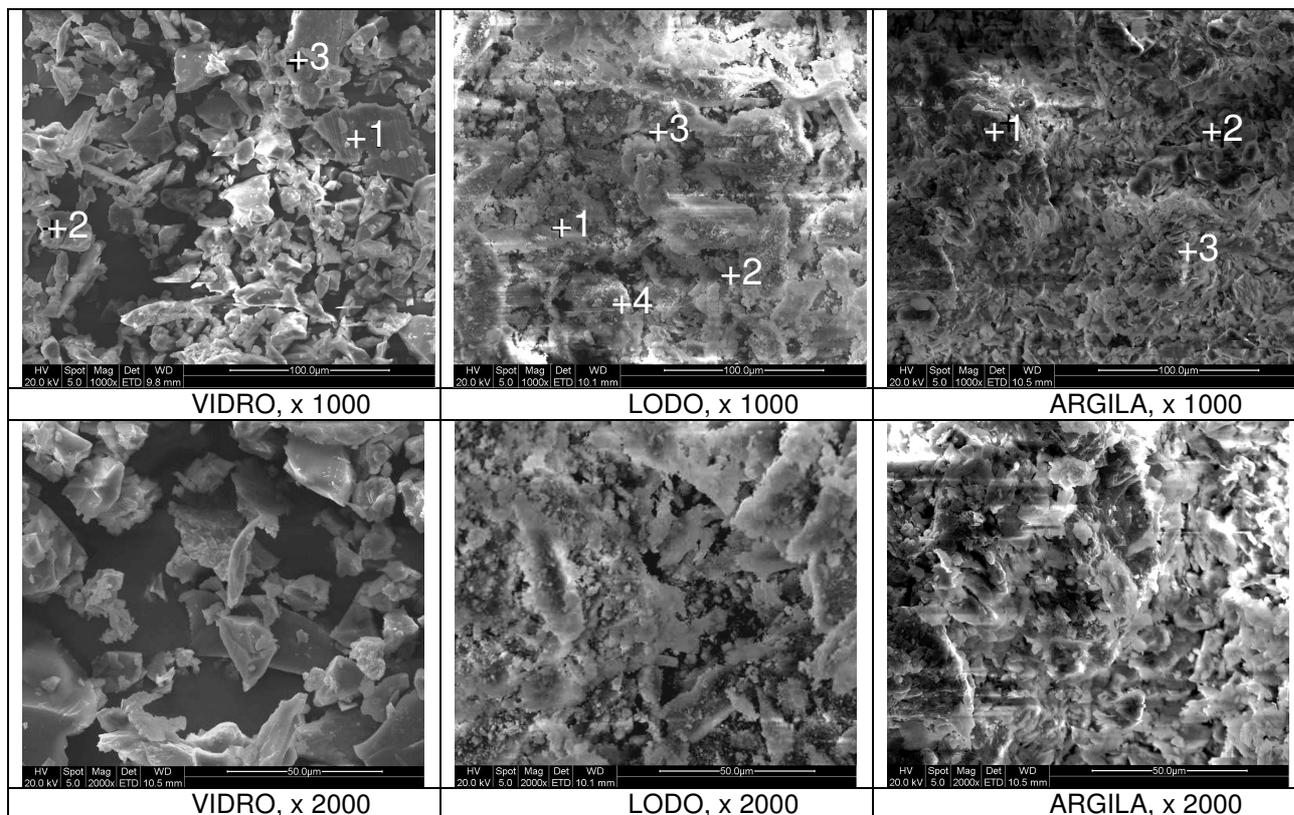


FIGURA 04 – Micrografias das matérias primas analisadas (vidro residual, lodo primário e argila taguá) obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Observando as imagens formadas através de MEV (Figura 04), as matérias primas utilizadas apresentaram tamanhos e formas diferentes de partículas e que devido à quantidade de poros existentes nos materiais (pontos negros observados nas imagens), podemos dizer que os materiais não estão interligadas quimicamente em estruturas monolíticas.

Através de espectrometria de energia dispersiva (EDS) pontual (Tabelas 10, 11 e 12), foi obtida a composição química das matérias primas, confirmando os resultados obtidos por fluorescência de raio-X (FRX) (Tabela 08).

As Figuras 05, 06 e 07 apresentam os espectrogramas das micro-análises realizadas nas amostras de vidro residual, lodo primário e argila, respectivamente.

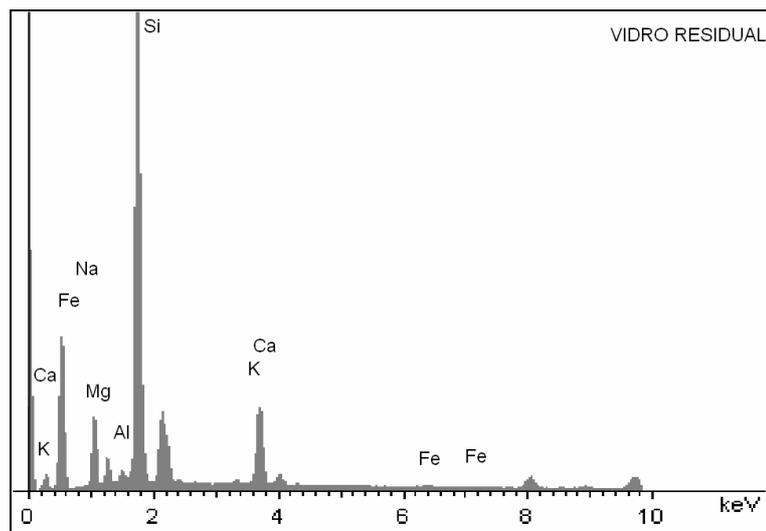


FIGURA 05 – Espectrograma do vidro residual, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual

e DRX (Tabela 09) de vidro, o sódio (Na) presente na maioria dos vidros e menores teores de outros elementos.

TABELA 10 – EDS PONTUAL NO VIDRO RESIDUAL

Ponto	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)
1	10,34	3,56	0,93	68,75	0,57	15,11	0,75
2	11,43	3,96	0,65	69,32	0,54	12,63	*
3	10,54	3,24	0,64	70,96	0,64	13,98	*

Basicamente o lodo primário de papel apresentou altos teores Ca pela presença de calcita e gipsita e de C por calcita em concordância com os resultados de DRX, possuindo menores teores de outros elementos.

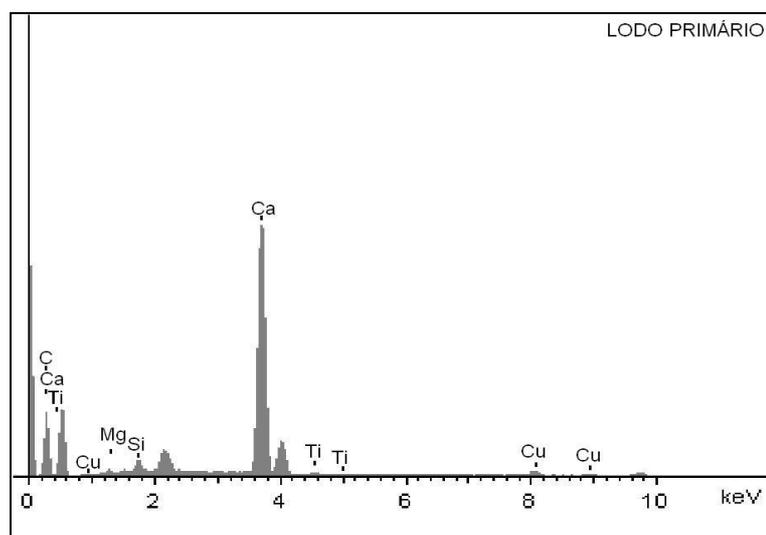


FIGURA 06 – Espectrograma do lodo primário, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual

TABELA 11 – EDS PONTUAL NO LODO PRIMÁRIO

Ponto	C (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Ti (%)
1	34,61	0,73	0,36	1,44	62,43	0,42
2	16,75	0,17	0,25	0,54	81,97	0,33
3	27,90	1,23	*	0,75	69,89	0,24
4	36,27	1,69	0,37	0,44	60,84	0,39

Todos os pontos estudados nas partículas de argila apresentaram altos teores de Si e Al presentes na forma de ilita $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ e C presentes na matéria orgânica de argila natural, também a presença de Fe e baixos valores de outros elementos, confirmado por FRX (Tabela 08) e DRX (Tabela 09) .

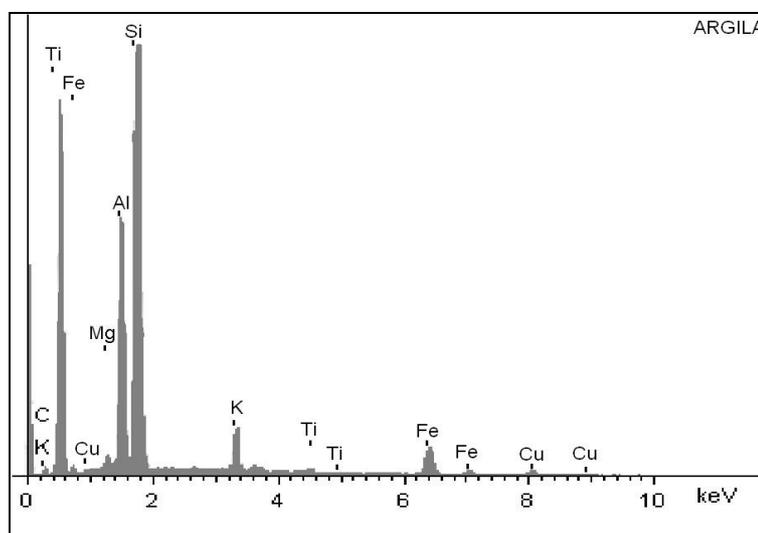


FIGURA 07 – Espectrograma da argila taguá, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual

TABELA 12 – EDS PONTUAL NA ARGILA TAGUÁ

Ponto	C (%)	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ti (%)	Fe (%)
1	15,75	*	0,98	15,55	48,14	5,49	0,96	13,12
2	15,63	0,20	1,08	18,66	43,82	8,09	0,92	11,60
3	15,19	*	0,96	15,63	53,19	5,03	0,43	9,58

5.3.2 Caracterização dos produtos cerâmicos produzidos com as matérias primas citadas

Entre as composições estudadas neste trabalho, optou-se por realizar a análise morfológica na composição D, a qual obteve melhores valores médios na resistência à flexão.

O estudo das morfologias das amostras de cerâmicas (Figura 08) com queima a 700°C demonstra a diminuição de quantidade de partículas pontiagudas e nas áreas ovais em destaque, observam-se empacotamento de partículas que anteriormente eram separadas, comparando com a Figura 04. Quanto maior a quantidade destas áreas, maior é a resistência à flexão dos materiais. Os poros estão representados pelos pontos negros entre as partículas.

Na morfologia das amostras de cerâmicas (Figura10) com queima a 1000°C observa-se a maior reatividade das partículas devido ao aumento no número de áreas e superfícies maiores do que eles ocupavam a 700°C (Figura 08), comprovando o início da fusão das partículas interligando um maior volume das amostras da cerâmica produzida. Este fato explica o aumento da resistência à flexão a 1000°C.

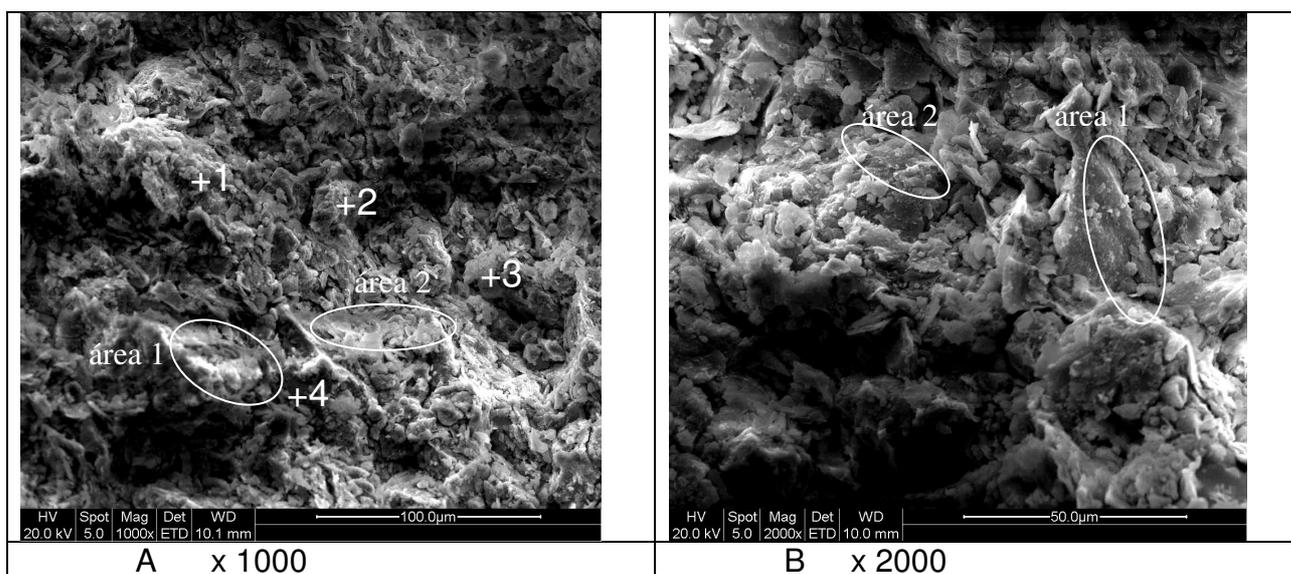


FIGURA 08 – Micrografias da cerâmica (composição D) produzida com queima a 700°C obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As grandes diferenças na composição química pontual de 1 – 4 (Figura 08) indicam a variação nos elementos especialmente de Al e Si.

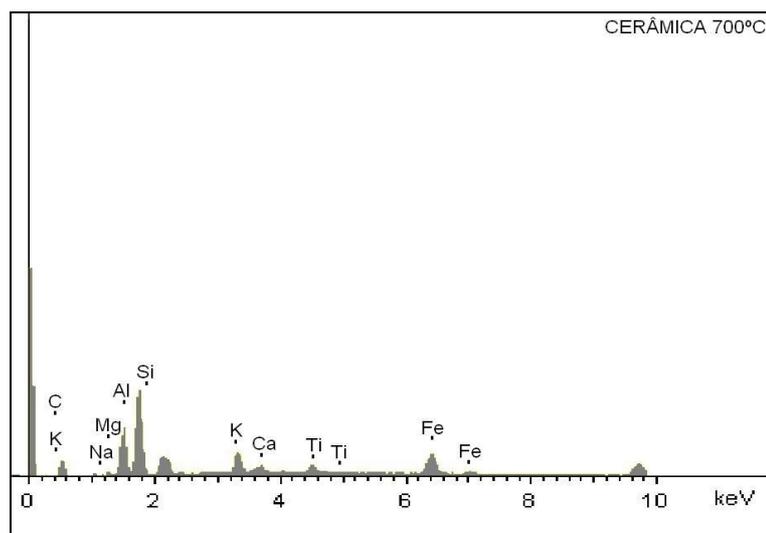


FIGURA 09 – Espectrograma da cerâmica queimada à 700°C, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual

TABELA 13 – EDS PONTUAL NA CERÂMICA PRODUZIDA À 700°C

Ponto	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
1	1,59	1,49	15,26	59,40	5,63	3,22	0,93	12,49
2	*	*	3,94	88,03	2,51	*	*	5,52
3	*	0,57	7,00	76,73	2,37	1,79	0,86	10,68
4	0,77	0,87	16,51	31,36	10,57	3,92	5,95	30,06

Na Tabela 13 observamos os valores obtidos através da micro-análise de espectrometria de energia dispersiva pontual (EDS) realizados na amostra de cerâmica produzida à 700°C, observamos variações consideráveis em todos os pontos analisados, por exemplo, os elementos: Sódio, Magnésio, Cálcio e Titânio, não estão presentes em alguns pontos, salientando que não são materiais uniformemente distribuídos na cerâmica. Por se tratar de uma micro-análise, estes resultados já eram esperados, pois trata-se de um material composto por materiais diferentes e que por mais que se tente homogeneizar, à nível microscópico sempre teremos composições químicas diferentes.

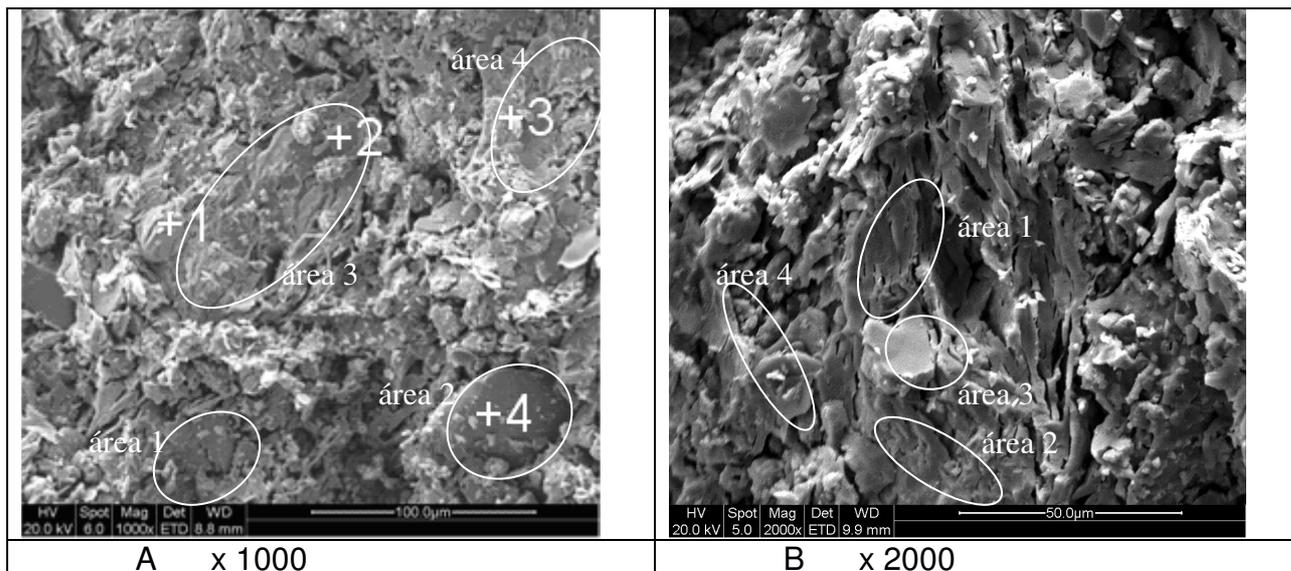


FIGURA 10 – Micrografias da cerâmica (composição D) produzida com queima a 1000°C obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Observando resultados obtidos através da microanálise de espectrometria dispersiva de energia pontual (EDS, Tabela 14), notamos a grande semelhança entre eles para cada elemento (Si, Al, K, Mg e Na) com exceção do teor de Fe, devido a seu ponto de fusão ser mais alto que 1000°C. Esta semelhança pode ser explicada pela homogeneização durante a fusão das partículas e interação química entre os elementos.

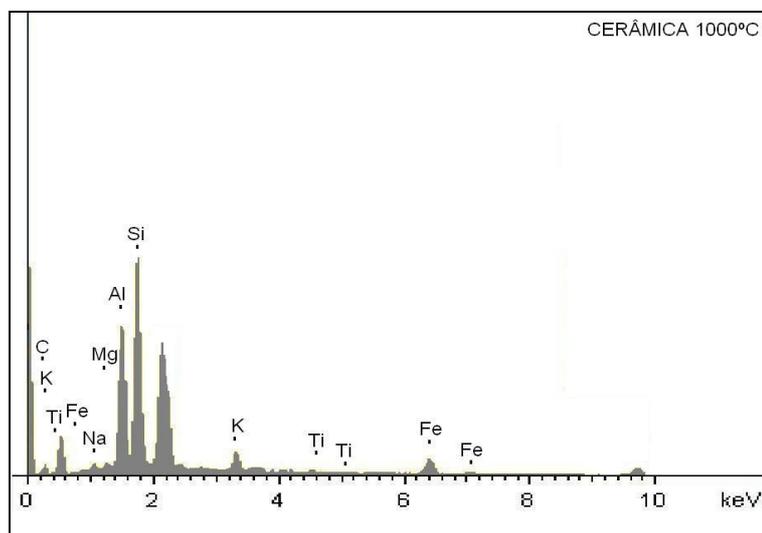


FIGURA 11 – Espectrograma da cerâmica queimada à 1000°C, obtido por espectrometria dispersiva de energia (EDS) pontual

TABELA 14 – EDS PONTUAL NA CERÂMICA QUEIMADA À 1000°C

Ponto	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
1	1,90	1,10	21,60	55,57	7,06	*	1,04	11,74
2	1,22	0,88	30,34	51,90	6,78	1,31	0,85	6,71
3	1,07	0,91	21,84	49,67	7,32	*	0,00	19,20
4	1,56	0,89	25,36	50,53	6,98	*	0,94	13,74

Segue a discussão dos valores obtidos para as propriedades retração linear, absorção de água, densidade aparente e resistência à flexão.

5.4 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS RESULTANTES

5.4.1 Retração linear (RL)

O ensaio de retração linear para classificação cerâmica não é um parâmetro normatizado, mas é um importante parâmetro e deve ser levado em consideração, pois é através dele que podemos dimensionar os equipamentos onde serão produzidas as peças cerâmicas.

Aplicando-se a equação 4 nos resultados obtidos experimentalmente, gerou-se os gráficos representados nas Figuras 12 e 13.

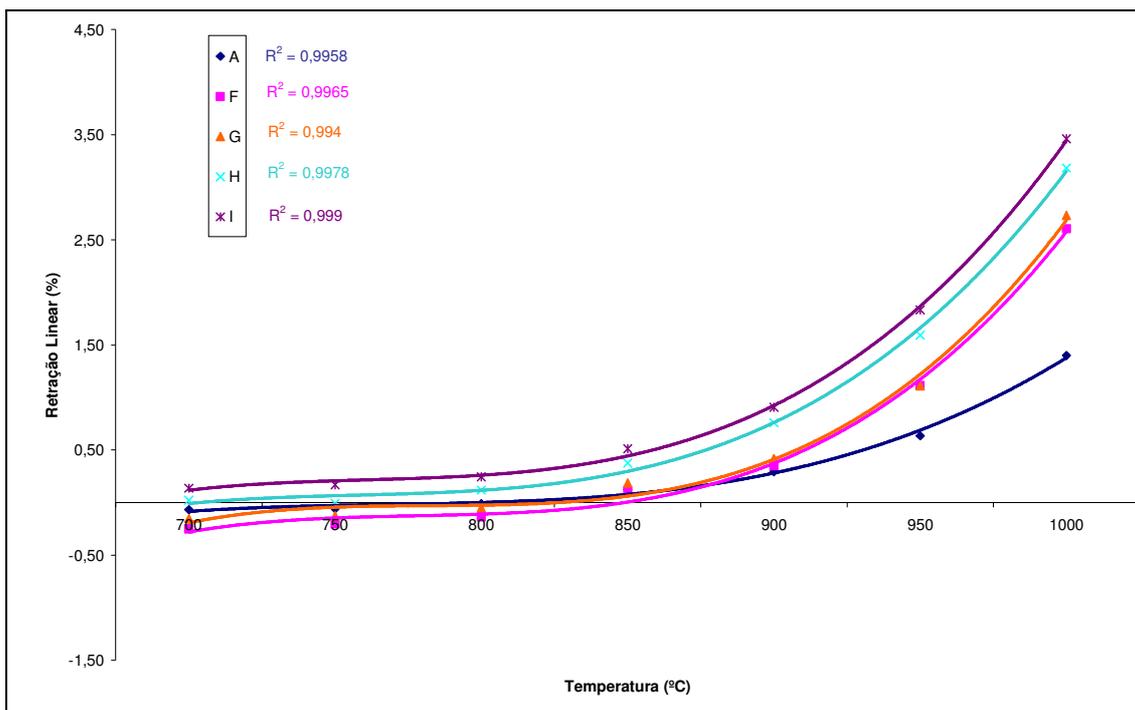


FIGURA 12 – Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na retração linear das composições contendo 10% de vidro.

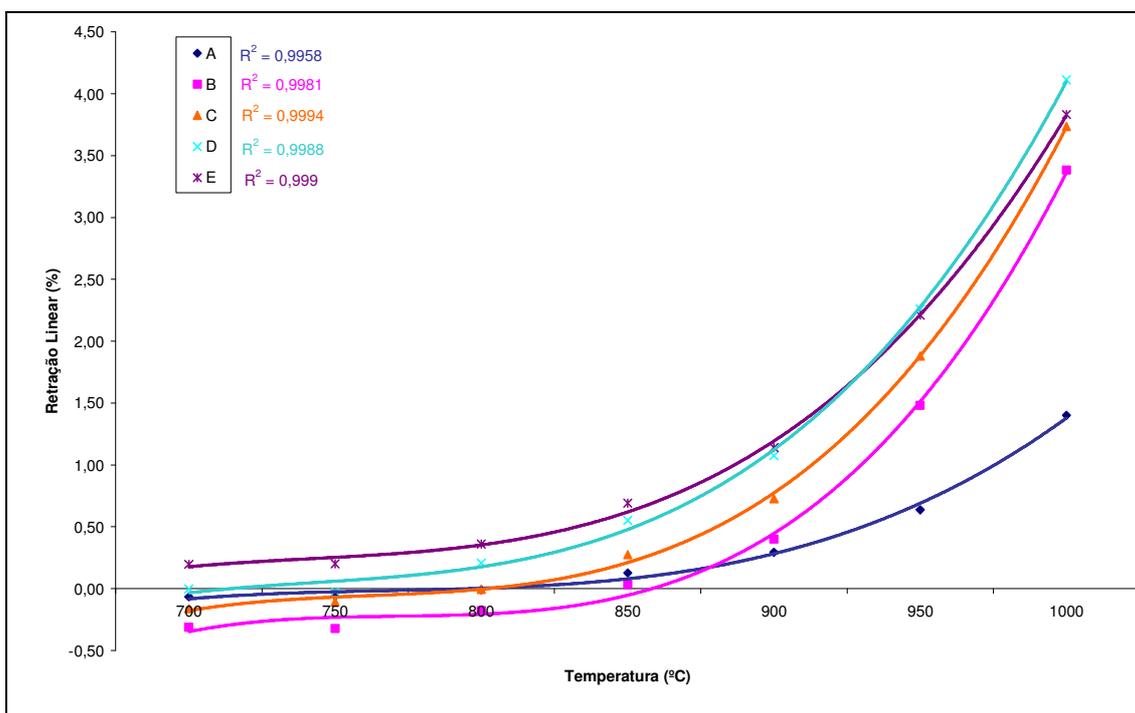


FIGURA 13 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na retração linear das composições contendo 15% de vidro.

Analisando a Figura 12, notamos que com o aumento da temperatura, ocorre um crescimento nos valores médios da retração linear tanto dos materiais cerâmicos produzidos com a argila pura e com as composições (argila – lodo – vidro residual).

Nas temperaturas inferiores à 850°C observamos que nos materiais A, F e G ocorre uma expansão linear, ou seja, retração linear negativa, que ocorre geralmente devido ao início de reações termicamente ativas nas baixas temperaturas.

Quando comparamos os valores obtidos entre as composições da Figura 12, verificamos que a variação ocorrida deve-se ao fato da presença de um teor maior de lodo na composição, pois mais espaços vazios são formados durante o processo de queima os quais são ocupados por materiais de menor ponto de fusão, sendo ocupados os poros (espaços vazios), reduzindo assim o volume da peça final.

O aumento do teor de lodo na composição faz com que o material cerâmico apresente uma maior retração linear, mas o principal fator que influencia na retração linear é a temperatura, nas maiores temperaturas a retração linear apresentou valores maiores, fato concordante com os resultados obtidos por Melchiades *et al* (2001).

Os materiais produzidos com 15% de vidro residual apresentaram curvas com aspectos semelhantes aos apresentados na Figura 12. Uma expansão linear (retração linear negativa) foi observada na maioria dos materiais analisados, sendo observado em esses valores quase que iguais, pois a variação máxima de 0,5%, valor esse quase que desprezível quando tratamos de material cerâmico.

Quando comparamos as Figuras 12 e 13, notamos que os materiais cerâmicos produzidos com 15% de vidro residual têm uma variação maior na retração linear do que os materiais cerâmicos produzidos com 10% de vidro residual, isso se deve ao fato que quanto maior o teor de vidro nas composições, maior é a quantidade de material que funde e ocupa os poros (espaços vazios) das peças cerâmicas.

Levando-se em consideração na Figura 12 e também na Figura 13, observamos que quando mantemos constante o teor de vidro residual, apenas variando a quantidade de lodo primário nas composições, verificamos que quanto maior a quantidade de lodo, maior é a retração linear da peça cerâmica produzida, o que vai de encontro com os resultados obtidos por Klitzke (2009).

Quando a cerâmica apresenta-se porosa, ela é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semi-poroso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8% (BORLINI, 2002).

De acordo com a classificação acima citada, apenas a composição D na temperatura de 1000°C obteve valor acima de 4% na retração, logo, conclui-se que a cerâmica produzida com as composições é classificada como porosa.

5.4.2 Absorção de água (AA)

A absorção de água do material cerâmico queimado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a capacidade de fusão do material. A absorção da água é definida como o ganho em massa, expresso em porcentagem, que a peça apresenta quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado. (CASAGRANDE, 2002)

Os gráficos das Figuras 14 e 15 foram gerados através da utilização dos valores médios resultantes da aplicação da equação 1 nos dados gerados experimentalmente.

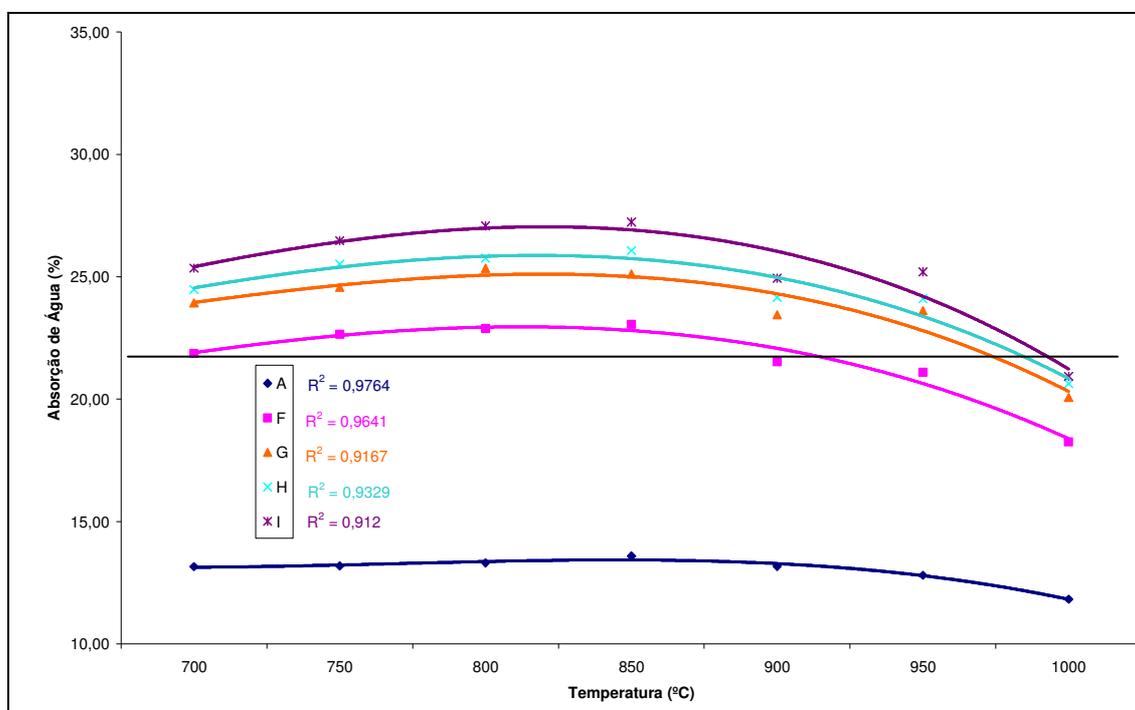


FIGURA 14 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na absorção de água das composições contendo 10% de vidro.

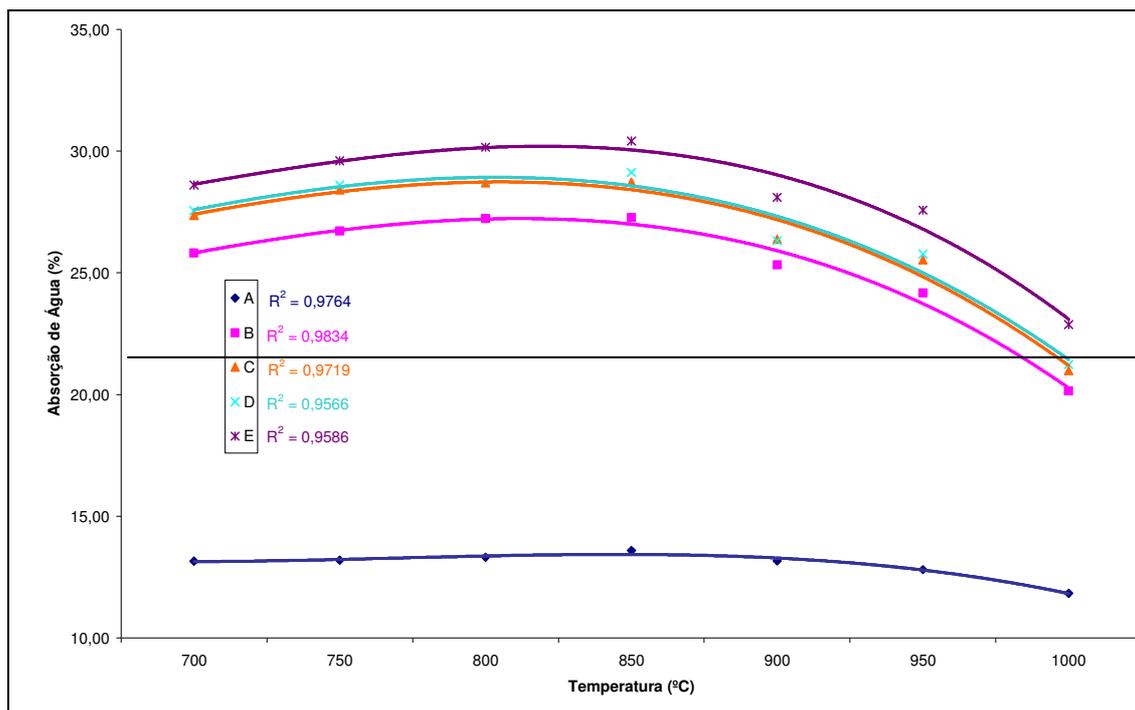


FIGURA 15 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na absorção de água das composições contendo 15% de vidro.

Analisando a Figura 14, observamos que o material cerâmico produzido com a argila pura, apresentou valores inferiores a 14% de absorção de água, valores estes dentro da faixa aceitável pelas normas que ditam valores entre 8 e 22% para absorção de água para materiais cerâmicos estruturais (tijolos, blocos). Para os materiais produzidos com as composições que possuem 10% de vidro residual, valores inferiores a 22% são obtidos para temperaturas acima de 950°C.

A absorção de água do material cerâmico é um fator que determina a aplicação do mesmo, pois quanto menor a absorção de água maior a durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto.

Quando adotamos uma determinada temperatura, 900 °C, por exemplo, verificamos que quanto maior o teor de lodo primário na composição, maior é a absorção de água, pois quanto maior teor de lodo primário, maior é a quantidade de fibras (material orgânico) é adicionado na composição, logo, maior será a quantidade de poros (espaços vazios) existentes na peça cerâmica.

Agora, quando fixamos o teor de lodo e levando-se em consideração a variação de temperatura, observamos que conforme aumentamos a temperatura de queima, ocorre um decréscimo nos valores médios de absorção de água, o que indica que já teve o início do processo de amolecimento dos materiais vítreos de

baixo ponto de fusão existentes no material cerâmico, indo de encontro com os estudos realizados por Casagrande (2002).

Quando analisamos a Figura 15, observamos que as curvas geradas pelas médias dos valores obtidos com os materiais cerâmicos produzidos mantendo-se constante o teor de vidro residual em 15%, tem características semelhantes às curvas apresentadas na Figura 14 (10% de vidro residual), comprovando que os principais fatores que influenciam na absorção de água são a temperatura e a quantidade de lodo primário nas composições.

Aumentando-se o teor de lodo na composição um aumento na absorção de água é notado, sendo que diminui a absorção quando o material cerâmico é queimado em temperaturas mais elevadas. Quanto maior a temperatura, maior será a formação de materiais fundentes na peça cerâmica, diminuindo assim os poros permeáveis segundo Pizzato (2001).

5.4.3 Densidade aparente (DA)

Empregando-se a equação 3 nos valores médios dos dados obtidos experimentalmente gerou-se os gráficos que estão expostos nas Figuras 16 e 17.

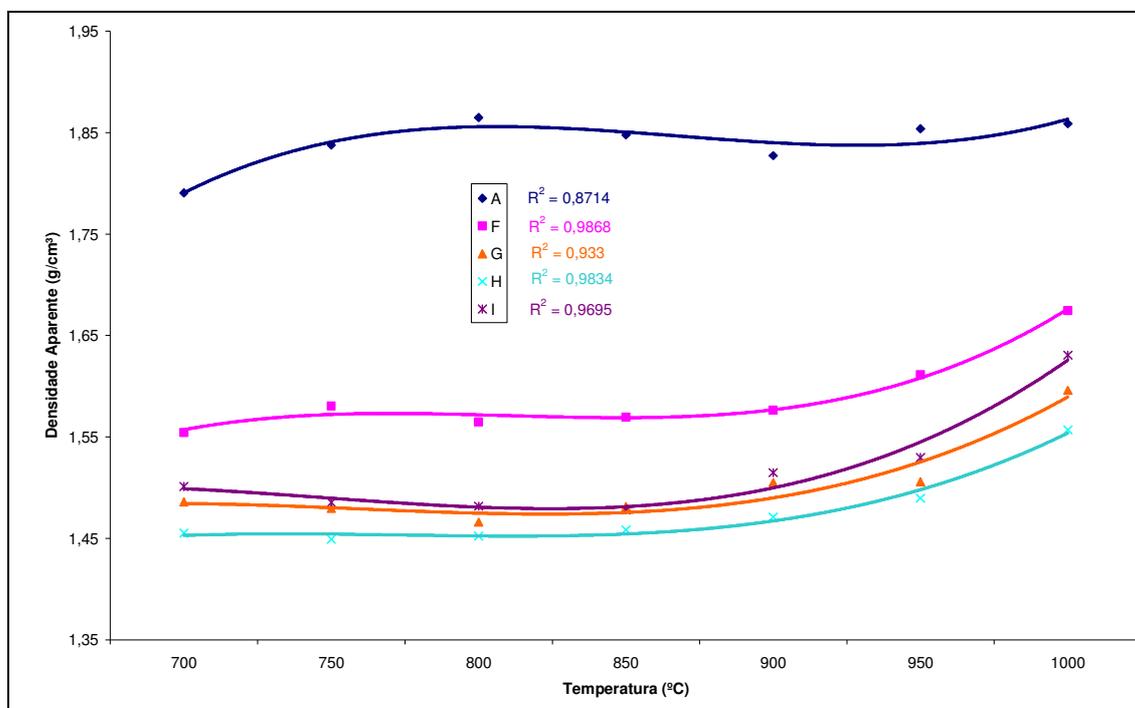


FIGURA 16 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na densidade aparente das composições contendo 10% de vidro.

Observando a Figura 16 notamos que a densidade aparente dos produtos cerâmicos produzidos com a argila pura apresentou valores médios superiores aos valores médios obtidos com os materiais cerâmicos produzidos com as composições (argila - lodo primário – vidro residual).

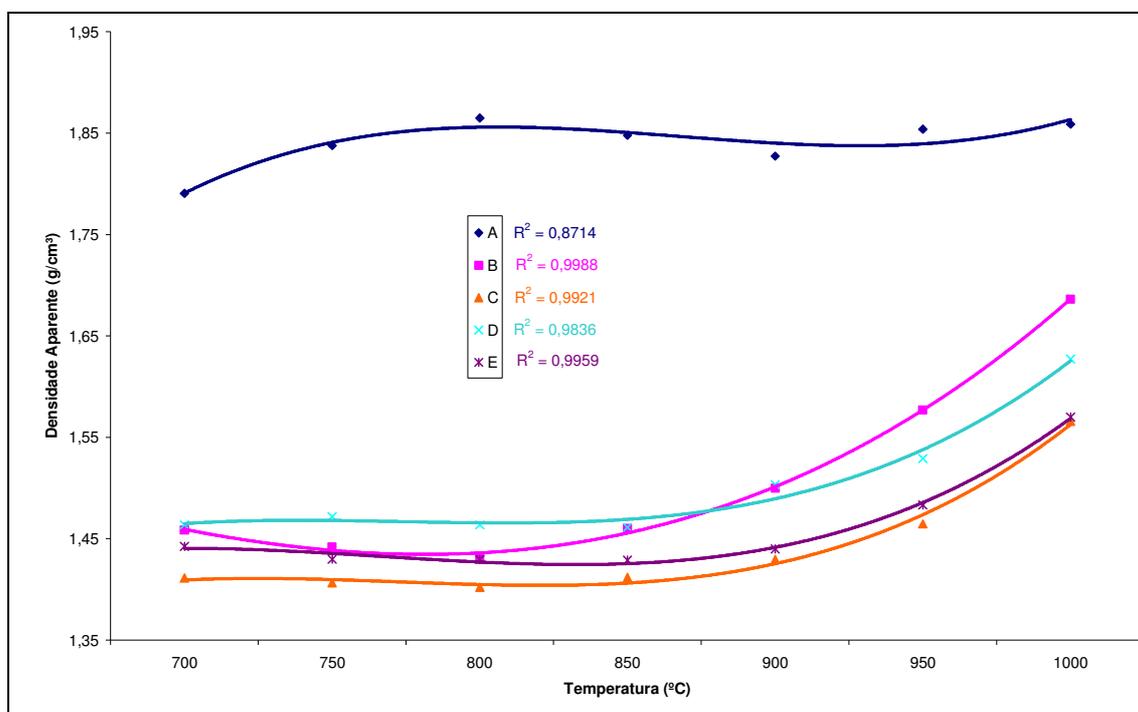


FIGURA 17 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na densidade aparente das composições contendo 15% de vidro.

Quando fixamos o teor de vidro residual nas composições, verificamos que ocorre um decréscimo nos valores de densidade aparente inversamente proporcional à quantidade de lodo primário nas composições.

Com o aumento da temperatura de queima ocorre o aumento da densidade aparente, devido à redução dos poros ocasionada pela vitrificação dos materiais que ocupam os poros. Este comportamento de densidade aparente é condizente com os resultados obtidos por Casagrande (2002).

Os valores de densidade aparente para os produtos produzidos com argila pura variaram entre 1,79 g/cm³ a 700°C e 1,86 g/cm³ a 800 e 1000°C. Os materiais produzidos com 10% de vidro residual variando-se o teor de lodo primário nas composições, obtiveram valores médios variando entre 1,45 g/cm³ na composição H a 750 e 800°, e 1,67 g/cm³ na composição F a 1000°C.

Verificamos a ocorrência do mesmo comportamento quando observamos a Figura 17, apenas com pequenas variações entre os valores médios obtidos, que

permaneceram entre 1,40 g/cm³ na composição C a 800°C e 1,69 g/cm³ na composição B a 1000°C.

5.4.4 Resistência à flexão (RF)

As Figuras 18 e 19 nos mostram os gráficos gerados através do emprego da Equação 2 nos valores médios dos dados obtidos experimentalmente.

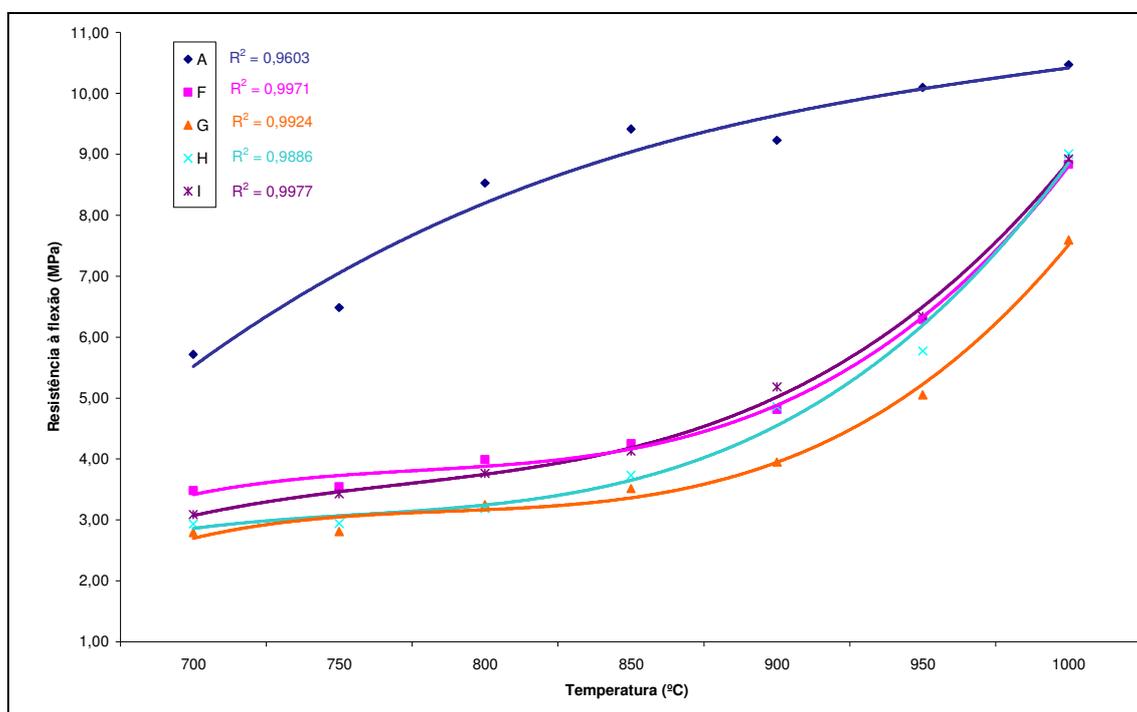


FIGURA 18 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos resistência à flexão das composições contendo 10% de vidro.

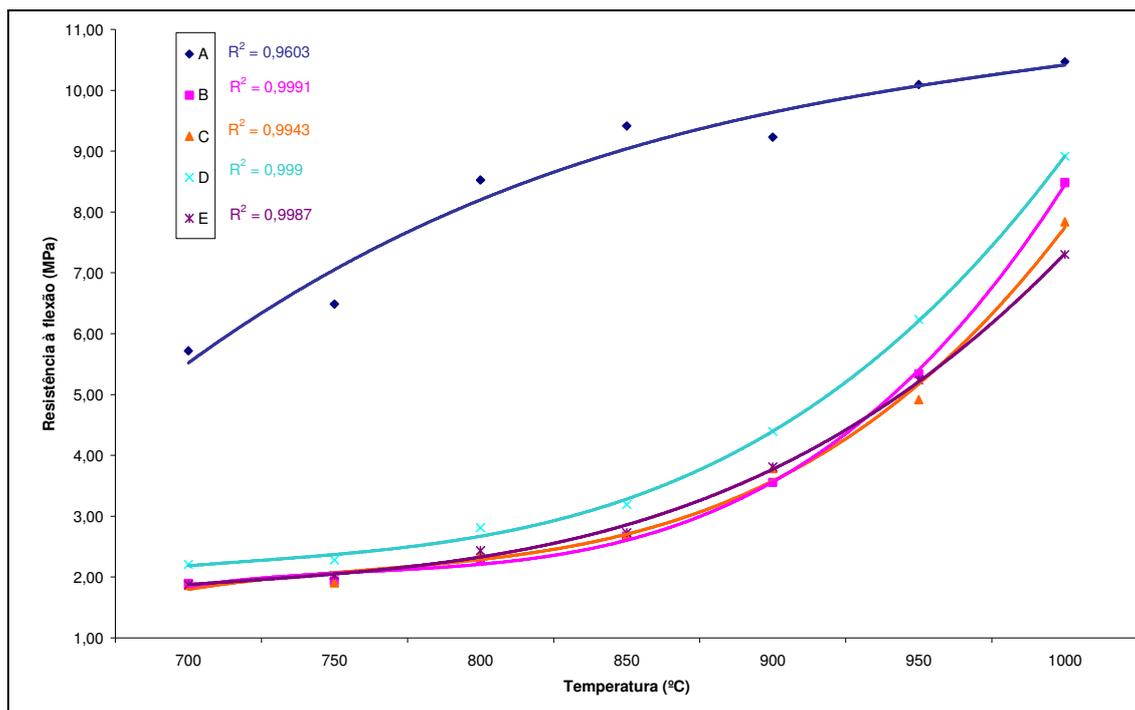


FIGURA 19 - Gráfico demonstrativo dos valores médios obtidos na resistência à flexão das composições contendo 15% de vidro.

Observando-se as Figuras 18 e 19, verificamos que os resultados médios obtidos para a resistência à flexão dos materiais cerâmicos produzidos com a argila pura ficaram superiores a qualquer outro valor para esta propriedade nos materiais cerâmicos produzidos com as composições argila – lodo primário – vidro residual. Os valores médios variaram de 5,72 MPa em 700°C até 10,47MPa em 1000°C. Estes valores são superiores aos valores normatizados, pois as normas citam como limite mínimo de 1,5 MPa para cerâmica vermelha.

Todos os ensaios de resistência à flexão, realizados nos corpos de prova das composições onde o teor de vidro residual permaneceu fixo em 10%, variando-se o teor de lodo primário e da argila, resultaram valores médios com pouca variação entre eles e que a principal influência está relacionada com o aumento da temperatura de queima, conforme observamos na Figura 18.

Os valores médios de resistência à flexão obtidos nos corpos de prova das composições mantendo-se constante o teor de vidro em 10% foram inferiores aos valores obtidos com os corpos de prova produzidos com a argila pura, contudo, continuam atendendo os parâmetros mínimos normatizados para produtos de cerâmica vermelha. Os valores obtidos variaram entre 2,79 MPa em 700°C na composição G e 9,01 MPa em 1000°C na composição H.

Na Figura 19 notamos um comportamento semelhante ao que ocorreu na Figura 18, valores de resistência à flexão são mais influenciados pelo aumento da temperatura do que com a variação dos teores de lodo primário e argila nas composições. Pequenas variações entre os valores médios para a resistência à flexão dos corpos de prova das composições onde se manteve constante o teor de vidro residual em 15%.

Estes valores médios foram inferiores aos obtidos pelos materiais produzidos com a argila pura, mas continuam atendendo aos parâmetros normatizados.

Os valores médios para a resistência à flexão nos corpos de prova das composições com 15% de vidro residual variaram entre 1,86 MPa em 700°C na composição C e 8,92 MPa a 1000°C na composição D.

Até a temperatura de 900°C, quando comparamos os resultados médios de resistência à flexão entre as composições onde se mantiveram constantes o teor de vidro residual, ora 10%, ora 15%, observamos que os resultados médios obtidos para os materiais que possuem maior teor de vidro residual foram inferiores aos obtidos com os materiais produzidos com 10% de vidro residual nas composições, pois a temperatura ainda é insuficiente para que ocorra o início da fusão dos materiais vítreos (vitrificação) existentes nas composições. Porém, nas temperaturas de 950 e 1000°C, observamos que a influência do teor de vidro é desprezível, pois os valores tiveram pequenas variações nos valores médios.

6. CONCLUSÕES

Ficou comprovada a possibilidade de utilização como matéria prima para a produção de cerâmica vermelha, diferentes tipos de resíduos industriais, tais como: lodo de produção de papel e resíduos de corte de vidros .

Os materiais cerâmicos obtidos nesta pesquisa, possuem as seguintes propriedades mecânicas: módulo de resistência à flexão em três pontos de 1,96 a 9,01 MPa, densidade aparente de 1,40 a 1,86g/cm³, absorção de água de 11,83 a 30,41% e retração linear com valores abaixo de 4,11%. Os materiais cerâmicos produzidos apresentaram propriedades mecânicas superiores às convencionais, atendendo todos os parâmetros das normas brasileiras referentes.

O estudo dos processos físico-químicos de interação destes materiais durante a queima através dos métodos de difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura, possui como resultado a sinterização de novas formações, com estruturas vítreas e pequenas inclusões de novas formas cristalinas, tais como: mulita $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, cristobalita SiO_2 , lazurite $Na_3Ca(Al_3Si_3O_{12})S$, albita $Na(AlSi_3O_8)$.

Cálculos de eficiência econômica não foram pesquisados, mas, é sem dúvida que será lucrativo quando da substituição de matérias primas naturais por resíduos industriais, tendo em vista o baixo custo dos resíduos em comparação com os materiais tradicionais.

Quando os resultados desta pesquisa forem praticados industrialmente, a maior importância está relacionada ao meio ambiente, pois a utilização dos resíduos industriais como matéria prima torna-se a forma adequada de destinação final, evitando-se a contaminação do meio ambiente, e redução da extração de recursos naturais para a produção de materiais cerâmicos.

REFERÊNCIAS

- ABCERAM, **Associação Brasileira de Cerâmica**, 2002a disponível em <http://www.abceram.org.br/asp/abc_5.asp> Acesso em 05 de janeiro de 2011.
- ABCERAM, **Associação Brasileira de Cerâmica**, 2002b disponível em <http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp>. Acesso em 6 de janeiro de 2011.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Blocos cerâmicos para alvenaria**, especificação: NBR 13818 /1997, anexo C.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Blocos cerâmicos para alvenaria**, especificação: NBR 13818 /1997, anexo B.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas ,NBR 10.004/04.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15.270: **Blocos cerâmicos para alvenaria**: Especificação. Rio de Janeiro, 2005.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15.310: **Telhas: Especificação**. Rio de Janeiro, 2005.
- AGULLÓ I., AGUADO A., GARCIA T., **Study of the use of paper manufacturing waste in plaster composite mixtures**, Building and Environment, 2006.
- AHMADI B., AL-KHAJA W., **Utilization of paper waste sludge in the building construction industry**, Resource Conservation & Recycling, 2001.
- ALVES O.L., GIMENEZ I. F., MAZALI I. O., **Vidros**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Edição Especial de Maio), 2001.
- ASQUINI L., FURLANI E., BRÜCKNER S., MASCHIO S., **Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet**, Chemosphere, 2008.
- BARBA, A., **Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**, Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997.
- BATTISTELLE, R. A. G. **Análise da viabilidade técnica do resíduo de celulose e papel em tijolos de adobe**. 2002. 98p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- BONI M.R., D'APRILE L., De CASA G., **Environmental quality of primary paper sludge**, Journal of Hazardous Materials, 2004.

BORGO S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. Curitiba, 2005. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL -disponível em <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-028.pdf>. Acessado em 15 de junho de 2011.

CAMPREGHER N., **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico**, 2005, Disponível em <http://www.tede.ufsc.br/teses/PENQ0173.pdf>. Acesso em 12 de julho de 2011.

CAPUTO A.C.; PELAGAGGE P. M., **Waste-to-energy plant for paper industry sludges disposal: technical-economic study**, Journal of Hazardous Materials, B 81 (2001).

CASAGRANDE M.N., **Efeito da adição de chamote e semi-greisificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2002.

CEMPRE – **COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM**. Disponível em: <http://www.cempre.org.br> Acesso em 13 de junho de 2011.

CHARLSON, S. ; TAYLOR, B. **Bubbling Fluidized Bed Installation Capitalizes on Sludge**. In: TAPPI Engineering Conference. Anaheim, Califórnia.1999. BR-1673.

CHIH-HUANG W.;DENG-FONG L.;PEN-CHI C.. **Utilization of sludge as brick materials**, Advances in environmental research, 2003.

CHIN-TSON L.; HUI-LAN C.; WEN-CHING H.; CHI-RU H., **A novel method to reuse paper sludge and co-geration ashes from paper mill**, Journal of Hazardous Materials, 58 (1998).

COSTA, E. R. O. **Alterações químicas no solo e na água de percolação após aplicação de resíduos de fábrica de papel reciclado em Pinus Taeda L.** 2007. 138 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

CRONIN, J. F. **From Liquor to Sludge-Conversion of a Recovery Boiler to a Bubbling Fluid Bed**. In: TAPPI Engineering Conference. Anaheim, California:, 1999. BR-1675.

DIAS, O. C. M.; PEREIRA, B. C. M.; DIAS, F. L. P.; VIRGÍNIO, F. J, **Manual de Impactos Ambientais**. Banco do Nordeste, Fortaleza 1999.

FONSECA J. A. V. M.; BARBOSA M.; PINTO N. O.; SALAN R. S.; DRAGONI SOBRINHO G.; BRITO N. N.; CONEGLIAN C. M. R.; TONSO S.; PELEGRINI R., **Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose**, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET) – UNICAMP. III Fórum de estudos contábeis 2003.

FURLANI E., BRÜCKNER S., MINICHELLI D., MASCHIO S., **Synthesis and characterization of ceramics from coal fly ash and incinerated paper mill sludge**, Ceramics International, 2008.

GALDINO A.G.S., SILVA M.H.P., NOGUEIRA R.E.F.Q. **Estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas porosas de alumina a 1450 e 1550**, 2004, Campinas. 48º CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO ANUAL DE CERÂMICA. Anais.

GRESPLAN S. L.F., MUNHOZ JR. A. H., ZANDONADI, A.R. **Reciclagem de resíduo sólido de “Pó de vidro” em cerâmica vermelha – Utilização do método estatístico de Weibull na análise da resistência à flexão de corpos contendo teores diferentes de resíduo**. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, SC, 2001.

HOFFMAN, A. **Competitive environmental strategy: a guide to the changing business landscape**, Washington DC: Island Press, 2000. 301p.

HOJAMBERDIEV M., KAMESHIMA Y., NAKAJIMA A., OKADA K., KADIROVAZ.: **Preparation and sorption properties of materials from paper sludge**. Journal of Hazardous Materials 151 (2008)

HORACE, K; MOO-YOUNG, Jr.; ZIMMIE, T.: **Waste minimization and re-use of paper sludges in landfill covers**. Waste and Management & Research (1997) 15.

KIM S., KIM HJ, PARK J.C., **Application of recycled paper sludge and biomass materials in manufacture of green composite pallet**, Resources Conservation & Recycling, 2009.

KLITZKE, W. **Influência da adição de lodo de Indústria papelreira na produção de cerâmica vermelha**. 2009. Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR.

LEBÉIS, V. D. L. **Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassas**. Campinas, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003

MASCHIO S., FURLANI E., TONELLO G., FARAONE N., ANEGGI E., MINICHELLI D., FEDRIZZI L, BACHIORRINI A., BRÜCKNER S., **Fast firing of tiles containing paper mill sludge, glass cullet and clay**, Waste Management, 2009.

MÉNDEZ A., BARRIGA S., FIDALGO J.M., GASCÓ G., **Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water**, Journal of Hazardous Materials, 2009.

MENEZES, R. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2. Campina Grande, PB, DEAg/UFCG, 2002.

MEYER, S. A. S. **Efeito de compostos lignínicos de efluentes de celulose kraft sobre a atividade da biomassa de sistema de tratamento anaeróbico**. 2009.

Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, PR.

MISAWA, C. **Aproveitamento de resíduos sólidos em fábrica de celulose e papel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2002.

MME (Ministério de Minas e Energia), **Argilas Brancas e Vermelhas**, Disponível em : http://www.pormin.gov.br/informacoes/arquivo/argilas_branca_vermelha_propriedades_aplicabilidade_ocorrencias.pdf, Acessado em 28 de maio de 2011.

MONTE M.C., FUENTE E., BLANCO A., NEGRO C., **Waste management from pulp and paper production in the European Union**, Waste Management, 2008.

MOTTA J.F.M, ZANARDO A., CABRAL JUNIOR M., TANNO L.C., CUCHIERATO G., **As matérias-primas plásticas para cerâmica tradicional: argila caulins**, Cerâmica Industrial, março/abril 2004.

NAIK T.R., FRIBERG T.S., CHUN Y., **Use of pulp and paper mill residual solids in production of cellucrete**, Cement and Concret Research, 2004.

NAVARRO, J.M..F. **El vidrio**. Consejo superior de investigaciones científicas: Fundacion Centro Nacional del Vidrio. 2ª edição, Madrid, 1991.

NOLASCO, A.M., **A utilização de resíduos da indústria de papel na produção de materiais para construção civil.** 1993. Dissertação (Mestrado em Ciências da engenharia ambiental) – Escola de engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 1993.

NOLASCO, A. M. **Aproveitamento do resíduo da indústria de papel na produção de bloco cerâmico.** In: WORKSHOP SUL-AMERICANO SOBRE USOS ALTERNATIVOS DE RESÍDUOS DE ORIGEM FLORESTAL E URBANA, 1997, Curitiba. Anais.Curitiba: EMBRAPA/CNPF, 1997, p. 117-120.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica.** Tradutor, Jéferson Vieira de Souza. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.

OLIVEIRA, H.A. **Aproveitamento de resíduo do processo de fabricação de papel em massas de revestimento tipo semi-grés.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43º, revestimentos cerâmicos, 020. Santa Catarina, 1999.

PAIVA S.N., **Compósito cimento-lodo de ETE de indústria de papel para aplicação na construção civil.** 2007. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Universidade de São Paulo, USP, Piracicaba, SP.

PAULA G. R.; QUINTEIRO E.; BOSCHI A. O. **Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimento cerâmicos.** Cerâmica Industrial , 2(3/4) maio/agosto (1997).

PINHEIRO, R. M. **Reciclagem de lodo primário da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel em cerâmica argilosa.** 2008. Dissertação

(Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

PIZZATO R., **Utilização de Resíduos Industriais como material-prima para a elaboração de Tijolos**, Relatório de Iniciação Científica, UDESC – Joinville, 2001.

SANTOS C.P., REIS L.N., MOREIRA J.E.B., BRASILEIRO L.B., **Papel: como se fabrica**, Química Nova na Escola, número 14, 2001

SANTOS, S.P., **Ciência e tecnologia de Argilas**. Vol 1. 2ªed. rev. e amp. Ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.

SILVA, A.R.V., PAPAFAANURAKIS, D.F.G., SILVA, F.N., DANTAS, J., MACEDO, R.S., **Utilização de rejeito de celulose e papel na confecção de blocos cerâmicos**, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, pp. 1-9, Blumenau, Jun. 2006.

SUCTU M., AKKURT S., **The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity**, Ceramics International, 2009.

SUCTU M., AKKURT S., **Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, 2010.

TALLINI Jr., V.M. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de lodo de estações de tratamento de água, micro esferas de vidro de jateamento, sais de neutralização de ácidos de baterias e areia de fundição**. 2009, 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR.

TARNAWSKI, W. **Emissions Factors for Combustion of Biomass Fuels in the Pulp and Paper Mills**. Fibers & Textiles in Eastern Europe. University of Lodz, Poland, 2004.

TOLEDO E.B.S., **Método de utilização de areia de fundição e resíduos de poeira de jateamento (micro esferas de vidro) para produzir cerâmica vermelha**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, PR.

VIDROFORTE, Disponível em http://www.vidroforte.com.br/pt_hist_vidro.htm, acessado no dia 06de maio de 2011.

YU, Y. H. ; KIM, S. D. ; LEE, J. M. ; LEE, K. H. **Kinetic Studies of Dehydration, Pyrolysis and Combustion of Paper Sludge**. Energy 27. South Korea, 2002.

ZHAO, C. ; CHEN, X. ; HUANG, C. ; LAN, J. ; DUAN, Y. ; CUI, G ; WANG, W. **Fluidization and Incineration of Pulp and Paper Mill Sludge in BFB**. 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Savannah, Georgia, Ma 1999.

ANEXOS

A1 – TABELA 19 – Valores Médios de Densidade Aparente (g/cm³)

	Lodo (%)	Vidro (%)	Argila (%)	700°C		750°C		800°C		850°C		900°C		950°C		1000°C	
				DA	DP	DA	DP										
A	0,00	0,00	100,00	1,79	0,02	1,84	0,03	1,86	0,02	1,85	0,02	1,83	0,03	1,85	0,02	1,86	0,02
B	12,50	15,00	72,50	1,46	0,01	1,44	0,02	1,43	0,01	1,53	0,01	1,50	0,05	1,58	0,05	1,69	0,03
C	15,00	15,00	70,00	1,41	0,02	1,41	0,01	1,40	0,01	1,41	0,01	1,43	0,02	1,46	0,01	1,57	0,02
D	17,50	15,00	67,50	1,46	0,02	1,47	0,01	1,46	0,01	1,46	0,01	1,50	0,02	1,53	0,02	1,63	0,01
E	20,00	15,00	65,00	1,44	0,02	1,43	0,02	1,43	0,01	1,43	0,01	1,44	0,01	1,48	0,02	1,57	0,01
F	12,50	10,00	77,50	1,55	0,02	1,58	0,01	1,56	0,01	1,57	0,01	1,58	0,02	1,61	0,02	1,67	0,02
G	15,00	10,00	75,00	1,49	0,01	1,48	0,01	1,47	0,02	1,48	0,02	1,50	0,01	1,51	0,02	1,60	0,01
H	17,50	10,00	72,50	1,46	0,02	1,45	0,01	1,45	0,02	1,46	0,02	1,47	0,01	1,49	0,03	1,56	0,01
I	20,00	10,00	70,00	1,50	0,02	1,49	0,02	1,48	0,02	1,48	0,01	1,51	0,02	1,53	0,01	1,63	0,01

A2 – TABELA 110 – Valores Médios de Retração Linear (%)

	Lodo (%)	Vidro (%)	Argila (%)	700°C		750°C		800°C		850°C		900°C		950°C		1000°C	
				RL	DP	RL	DP										
A	0,00	0,00	100,00	-0,07	0,02	-0,06	0,02	-0,01	0,03	0,13	0,01	0,29	0,03	0,64	0,02	1,40	0,02
B	12,50	15,00	72,50	-0,31	0,01	-0,32	0,03	-0,18	0,02	0,03	0,27	0,40	0,03	1,48	0,08	3,38	0,04
C	15,00	15,00	70,00	-0,16	0,03	-0,11	0,02	-0,01	0,03	0,27	0,02	0,73	0,02	1,88	0,03	3,74	0,07
D	17,50	15,00	67,50	0,00	0,01	-0,02	0,01	0,21	0,03	0,55	0,04	1,07	0,02	2,26	0,05	4,11	0,06
E	20,00	15,00	65,00	0,20	0,03	0,20	0,03	0,36	0,02	0,69	0,04	1,14	0,03	2,21	0,06	3,83	0,03
F	12,50	10,00	77,50	-0,25	0,01	-0,20	0,02	-0,14	0,02	0,12	0,02	0,35	0,03	1,11	0,01	2,61	0,05
G	15,00	10,00	75,00	-0,15	0,03	-0,13	0,02	-0,05	0,02	0,19	0,03	0,42	0,02	1,11	0,06	2,73	0,06
H	17,50	10,00	72,50	0,02	0,02	-0,01	0,04	0,12	0,02	0,38	0,04	0,76	0,01	1,59	0,02	3,18	0,02
I	20,00	10,00	70,00	0,14	0,05	0,17	0,03	0,25	0,02	0,51	0,04	0,91	0,01	1,83	0,03	3,46	0,04

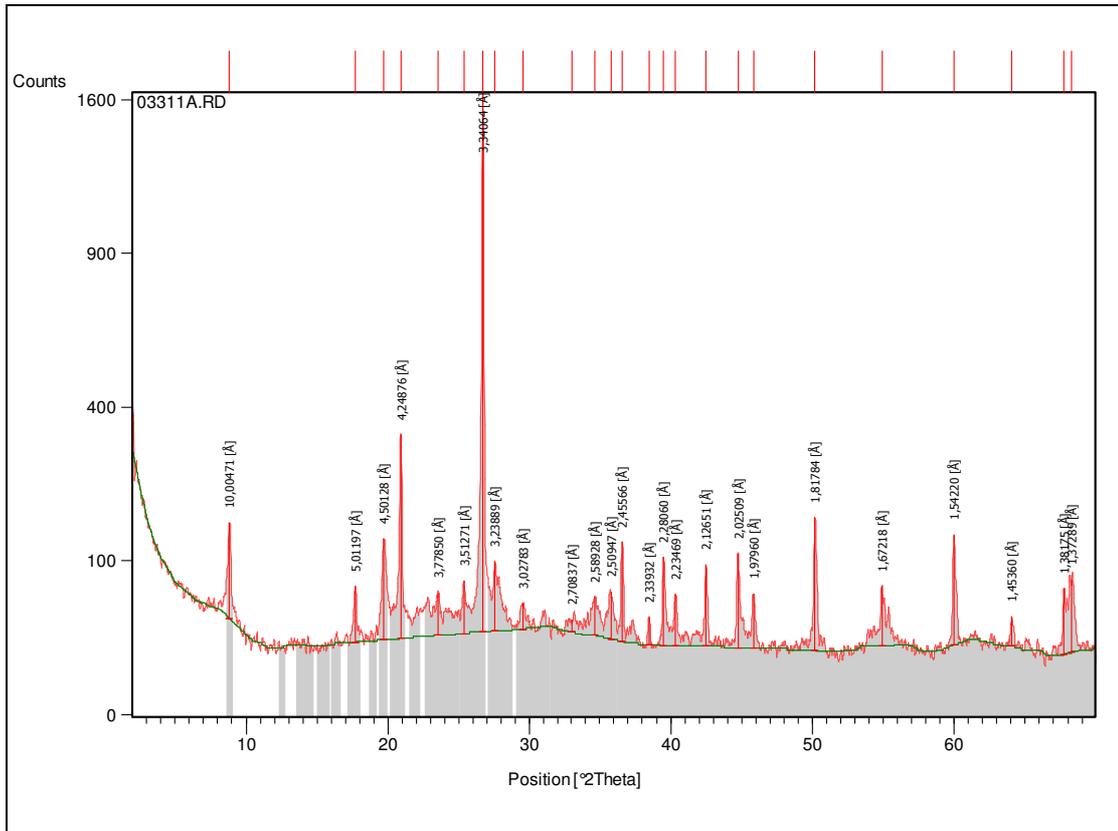
A3 – TABELA 111 – Valores Médios de Absorção de Água (%)

	Lodo (%)	Vidro (%)	Argila (%)	700°C		750°C		800°C		850°C		900°C		950°C		1000°C	
				AA	DP	AA	DP										
A	0,00	0,00	100,00	13,15	0,27	13,19	0,14	13,31	0,15	13,59	0,10	13,16	0,17	12,81	0,13	11,83	0,13
B	12,50	15,00	72,50	25,82	0,26	26,72	0,42	27,23	0,45	27,27	0,40	25,33	0,50	24,18	0,27	20,15	0,18
C	15,00	15,00	70,00	27,36	0,38	28,41	0,52	28,71	0,51	28,72	0,64	26,39	0,46	25,54	0,21	20,98	0,32
D	17,50	15,00	67,50	27,56	0,37	28,61	0,26	28,79	0,39	29,13	0,51	26,32	0,27	25,77	0,37	21,23	0,08
E	20,00	15,00	65,00	28,61	0,53	29,61	0,50	30,16	0,19	30,41	0,39	28,10	0,36	27,58	0,25	22,88	0,32
F	12,50	10,00	77,50	21,87	0,57	22,66	0,27	22,89	0,27	23,06	0,12	21,53	0,17	21,09	0,23	18,25	0,23
G	15,00	10,00	75,00	23,93	0,38	24,57	0,27	25,34	0,13	25,11	0,59	23,45	0,24	23,62	0,33	20,07	0,28
H	17,50	10,00	72,50	24,48	0,39	25,52	0,26	25,76	0,49	26,07	0,50	24,15	0,26	24,10	0,52	20,63	0,32
I	20,00	10,00	70,00	25,35	0,27	26,47	0,44	27,08	0,21	27,24	0,51	24,94	0,38	25,20	0,42	20,94	0,69

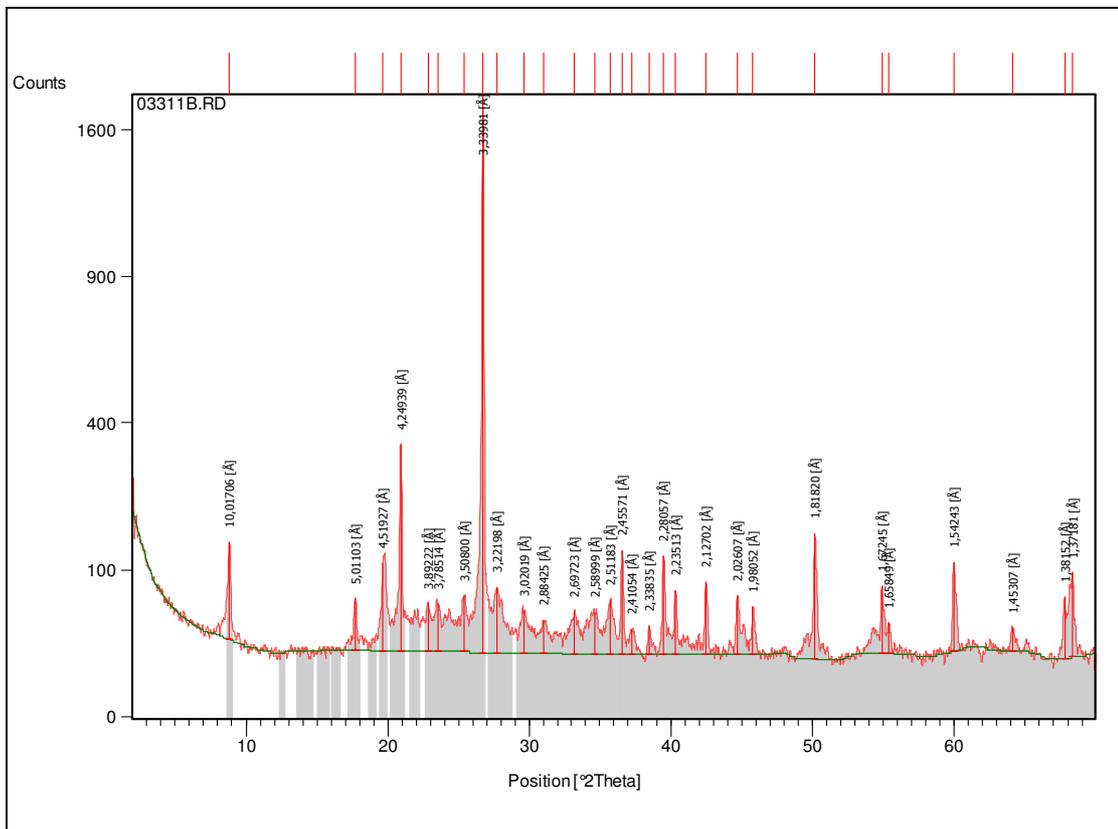
A4 – TABELA 112 – Valores Médios de Resistência a Flexão (MPa)

	Lodo (%)	Vidro (%)	Argila (%)	700°C		750°C		800°C		850°C		900°C		950°C		1000°C	
				RF	DP	RF	DP										
A	0,00	0,00	100,00	5,72	0,62	6,49	0,63	8,53	1,13	9,42	0,35	9,23	0,44	10,10	0,61	10,47	0,56
B	12,50	15,00	72,50	1,90	0,11	1,93	0,20	2,27	0,11	2,67	0,20	3,55	0,35	5,34	0,31	8,48	0,64
C	15,00	15,00	70,00	1,86	0,15	1,90	0,13	2,38	0,16	2,68	0,12	3,79	0,35	4,91	0,55	7,84	0,71
D	17,50	15,00	67,50	2,21	0,10	2,28	0,15	2,81	0,17	3,19	0,23	4,40	0,27	6,24	0,30	8,92	0,56
E	20,00	15,00	65,00	1,87	0,08	2,03	0,12	2,43	0,37	2,73	0,10	3,81	0,15	5,24	0,44	7,30	0,11
F	12,50	10,00	77,50	3,48	0,30	3,55	0,41	3,99	0,21	4,25	0,15	4,81	0,36	6,29	0,73	8,84	0,72
G	15,00	10,00	75,00	2,79	0,23	2,81	0,17	3,25	0,19	3,51	0,72	3,95	0,48	5,05	0,43	7,59	0,48
H	17,50	10,00	72,50	2,93	0,17	2,94	0,24	3,19	0,20	3,73	0,15	4,86	0,38	5,77	0,45	9,01	0,66
I	20,00	10,00	70,00	3,09	0,10	3,43	0,19	3,76	0,38	4,13	0,18	5,18	0,29	6,34	0,30	8,92	0,44

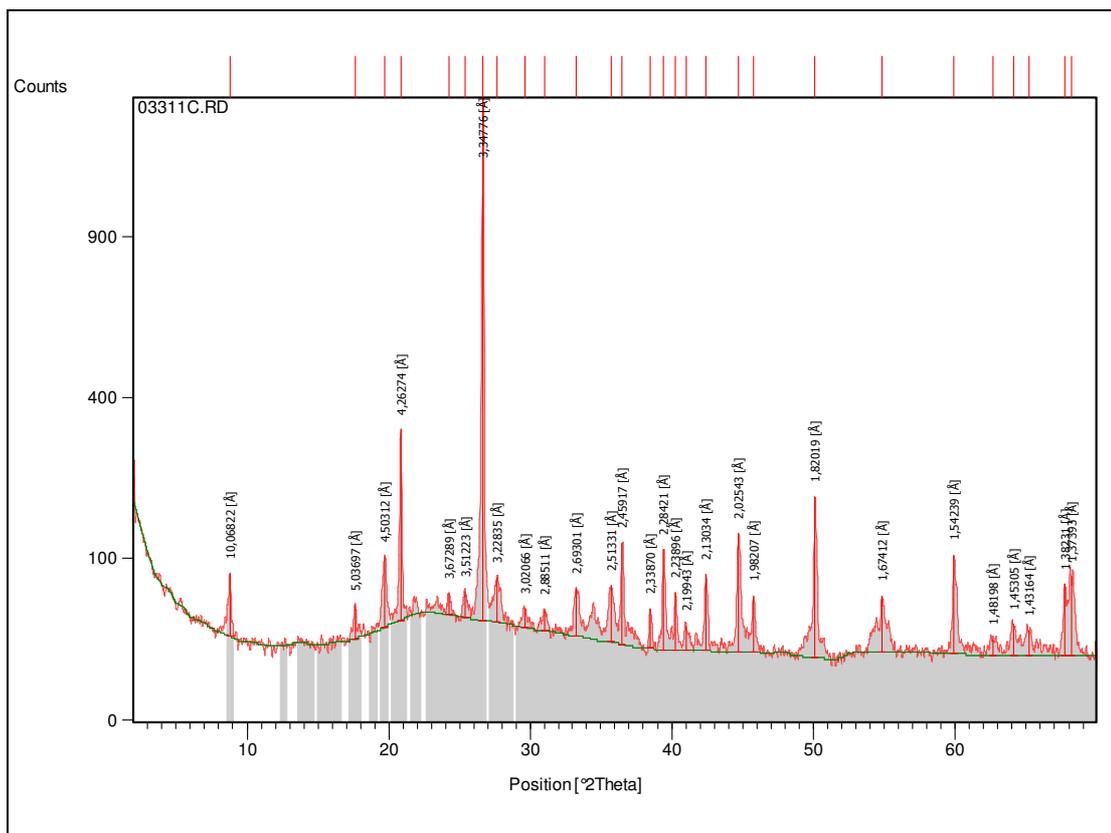
ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)



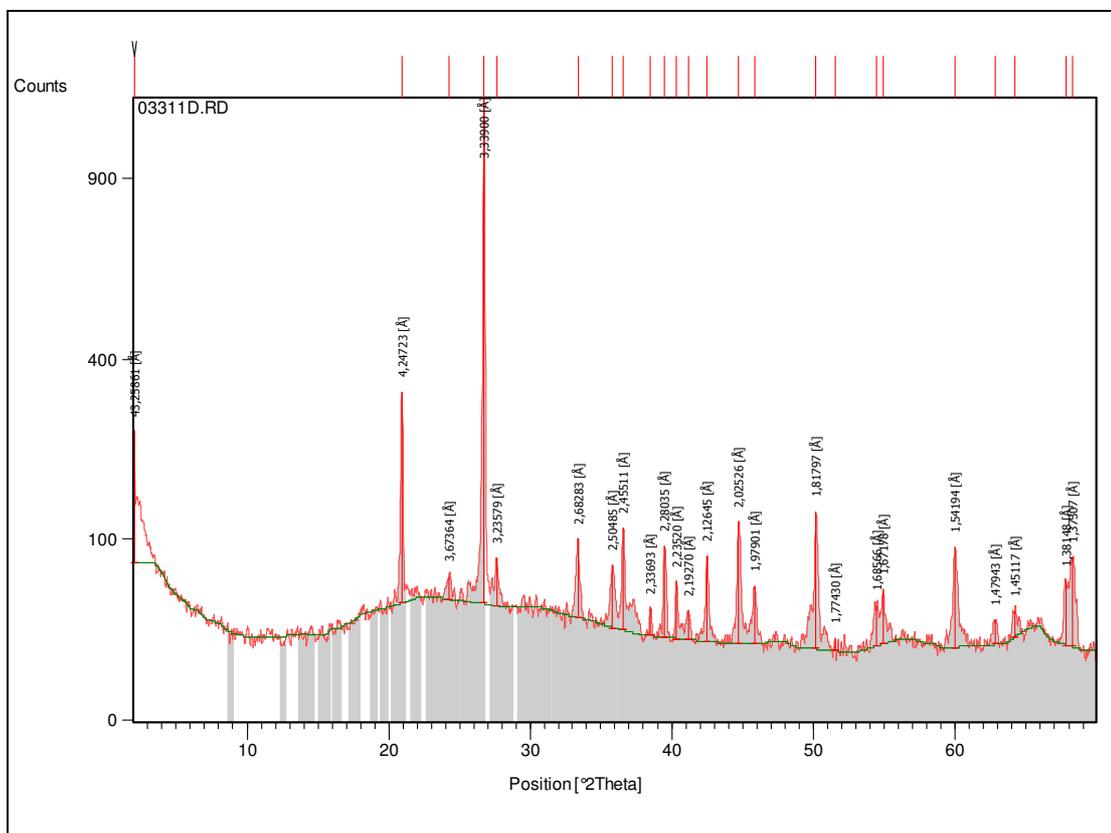
A 5 - FIGURA 20 – Difratoograma da cerâmica queimada à 700°C



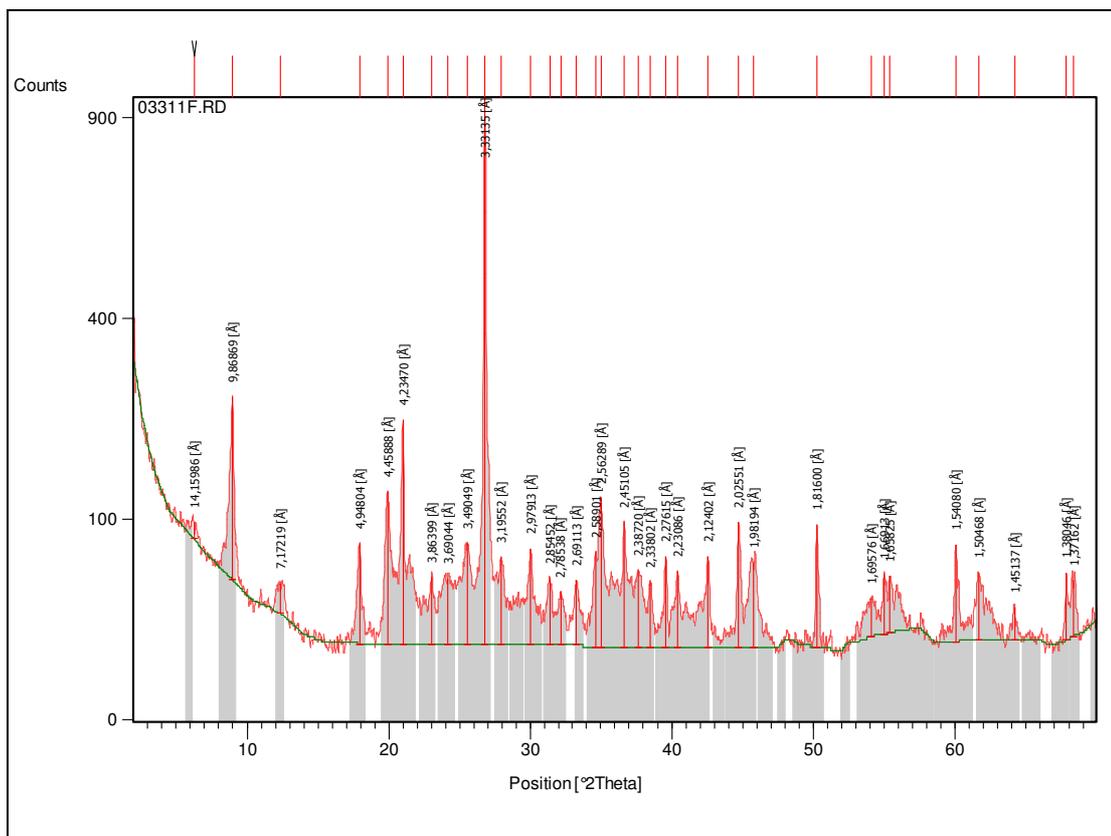
A 6 – FIGURA 21 - Difratoograma da cerâmica queimada à 800°C



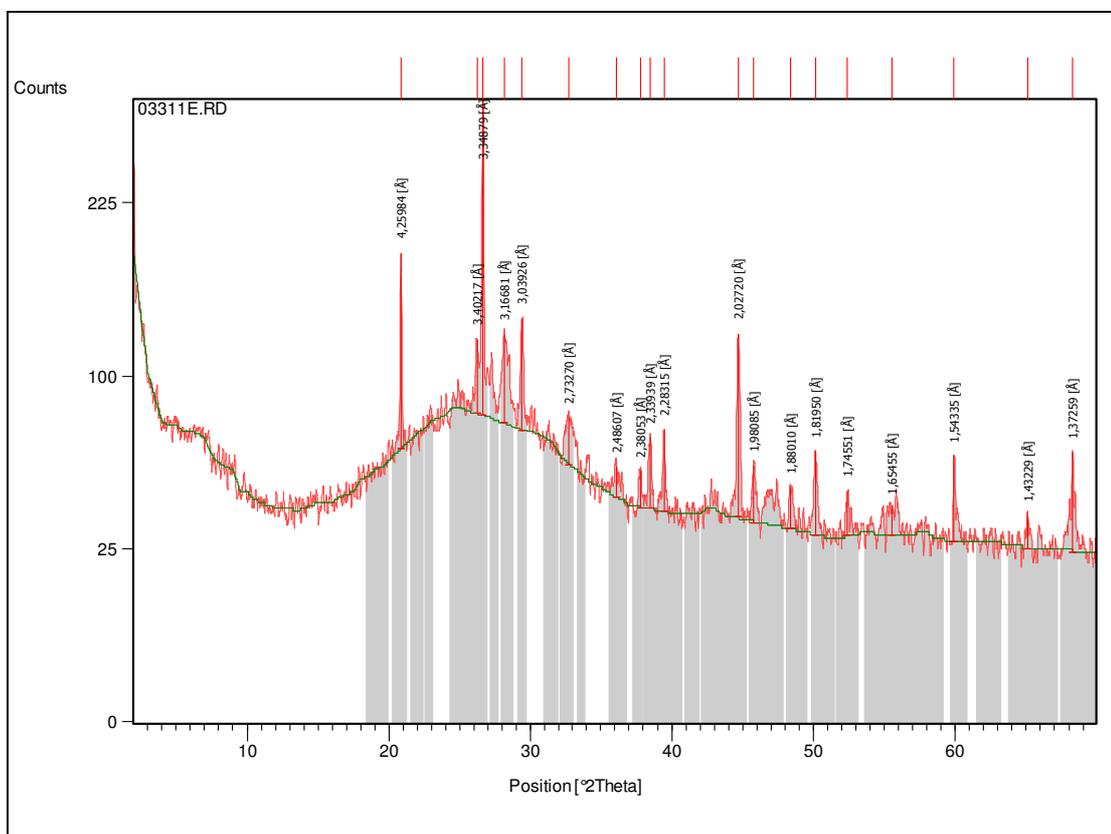
A 7 – FIGURA 22 - Difratoograma da cerâmica queimada à 900°C



A 8 – FIGURA 23 - Difratoograma da cerâmica queimada à 1000°C

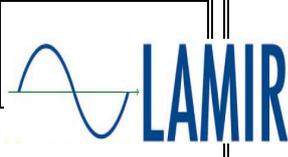


A 9 – FIGURA 24 - Difratoograma da argila taguá

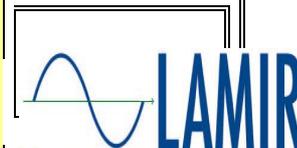


A 10 – FIGURA 25 - Difratoograma do vidro de corte

A 12 – RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER

 RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER 					
Cliente:	Walderson Klitzke		Peneiramento	Laser	
Material:	Argila		Equipamento	Granulômetro CILAS 1064	
Nº Lamir	033/11 F		Tempo de Ultrassom	60 segundos	
Nome da Amostra	Argila		Técnica	Elisiane R. Pescini	
Massa Inicial (g)	100,00		Data:	30/11/11	
MALHAS (TYLER)	ABERTURA (mm)	PORCENTAGEM RETIDA (%)	% EQUIVALENT E	% ACUMULADA ACIMA	% ACUMULADA ABAIXO
35	0,425	0,00	-	-	100,00
42	0,355	0,00	-	-	100,00
48	0,280	0,00	-	-	100,00
80	0,180	0,00	-	-	100,00
100	0,150	0,00	-	-	100,00
170	0,090	0,00	-	-	100,00
200	0,075	0,00	-	-	100,00
250	0,063	0,23	0,23	0,23	99,77
270	0,053	1,05	1,05	1,28	98,72
325	0,043	2,55	2,55	3,83	96,17
400	0,036	2,57	2,57	6,40	93,60
500	0,028	3,40	3,40	9,80	90,20
635	0,020	5,23	5,23	15,03	84,97
	0,010	16,66	16,66	31,69	68,31

	0,006	12,79	12,79	44,48	55,52	
	0,003	18,85	18,85	63,33	36,67	
	0,001	25,38	25,38	88,71	11,29	
menor 0,001	0,000	11,29	11,29	100,00	0,00	
MASSA FINAL (g):		100,00	Micrômetros			
			Diâmetro 10%	0, 92	Diâmetro 90%	27,6 0
			Diâmetro 50%	4, 86	Diâmetro médio	10,0 2


UFPR
RESULTADOS DE ANÁLISE
GRANULOMÉTRICA
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER


Cliente:	Walderson Klitzke		Peneiramento	Laser	
Material:	Vidro		Equipamento	Granulômetro CILAS 1064	
Nº Lamir	033/11 E		Tempo de Ultrassom	60 segundos	
Nome da Amostra	Vidro		Técnica	Elisiane R. Pescini	
Massa Inicial (g)	100,00		Data:	30/11/11	
MALHAS (TYLER)	ABERTURA (mm)	PORCENTAGEM RETIDA (%)	% EQUIVALENTE	% ACUMULADA ACIMA	% ACUMULADA ABAIXO
35	0,425	0,00	-	-	100,00
42	0,355	0,00	-	-	100,00
48	0,280	0,00	-	-	100,00
80	0,180	0,00	-	-	100,00
100	0,150	0,00	-	-	100,00
170	0,090	0,00	-	-	100,00
200	0,075	0,00	-	-	100,00
250	0,063	0,18	0,18	0,18	99,82
270	0,053	0,87	0,87	1,05	98,95
325	0,043	2,10	2,10	3,15	96,85
400	0,036	2,18	2,18	5,33	94,67
500	0,028	3,13	3,13	8,46	91,54
635	0,020	5,97	5,97	14,43	85,57
	0,010	21,29	21,29	35,72	64,28
	0,006	15,73	15,73	51,45	48,55

	0,003	18,82	18,82	70,27	29,73	
	0,001	20,93	20,93	91,20	8,80	
menor 0,001	0,000	8,80	8,80	100,00	0,00	
MASSA FINAL (g): 100,00			Micrômetros			
			Diâmetro 10%	1,1	Diâmetro 90%	25,21
			Diâmetro 50%	6,3	Diâmetro médio	10,40