ISSN 1413-4608 Versão online ARTIGO ORIGINAL



Avaliação da adição do resíduo lama de cal, proveniente da indústria de papel, em massa cerâmica

Dieury de Lima Carvalho¹, Kethlinn Ramos¹, Adilson Luiz Chinelatto¹, Adriana Scoton Antonio Chinelatto¹*

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti 4748, 84030-900, Ponta Grossa, Paraná

e-mail:adriana@uepg.br

Resumo

Um dos principais resíduos sólidos gerados pela indústria de celulose e papel é a lama de cal, resultante do processo de polpação alcalina na recuperação do licor de cozimento. Esse resíduo é geralmente destinado para aterros industriais, o que acarreta um elevado custo econômico e grande impacto ambiental. Este trabalho verificou a viabilidade da utilização desse resíduo na produção de corpos cerâmicos de porcelana. Composições com diferentes quantidades de resíduo foram preparadas (5 – 20% em massa) e sinterizadas a 1000, 1050 e 1100 °C com patamar de 2 horas. A caracterização dos corpos sinterizados foi feita por medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e resistência à flexão. O resíduo, composto predominantemente por carbonato de cálcio converte-se em CaO e durante a sinterização sua presença alterou as reações e transformações químicas, resultando na formação das fases cristalinas anortita e wollastonita quando se adiciona valores maiores a 10% de resíduo. A incorporação do resíduo lama de cal na massa cerâmica de porcelanas brancas, sem alterar significativamente as suas propriedades, ocorre em quantidades de 5%. Porém, adições de 10% e 20% sinterizadas a 1050 °C conferiram às porcelanas maiores resistências mecânicas

Palavras-chave: Resíduo lama de cal; Porcelana; Resistência mecânica.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose tem uma enorme importância para a economia brasileira. A expansão desse setor deve-se às condições edafoclimáticas favoráveis e uma engenharia fortemente desenvolvida na área. Em 2020, o país se manteve como segundo maior produtor mundial de celulose, atingindo 21,0 milhões de toneladas; e entre os 10 maiores produtores de papel, com 10,2 milhões de toneladas [1]. Os processos de fabricação de celulose e papel estão em constantes melhorias e desenvolvimento. Porém, apesar de ser um processo bastante eficiente, tem-se a geração de grandes quantidades de resíduos e subprodutos, sendo eles, em sua grande parte, não reciclados diretamente.

Com a crescente necessidade de preservação ambiental e a tendência de escassez dos recursos naturais, novos conceitos e soluções técnicas são adquiridos para que busquem em seu princípio a sustentabilidade de suas atividades. Diante disso, a Política Nacional de Resíduos Sólidos [2] estabelece princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes para a gestão e gerenciamento de resíduos sólidos. No cenário atual, apenas 8,9% do total de resíduos sólidos gerados na indústria papeleira, entre eles *grits*,

dregs, e lama de cal proveniente do processo de recuperação, são reutilizados como matéria-prima por outros setores industriais, enquanto outros 9,2% desses são destinados a aterros [1].

A lama de cal é um resíduo gerado na etapa de recuperação química dos reagentes utilizados na obtenção da polpa celulósica pelo processo Kraft, sendo esta sua principal vantagem, tanto econômica quanto ambiental [3]. O processo Kraft é o processo de polpação mais utilizado no Brasil, em que a separação das fibras de madeira é feita em digestores com licor de cozimento branco a base de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio para dissolver a lignina [3–5]. A lama de cal é um subproduto da caustificação do licor verde, em que se adiciona o óxido de cálcio que reage com a água formando hidróxido de cálcio, equação (1). Esse produto reage com o carbonato de sódio presente no licor verde produzindo soda cáustica e carbonato de cálcio, equação (2). O carbonado de cálcio sedimenta como lama de cal e o líquido floculante transforma-se em licor branco [6].

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
 (1)

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$
 (2)

A lama de cal também pode retornar ao processo quando submetida à calcinação, como óxido de cálcio, segundo a equação (3). Porém, em situações de manutenção ou limpeza dos fornos, produção superior ao necessário, ou ainda devido ao enriquecimento com íons indesejáveis, é necessário o descarte [7], [8].

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2 \tag{3}$$

Na sua grande maioria, o resíduo lama de cal é utilizado para corretivo de solo agrícola [9], [10] e o que não é reaproveitado é depositado em aterros, os quais somam custo de construção e de manutenção [8]. A opção por aterro sanitário para disposição final destes resíduos passa a ser inviável em função dos altos custos para implantação e manutenção, além da exigência de cuidados especiais no manuseio tendo em vista os riscos de contaminação ambiental. A lama de cal é classificada como um material não inerte, que possui estabilidade química, coloração cinza claro e umidade relativa > 25% [6, 7].

Por sua vez, o setor cerâmico revela-se como alternativa na busca da valorização e aproveitamento de grande quantidade de resíduos sólidos, pois além de reduzir o volume de extração de matéria-prima, é uma forma de tratamento para os mesmos. A viabilização se dá pela substituição parcial de matéria-prima, mantendo-se o processo de produção igual ao convencional em busca de propriedades equivalentes. [9, 10].

Ribeiro [9], em seu estudo, verificou a possibilidade de uso dos resíduos sólidos inorgânicos gerados na produção de celulose como aditivo para a produção de peças cerâmicas tradicionais. Os seus resultados mostraram que é possível a incorporação desses resíduos para a fabricação de tijolos, blocos e telhas cerâmicas, porém podendo inserir quantidades não superiores a 10%. A adição do resíduo melhorou as propriedades dos corpos-de-prova cerâmicos estudados.

Neves [11] estudou o uso de resíduo lama de cal da indústria de papel como fonte de carbonatos na composição de massas de monoporosa, para promover a porosidade do suporte. A porosidade gerada ocorre devido à reação de dissociação do carbonato de cálcio em temperaturas próximas a 900 °C, liberando dióxido de carbono durante a sinterização.

A adição de lama de cal em tijolos de solo-cimento foi estudada por Amaral [12]. Em seu estudo, ele mostrou que a lama de cal pode ser utilizada para substituição parcial do cimento, sendo que a quantidade a ser utilizada não deve ser superior a 10% de resíduo.

Pizzatto e colaboradores [13] avaliaram o desempenho de placas cerâmicas porosas produzidas com a adição de resíduos de vidro e lama de cal em substituição ao fundente e como agente porogênico, respectivamente, para aplicação em fachadas ventiladas. Os resultados mostraram que as placas cerâmicas porosas produzidas apresentaram propriedades adequadas para serem utilizadas como isolantes em fachadas ventiladas, sendo que a placa contendo 40% de lama de cal queimada a 1020 °C foi a que apresentou melhor desempenho térmico em relação à amostra comercial avaliada.

Neste trabalho utilizou-se o resíduo lama de cal na composição de massas cerâmicas de porcelanas. A caracterização do resíduo, bem como sua influência nas propriedades físicas, estruturas, morfológicas e mecânicas foram analisadas. Quantidades de 0 a 20% em massa de resíduo sólido foram adicionadas à massa cerâmica, e os corpos de prova sinterizados a 1000, 1050 e 1100 °C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: quartzo, argila plástica, caulim e feldspato, fornecidas por uma empresa da região dos Campos Gerais e um resíduo denominado lama de cal, proveniente de uma empresa de Papel e Celulose situada no Paraná. A lama de cal é um subproduto da produção de celulose e papel, gerado durante a etapa de recuperação química dos reagentes do processo Kraft.

O resíduo lama de cal, retirado de aterro, foi caracterizado quanto ao teor de umidade e percentual de perda ao fogo após calcinação a 1000 °C. A análise térmica diferencial e termogravimétrica, ATD/TG, (Netzsch A409), com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1250 °C foi feita para verificar as reações que ocorrem com o resíduo durante o seu aquecimento.

A análise química do resíduo lama de cal e das matérias-primas quartzo, caulim, argila plástica e feldspato foi feita por espectrometria de fluorescência de raios X (Shimadzu EDZ700) e a determinação das fases presentes foi analisada por difração de raios X (Rigaku Ultima IV) utilizando radiação Cu K α , velocidade de varredura de 2°/min e 2 θ de 5 a 90°. O tamanho médio de partículas e a distribuição de tamanho de partículas do resíduo lama de cal e das matérias-primas foi feito utilizando um granulômetro a laser (Cilas 920).

As composições triaxiais de porcelana, composta por quartzo, argila plástica e caulim, e feldspato, com a adição do resíduo lama de cal em 0, 5, 10, 15 ou 20% em massa estão apresentadas na Tab.1 e foram nomeadas como R0, R5, R10, R15 e R20, respectivamente. A relação entre a quantidade de argila plástica e caulim adicionados foi mantida sempre em 5% de argila plástica e 95% de caulim. A adição da argila plástica foi feita para auxiliar no processo de conformação dos corpos de prova.

As misturas das matérias-primas foram feitas em moinho de bolas, em meio aquoso por 8 horas, utilizando esferas e jarro de porcelana. Após a mistura, as suspensões foram levadas à estufa por 48 horas para secagem, desaglomeradas em almofariz de porcelana e peneiradas em malha 45 mesh.

Tabela 1. Composições das massas cerâmicas com porcentagem em massa das matérias-primas e do resíduo

Matérias-primas	R0	R5	R10	R15	R20
Quartzo	15	14,25	13,5	12,75	12
Argila Plástica/Caulim	45	42,75	40,5	38,25	36
Feldspato	40	38	36	34	32
Lama de cal	0	5	10	15	20

Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial, num molde metálico de seção retangular, com uma pressão de 90 MPa. A sinterização foi feita num forno mufla nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100 °C com patamar de 2 horas, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min. O resfriamento foi realizado por convecção natural, mantendo as amostras dentro do forno.

A caracterização dos corpos de prova sinterizados foi feita por medidas de retração linear e densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, utilizando o método de imersão em líquido baseado no princípio de Arquimedes conforme ASTM C373-88 [14]. A resistência mecânica foi avaliada por flexão em três pontos, realizada em uma Máquina Universal de Ensaios (Shimadzu Autograph AGS 10 kN) conforme ASTM C674-13 [15].

As fases presentes após sinterização foram identificadas por análise de difração de raios X (Rigaku Ultima IV) variando 20 de 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min e a análise química foi feita por fluorescência de raios X (Shimadzu EDZ700).

Para a análise da microestrutura, os corpos de prova foram lixados (80 – 600 mesh) e polidos (suspensão de alumina de 1 e 0,3 μm) e em seguida atacados quimicamente com uma solução de

ácido fluorídrico 5%, por 5 segundos. A análise foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Tescan Veja 3).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lama de cal apresenta-se como um resíduo sólido, de cor acinzentada, e com umidade de 37,8%. A perda ao fogo foi de 42,07%, próxima a valores encontrados na literatura [12, 16].

As curvas da análise térmica diferencial e termogravimétrica da lama de cal são apresentadas na Fig.1. É possível observar um pico endotérmico, acompanhado de uma perda de massa de 42% em 860 °C (confirmando o resultado de perda ao fogo já apresentado). Esse pico refere-se à decomposição do carbonato de cálcio presente na lama de cal [17], conforme equação (3).

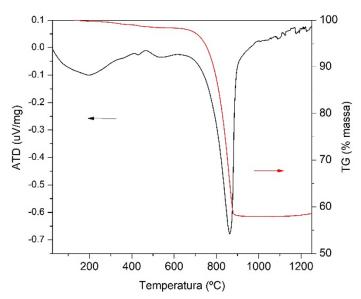


Figura 1. Curvas de ATD/TG do resíduo lama de cal

A Tab.2 apresenta a análise química das matérias-primas e do resíduo, feita por fluorescência de raios X. Como esperado, a lama de cal apresenta o óxido de cálcio com teor acima de 98%, predominante do processo de caustificação da recuperação química de licor branco. Os outros óxidos são provenientes do processo de polpação química.

Tabela 2: Análise química das matérias-primas e do resíduo lama de cal

	Feldspato	Argila	Caulim	Quartzo	Lama de cal
SiO ₂	65,12	62,86	53,66	91,31	0,49
Al_2O_3	22,35	24,58	34,22	7,53	-
Na ₂ O	7,26	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,76	3,67	1,75	-	0,18
K ₂ O	1,61	6,61	2,82	0,73	0,53
CaO	1,29	0,92	7,12	-	98,5
TiO ₂	0,36	0,91	0,30	0,62	-

As matérias-primas feldspato, argila e caulim apresentam como óxidos majoritários SiO_2 e Al_2O_3 . O feldspato apresenta também 7,26% de Na_2O . A argila apresenta 6,61% de K_2O e o caulim 7,13% CaO. Quanto ao SiO_2 , presente nessas matérias-primas, parte dele está ligado com outros componentes como Al_2O_3 e os fundentes, formando argilominerais e feldspatos, enquanto uma certa quantidade está na forma de SiO_2 livre. O SiO_2 livre é importante pois auxilia na estabilidade estrutural da peça cerâmica [18]. O quartzo apresenta majoritariamente SiO_2 . As composições químicas apresentadas são semelhantes às matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmicas de porcelana.

O difratograma de raios X do resíduo lama de cal, mostrado na Fig.2, apresenta picos de difração referentes ao CaCO₃ de acordo com a ficha PDF 72-1937. Esse resultado confirma os resultados de análise química e da ATD/TG apresentados na Tab.2 e Fig.1, respectivamente.

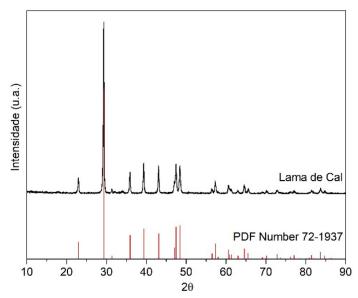


Figura 2. Difratograma de raios X do resíduo lama de cal

As distribuições de tamanho das partículas das matérias-primas e do resíduo lama de cal são mostradas na Fig.3. O resíduo lama de cal apresenta uma distribuição de tamanho relativamente estreita, de 0,93 μ m (D10) a 16,75 μ m (D90) e está dentro da faixa de tamanho de partículas das outras matérias-primas utilizadas.

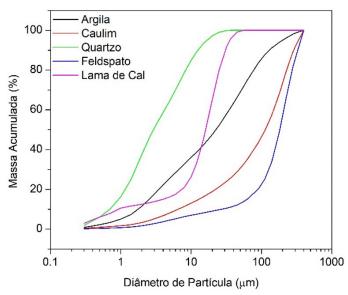


Figura 3. Curvas de distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas e do resíduo lama de cal

Os resultados de retração linear das diferentes formulações sinterizadas a 1000, 1050 e 1100 °C são apresentados na Fig.4. Observa-se que quanto maior a quantidade de lama de cal adicionada, menor é a retração linear, para todas as temperaturas de sinterização. Para a composição R0, sem adição de resíduo, a retração dos corpos de prova sinterizados a 1100 °C foi em torno de 6%, enquanto a composição R20, que contém 20% de lama de cal, também sinterizada a 1100 °C, a retração linear foi de apenas 0,15%. A menor retração linear de queima observada para composições com maiores adições

de resíduo (15 e 20%) possibilita uma melhor estabilidade dimensional originada pela inserção dos íons cálcio na massa cerâmica. Estes íons reagem com os demais componentes da massa formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio [18,19], que sofrem expansão por apresentarem densidades menores que as fases originais. Além disso, estas fases à base de cálcio interferem na formação de fase líquida [19], principal responsável pela densificação e consequente retração da peça cerâmica.

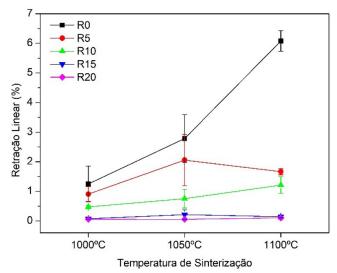


Figura 4. Retração linear das composições estudadas

O comportamento da retração linear é refletido nas propriedades físicas de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente. Com relação à densidade aparente, de uma maneira geral, com o aumento da temperatura de sinterização aumenta-se a densidade aparente. Todavia, para os valores de densidade aparente mostrados no gráfico da Fig.5, observa-se que para as composições R10, R15 e R20, com maiores quantidades de resíduo, as densidades aparentes são praticamente constantes. No caso da composição R5 com 5% de lama de cal, verifica-se um aumento da densidade considerável na sinterização a 1050 °C, o que indica que possivelmente o resíduo alterou a temperatura de formação fase líquida, ou ainda a quantidade de fase líquida formada, já que a adição de resíduo em suma diminui a densidade aparente das amostras.

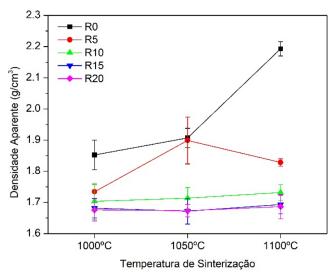


Figura 5. Densidade aparente das composições estudadas

Os valores de absorção de água e de porosidade aparente são mostrados em função da temperatura de sinterização, respectivamente, nas Figs.6 e 7. A partir destas figuras, constata-se que, para as

composições R10, R15 e R20 a diferença nos valores, tanto de absorção de água quanto de porosidade aparente, é desprezível, independente da temperatura de sinterização. A composição R0 sem adição de resíduo apresenta uma redução na absorção de água e na porosidade aparente com o aumento da temperatura de sinterização, conforme esperado.

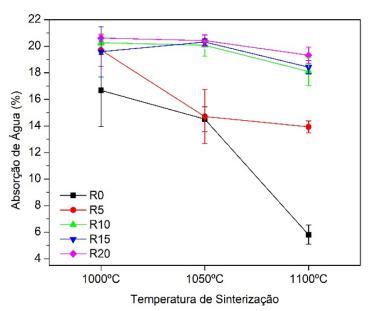


Figura 6. Absorção de água das composições estudadas

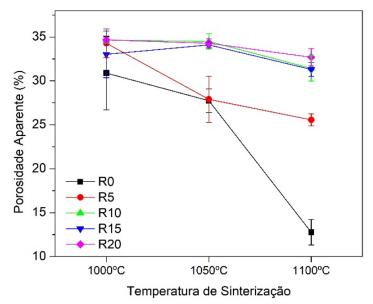


Figura 7. Porosidade aparente das composições estudadas

Observa-se também que há uma tendência de aumento da porosidade aparente e da absorção de água à medida que aumenta a quantidade de lama de cal adicionada. Este fato era esperado, uma vez que o carbonato de cálcio do resíduo lama de cal foi transformado durante o processo de sinterização, liberando CO₂ (conforme equação 3), o que leva ao aumento da porosidade aberta dos corpos cerâmicos [19,20].

A Fig.8 apresenta os difratogramas de raios X das composições sem adição e com adição de 5% e de 20% de resíduo lama de cal, sinterizadas a 1100 °C. Para a composição R0, sem adição de resíduo, observa-se uma fase majoritária denominada anortoclásio (ficha PDF 10-361), o qual tem a composição

química de um feldspato que possui potássio e sódio, $(Na,K)(Si_3AI)_{8'}$ justificada pela presença desses íons na composição química das matérias-primas. Além dessa fase, verifica-se a presença de picos de difração referentes ao quartzo- α (ficha PDF 89-8940) e à mulita (ficha PDF 79-1276). A mulita formada, presente apenas nessa temperatura de sinterização, é proveniente do argilomineral caulinita. Com a adição de lama de cal, a quantidade de óxido de cálcio aumenta e a formação da anortita (CaAl $_2$ Si $_2$ O $_{8'}$ ficha PDF 73-265.) é favorecida. Além disso, com o aumento da quantidade de CaO, para composições superiores à 5% de resíduo, a fase wollastonita (CaSiO $_{3'}$ ficha PDF 76-186) também é identificada, tanto para as temperaturas de 1000 e 1050 °C quanto para a temperatura de sinterização de 1100 °C, como é mostrado na Fig.8. No entanto, a fase mulita não é observada nas composições com adição de resíduo em nenhuma temperatura de sinterização.

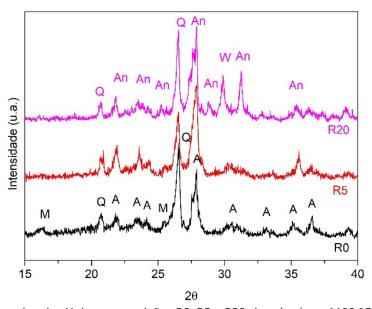


Figura 8. Difratogramas de raios X das composições R0, R5 e R20 sinterizadas a 1100 °C

Identificação das fases: Q= quartzo, An= anortita, W= wollastonita, M= mulita, A= anortoclásio Pelas características das matérias-primas utilizadas, o comportamento das composições pode ser avaliado a partir do diagrama de equilíbrio ternário CaO-Al₂O₃–SiO₂, mostrado na Fig.9. Na figura, as formulações das composições estudadas foram marcadas a partir das suas análises químicas, em que as quantificações dos óxidos presentes no diagrama são especificadas na Tab.3.

Tabela 3. Análise química por fluorescência de raios X das composições sinterizadas a 1100 °C (% em massa)

					,
	R0	R5	R10	R15	R20
CaO	2,45	7,98	15	21,8	26,8
SiO ₂	60,1	53,4	51,6	47,5	42,9
Al_2O_3	28,8	27,8	24,8	22,6	21,6
K ₂ O	2,24	2,15	1,71	1,57	1,29
Na ₂ O	2,6	2,38	2,21	1,44	1,35
Fe ₂ O ₃	2,36	1,91	1,51	1,93	1,74
TiO ₂	1,3	0,62	0,51	1,2	0,52

Pelo diagrama da Fig.9, as composições R0 e R5 encontram-se no triângulo de compatibilidade sílica-mulita-anortita, porém ao invés da anortita, pela difração de raios X (Fig.8), uma fase similar contendo sódio e potássio, anortoclásio, foi formada. Neste diagrama, verifica-se que o aumento da quantidade de óxido de cálcio, pela inserção de resíduo, desloca a composição do triângulo de compatibilidade da sílica-mulita-anortita para o triângulo de compatibilidade da sílica-anortita-wollastonita, no qual a temperatura inicial de fusão é mais baixa, passando de 1345 °C para 1170 °C, e a mulita é substituída pela wollastonita, confirmando as fases identificadas por difração de raios X

na Fig.8. Além disso, considerando-se um sistema real, no qual há a presença de outros óxidos, os efeitos discutidos se mantêm, porém provavelmente ocorrerão em temperaturas mais baixas [21].

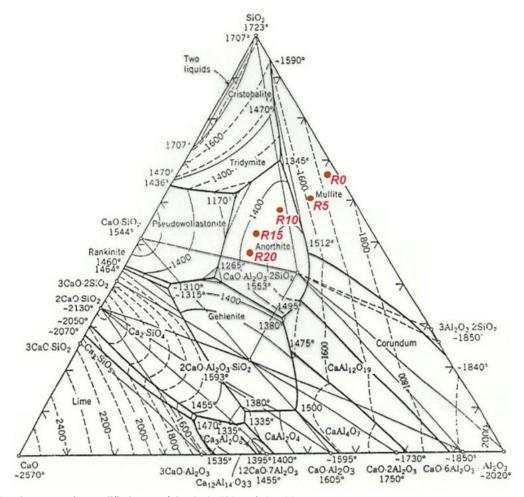


Figura 9: Diagrama de equilíbrio ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ [22]

Ainda sobre a análise química das composições, exposta na Tab.3, para as composições sinterizadas a 1100 °C, a quantificação dos óxidos principais não apresenta diferenças significativas variando a temperatura de sinterização. É interessante verificar que a inserção de lama de cal provoca uma diminuição de Al₂O₃ e SiO₂, e um aumento de CaO, como esperado. Observa-se também que a quantidade de CaO resultante é maior que a inserida pelo resíduo devido às matérias-primas também possuírem CaO em sua composição, assim como outros componentes em menores quantidades, como K₂O e Na₂O, responsáveis pela formação da fase vítrea [23]. O CaO é extremamente reativo, podendo sofrer hidratação em presença de umidade formando Ca(OH)₂, responsável muitas vezes pelo rompimento estrutural da peça cerâmica devido às tensões internas como resultado do aumento de volume [24]. Dentre as fases identificadas por difração de raios X (Fig.8) não há presença de CaO livre, indicando que todo CaO reagiu com a sílica e com a alumina para a formação das fases anortita e wollastonita.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da Fig.10 exibem uma microestrutura porosa para as amostras sinterizadas a 1000 °C, tanto para a porcelana R0 com 0% de lama de cal na Fig.10(a), quanto para porcelana R20 com 20% de lama de cal na Fig.10(b). O gráfico da Fig.7 confirma essa alta porosidade, com valor de porosidade aparente próximo a 35%. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1100 °C, uma grande redução na porosidade das composições sem adição de resíduo pode ser vista na Fig.11(a), enquanto nas composições que contêm maiores quantidade de resíduo, a porosidade não apresenta uma redução significativa, como mostra a Fig.11(b), para a amostra R20. Essa porosidade relacionada à quantidade de resíduo é explicada pela maior quantidade de CO₂ liberado na decomposição do carbonato de cálcio presente na lama de cal.

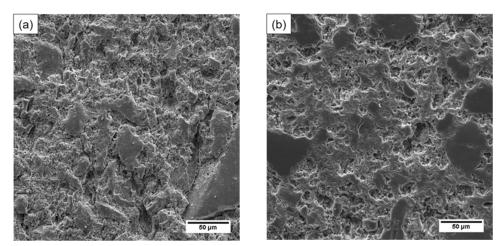


Figura 10. MEV das composições (a) R0 e (b) R20 sinterizadas a 1000 °C

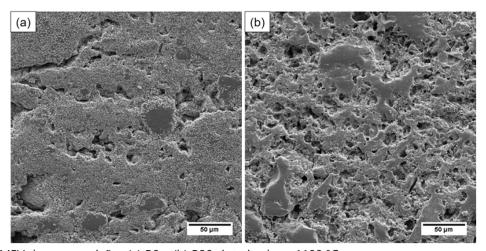


Figura 11. MEV das composições (a) R0 e (b) R20 sinterizadas a 1100 °C

A formação da fase mulita na composição R0 sinterizada a 1100 °C, identificada por difração de raios X, apresenta uma morfologia na forma de "rosetas" como mostra a Fig.12.

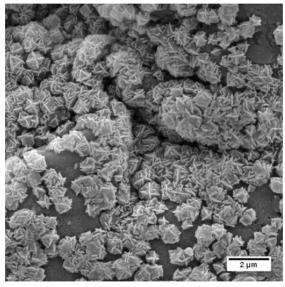


Figura 12. MEV da fase mulita presente na composição R0 sinterizada a 1100 °C

Os resultados de resistência à flexão em função das temperaturas de sinterização são mostrados na Fig.13. Observa-se um aumento da resistência mecânica com o aumento da temperatura. Essa tendência é decorrente da diminuição da porosidade e da presença de novas fases cristalinas, que proporcionam resistência mecânica ao corpo cerâmico [25].

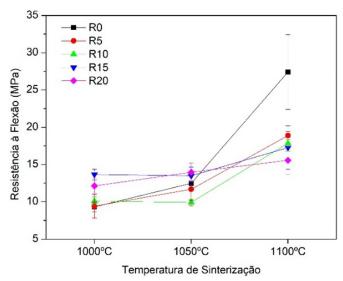


Figura 13. Resistência à flexão das composições estudadas

Verifica-se também, que a maior diferença entre os valores de resistência à flexão se dá para as amostras sinterizadas a 1100 °C, onde as composições sem adição de resíduo apresentam resistência à flexão em média de 27,5 MPa, enquanto para as composições com adição de lama de cal, as resistências à flexão encontram-se entre as médias de 18,9 e 15,6 MPa, para 5 e 20% de adição de lama de cal respectivamente. No entanto, para as temperaturas de sinterização de 1000 e 1050 °C, a adição de lama de cal não reduz a resistência à flexão. Em alguns casos, como para 1000 °C, a adição do resíduo aumentou a resistência mecânica. Esses resultados podem ser atribuídos à formação de fases cristalinas à base de cálcio (anortita e wollastonita), as quais possuem elevada resistência mecânica, uma vez que as porosidades são similares (vide Fig.7).

4. CONCLUSÕES

A presença do óxido de cálcio na massa cerâmica altera as reações e transformações durante a sinterização, proporcionando a formação de novas fases cristalinas. A adição de CaO diminui a retração linear dos corpos cerâmicos, sendo que a retração linear para as amostras sem a adição de resíduo, sinterizadas a 1100 °C, foi próxima a 6%, enquanto para as amostras com a adição de 20% de resíduo foi de 0,15%. A absorção de água e a porosidade aparente aumentaram com a adição do resíduo lama de cal, sendo esse aumento mais acentuado para as composições com a adição de 10, 15 e 20% de resíduo. Esse aumento ocorre devido à decomposição do carbonato de cálcio, pois com o aumento da quantidade de resíduo na massa cerâmica, maior a quantidade de CO₂ liberado.

As composições com adição de 15 e 20% de resíduo apresentaram resultados de resistência mecânica maiores que as outras composições, quando sinterizadas a 1050 °C, provavelmente devido à presença das fases cristalinas anortita e wollastonita. Na temperatura de sinterização de 1100 °C, a adição do resíduo reduziu a resistência mecânica para todas as quantidades de resíduo adicionado.

Para as composições com as adições de 10, 15 e 20% de lama de cal, os resultados de densidade, porosidade e absorção de água apresentaram valores bem próximos, uma vez que estão no mesmo triângulo de compatibilidade e apresentaram as mesmas fases.

Quantidades de até 5% de resíduo não alteram significativamente a resistência à flexão dos corpos cerâmicos da porcelana estudada até temperaturas de sinterização de 1050 °C. Já para temperatura de 1100 °C ocorre um aumento da resistência à flexão para todas as composições com resíduos,

entretanto, todas ficam abaixo do valor de resistência à flexão da composição sem resíduo. Um fator que explica estes valores de resistência mecânica é a quantidade de porosidade presente, uma vez que a composição sem resíduo mostra uma grande redução nos valores de porosidade para a temperatura de 1100 °C.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores também agradecem ao laboratório multiusuário C-LabMU da UEPG.

REFERÊNCIAS

- [1] IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Relatório Anual IBÁ 2021. https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf (Acesso: 25/maio/2022).
- [2] Lei No 12.305. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília: 2010.
- [3] Almeida F C, Silva Júnior A H, Fernandes G A, Lopes T J. Planta de celulose Kraft que utiliza Pinus elliottii como fonte de matéria-prima: Um estudo ambiental e econômico. Brazilian J. Dev. 6 11 (2020) 88057–88073. doi.org/10.34117/bjdv6n11-288
- [4] Philipp P, Almeida M L O D. Celulose e Papel. 2 ed. São Paulo: IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988.
- [5] Alves É D, Pinheiro O S, da Costa A O S, da Costa Junior E F. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. Rev. Lib. 16 26 (2015) 205–218.
- [6] Benini G L, Fröhlich J, Brehm F A, Kulakowvki M P, Miranda L A S, Modolo R C E. Avaliação do potencial de valoração da lama de carbonato de cálcio como coproduto em diferentes setores. O Pap. 80 (2019) 90–97.
- [7] Maeda S, Costa E R O, Silva H D. Uso de resíduos da fabricação de celulose e papel e da reciclagem de papel. Empres. Bras. Pesqui. Agropecuária Embrapa Florestas. Doc 202 (2019) 50. www.cnpf.embrapa.br
- [8] Izidio L L, Subtil G W, de Andrade A A. Utilização de resíduos sólidos da indústria papeleira como matéria-prima para fabricação de tijolos. Periódico Eletrônico Fórum Ambient. da Alta Paul. 9 1 (2013) 200–209.
- [9] Ribeiro A P. Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos. Tese de Doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.
- [10] Simonete M A, Chaves D M, Teixeira C F A, Moro L, Neves C U. Fornecimento de cálcio para plantas de Eucalyptus saligna por meio de aplicação de resíduo industrial lama de cal. Rev. Bras. Cienc. do Solo 37 5 (2013) 1343–1351. doi.org/10.1590/ S0100-06832013000500023
- [11] Neves E M. Desenvolvimento de composição cerâmica para massas de monoporosa com uso de resíduo da indústria de papel como fonte de carbonatos. Dissertação de Mestrado. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.
- [12] Amaral M C. Avaliação dos efeitos da incorporação de resíduo de lama de cal nas propriedades e microestrutura de uma mistura solo-cimento. Tese de Doutorado. Campos dos Goytacazes, RJ: Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2016.
- [13] Pizzatto F O, Pizzatto S M S, Arcaro S, Montedo O R K, Junca E. Análise de desempenho de placas cerâmicas porosas obtidas com resíduo de vidro e lama de cal para aplicação em fachadas ventiladas. Cerâmica 67 (2021) 388-398. doi.org/10.1590/0366-69132021673843037.
- [14] ASTM C373-88. Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products. Reapproved 2006.
- [15] ASTM C674-13. Standard test methods for flexural properties of ceramic whiteware materials. Reapproved 2013.
- [16] Wolff E. O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (*dregs*, *grits* e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [17] Sanders J P Gallagher P K. Kinetic analyses using simultaneous TG/DSC measurements. Part I: decomposition of calcium carbonate in argon. Thermochim. Acta 388 1–2 (2002) 115–128. doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00032-1
- [18] Soares R A L, Nascimento R M, Paskocimas C A, Castro R J S. Avaliação da adição de dolomita em massa de cerâmica de revestimento de queima vermelha. Cerâmica 60 356 (2014) 516–523. doi.org/10.1590/S0366-69132014000400009
- [19] Weng C-H, Lin D-F, Chiang P-C. Utilization of sludge as brick materials. Adv. Environ. Res. 7 3 (2003) 679–685. doi.org/10.1016/ S1093-0191(02)00037-0
- [20] Jordán M M. Almendro-Candel M B, Romero M, Rincón J M. Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. Appl. Clay Sci. 30 3–4, (2005) 219–224. doi.org/10.1016/j.clay.2005.05.001
- [21] Silva J B, Hotza D, Segadães A M, Acchar W. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. Cerâmica 51 (2005) 325–330. doi.org/10.1590/S0366-69132005000400004
- [22] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. Phase Diagrams for Ceramists. Columbus, Ohio: Am. Ceram. Soc. (1974) Fig. 132, 2493
- [23] Chinelatto A L, Souza D P F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I Revisão da literatura. Cerâmica 50 313 (2004) 62–68. doi.org/10.1590/S0366-69132004000100010
- [24] Oliveira J C S, Lira B B, Yogendra Y P, Silva C M M, Santos T W G. importância do carbonato de cálcio na fabricação de tijolos. Cerâmica Ind. 16 5–6 (2011) 34–38.
- [25]Bragança S R, Bergmann C P. Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. Cerâmica 50 314 (2004) 145–155. doi.org/10.1590/S0366-69132004000200012