

## VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DA CINZA DE ALGAROBA EM UMA MASSA CERÂMICA, EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA, TAXA E TEMPERATURA DE QUEIMA

Santos, L. L. (1); Caetano, A. L. A. (1); Campos, L. F. A. (1); Ferreira, H. S. (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 cerâmica estrutural compreende os materiais cerâmicos formados por tijolos, telhas, pisos rústicos e blocos, por exemplo. Sua fabricação é feita em torno dos centros consumidores, utilizando-se como matérias-primas argilas e siltes argilosos. Cinzas constituem um tipo de resíduo mineral, contendo metais, que pode causar poluição do ar afetando a população atingida. O presente trabalho investiga a utilização deste resíduo, oriundo da carbonização da lenha de algaroba, em massa para fabricação de pisos rústicos e blocos cerâmicos, com substituição parcial (amenização do problema ambiental) de matéria-prima (economia de argila), viabilizando a análise das variáveis granulometria da cinza, taxa e temperatura de queima. Resultados indicaram que a incorporação com 2% de cinza com tamanho de partícula entre 250 - 425 µm, submetida taxa de queima 10°C/min, mostraram-se ideais na confecção desses materiais, pelas propriedades tecnológicas apresentadas, em temperatura de 950°C, com boa resistência mecânica à flexão, e menor absorção de água.*

**Palavras-Chave:** cerâmica estrutural, caracterização, cinza da lenha de algaroba.

## INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica exerce um papel fundamental na economia do país, privilegiada pela diversidade de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e/ou disponibilidade de tecnologias embutidas nos equipamentos industriais [1]. Seus diferentes segmentos, dentre os principais a cerâmica estrutural, consomem uma diversidade de substâncias minerais *in natura* e/ou beneficiadas, cujas variedades empregadas dependem do tipo de produto e da localização da planta fabril. Naturalmente, a disponibilidade de matérias-primas deve suprir a crescente demanda propiciada pelos centros consumidores [2].

Nas últimas décadas, já se projetava uma preocupação acerca do contínuo decréscimo na oferta das matérias-primas consideradas estratégicas, ditas assim por encabeçarem maior percentual de incorporação nas formulações para confecção de determinados materiais cerâmicos, a exemplo das argilas que, de um modo geral, desempenham papel fundamental na aglutinação e processamento desses materiais, cuja extração no Estado da Paraíba vem passando por contínuo desaceleramento [3] [4]. A argila é considerada o primeiro material estrutural inorgânico a adquirir propriedades completamente novas como resultado de uma operação intencional realizada por seres humanos – a “queima”, o que tornou possível a obtenção de potes, painéis e outros utensílios cerâmicos com enorme impacto na vida e nos hábitos do homem [5].

Uma medida adotada nos últimos anos inclui a incorporação de constituintes alternativos nas massas cerâmicas, vinculando boas características ao produto final ou mantendo as mesmas qualidades quando formulado com a obsoleta matéria-prima.

A Paraíba constitui um dos maiores usuários de lenha no país, em especial a da algaroba (*Prosopis juliflora*), destinada quase que exclusivamente ao tratamento térmico em olarias da região por apresentar, especialmente, a propriedade de conservação de calor (poder calorífico em torno de 2850 kcal/kg), além de sua vasta disponibilidade em solo paraibano [6] [7]. A estimativa da Embrapa é que existam 500 mil hectares de algarobeiras plantadas no Nordeste, 45% do montante só na Paraíba, em grande parte no Cariri e baixo sertão, de onde a espécie *Prosopis juliflora* foi disseminada para outras regiões do Estado [8]. Quando aquecida até temperatura específica (em torno de 1000°C), a lenha utilizada em fornos gera um

resíduo mineral (cinzas). As cinzas da lenha de algaroba apresentam elevadas concentrações de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, principalmente CaO e K<sub>2</sub>O [6].

Por conseguinte, esse material tem sido, ao longo de décadas, um grande problema ambiental, no tocante ao seu estoque que, em geral, é depositado a céu aberto em formato de pilhas, em locais próximos às indústrias produtoras, aumentando, com isso, a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, impactando o meio ambiente.

Portanto, dar um destino aos resíduos industriais, no geral, constitui um grande desafio [9]. Isso porque, em boa parte, os materiais cerâmicos são normalmente combinações de metais com elementos não metálicos, apresentando propriedades definidas pelas suas composições químico-microestruturais.

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de materiais cerâmicos estruturais específicos (blocos e pisos rústicos), incorporados com a cinza residual da lenha de algaroba (CRLA), correlacionando os parâmetros de processamento (formulação, granulometria da CRLA, taxa e temperatura de queima) com suas propriedades físico-químico-mecânicas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Materiais**

#### **Argilas 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. As argilas foram coletadas nos boxes da empresa. Já a cinza foi coletada em fornos para queima de material cerâmico estrutural.

### **Métodos**

#### **Preparação das amostras**

A partir de três massas referenciais (MC0, MC0a e MC0b), desenvolveram-se formulações associadas a um resíduo mineral, a cinza residual da lenha de algaroba (CRLA), com percentual de adição em 2%, 4%, 6% e 8%, afim de preservar as propriedades tecnológicas das massas referenciais, sendo confeccionados 20

corpos de prova para cada formulação (Tabela 01), nas dimensões 65 mm x 25 mm x 05 mm, via prensagem uniaxial com pressão de 307,7 kgf/cm<sup>2</sup> (30 MPa). O material foi submetido a um tratamento térmico em dois níveis de temperatura, 850°C e 950°C, ainda sob duas taxas de queima, 10°C/min e 30°C/min, e patamar de queima de 20 minutos, estando a cinza ainda submetida a duas performances de incorporação: a primeira com tamanho de partícula limitado entre 75 µm e 100 µm (-#100 +#200, representada por \*100), e a segunda de granulometria limitada entre 250 µm e 425 µm (-#35 +#60, representada por \*35). As argilas foram previamente classificadas por peneiramento em granulometria inferior a 75 µm, correspondente à peneira n° 200 da ABNT, e secas em estufa (110°C ±5°C) por 24 h.

Tabela 01: Percentuais de composição das massas cerâmicas.

Materiais	Formulações (%)				
	MC0	MC2	MC4	MC6	MC8
Argila A	50	49	48	47	46
Argila B	50	49	48	47	46
CRLA (*100 ou *35)	0	2	4	6	8
	MC0a	MC2a	MC4a	MC6a	MC8a
Argila A	66	65	64	63	62
Argila B	34	33	32	31	30
CRLA (*100 ou *35)	0	2	4	6	8
	MC0b	MC2b	MC4b	MC6b	MC8b
Argila A	34	33	32	31	30
Argila B	66	65	64	63	62
CRLA (*100 ou *35)	0	2	4	6	8

### Caracterizações

Foram realizados ensaios para caracterização das matérias-primas por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, DTA e ATG, e analisados os resultados de absorção de água, porosidade aparente, retração linear e tensão de ruptura à flexão em três pontos para os corpos de prova queimados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização química (FRX)

Na Tabela 02 é apresentada a composição química das matérias-primas utilizadas no trabalho.

Tabela 02: Análise química das matérias-primas.

Materiais	Composição química (%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Metais pesados	PF (1000°C)
Argila A	63,3	19,7	2,4	1,7	0,9	0,9	2,7	8,3
Argila B	51,6	28,9	1,7	0,8	0,1	< 0,1	3,0	13,7
CRLA	22,5	3,1	0,7	7,9	7,5	42,3	13,1	2,8

As argilas apresentam como constituintes básicos os óxidos de silício, alumínio e ferro. O óxido de silício, SiO<sub>2</sub>, é o óxido majoritário em ambas as matérias-primas. Observa-se ainda que os percentuais de sílica e os de alumina estão, respectivamente, acima e abaixo dos percentuais teóricos da caulinita, sugerindo a presença de quartzo e/ou outros silicatos. O conteúdo de SiO<sub>2</sub> deve-se a silicatos e à sílica livre.

A composição química da CRLA é caracterizada basicamente por alta quantidade de cálcio, relacionado a óxido, carbonato e hidróxido de cálcio, identificadas no difratograma (Figura 03), como também da reação de redução do CaO [10], e SiO<sub>2</sub> (associado com a fase cristalina quartzo) e quantidades relativas de K<sub>2</sub>O e MgO, mostrando que a cinza pode não agir como fundente em potencial, interferindo diretamente nos valores de absorção de água (através da não redução completa dos poros) pela má formação de fase líquida em reação com SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. A cinza apresenta ainda traços dos metais pesados Ti, Sr, Cu, Ba e Cl.

### **Caracterização química (DRX)**

As Figuras 01, 02 e 03 apresentam as caracterizações mineralógicas das argilas A e B, além da CRLA, respectivamente. Vê-se que há coerência com os dados da Tabela 02.

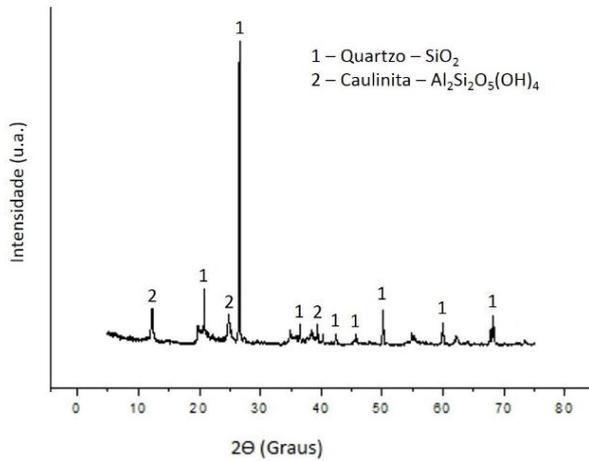


Figura 01: DRX da argila A.

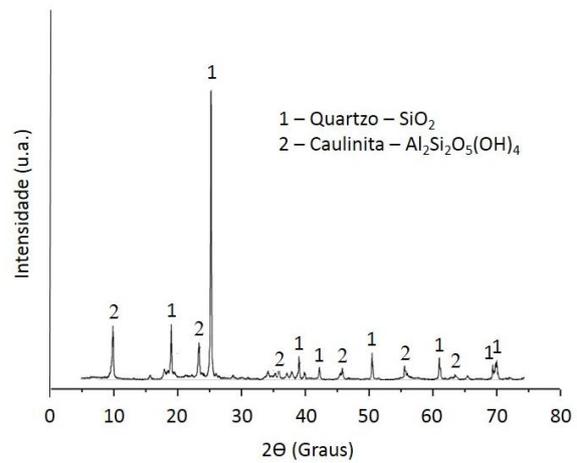


Figura 02: DRX da argila B.

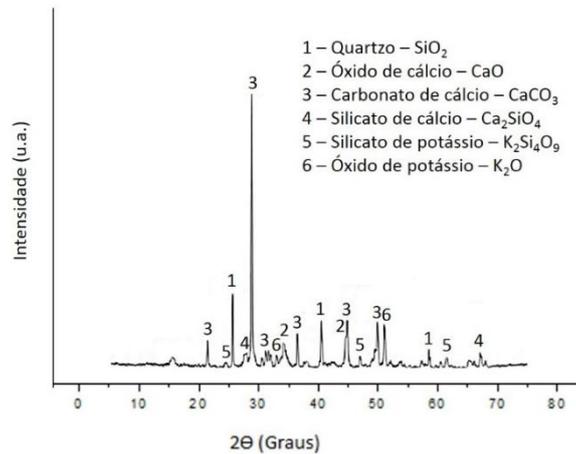


Figura 03: DRX da CRLA.

### **Caracterização térmica**

As matérias-primas foram analisadas por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), onde as Figuras 04 e 05 correspondem às análises feitas para as argilas A e B, respectivamente. Nos dois casos, vê-se que em torno de 50°C ocorre um processo relacionado à perda de água, sendo de maior intensidade para a argila B. Na faixa de temperatura de aproximadamente 400°C a 600°C ocorre perda de hidroxilas estruturais da argila, de intensidades distintas para cada uma, relacionado ao teor de alumina presente na FRX destas matérias-primas (Tabela 02), corroborado pelo pico endotérmico em torno de 600°C, correspondente à perda de água estrutural da caulinita. De acordo com Santos (1989) [11], a crescente liberação de energia a partir de 580,26°C é devido, provavelmente, à tendência da

mudança de fase da cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) espinélio contendo alumínio silício ( $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ), detectável apenas a partir de  $1100^\circ\text{C}$ , se transformando em mulita  $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$ .

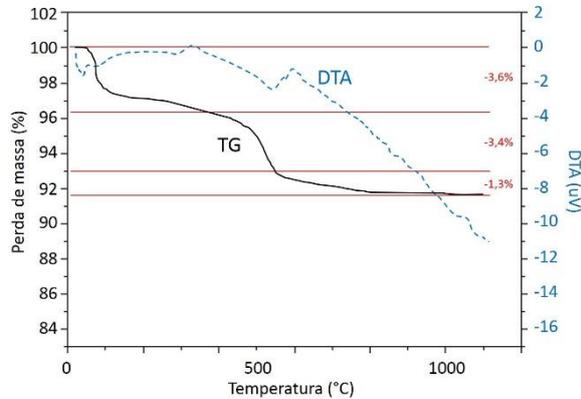


Figura 04: Curvas DTA/TG da argila A.

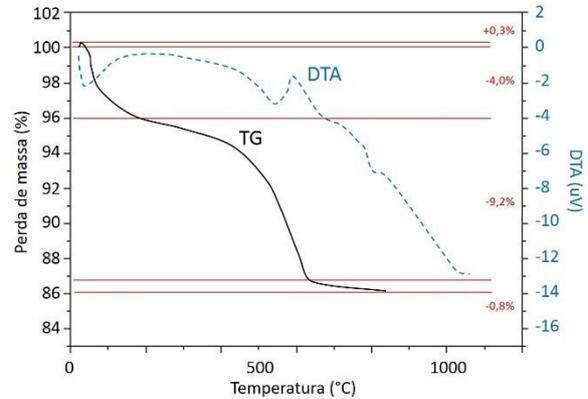


Figura 05: Curvas DTA/TG da argila B.

Para a CRLA (Figura 06), verifica-se pico endotérmico em torno de  $568^\circ\text{C}$  associado à transformação alotrópica do quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ . Há perda de massa a partir de  $620^\circ\text{C}$  correspondente à volatização da matéria orgânica e pico endotérmico à  $740^\circ\text{C}$  relacionado à decomposição do carbonato de cálcio associado a uma perda de massa de  $\sim 2,5\%$ . Em meados de  $1000^\circ\text{C}$  inicia-se a mudança de fase do microclínio para a leucita [11].

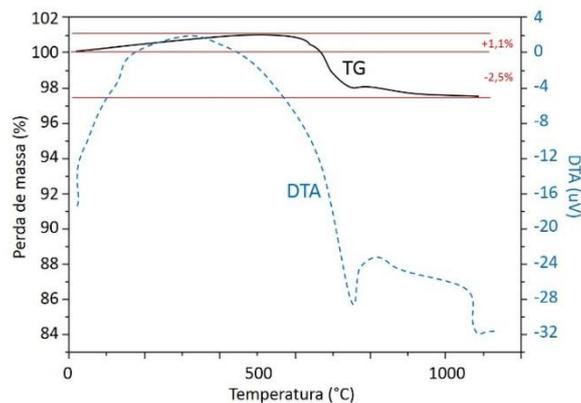


Figura 06: Curvas DTA/TG da CRLA.

## Ensaio tecnológicos

Os ensaios tecnológicos absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear (RL) e tensão de ruptura à flexão (TRF), Tabela 03, referem-se às amostras queimadas nas condições de ensaio propostas para o trabalho.

Tabela 03: Ensaios tecnológicos submetidos aos corpos de prova queimados, em diferentes condições de ensaio.

Prop. tecnológicas		AA (%)				PA (%)				RL (%)				TRF (MPa)			
Temp. de queima (°C)		850		950		850		950		850		950		850		950	
Taxa de queima (°C/min)		10	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30	10	30
F o r m u l a ç õ e s	MC0	11,5	12,2	11,0	11,1	15,8	16,6	13,3	15,1	0,2	0,4	0,4	0,5	13,8	13,5	14,5	14,7
	MC2*100	14,1	14,7	15,5	15,6	14,2	14,8	16,0	16,5	0,1	0,2	0,2	0,1	11,5	11,4	12,8	12,2
	MC2*35	13,5	13,7	12,8	13,1	13,8	15,3	13,7	14,5	0,3	0,3	0,5	0,4	14,2	14,4	14,6	14,5
	MC4*100	14,9	14,6	13,9	14,5	15,5	15,6	14,8	14,3	0,2	0,2	0,4	0,4	12,5	12,4	12,7	12,6
	MC4*35	12,0	15,2	14,2	14,4	15,2	15,5	15,2	15,5	0,3	0,4	0,5	0,4	12,2	12,1	12,5	12,4
	MC6*100	15,5	15,8	15,4	15,5	15,6	15,8	15,2	15,4	0,3	0,5	0,4	0,4	11,6	11,5	11,8	11,6
	MC6*35	16,0	15,8	15,6	15,5	15,5	15,5	15,3	15,4	0,4	0,4	0,5	0,6	11,2	11,0	11,2	11,3
	MC8*100	17,2	17,3	17,2	16,5	15,7	15,8	15,5	15,5	0,4	0,3	0,4	0,5	9,2	9,3	9,5	9,8
	MC8*35	17,3	17,5	17,0	17,1	16,2	15,7	15,8	15,6	0,4	0,2	0,5	0,4	8,6	8,5	8,7	8,8
	MC0a	12,2	12,5	12,2	12,3	13,7	14,9	14,8	15,2	0,3	0,4	0,4	0,3	16,0	15,5	17,2	16,8
	MC2a*100	13,8	13,5	13,4	13,8	14,7	14,5	14,5	14,6	0,4	0,4	0,4	0,3	13,7	13,4	13,9	13,5
	MC2a*35	12,7	12,8	12,3	12,4	14,3	14,6	14,0	14,2	0,3	0,3	0,5	0,5	15,2	14,8	15,7	15,0
	MC4a*100	14,4	14,2	14,0	14,5	14,8	14,9	14,6	14,7	0,3	0,4	0,4	0,3	13,1	13,4	13,2	13,7
	MC4a*35	14,2	14,6	14,1	14,5	15,3	15,5	15,2	15,4	0,3	0,4	0,4	0,3	12,8	12,6	13,0	12,8
	MC6a*100	15,5	15,3	15,2	15,3	15,5	15,6	15,3	15,6	0,4	0,4	0,4	0,5	12,2	12,3	12,5	12,2
	MC6a*35	15,6	15,4	15,2	15,4	15,8	15,7	15,3	15,5	0,5	0,4	0,5	0,4	11,8	11,5	11,7	11,6
MC8a*100	17,6	17,4	17,3	17,5	16,5	16,5	16,3	16,3	0,5	0,3	0,5	0,4	9,3	9,5	9,6	9,2	
MC8a*35	18,1	17,4	17,5	17,5	16,8	16,5	16,6	17,0	0,5	0,6	0,5	0,5	9,0	8,8	9,1	9,0	
MC0b	12,6	13,0	10,8	11,4	13,5	13,0	13,2	13,5	0,6	0,5	0,6	0,4	13,6	13,4	14,0	13,8	
MC2b*100	12,2	12,0	12,0	12,4	14,0	14,2	14,3	14,6	0,4	0,4	0,6	0,5	12,8	13,0	12,8	12,6	
MC2b*35	11,5	11,6	10,9	11,2	13,7	13,5	13,2	13,4	0,5	0,5	0,7	0,5	13,5	13,3	13,8	13,8	
MC4b*100	14,2	14,1	14,0	14,4	14,2	14,0	13,7	14,4	0,4	0,2	0,5	0,4	9,9	10,2	10,5	10,2	
MC4b*35	14,8	14,4	14,5	14,7	14,5	14,7	13,8	14,1	0,3	0,2	0,4	0,4	9,7	9,4	9,6	9,8	
MC6b*100	15,4	15,8	15,3	15,5	14,5	14,6	14,8	14,8	0,3	0,3	0,5	0,4	8,5	8,4	8,6	8,6	
MC6b*35	16,1	15,8	15,5	15,4	14,8	14,7	14,5	14,9	0,2	0,2	0,5	0,4	8,3	8,4	8,9	8,8	
MC8b*100	17,5	17,3	16,7	16,5	15,3	15,5	15,2	15,3	0,3	0,3	0,4	0,4	6,9	6,6	7,0	6,7	
MC8b*35	16,8	16,7	16,3	16,0	15,2	15,3	15,1	15,5	0,3	0,4	0,4	0,3	6,8	6,8	7,0	7,1	

De acordo com a Tabela 03, os materiais formulados com um teor superior de argila B (MCb), frente a argila A (MCa), apresentaram as menores absorções de água. Porém, a TRF ficou comprometida. No geral, a presença majoritária da argila B influencia na redução do percentual de absorção de água, enquanto que a argila A influencia na TRF.

Formulações com 2% de CRLA incorporada, tamanho de partícula limitado entre 250 µm e 425 µm (-#35 +#60, representada por \*35), queimadas a 950°C sob taxa 10°C/min, foram as que apresentaram valores de absorção de água e TRF mais próximos de suas respectivas massas referenciais (MC0, MC0a e MC0b). São elas: MC2\*35, MC2a\*35 e MC2b\*35.

A retração linear pouco corrobora os resultados. A porosidade acompanha a absorção de água, de modo relacionado ao fenômeno das transformações químico-mineralógicas durante a queima de minerais argilosos. Analisando os resultados, verifica-se o baixo valor da porosidade para a temperatura de 950°C, evidenciando assim a forte influência da temperatura sobre a PA devido à coalescência das partículas.

A presença de até 2% de CRLA promove a manutenção da porosidade, devido materiais fundentes tenderem a preencher os poros, resultando em menores percentuais de absorção de água e porosidade, o que não ocorre à medida que se adicionam cinzas na formulação além de 2%, possuindo a cinza da lenha de algaroba indício de material pouco fundente, por também, além disso, suportar bem à temperatura de 950°C sem deformação visível nos corpos de prova. Em função da quantidade de resíduo adicionada à massa, maior temperatura de queima fornece sempre menor absorção de água; isto ocorre devido à formação de fases líquidas (mais intensas quanto maior a temperatura utilizada), preenchendo desta forma a porosidade aberta do material, fazendo com que ele absorva menores quantidades de água.

Vê-se ainda que a temperatura se manifesta como a variável de maior influência sobre a resistência mecânica, mostrando ser maior para temperatura mais elevada (950°C). A elevação da temperatura provoca um aumento da formação de fase líquida, ocasionando uma melhor sinterização, menor porosidade e conseqüentemente atingindo valores de resistência mecânica elevados. A adição do

resíduo afeta a resistência mecânica à flexão, porém sua adição contribui para a diminuição da resistência em qualquer temperatura de queima utilizada.

## CONCLUSÕES

A CRLA constitui uma atraente matéria-prima, fonte de CaO e SiO<sub>2</sub>, composto essencial para a produção de materiais cerâmicos.

A temperatura foi a variável de maior influência sobre as propriedades físicas absorção de água e resistência mecânica à flexão. A temperatura adequada de queima dependerá das características exigidas pelos diferentes tipos de produtos cerâmicos (tijolos, blocos, telhas e etc.).

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que é possível construir materiais cerâmicos estruturais com até 2% de adição do resíduo na massa sem alterar significativamente a qualidade das propriedades físicas do material (absorção de água, porosidade aparente, retração linear e resistência mecânica à flexão), sendo que em algumas delas a adição de 4% do resíduo mostrou ser equivalente àqueles materiais produzidos com 34% de argila A e 66% de argila B (sem resíduo). Para a produção de blocos cerâmicos, apenas materiais queimados a 950°C são capazes de atender as especificações exigidas, podendo estes ser constituídos por até 2% do resíduo.

## REFERÊNCIAS

- [1] BRASIL. Balanço anual energético nacional . Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia - Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE). 2012.
- [2] GIARDULO, P. O nosso livro de cerâmica. São Paulo: Pólo produções, 2005.
- [3] MOREIRA, M. D. Aplicações dos minerais e rochas industriais. Sociedade Brasileira de Geologia (Núcleo Bahia-Sergipe) (1 ed.), 17 – 20, 1994.
- [4] MOTTA, D., e RODRIGUES, T. Agência Sebrae de Notícias. Acesso em julho de 2012, disponível em: <  
<http://www.agenciasebrae.com.br/noticia.kmf?canal=36&cod=10760979&indice=60>  
>.
- [5] KRANZBERG, M., e SMITH, C. S. Materiais na história e na sociedade – Ciência e engenharia de materiais: sua evolução, pratica e perspectivas. São Carlos: UFSCar, 1988.

- [6] BEZERRA, A. F. "Projeto Aridas – Recursos Naturais e Meio Ambiente: Condições de uso atual, conservação e perspectiva de utilização sustentável da vegetação no semi-árido nordestino". Coordenação da Presidência da República - Ministério da integração nacional, p. 21 – 43, 2005.
- [7] LIVIA, S. P. Centro de Pesquisa do Semi-Árido da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Petrolina, PE: CPSA/EMBRAPA. 2012.
- [8] SUPES/IBAMA-PB. Superintendência do IBAMA. Acesso em novembro de 2012, disponível em: Monitoramento dos Estados: < <http://www.ibama.gov.br/supes-pb/ibama-nos-estados-pb/monitoramento-ambiental-csr/cgmam> >
- [9] SEGADÃES, A. M. "'Cerâmicos tradicionais' novos: tradição, diagramas de fases, ou tentativa e erro?". Em anais 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Natal, 2013.
- [10] ELLINGHAM, H. J. T. "Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes". J. Soc. Chem. Ind. (London) 63, 125. 1944.
- [11] SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas (v. 1, 2 ed.). São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1989.

## **FEASIBILITY OF INCORPORATING MESQUITE ASH ON A CERAMIC MASS, IN FUNCTION OF PARTICLE SIZE, RATE AND TEMPERATURE OF BURNING**

### **ABSTRACT**

The structural ceramic comprises the ceramic materials formed by bricks, tiles, floors and rustic blocks, for example. Its manufacture is taken in around consumer centers, using as raw materials clays and clayey silts. Ashes are a type of mineral residue, containing metals, which can which cause air pollution affecting the population affected. This paper investigates the use this residue, arising from the carbonization of wood mesquite, in mass for manufacturing rustic tiles and ceramic blocks, with partial replacement (control of the environmental problem) of raw material (economy of clay), enabling the analysis of variables granulometric of the ash, rate and temperature of burning. Results indicated that the incorporation of 2% ash with particle size between 250-425  $\mu\text{m}$ , subjected burn rate  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , proved ideal in the production of these materials, according to the given technological properties, at a temperature of  $950^{\circ}\text{C}$  with good flexural strength and lower water absorption.

Key-words: structural ceramics, characterization, firewood mesquite ashes.