

# EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM LODO DA INDÚSTRIA DE PAPEL<sup>1</sup>

Regina Maria Pinheiro<sup>2</sup>  
Carlos Maurício Fontes Vieira<sup>3</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>4</sup>  
Rubén Sánchez<sup>5</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da temperatura de queima nas propriedades físicas e mecânicas, bem como na microestrutura de uma cerâmica vermelha incorporada com lodo da indústria de papel. As matérias-primas utilizadas foram: massa argilosa e o lodo de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma indústria de papel, ambos os materiais provenientes do Estado do Rio de Janeiro. Foram preparadas formulações com 0, 5 e 10 % em peso do resíduo em massa argilosa. Os corpos de prova foram preparados por prensagem uniaxial e sinterizados a temperaturas de 600 a 900 °C. A propriedades determinadas foram: densidade relativa a seco, retração linear de queima, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. A microestrutura da cerâmica foi observada por microscopia eletrônica de varredura. As fases formadas após queima foram avaliadas por difração de raios-X. Os resultados indicaram que com o aumento da temperatura de queima ocorrem melhorias nas propriedades da cerâmica. Entretanto, a temperaturas acima de 800°C algumas propriedades não se alteraram significativamente, tais como a absorção de água.

**Palavras-chaves:** Cerâmica vermelha; Microestrutura; Lodo da indústria de papel; Propriedades tecnológicas.

## EFFECT OF THE FIRING TEMPERATURE ON THE PHYSICAL, MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF RED CERAMICS INCORPORATED WITH SLUDGE OF A PAPER INDUSTRY

### Abstract

This work has as its objective to evaluate the influence of the firing temperature on the mechanical and physical properties as well as the microstructure of a red ceramic incorporate with sludge of a paper industry. The used raw materials were: clayey masses and the sludge of the effluent treatment plant (ETP) of a paper industry, both materials from the State of Rio de Janeiro. Formulations were prepared with 0, 5 and 10 wt.% of waste incorporated into a kaolinitic clayey body. Specimens were made by uniaxial press-molding and sintered at temperatures from 600 to 900°C. The determined properties were: dry relative density, linear shrinkage, water absorption and flexural rupture strength. The microstructure of the fired specimens were evaluated by scanning electron microscopy. The phases formed after fired were evaluated by X-ray diffraction. The results indicated that with the increase of the firing temperature improvements occurred on the properties of the ceramics. However, temperatures above 800°C did not significantly change some properties, such as the water absorption.

**Key words:** Red ceramics; Microstructure; Sludge from paper industry; Technological properties.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Doutoranda em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. regina@uenf.br*

<sup>3</sup> *Professor associado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. vieira@uenf.br*

<sup>4</sup> *Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sergio.neves@ig.com.br*

<sup>5</sup> *Professor titular. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV. sanchez@uenf.br*

## 1 INTRODUÇÃO

O setor industrial está atualmente associado a um grande problema para o meio ambiente. As indústrias geram quantidades crescentes dos mais variados tipos de resíduos que são descartados, muitas vezes sem nenhum tipo de tratamento. Em contrapartida, a legislação ambiental está, a cada dia, mais restritiva no que se refere ao tratamento e disposição final desses resíduos. Neste contexto estão inseridas as indústrias de papel que, inerentes ao seu processo, geram diversos tipos de resíduos. Na etapa de tratamento dos efluentes destas indústrias, os sólidos decantados passam por um desaguamento, gerando assim a forma sólida denominada lodo primário.

O lodo primário assemelha-se a uma pasta de papel, de cor cinza escura quando úmido e cinza clara quando seco. Mesmo quando prensado, este lodo contém ainda elevada umidade.<sup>(1)</sup> Além de água, este lodo é composto de celulose, calcita, caulinita e traços de substâncias químicas que são os principais constituintes das matérias-primas utilizadas no processo da indústria de papel. Sua produção é equivalente a 1 % da produção de papel.<sup>(2,3)</sup>

Visando a destinação adequada de seus resíduos as indústrias vêm buscando métodos alternativos viáveis para a disposição final, sem agressão ao meio ambiente. Uma dessas alternativas é a incorporação de resíduos em massa cerâmica argilosa que, após a queima, fixa a parte não volátil do resíduo na estrutura do produto cerâmico.

A incorporação de resíduos em cerâmica vem sendo estudada e tem apresentado resultados bastante consistentes representando uma excelente alternativa para a problemática dos resíduos sólidos industriais. Por exemplo, o lodo tem substituído parcialmente com sucesso, a argila na fabricação de tijolos e blocos cerâmicos, proporcionando vantagens tanto para a indústria geradora quanto para a receptora do resíduo.<sup>(4)</sup>

Estudos realizados com incorporação do lodo em massa cerâmica argilosa indicam a viabilidade de empregá-lo como matéria-prima alternativa na confecção de produtos cerâmicos. Esta incorporação deve ser em torno de 5% em peso, para evitar aumento demasiado de porosidade e conseqüentemente da absorção de água.<sup>(5,6)</sup>

Assim, o presente trabalho tem como objetivo dar continuidade a estes estudos, avaliando agora a influência da temperatura de queima nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de uma cerâmica vermelha incorporada com o lodo proveniente da estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria de papel.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa caulínica, empregada para fabricação de cerâmica vermelha, proveniente do município de Campos dos Goytacazes e o resíduo na forma de lodo gerado na ETE de uma indústria de papel.

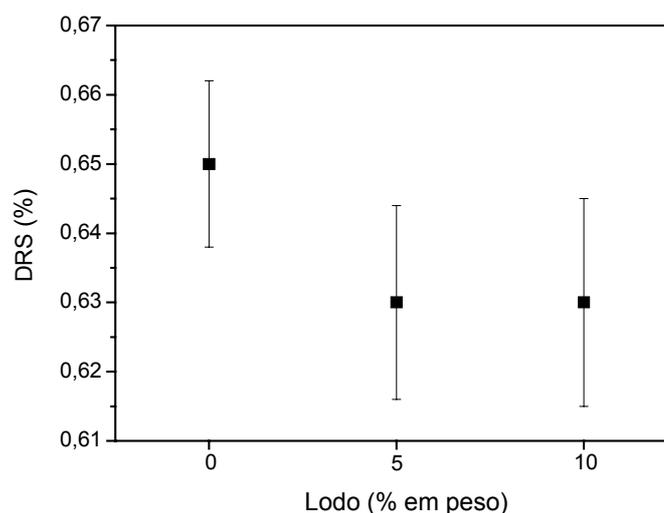
As matérias-primas foram inicialmente secas em estufa a 110°C e desagregadas em pilão manual. Foram elaboradas três composições com incorporações do lodo na massa argilosa nos seguintes percentuais: 0,5% e 10% em peso. Corpos de prova retangulares foram conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa nas dimensões 114 x 25 x 11 mm<sup>3</sup>. Os corpos de prova foram queimados em forno de laboratório em temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C. Foi utilizada

uma taxa de aquecimento de 3°C/min e isoterma de 120 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno. As propriedades físicas e mecânicas determinadas foram: densidade relativa a seco (DRS), retração linear de queima (RLQ), absorção de água (AA)<sup>(7)</sup> e tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF).<sup>(8)</sup>

A observação da superfície lixada de amostras das cerâmicas queimadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. A investigação das fases formadas foi realizada por difração de raios-X (DRX) em aparelho-XRD 600, marca Shimadzu Corporation do Laboratório de Hidrogênio da COPPE/UFRJ, operando com radiação cobre (Cu-K $\alpha$ ) e 2 $\theta$  variando de 5° a 80°.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a variação da DRS com a percentagem de lodo incorporado à massa cerâmica. Nota-se nesta Figura que a incorporação de lodo aumentou a porosidade da cerâmica. Isto possivelmente ocorreu devido à morfologia do lodo que apresenta aglomerados porosos.<sup>(2)</sup>

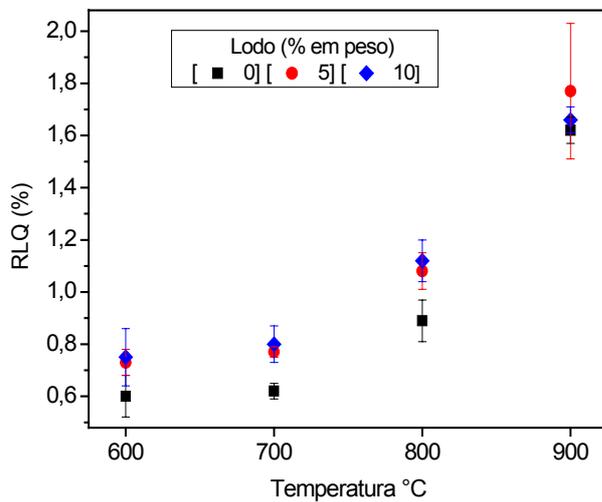


**Figura 1:** DRS em função adição de lodo.

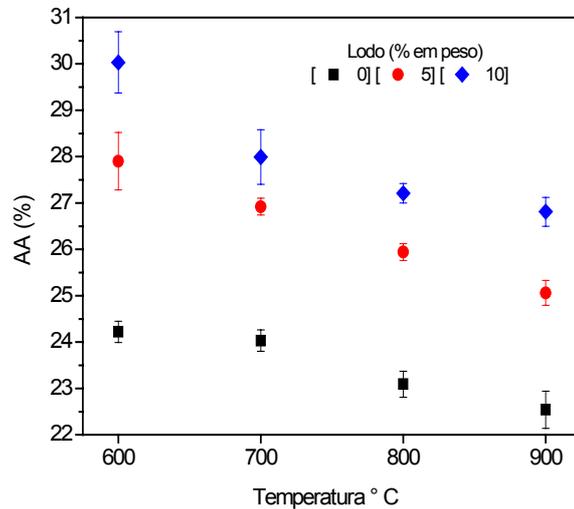
A Figura 2 mostra a RLQ das cerâmicas em função da temperatura de queima. É possível observar que nas temperaturas de 600°C e 700°C a variação não se mostrou tão significativa. No entanto, a partir de 700°C o aumento da retração é mais evidenciado. Esse fato pode ser explicado pelos mecanismos de sinterização, que foram mais expressivos em temperaturas superiores a 700°C. Em relação à incorporação do lodo, ocorreu um pequeno incremento da retração linear da cerâmica argilosa. Isto é atribuído, sobretudo à combustão da celulose.

A Figura 3 apresenta a AA em função da temperatura de queima das cerâmicas investigadas. Nota-se que com o aumento da temperatura de queima ocorre uma redução da absorção de água em todas as cerâmicas. Observa-se também que a incorporação de lodo aumenta a absorção de água da cerâmica. Este aumento para 10% de lodo é de aproximadamente 24% e de 19%, nas temperaturas de 600°C e 900°C, respectivamente.

Mesmo na temperatura mais alta, 900°C, não ocorre fechamento dos poros o suficiente para permitir uma queda na absorção de água e enquadrar a cerâmica argilosa aos limites da norma, 22%.<sup>(11)</sup> Isto pode ser resolvido aumentando-se o grau de empacotamento a seco da cerâmica, reduzindo a perda de massa durante a queima e ainda reformulando-a por meio da incorporação de fundentes. Os resultados mostram que a incorporação de lodo é bastante prejudicial à absorção de água.



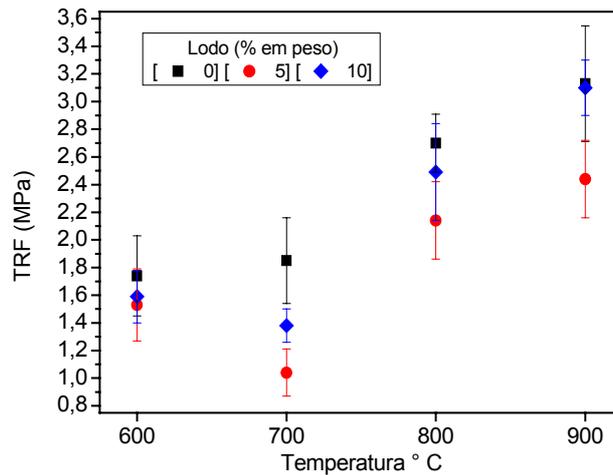
**Figura 2:** RLQ em função da adição de lodo e da temperatura de queima.



**Figura 3:** AA em função da adição de lodo da temperatura de queima.

A Figura 4 apresenta a TRF das cerâmicas em função da temperatura de queima. É possível observar que de 600°C para 700°C ocorreu uma redução na TRF das cerâmicas com 5% e 10% de lodo. Isto é devido à decomposição da calcita. A partir de 700°C a tensão de ruptura à flexão aumentou consideravelmente para todas as cerâmicas. Este resultado é consequência dos mecanismos de sinterização, difusão no estado sólido e formação de fase líquida, que possibilitam a consolidação das partículas.

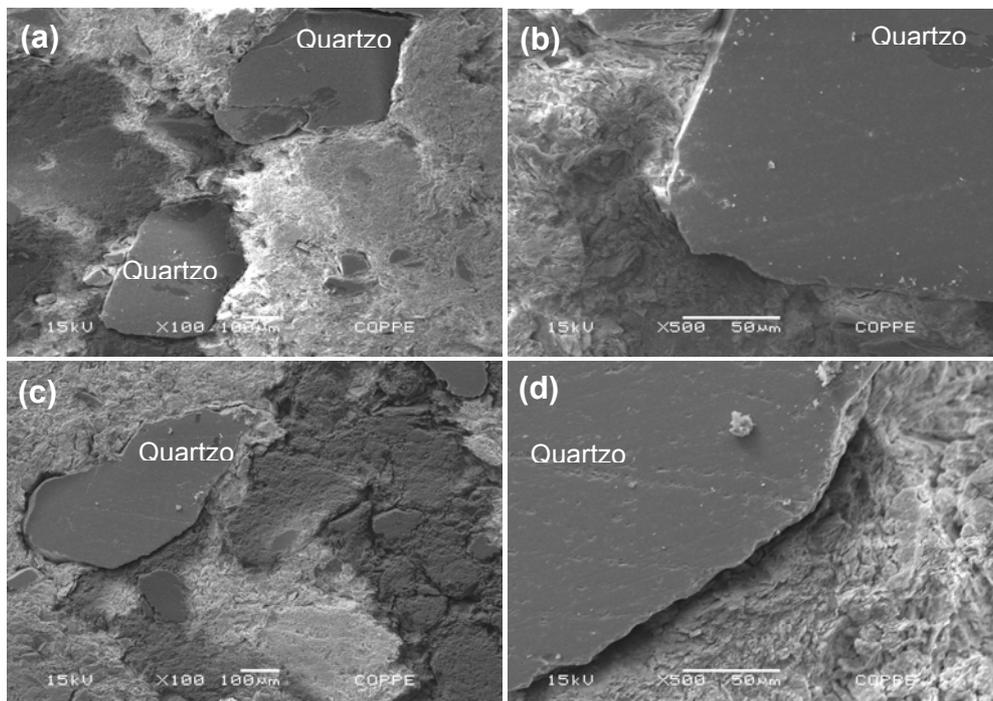
Outro resultado importante apresentado na Figura 4 é que a incorporação de lodo reduziu a resistência mecânica da cerâmica argilosa, a exceção à incorporação de 10% incorporação na temperatura de 900°C. Também pode ser observado que para 10% de lodo incorporado, a resistência mecânica da cerâmica é maior do que para 5%. Uma possível explicação para isto poderia ser o efeito do calor gerado no interior da cerâmica pela combustão da celulose, propiciando uma melhor coesão das partículas, embora na superfície a porosidade aberta continuaria tendo valor mais elevado.



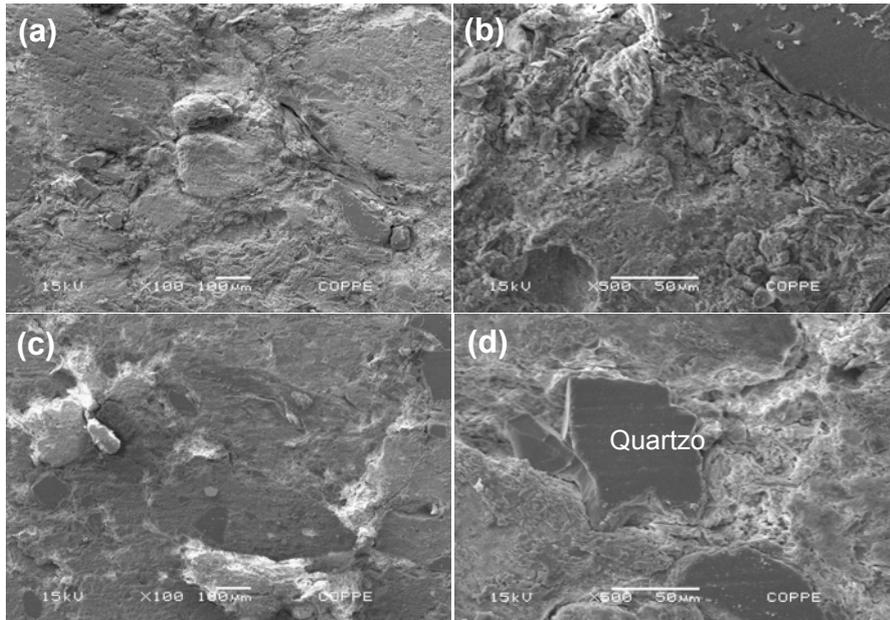
**Figura 4:** TRF em função da adição de lodo e da temperatura de queima.

As Figuras 5 e 6 mostram as micrografias obtidas por MEV da superfície das cerâmicas queimadas, sem lodo e com 10% de lodo em temperaturas de 600 e 900°C respectivamente. É possível observar que as cerâmicas com 10% de lodo, Figura 6, apresentam uma textura mais rugosa e com significativa porosidade, em comparação com as cerâmicas sem lodo, mostrada na Figura 5. Isto é devido à presença do lodo, que dificulta o empacotamento das partículas e libera CO<sub>2</sub> durante a etapa de queima, dando um aspecto mais rugoso à superfície da cerâmica. Essas características adquiridas pela cerâmica na queima favorecem a porosidade aberta e, conseqüentemente, o aumento da absorção de água que é prejudicial à mesma.

Observa-se ainda, na Figura 5, a presença de partículas de quartzo com tamanhos de aproximadamente 40 μm. Durante a queima o quartzo sofre transformação alotrópica e se expande volumetricamente, promovendo com isso a formação de trincas na matriz ao seu redor.<sup>(9,10)</sup>

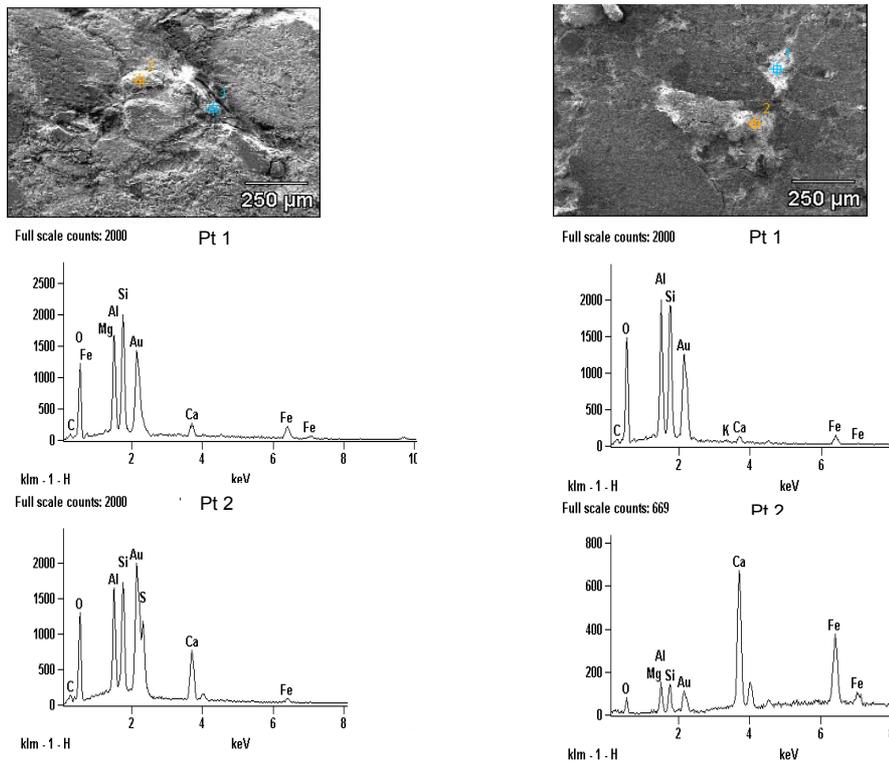


**Figura 5:** Cerâmica sem lodo; queimada a 600°C (a) 100 x; (b) 500 x, e queimada a 900°C (c) 100 x; (d) 500 x.



**Figura 6:** Cerâmica com 10 % de lodo; queimada a 600°C (a) 100 x; (b) 500 x, e queimada a 900°C (c) 100 x; (d) 500 x.

A Figura 7 mostra micrografias por MEV da superfície da cerâmica com 10% de lodo, queimada a 600°C e 900°C respectivamente, bem como a análise pontual com microsonda eletrônica em dois locais distintos.

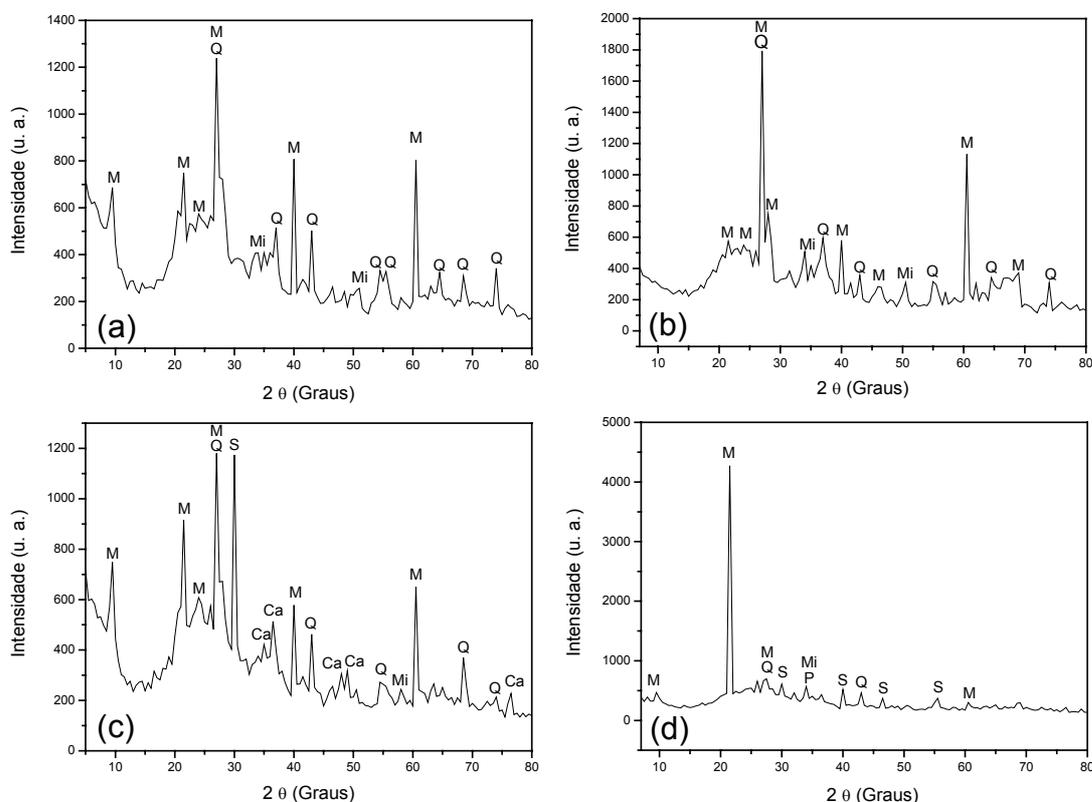


**Figura 7:** Micrografias de MEV da superfície da cerâmica com 10 % de lodo queimada: (a) 600°C e (b) 900°C, bem como os espectros dos pontos 1 e 2.

É possível observar uma fase originada durante a queima do lodo, pontos 1 e 2, circundada pela matriz de aluminossilicato, pontos 2 e nas Figura 7(a) e (b), respectivamente. Estas fases observadas possivelmente são a portlandita  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e

o silicato de cálcio  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , como mostrado através dos dados de DRX, apresentados nas Figuras 8(c) e (d). Ambas as fases são consideradas deletérias para a cerâmica, pois se hidratam facilmente contribuindo para o aumento da porosidade.

A Figura 8 mostra os difratogramas de raios-X das cerâmicas com 0% e 10% de lodo queimadas nas temperaturas de 600°C, 900°C. Observa-se em todas as cerâmicas a presença de três fases cristalinas: a mica muscovita, o quartzo e a microclina. Estas são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural, portanto presentes em todas as cerâmicas. Nas cerâmicas com 10% de lodo aparecem fases como: a calcita  $\text{CaCO}_3$ , a portlandita e o silicato de cálcio, provenientes do lodo. A calcita faz parte da constituição mineralógica do lodo,<sup>(2)</sup> já a portlandita e o silicato de cálcio são produtos da decomposição da calcita durante a etapa de queima da cerâmica incorporada.



**Figura 8:** Difratogramas de raios-X das cerâmicas queimadas. (a) sem lodo a 600°C e (b) a 900°C; (c) com 10% de lodo a 600°C e (d) a 900°C. M = mica muscovita; Mi = microclina; Q = quartzo; Ca = calcita; P = portlandita; S = silicato de cálcio.

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho de investigação do efeito da temperatura de queima entre 600°C e 900°C nas propriedades físicas e mecânicas, bem como na microestrutura de uma cerâmica argilosa incorporada com até 10% em peso de lodo da indústria de papel, pode-se concluir que:

⇒ Para 5% e 10% de incorporação, o incremento da absorção de água na cerâmica queimada a 700 °C, normalmente utilizada para fabricação de blocos de vedação em Campos dos Goytacazes, foi de 12% e 16,5% respectivamente.

⇒ Observou-se que com o aumento da temperatura de queima houve melhoras na absorção de água e na tensão de ruptura. Contudo, a absorção de água não

alcançou o valor estabelecido por norma<sup>(11)</sup>, de 22%. Seria então necessária a reformulação da massa para enquadrar a propriedade aos padrões estabelecidos.

⇒ Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de queima da cerâmica incorporada com lodo proporcionou melhorias na cerâmica. A melhor temperatura foi de 900°C. Este resultado é consequência dos mecanismos de sinterização, difusão no estado sólido e formação de fase líquida, que possibilitam a consolidação das partículas. Entretanto, a adição do lodo, de um modo geral, piora as propriedades da cerâmica incorporada.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERJ e a COPAPA. É também motivo de agradecimento as colaborações do Prof. Luiz Henrique de Almeida, responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica, e do Prof. Paulo Emílio V. de Miranda, responsável pelo Laboratório de Hidrogênio, ambos do PEMM/COPPE/UFRJ.

## **REFERÊNCIAS**

- 1 SOUZA, C.M.S. Aplicação direta do lodo da indústria de celulose e papel no solo. 111p. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 1995.
- 2 PINHEIRO, R. M., VIEIRA, C. M. F., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S. N. Caracterização de resíduo de papel. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador – BA, 2007. Anais: 51° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007. p. 11.
- 3 LÉBEIS, V. D. L., Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassas. 96p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 4 MISAWA, C., Aproveitamento de resíduos sólidos em fábrica de celulose e papel. Jacareí, 2002.
- 5 SILVA, A. R. V., PAPAFANURAKIS, 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, Campina Grande – PB, 2006. Anais: 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006. p. 9.
- 6 PINHEIRO, R. M., MONTEIRO, S. N., SÁNCHEZ, R., VIEIRA, C. M. F. Reciclagem de resíduo de papel em cerâmica vermelha. In: Congresso anual da ABM, Vitória – ES, 2007. Anais: 62° Congresso anual da ABM, 2007. p. 9.
- 7 ASTM - American Society for Testing and Materials, Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C 373-72, 1972.
- 8 ASTM - American Society for Testing and Materials, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C 674-77, 1977.
- 9 E. Facincani, Tecnologia Cerâmica – los Ladrillos, Faenza Editrice Iberica S. L. Editora, Barcelona (1993) p. 263.
- 10 G. W. Brindley, Cerâmica 24, 102 (1978) 217.
- 11 ABNT NBR 15270-1/2005. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.