

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA – PROACAD
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

GABRIELA BORTOLIN MILAK

**CERÂMICAS POROSAS OBTIDAS A PARTIR DA
SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE MATÉRIAS-PRIMAS POR
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE E
UTILIZAÇÃO DE FIBRAS POLIMÉRICAS PARA AUMENTO
DE PERMEABILIDADE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: prof. Dr. Oscar R. K. Montedo
Coorientador: prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira

**CRICIÚMA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M637 Milak, Gabriela Bortolin.

Cerâmicas porosas obtidas a partir da substituição parcial de matérias-primas por resíduos da indústria de papel e celulose e utilização de fibras poliméricas para aumento de permeabilidade / Gabriela Bortolin Milak. - 2018.

121 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2018.

Orientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

Coorientação: Fabiano Raupp-Pereira.

1. Cerâmicas porosas - Permeabilidade. 2. Fibras poliméricas.
3. Resíduos da indústria do papel – Reaproveitamento. I. Título.

CDD 23. ed. 620.14

Gabriela Bortolin Milak

Cerâmicas porosas obtidas a partir da substituição parcial de matérias-primas por resíduos da indústria de papel e celulose e utilização de fibras poliméricas para aumento da permeabilidade.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.


Criciúma, SC, 28 de março de 2018.

Banca Examinadora:



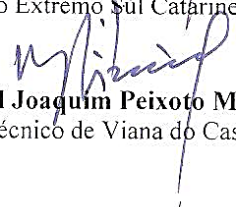
Prof. Dr. Michael Peterson

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Elidio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro

Instituto Politécnico de Viana do Castelo - IPVC

A minha mãe, Marly.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar, orientar e abençoar minha caminhada.

A minha mãe Marly, por todo amor, carinho e incentivo incondicional durante a minha trajetória de vida e na busca desta conquista.

Ao Pietro, por todo apoio e compreensão.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo pela confiança, oportunidade, apoio e dedicação durante o decorrer de todo o trabalho e ao incentivo de prosseguir com os estudos.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira, pelo apoio, incentivo e conhecimento repassado.

Ao Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini (UNAERP-SP) por realizar os ensaios de permeabilidade e por toda atenção dedicada a mim, repassando conhecimento e esclarecendo dúvidas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e a UNESC por disponibilizar toda a estrutura para a realização do projeto.

À empresa parceira, aos professores e demais membros do projeto RHAE, que deram suporte e oportunidade para trabalhar nesta temática, em especial à bolsista de iniciação científica Bruna Inácio Nazário, minha parceira de projeto, que se tornou amiga para a vida.

Aos professores e colaboradores do PPGCEM pelo conhecimento e experiência repassada durante as disciplinas.

Aos amigos de mestrado e laboratório, que tornaram cada dia desta etapa uma experiência gratificante e enriquecedora.

“A persistência é o menor caminho
do êxito”.

(Charles Chaplin)

RESUMO

A indústria de papel e celulose é geradora de diversos resíduos, os quais, conforme consta na literatura, podem ser aplicados em variados setores da economia, substituindo matérias-primas comerciais. A lama de cal é um resíduo rico em carbonato de cálcio e a areia rica em sílica. Mediante isso, esses resíduos apresentam potencial de substituição de materiais como o carbonato de cálcio e o quartzo, usualmente empregados na produção de materiais cerâmicos. Neste trabalho é realizado um estudo para obtenção de cerâmicas porosas a partir da valorização desses resíduos, utilizando fibras poliméricas para aumento da permeabilidade. A possibilidade de valorização dos resíduos foi confirmada através de caracterizações físicas e químicas, as quais evidenciaram fases de calcita e quartzo e presença majoritária de CaO e SiO₂, respectivamente. Também foram avaliados conforme sua toxicidade através da NBR 10004, sendo classificados como resíduos não perigosos e inertes (classe II-B). Elaborou-se uma formulação substituindo algumas matérias-primas por resíduos, baseada no trabalho de Simão *et al.* (2015). A partir disso, realizou-se um planejamento experimental onde variou-se três teores de fibras (12, 20 e 28%) e três temperaturas de queima (1100, 1130 e 1160 °C). Os corpos de prova obtidos foram caracterizados mediante ensaios de porosidade, permeabilidade, resistência mecânica à compressão e aspectos microestruturais. As cerâmicas porosas confeccionadas apresentaram porosidade total de 39 – 53%, coeficientes de permeabilidade de $k_1 \cong 10^{-13} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-09} \text{ m}$, resistência à compressão de 15 – 52 MPa e tamanho médio de poros de 2,0 a 7,5 μm . Notou-se aumento da permeabilidade com o aumento da temperatura, enquanto que a porosidade ficou praticamente invariável nas condições experimentadas. Esse aumento da permeabilidade está relacionado à diminuição da rugosidade das paredes dos poros e da tortuosidade do meio. Mas, o maior aumento da permeabilidade deu-se com o aumento do teor de fibras, devido a interligação dos poros. A utilização das fibras poliméricas aumentou a permeabilidade em aproximadamente 100x em relação ao trabalho de Simão *et al.* (2015). Foram classificadas como cerâmicas para microfiltração, abrangendo filtração de água e gases quentes (aerossóis). A formulação com teor de 28 vol% de fibras e sinterizada a 1160 °C apresentou melhor relação porosidade/permeabilidade/resistência mecânica.

Palavras chaves: Cerâmicas porosas. Valorização de resíduos. Fibras. Permeabilidade. Porosidade.

ABSTRACT

The pulp and paper industry generates several waste, which, according to the literature, can be applied in various sectors of the economy, replacing commercial raw materials. For example, lime mud is a waste rich in calcium carbonate and sand rich in silica. Therefore, these waste show potential to substitute materials such as calcium carbonate and quartz, usually used in the production of ceramic materials. In this work a study was carried out to obtain porous ceramics from the recovery of these waste and using polymeric fibers to increase the permeability. The possibility of recovery was confirmed through physical and chemical characterization, which showed calcite and quartz phases and CaO and SiO₂, respectively. They were also evaluated according to their toxicity through NBR 10004, being classified as non-hazardous and inert waste (class II-B). A formulation was prepared by substituting some raw materials by the waste, based on the work of Simão et al. (2015). From this, an experimental design was carried out where three fiber contents (12, 20 and 28 vol%) and three firing temperatures (1100, 1130 and 1160 °C) were used. The obtained specimens were characterized by determining porosity, water absorption, permeability, compressive strength and microstructural aspects. Permeability coefficients of $k_1 \cong 10^{-13} \text{ m}^2$ and $k_2 \cong 10^{-09} \text{ m}$, compressive strength of 15 - 52 MPa and average pore size of 2.0 to 7.5 μm were obtained. Permeability increases with the increasing of temperature, whereas no increasing in porosity was observed. This increase in permeability is related to the decrease of the pore wall roughness and the tortuosity of the medium. However, the greatest increase in permeability occurred with increasing fiber content due to a pore interconnection. The use of the polymer fibers increased the permeability by approximately 100x in relation to the work of Simão et al. (2015). They were classified as microfiltration ceramics, comprising filtration of water and hot gases (aerosols). A formulation with 28 vol% fiber content and sintering at 1160 °C showed better porosity / permeability / mechanical strength ratio.

Key words: Porous ceramics. Waste valorization. Fibers. Permeability. Porosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo Kraft e resíduos gerados: <i>dregs</i> , lama de cal, <i>grits</i> , cinzas, areia e lodo da estação de tratamento – ETE.....	35
Figura 2 – Representação dos tipos de poro: (a), (b) e (c) abertos, sendo (a) porosidade aberta interconectada, (b) gargalo de garrafa e (c) cilíndrico, (d) fechado e (e) rugosidade na superfície.	43
Figura 3 – Resíduos <i>in natura</i> , a) lama de cal e b) areia.	49
Figura 4 – Fluxograma das etapas do procedimento experimental.	50
Figura 5 – Fluxograma da caracterização dos materiais.....	51
Figura 6 – Imagem microscópica das fibras de nylon 6,6.	56
Figura 7 – Fluxograma da caracterização da composição cerâmica a verde.....	59
Figura 8 – Pastilhas cilíndricas obtidas por prensagem uniaxial.	61
Figura 9 – Sinterização dos corpos de prova em forno queima rápida..	62
Figura 10 – Fluxograma de caracterização dos corpos de prova após a sinterização.....	63
Figura 11 – Difractogramas de raios X dos resíduos: (a) lama de cal, (b) areia.	68
Figura 12 - Difractogramas de raios X das matérias primas: (a) caulim, (b) feldspato albita e (c) feldspato potássico.	69
Figura 13 – DSC e TGA para a lama de cal.	70
Figura 14 - DSC e TGA para a areia.	71
Figura 15 - DSC e TGA para o caulim.....	71
Figura 16 - DSC e TGA para o feldspato albita.	72
Figura 17 - DSC e TGA para o feldspato potássico.	73
Figura 18 – DSC e TGA para a fibra de nylon 6,6.....	73
Figura 19 – DSC e TGA para a composição a verde.	79
Figura 20 – Curva de retração linear da composição.	80
Figura 21 - Difractogramas de raios X da composição a verde.	81
Figura 22 – Difractogramas de raios X dos corpos de prova sinterizados: (a) 1100 °C, (b) 1130 °C e (c) 1160 °C.	82
Figura 23 – Superfície de resposta para a porosidade.	85
Figura 24 - Relação entre porosidade aberta, fechada e total para as formulações.	86
Figura 25 – Porosidade total dos corpos de prova.....	87
Figura 26 – Superfície de resposta para a constante de permeabilidade Darciana (k_1).	89
Figura 27 - Superfície de resposta para a constante de permeabilidade não Darciana (k_2).	91

Figura 28 – Relação entre os coeficientes de permeabilidade e porosidade aberta.....	92
Figura 29 – Superfície de resposta para a resistência mecânica à compressão.....	95
Figura 30 - Relação entre resistência mecânica e porosidade total dos corpos de prova.	96
Figura 31 – Imagem do MEV dos corpos de prova com 12, 20 e 28% de fibras e a localização de diferentes tipos de poros: (a) poros gerados pela decomposição da fibra; (b) poros residuais decorrentes do processo de prensagem e (c) poros gerados pela desgaseificação do carbonato de cálcio.	98
Figura 32 – Classificação de materiais porosos de acordo com seus coeficientes de permeabilidade com localização das formulações testadas neste trabalho.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais processos para produção de celulose.	34
Tabela 2 – Características físico-químicas dos resíduos lama de cal, <i>dregs</i> e <i>grits</i>	38
Tabela 3 – Aplicação de resíduos em diversos setores da economia encontrados na literatura.	41
Tabela 4 – Classificação do tamanho de poros conforme a IUPAC.....	42
Tabela 5 – Constantes de permeabilidade (k_1 e k_2) em diferentes temperaturas.	47
Tabela 6 - Formulação 1, sem resíduos, e Formulação 2, com resíduos.	54
Tabela 7 - Composição química, em % m, da Formulação 1 em relação a Formulação 2.....	55
Tabela 8 – Planejamento fatorial.....	57
Tabela 9 – Formulações estudadas.....	59
Tabela 10 – Formulações estudadas com adição de bentonita.	60
Tabela 11 – Parâmetros de ensaio de permeabilidade.....	65
Tabela 12 – Composição química (% em massa) das matérias-primas comerciais e resíduos.	67
Tabela 13 – Distribuição granulométrica do tamanho de partícula dos materiais.	74
Tabela 14 – Teor de sólidos e umidade dos materiais.	75
Tabela 15 – Corrosividade e reatividade dos resíduos estudados.	75
Tabela 16 – Ensaio de lixiviação e solubilização nos resíduos estudados.	77
Tabela 17 – Composição química a verde (% em massa).	78
Tabela 18 – Resultados do ensaio de porosidade (%) para teor de fibras <i>versus</i> temperatura.....	83
Tabela 19 - Análise de variância para a porosidade.	84
Tabela 20 – Constante de permeabilidade Darciana (k_1) ($\times 10^{-13}$ m ²) para teor de fibras <i>versus</i> temperatura.....	88
Tabela 21 - Análise de variância para a constante de permeabilidade Darciana (k_1).	88
Tabela 22 - Constante de permeabilidade não Darciana (k_2) ($\times 10^{-09}$ m) para teor de fibras <i>versus</i> temperatura.....	90
Tabela 23 - Análise de variância para a constante de permeabilidade não Darciana (k_2).	90
Tabela 24 – Variação da velocidade superficial do ar e queda de pressão para teor de fibras <i>versus</i> temperatura.....	93

Tabela 25 - Resultados do ensaio de resistência mecânica à compressão (MPa) para teor de fibras <i>versus</i> temperatura.....	93
Tabela 26 – Análise de variância para a resistência mecânica à compressão.....	94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
3.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE	33
3.2 PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE	33
3.2.1 Processo Kraft	34
3.2.2 Características dos resíduos	37
3.3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS	39
3.4 CERÂMICAS POROSAS.....	42
3.4.1 Permeabilidade em membranas cerâmicas	45
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1 MATERIAIS	49
4.2 MÉTODOS	50
4.2.1 Etapa 1: Caracterização dos materiais	50
4.2.1.1 Análise química.....	51
4.2.1.2 Análise mineralógica.....	51
4.2.1.3 Análise térmica.....	52
4.2.1.4 Análise granulométrica	52
4.2.1.5 Teor de sólidos	52
4.2.1.6 Teor de umidade.....	52
4.2.1.7 Classificação de resíduos sólidos	53
4.2.2 Etapa 2: Planejamento experimental	54
4.2.2.1 Determinação da formulação das cerâmicas porosas	54
4.2.2.1.1 <i>Composição cerâmica</i>	54
4.2.2.1.2 <i>Tipo e teor de fibras</i>	55
4.2.2.1.3 <i>Tratamento térmico</i>	56
4.2.2.2 Planejamento estatístico	56
4.2.3 Etapa 3: Obtenção dos corpos de prova	57
4.2.3.1 Preparação da composição cerâmica.....	57
4.2.3.2 Caracterização da composição cerâmica	58
4.2.3.3 Adição de fibras nylon 6,6	59
4.2.3.4 Conformação dos corpos de prova	61
4.2.3.5 Sinterização dos corpos de prova	61
4.2.4 Etapa 4: Caracterização dos corpos de prova	62
4.2.4.1 Porosidade	63
4.2.4.2 Permeabilidade	65
4.2.4.3 Resistência mecânica à compressão	66

4.2.4.4	Análise microestrutural	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	CONHECIMENTO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO, FÍSICO E AMBIENTAL DOS MATERIAIS E DA COMPOSIÇÃO ESTUDADA	67
5.1.1	Caracterização dos materiais	67
5.1.1.1	Análise química.....	67
5.1.1.2	Análise mineralógica.....	68
5.1.1.3	Análise térmica.....	70
5.1.1.4	Análise granulométrica	74
5.1.1.5	Teor de sólidos e umidade.....	74
5.1.1.6	Classificação de resíduos sólidos	75
5.1.2	Caracterização da composição	78
5.1.2.1	Análise química.....	78
5.1.2.2	Análise térmica.....	79
5.1.2.3	Análise dilatométrica.....	79
5.1.2.4	Análise mineralógica da composição	80
5.2	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE FIBRAS E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FINAIS DO MATERIAL OBTIDO.....	83
5.2.1	Porosidade.....	83
5.2.2	Permeabilidade	88
5.2.3	Resistência mecânica à compressão	93
5.2.4	Análise microestrutural	97
5.3	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DAS CERÂMICAS POROSAS OBTIDAS.....	98
6.	CONCLUSÃO	103
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

O setor industrial é atualmente gerador dos mais variados tipos de resíduos, sejam eles líquidos ou sólidos, em quantidades preocupantes. Diante deste cenário, devido a constante preocupação com o meio ambiente, a legislação ambiental tem se tornado mais rigorosa quanto ao tratamento e disposição final dos resíduos (PINHEIRO, 2008). Um destes setores é o de produção de papel e celulose.

O Brasil, em 2016, se consolidou na segunda posição entre os países produtores de celulose, subindo duas posições no ranking em comparação com o ano de 2015, e ocupa a oitava posição dentre os países produtores de papel (IBÁ, 2017). O processo de obtenção de celulose mais utilizado atualmente no país é o método químico *Kraft*, que corresponde a cerca de 95% do total de celulose extraída da madeira (REIS, 2013).

A indústria de papel e celulose é dependente de recursos naturais em seus processos, como fibras vegetais, energia e água, e é um expressivo gerador de resíduos, considerado o terceiro maior poluidor industrial de água, ar e solo (DAS, BRAR e VERMA, 2016).

Esse segmento produz gases nocivos para o aumento do efeito estufa, como o CO₂ gerado no consumo de combustíveis fósseis, para a geração de calor, e também por perda de biomassa durante o processo produtivo. Há também a liberação de CH₄ proveniente da estação de tratamento de efluentes e que deve ser levado em consideração (WANG *et al.*, 2016).

Os resíduos produzidos são provenientes dos refugos do processamento químico, mecânico ou físico e que não são introduzidos ao produto final. São considerados resíduos a casca da árvore, a lama de cal, os *dregs*, os *grits*, os lodos de ETE (primário e secundário), a cinza e a areia provenientes da queima na caldeira de biomassa (BARRETO, 2008).

Conforme Modolo *et al.* (2010), para cada 5,5 toneladas de celulose produzidas é gerado, aproximadamente, 1,0 tonelada de resíduo. Os resíduos são de origem orgânica e inorgânica, podendo ser reaproveitados, por exemplo, na agricultura, construção civil, na produção de materiais cerâmicos e geração de energia (BURRUBERI, SEABRA e LABRINCHA, 2015).

Diante do exposto, o uso racional dos recursos naturais aliado com a responsabilidade ambiental busca a valorização dos resíduos como alternativa para minimizar os impactos ambientais, possibilitando a

renovação dos recursos, a produção mais limpa e os ganhos econômicos (MODOLO, 2006).

A valorização dos resíduos representa uma opção para a destinação final, ao invés da disposição em aterros sanitários e industriais, levando em consideração suas potencialidades (MARTÍNEZ, COTES e CORPAS, 2012).

Alguns resíduos, como a lama de cal e o *grits*, são ricos em carbonato de cálcio, a areia e as cinzas de biomassa ricas em sílica e o lodo de ETE é rico em matéria orgânica (AMARAL, 2016; QIN *et al.*, 2016; SIQUEIRA e HOLANDA, 2013; BURRUBERI, SEABRA e LABRINCHA, 2015; MODOLO, 2006; CUSIDÓ *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2009). Visto isso, esses resíduos apresentam potencial para substituir matérias-primas usualmente utilizadas na indústria, reduzindo assim o custo de produção (RAUPP-PEREIRA, 2006).

A utilização de matérias-primas alternativas pela indústria cerâmica vem ganhando espaço. O setor cerâmico está buscando a otimização do processo industrial com o intuito de aprimorar a qualidade de seus produtos e se tornar mais competitivo nos mercados nacional e internacional. Para isso, a preocupação com a energia e o meio ambiente se torna importante (NEVES, 2013).

As cerâmicas porosas vêm sendo empregadas nos processos de filtração de gases quentes, refino e purificação, combustão catalítica e recuperação de vapor (RAMALHO, 2012).

Aplicações de filtros tornaram-se importantes afim de reduzir a poluição ambiental em diversas áreas, como na filtragem de gases quentes em fundições e processamento mineral, secagem de carvão, combustão de biomassa, incineração, cremação, gasificação e pirólise (ISOBE *et al.*, 2007).

Simão *et al.* (2015) propuseram uma composição de baixo custo para a obtenção de cerâmicas porosas composta por carbonato de cálcio (20% em massa), caulim (50% em massa), feldspato sódico (albita) (10% em massa), feldspato potássico (10% em massa) e quartzo (10% em massa). O carbonato de cálcio tem a função de gerar poros, o caulim atua como ligante dos constituintes no estado verde, os feldspatos sódico e potássico são utilizados como fundentes, com a função de reduzir a temperatura de sinterização, e o quartzo é utilizado como elemento estrutural e para reduzir a distorção das peças cerâmicas. Devido à semelhança na composição química dos resíduos da indústria de papel e celulose, lama de cal e areia, com carbonato de cálcio e quartzo, respectivamente, existe a possibilidade de substituição dessas matérias-primas pelos resíduos.

Cerâmicas porosas devem aliar boa permeabilidade e resistência mecânica, dentre outros aspectos, e isso está diretamente ligado à porosidade. Simão *et al.* (2015) obtiveram resultados satisfatórios quando comparados com a literatura para porosidade e resistência à compressão, 37% e 59 MPa, respectivamente.

Uma das propriedades mais importantes da cerâmica porosa utilizada como filtro é a permeabilidade, que está diretamente relacionada com a queda de pressão durante a filtração (ISOBE *et al.*, 2007). Os resultados de Simão *et al.* (2015) para permeabilidade foram $k_1 = 5,87 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ e $k_2 = 4,23 \times 10^{-13} \text{ m}$, sendo considerados baixos para aplicações de filtração de alto desempenho, podendo ser utilizado para micro e ultrafiltrações.

Uma forma de melhorar a permeabilidade é a utilização de agentes conectores de poros, permitindo a interconexão entre os poros gerados pelo agente porogênico (ISOBE *et al.*, 2007). Na literatura existem exemplos em que fibras, ou combinação destas, são utilizadas como enchimentos sacrificiais para aumentar a permeabilidade de matrizes cerâmicas. Por exemplo, Corradetti *et al.* (2016) utilizaram fibras poliméricas, nylon 6,6 e polipropileno, com o objetivo de produzir canais interconectores capazes de melhorar as constantes de permeabilidade dos materiais produzidos, mantendo alta integridade mecânica.

Desta forma, este trabalho propõe a valorização dos resíduos da indústria de papel e celulose em substituição parcial das matérias-primas para produção de cerâmicas porosas, utilizando fibras poliméricas como agente de interconexão de poros para aumento da permeabilidade. Os resíduos utilizados são a lama de cal, que atua como agente porogênico, e areia que atua como elemento estrutural, substituindo o carbonato de cálcio e o quartzo, respectivamente. A fibra polimérica utilizada, nylon 6,6, atua como agente conector de poros. Serão avaliadas a influência da temperatura de sinterização e o teor de fibras no desempenho da cerâmica porosa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a substituição parcial de matérias-primas empregadas na composição de cerâmicas porosas por resíduos da indústria de papel e celulose e o uso de fibras poliméricas para aumento da permeabilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conhecer o comportamento químico e físico dos materiais e da composição estudada;
- Avaliar o efeito do teor de fibras e da temperatura de sinterização nas características finais do material obtido;
- Avaliar as propriedades de porosidade, permeabilidade resistência mecânica e aspectos microestruturais das cerâmicas porosas obtidas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

O setor de papel e celulose é um dos segmentos industriais mais competitivos do Brasil, com um padrão de qualidade equivalente aos melhores do mundo, atuando em um mercado globalizado e extremamente ativo (SOUZA, 2008).

A principal matéria-prima para a produção do papel é a celulose, classificada em fibras curtas (eucaliptos) e fibras longas (pinus) (IBÁ, 2016). Em seu processo produtivo, a maioria das indústrias brasileiras utilizam fibras curtas (representando 85% da produção nacional), provenientes basicamente de madeira originária de reflorestamento (SOUZA, 2008).

Em 2016 a produção de celulose cresceu 8,1% em relação a 2015, que teve uma produção de 17,4 milhões de toneladas. Em 2015 a produção do setor de papel totalizou 10,4 milhões de toneladas, enquanto que no ano de 2016 a produção se manteve estável com relação ao ano anterior (IBÁ, 2017).

3.2 PROCESSO PRODUTIVO DE CELULOSE

A produção da polpa de celulose pode ocorrer por meio de processos puramente mecânicos, puramente químicos (cozimento ou digestão) ou da combinação destes (AMARAL, 2008).

Na Tabela 1 encontram-se descritos os principais processos utilizados na produção de celulose.

Tabela 1 – Principais processos para produção de celulose.

Processo	Sistema	Rendimento	Observação	Tipo de papel
Mecânico (MP)	Prensagem a úmido contra rolo giratório	93 – 98%	Separação de fibras não é completa	Jornal, revistas, embrulhos
Termomecânico (TMP)	Aquecimento dos cavacos com vapor, seguido de desfibramento em refinador de disco	92 – 95%	Papel com maior resistência mecânica, melhor imprimibilidade	Melhor qualidade em relação a MP
Processo Semi-químico	Acréscimo de produtos químicos antes da desfibragem	60 – 90%	Pasta CTMP – pré-tratamento com sulfito de sódio ou álcali antes da desfibragem	-
Processo Químico (Sulfito)	Cozimento em digestores com licor ácido	40 – 60%	Dificuldade de recuperação de produtos químicos	Impressão e escrita
Processo Químico (Kraft ou Sulfato)	Cozimento em digestores com soda cáustica e sulfeto de sódio	50 – 60%	Dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras	Embalagens de papelão (alta resistência) e papéis para impressão

Fonte: Adaptado de AMARAL, 2008.

3.2.1 Processo Kraft

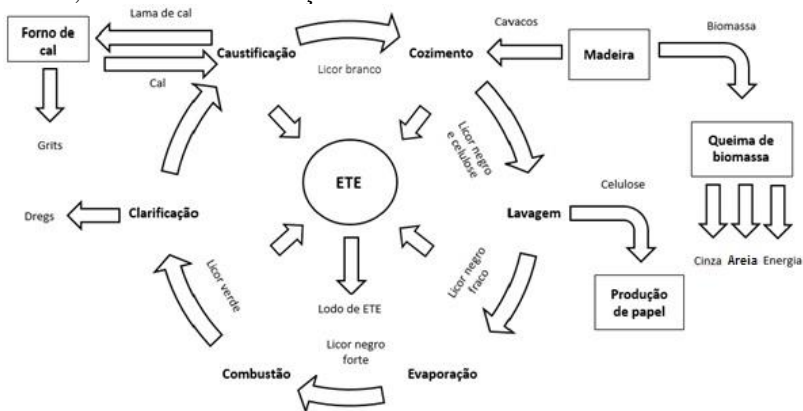
O processo Kraft é o mais usado no Brasil (representa 95% da produção de celulose), empregado na obtenção de pastas químicas com eucalipto. Isso se deve à preservação da resistência das fibras e a boa dissolução da lignina, formando uma pasta branqueável e com boas propriedades físico-mecânicas. A característica fundamental dessa tecnologia é o processo de recuperação de produtos químicos (AMARAL, 2008).

O processo de obtenção da celulose inicia com a retirada das árvores das áreas florestais, onde são cortadas, descascadas e picadas em

toras ou cavacos. Nas empresas, as toras passam pelos picadores se transformando em cavacos, que posteriormente são classificados na peneira vibratória com dimensões padrão de 15-25 mm de comprimento, 12-25 mm de largura e 3-6 mm espessura. Tamanhos superiores são reprocessados e tamanhos menores são utilizados em caldeiras de biomassa (GRANDE, 2012; REIS, 2013).

O processo Kraft pode ser dividido em 6 principais etapas: cozimento, lavagem, evaporação, combustão, clarificação e caustificação, conforme Figura 1 (NURMESNIEMI *et al.*, 2005).

Figura 1 – Processo Kraft e resíduos gerados: *dregs*, lama de cal, *grits*, cinzas, areia e lodo da estação de tratamento – ETE.



Fonte: Adaptado de SIMÃO, 2016.

Os cavacos selecionados seguem para a etapa inicial de cozimento nos digestores, onde são tratados quimicamente com licor branco (licor de cozimento). O licor branco é uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) (MIELI, 2007). O cozimento ocorre entre temperaturas de 155 e 170 °C e pressão de cerca de 9 kgf/cm² em meio alcalino (MODOLO, 2006). Durante o tratamento termoquímico, a lignina é desagregada possibilitando a separação das fibras, obtendo-se uma massa ou polpa constituída pelas fibras individualizadas e pelo licor residual que, por sua coloração muito escura, é denominado licor negro (MIELI, 2007).

A polpa é diluída e bombeada para o setor de lavagem. Nesse setor, a polpa passa pelo processo de limpeza em cestos rotativos para remoção do material não cozido, como os nós e o material que não foi desfibrado. Em seguida, a polpa segue para o processo de deslignificação com

oxigênio, onde nesse estágio ocorre a remoção de 30-50% da lignina residual procedente do cozimento (REIS, 2013).

O licor negro gerado no processo de cozimento, lavagem e deslignificação com oxigênio é armazenado e enviado para o ciclo de recuperação de produtos químicos, e a celulose é enviada para a produção de papel (SIMÃO, 2016).

No ciclo de regeneração do licor negro para produzir novamente licor branco, a solução inicialmente passa pelo evaporador e por um combustor para aumentar a concentração de sólidos (SIMÃO, 2016). Posteriormente, a solução vai para a caldeira de recuperação química que possui duas funções principais: queimar o material orgânico, produzindo CO₂ e H₂O, e produzir um composto inorgânico constituído de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio (Na₂S), chamado de *smelt*. O mesmo é dissolvido em licor branco fraco, gerando licor verde (LIMA, 2010).

O licor verde é submetido a duas etapas: a clarificação, onde é retirado os sólidos suspensos na solução, chamado de *dregs* (CABRAL *et al.*, 2008), e a caustificação que regenera o licor branco com geração de lama de cal e *grits* (ALVES *et al.*, 2015; SIMÃO, 2016; SIQUEIRA e HOLANDA, 2013).

A lama de cal é obtida através de duas reações que ocorrem de maneira simultânea. Primeiro a cal (CaO) é dissolvida em água, formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), ocasionando liberação de energia, conforme Equação 1. O produto formado reage com o carbonato de sódio (Na₂CO₃) presente no licor verde para produzir soda cáustica (NaOH) e carbonato de cálcio (CaCO₃), conforme Equação 2 (ALVES *et al.*, 2015).



A lama de cal é usualmente calcinada para a regeneração do CaO (SOUZA, 2008). O CaO recuperado, proveniente do forno de cal, é dissolvido em água em diversos reatores, e o insolúvel (chamado *grits*) é removido (NURMESNIEMI, PÖYKIÖ e KEISKI, 2007; SIMÃO, 2016).

O processo de recuperação tem como resultado o licor branco, que pode ser novamente utilizado na etapa de cozimento da madeira, fechando o ciclo. Com esse processo é possível a recuperação das substâncias químicas e as possíveis perdas ocorridas no processo são compensadas com a adição de álcalis (soda cáustica, sulfato de sódio, cal virgem ou carbonato de cálcio) (SOUZA, 2008).

Em todo o processo de recuperação dos produtos químicos são gerados efluentes, que passam por tratamento, gerando os lodos de ETE (SIMÃO, 2016). Ao primeiro tratamento na qual o efluente líquido é submetido, denominado tratamento primário, objetiva-se a remoção de sólidos em suspensão, normalmente decantação por gravidade (sedimentação) e ar dissolvido (flotação), obtendo-se o lodo primário (PINHEIRO, 2008). Este é encaminhado ao tratamento secundário (biológico) com elevado teor microbiano para reduzir a carga orgânica solúvel, gerando o lodo secundário (GOTTUMUKKALA *et al.*, 2016; MANAGÓ, 2015).

3.2.2 Características dos resíduos

As fábricas de papel e celulose geram uma variedade de resíduos sólidos que podem ser reutilizados ou que precisam ser descartados de forma adequada. Esses resíduos gerados são considerados não perigosos pela legislação brasileira (MIELI, 2007).

Na produção de celulose, são classificados como resíduos a casca da árvore, a lama de cal, os *dregs*, os *grits*, os lodos de ETE (primário e secundário), a cinza e a areia provenientes da queima na caldeira de biomassa. O maior percentual pertence as cascas (24%), seguido pela lama de cal (22%), lodos primário e secundário (17%), *dregs* e *grits* (14%), cinzas (11%) (BARRETO, 2008) e areia como resíduo secundário utilizada na caldeira de leito fluidizado (MODOLO, 2006).

A lama de cal é composta principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), juntamente com óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Apresenta traços de magnésio, sódio, potássio, cromo, ferro e manganês (QIN *et al.*, 2016).

O *dregs* é um material sólido, de cor escura, leve e esponjoso composto de carbono, silício, ferro, alumínio, magnésio, manganês, cálcio, cloretos e sulfetos (MARTINS, 2006; NURMESNIEMI, 2005).

O *grits* é um resíduo com elevado teor de cálcio, apresenta perda ao fogo elevada e alto teor de óxido de cálcio (CaO). É detectada ainda a fase calcita (CaCO_3). Esse resíduo *in natura* é constituído de areia, pedregulho, calcário (CaCO_3), podendo conter também CaO , Ca(OH)_2 e Na_2CO_3 (SIQUEIRA e HOLANDA, 2013).

Os teores de cálcio na lama de cal, *dregs* e *grits*, assim como algumas características físico-químicas com base nos trabalhos encontrados na literatura, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas dos resíduos lama de cal, *dregs* e *grits*.

Resíduo	Ca (%)	Ph	Umidade (%)	Referências
Lama de cal	38,5	12,60	32,4	Jia <i>et al</i> (2013)
	34,2	9,0	28,0	Maciel, Alves e Silva (2015)
	42,0	12,8	7,0	Nurmesniemi <i>et al.</i> (2005)
	55,8	12,1	-	Wolf (2008)
<i>dregs</i>	35,4	10,7	-	Almeida <i>et al.</i> (2007)
	23,0	12,0	50,0	Branco, (2011)
	29,8	11,0	48,0	Jia <i>et al</i> (2013)
	26,9	10,4	57,0	Mäkitalo <i>et al</i> (2012)
<i>grits</i>	36,8	-	16,0	Castro <i>et al.</i> (2009)
	22,1	10,6	2,9	Maciel, Alves e Silva (2015)
	42,0	12,8	7,0	Nurmesniemi <i>et al.</i> (2005)
	55,6	9,8	-	Wolf (2008)

Fonte: Autor, 2018.

Os lodos de ETE contém aproximadamente 50% em massa de água, material orgânico, nutrientes (nitrogênio, fósforo e cálcio) e, de uma forma minoritária, metais pesados, podendo ser utilizados para correção de solos pobres em nutrientes (CUSIDÓ *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.*, 2016).

Os lodos primários apresentam teor de sólidos de 20 a 45%, constituído por cerca de 85% de fibras de madeira, materiais inorgânicos como CaCO₃, com cerca de 10%, resinas de madeira, subprodutos de lignina e sólidos inertes rejeitados durante o processo de recuperação química. Esse resíduo é caracterizado por elevados teores de matéria orgânica e de cálcio, e baixos teores de nitrogênio (N), fósforo (P) e magnésio (Mg) (OLIVEIRA, 2009).

Nos lodos secundários é feito tratamento com microrganismos cuja ação incorpora nutrientes ao resíduo como nitrogênio e fósforo, sobretudo o nitrogênio, uma vez que a própria madeira já é rica em fósforo, aumentando a quantidade de matéria orgânica (OLIVEIRA, 2009).

As cinzas são resíduos provenientes da queima de cavacos e carvão mineral que são utilizados para gerar energia nas caldeiras. Esse resíduo é uma mistura de areia, moinha de carvão e cinzas (BARRETO, 2008; OLIVEIRA, 2009).

A areia é um resíduo produzido nas caldeiras de leito fluidizado quando é necessária a renovação das areias que constituem o leito fluidizado (MODOLO, 2006).

As cinzas são consideradas como resíduos inertes (II B), uma vez que são resultado da queima de biomassa em caldeiras. Os demais resíduos (*dregs*, *grits* e lama de cal) são classificados como não inertes (II A) por conterem sódio, cloro e sulfato acima dos limites estabelecidos pela NBR 10004:2004 (RIBEIRO, 2010). No entanto, devido a variabilidade do processo produtivo, podem ocasionar a variação de pH, ultrapassando os valores permitidos pela norma (2,1 a 12,4), sendo então classificados como perigosos (HE; LANGE e DOUGHERTY, 2009; JIA; MAURICE e ÖHLANDER, 2013; NURMESNIEMI et al., 2005).

3.3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Os recursos naturais estão em rota de extinção devido às agressões ao meio ambiente e extrações constantes de matérias-primas naturais por parte dos diversos setores produtivos em todo o planeta. O crescimento industrial e populacional, aliado a demanda por bens de consumo, aumentaram a produtividade e, com isso, o acúmulo de passivos ambientais. Mediante ao exposto, é de extrema importância dar aos resíduos industriais o destino adequado, sendo ecológica e economicamente viável (SANTA *et al.*, 2017).

A valorização dos resíduos tem como intuito a redução da extração dos recursos naturais, muitas vezes provenientes de fontes não renováveis, que são usados ou transformados em produtos e, em seguida, descartados em aterros ou incinerados. Além disso, a necessidade energética utilizada em algumas vias de processos de reciclagem é menor do que as utilizadas na extração e tratamentos dos recursos naturais (RAUPP-PEREIRA, 2006; POULIKAKOS *et al.*, 2016).

Alternativas de reutilização e reciclagem de resíduos buscam dar um destino final mais sustentável para esses materiais, valorizando-os como matérias-primas nos diversos segmentos produtivos, tornando-os ainda mais sustentáveis quando são utilizados pela própria empresa geradora (MODOLO *et al.*, 2011).

A viabilidade da valorização dos materiais é dependente da sua acessibilidade, volume produzido, grau de pureza, condições de mercado, custos e disponibilidade de transporte, custo de disposição de resíduos e questões ambientais relacionadas a sua reutilização (RAUPP-PEREIRA, 2006).

O setor de papel e celulose, em sua maioria, utiliza aterro para a deposição segura dos rejeitos gerados no processo produtivo, resultando em altos volumes de resíduos e elevado custo econômico. A escassez de matérias-primas aliada às questões ambientais está fazendo com que o setor busque novas formas de deposição mais sustentáveis, afim de permitir o tratamento, reciclagem, reutilização ou valorização energética de parte dos resíduos produzidos (CERNEC, 2005; MARTÍNEZ, COTES e CORPAS, 2012).

Essas novas formas de valorização dos resíduos podem ser aplicadas em alguns setores da economia, como agricultura, construção civil, em materiais cerâmicos e para a geração de energia. Encontram-se na literatura, Tabela 3, estudos sobre essa temática, mostrando que *dregs* podem ser usados na agricultura e construção civil, *grits* e lama de cal na agricultura, construção civil e materiais cerâmicos. Os lodos da estação de tratamento de efluentes são os resíduos que apresentam maior amplitude de aplicação, podendo ser utilizados na agricultura, construção civil, materiais cerâmicos e geração de energia.

A areia e as cinzas provenientes do leito fluidizado e da queima de biomassa, respectivamente, não são resíduos específicos da indústria de papel e celulose. Encontram-se na literatura diversos trabalhos sobre a valorização das cinzas derivados de variados setores da economia. Guo *et al.* (2016b) e Teixeira *et al.* (2014) estudaram a aplicação de cinzas em materiais cerâmicos. Ilkentapar *et al.* (2017) e Sandhu e Siddique (2017) avaliaram a adição de cinzas nas propriedades do concreto. Flores *et al.* (2017) e Hasan *et al.* (2016) investigaram o uso de cinzas como fertilizante para o solo.

Tabela 3 – Aplicação de resíduos em diversos setores da economia encontrados na literatura.

Resíduos	Agricultura	Construção Civil	Materiais cerâmicos	Energia
<i>Dregs</i>	Almeida et al. (2007)			
	Branco (2011)	Modolo <i>et al.</i> (2010)		-
	Cabral <i>et al.</i> (2008)			
	Zambrano <i>et al.</i> (2010)			
<i>Grits</i>		Miranda <i>et al.</i> (2011)	Wolff (2008)	-
	Maciel, Alves e Silva (2015)	Modolo <i>et al.</i> (2010)		
		Siqueira e Holanda (2013)		
Lama de cal	Maciel, Alves e Silva (2015)	Amaral (2016)	Neves (2013)	-
	Nurmesniemi <i>et al.</i> (2005)	Buruberry, Seabra e Labrincha (2015)	Qin <i>et al.</i> (2015)	
	Zhang, Wang e Jiang (2013)		Wolff (2008)	
Lodos de ETE	Gallardo <i>et al.</i> (2012)	Cavdar <i>et al.</i> (2017) Goel e Kalamdhad (2017) Vegas <i>et al.</i> (2009) Vieira <i>et al.</i> (2016)	Cademartori <i>et al.</i> (2017)	Chen <i>et al.</i> (2014)
	Kawatoko e Rizk (2010)		Cusidó <i>et al.</i> (2015)	Gottumukkala <i>et al.</i> (2016)
	Mäkelä <i>et al.</i> (2012)		Martínez, Cotes e Corpas (2012)	Guaitolini (2014)
	Oliveira (2009)		Modolo <i>et al.</i> (2011)	Kaluza <i>et al.</i> (2014)
	Ribeiro <i>et al.</i> (2010)		Pinheiro (2008)	San José <i>et al.</i> (2014)
			Wolff <i>et al.</i> (2015)	Veluchamy e Kalamdhad (2017)

Fonte: Autor, 2018.

3.4 CERÂMICAS POROSAS

Cerâmicas porosas constituem componentes-chave para várias aplicações de engenharia, o que resulta em pesquisas intensas sobre novos métodos de processamento, que permitam produzir peças com faixas cada vez maiores de morfologia e propriedades. Esses materiais podem ser projetados para possuir as propriedades necessárias para uma aplicação específica, através da modificação e otimização de técnicas de processamento, e podem ser adaptados para possuir as propriedades desejadas através do controle da microestrutura (HAMMEL, IGHODARO, OKOLI, 2014; VAKIFAHMETOGLU, ZEYDANLI, COLOMBO, 2016).

A aplicação potencial de cerâmica porosa não é apenas governada pela composição química da matriz cerâmica, mas também pelas características de porosidade, como distribuição de tamanho de poro, tortuosidade, área de superfície específica, porosidade aberta (interconectada) e fechada, porosidade alinhada ou graduada, onde todos são determinados pelo processo de fabricação selecionado (VAKIFAHMETOGLU, ZEYDANLI, COLOMBO, 2016).

A porosidade na cerâmica também é caracterizada pela fração volumétrica. O volume de poros pode variar de 0 a aproximadamente 90% da peça e muitas propriedades são dependentes da forma e distribuição dos poros (KINGERY, BOWEN e UHLMANN, 1976 *apud* SOUSA, 2015).

Durante a queima podem ocorrer mudanças significativas no tamanho de partículas, na morfologia e no tamanho de poros. Além disso, o nível de porosidade, conectividade, forma e distribuição dos poros podem afetar, por exemplo, a condução térmica e o isolamento térmico de cerâmicas porosas (HAN *et al.*, 2017; SOUSA, 2015).

A porosidade é classificada em micro, meso e macroporos, conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação do tamanho de poros conforme a IUPAC.

Classificação	Tamanho de poro
Microporos	Diâmetro < 2 nm
Mesoporos	2 nm < diâmetro < 50 nm
Macroporos	Diâmetro > 50 nm

Fonte: Adaptado de VAKIFAHMETOGLU, ZEYDANLI, COLOMBO, 2016.

A morfologia do poro determina fortemente suas propriedades e também o campo de aplicação. Porosidade aberta apresenta elevada

permeabilidade e área superficial específica, baixas densidade relativa e queda de pressão. Porosidade fechada apresenta boas propriedades para isolamento térmico. A porosidade alinhada fornece propriedades anisotrópicas, o que pode ser vantajoso quando a máxima permeabilidade axial é desejada. A porosidade graduada pode ser benéfica quando uma superfície porosa se destina a ser acoplada a outro material, como, por exemplo, no caso da integração de bio-implantes com tecidos. Portanto, a combinação de diferentes morfologias e tamanhos de poros em uma única estrutura amplia significativamente a gama de aplicações que podem ser realizadas usando cerâmicas porosas (MAURATH e WILLENBACHER, 2017; VAKIFAHMETOGLU, ZEYDANLI, COLOMBO, 2016; WEI *et al.*, 2017).

A Figura 2, representa diferentes tipos de poros.

Figura 2 – Representação dos tipos de poro: (a), (b) e (c) abertos, sendo (a) porosidade aberta interconectada, (b) gargalo de garrafa e (c) cilíndrico, (d) fechado e (e) rugosidade na superfície.



Fonte: FERREIRA *et al.*, 2007.

As técnicas de fabricação de cerâmicas porosas podem ser classificadas quanto a sua morfologia, natureza, estrutura e configuração, tais como: método sol-gel, sinterização, inversão de fases, colagem da barbotina, extrusão, injeção, colagem em fita, prensagem uniaxial e isostática e moldagem de deslizamento (CUI *et al.*, 2008; HAO *et al.*, 2004; KHARTON *et al.*, 2006; KHEMAKHEM, LARBOT e BEN *et al.*, 2009; MASMOUDI *et al.*, 2006; STUDART *et al.*, 2006).

Aliada às técnicas de caracterização, a porosidade pode ser obtida através do método de adição de agente espumante ou aeração do material

(*gelcasting*), sinterização incompleta, esponja polimérica (réplica), adição de agentes porogênicos sacrificiais e através de reação química com dissociação de fases sendo uma delas gasosa (PRADO, 2014).

As aplicações de cerâmicas porosas vêm aumentando devido à combinação de suas características, tais como resistência mecânica, resistência química a ambientes agressivos, inércia térmica e elevada permeabilidade, podendo ser utilizada como materiais filtrantes, suportes de catalizadores, trocadores de calor e isoladores térmicos (MARTÍN *et al.*, 2016; SIMÃO *et al.*, 2015; VASANTH, PUGAZHENTHI e UPPALURI, 2011).

Essas membranas são muito caras do ponto de vista técnico-econômico, devido à utilização de matérias-primas de alto valor como alumina, zircônia, titânia e sílica. O desenvolvimento de membranas cerâmicas de menor custo, utilizando materiais naturais como argilas e minerais, aparecem como uma solução eficaz. Devido à compatibilidade química de alguns resíduos com matérias-primas naturais, há a possibilidade de inseri-los na matriz cerâmica, diminuindo o consumo de recursos naturais e o impacto ambiental (JEDIDI *et al.*, 2009; MAJOUJI *et al.*, 2011).

Os filtros cerâmicos podem ser utilizados no processo de refino e purificação de metais fundidos, filtração de gases quentes, isolantes térmicos, membranas, etc. Para essas aplicações, o filtro deve aliar permeabilidade com resistência mecânica, afim de reduzir a queda de pressão durante a filtragem (ISOBE *et al.*, 2007; INNOCENTINI *et al.*, 2009).

Para se conseguir elevada permeabilidade, é necessário se aumentar a porosidade, porém essa característica pode provocar a redução da resistência mecânica do filtro. Para que isso não ocorra, é necessário um elevado controle da microestrutura do material cerâmico a fim de se conseguir um filtro altamente permeável e com boas propriedades mecânicas (ISOBE *et al.*, 2007).

Esse controle está relacionado com o tamanho dos poros. O desenvolvimento de um método que alie a variação da porosidade com o tamanho dos poros é necessário para se obter as propriedades desejadas (INNOCENTINI *et al.*, 2009).

A relação entre porosidade e permeabilidade poderá depender também da direção e distribuição dos poros. A distribuição uniforme e paralela à direção do fluxo faz com que a permeabilidade do filtro seja aumentada (ISOBE *et al.*, 2007).

Outra variante na relação porosidade e permeabilidade é o emprego de agente conector de poros, como por exemplo, uma fibra. O tamanho e

o diâmetro das fibras influenciam no tamanho dos poros, alterando fortemente a porosidade (ISOBE *et al.*, 2006).

3.4.1 Permeabilidade em membranas cerâmicas

Uma das propriedades mais importantes de filtros cerâmicos é a permeabilidade, sendo fundamental na seleção do meio filtrante.

Para Innocentini, Sepulveda e Ortega (2005, p. 318), a permeabilidade pode ser definida como “a medida macroscópica da facilidade a qual um fluido pode fluir através dos espaços de um meio poroso”.

A permeabilidade é dependente do tamanho e continuidade dos poros. Está associada à interação entre o meio poroso e o fluido passante, e não a uma propriedade inerente de cada um (MEHTA e MONTEIRO, 1994; SCHEIDEGGER, 1974).

Os filtros devem apresentar alta permeabilidade, eficiência de retenção de partículas e boa resistência mecânica. Cerâmicas porosas com baixa permeabilidade não são viáveis para aplicação como filtros, pois apresentam baixas taxas de filtração. Porém, podem ser utilizados para evitar a entrada de agentes indesejados que podem causar danos ao material (DONADEL, 2010; STUDART *et al.*, 2006).

Cerâmicas porosas que apresentam poros grandes favorecem a permeabilidade, porém reduzem a eficiência de coleta de partículas indesejadas. Estruturas com poros pequenos aumentam a eficiência na retenção de particulados sólidos, mas também causam uma maior queda de pressão no filtro. Com isso, a porosidade deve ser controlada a fim de garantir a permeabilidade desejada com o propósito de obter melhor resultado para a aplicação na qual o filtro será empregado (SOUSA, 2008).

Pode-se definir permeabilidade como uma medida da facilidade que o fluido tem para transpor um meio poroso através de seus poros ou vazios. A dificuldade de o fluido atravessar o meio poroso provoca perda de carga (PRADO, 2014).

Permeabilidade de meios porosos é usualmente expressada por parâmetros derivados de duas principais equações, a Lei de Darcy (Equação 3) e a equação de Forchheimer (Equação 4) (INNOCENTINI *et al.*, 1999a).

Para fluidos incompressíveis a baixa velocidade, escoando através de um meio poroso, Darcy propôs o gradiente de pressão expressado pela Equação 3 (INNOCENTINI *et al.*, 1999a):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s \quad \text{Equação 3}$$

onde:

ΔP é a diferença de pressão (para fluidos compressíveis, $\Delta P = P_0^2 - P_i^2 / 2P_0$; para fluidos incompressíveis, $\Delta P = P_0 - P_i / P_0$);

L é a espessura do meio;

μ é a viscosidade do fluido;

v_s é a velocidade superficial do fluido;

k_1 é atribuído à permeabilidade Darciana.

A constante de permeabilidade Darciana, conhecida como k_1 , é uma propriedade apenas da estrutura porosa no qual os efeitos viscosos durante o escoamento em baixas velocidades referem-se ao atrito entre as moléculas do fluido e deste com as paredes do meio poroso (SALVINI, INNOCENTINI e PANDOLFELLI, 2002).

Para altas velocidades de escoamento e fluidos compressíveis, Forchheimer adicionou um segundo termo que corresponde às forças inerciais, causadas pela turbulência do fluido e/ou pela tortuosidade do meio poroso, relacionado à constante de permeabilidade não Darciana, k_2 , conforme Equação 4 (INNOCENTINI *et al.*, 1999b):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad \text{Equação 4}$$

onde:

ρ é a densidade do fluido;

k_2 é atribuído à permeabilidade não Darciana.

A avaliação de k_1 e k_2 é de grande importância porque estão intrinsecamente relacionados com características da estrutura porosa, como porosidade e tamanho e morfologia dos poros para o escoamento do fluido. Qualquer alteração nas variáveis de processamento que resulte em um aumento da porosidade interconectada (aberta) e do tamanho dos poros ou uma diminuição da tortuosidade e rugosidade dos poros levará a valores mais altos de k_1 e k_2 (INNOCENTINI *et al.*, 1999b).

A permeabilidade é uma propriedade do material que depende diretamente da microestrutura do mesmo, a qual sofre influência da temperatura de sinterização (DONADEL, 2010). Constam na literatura trabalhos que avaliaram a permeabilidade em diferentes temperaturas. Donadel (2010) avaliou a eficiência de filtros cerâmicos catalíticos para

remoção de partículas e purificação de gases a altas temperaturas. Han *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2015) verificaram a permeabilidade ao gás para altas temperaturas em cerâmicas porosas de carbeto de silício (SiC), sendo as de Han *et al.* (2016) reforçadas com fibras de mulita. Simão *et al.* (2015) desenvolveram cerâmicas porosas com base em matérias-primas de baixo custo e analisaram a permeabilidade para aplicações ambientais. Topates *et al.* (2013a e 2013b) investigaram a permeabilidade em cerâmicas porosas desenvolvidas a partir de nitreto de silício (Si_3N_4 e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, respectivamente).

A Tabela 5 apresenta os coeficientes de permeabilidade relacionados à temperatura de sintetização.

Tabela 5 – Constantes de permeabilidade (k_1 e k_2) em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k_1 (m ²)	k_2 (m)	Referências
950	$4,65 \times 10^{-12}$	$4,67 \times 10^{-08}$	Donadel (2010)
1000	$4,70 \times 10^{-12}$	$5,85 \times 10^{-09}$	
1050	$4,30 \times 10^{-12}$	$4,30 \times 10^{-08}$	
1100	$4,25 \times 10^{-12}$	$3,55 \times 10^{-09}$	
1450	$1,64 \times 10^{-11}$	-	Han <i>et al.</i> (2016)
1180	$1,35 \times 10^{-15}$	$1,06 \times 10^{-11}$	Simão <i>et al.</i> (2015)
1750	$7,90 \times 10^{-14}$	$8,70 \times 10^{-10}$	Topates <i>et al.</i> (2013a)
	$8,30 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-09}$	
	$1,07 \times 10^{-13}$	$1,78 \times 10^{-09}$	
1750	$1,61 \times 10^{-13}$	$3,01 \times 10^{-09}$	Topates <i>et al.</i> (2013b)
	$7,10 \times 10^{-14}$	$6,20 \times 10^{-10}$	
1750	$1,90 \times 10^{-13}$	$3,20 \times 10^{-09}$	Wang <i>et al.</i> (2015)
	850	$1,94 \times 10^{-12}$	

Fonte: Autor, 2018.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Serão apresentados nos tópicos subsequentes os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram matérias-primas comerciais fornecidas pela empresa Colorminas Colorífico e Mineração (Criciúma/SC) e resíduos da indústria de papel e celulose localizada no planalto serrano de Santa Catarina. As matérias-primas comerciais são caulim, feldspato sódico (albita) e feldspato potássico. Os resíduos são lama de cal e areia, Figura 3, que apresentam elevados teores de carbonato de cálcio e sílica, respectivamente.

Figura 3 – Resíduos *in natura*, a) lama de cal e b) areia.



Fonte: Autor, 2018.

Conforme Simão *et al.* (2015), cerâmicas porosas podem ser obtidas a partir de formulação constituída por: carbonato de cálcio com a função de gerar poros; caulim, que funciona como ligante dos constituintes no estado verde; feldspato (sódico e potássico) são utilizados como fundentes, com a função de reduzir a temperatura de sinterização; e quartzo, que é utilizado como elemento estrutural e redutor de distorção das peças cerâmicas. Esses resíduos apresentam características semelhantes às matérias-primas comerciais e têm potencial para substituírem alguns materiais, como carbonato de cálcio e quartzo (sílica).

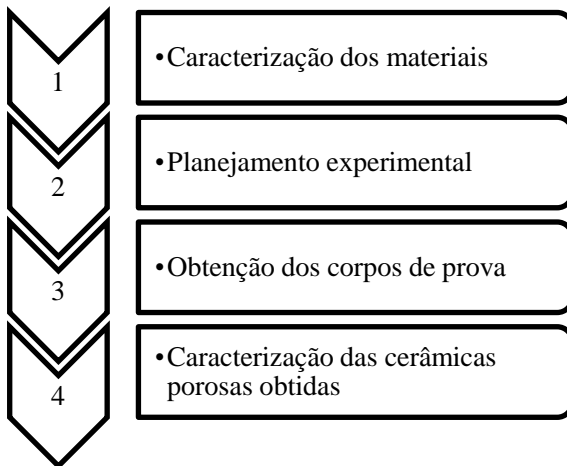
Foram adicionadas a formulação fibras de nylon 6,6 para atuarem como agente conector de poros com o intuito de aumentar a permeabilidade. Utilizou-se ainda, bentonita, que atua como agente plastificante da composição cerâmica. Álcool isopropílico foi adicionado

para manter as fibras poliméricas suspensas e dispersas na suspensão e assim obter adequada dispersão e homogeneidade das fibras na composição.

4.2 MÉTODOS

A metodologia proposta para o desenvolvimento das cerâmicas porosas foi dividida em quatro etapas, conforme representada pela Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma das etapas do procedimento experimental.

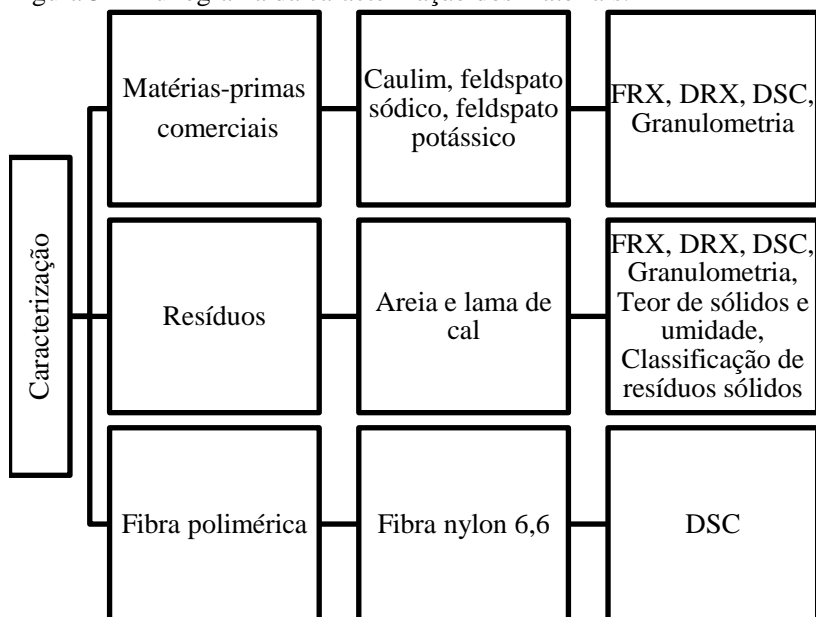


Fonte: Autor, 2018.

4.2.1 Etapa 1: Caracterização dos materiais

A Figura 5, mostra as análises e ensaios realizados em cada material.

Figura 5 – Fluxograma da caracterização dos materiais.



Fonte: Autor, 2018.

4.2.1.1 Análise química

A análise por fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva que permite a análise qualitativa e quantitativa da composição elementar e consiste em três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostras e detecção desses raios X (SOUSA, 2014; VELOSO e SILVA, 2017).

A análise foi realizada em equipamento da marca PANALYTICAL, modelo WRFDX AXIOS MAX, no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) no SENAI de Criciúma (SC).

4.2.1.2 Análise mineralógica

A técnica de difração de raios-X (DRX) consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo θ . Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico se comporta como um espelho

semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre os raios refletidos da origem aos picos padrão de difração (EPP, 2016; FREITAS, 2005).

Foi utilizado um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD 6000, com radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), em um intervalo de leitura de 3° a 80° (2θ) e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Os ensaios foram executados no laboratório de caracterização de materiais do IDT/ UNESC.

4.2.1.3 Análise térmica

Analisada por Calorimetria exploratória diferencial (DSC), é uma técnica termoanalítica em que as variações da entalpia da amostra são analisadas em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a condições de temperatura controlada (HOHNE, HEMMINGER e FLAMMERSHEIM, 2003).

A análise foi realizada em equipamento da marca SDT Analyzer, modelo Q600, no laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec) da UNESC.

Esse equipamento também faz análise termogravimétrica (TGA), que analisa a variação de massa da amostra em função da temperatura (HOHNE, HEMMINGER e FLAMMERSHEIM, 2003).

4.2.1.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica dos materiais foi identificada por difração a laser em analisador de tamanho de partícula da marca CILAS, modelo PSA 1064. As análises foram executadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do IDT/ UNESC.

4.2.1.5 Teor de sólidos

A análise do teor de sólidos contido nos resíduos da indústria de papel e celulose, areia e lama de cal, é realizada junto ao ensaio de classificação de resíduos, conforme a norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a).

4.2.1.6 Teor de umidade

Para a avaliação do teor de umidade presente nas amostras de resíduos da indústria de papel e celulose, areia e lama de cal, as parcelas coletas foram pesadas em balança digital marca SHIMADZU, modelo BL

3200H, com leitura de 0,01 g. Em seguida, o material foi levado para secagem em estufa de laboratório a temperatura de 105 ± 5 °C por 24 h. Após o período de secagem, as amostras foram novamente pesadas. Os teores de umidade nos resíduos foram determinados através da Equação 5.

$$U\% = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

U = umidade da amostra, em %m;

M_u = massa úmida, em g;

M_s = massa seca, em g.

4.2.1.7 Classificação de resíduos sólidos

A classificação dos resíduos foi estabelecida seguindo a norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a), a qual determina os critérios de classificação e os códigos para a identificação dos resíduos de acordo com suas características.

A classificação é dividida em dois grupos, perigosos e não perigosos, sendo este último subdividido em não inerte e inerte.

Primeiramente, consultam-se os anexos A e B da NBR 10004 (ABNT, 2004a). Uma vez que o resíduo consta nos anexos e tem origem conhecida, o mesmo é classificado como resíduo perigoso Classe I. Caso não consta nesses anexos, são realizados ensaios de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, visto que a toxicidade é realizada pelo ensaio de lixiviação, segundo a NBR 10005 (ABNT, 2004b). Se alguns dos parâmetros analisados não atender os limites estabelecidos pela norma, o resíduo é classificado como perigoso (Classe I). Caso os resultados apresentem valores dentro dos limites especificados, o resíduo é classificado como não perigoso (Classe II), então é feito o ensaio de solubilização para classificá-lo como não inerte (Classe II A) ou inerte (Classe II B), conforme a norma NBR 10006 (ABNT, 2004c).

O ensaio para classificação foi realizado pela empresa de papel e celulose que disponibilizou os resíduos para a pesquisa.

4.2.2 Etapa 2: Planejamento experimental

4.2.2.1 Determinação da formulação das cerâmicas porosas

4.2.2.1.1 Composição cerâmica

Baseado no trabalho de Simão *et al.* (2015), no qual foram desenvolvidas cerâmicas porosas utilizando matérias-primas comerciais de baixo custo, selecionou-se a formulação que apresentou o melhor resultado de porosidade, permeabilidade e resistência mecânica (Formulação 1, Tabela 6). A partir desta formulação, substituiu-se duas matérias-primas, carbonato de cálcio e quartzo, por resíduos da indústria de papel e celulose, lama de cal e areia, respectivamente. A formulação sem resíduos foi denominada Formulação 1 e a formulação contendo resíduos, Formulação 2.

Devido à diferença entre o teor de cada elemento químico presente nas matérias-primas em relação aos resíduos, foi necessário ajustar a quantidade dos materiais, Tabela 6, para a proximidade na composição química da Formulação 2 em relação a Formulação 1, conforme Tabela 7.

Tabela 6 - Formulação 1, sem resíduos, e Formulação 2, com resíduos.

Formulação 1	Quantidade (g)	Formulação 2	Quantidade (g)
Carbonato de cálcio	20	Lama de cal	21,6
Caulim	50	Caulim	51,2
Feldspato (Albita)	10	Feldspato (Albita)	6,8
Feldspato (Potássico)	10	Feldspato (Potássico)	10
Quartzo	10	Areia	10,4
Total	100	Total	100

Fonte: Formulação 1 - SIMÃO *et al.*, 2015; Formulação 2 - Autor, 2018.

Tabela 7 - Composição química, em %m, da Formulação 1 em relação a Formulação 2.

Óxidos	Formulação 1	Formulação 2
SiO ₂	46,53	47,54
Al ₂ O ₃	22,04	22,02
Na ₂ O	1,24	1,28
K ₂ O	1,59	1,59
CaO	11,71	11,72
MgO	0,29	0,21
MnO	0,03	0,00
Fe ₂ O ₃	0,36	0,28
TiO ₂	0,03	0,02
P ₂ O ₅	0,18	0,06
Perda Fogo	16,00	15,29
Total	100,00	100,00

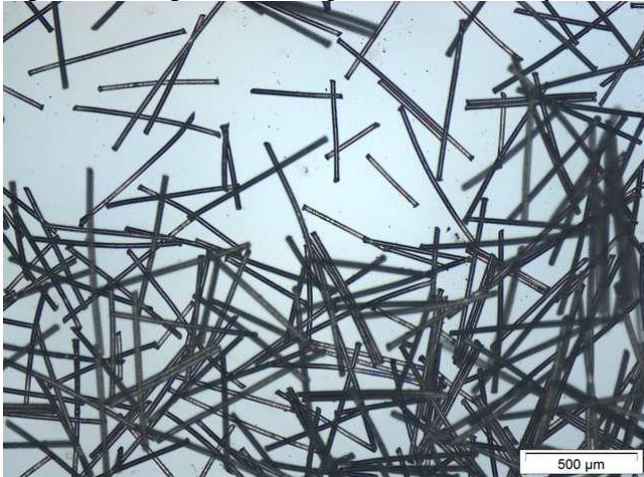
Fonte: Autor, 2018.

4.2.2.1.2 Tipo e teor de fibras

Corradetti *et al.* (2016) analisaram o desempenho de dois tipos de fibras, nylon 6,6 e polipropileno, para a melhora da permeabilidade variando a quantidade de fibras. Obtiveram como melhor desempenho a fibra de nylon 6,6 com 21,3% em volume.

Baseado nesses resultados, foi escolhida para o presente trabalho o uso da fibra nylon 6,6, com 500 µm de comprimento médio, 22 µm de espessura e densidade 1,14 g/cm³, conforme Figura 6, e foi realizado um planejamento estatístico tendo como ponto central o uso de 20% em volume de fibras.

Figura 6 – Imagem microscópica das fibras de nylon 6,6.



Fonte: Autor, 2018.

4.2.2.1.3 Tratamento térmico

As temperaturas de sinterização foram definidas experimentalmente através de uma amostra compactada com dimensões de aproximadamente 5 mm x 5 mm x 13 mm da composição sem a adição de fibras, submetida ao ensaio de dilatométrica óptica em equipamento da marca Expert System Solutions S.R.L., modelo Misura 3 HSM 1600-50, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C, no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec) da UNESC.

4.2.2.2 Planejamento estatístico

As formulações testadas foram definidas a partir de um planejamento estatístico, levando-se em consideração duas variáveis: teor de fibras e temperatura de sinterização. Ambas foram variadas em dois níveis (-1 e +1), de modo a obter-se um planejamento fatorial 2^2 com um ponto central em triplicata. O planejamento fatorial é classificado como um método tipo simultâneo, onde as variáveis que influenciam significativamente na resposta são avaliadas ao mesmo tempo (MACEDO, 2007). Definiu-se o ponto central para o teor de fibras, baseado no trabalho de Corradetti *et al.* (2016) e variou-se em 8,0% para mais e para menos a fim de se conseguir maior sensibilidade na visualização dos resultados. As temperaturas de sinterização foram

determinadas por dilatométrica, conforme consta o resultado na sessão 5.1.2.4.

A Tabela 8 apresenta as corridas experimentais avaliadas neste trabalho.

Tabela 8 – Planejamento fatorial.

Corridas	Variáveis	
	Teor de fibras (vol. %)	Temperatura de Sinterização (°C)
1	12	1100
2	12	1160
3	28	1100
4	28	1160
5	20	1130
6	20	1130
7	20	1130

Fonte: Autor, 2018.

Para cada corrida experimental foram confeccionados oito corpos de prova.

4.2.3 Etapa 3: Obtenção dos corpos de prova

4.2.3.1 Preparação da composição cerâmica

Devido à irregularidade nos tamanhos de partículas dos resíduos *in natura*, foi necessário uniformizá-las.

A areia apresentava tamanhos de partículas grandes. Primeiramente, foi realizada moagem a seco em moinho de bolas cilíndrico marca CienlaB, modelo CE-500/D, revestido internamente e contendo esferas de porcelana com 30 mm de diâmetro, durante 24 h em rotação de 250 rpm. A moagem a seco é realizada pelo mecanismo de quebra por impacto. As esferas sofrem ação da gravidade e se chocam umas com as outras, no qual a força é aplicada rapidamente e com intensidade superior à resistência da partícula nas zonas de quebra das esferas (MAZZINGHY, 2009).

Após a moagem a seco, verificou-se que aproximadamente 10% do resíduo apresentava granulometria superior a 44 μm (325 *mesh*). Realizou-se, então, moagem a úmido em moinho de bolas cilíndrico com esferas de 20 mm de diâmetro, com proporção 1:1, durante 1 h com rotação de 250 rpm. Ao final da moagem, todas as partículas

apresentaram granulometria inferior a $44\ \mu\text{m}$ (325 *mesh*). A moagem a úmido é realizada pelo mecanismo de quebra por atrito. As esferas sofrem deslizamento umas sobre as outras sobre a superfície interna do moinho, fragmentando as partículas (MAZZINGHY, 2009). A barbotina foi colocada em estufa de laboratório, marca CienlaB, modelo CE-220/100, a temperatura de $80 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ por 24 h. Posteriormente à secagem, a mesma foi desagregada manualmente em malha $500\ \mu\text{m}$ (35 *mesh*).

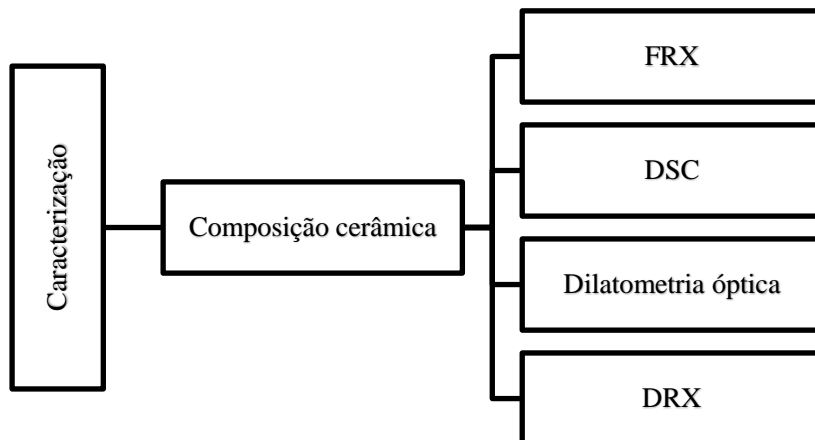
A lama de cal foi submetida somente a moagem a úmido, em moinho de bolas cilíndrico com esferas de 20 mm de diâmetro, na proporção 1:1, com rotação de 250 rpm, durante 30 min, devido suas partículas não serem tão grosseiras. Após a moagem, todas as partículas apresentaram granulometria inferior a $44\ \mu\text{m}$ (325 *mesh*). A barbotina foi colocada em estufa de laboratório a temperatura de $80 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ por 24 h. Posteriormente a secagem da barbotina, a mesma foi desagregada manualmente em malha $500\ \mu\text{m}$ (35 *mesh*).

A formulação proposta utilizando resíduos foi homogeneizada a úmido em moinho de bolas cilíndrico com esferas de 20 mm, tendo 55% em massa de sólido e 45% em massa de água, durante o período de 3 h, para homogeneização dos pós. Após o período de moagem, a barbotina foi passada em malha $75\ \mu\text{m}$ (200 *mesh*) para uniformização dos tamanhos de partículas e foi colocada em estufa de laboratório a temperatura de $80 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ por 24 h. Posteriormente à secagem, a barbotina foi desagregada manualmente em malha $500\ \mu\text{m}$ (35 *mesh*).

4.2.3.2 Caracterização da composição cerâmica

A composição cerâmica a verde foi caracterizada conforme as análises mostradas na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma da caracterização da composição cerâmica a verde.



Fonte: Autor, 2018.

Os métodos de análise para as técnicas de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), Difração de Raios X (DRX) e Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) estão descritos na sessão 4.2.1. O ensaio de dilatometria óptica está descrito na sessão 4.2.2.1.3.

4.2.3.3 Adição de fibras nylon 6,6

Respeitando o planejamento estatístico, foram desenvolvidas três formulações com diferentes teores de fibras, conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Formulações estudadas.

Formulações	Teor volumétrico	
	Composição cerâmica (%)	Fibras de Nylon 6,6 (%)
F1	88	12
F2	80	20
F3	72	28

Fonte: Autor, 2018.

Foi utilizada a equação da densidade, Equação 6, para relacionar a quantidade em massa de composição e de fibras adicionadas a cada formulação.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

ρ = densidade, em g/cm³;

m = massa, em g;

v = volume, em cm³.

Para adição de fibras nas formulações foi utilizado álcool isopropílico P.A (Synth) com densidade 0,786 g/cm³, como solvente. Foi utilizada a proporção volumétrica 2:1 de álcool em relação à formulação.

A suspensão ficou sob agitação em agitador mecânico, marca SERVITECH, modelo C7-054, com rotação de 20 rpm e aquecimento a temperatura de 130 ± 5 °C em chapa aquecedora, marca Fisatom, modelo 752A. Esse procedimento foi realizado em capela de exaustão de gases, marca Permution, modelo CE0710, durante 2 h para melhor homogeneização e distribuição das fibras poliméricas na composição cerâmica e evaporação parcial do álcool isopropílico. Após esse período, a barbotina foi colocada em estufa de laboratório a temperatura de 70 ± 5 °C durante 24 h para completa secagem do pó. Posteriormente a secagem, a barbotina foi desagregada manualmente em sequência de malhas de 1000 µm (16 *mesh*), 600 µm (28 *mesh*) e 500 µm (32 *mesh*).

Como ligante foi utilizada bentonita, plastificante mineral, com densidade 2,6561 g/cm³, para promover a adesão superficial e liga na barbotina. Foi utilizada a quantidade de 5% em volume de bentonita em relação ao teor volumétrico da composição cerâmica para todas as formulações, conforme descrito na Tabela 10.

Tabela 10 – Formulações estudadas com adição de bentonita.

Formulações	Teor volumétrico		
	Bentonita (%)	Composição cerâmica (%)	Fibras de nylon 6,6 (%)
F1	5	83	12
F2	5	75	20
F3	5	67	28

Fonte: Autor, 2018.

4.2.3.4 Conformação dos corpos de prova

As formulações foram umidificadas a 10% com água e mantidas em repouso em recipiente fechado por no mínimo 8 h, a fim de uniformizar a umidade. Após o período de uniformização, as formulações foram desagregadas manualmente em sequência de malhas de 1000 μm (16 *mesh*), 600 μm (28 *mesh*) e 500 μm (32 *mesh*).

A conformação foi realizada em prensa hidráulica uniaxial da marca Gabrielli, modelo GT 0785, com pressão máxima de 127 MPa, com desaerações de 36 e 85 MPa. Foram obtidas pastilhas cilíndricas, Figura 8, com valores médios de 62,3 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura.

Figura 8 – Pastilhas cilíndricas obtidas por prensagem uniaxial.



Fonte: Autor, 2018.

4.2.3.5 Sinterização dos corpos de prova

As temperaturas finais de sinterização foram definidas experimentalmente, através do ensaio de dilatométrica óptica, onde se obteve a retração linear do material em função da temperatura. Entretanto, não se manteve a mesma taxa de queima utilizada no ensaio de dilatométrica para a sinterização dos corpos de prova. Diferentes taxas de aquecimento foram aplicadas ao longo do processo. Inicialmente aplicou-se a taxa de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 270 $^{\circ}\text{C}$ o qual permaneceu por 1 h, para eliminação completa das fibras de nylon 6,6. Permaneceu na taxa de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 750 $^{\circ}\text{C}$, durante 1 h, para total eliminação do carbonato de cálcio. Para atingir a temperatura máxima, foi utilizada a taxa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo por 15 min.

O patamar de sinterização para as três formulações foi o mesmo variando apenas a temperatura final de queima. As peças foram sinterizadas em forno de queima rápida, Figura 9, marca FORTELAB, modelo C70, no laboratório de cerâmica pertencente ao IDT/ UNESC.

Figura 9 – Sinterização dos corpos de prova em forno queima rápida.

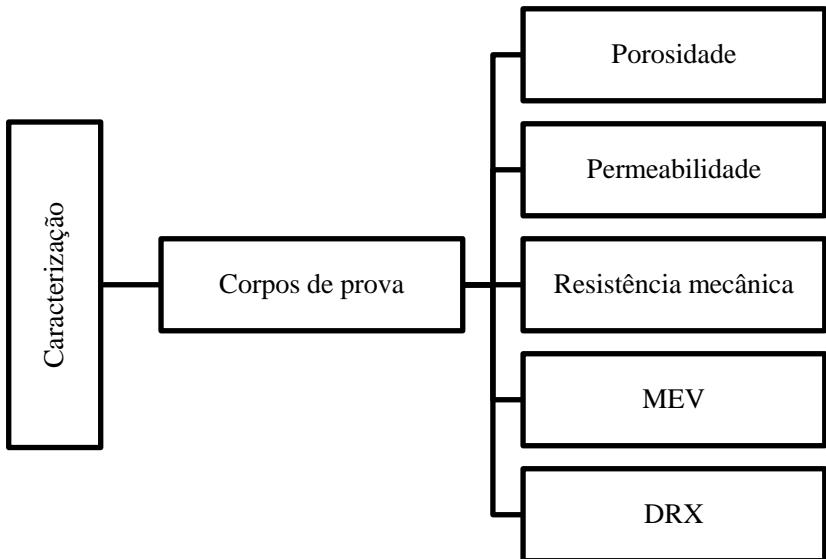


Fonte: Autor, 2018.

4.2.4 Etapa 4: Caracterização dos corpos de prova

A Figura 10 apresenta as técnicas realizadas para caracterizar as cerâmicas porosas.

Figura 10 – Fluxograma de caracterização dos corpos de prova após a sinterização.



Fonte: Autor, 2018.

O método de análise para a técnica de Difração de Raios X (DRX) está descrito no item 4.2.1.2.

4.2.4.1 Porosidade

A porosidade total (ϵ_t) é a soma dos volumes de poros abertos e fechados presentes na amostra. A porosidade aberta (ϵ_a) é a relação entre o volume de poros abertos e o volume total de poros.

O cálculo da porosidade total é obtido através da relação entre a densidade aparente a seco e a densidade real

A densidade aparente a seco (ρ_{ap}) foi determinada pelo método geométrico. Quatro corpos de prova de cada formulação foram medidos. As peças com dimensões de aproximadamente 62,3 mm x 2,5 mm foram medidas com paquímetro, marca Mitutoyo, modelo CD-81PSX, com precisão de 0,01 mm. No mínimo três medidas foram tomadas para cada

dimensão. A massa da amostra foi determinada em balança digital, com leitura de 0,01 g. A densidade foi determinada conforme Equação 7.

A densidade real (ρ_{real}) foi obtida por picnometria a gás hélio, em equipamento marca QUANTACHROME, modelo ULTRAPYC 1200e, a qual determina o volume real de um sólido, por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Essa técnica pode ser utilizada mesmo o sólido sendo poroso. Normalmente utiliza-se gás Hélio, devido ao tamanho de seus átomos serem pequenos, penetrando facilmente na amostra, além de ser um gás inerte (MOURA e FIGUEIREDO, 2002). A densidade real foi medida para cada temperatura de sinterização.

A porosidade aberta é o produto entre a absorção de água e a densidade aparente a seco.

Para determinação da absorção de água, as cerâmicas porosas sinterizadas foram pesadas em balança digital, com leitura de 0,01 g, para determinação da massa seca. Em seguida, foram imersas em água fervente durante o período de 2 h. Após esse período, foram imersas em água na temperatura ambiente durante o período de 2 h. Decorrido o tempo, retirou-se o excesso de água das amostras e as mesmas foram pesadas, para determinação da massa úmida.

As porosidades total e aberta são determinadas através das Equações 8 e 9, respectivamente (BARBA *et al.*, 2002).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{\pi \cdot \left(\frac{d^2}{4}\right)} \quad \text{Equação 7}$$

$$\varepsilon_t = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{\text{real}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

$$\varepsilon_a = \frac{AA \cdot \rho_{ap}}{\rho_{H_2O}} = \frac{(m_u - m_s) \cdot \rho_{ap}}{m_s \cdot \rho_{H_2O}} \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

ρ_{ap} = densidade aparente, em g/cm³;

m = massa corpo de prova, em g;

d = diâmetro corpo de prova, em cm;

ρ_{real} = densidade real, em g/cm³;

ε_t = porosidade total, em %;

ε_a = porosidade aberta, em %;

AA = índice de absorção de água, em %;

m_u = massa úmida, em g;

m_s = massa seca, em g;

ρ_{H_2O} = densidade da água a temperatura ambiente, g/cm³.

4.2.4.2 Permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade ao ar foram realizados no laboratório de engenharia química da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, em equipamento desenvolvido pelo próprio laboratório.

Foi utilizado o método de escoamento em regime estacionário, no qual pelo menos 10 conjuntos de valores de pressão do ar na entrada da amostra (P_e), pressão do ar na saída da amostra (P_s) e de velocidade superficial do ar (v_s) foram coletados. A equação de Forchheimer, Equação 4, para escoamento compressível, foi utilizada para ajuste dos coeficientes de permeabilidade (k_1 e k_2) pelo método dos mínimos quadrados.

Os coeficientes de permeabilidade são propriedades do meio poroso e não dependem do tipo de fluido ou da velocidade de escoamento. Três amostras de cada composição foram utilizadas para confirmar a reprodutibilidade e em cada ensaio, os valores de pressão e vazão foram coletados em tréplica para garantir a confiabilidade da curva. Os parâmetros para o ensaio de permeabilidade estão representados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de ensaio de permeabilidade.

Fluido	Ar seco
Temperatura (T)	~29 °C
Pressão atmosférica (P_s)	~710 mmHg
Altitude	862 m
Densidade do ar (ρ)	~1,09 kg/m ³
Viscosidade do ar (μ)	~1,88x10 ⁻⁵ Pa.s
Pressão aplicada	0 a 1500 mbar
Velocidade superficial do ar (V_s)	0 a 0,10 m/s
Diâmetro útil de escoamento (d)	2,74 cm
Área útil de escoamento (A)	5,90 cm ²
Número de pontos coletados	> 10

Fonte: Autor, 2018.

O diâmetro de poros (d_p) é calculado a partir de uma derivação da equação de Ergun, onde relaciona a permeabilidade Darciana e a porosidade aberta (INNOCENTINI, SEPULVEDA e ORTEGA, 2005), conforme Equação 10.

$$d_p = \left(\frac{150 * k_1}{2,25 * \epsilon_a} \right)^{0,5} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

d_p = diâmetro do poro, em m;

k_1 = constante de permeabilidade Darciana, em m^2 ;

ϵ_a = porosidade aberta, em %;

4.2.4.3 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica das cerâmicas porosas foi determinada através de ensaios de resistência à compressão, em corpos de prova com dimensões de aproximadamente 2,5 mm x 2,5 mm x 5 mm em uma máquina universal de ensaios mecânicos Emic, modelo DL 10000, utilizando célula de carga de 1000 kgf, com velocidade de 1 mm/min no laboratório de ensaios mecânicos pertencente ao IDT/UNESC.

4.2.4.4 Análise microestrutural

A avaliação da microestrutura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Zeiss, modelo EVO-MA10. Para analisar os poros e a interconexão gerados pela eliminação da fibra de Nylon 6,6, as peças sinterizadas foram cortadas, lixadas e polidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONHECIMENTO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO E FÍSICO DOS MATERIAIS E DA COMPOSIÇÃO ESTUDADA

5.1.1 Caracterização dos materiais

5.1.1.1 Análise química

Buscando-se a substituição de matérias-primas comerciais por resíduos, o ensaio de espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizado com intuito de verificar a semelhança química entre ambos. A Tabela 12 apresenta os elementos constituintes de cada material.

Tabela 12 – Composição química (% em massa) das matérias-primas comerciais e resíduos.

Elementos	Resíduos			Matérias-primas comerciais			
	Areia (%)	Lama de cal (%)	Carbonato de cálcio (%)	Caulim (%)	Feldspato (Albita) (%)	Feldspato (Potássico) (%)	Quartzo (%)
SiO ₂	98,29	1,06	0,37	47,83	74,66	65,89	97,87
Al ₂ O ₃	0,73	0,22	0,14	37,26	15,52	18,16	1,30
Na ₂ O	<0,05	1,06	-	0,22	7,75	3,67	0,33
K ₂ O	<0,05	<0,05	0,02	0,9	0,62	10,78	0,02
CaO	<0,05	53,55	58,00	0,09	0,34	0,90	-
MgO	<0,05	0,91	0,56	0,13	0,15	0,10	0,11
MnO	<0,05	0,10	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,56	0,16	0,03	0,49	0,14	0,12	0,08
TiO ₂	<0,05	<0,05	0,01	0,02	-	0,01	0,05
P ₂ O ₅	<0,05	0,65	0,04	0,03	0,34	-	-
Perda ao fogo	<0,39	42,25	43,28	13,27	0,44	0,30	0,18

Fonte: Autor, 2018.

Verificou-se a similaridade entre os elementos químicos presentes nos resíduos com as matérias-primas comerciais, confirmando a potencialidade de substituição. A lama de cal e o carbonato de cálcio possuem majoritariamente em suas composições óxido de cálcio (CaO), sendo 53,55% no resíduo e 58,00% na matéria-prima comercial. Também apresentam elevada perda ao fogo de 42,25% e 43,28%, respectivamente.

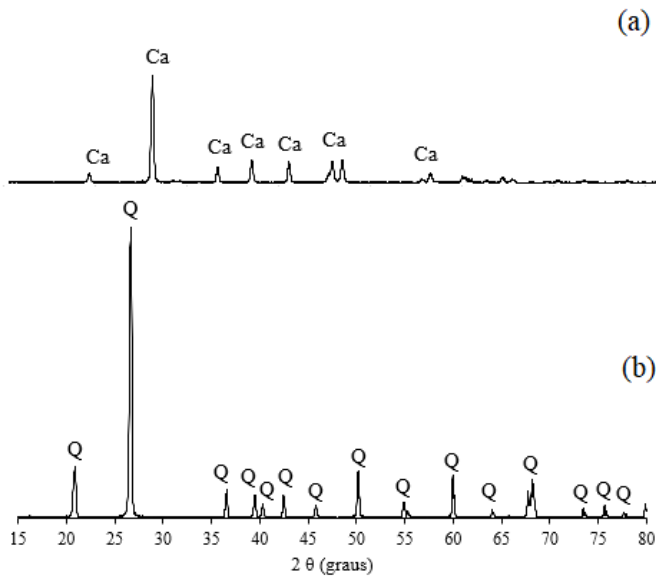
A areia e o quartzo são formados praticamente por sílica (SiO₂) e apresentam teores muito próximos, 98,29% e 97,87%, respectivamente.

5.1.1.2 Análise mineralógica

Os difratogramas apresentados na Figuras 11 e 12 apresentam as fases cristalinas contidas em cada material.

Figura 11 – Difratogramas de raios X dos resíduos: (a) lama de cal, (b) areia.

Ca = Calcita (5-0586 – CaCO_3)
Q = Quartzo (46-1045 – SiO_2)



Fonte: Autor, 2018.

Figura 12 - Difratoigramas de raios X das matérias-primas:
 (a) caulim, (b) feldspato albíta e (c) feldspato potássico.

Al = Albita (41-1480 - $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_8$)

Ka = Caulinita (29-1488 - $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$)

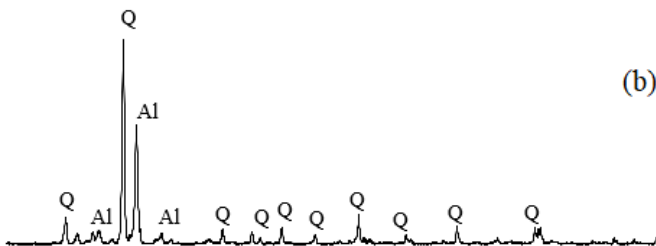
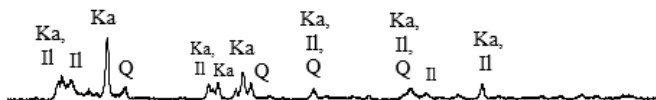
Il = Ilita (29-1496 - $\text{K}_{0,7} \text{Al}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$)

Mi = Microclínio (19-0932 - $\text{KAlSi}_3 \text{O}_8$)

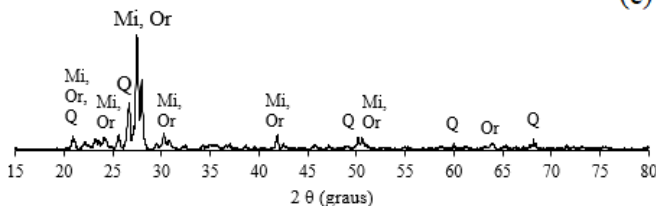
Or = Ortoclásio (31-0966 - $\text{KAlSi}_3 \text{O}_8$)

Q = Quartzo (46-1045 - SiO_2)

(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor, 2018.

A presença de CaO no resíduo lama de cal pôde ser confirmada na análise mineralógica, que detectou majoritariamente a presença da fase calcita (CaCO_3).

A areia é formada basicamente por sílica (SiO_2). O restante é produto dos contaminantes presentes na areia, que não influenciam nos resultados.

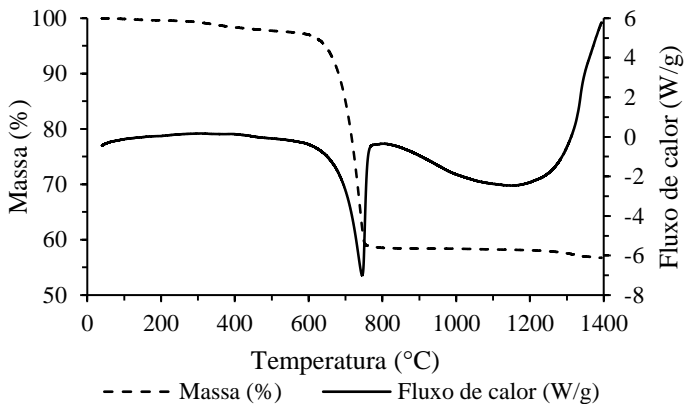
O caulim é constituído principalmente de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), um silicato de alumínio hidratado. O difratograma também indicou a presença de ilita ($\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2). Segundo Araújo (2008), esses minerais prejudicam propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade do mesmo.

Segundo Motter (2000), na indústria cerâmica o feldspato é representado por dois minerais: albita (feldspato sódico) e feldspato potássico (ortoclásio ou microclínio). O feldspato albita ou sódico é formado por albita ($(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$) e quartzo (SiO_2). O feldspato potássico é composto por microclínio (KAlSi_3O_8), ortoclásio (KAlSi_3O_8) e quartzo (SiO_2).

5.1.1.3 Análise térmica

O comportamento térmico dos materiais, avaliado pela calorimetria diferencial por varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), está representado nas figuras abaixo.

Figura 13 – DSC e TGA para a lama de cal.

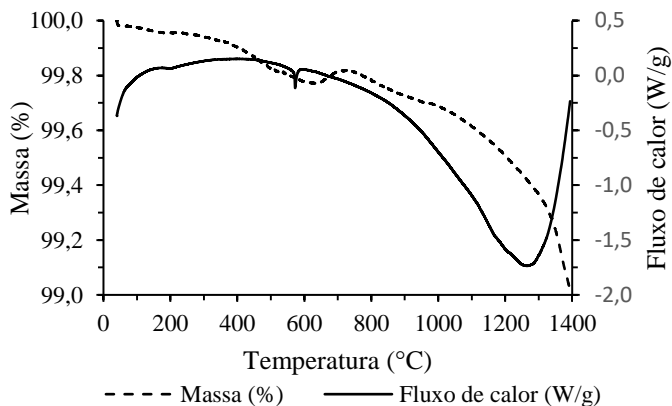


Fonte: Autor, 2018.

A análise de DSC e TGA para a lama de cal, Figura 13, apresentou uma variação exotérmica entre 200 e 500 °C com uma perda de massa de 2,0% associado à decomposição de matéria orgânica. O pico endotérmico

relativo à decomposição da calcita ocorreu em 743 °C com a perda de massa associada de 39,1%. No total, a perda de massa foi de 43,3%, próximo ao resultado obtido na análise química (FRX) (BARBA *et al.*, 2002).

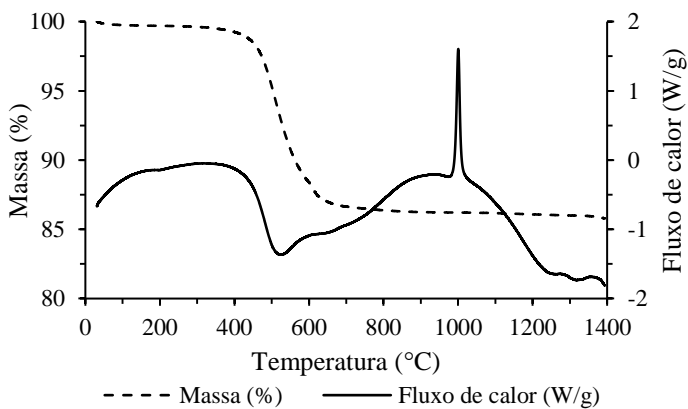
Figura 14 - DSC e TGA para a areia.



Fonte: Autor, 2018.

Para a areia, Figura 14, verificou-se um pico endotérmico em 573 °C, onde ocorre a inversão térmica de quartzo α para β (BARBA *et al.*, 2002).

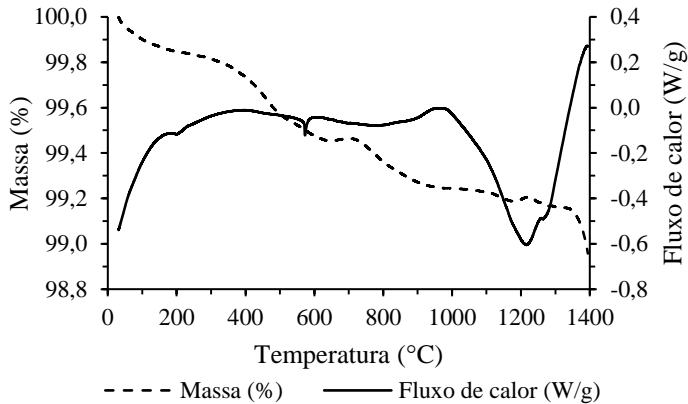
Figura 15 - DSC e TGA para o caulim.



Fonte: Autor, 2018.

O caulim, Figura 15, apresentou um pico endotérmico por volta de 504 °C, provavelmente associado à desidroxilação da caulinita, e um pico exotérmico em torno de 960 °C, possivelmente relacionado à formação da mulita (BARBA *et al.*, 2002; VIDA, NETO e RABELO, 2009).

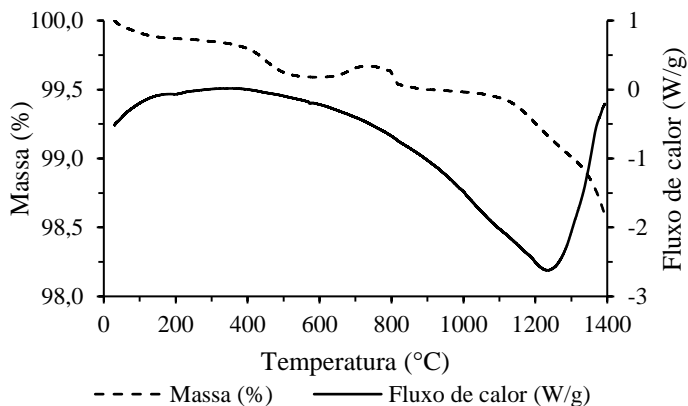
Figura 16 - DSC e TGA para o feldspato albita.



Fonte: Autor, 2018.

Verificou-se para o feldspato albita, Figura 16, um pico endotérmico em torno de 573 °C que está associado à transformação do quartzo α para o quartzo β (BARBA *et al.*, 2002). Também pôde-se observar um pico exotérmico a 985 °C, possivelmente associado ao ponto ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, ou seja, é o início de fusão do feldspato. O feldspato albita é caracterizado por apresentar baixo ponto de fusão, em torno de 1170 °C, e por uma fusão abrupta, bem como retração e fusibilidades dependentes da temperatura (BARBA *et al.*, 2002; GRIMSHAW, 1971).

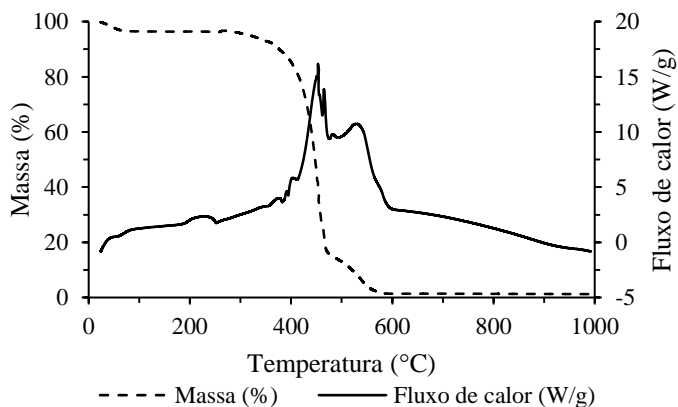
Figura 17 - DSC e TGA para o feldspato potássico.



Fonte: Autor, 2018.

Para o feldspato potássico, Figura 17, observou-se entre 700 e 800 °C um ganho de massa, após isso houve perda de massa, provavelmente associada à fusão. Apresenta ponto de fusão mais elevado que o feldspato albíta, com fusão completa em cerca de 1500 °C, e seu comportamento cerâmico se dá de forma mais progressiva. A massa fundida proveniente do feldspato potássico apresenta maior viscosidade, e dessa forma os limites térmicos de trabalho são relativamente mais amplos (BARBA *et al.*, 2002; MOTTER, 2000).

Figura 18 – DSC e TGA para a fibra de nylon 6,6.



Fonte: Autor, 2018.

Para a fibra de nylon 6,6, Figura 18, verificou-se uma variação exotérmica em aproximadamente 270 °C, indicando seu ponto de fusão e o início da perda de massa. Apresentou um pico exotérmico em 453 °C associado a uma grande perda de massa (80,0%), possivelmente referente a decomposição da fibra. Notou-se outro pico exotérmico em 465 °C, no qual verifica-se uma perda de massa mais suave, finalizando a decomposição da fibra próximo a 600 °C.

5.1.1.4 Análise granulométrica

A Tabela 13 mostra os resultados da análise granulométrica dos materiais, para os diâmetros de partícula a 10, 50 e 90% da distribuição.

Tabela 13 – Distribuição granulométrica do tamanho de partícula dos materiais.

Quantidade de partículas (%)	Diâmetro (µm)				
	Areia	Lama de cal	Caulim	Feldspato Albita	Feldspato potássico
10	2,74	2,46	1,21	2,24	2,28
50	13,84	14,24	7,44	13,99	14,43
90	30,68	29,86	37,97	47,66	50,07
Médio	15,57	15,57	13,93	19,98	21,13

Fonte: Autor, 2018.

Conforme consta na Tabela 13, lama de cal e areia apresentaram tamanho médio de partículas de 15,57 µm, caulim 13,93 µm, feldspato albita 19,98 µm e feldspato potássico 21,13 µm. Tamanhos de partículas semelhantes facilitam a homogeneização, evitam segregações e melhoram a conformação das peças. Quanto mais fina for a granulometria da massa cerâmica, maior será a reatividade entre as partículas durante a sinterização. Uma boa reatividade entre as partículas afeta significativamente as propriedades físico-mecânicas das peças sinterizadas (GUO *et al.*, 2016a)

Segundo Hubadillah *et al.* (2016), o tamanho de partículas influencia na formação de estrutura porosa e tamanho de poros. Diferentes tamanhos de partículas resultam em diferentes formas e densidades, o que poderia causar segregação ao misturar os pós.

5.1.1.5 Teor de sólidos e umidade

Os teores de sólido e umidade dos materiais estão descritos na Tabela 14. É importante conhecer o teor de umidade dos materiais, uma vez que um alto teor inviabiliza o uso em formulações de cerâmicas porosas. Segundo Costa (2006), a umidade em composições cerâmicas fabricadas por prensagem a seco deve ficar na faixa de 5 – 15%.

Tabela 14 – Teor de sólidos e umidade dos materiais.

Materiais	Teor de sólidos (%)	Umidade (%)	Desvio padrão
Areia	99,84	0,16	0,10
Lama de cal	71,21	28,79	0,23
Caulim	99,33	0,67	0,04
Feldspato Albita	99,86	0,14	0,04
Feldspato potássico	99,86	0,14	0,04

Fonte: Autor, 2018.

5.1.1.6 Classificação de resíduos sólidos

A classificação de resíduos quanto a sua periculosidade seguiu a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), avaliando-se inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade.

Nenhum dos resíduos analisados apresentaram inflamabilidade.

Os resíduos, areia e lama de cal, foram classificados como não corrosivo e não reativo, conforme Tabela 15.

Tabela 15 – Corrosividade e reatividade dos resíduos estudados.

Parâmetros	*VR	Areia	Lama de cal
Corrosividade			
pH em água 1:1	2 a 12,40	9,53	10,48
Reatividade			
Ácido cianídrico (mg/kg)	250	<0,02	<0,05
Ácido sulfídrico (mg/kg)	500	Ausente	**NA

VR: Valor recomendado; NA: Não analisado.

Fonte: Autor, 2018.

O ensaio de lixiviação (ABNT, 2004b) não identificou nenhum parâmetro acima do especificado, caracterizando os resíduos como não-

tóxicos. No ensaio de solubilização (ABNT, 2004c), os resíduos apresentaram resultados abaixo do valor de referência, sendo classificados como resíduo inerte, conforme Tabela 16.

Tabela 16 – Ensaio de lixiviação e solubilização nos resíduos estudados.

Parâmetros	*VR	Areia	Lama de cal
Lixiviado			
Arsênio (mg/L)	1,0	<0,008	<0,01
Bário (mg/L)	70,0	0,499	0,02
Cádmio (mg/L)	0,5	0,00578	<0,005
Chumbo (mg/L)	1,0	0,0382	<0,01
Cromo (mg/L)	5,0	<0,005	<0,01
Fluoretos (mg/L)	150,0	<0,03	1,1
Mercúrio (mg/L)	0,1	<0,001	<0,001
Prata (mg/L)	5,0	<0,00609	<0,01
Selênio (mg/L)	1,0	<0,007	<0,01
Solubilizado			
Alumínio (mg/L)	0,2	**NA	<0,05
Arsênio (mg/L)	0,01	**NA	<0,001
Bário (mg/L)	0,7	**NA	<0,005
Cádmio (mg/L)	0,005	**NA	<0,003
Chumbo (mg/L)	0,01	**NA	<0,002
Cianetos (mg/L)	0,07	0,02	<0,005
Cloretos (mg/L)	250,0	<0,1	9,82
Cobre (mg/L)	2,0	<0,005	0,005
Cromo total (mg/L)	0,05	**NA	0,006
Fenóis totais (mg/L)	0,01	<0,01	<0,0011
Ferro (mg/L)	0,3	0,2	0,014
Fluoretos (mg/L)	1,5	<0,1	0,18
Manganês (mg/L)	0,1	0,06	<0,002
Mercúrio (mg/L)	0,001	**NA	<0,0001
Nitrato (mg/L)	10,0	**NA	1,22
Prata (mg/L)	0,05	**NA	<0,003
Selênio (mg/L)	0,01	**NA	<0,002
Sódio (mg/L)	200,0	1,54	64,6
Sulfato (mg/L)	250,0	23,0	1,47
Surfactantes (mg/L)	0,5	**NA	<0,03
Zinco (mg/L)	5,0	0,0151	<0,006
Alumínio (mg/L)	0,2	**NA	<0,05
Arsênio (mg/L)	0,01	**NA	<0,001
Bário (mg/L)	0,7	**NA	<0,005

VR: Valor recomendado.

Fonte: Autor, 2018.

Baseado nos resultados apresentados, os resíduos estudados foram classificados como resíduo não perigoso e inerte (classe II-B).

5.1.2 Caracterização da composição

5.1.2.1 Análise química

A análise química da composição a verde estudada está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17 – Composição química a verde (% em massa).

Elementos	Teor (%)
Al ₂ O ₃	22,25
CaO	11,87
Fe ₂ O ₃	0,30
K ₂ O	1,32
MgO	0,35
MnO	<0,05
Na ₂ O	1,12
P ₂ O ₅	0,12
SiO ₂	46,23
TiO ₂	<0,05
B ₂ O ₃	-
Li ₂ O	-
BaO	<0,1
Co ₂ O ₃	<0,1
Cr ₂ O ₃	<0,1
PbO	<0,1
SrO	0,12
ZnO	<0,1
ZrO ₂ + HfO ₂	<0,1
Perda ao fogo	16,30

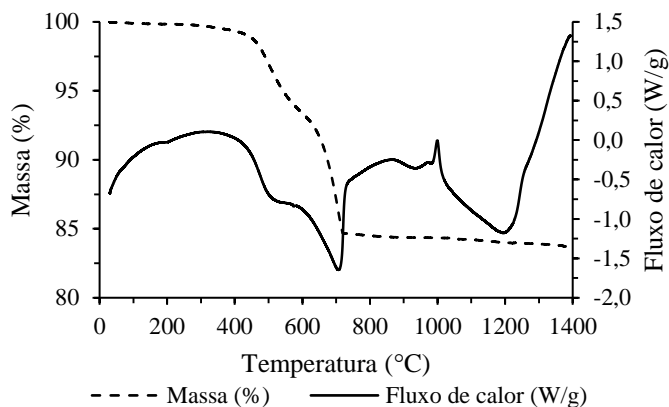
Fonte: Autor, 2018.

É verificada a presença majoritária dos óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃), que atuam como óxidos refratários. Observa-se também a presença de agentes de fluxo (CaO + K₂O + MgO + Na₂O), que influenciam significativamente no comportamento térmico do material, aumentando a retração linear, ou seja, aumentando a sinterabilidade (SIMÃO *et al.*, 2015)

5.1.2.2 Análise térmica

O comportamento térmico da composição a verde foi avaliado pela calorimetria diferencial por varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), conforme representado na Figura 19.

Figura 19 – DSC e TGA para a composição a verde.



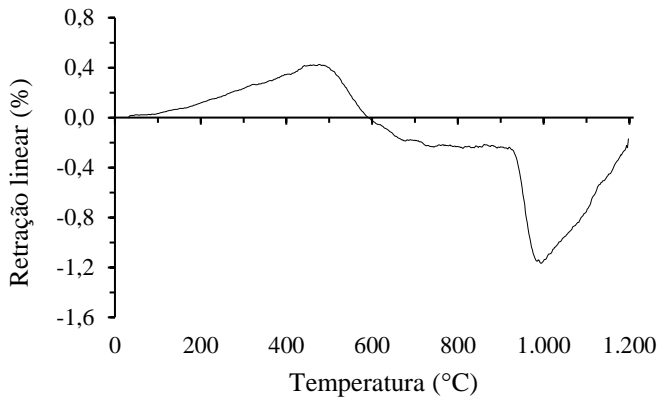
Fonte: Autor, 2018.

Observou-se um pequeno pico endotérmico aproximadamente em 220 °C, possivelmente referente a oxidação de matéria orgânica. Por volta de 500 °C verificou-se um pico endotérmico associado à desidroxilação da caulinita presente no caulim. Continuando a perda de massa, tem-se um novo pico endotérmico em aproximadamente 705 °C, relacionado à decomposição de calcita, presente na lama de cal. Um pico exotérmico em torno de 1000 °C é observado, supostamente relacionado com a formação da mulita proveniente do caulim. Após, verificou-se um pico endotérmico, próximo a 1200 °C, relacionado a fusão dos feldspatos. A perda de massa ao final do processo é de 16%, próximo ao resultado obtido na análise química (FRX).

5.1.2.3 Análise dilatométrica

A Figura 20, apresenta a retração linear da composição, em função da temperatura.

Figura 20 – Curva de retração linear da composição.



Fonte: Autor, 2018.

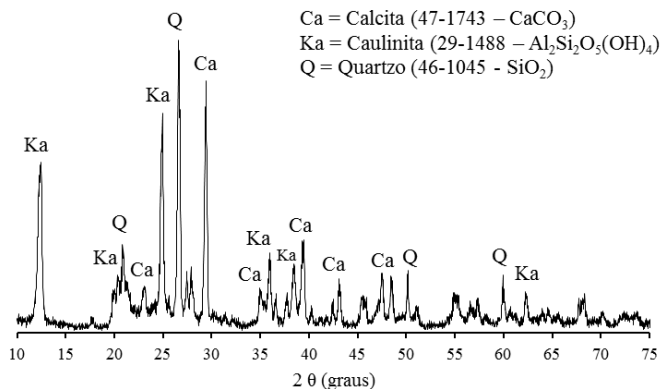
O coeficiente de retração térmica linear sofre alterações ao longo das diferentes faixas de temperatura. Observa-se, na Figura 20, que o material sofre dilatação até aproximadamente 500 °C. Após essa temperatura, o mesmo começa a sofrer retração, sendo mais acentuada entre 930 e 1000 °C, sendo este, o intervalo de sinterização do material. A partir de 1000 °C, ele sofre expansão.

Tendo em vista que se deseja obter cerâmicas porosas e que a porosidade é um fator determinante, selecionou-se as temperaturas na faixa da expansão, sendo elas 1100, 1130 e 1160 °C, com o intuito de gerar porosidade no material.

5.1.2.4 Análise mineralógica da composição

A análise mineralógica para a composição no estado verde é apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Difratogramas de raios X da composição a verde.

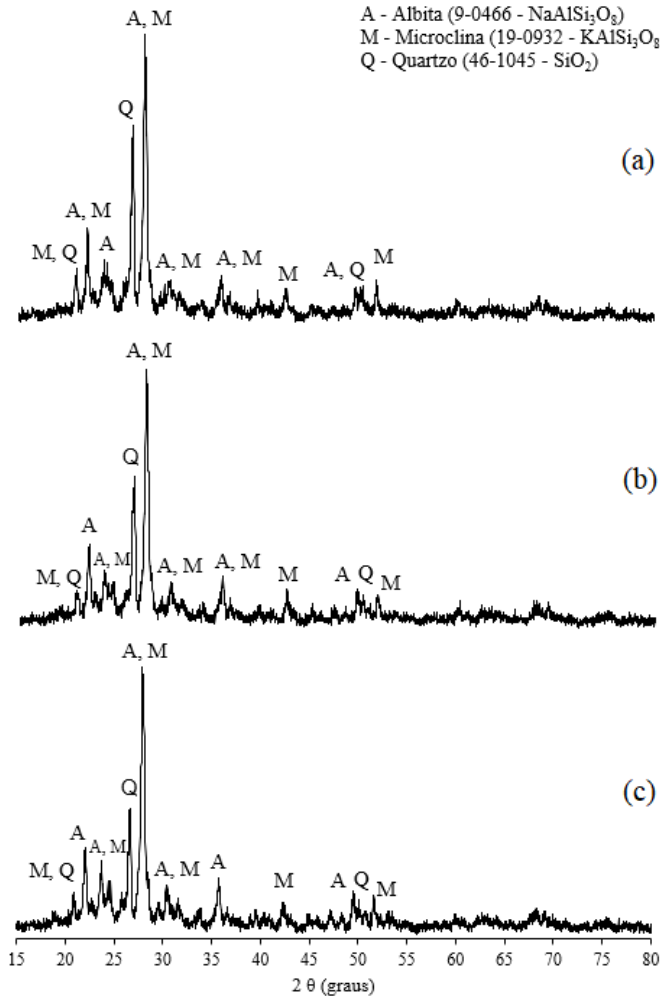


Fonte: Autor, 2018.

A fase calcita é proveniente do resíduo lama de cal, no qual é a única fase formada. A fase caulinita é um aluminossilicato que provêm do caulim, sendo principal fase constituída. A fase quartzo é fornecida pela areia e pelos feldspatos albita e potássico, onde a areia é formada unicamente por esta fase.

As fases cristalinas formadas após a composição ser sinterizada nas três diferentes temperaturas de sinterização estão apresentadas na Figura 22.

Figura 22 – Difratomogramas de raios X dos corpos de prova sinterizados: (a) 1100 °C, (b) 1130 °C e (c) 1160 °C.



Fonte: Autor, 2018.

Os aluminossilicatos de sódio (albita) e de potássio (microclina) e o quartzo foram as fases cristalinas obtidas, a partir da composição cerâmica empregada. Observa-se que com o aumento da temperatura, ocorreu o aumento relativo dos aluminossilicatos em relação ao quartzo,

tomando-se como base as alturas relativas dos picos de difração em cada difratograma.

5.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE FIBRAS E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FINAIS DO MATERIAL OBTIDO

5.2.1 Porosidade

A Tabela 18, apresenta os resultados experimentais de porosidade total dos corpos de prova avaliando a influência do teor de fibras e da temperatura de sinterização.

Tabela 18 – Resultados do ensaio de porosidade (%) para teor de fibras *versus* temperatura.

Teor de fibras (%)	Temperatura de sinterização		
	1100 °C	1130 °C	1160 °C
12	40,65 ± 0,56		39,72 ± 0,49
20		46,58 ± 0,33	
28	52,93 ± 0,22		51,24 ± 0,31

Fonte: Autor, 2018.

Observa-se, através da Tabela 18, que para o teor de fibras de 12%, não houve redução na porosidade com o aumento de temperatura. Pode-se afirmar isso, pois, o limite inferior do desvio padrão para 1100 °C se sobrepôs ao limite superior da temperatura de 1160 °C, estando a porosidade no mesmo intervalo para as condições analisadas. Já, para o teor de fibras de 28%, é verificado uma pequena redução da porosidade.

Quando, levado em consideração somente o aumento no teor de fibras, verifica-se aumento na porosidade.

Conforme o ensaio de dilatométrica, a porosidade do material deveria aumentar com o incremento da temperatura, devido estar na faixa de expansão. Porém, ocorre outro fenômeno simultâneo a este, que seria o fechamento dos poros, ocasionado pelo aumento da temperatura. Provavelmente, este fenômeno exerceu maior influência sobre a porosidade, já que a expansão do material ficou em torno de 0,3%.

A maior variação da porosidade é obtida pelo aumento no teor de fibras e não pelo incremento na temperatura de sinterização. Isso pode ser comprovado pela análise estatística, através de regressão quadrática, onde foram verificadas as influências das variáveis independentes (percentual de fibras e temperatura de sinterização) na propriedade de porosidade do

material. A análise de regressão permite inferir e explorar a relação entre variáveis (dependentes, variável de resposta, e independentes) (MORCELLI, 2006). Os resultados da análise estatística são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Análise de variância para a porosidade.

Fatores	SS	GL	MS	F	p
(1) Teor de fibras	141,7367	1	141,7367	640,4238	0,000135
(2) Temperatura de sinterização	1,7159	1	1,7159	7,7532	0,068735
Relação entre (1) e (2)	0,1426	1	0,1426	0,6443	0,480860
Erro	0,6640	3	0,2213		
Total SS	144,2591	6			

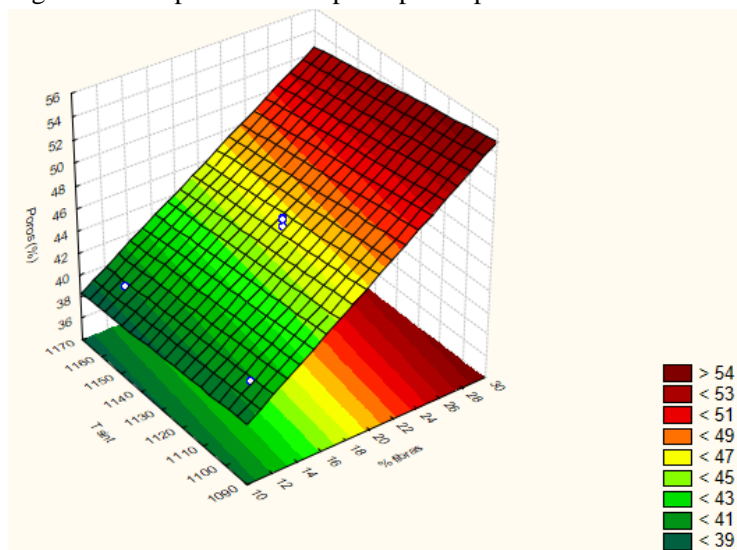
SS: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MS: médias quadráticas; F: fator de Fisher; p: teste de confiabilidade.

Fonte: Autor, 2018

Verifica-se que somente o teor de fibras interfere significativamente (valor $p < 0,05$) na porosidade. O valor p menor que 0,05 representa o nível de confiança de 95% ao afirmar que o resultado é verdadeiro. Valores p maiores que 0,05 não é possível afirmar com esse nível de confiabilidade que o resultado é válido, porém não se pode desconsidera-los (FERNANDES, 2015).

A Figura 23, apresenta o gráfico de superfície de resposta que representa a influência do teor de fibras e da temperatura de sinterização sobre a porosidade. Os gráficos de superfície de resposta são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. É uma ferramenta estatística que pode ser usada de três formas: descrever como as variáveis em teste afetam as respostas; determinar as inter-relações entre as variáveis em teste e descrever os efeitos combinados de todas as variáveis em teste sobre a resposta (SILVA, 2008).

Figura 23 – Superfície de resposta para a porosidade.



Fonte: Autor, 2018

A Figura 23 revela que o teor de fibras influencia positivamente sobre a porosidade, ou seja, quanto maior o teor de fibras, mais poroso será o material.

A Equação 11, refere-se ao modelo de regressão quadrático que melhor representa o comportamento de porosidade, de acordo com os intervalos avaliados, para teor de fibras e temperatura de sinterização.

$$\varepsilon = 38,34 + (1,63 * x) - (0,0061 * y) - (0,00079 * x * y) \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

ε = porosidade, em %;

x = teor de fibras, em %;

y = temperatura de sinterização, em °C.

Segundo Manni *et al.* (2017), a porosidade existente na matriz cerâmica é decorrente da decomposição do carbonato de cálcio presente na lama de cal, que ocorre a aproximadamente 743 °C, formando CaO acompanhado pela liberação de CO₂. A decomposição da fibra polimérica tem por objetivo interligar os poros, auxiliando no aumento da porosidade.

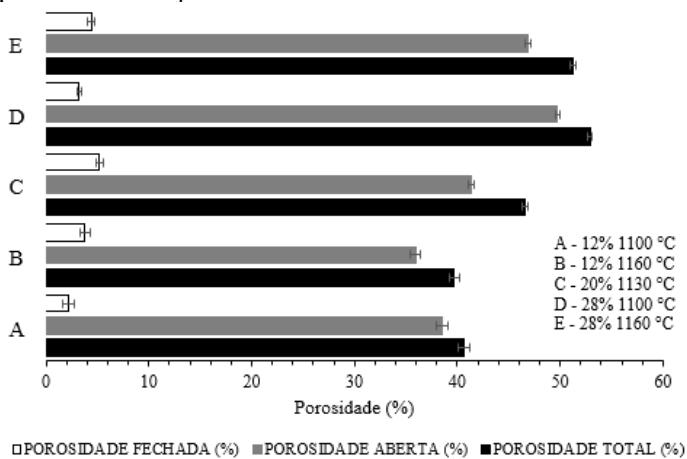
A porosidade pode ser classificada em aberta, fechada e total. Para Obada *et al.* (2016), cerâmicas porosas são geralmente classificadas como materiais com porosidade total superior a 30%.

Segundo Prado (2014), em elementos filtrantes a porosidade aberta é a mais relevante, uma vez que, os poros podem ser preenchidos com fluido, e se interconectados, contribuem para o escoamento do mesmo.

Neste trabalho conseguiu-se uma porosidade aberta variando entre 87 e 95%. Em comparação com a pesquisa de Simão *et al.* (2015), na qual obtiveram cerâmicas porosas sinterizadas a 1180 °C, os mesmos conseguiram porosidade aberta em torno de 85%. Esse aumento pode estar atrelado a utilização de fibras poliméricas que atuam como interconectores de poros.

A Figura 24 apresenta a relação das porosidades obtidas nesse trabalho.

Figura 24 - Relação entre porosidade aberta, fechada e total para as formulações.



Fonte: Autor, 2018.

A porosidade total obtida neste trabalho varia entre 39 a 53%. Simão *et al.* (2015) obtiveram resultados para porosidade em torno de 37%. Com o uso das fibras poliméricas obteve-se um aumento de porosidade entre 5 e 43%.

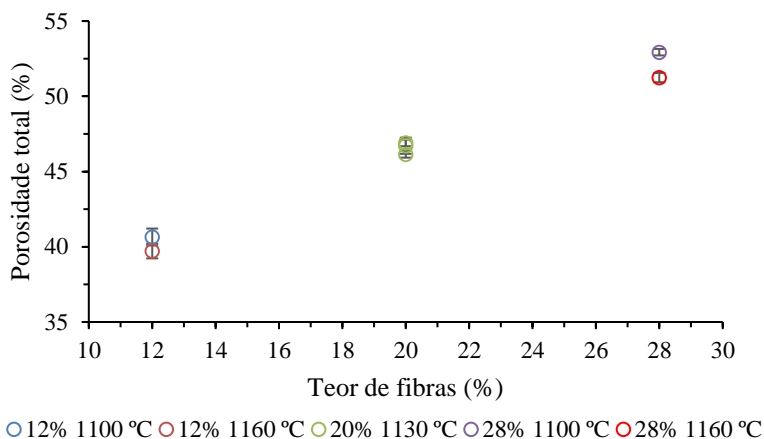
Entre 1100 e 1160 °C verifica-se uma pequena diminuição da porosidade para a composição com 28% de fibras. Conforme Manni *et al.* (2017), o comportamento da densificação da mistura cerâmica é

influenciado pelos agentes de fluxo, tais como K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MgO e CaO , que favorecem a formação da fase vítrea. Como esses óxidos estão presentes na formulação utilizada, acredita-se que os mesmos tenham atuado na diminuição da porosidade, uma vez que a temperatura coincide com o início da vitrificação do feldspato.

A porosidade não está relacionada somente ao tamanho das partículas, mas sim à forma como elas são comprimidas. Liu e Chen (2014), afirmam que quanto mais estreita a faixa de tamanho das partículas agregadas, maior a porosidade e também os tamanhos de poros são mais uniformes. Isso pode ser confirmado através da análise granulométrica dos materiais que compõem a formulação, que se apresentam em uma faixa estreita, variando de 13,9 a 21,1 μm .

A Figura 25 representa a relação do teor de fibras e da temperatura de sinterização na porosidade total do material.

Figura 25 – Porosidade total dos corpos de prova.



Fonte: Autor, 2018.

Observa-se, na Figura 25, que com o aumento do teor de fibras, aumenta-se a porosidade devido a maior formação de vazios através da decomposição da mesma, e com o aumento de temperatura ocorre uma pequena redução da porosidade. Conforme Liu e Chen (2014), o aumento da temperatura de sinterização diminui a porosidade e aumenta a resistência devido a vitrificação do aglutinante e dissolução em fase líquida.

5.2.2 Permeabilidade

Os resultados experimentais para a constante de permeabilidade Darciana (k_1) avaliando a influência do teor de fibras e da temperatura de sinterização, estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Constante de permeabilidade Darciana (k_1) ($\times 10^{-13}$ m²) para teor de fibras *versus* temperatura.

Teor de fibras (%)	Temperatura de sinterização		
	1100 °C	1130 °C	1160 °C
12	0,25 ± 0,02		0,60 ± 0,09
20		1,25 ± 0,12	
28	2,31 ± 0,19		3,94 ± 0,46

Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 20 nos apresenta um aumento na permeabilidade, quando avaliado o aumento no teor de fibras e também na temperatura de sinterização.

Esse comportamento é comprovado através da análise estatística por meio de regressão quadrática, conforme Tabela 21.

Tabela 21 - Análise de variância para a constante de permeabilidade Darciana (k_1).

Fatores	SS	GL	MS	F	P
Curvatura	0,466519	1	0,466519	184,152	0,005386
(1) Teor de fibras	7,290000	1	7,290000	2877,632	0,000347
(2) Temperatura de sinterização	0,980100	1	0,980100	386,882	0,002575
Relação entre (1) e (2)	0,409600	1	0,409600	161,684	0,006128
Erro	0,005067	2	0,002533		
Total SS	9,151286	6			

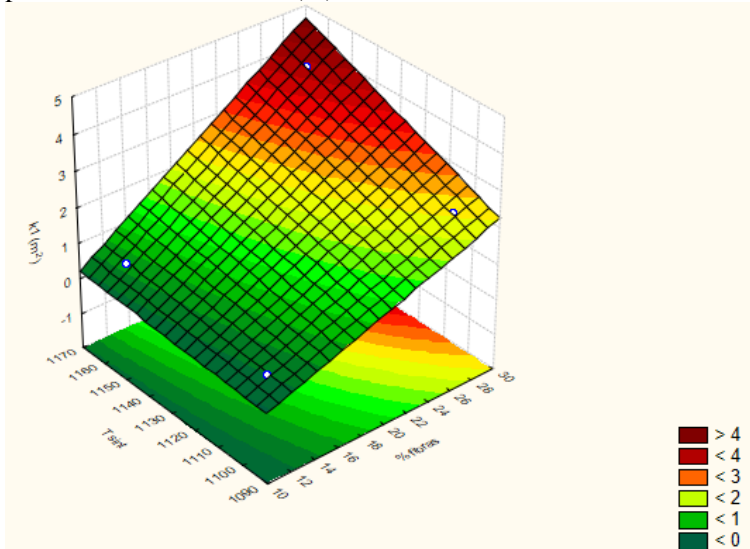
SS: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MS: médias quadráticas; F: fator de Fisher; p: teste de confiabilidade.

Fonte: Autor, 2018.

Como é observado, todas as variáveis influenciam significativamente (valor $p < 0,05$) em k_1 , inclusive a interação entre as variáveis independentes.

A Figura 26 apresenta o gráfico de superfície de resposta que ilustra a relevância do teor de fibras e da temperatura de sinterização sobre k_1 .

Figura 26 – Superfície de resposta para a constante de permeabilidade Darciana (k_1).



Fonte: Autor, 2018.

Na análise do gráfico de superfície de resposta é verificado que embora todas as variáveis exerçam influência sobre k_1 , o teor de fibras é o que tem maior representatividade.

A Equação 12, refere-se ao modelo de regressão quadrático que melhor representa k_1 , de acordo com os intervalos avaliados para teor de fibras e temperatura de sinterização.

$$k_1 = 9,89 - (1,34 * x) - (0,010 * y) + (0,0013 * x * y) \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

k_1 = constante de permeabilidade Darciana, em m^2 ;

x = teor de fibras, em %;

y = temperatura de sinterização, em $^{\circ}C$.

Para a constante de permeabilidade não Darciana (k_2), os resultados experimentais estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Constante de permeabilidade não Darciana (k_2) ($\times 10^{-09}$ m) para teor de fibras *versus* temperatura.

Teor de fibras (%)	Temperatura de sinterização		
	1100 °C	1130 °C	1160 °C
12	0,56 ± 0,15		1,65 ± 0,39
20		3,12 ± 0,51	
28	6,11 ± 1,60		12,06 ± 1,68

Fonte: Autor, 2018.

A Tabela 22 nos apresenta um aumento na permeabilidade, quando avaliado o aumento no teor de fibras e também na temperatura de sinterização.

Esse comportamento é comprovado através da análise estatística por meio de regressão quadrática, conforme Tabela 23.

Tabela 23 - Análise de variância para a constante de permeabilidade não Darciana (k_2).

Fatores	SS	GL	MS	F	p
(1) Teor de fibras	63,68040	1	63,68040	28,02018	0,013155
(2) Temperatura de sinterização	12,39040	1	12,39040	5,45193	0,041689
Relação entre (1) e (2)	5,90490	1	5,90490	2,59823	0,020375
Erro	6,81799	3	2,27266		
Total SS	88,79369	6			

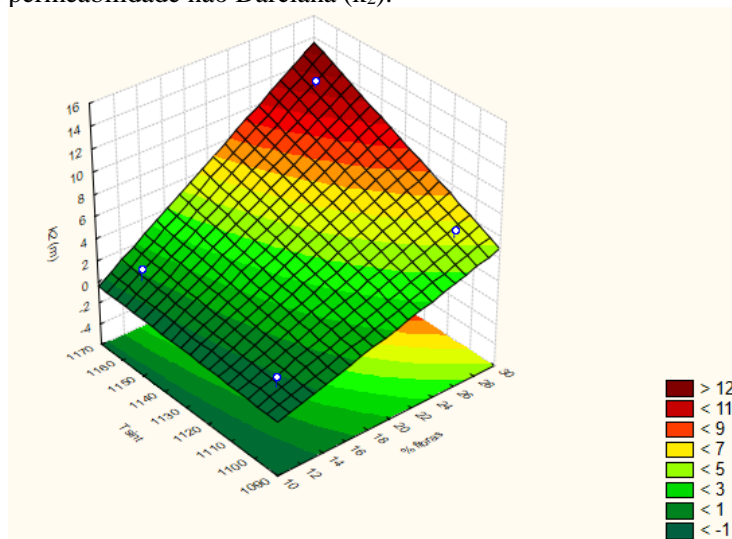
SS: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MS: médias quadráticas; F: fator de Fisher; p: teste de confiabilidade.

Fonte: Autor, 2018.

Pode-se verificar, que todas as variáveis influenciam significativamente (valor $p < 0,05$) em k_2 .

A Figura 27 apresenta o gráfico de superfície de resposta que representa a influência do teor de fibras e da temperatura de sinterização sobre k_2 .

Figura 27 - Superfície de resposta para a constante de permeabilidade não Darciana (k_2).



Fonte: Autor, 2018.

Na análise do gráfico de superfície de resposta, é verificado que embora todas as variáveis exerçam influência sobre k_2 , o teor de fibras é o que tem maior representatividade.

A Equação 13, refere-se ao modelo de regressão quadrático que melhor representa k_2 , de acordo com os intervalos avaliados para teor de fibras e temperatura de sinterização.

$$k_2 = 42,39 - (5,22 * x) - (0,043 * y) + (0,0051 * x * y) \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

k_2 = constante de permeabilidade não Darciana, em m;

x = teor de fibras, em %;

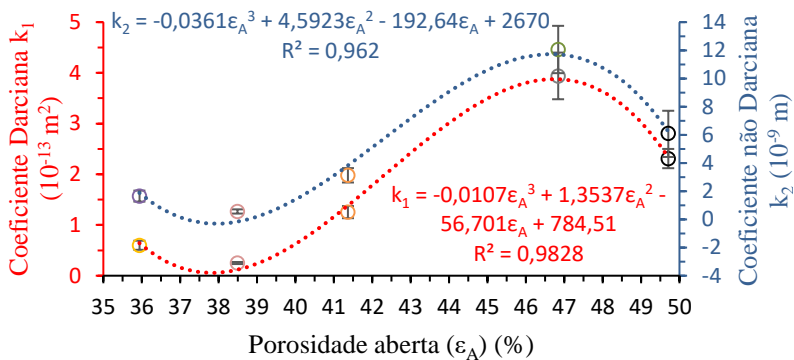
y = temperatura de sinterização, em °C.

Para Innocentini, Pardo e Pandolfeli (2000), a utilização da equação de Forchheimer é de suma importância, uma vez que a mesma possibilita o cálculo de constantes de permeabilidade mais confiáveis para a caracterização de cerâmicas porosas, pois considera os efeitos turbulentos de fluxo em altas velocidades e também os efeitos da compressibilidade do fluido.

Segundo Innocentini *et al.* (1998), as constantes de permeabilidade tendem a aumentar com o aumento da porosidade, porém a permeabilidade não depende somente da porosidade, mas também do tamanho e número de poros na área de escoamento.

O aumento da permeabilidade está diretamente ligado a porosidade aberta e interconectada, pois isso facilita a passagem do fluido pelo meio poroso. A relação entre os coeficientes de permeabilidade e a porosidade aberta está apresentada na Figura 28.

Figura 28 – Relação entre os coeficientes de permeabilidade e porosidade aberta.



○ 12% 1100 °C ○ 12% 1160 °C ○ 20% 1130 °C ○ 28% 1100 °C ○ 28% 1160 °C

Fonte: Autor, 2018.

Como observado, para os resultados de porosidade aberta, tem-se um decréscimo nos valores quando se aumenta a temperatura, sendo o inverso do que ocorre com a permeabilidade.

Conforme Innocentini, Pardo e Pandolfeli (2000) e Wu *et al.* (2018), o aumento da permeabilidade aliado à redução da porosidade devido ao aumento na temperatura de sinterização, está relacionado à morfologia dos poros. A mesma é continuamente alterada em toda faixa de temperatura. Então, com o aumento da temperatura de sinterização, ocorre redução da rugosidade das paredes dos poros melhorando a constante k_1 . O mesmo ocorre com k_2 , uma vez que os poros tendem a ficar menos tortuosos, facilitando assim a passagem do fluido.

Essa facilidade de permeação do fluido no meio poroso, contribui para a redução da perda de carga, quando analisada para a mesma quantidade de fibras, conforme é apresentado na Tabela 24.

Tabela 24 – Variação da velocidade superficial do ar e queda de pressão para teor de fibras *versus* temperatura.

Teor de fibras (%)	Parâmetros	Temperatura de sinterização		
		1100 °C	1130 °C	1160 °C
12	v_s (mm/s)	4,8 a 21,9		18,0 a 90,0
	$(P_i - P_0)$ (kPa)	9,0 a 42,0		15,5 a 71,0
20	v_s (mm/s)	18,0 a 91,0		
	$(P_i - P_0)$ (kPa)	6,7 a 34,5		
28	v_s (mm/s)	18,0 a 91,0		18,0 a 91,0
	$(P_i - P_0)$ (kPa)	3,7 a 20,0		2,0 a 10,9

v_s : velocidade superficial do ar; $(P_i - P_0)$: queda de pressão.

Fonte: Autor, 2018

Simão *et al.* (2015) obtiveram valores para velocidade superficial do ar (v_s) entre 2,2 a 18,2 mm/s e queda de pressão ($P_i - P_0$) variando entre 62 a 180 kPa. Em comparação com esses resultados, a Tabela 24 mostra que para valores de v_s aproximados foi obtida significativa redução na perda de carga.

Considerando-se os valores obtidos por Simão *et al.* (2015), $k_1 \cong 10^{-15} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-11} \text{ m}$, os resultados de permeabilidade obtidos neste trabalho são duas ordens de grandeza superiores ($k_1 \cong 10^{-13} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-09} \text{ m}$), indicando o efeito causado pela adição das fibras poliméricas.

5.2.3 Resistência mecânica à compressão

A Tabela 25 apresenta os resultados experimentais de resistência mecânica dos corpos de prova avaliando-se a influência do teor de fibras e da temperatura de sinterização.

Tabela 25 - Resultados do ensaio de resistência mecânica à compressão (MPa) para teor de fibras *versus* temperatura.

Teor de fibras (%)	Temperatura de sinterização		
	1100 °C	1130 °C	1160 °C
12	41,22 ± 1,21		51,72 ± 2,28
20		22,62 ± 1,73	
28	15,03 ± 1,68		18,96 ± 2,11

Fonte: Autor, 2018.

Observa-se na Tabela 25 que com o aumento da temperatura de sinterização tem-se aumento da resistência mecânica, quando comparado

para o mesmo teor de fibras. Analisando-se somente a variação do teor de fibras, observa-se uma grande redução na resistência.

A atuação dessas variáveis independentes sobre a resistência mecânica do material é avaliada por meio de regressão quadrática, conforme resultados apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Análise de variância para a resistência mecânica à compressão.

Fatores	SS	GL	MS	F	p
(1) Teor de fibras	868,776	1	868,7756	18,29334	0,023472
(2) Temperatura de sinterização	52,056	1	52,062	1,09612	0,372038
Relação entre (1) e (2)	10,791	1	10,7912	0,22723	0,666158
Erro	142,474	3	47,9414		
Total SS	1074,097	6			

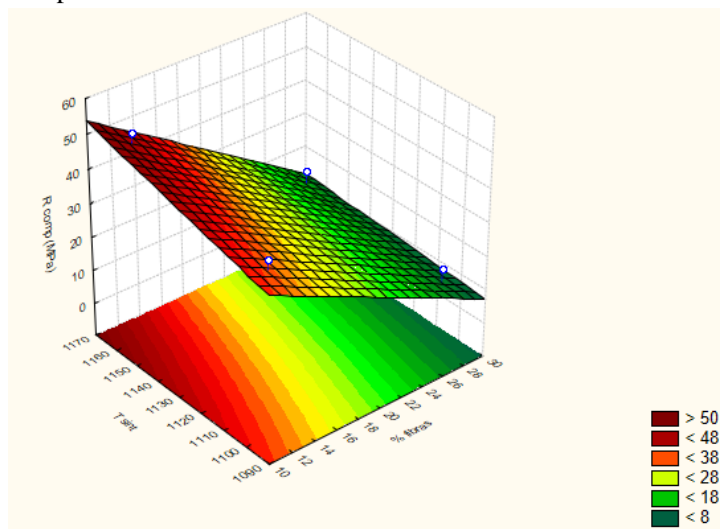
SS: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MS: médias quadráticas; F: fator de Fisher; p: teste de confiabilidade.

Fonte: Autor, 2018.

Observa-se que o teor de fibras é quem influencia significativamente (valor $p < 0,05$) na resistência mecânica à compressão.

A Figura 29 apresenta o gráfico de superfície de resposta que ilustra a influência do teor de fibras e da temperatura de sinterização sobre a resistência mecânica à compressão.

Figura 29 – Superfície de resposta para a resistência mecânica à compressão.



Fonte: Autor, 2018

A análise do gráfico de superfície de resposta mostra que o teor de fibras tem influência negativa sobre a propriedade de resistência mecânica, conforme comprovado pelos resultados experimentais, apresentados na Tabela 25.

A Equação 14, refere-se ao modelo de regressão quadrático que melhor representa o comportamento de resistência mecânica, de acordo com os intervalos avaliados para teor de fibras e temperatura de sinterização.

$$\sigma = 225,88 + (5,89 * x) + (0,26 * y) - (0,0068 * x * y) \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

σ = resistência mecânica, em MPa;

x = teor de fibras, em %;

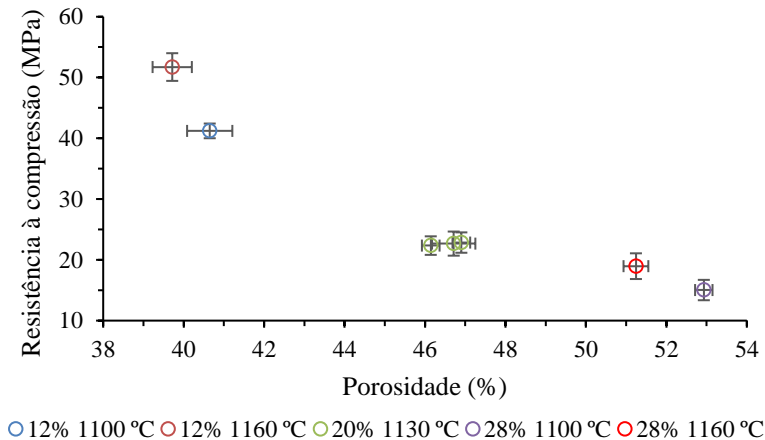
y = temperatura de sinterização, em °C.

Segundo Salvini, Innocentini e Pandolfelli (2002), a resistência mecânica de cerâmicas porosas varia dependendo da quantidade de defeitos, uma vez que a mesma é composta por vazios internos obtidos das mais variadas formas.

Müller *et al.* (2009) afirmaram que a resistência mecânica está diretamente relacionada com a porosidade do material estudado, ou seja, com o aumento da densificação dos filamentos e paredes dos poros; a resistência à compressão também aumenta.

Visto isso, analisando-se o incremento no teor de fibras, observa-se a diminuição na resistência do material. Já com o aumento da temperatura de sinterização, tem-se um acréscimo na resistência à compressão, conforme apresentado na Figura 30. De acordo com Liu e Chen (2014) e Meille *et al.* (2012), isto ocorre devido à redução da porosidade e à formação de poros mais regulares.

Figura 30 - Relação entre resistência mecânica e porosidade total dos corpos de prova.



Fonte: Autor, 2018.

Embora a resistência mecânica tenha diminuído significativamente com o aumento no teor de fibras, os valores obtidos são bem superiores aos valores encontrados na literatura para filtros cerâmicos, que variam entre 0,5 a 2,0 MPa (MÜLLER 2009; SALVINI *et al.*, 2001)

Neste trabalho obtiveram-se valores para compressão variando entre 15 e 52 MPa para porosidades totais entre 39 e 53%. Simão *et al.* (2015) obtiveram valores médios de resistência à compressão de 59,2 MPa para porosidade de 37%.

5.2.4 Análise microestrutural

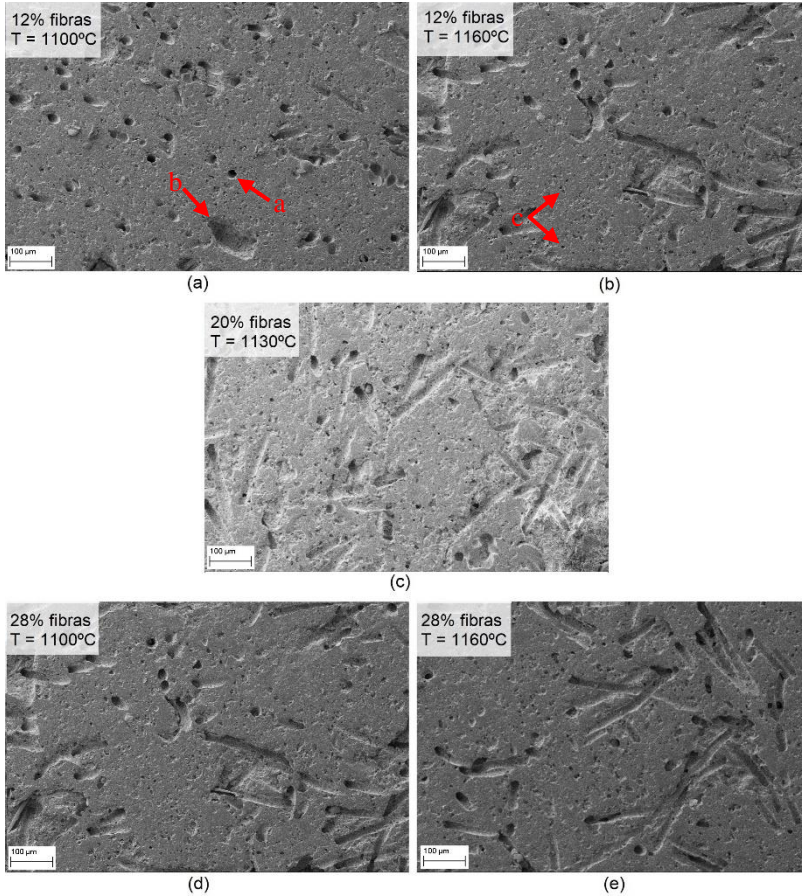
A Figura 31 apresenta as micrografias (MEV) para cada teor de fibra e temperatura de sinterização.

As estruturas aparentemente mostram três tipos de poros: os poros arredondados com 20 μm de diâmetro, formados pela decomposição da fibra polimérica; poros maiores e irregulares decorrente do processo de prensagem e poros pequenos e arredondados oriundos da desgaseificação do carbonato de cálcio.

Para o mesmo teor de fibra, o aumento da temperatura de sinterização deve ter causado o fechamento dos poros gerados pela descarbonatação do carbonato de cálcio.

Notou-se também que com o aumento no teor de fibras ocorreu maior formação de poros proveniente do processo de prensagem. Isto deve ter ocorrido devido a maior dificuldade de compactação dos pós.

Figura 31 – Imagem do MEV dos corpos de prova com 12, 20 e 28% de fibras e a localização de diferentes tipos de poros: (a) poros gerados pela decomposição da fibra; (b) poros residuais decorrentes do processo de prensagem e (c) poros gerados pela desgaseificação do carbonato de cálcio.



Fonte: Autor, 2018.

5.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DAS CERÂMICAS POROSAS OBTIDAS

Cerâmicas porosas para aplicações de filtragem devem aliar elevada permeabilidade com boa resistência mecânica. Essas propriedades são dependentes diretamente da porosidade.

Nesta pesquisa, dentre as formulações estudadas, a que apresentou melhor combinação de resultados para aplicações de filtração, foi a formulação com 28% de fibras e sinterizada a 1160 °C. A mesma apresentou elevada permeabilidade e porosidade aberta, baixa perda de carga e boa resistência mecânica.

Para a formulação escolhida, conseguiu-se uma porosidade aberta de 91% da porosidade total e coeficientes de permeabilidade na ordem de grandeza para $k_1 \cong 10^{-13} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-09} \text{ m}$. Simão *et al.* (2015) obtiveram valores de coeficientes de permeabilidade para $k_1 \cong 10^{-15} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-11}$ com uma porosidade aberta de aproximadamente 85%. Verificou-se um ganho de porosidade aberta de 6% e aumento da permeabilidade em aproximadamente 100 x.

A elevada permeabilidade obtida facilitou a permeação do fluido no meio poroso, apresentando uma perda de carga ($P_i - P_0$) de 2,0 a 10,9 kPa para a velocidade superficial do ar (v_s) entre 18,0 e 91,0 mm/s. Simão *et al.* (2015) conseguiram valores para v_s entre 2,2 e 18,2 mm/s e ($P_i - P_0$) variando entre 62 a 180 kPa. Observou-se uma redução considerável na perda de carga, que resulta possivelmente na diminuição dos gastos energéticos e de manutenção da bomba.

Atingiu-se para resistência mecânica à compressão um valor de 18,96 MPa. Como já era de se esperar, esse valor ficou abaixo do obtido por Simão *et al.* (2015), que obtiveram valores de 59,2 MPa. Porém, o resultado conseguido nesta pesquisa é muito superior ao citado na literatura, que varia de 0,5 a 2,0 MPa.

Embora se tenha selecionado a formulação que apresentou melhores parâmetros para filtração, as demais formulações também apresentaram resultados satisfatórios, podendo ter aplicações para o mercado.

De acordo com Innocentini, Sepulveda e Ortega (2005), a correlação dos coeficientes de permeabilidade (k_1 e k_2) indicam a aplicação do material. Além disso, o diâmetro de poros também influencia na determinação da aplicação de filtração.

Segundo Simão *et al.* (2015), membranas para microfiltração tem tamanho de poros entre 0,1 a 10 μm e são usadas para separar partículas em suspensão. Membranas para ultrafiltração apresentam poros na faixa de 3 a 100 nm e são capazes de reter macromoléculas. As membranas de nanofiltração têm poros menores que 1 nm e são capazes de remover substâncias solúveis em água.

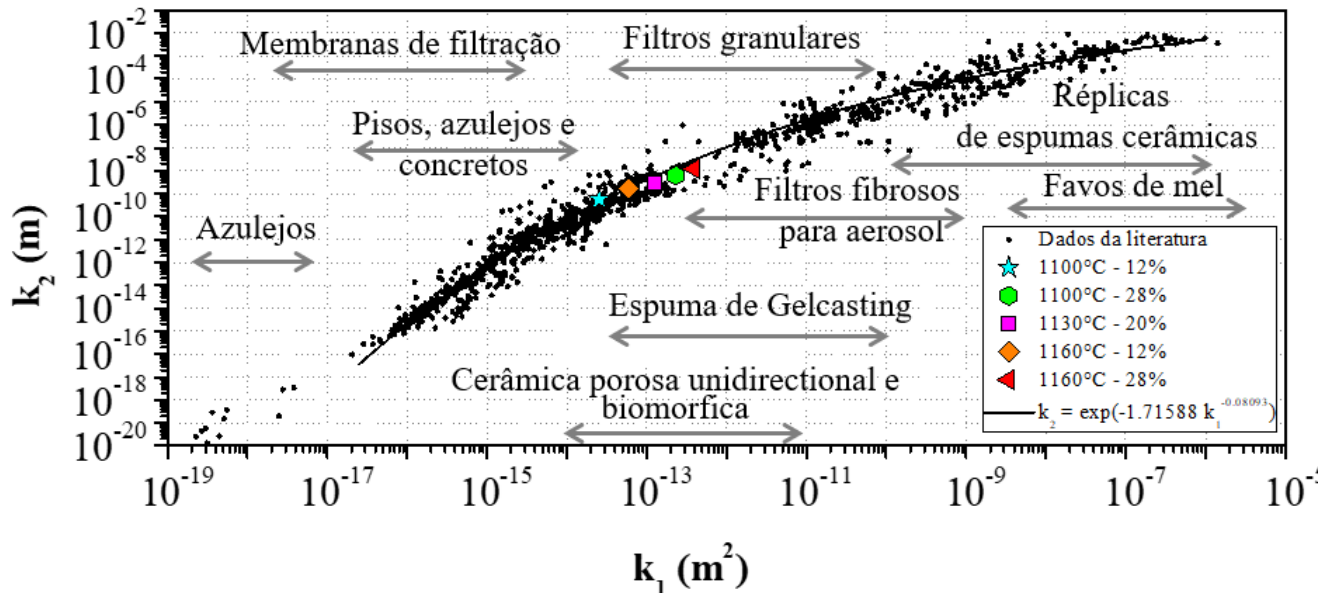
Neste estudo, a faixa de tamanho de poros obtida variou entre 2,0 a 7,5 μm , sendo o menor valor para os corpos de prova confeccionados com 12% de fibras e sinterizados a 1100 °C e o maior valor para 28% de

fibras a 1160 °C. Assim, as cerâmicas porosas obtidas podem ser classificadas como membranas para microfiltração.

Devido não terem utilizado fibras em sua composição, tendo a porosidade gerada somente pela desgaseificação do carbonato de cálcio, a cerâmica porosa obtida por Simão *et al.* (2015) apresentou tamanho de poros em torno de 1,0 μm .

A Figura 32 relaciona os coeficientes de permeabilidade encontrados. A mesma indica que, as grandezas encontradas para $k_1 \cong 10^{-13} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-09} \text{ m}$, são típicas de cerâmicas porosas unidirecionais e biomórficas, espumas de *gelcasting*, filtros granulares e filtros fibrosos para aerossol. Já, as grandezas obtidas por Simão *et al.* (2015) para $k_1 \cong 10^{-15} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-11}$ são típicas de membranas para filtração.

Figura 32 – Classificação de materiais porosos de acordo com seus coeficientes de permeabilidade com localização das formulações testadas neste trabalho.



Fonte: Adaptado de INNOCENTINI, SEPULVEDA, e ORTEGA, 2005.

Além da faixa de aplicação apresentada pelos corpos de prova obtidos, conforme Figura 32, o tamanho de poros também pode ser utilizado para determinar o campo de aplicação.

Mediante aos valores encontrados para diâmetro de poro, os filtros podem ser utilizados para filtração na entrada do sistema (*whole house*), uma vez que para esse tipo de filtração são necessários tamanhos de poros que variam de 2,0 a 50,0 μm . Outra utilização poderia ser a filtração de água de piscina na qual o tamanho de poros varia de 2,0 a 5,0 μm .

Dentro do intervalo apresentado, todas as formulações estariam aptas a serem utilizadas para o tipo de filtração citado, em relação ao tamanho de poros. O filtro com 12% de fibras apresentaria coleta de partículas menores do que o de 20 e 28%, podendo até serem utilizados em conjunto, a fim de melhorar a vida útil dos filtros.

Segundo Innocentini *et al.* (2009), a porosidade típica dos filtros comerciais de gases quentes (aerossóis) é em torno de 40 a 85% e o tamanho de poros varia entre 0,1 e 10 μm . Levando isso em consideração, todos os filtros analisados se encaixariam nessas especificações, uma vez que todas as formulações estudadas apresentaram porosidade superior a 39,72%, porém a escolha do filtro depende do tamanho de partículas que se deseja reter.

A confirmação das aplicações citadas anteriormente depende do desempenho de filtração, que avalia a capacidade de filtração, eficiência de coleta e vida útil do filtro. Para aplicação como filtros de água, também se faz necessário o ensaio de lixiviação.

6. CONCLUSÃO

Um estudo sobre a substituição de matérias-primas comerciais por resíduos da indústria de papel e celulose na fabricação de cerâmicas porosas, aliada a adição de fibras poliméricas para o aumento da permeabilidade foi realizado.

Análises químicas e físicas realizadas nos resíduos confirmaram a potencialidade de substituição das matérias-primas. Na composição padrão o carbonato de cálcio e o quartzo correspondiam a 30%, em massa, do total dos componentes. Já, a adição de resíduos representou 32%, mostrando um ganho de 2% na utilização dos resíduos, potencializando a valorização.

A análise estatística dos resultados, mostrou que o teor de fibras tem influência mais significativa sobre as propriedades do material do que a temperatura de sinterização. O incremento de fibras nas formulações proporcionou um aumento gradativo na porosidade aberta e conseqüentemente na permeabilidade. Comparando-se as formulações com 12 e 28% de fibras, teve-se um aumento de aproximadamente 38% na porosidade e 16 x na permeabilidade. A resistência mecânica foi prejudicada com a adição de fibras, pois, teve aumento de vazios na estrutura interna. Porém, os resultados obtidos ficaram superiores aos valores determinados pela literatura.

Cerâmicas porosas, para aplicação como filtros, devem aliar elevada permeabilidade com boa resistência mecânica. Esses dois fatores dependem da porosidade aberta e total, respectivamente, do material. A formulação que melhor apresentou essa relação foi a composição com 28% de fibras e sinterizada 1160 °C. Obteve-se para porosidade aberta e total, 91% e 51%, respectivamente. Os coeficientes de permeabilidade apresentaram ordem de grandeza para $k_1 \cong 10^{-13} \text{ m}^2$ e $k_2 \cong 10^{-09} \text{ m}$. Devido a permeabilidade conseguida, que facilitou a passagem do fluido pelo meio poroso, proporcionou uma perda de carga ($P_1 - P_0$) de 2,0 a 10,9 kPa para a velocidade superficial do ar (v_s) entre 18,0 e 91,0 mm/s. A resistência mecânica foi de 18,9 MPa.

Em comparação ao trabalho de Simão *et al.* (2015), a adição de fibras resultou em aumento permeabilidade e diminuição da perda de carga. Resultados que se mostraram satisfatórios, uma vez que atenderam a proposta deste trabalho.

A correlação dos coeficientes de permeabilidade em comparação com os resultados da literatura, indicaram que as cerâmicas porosas obtidas podem ser enquadradas para uso em cerâmicas porosas

unidirecionais e biomórficas, espumas de *gelcasting*, filtros granulares e filtros fibrosos para aerossol.

Portanto os resíduos utilizados mostraram-se potenciais para substituição de matérias-primas comerciais na produção de cerâmicas porosas e as fibras eficazes para o aumento de permeabilidade. Entretanto, testes de desempenho de filtração precisarão ser realizados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização da presente pesquisa, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Utilização de fibras naturais em substituição as fibras poliméricas para promover a interligação dos poros e aumento de permeabilidade;
- Investigar a distribuição, morfologia e tamanho de poros formado e aprimorar as técnicas para o controle da formação dos poros;
- Estudar o emprego de aditivos na água, para a dispersão das fibras, para substituição do álcool isopropílico;
- Estudar a possibilidade de reduzir o teor de bentonita na composição;
- Avaliar o desempenho de filtração das cerâmicas porosas desenvolvidas, referente a capacidade de filtração, eficiência de coleta e vida útil do filtro e realizar o ensaio de lixiviação, para validar a possibilidade da filtração de água;

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, H. C. *et al.* Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (*dregs*). **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 2007.

ALVES, É. D. *et al.* Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, n 26, p. 101-220, 2015.

AMARAL, K. J. do. **Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). 2008. 196 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

AMARAL, M. C. **Avaliação dos efeitos da incorporação de resíduos de lama de cal nas propriedades e microestrutura de uma mistura solo-cimento**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). 2016. 100 f. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Rio de Janeiro.

ARAÚJO, J. F. **A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas: Modelo estatístico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 2008. 87 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004c.

BARBA, A. *et al.* **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**, 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002. 292 p. ISBN 84-923176-6-3.

BARRETTO, V. C. DE M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. Tese

(Doutorado em Agronomia). 2008. 73 f. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP. São Paulo.

BRANCO, S. B. **influência da adição de resíduo sólido alcalino da indústria de papel e celulose (*dre*gs) nos atributos químicos do solo e na lixiviação de compostos fenólicos**. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo). 2011. 57 f. Universidade do Estado de Santa Catarina. Santa Catarina.

BURUBERRI, L. H., SEABRA, M. P., LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 252-260, 2015.

CABRAL, F. *et al.* Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8294-8298, 2008.

CADEMARTORI, P. H. G. *et al.* Co-production of thermoplastic composites with solid residue from enzymatic hydrolysis of recycled paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 27-33, 2017.

CASTRO, F. *et al.* Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. **International Journal of Materials Engineering Innovation**, v. 1, n. 1, p. 74, 2009.

CAVDAR, A. D. *et al.* Cement type composite panels manufactured using paper mill sludge as filler. **Construction and Building Materials**, v. 142, p. 410-416, 2017.

CERNEC, F. Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. **Waste Management & Research**, v. 23, n. 2, p. 106–112, 2005.

CHEN, H. *et al.* Economic evaluation of the conversion of industrial paper sludge to ethanol. **Energy Economics**, v. 44, p. 281-290, 2014.

CORRADETTI, S. *et al.* Use of polymeric fibers to increase gas permeability of lanthanum carbide based targets for nuclear physics applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17764-17772, 2016.

COSTA, D. J. **Caracterização térmica e mecânica de cerâmicas porosas com camadas de TiO_2 e Al_2O_3** . Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 2006. 87 f. Universidade Estadual Paulista. São Paulo.

CUI, J. *et al.* Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for tratamento of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 420-426, 2008.

CUSIDÓ, J. A. *et al.* Incorporation of paper sludge in clay brick formulation: Ten years of industrial experience. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 191-198, 2015.

DAS, R. K., BRAR, S. K., VERMA, M. Potential use of pulp and paper solid waste for the bio-production of fumaric acid through submerged and solid state fermentation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. 5, p. 4435-4444, 2016.

DONADEL, K. **Processamento e caracterização de filtros cerâmicos catalíticos obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2010. 134 f. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, v. 1.n. 7, p. 81-124, 2016.

FERNANDES, A. M. L. V. **O valor-p do teste dos sinais**. Dissertação (Mestrado em Matemática e Aplicações). 2015. 101 f. Universidade de Lisboa. Portugal.

FLORES, C. G. *et al.* Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, v. 70, p. 263-271, 2017.

FREITAS, M. R. **Preparação e caracterização de corpos cerâmicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,01$; $0,05$ e $0,10$)**. Dissertação (Mestrado em Ciências: Física Aplicada). 2005. 100 f. Universidade de São Paulo. São Paulo.

GALDINO, A. G. de S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). 2003. 123 f. Universidade Federal do Ceará. Ceará.

GALLARDO, F. *et al.* Effect of pulp mill sludge on soil characteristics, microbial community and vegetal production of *Lolium Perenne*. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. S193-S198, 2012.

GOEL, G., KALAMDHAD, A. S. An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 334-343, 2017.

GOTTUMUKKALA, L. D. *et al.* Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge. **Bioresource Technology**, v. 215, n 13, p. 37-49, 2016.

GRANDE, J. P. **Dimensões de cavacos industriais de eucalipto e relações com polpação, resistência e morfologia de fibras na polpa.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). 2012. 87f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São Paulo.

GRIMSHAW, R. W. The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials, 4^o ed. Editora: Ernest Benn Limited, 1024 p., 1971.

GUAITOLINI, M. **Estudo da queima do lodo secundário da indústria de celulose em caldeira de leito fluidizado.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel). 2014. 52 f. Universidade federal de Viçosa. Minas Gerais.

GUO, W. *et al.* Tuning pore structure of corrosion resistant solid-state-sintered SiC porous ceramics by particle size distribution and phase transformation. **Materials & Design**, v. 100, n. 1, p. 1-7, 2016a.

GUO, Y. *et al.* Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agente. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 1093-1100, 2016b.

HAMMEL, E. C., IGHODARO, O. L. R., OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, p. 15351-15370, 2014.

HAN, L. *et al.* Foam-gelcasting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical porestructures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 2717-2725, 2017.

HAO, Y. *et al.* Preparation of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 243-247, 2004.

HASAN, H. *et al.* Remediation of expansive soils using agricultural waste bagasse ash. **Procedia Engineering**, v. 143, p. 1368-1375, 2016.

HE, J.; LANGE, C. R.; DOUGHERTY, M. Laboratory study using paper mill lime mud for agronomic benefit. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, n. 6, p. 401-405, 2009.

HOHNE, G. W. H., HEMMINGER, W.F., FLAMMERSHEIM, H.J. **Differential Scanning Calorimetry**. 2^o ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2003. 291 p. ISBN: 978-3-642-05593-5.

HUBADILLAH, S. K. *et al.* Effect of kaolin particle size and loading on the characteristics of kaolin ceramic support prepared via phase inversion technique. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, n. 2, p. 164-177, 2016.

IBÁ. **A indústria brasileira de árvores**. 4. ed. Brasília: IBÁ, 2017.

ILKENTAPAR, S. *et al.* Influence of duration of heat curing and extra rest period after heat curing on the strength and transport characteristic of álcali activated class F fly ash geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 363-369, 2017.

INNOCENTINI, M. D. M.; *et al.* Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques. **Journal American of the Ceramic Society**, v. 81, p. 3349-3352, 1998.

INNOCENTINI, M. D. M. *et al.* How accurate is Darcy's law for refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v.78, p.64-68, 1999a.

INNOCENTINI, M. D. M. *et al.* Assessment of Forchheimer's equation to predict the permeability of ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1945-1948, 1999b.

INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO, A. R. F.; PANDOLLFELI, V. C. Influence of air compressibility on the permeability evaluation of refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 1536-1538, 2000.

INNOCENTINI, M. D. M., SEPULVEDA, P., ORTEGA, F. **Permeability of cellular ceramics**. In: Michael Scheffler; Paolo Colombo. (Org.). Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications. Berlin -Germany: Wiley-VCH Verlag, 2005, v. 1, p. 313-341.

INNOCENTINI, M. D. M. *et al.* Permeability optimization and performance evaluation of hot aerosol filters made using foam incorporated alumina suspension. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, n. 1, p. 212-221, 2009.

ISOBE, T. *et al.* Extrusion method using nylon 66 fibers for the preparation of porous alumina ceramics with oriented pores. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 12, p. 2213-2217, 2006.

ISOBE, T *et al.* Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 53-59, 2007.

JEDIDI, I. *et al.* Elaboration of new ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash applied to waste water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 152-158, 2009.

JIA, Y.; MAURICE, C.; ÖHLANDER, B. Effect of the alkaline industrial residues fly ash, green liquor dregs, and lime mud on mine tailings oxidation when used as covering material. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 2, p. 319–334, 2013.

KAWATOKO, I. E. S., RIZK, M. C. Tratamento do lodo gerado na indústria de reciclagem de papel por compostagem. **Estudos tecnológicos**, v. 6, n.2, p. 68-81, 2010.

KINGERY, W., BOWEN, H., UHLMANN, D. **Introduction to ceramics**, 2^a ed. New York: Wiley, 1976, p. 788-1016. ISBN: 0471478601

KALUZA, L. *et al.* The re-use of waste-activated sludge as part of a “zero-sludge” strategy for wastewater treatments in the pulp and paper industry. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 137-143, 2014.

KHARTON, V. V. *et al.* Oxygen transport in ferrite based ceramic membranes effects of alumina sintering aid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3695-3704, 2006.

KHEMAKHEN, S., LARBOT, A., BEN, R. A. New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: application for the cuttlefish effluents treatment. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 55-61, 2009.

LIMA, E. S. **Utilização de resíduo grits da fabricação de celulose pelo processo kraft como agregado graúdo para concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). 2010. 87 f. Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Minas Gerais.

LIU, P. S., CHEN, G. F. **Porous materials: processing and applications**. 1^a ed. Tsinghua University Press Limited, 2014. 576 p. ISBN: 978-0-12-407788-1.

MACEDO, R. M. P. R. **Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2007. 117 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

MACIEL, T. M. S., ALVES, M. C., SILVA, F. C. Atributos químicos da solução e do solo após a aplicação de resíduo da extração de celulose. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 1, p. 84-90, 2015.

MÄKELÄ, M. *et al.* Utilization of steel, pulp and paper industry solid residues in forest soil amendment: Relevant physicochemical properties and heavy metal availability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207-208, p. 21-27, 2012.

MÄKITALO, M. *et al.* **Green liquor dregs as sealing layer material to cover sulphidic mine waste deposits.** [s.l.] Luleå University of Technology (Tese), 2012.

MAJOULI, A *et al.* Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 61-66, 2011.

MANAGÓ, B. L. **Avaliação do emprego da flotação por ar dissolvido para remoção de fibras de efluente água clara de máquina de papel.** Dissertação (Mestrado em Ciências Florais). 2015. 76 f. Universidade Estadual do Centro-Oeste. Paraná.

MANNI, A. *et al.* Complete characterization of Berrechid clays (Morocco) and manufacturing of new ceramic using minimal amounts of feldspars: Economic implication. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, n. 2, p. 144-153, 2017.

MARTÍN, A. G. *et al.* Permeability and mechanical integrity of porous biomorphic SiC ceramics for applications and hot-gas filters. **Materials and Design**, v. 107, p. 450-460, 2016.

MARTÍNEZ, C., COTES, T., CORPAS, F. A. Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials. **Flue Porcessing Technology**, v. 103, p. 117-124, 2012.

MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Química). 2006. 158 f. Universidade Federal do Paraná. Paraná.

MASMOUDI, S. *et al.* Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesized apatite. **Desalination**, v. 190, v. 1-3, p. 89-103, 2006.

MAURATH, J., WILLENBACHER, N. 3D printing of open-porous cellular ceramics with high specific strength. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 4833-4842, 2017.

MAZZINGHY, D. B. **Modelagem e simulação de circuito de moagem através da determinação dos parâmetros de quebra e da energia específica de fragmentação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). 2009. 128 f. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais.

MEILLE, S. *et al.* Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. **European Ceramic Society**, v. 32, p. 3959-3967, 2012.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concreto – Estrutura, propriedades e materiais**. 1º ed., Ed. PINI, São Paulo, Brasil, 1994, 573 p.

MIELI, J. C. de A. **Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal). 2007. 111 f. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

MIRANDA, L. A. *et al.* Avaliação do potencial do grits como material de construção na produção de tijolos de solo-cimento. **Revista Árvore**, v. 35, p. 1335–1340, 2011.

MODOLO, R. C. E. **Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Valorização de Resíduos). 2006. 119 f. Universidade de Aveiro. Portugal.

MODOLO, R. *et al.* Pulp and paper plant wastes valorisation in bituminous mixes. **Waste Management**, v. 30, n. 4, p. 685-696, 2010.

MODOLO, R. *et al.* Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge. **Waste Management**, v. 31, n. 2, p. 370-377, 2011.

MORCELLI, A. T. G. **Construção de modelos de regressão para estimar o valor dos lotes urbanos do setor 11 de Santa Maria – RS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). 2006. 58 f. Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul.

MOTTER, B. Feldspar for the sanitaryware industry. **Industrial Minerals**, v. 18, n. 390, p. 81-87, 2000.

MOURA, M J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207-216, 2002.

MÜLLER, D.; *et al.* Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos. **Cerâmica**, v. 55, p. 318-325, 2009.

NEVES, E. M. **Desenvolvimento de composição cerâmica para massas de monoporosa com o uso de resíduo da indústria de papel como fonte de carbonatos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). 2013. 99 f. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Paraná.

NURMESNIEMI, H. *et al.* The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v. 61, n. 10, p. 1475-1484, 2005.

NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R.; KEISKI, R. L. A case study of waste management at the Northern Finnish pulp and paper mill complex of Stora Enso Veitsiluoto Mills. **Waste Management**, v. 27, n. 12, p. 1939-1948, 2007.

OBADA, D. O. *et al.* Potentials of fabricating porous ceramic bodies from kaolin for catalytic substrate applications. **Applied Clay Sci**, v.132-133, n. 1, p. 194-204, 2016.

OLIVEIRA, V. F. S. **Valorização de resíduos da indústria da pasta e papel – compostagem e aplicação do composto no solo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). 2009. 166 f. Universidade do Algarve. Portugal.

PINHEIRO, M. R. **Reciclagem de lodo primário da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel em cerâmica argilosa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). 2008. 119 f. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Rio de Janeiro.

POULIKAKOS, L. D. *et al.* **Resources, Conservation and Recycling**, v. 116, p. 32-44, 2016.

PRADO, G. G. **Projeto e caracterização de membranas cerâmicas utilizando microfibras como precursoras de porosidade**. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica). 2014. 106 f. Universidade de São Paulo. São Paulo.

QIN, J. *et al.* Preparation and characterization of ceramsite from lime mud and coal fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 10-17, 2015.

QIN, J. *et al.* Dewatering of waste lime mud and after calcining its applications in the autoclaved products. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 355-364, 2016.

RAMALHO, E. G. **Análise do comportamento mecânico de espumas cerâmicas a base de alumina obtidas pelo método da réplica**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). 2012. 104 f. Universidade do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2006. 77 f. Universidade de Aveiro. Portugal.

REIS, H. M. dos. **Análise exergética e ambiental do processo de obtenção do licor de cozimento kraft para extração de celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica). 2013. 159 f. Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais.

RIBEIRO, A. P. **Avaliação do uso dos resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**. Tese (Doutorado em Engenharia). 2010. 142 f. Universidade de São Paulo. São Paulo.

RIBEIRO, P. *et al.* Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1303-1311, 2010.

SALVINI, V. R.; PUPIM, A. M.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Otimização do processamento para a fabricação de filtros no sistema Al₂O₃-SiC. **Cerâmica**, v.47, p. 13-18, 2001.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Influência das condições de processamento cerâmico na resistência

mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al₂O₃-SiC. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 121-125, 2002.

SANDHU, R. K., SIDDIQUE, R. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 751-764, 2017.

SAN JOSÉ, M. J. *et al.* Conical spouted bed combustor for clean valorization of sludge wastes from paper industry to generate energy. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 672-678, 2014.

SANTA, R. A. A. B., *et al.* Recovery techniques of industrial waste stemmed from white paper pulping process to obtain metakaolin. **International Journal of Mineral Processing**, v. 161, p. 59-64, 2017.

SCHEIDEGGER, A. E. **The physics of flow through porous media**, University of Toronto Press, Toronto, 1974.

SILVA, A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento factorial composto central**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2008. 83 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

SIMÃO, L. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclinker obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2016. 112 f. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Santa Catarina.

SIMÃO, L. *et al.* Permeability of porous ceramic based on calcium carbonate as pore generating agent. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p.4782-4788, 2015.

SIQUEIRA, F. B., HOLANDA, J. N. F. Reuse of grits waste for the production soil-cement bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 1-6, 2013.

SOUSA, R. F. **Obtenção e caracterização de um compósito a base de rejeito de gesso e chamo-te de telha para produção de filtros cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Mecânica).

2014. 81 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

SOUSA, L. L. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2015. 184 f. Universidade de São Paulo. São Paulo.

SOUZA, A. H. C. B. E. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose - Série P+L.** São Paulo: CETESB, 2008.

SOUZA, F. B. M. **Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia produzidas pelo método de réplica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 2008. 66 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

SOUZA, R. P. de A. **Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2011. 140 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.

STUDART, A. R. *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

TEIXEIRA, S. R. *et al.* Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials. **Journal of Environmental Management**, v. 134, p. 15-19, 2014.

VAKIFAHMETOGLU, C., ZEYDANLI, D., COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering R**, v. 106, p. 1-30, 2016.

VASANTH, D., PUGAZHENTHI, G., UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1-2, p. 154-163, 2011.

VEGAS, I. *et al.* Freeze–thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 2862-2868, 2009.

VELOSO, J. F. C. A., SILVA, A. L. M. Gaseous detectors for energy dispersive X-ray fluorescence analysis. **Nuclear Instruments. and Methods in Physics Research**, v. 77, n. 4, p. 167-175, 2017.

VELUCHAMY, C., KALAMDHAD, A. S. Influence of pretreatment techniques on anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge: A review. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 1206-1219, 2017.

VIDA, T. A., NETO, E. F., RABELO, A. A. Characterization of ceramic masses using raw material of Para Brazil: kaolin in natura. BRAZILIAN CONGRESS ON CERAMICS. n. 53. 2009. Brazil.

VIEIRA, C. M. F. *et al.* Clay bricks added with effluente sludge from paper industry: Technical, economical and environmental benefits. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 753-759, 2016.

WANG, Y. *et al.* Estimating carbono emissions from the pulp and paper industry: A case estudy. **Applied Energy**, v. 184, p. 779-789, 2016.

WEI, G. *et al.* Experimental study on the radiative properties of open-cell porous ceramics. **Solar Energy**, v. 149, p. 13-19, 2017.

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 (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). 2008. 188 f. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais.

WOLFF, E *et al.* Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 282-289, 2015.

WU, H. *et al.* Effects of particle grading on porous gelcasted and solid-state-sintered SiC ceramics with improved connectivity. **Journal os Alloys and Compounds**, v. 732, p. 547-554, 2018.

ZAMBRANO, M. *et al.* Green liquor dregs effect on Kraft mill secondary sludge composting. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1028-1035, 2010.

ZHANG, J., WANG, Q. JIANG, J. Lime mud from paper making process addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 2738-2745, 2013.