

INCORPORAÇÃO DA CINZA DE LENHA DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA EM UMA MASSA CERÂMICA

Santos, L.L.(1); Soares Filho, J.E.(1); Campos, L.F.A.(1); Dutra, R.P.S.(1)

1 - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –

PPCEM / UFPb

Campus Universitário I, João Pessoa – Paraíba

CEP: 58051-900 Fone: 55 83 3216-7076, Fax: 55 83 3216-7905

E-mail: leonardo_leandro25@hotmail.com

RESUMO

A maior parte dos resíduos industriais apresentam características mineralógicas, químicas e físicas semelhantes às argilas utilizadas em materiais cerâmicos, possibilitando a reutilização destes como matérias-primas na indústria cerâmica. As cinzas constituem um tipo de resíduo, contendo metais, que pode causar poluição do ar, sendo responsável por graves problemas respiratórios na população atingida. O presente trabalho visa investigar a utilização de resíduo oriundo da carbonização de um combustível sólido (lenha de algaroba) em massa cerâmica utilizada para fabricação de pisos rústicos. Dessa forma, objetiva a incorporação desse resíduo na mistura em substituição parcial (amenização do problema ambiental) de matéria-prima (economia de argila) viabilizando a análise de algumas variáveis de preparação das amostras (caracterização e formulação) e sua influência nas propriedades finais do material. Resultados indicam que a substituição parcial da argila pela cinza é viável no aspecto químico e mineralógico para formulação de massa cerâmica na fabricação de blocos cerâmicos.

Palavras-Chave: caracterização, cinza vegetal, massa cerâmica.

INTRODUÇÃO

A cerâmica vermelha compreende os materiais cerâmicos formados por tijolos, lajotas, telhas, pisos rústicos, blocos de vedações e materiais ornamentais (1). Sua fabricação é feita, geralmente, em torno dos centros consumidores, utilizando-se

matérias-primas como argilas e siltes argilosos, com certo teor de impurezas, entre eles o minério de ferro.

No Brasil, as indústrias de cerâmica vermelha possuem pouca tecnologia aplicada ao seu processo, proporcionando produtos de baixo valor comercial agregado e, na maioria das vezes, fora das especificações técnicas (2).

A introdução de resíduos de diversos segmentos industriais em produtos cerâmicos é uma alternativa tecnológica para reduzir o impacto ambiental causado por sua disposição indiscriminada, por meio da troca química e a inertização de metais provenientes do resíduo, por fixação na fase vítrea da cerâmica durante o estágio de queima (3).

As cerâmicas utilizam combustíveis na queima de seus produtos ou na secagem artificial, quando precisam de calor para secar as peças extrudadas, antes da queima. Estes combustíveis podem ser de diversos tipos como lenha, óleo diesel, carvão, gás natural GLP e outros. Como a lenha é abundante nas regiões de olarias em nosso estado e seu preço é inferior aos demais combustíveis, se tornou a principal fonte de calor nas cerâmicas (2).

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a viabilidade técnica da adição de resíduo da lenha de algaroba (cinza) da indústria cerâmica em formulações de massa para fabricação de pisos rústicos. Neste trabalho foram utilizadas duas matérias-primas, sendo uma delas argila pura (proporção 2:1, argila não-plástica e argila plástica), assim como a cinza provinda da lenha de algaroba utilizada no processo de queima de cerâmica vermelha. Delineou-se um conjunto de experimentos que permitiram avaliar a influência do ciclo de temperatura de queima em temperaturas diferentes do teor de cinzas em formulações para blocos cerâmicos através das propriedades tecnológicas, comportamento mecânico e microestrutural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Argila e Cinza da lenha de algaroba

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram fornecidas por uma indústria de cerâmica, localizada no município de João Pessoa, estado da Paraíba. A argila foi coletada nos boxes da empresa. Já a cinza, por sua vez, foi coletada no secador.

Preparação das amostras

Foram processadas cinco amostras de cada uma das massas de argila sem adição e com adição de cinza nos percentuais de 2%, 4%, 6% e 8%, para temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, estando a cinza ainda submetida a duas performances de incorporação: a primeira em granulometria inferior a 75 mm, correspondente à peneira nº 200 da ABNT, e a segunda em granulometria inferior a 425 mm, correspondente à peneira nº 35 da ABNT (4).

Caracterização das amostras

Análise química

Neste trabalho, as amostras antes da análise foram classificadas por peneiramento na granulometria inferior a 75 mm, correspondente à peneira nº 200 da ABNT, e secas em estufa (110°C) por 24 h. Para esta análise, foi utilizado um espectrômetro de raios X (EDX-700, Shimadzu) em uma atmosfera à vácuo, empregando o método semi-quantitativo para determinação dos elementos presentes nas amostras.

Análise térmica TG/DTA

Uma termobalança DTG - 60H Shimadzu foi utilizada para obtenção das curvas de TG, com uma taxa de 10 °C/min, usando um fluxo de ar sintético de 50 mL/min, em um intervalo de temperatura de 20 a 1100 °C utilizando cadinho de platina com massa de 10mg ±1mg, sendo a análise realizada com as amostras em pó.

Retração Linear – RL

A retração é consequência da eliminação da água existente na matéria-prima e da adição na formulação da massa. Após a queima, a retração é decorrência do fenômeno de sinterização. Para calcular o valor da retração linear, foi utilizada a equação 1.1 (5-6).

$$RL (\%) = \frac{(L_o - L_i)}{L_o} \times 100 \quad (1.1)$$

Sendo RL a variação da retração linear em percentagem após a queima, então será positiva se houver retração e negativa se houver expansão; Lo é igual ao comprimento inicial do corpo de prova; Li o comprimento do corpo de prova após a queima.

Perda ao Fogo – PF

O ensaio de perda ao fogo, bastante realizado para estudos cerâmicos, fornece as informações relativas à presença de matéria orgânica e substâncias voláteis no material amostrado. Calcula-se utilizando a equação 1.2.

$$PF (\%) = \frac{(M_s - M_f)}{M_s} \times 100 \quad (1.2)$$

Onde, variação da retração linear em percentagem após a queima, então será positiva se houver retração e negativa se houver expansão; Lo é igual ao comprimento inicial do corpo de prova; Li o comprimento do corpo de prova após a queima.

Absorção de Água – AA

A capacidade de absorção de água do corpo cozido está relacionada com a quantidade de água em percentagem, que o corpo absorve após ser sinterizado. Sendo AA a absorção de água (em %), P_u o peso do corpo úmido (em g) e P_s o peso do corpo de prova seco (em g). Calcula-se utilizando a equação 1.3.

$$AA (\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} \times 100 \quad (1.3)$$

Massa Específica Aparente – MEA

A massa específica aparente é a razão entre o peso do corpo de prova seco, P_s (em g), e o volume aparente do corpo de prova, V_a (em cm^3). Como não conhecemos o volume aparente do corpo de prova, utilizamos então o método de pesar o corpo de prova úmido (em g) e o peso do corpo imerso (em g) (5). Calcula-se utilizando a equação 1.4.

$$MEA (g.cm^{-3}) = \frac{P_s}{(P_u - P_i)} \quad (1.4)$$

Porosidade Aparente – PA

A porosidade aparente é um índice das reações que se processam durante a cozedura, do grau das impurezas e da granulometria dos constituintes, estabelecendo a gama térmica de cozedura de um produto e do respectivo grau de sinterização (6). Calcula-se utilizando a equação 1.5.

$$PA (\%) = \frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} \times 100 \quad (1.5)$$

Tensão de Ruptura à Flexão – TRF

A tensão de ruptura à flexão (TRF) é a tensão necessária para romper um corpo de prova, obtida pela equação 1.6, sendo F a força aplicada (em N); L a distância entre as duas barras de apoio (em mm); b a medida da base do corpo de prova (em mm); e h a altura do corpo de prova (em mm).

$$TRF (N.mm^{-2}) = \frac{3FL}{2bh^2} \times 100 \quad (1.6)$$

Os corpos de prova foram medidos nas três dimensões e ensaiados pela máquina de ensaios universais da Shimadzu, modelo AG-X. Esta análise foi realizada tomando como base a norma ISSO 10545-4/95 com velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min, com uma distância entre os apoios de 40 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização química (FRX)

Na Tabela 1 é apresentada a composição química das matérias-primas utilizadas. As argilas apresentam como constituintes básicos os óxidos de silício, alumínio e ferro.

O elevado teor de óxido de silício (SiO_2) é devido a presença de quartzo e da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) e outros minerais argilosos e não-argilosos que possuem o silício em sua composição química. O óxido de ferro (Fe_2O_3) fornece a

tonalidade vermelha as peças assim como o óxido de titânio (TiO_2) proporciona variação de tonalidade após queima.

Os óxidos de magnésio (MgO) e cálcio (CaO), geralmente provenientes da dolomita, gipsita e calcita, possuem efeito fundente moderado em temperaturas de queima inferiores a 1100°C (5).

A composição química da cinza de lenha da algaroba é caracterizada basicamente por alta quantidade de CaO (relacionado a carbonato e hidróxido de cálcio) e SiO_2 (associado com a fase cristalina quartzo) e quantidades relativas de K_2O e MgO . O teor moderado de $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ mostra que a cinza pode não agir como um fundente potencial como esperado, interferindo diretamente nos valores de absorção de água (através da não redução dos poros) pela incompleta formação de fase líquida em reação com SiO_2 e Al_2O_3 . A cinza apresenta ainda traços de Ti, Sr, Cu, Ba e Cl.

Tabela 1: Composição química em massa das matérias-primas.

Materiais	Concentrações de óxidos presentes (%)									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	Na_2O	MnO	Outros
Argila	60,63	18,75	9,13	3,11	3,02	2,00	1,25	1,22	0,13	0,76
Cinza	22,50	3,12	0,73	7,89	7,50	43,51	0,45	1,80	1,31	11,19

Análises termogravimétrica e termodiferencial

A Figura 1 mostra a análise termogravimétrica da cinza de lenha da algaroba. A perda de massa de 3,45% ocorre no intervalo de temperatura entre $345,08^\circ\text{C}$ e $460,77^\circ\text{C}$ decorrente da perda de água livre e adsorvida, seguida de uma diminuição contínua de massa correspondente à volatilização da matéria orgânica em até 19,80%. Em meados da temperatura de 1000°C inicia-se a mudança de fase do microclínio para a leucita (7). Na curva termodiferencial, nota-se um pequeno pico endotérmico na temperatura de $375,14^\circ\text{C}$ equivalente à eliminação de água livre e adsorvida. Ocorre pico exotérmico na temperatura de $738,20^\circ\text{C}$, onde nessas condições forma-se a metacaulinita, semelhante aos argilominerais do grupo das micas conforme a análise química (5).

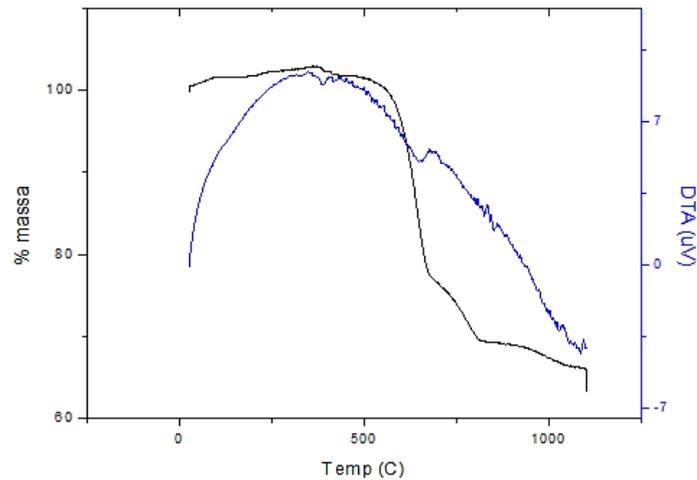


Figura 1: Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da Cinza.

Transformações térmicas da argila, analisadas por TG, podem ser observadas na Figura 2. Entre 50,04°C e 251,86°C, houve um processo relacionado à perda de água, sendo de maior intensidade em 105,77°C. Na faixa de temperatura de aproximadamente 430°C a 750°C ocorreu a perda de hidroxilas estruturais da argila (8). A curva correspondente à análise termodiferencial da argila, nota-se um pico endotérmico em 110,44°C como resultado da eliminação de água adsorvida. A amostra segue absorvendo energia, atingindo um pico endotérmico em 506,12°C, correspondente à perda de água estrutural da caulinita (8). De acordo com Santos (1989), a crescente liberação de energia a partir de 580,26°C é devido, provavelmente, à tendência da mudança de fase da cristobalita (SiO_2) espinélio contendo alumínio silício ($\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$), detectável apenas a partir de $T = 1100^\circ\text{C}$, se transformando em mulita $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$.

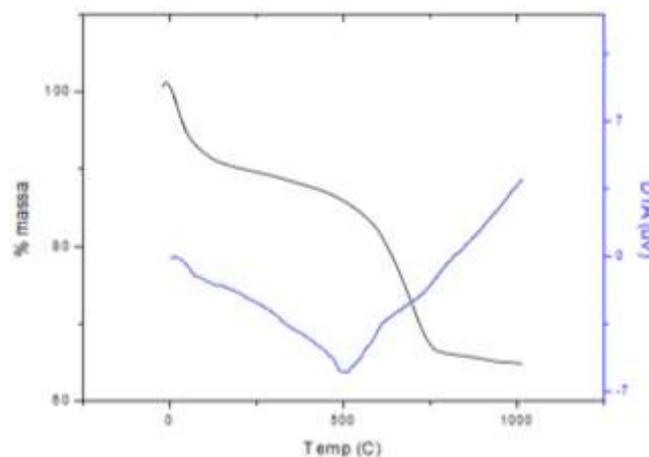


Figura 2: Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da Argila.

Caracterização dos corpos de provas sinterizados

Os resultados das propriedades mecânicas dos corpos de prova após sinterização nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, com os percentuais de cinza 0%, 2%, 4%, 6% e 8% são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos ensaios dos corpos de provas.

	Cinza Malha 35			Cinza Malha 200		
RETRAÇÃO LINEAR (%)						
Formulações	850°C	950°C	1050°C	850°C	950°C	1050°C
C0%	0,45 ±0,12	0,75 ±0,08	-	0,40 ±0,13	0,77 ±0,10	-
C2%	0,36 ±0,05	0,65 ±0,03	2,08 ±0,14	0,32 ±0,08	0,55 ±0,09	1,63 ±0,15
C4%	0,26 ±0,01	0,56 ±0,04	1,50 ±0,08	0,25 ±0,05	0,58 ±0,04	1,55 ±0,15
C6%	0,29 ±0,03	0,51 ±0,02	0,91 ±0,06	0,20 ±0,05	0,44 ±0,05	0,72 ±0,22
C8%	0,26 ±0,09	0,47 ±0,06	0,63 ±0,05	0,21 ±0,05	0,41 ±0,07	0,54 ±0,16
PERDA AO FOGO (%)						
Formulações	850°C	950°C	1050°C	850°C	950°C	1050°C
C0%	6,48 ±0,05	6,64 ±0,05	-	6,49 ±0,04	6,60 ±0,05	-
C2%	6,53 ±0,02	6,71 ±0,04	7,33 ±0,02	6,70 ±0,02	6,78 ±0,08	7,35 ±0,14
C4%	6,76 ±0,04	7,00 ±0,04	7,53 ±0,02	6,82 ±0,08	7,22 ±0,07	8,01 ±0,10
C6%	7,08 ±0,03	7,36 ±0,02	7,90 ±0,03	7,30 ±0,10	7,31 ±0,04	8,19 ±0,18
C8%	7,54 ±0,06	7,82 ±0,05	8,31 ±0,02	7,77 ±0,03	8,02 ±0,08	8,47 ±0,09
ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)						
Formulações	850°C	950°C	1050°C	850°C	950°C	1050°C
C0%	4,64 ±0,25	4,40 ±0,39	-	4,67 ±0,12	4,35 ±0,32	-
C2%	5,34 ±0,30	4,98 ±0,17	2,19 ±0,52	5,30 ±0,15	5,02 ±0,21	1,56 ±0,57
C4%	5,50 ±0,26	5,46 ±0,29	3,38 ±0,40	5,42 ±0,17	5,33 ±0,28	2,31 ±0,60
C6%	5,57 ±0,28	5,27 ±0,23	3,67 ±0,30	5,60 ±0,13	5,22 ±0,23	2,80 ±0,44
C8%	5,49 ±0,10	5,54 ±0,20	3,86 ±0,39	5,49 ±0,18	5,58 ±0,33	3,04 ±0,41
MASSA ESPECÍFICA APARENTE (g.cm⁻³)						
Formulações	850°C	950°C	1050°C	850°C	950°C	1050°C
C0%	2,09 ±0,04	2,11 ±0,05	-	2,14 ±0,08	2,07 ±0,12	-
C2%	2,09 ±0,03	2,12 ±0,06	2,20 ±0,03	2,19 ±0,09	2,29 ±0,05	2,22 ±0,04
C4%	2,11 ±0,01	2,11 ±0,02	2,16 ±0,03	2,22 ±0,08	2,18 ±0,04	2,22 ±0,03
C6%	2,14 ±0,06	2,11 ±0,08	2,15 ±0,05	2,21 ±0,06	2,24 ±0,08	2,25 ±0,02
C8%	2,08 ±0,02	2,07 ±0,10	2,13 ±0,02	2,23 ±0,06	2,16 ±0,07	2,25 ±0,03
POROSIDADE APARENTE (%)						
Formulações	850°C	950°C	1050°C	850°C	950°C	1050°C
C0%	9,66 ±0,44	9,27 ±0,76	-	9,75 ±0,60	9,25 ±0,28	-
C2%	11,17 ±0,53	10,56 ±0,36	4,82 ±1,09	10,88 ±0,55	9,34 ±0,41	4,66 ±0,52
C4%	11,58 ±0,49	11,50 ±0,56	7,29 ±0,84	11,12 ±0,44	9,58 ±0,38	6,04 ±0,40
C6%	11,90 ±0,66	11,12 ±0,47	7,89 ±0,64	11,14 ±0,48	10,32 ±0,39	6,60 ±0,49
C8%	11,44 ±0,15	11,49 ±0,38	8,22 ±0,67	11,09 ±0,37	10,54 ±0,56	6,98 ±0,44
TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (MPa)						
Formulações	850°C	950°C	1050°C	850°C	950°C	1050°C
C0%	15,30 ±2,29	15,09 ±2,13	-	15,25 ±2,10	15,32 ±1,98	-
C2%	11,30 ±2,21	11,76 ±1,82	13,30 ±0,49	11,53 ±2,15	12,15 ±2,12	13,95 ±0,80
C4%	9,07 ±0,76	9,61 ±0,92	12,56 ±1,41	10,01 ±1,82	9,79 ±1,99	13,62 ±1,21
C6%	9,49 ±1,20	9,37 ±0,87	11,44 ±0,69	9,66 ±1,95	9,59 ±1,87	12,33 ±1,22
C8%	8,80 ±1,18	8,81 ±0,44	10,32 ±1,55	9,12 ±2,01	9,24 ±2,14	12,10 ±1,05

De acordo com a Tabela 2, observa-se que as formulações sem adição de cinza, sinterizados na temperatura de 1050°C, foram descartados após avaliar que nessa temperatura não haveria bons resultados quando comparado aos resultados obtidos nos corpos de prova sinterizados nas demais temperaturas sem e com adição de cinza. O motivo pode estar associado à utilizada de elevada taxa de aquecimento no forno (30°C/min), sendo proposital visando obtenção de material que se enquadre na categoria piso rústico, provocando um “inchaço” no corpo de prova (Figura 9). O fato de a redução da retração linear estar aumentando pode estar relacionado ao fenômeno das transformações químico-mineralógicas durante a queima de minerais não-argilosos. O aumento da temperatura contribui para o fechamento dos poros (baixa porosidade aparente) devido à formação da fase vítrea. Na temperatura de 1050°C quase todas as transformações já ocorreram, isto é, desidratação, desidroxilação e mudanças de fase. Os materiais fundentes tendem a preencher os poros, resultando em maiores valores percentuais de retração linear, o que não ocorre aqui à medida que se adiciona cinza na formulação, possuindo a cinza de lenha da algaroba indício de ser um material refratário por também, além disso, suportar bem a temperatura de 1050°C sem deformação nos corpos de prova.

A partir dos dados coletados, foram elaborados gráficos (Figuras 3 à 8) que relacionam o teor de cinza na argila, temperatura de queima e granulometria da cinza, juntamente com as propriedades físicas: absorção de água, perda ao fogo, retração linear de queima e tensão de ruptura à flexão.

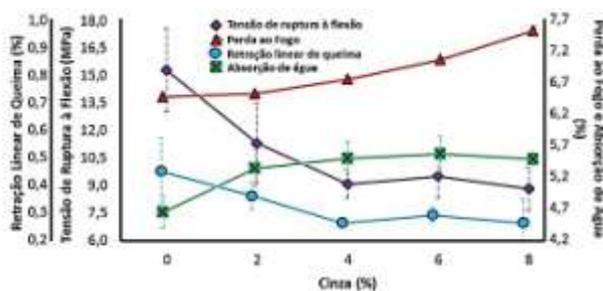


Figura 3: Propriedades de queima (T= 850°C) das composições em função do teor de cinza de granulometria inferior a 425 µm.

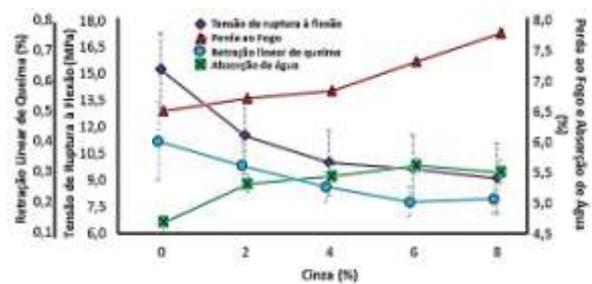


Figura 4: Propriedades de queima (T= 850°C) das composições em função do teor de cinza de granulometria inferior a 74 µm.

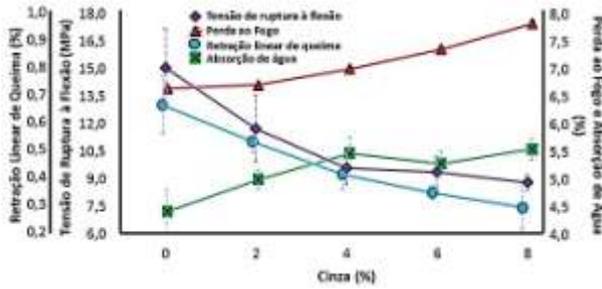


Figura 5: Propriedades de queima (T= 950°C) das composições em função do teor de cinza de granulometria inferior a 425 µm.

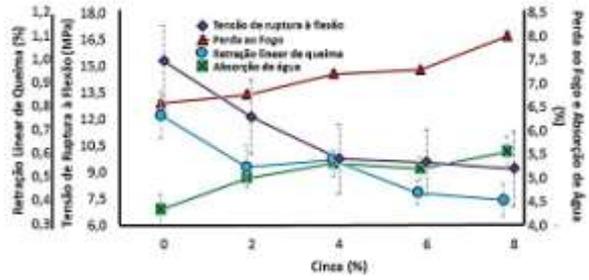


Figura 6: Propriedades de queima (T= 950°C) das composições em função do teor de cinza de granulometria inferior a 74 µm.

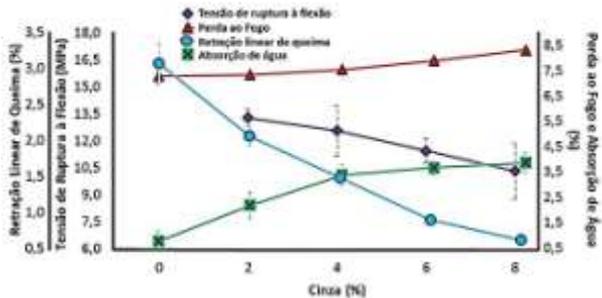


Figura 7: Propriedades de queima (T= 1050°C) das composições em função do teor de cinza de granulometria inferior a 425 µm.

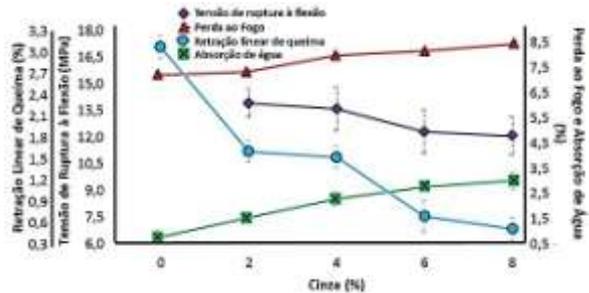


Figura 8: Propriedades de queima (T= 1050°C) das composições em função do teor de cinza de granulometria inferior a 74 µm.

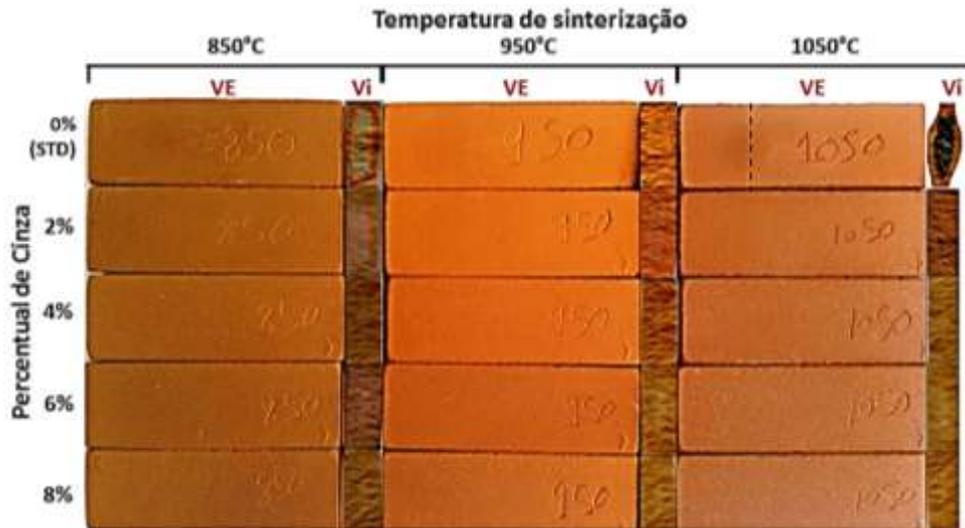


Figura 9: Variação de tonalidade nos corpos de prova em função do teor de cinza adicionado, de granulometria inferior a 425 µm. VE: vista externa; Vi: vista interna.

CONCLUSÃO

As composições efetuadas comprovaram a viabilidade técnica da utilização de cinza provinda da lenha de algaroba para cerâmica vermelha, com manutenção das suas características necessárias para os fins a que se destinam.

A composição da massa com 2% de cinza se enquadra em melhores condições para a confecção de piso rústico, na temperatura mais elevada que o usual para estes materiais de 1050°C, possuindo uma melhor resistência mecânica à flexão, menor absorção de água, retração linear de queima dentro do previsto, porosidade aparente menor do que as outras formulações.

REFERÊNCIAS

1. LUCENA, M. M - Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural. 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
2. FIEPB SINDUSCON-PB, SENAI-PB: Perfil industrial da cerâmica vermelha na Paraíba, 2002. FUNCEPB.
3. COHEN, M. Princípio de ciência e tecnologia dos materiais. 4.ed. 1979.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR NM ISO 3310-1; Definição de peneiras. São Paulo, 2002.
5. SANTOS, P.S. Ciência e tecnologia das argilas, v.1, 2.ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 408p.
6. GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457p.
7. PINHEIRO, Andréa Santos. Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima de gás natural. 2006. 115f. Dissertação (Mestrado e Engenharia de Mecânica). Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
8. PUREZA, J.C. C. Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais. 2004. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-

Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

9. PARANHOS, R. J. S. Aproveitamento de resíduos de cinza da cana de açúcar em massas cerâmicas. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

INCORPORATION OF THE ASH OF FIREWOOD OF THE CERAMICS INDUSTRY IN A CERAMIC MASS

ABSTRACT

Most of the industrial residues presents mineralogical characteristics, chemical and physical used fellow creatures to clay in ceramic materials, making possible the reuse of these as raw materials in the ceramic industry. The ashes are a type of residue, containing metals, which can cause pollution of air, being responsible for serious respiratory problems in affected people. The present work aims at to investigate the use of residue deriving of the carbonization of a solid fuel (firewood of algaroba) in used ceramic mass for manufacture of ceramic blocks. Of this form, objective the incorporation of this mixture in partial substitution (lessening of the environmental problem) of raw material (clay economy) making possible the analysis of some variable of sample preparation (characterization and formularization) and its influence in the properties final of the material. Results indicate that the partial substitution of the clay for the ash is viable in the chemical aspect and mineralogical for formularization of ceramic mass in the manufacture of ceramic blocks.

Key-words: characterization, vegetable ash, ceramic mass.