



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**RECICLAGEM DO RESÍDUO RESULTANTE DO
PROCESSAMENTO DE APARAS DE PAPEL NA
FORMULAÇÃO DE CERÂMICA MONOPOROSA**

RODRIGO DA LUZ DAROS

**FLORIANÓPOLIS
2013**

RODRIGO DA LUZ DAROS

**RECICLAGEM DO RESÍDUO RESULTANTE DO
PROCESSAMENTO DE APARAS DE PAPEL NA
FORMULAÇÃO DE CERÂMICA MONOPOROSA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis
2013

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação e todo apoio concedido durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin por estar sempre disponível para elucidar as dúvidas surgidas no decorrer do mestrado.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen por toda ajuda e disponibilidade a mim concedida, muito obrigado.

Aos meus pais e a meus irmãos por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

A todos do Laboratório de Materiais e Corrosão – LABMAC que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Ao colega Luis Philipe pela inestimável ajuda na realização dos experimentos feitos neste trabalho.

Ao secretário Edevilson do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por sua cordialidade e presteza no atendimento sempre que solicitado.

Ao Senai/SC pelas análises efetuadas.

À empresa Colorminas pela concessão das matérias-primas estudadas neste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Às vezes, desanimados, pensamos que o pouco que fazemos não é senão, apenas uma gota no oceano. Mas o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Resíduos sólidos provenientes da indústria de celulose e papel foram caracterizados e avaliou-se a viabilidade da introdução dos mesmos em substituição ao calcário na formulação da monoporosa tradicional. Foram feitas formulações contendo proporções variadas das matérias-primas habitualmente usadas juntamente com o acréscimo desses resíduos. Os corpos de prova gerados foram prensados e queimados. As amostras tanto secas quanto queimadas foram caracterizadas fisicamente antes e após a queima para se conhecer as propriedades de interesse. Os resultados obtidos foram avaliados através da técnica por delineamento de misturas com o objetivo de se revelar a real função das matérias-primas na massa cerâmica, considerando-se o efeito que cada uma delas exerce sobre as demais. A partir disso, chegou-se à conclusão de que um percentual de 20% de resíduo pode substituir o calcário na monoporosa, resultando em níveis de absorção de água adequados à finalidade de aplicação do produto e melhorando os níveis de resistência mecânica do material. A análise de viabilidade econômica foi efetuada e constatou-se que esta substituição é viável também sob este aspecto. Esses resultados apresentam-se como uma alternativa na melhoria do gerenciamento ambiental desses resíduos, pois os níveis de produção deste segmento no país são crescentes e conseqüentemente também a geração desses resíduos. Sendo assim, essa substituição contribui para a diminuição da disposição de tais resíduos em aterros e na redução do volume da exploração de jazidas minerais, ajudando na diminuição dos impactos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Resíduo. Monoporosa. Gestão Ambiental.

ABSTRACT

Solid waste from paper industry was characterized and the feasibility of using it to replace the limestone in the formulation of traditional monoporosa tile was evaluated. Formulations were made using typical monoporosa raw materials with the addition of waste. The specimens were pressed and fired. The dried samples were physically characterized before and after firing. The results were evaluated using the mixture design technique aiming to determine the effect of each raw material in the ceramic paste. As a result, 20% of waste can replace limestone in monoporosa tiles, resulting in a water absorption degree appropriate to wall tile purpose and improving the mechanical strength of the material. The economic viability analysis was performed and it was found that this substitution is feasible. The use of the waste in wall tiles is an alternative for improving the environmental management of the waste, since the production of this segment in Brazil is increasing and consequently the generation of such wastes. Therefore, the use of this waste in ceramic products contributes to the reduction of landfilling and reduction of the exploitation of natural mineral deposits, also reducing the environmental impacts.

Keywords: Waste. Monoporosa tiles. Environmental management.

LISTA DE ABREVIACOES

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AMB – Anuário Mineral Brasileiro
- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel
- CENIBRA – Celulose Nipo-Brasileira S/A
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
- DRX –Difração de Raios X
- FIESP – Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
- FIEP – Federação das Indústrias do Paraná
- FRX – Fluorescência de Raios X
- IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- MCT – Ministério da Ciência e Tecnologia
- MP – Matéria-prima
- NBR – Norma Brasileira
- PRNT – Poder Relativo de Neutralização Total
- SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
- ton – Toneladas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - distribuição da produção anual de resíduos da indústria de celulose e papel	24
Figura 2 – Estoque de lama de cal depositada em aterro próximo à fábrica.....	31
Figura 3 - Produção brasileira no setor de celulose e papel	32
Figura 4 - Distribuição nacional da produção de celulose, de acordo com a BRACELPA (2008).....	34
Figura 5 - Destino das exportações de celulose e papel	35
Figura 6 - Produtividade das florestas de rápido crescimento.....	36
Figura 7 - Formas α e β da D – Glucose.....	37
Figura 8 – Diagrama simplificado da recirculação química no processo kraft	39
Figura 9 – Fluxograma simplificado do tratamento de aparas.....	43
Figura 9 - Áreas de extração da jazida de calcário da Mineração Rio do Ouro.	45
Figura 10- Evolução do número de minas brasileiras de calcário, em cada classificação, em 2005	48
Figura 11- Variação da resistência à flexão após queima e do percentual de calcita presente no resíduo de moagem para vários graus de moagem	53
Figura 12 – Distribuições granulométricas típicas de monoporosa (M)	54
Figura 13 – Influência da densidade aparente a verde sobre a porosidade	56
Figura 14 - Curva de queima da monoporosa, em que segmento A-B: decomposição dos materiais argilosos; segmento B-C: expulsão total dos gases (CO ₂); segmento C-D: início de formação de novos compostos; segmento D-E: estabilização dos novos compostos cristalinos formados e fusão total do esmalte; segmento E-F: resfriamento rápido das peças cerâmicas.....	57

Figura 15 - Análise de DRX para o resíduo de celulose	73
Figura 16 - Teste de Pareto para a densidade aparente	74
Figura 17 - Gráfico dos valores observados e previstos para a densidade aparente	75
Figura 18 - Curvas de nível para a densidade aparente	75
Figura 19 - Teste de Pareto para a retração de queima	77
Figura 20 - Gráfico dos valores observados e previstos para a retração de queima	77
Figura 21 - Curvas de nível para a retração de queima	78
Figura 22 - Teste de Pareto para a perda de massa	79
Figura 23 - Gráfico dos valores observados e previstos para a perda de massa	80
Figura 24 - Curvas de nível para a perda de massa	80
Figura 25 - Teste de Pareto para a absorção de água	82
Figura 26 - Gráfico dos valores observados e previstos para a absorção de água	82
Figura 27 - Curvas de nível para a absorção de água	83
Figura 28 - Teste de Pareto para a variação da densidade aparente	84
Figura 29 - Gráfico dos valores observados e previstos para a variação da densidade aparente	85
Figura 30 - Curvas de nível para a variação da densidade aparente	85
Figura 31 - Teste de Pareto para a força de ruptura	86
Figura 32 - Gráfico dos valores observados e previstos para a força de ruptura	87
Figura 33 - Curvas de nível para a força de ruptura	87
Figura 34 - Teste de Pareto para a deformação de ruptura	88
Figura 35 - Gráfico dos valores observados e previstos para a deformação na ruptura.	89
Figura 36 - Curvas de nível para a deformação na ruptura	89

Figura 37 - Percentuais otimizados das matérias-primas que compõem a massa de monoporosa em função da menor variação prevista para as propriedades estudadas (perfis de valores previstos) 91

Figura 38 - Variação mensal para o ano de 2012 do preço da tonelada de calcário calcítico, a granel, em R\$ dos principais estados produtores... 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos resíduos sólidos	28
Tabela 2 - Relação dos elementos presentes no Anexo G da ABNT: NBR 10.004/2004. O resíduo é considerado de Classe IIA quando o líquido solubilizado/lixiviado do mesmo apresentar, para qualquer parâmetro, valor superior ao máximo estabelecido.....	28
Tabela 3 - Maiores produtores mundiais de celulose e papel, de acordo com a BRACELPA (2011).....	33
Tabela 4 - Classificação do calcário	44
Tabela 5 - Reservas lavráveis de calcário nos estados brasileiros em 2006.....	46
Tabela 6 - Número de minas que produziam calcário no Brasil em 2005.....	47
Tabela 7 – Composição química indicativa de matérias-primas utilizadas na fabricação de monoporosa	51
Tabela 8 – Formulação padrão original da monoporosa	59
Tabela 9 - Formulação padrão da monoporosa considerada neste estudo.....	60
Tabela 10 - Intervalos de variação dos fatores considerados no planejamento experimental	60
Tabela 11 - Formulações realizadas em cada ensaio efetuado	61
Tabela 12 - Planejamento experimental 2 ^k e resultados dos ensaios.....	68
Tabela 13 – Análise química e de fases mineralógicas das matérias-primas	71
Tabela 14 - Análise de variância para a densidade aparente	73
Tabela 15 - Análise de variância para a retração de queima	76
Tabela 16 - Análise de variância para a perda de massa	79
Tabela 17 - Análise de variância para a absorção de água	81
Tabela 18 - Análise de variância para a variação da densidade aparente	84
Tabela 19 - Análise de variância para força de ruptura	86
Tabela 20 - Análise de variância para a deformação de ruptura	88
Tabela 21 - Preço médio da tonelada de calcário calcítico, a granel em 2011 e 2012, em R\$ dos principais estados produtores	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS	25
1.1.1 Geral.....	25
1.1.2 Específicos	25
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	27
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	27
2.1.1 Resíduos Sólidos na Indústria de Celulose e Papel.....	30
2.2 Indústria de Celulose e Papel	32
2.2.1 Obtenção de Celulose.....	36
2.2.2 Fabricação de Papel.....	39
2.2.3 Produção de Papel a partir de Aparas.....	40
2.2.3.1 Tratamento Mecânico.....	41
2.2.3.2 Destintamento.....	42
2.3 INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CALCÁRIO.....	39
2.3.1 Composição e Propriedades	43
2.3.2 Lavra	45
2.3.3 Impactos Ambientais da Extração do Calcário	48
2.4 MONOPOROSA.....	50
2.4.1 Matérias-primas para massas de revestimento	51
2.4.2 Matérias-primas plásticas.....	51
2.4.3 Matérias-primas complementares.....	52
2.4.4 Processo para obtenção da monoporosa	52
2.4.4.1 Moagem.....	53
2.4.4.2 Atomização.....	54
2.4.4.3 Prensagem.....	54
2.4.4.4 Secagem.....	55
2.4.4.5 Queima.....	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	59
3.3 DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES REALIZADAS	60
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	62
3.4.1 Densidade Aparente.....	62
3.4.2 Retração de queima.....	63
3.4.3 Absorção de água.....	63
3.4.4 Resistência à tração por compressão diametral.....	64
3.4.5 Perda de massa.....	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1 ANÁLISE DO RESÍDUO DE PAPEL	70
4.2 DENSIDADE APARENTE	73
4.3 RETRAÇÃO DE QUEIMA	76
4.4 PERDA DE MASSA	78
4.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA E.....	81
4.6 VARIAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE	83
4.7 FORÇA DE RUPTURA	86
4.8 DEFORMAÇÃO DE RUPTURA S	88
4.9 INTERPRETAÇÃO GERAL DOS ENSAIOS REALIZADOS.....	90
4.10 VIABILIDADE ECONÔMICA.....	94
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

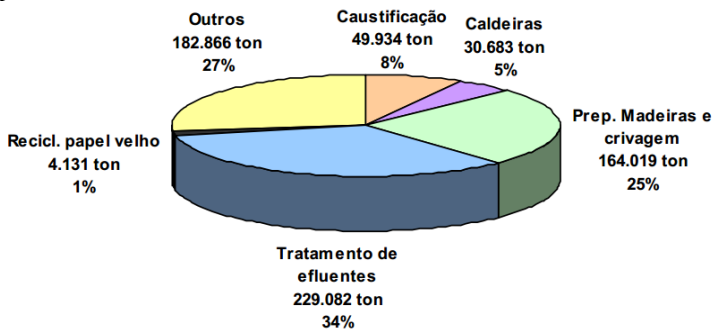
É cada vez maior a preocupação das indústrias com a questão ambiental. Esse fato decorre principalmente de fatores, tais como as restrições da legislação ambiental vigente, a grande quantidade de geração de resíduos, o esgotamento das matérias-primas na natureza, os custos para deposição adequada dos resíduos e a vida útil dos aterros sanitários. A deposição em aterro implica numa perda de valor potencial dos componentes depositados e a ocupação de grandes áreas. Dessa forma, alternativas devem ser encontradas para solucionar o problema. Uma delas consiste no reaproveitamento do resíduo, seja no próprio processo produtivo da empresa ou que sirva como matéria-prima para outra indústria. Isso requer esforços por parte de todos os envolvidos para que possa haver resultados positivos. O setor cerâmico destaca-se no reaproveitamento de resíduos sólidos devido à semelhança das características físico-químicas dos mesmos com as matérias-primas normalmente utilizadas e também pelo fato de demandar grandes quantidades de consumo.

A indústria de celulose e papel gera grande quantidade de resíduos provenientes do seu processo produtivo. Segundo Cenibra (2010) a produção de 1 tonelada de celulose produz 0,268 tonelada de resíduos sólidos. Estes resíduos podem ser utilizados como fonte alternativa em substituição ao calcário, na correção da acidez dos solos e no processo de branqueamento ácido, em uma das fases de produção de papel. Contudo, como a quantidade gerada é muito grande, esse resíduo não é completamente absorvido e acaba trazendo problemas de ordem econômica e ambiental. Assim, outras aplicações desse resíduo devem ser estudadas a fim de se reduzir a quantidade depositada em aterros sanitários. Uma possível destinação e que foi objeto do presente estudo é na substituição do calcário na formulação da monoporosa da indústria cerâmica (LIMA, 2010).

Os resíduos da indústria de celulose e papel advêm de várias etapas do ciclo de produção, sendo o tratamento de efluentes (34%) e a preparação de madeiras (25%) as que mais contribuem para a produção de resíduos, conforme mostrado na Figura 1. Os principais destinos dados aos resíduos são no setor de agricultura (35%) e a disposição em aterros (29%). Faz-se necessário destacar que alguns desses resíduos possuem elevados teores de umidade, o que aumenta o peso bruto dos mesmos e conseqüentemente os custos de transporte e disposição final adequada (PINTO, 2005). Esta dificuldade é agravada em casos que requerem grandes distâncias e na avaliação econômica deve-se levar em

consideração o custo para deposição em aterro a fim de se comparar qual a melhor alternativa a ser adotada. Este trabalho tem o objetivo de prospectar para a indústria cerâmica a poupança de uma parcela de recursos naturais e para o setor de celulose e papel uma vantagem econômica e ambiental pelo reaproveitamento do que antes seria descartado, o que deixa espaço para os aterros licenciados e também não gera custo de deposição para resíduos Classe II, sem contar os custos relativos com o transporte dos resíduos até o destino final.

Figura 1 - distribuição da produção anual de resíduos da indústria de celulose e papel



Fonte: Pinto (2005)

Considerando a NBR 10004 (ABNT, 2004), onde os resíduos de celulose são classificados como resíduos sólidos que devem ser tratados para a disposição final, e com o estabelecimento da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/2010) e da Lei 9605 (BRASIL, 1998), Lei de Crimes Ambientais, nova postura deve ser exigida dos gestores e administradores das empresas geradoras com relação a esses resíduos e sua disposição no meio ambiente.

Ideias interessantes de reaproveitamento de resíduos têm sido pesquisadas e muitas se mostram viáveis e eficientes (como é o caso da produção de cimento, de concreto e argamassas, de componentes cerâmicos e de adsorventes na remoção de poluentes em águas contaminadas), podendo se constituir em benefício econômico e ambiental para as indústrias. Trabalhos encontrados na literatura, tais como Huang et al (2001), Basegio et al (2002), Ferreira e Olhero (2002), Weng et al (2003) e Monteiro et al (2008) têm mostrado que é possível a reciclagem de resíduos industriais como constituintes de massas cerâmicas para a produção de componentes destinados à construção civil.

Conclui-se do exposto que o uso do resíduo no segmento de cerâmica, em função da similaridade de sua composição química com argilas normalmente utilizadas no processo cerâmico, pode viabilizar a sua reutilização, resolver o problema da disposição inadequada, contribuindo também para a redução da atividade extrativa de calcário, causadora de danos ambientais, uma vez que a recuperação das áreas exploradas por parte das empresas cerâmicas normalmente só ocorre mediante exigência do órgão ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Estudar a possibilidade de utilização de resíduo resultante do processamento de aparas como constituinte da monoporosa em substituição ao calcário.

1.1.2 Específicos

Analisar a viabilidade técnica e econômica da utilização de resíduos da indústria de celulose e papel na massa cerâmica.

Caracterizar o resíduo empregado para a produção da massa cerâmica e a massa cerâmica de monoporosa atualmente utilizada na indústria.

Avaliar a possibilidade de uso do resíduo na produção da massa cerâmica, comparando as propriedades das amostras com e sem a adição de resíduo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica acerca do tema, perfazendo os seguintes assuntos: resíduos sólidos, indústria de celulose e papel, indústria de extração de calcário e monoporosa. A abordagem procurou demonstrar que um segmento pode contribuir de maneira positiva a outro, uma vez que de um lado contribui para o reaproveitamento de algo que seria descartado e por consequência iria gerar gastos e de outro propicia a não extração de recursos naturais e a diminuição de custo de fabricação do produto.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a ABNT, resíduos sólidos são classificados como:

Resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (NBR 10.004/2004)

De acordo com a referida norma, os resíduos são classificados em perigosos e em não perigosos. Os perigosos recebem também a denominação de Classe I e os não perigosos de Classe II. Os resíduos Classe II são ainda divididos em dois grupos: Classe IIA, para os resíduos considerados não-inertes e Classe IIB para os inertes. A Tabela 1 mostra esta classificação.

Tabela 1 - Classificação dos resíduos sólidos

Resíduos Sólidos			
Perigosos	Não Perigosos		
Classe I	Classe II	Classe II A	Não-inertes
		Classe II B	Inertes

Fonte: NBR 10.004/2004

Os resíduos Classe I são assim considerados, pois apresentam em suas propriedades riscos à saúde, provocando mortalidade, doenças e/ou ao meio ambiente, quando gerenciado de forma inadequada. Esses riscos são inflamabilidade, reatividade, corrosividade, toxicidade e patogenicidade.

Os resíduos Classe IIB são aqueles que quando em contato com água deionizada à temperatura ambiente não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, exceto cor, sabor, aspecto, turbidez e dureza, de acordo com o Anexo G da referida norma, que se encontra na Tabela 2 abaixo.

Os resíduos Classe IIA são aqueles que não se enquadram nas classificações anteriores e podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Assim, estes resíduos em quantidades elevadas apresentam riscos ao meio ambiente de um modo geral, alterando a potabilidade das águas quando dispostos de maneira inadequada, por exemplo (RIBEIRO, 2010).

Tabela 2 - Relação dos elementos presentes no Anexo G da ABNT: NBR 10.004/2004. O resíduo é considerado de Classe IIA quando o líquido solubilizado/lixiviado do mesmo apresentar, para qualquer parâmetro, valor superior ao máximo estabelecido

Parâmetro	máximo (mg/L)
Alumínio	0,2
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,01
Chumbo	0,01
Cloreto	250
Cobre	2

Cromo total	0,05
Ferro	0,3
Manganês	0,1
Mercurio	0
Prata	0,05
Selênio	0,01
Sódio	200
Sulfato (expresso em SO ₄)	250
Zinco	5

Fonte: NBR 10.004/2004

A gestão de resíduos sólidos envolve a caracterização, a separação e a destinação adequadas, buscando práticas que visem a reduzir, a reutilizar, a reciclar ou até a eliminar os mesmos, de maneira a procurar diminuir o impacto ambiental causado. A partir da promulgação do que consta no artigo 2^o da Resolução Conama 237/1997 (BRASIL, 1997) esta atividade passou a ser passível de licenciamento ambiental.

Os resíduos sólidos representam grandes problemas que podem gerar contaminação do solo, água, ar, assim como doenças e riscos populacionais e para a vida vegetal e animal. O solo é muito afetado em processos incluindo resíduos sólidos, pois a percolação de líquidos na forma de chorumes colocam metais pesados e compostos tóxicos à direta penetração no solo. Como as argilas podem reter muitos desses elementos, eles se concentram no solo e as plantas irão absorvê-los por suas raízes e com isso cria-se um ciclo de danos aos próprios humanos, incorporando-se à cadeia alimentar que tem o homem no seu topo. Outro grande problema é a contaminação do lençol freático com o chorume percolado. Esses chorumes têm composição complexa e é difícil prever por onde percorrerão no solo, caso encontrem maneiras de o percolar. A água contaminada do solo chegará às nascentes, rios e por fim ao consumo humano (RIBEIRO, 2010; FOELKEL, 2008).

Outra grande consequência dos resíduos sólidos são os recursos econômicos envolvidos. Na maioria das vezes, o gerador considera os resíduos como inevitáveis e se preocupa mais em quanto tem que gastar para dispor ou tratar os mesmos conforme preconiza a legislação. A disposição em aterros controlados constitui operação de custo relativamente alto, pois se deve levar em conta também a demanda de extensas áreas para sua deposição, a necessidade de possuir formas de

relevo adequadas à estabilização dos depósitos acumulados no local e o uso de técnicas de deposição com acompanhamento de profissional capacitado, com o uso de máquinas e equipamentos adequados (FOELKEL, 2008).

2.1.1 Resíduos Sólidos na Indústria de Celulose e Papel

Uma indústria de celulose e papel de grande porte pode gerar em torno de 5000 m³ de resíduos sólidos por mês. Como se nota, este tipo de atividade gera uma quantidade significativa de resíduos e com o aumento dos custos de disposição e as dificuldades de armazenamento, o reaproveitamento dos mesmos torna-se uma crescente preocupação (BONI et. al, 2004; COLLATTO; BERGMANN, 2009). Estes resíduos são, de um modo geral, classificados nas classes IIA e IIB de acordo com a NBR 10004 (BRESCANSIN, 2000 apud CRUZ, 2002; GEMELLI et. al, 2001 apud CAUX, 2006). O resíduo do lodo do papel é tido como um resíduo combustível e assim possui elevado teor de substâncias orgânicas, o que lhe confere um alto poder calorífico que traz como vantagem uma economia energética de até 45% quando adicionado à massa cerâmica. Além disso, pode proporcionar aumento das características de isolamento térmico e acústico por causa da porosidade provocada pela volatilização do material. Porém, traz como desvantagem o enfraquecimento do corpo cerâmico pela diminuição da resistência mecânica e aumento da absorção de água (MENEZES et. al, 2002).

Os resíduos denominados borras e flocos representam o principal ponto de purga dos elementos não processáveis numa das etapas de recuperação de reagentes usados no cozimento da madeira e são gerados no processo de caustificação. Esses resíduos são ricos em óxido e carbonato de cálcio e possuem significativas quantidades de sódio, matéria orgânica, sílica e traços de ferro, manganês, magnésio, alumínio, sulfatos e cloretos. Outros resíduos gerados na indústria de papel e celulose podem ser citados, tais como: resíduos fibrosos, advindos da decantação de fibras de celulose no tratamento primário de efluentes, cinzas produzidas nas caldeiras, lodo gerado na estação de tratamento biológico, resíduos florestais (cascas, lascas e finos de madeira), e a sucata de manutenção (CAUX, 2006).

As caracterizações dos flocos realizadas por Machado et. al (2003), Pereira et. al (2006b) e Souza e Cardoso (2008) apud Lima (2010) indicam que os flocos são um resíduo rico em cálcio, com elevada perda ao fogo e teor de CaO. Além disso, também apresenta

areia, pedregulho, calcário (CaCO_3) e quantidades de Ca(OH)_2 e Na_2CO_3 . Através da análise dos extratos lixiviados e solubilizados, os flocos foram classificados como classe IIA (não perigosos e não inertes).

A lama de cal é um resíduo úmido que surge esporadicamente nas fábricas de celulose Kraft, pois a maioria das fábricas possui fornos que a recuperam, exceto algumas exceções como mostra a Figura 2. Este resíduo apresenta uma composição química de calcário de alto CaO (acima de 50%), que se constitui de uma excelente fonte de calcário (RIBEIRO, 2010).

Figura 2 – Estoque de lama de cal depositada em aterro próximo à fábrica



Fonte: Ribeiro (2010)

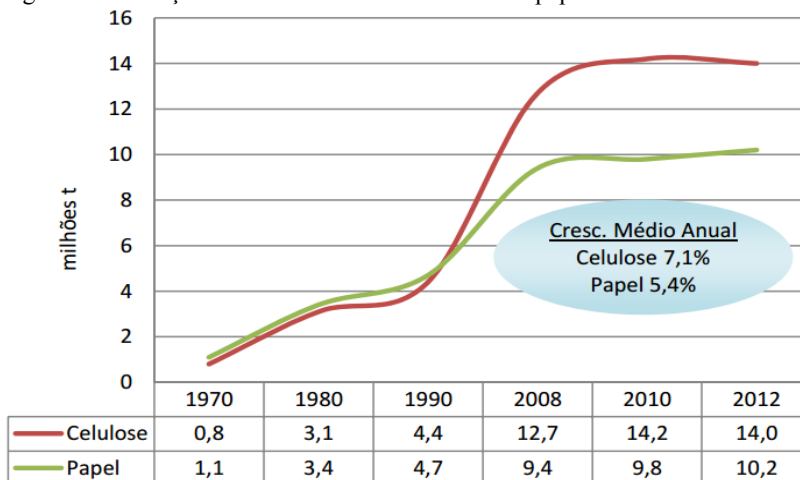
Algumas técnicas estão sendo implementadas para o descarte dos resíduos na indústria de celulose e papel, tais como compostagem, correção do solo, biomassa para geração de energia, triagem de sucata, aterro industrial, além de alternativas para uso na construção civil em formulação com cimento e na produção de artefatos cerâmicos (BELLOTTE et. al, 1998 apud CAUX, 2006; GEMELLI et. al, 2001; VIEIRA et. al, 2003; WOLFF, 2008, PINHEIRO et. al, 2008). Contudo, devido à grande quantidade gerada, estes resíduos ainda não são

totalmente absorvidos e outras técnicas devem ser encontradas com o intuito de minimizar tais problemas de ordem tanto econômica quanto ambiental.

2.2 Indústria de celulose e papel

Segundo dados da BRACELPA (2012), a produção mundial de papel teve um aumento significativo, de aproximadamente 35% nos dez últimos anos. Só no Brasil, que ocupa a posição de quarto maior fabricante mundial de celulose, o crescimento anual da produção de celulose entre 1970 e 2012 foi de 7,1% e a produção de papel de 5,4%, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Produção brasileira no setor de celulose e papel



Fonte: BRACELPA (2013)

O processo de produção deste segmento industrial gera uma grande quantidade de resíduos. Uma planta produtora pode gerar diariamente até 16 toneladas de resíduos e esta quantidade provoca um grande problema de descarte destes materiais (NASCIMENTO, 2010). O resíduo da fabricação de papel é um líquido com alto teor de sólidos em suspensão que quando desidratado resulta numa pasta sólida denominada lodo (NOLASCO, 2006).

O setor emprega 128 mil pessoas (BRACELPA, 2012) e possui uma cadeia produtiva complexa que inclui reflorestamento, produção, corte e transporte de madeira, fabricação de celulose e papel, conversão

de papel em artefatos, produção gráfica e reciclagem do papel usado.

Os maiores produtores mundiais de celulose são Estados Unidos, Canadá e China, conforme mostrado na Tabela 3. A produção mundial de celulose está em torno de 200 milhões de toneladas, tendo o Brasil uma participação de somente 7% desse total, levando-se em conta a sua extensão territorial e fatores climáticos favoráveis ao crescimento de espécies florestais. O Brasil, com uma área de 8.547.906 km² de área superficial, produz pouco mais que países como Finlândia e Suécia, cujas áreas ocupadas restringem-se a 338.145 e 449.964 km², respectivamente (RIBEIRO, 2010).

Tabela 3 - Maiores produtores mundiais de celulose e papel, de acordo com a BRACELPA (2011)

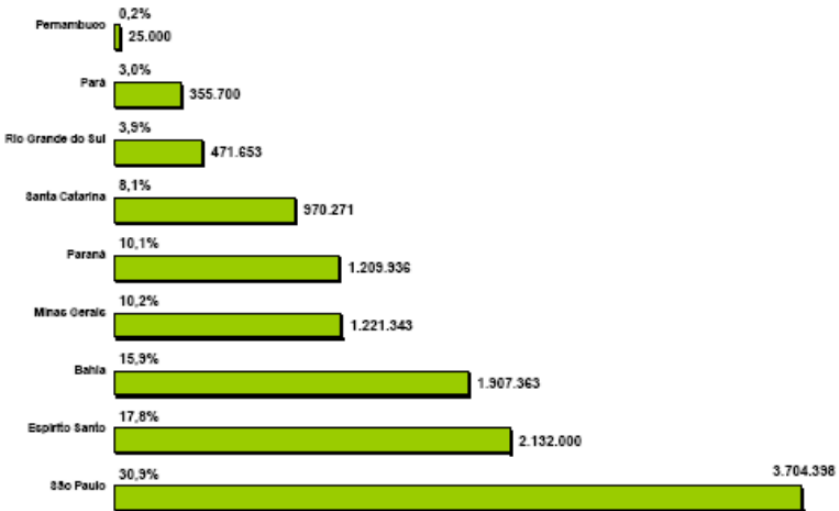
Celulose		Papel	
País	1000 ton	País	1000 ton
EUA	49740	China	99300
China	19542	EUA	75083
Canadá	18308	Japão	26627
Brasil	13922	Alemanha	22698
Suécia	11859	Canadá	12112
Finlândia	10363	Coreia do Sul	11492
Japão	9020	Finlândia	11329
Rússia	7453	Suécia	11298
Indonésia	6805	Brasil	10159
Chile	4876	Indonésia	10035
Índia	3999	Índia	9655
Alemanha	2725	Itália	9130
TOTAL MUNDO	183827	TOTAL MUNDO	398877

Fonte: BRACELPA (2013)

O setor de celulose e papel está distribuído em 18 estados e 540 municípios em um universo da ordem de 220 unidades fabris. Em termos de volume de produção, na Figura 4 estão representadas as participações de cada unidade da federação. Nota-se que a região sudeste concentra boa parte da produção nacional, alcançando mais de 60% da produção brasileira. Essa concentração se deve às características

do próprio setor, que exige altos investimentos em imobilizados com grandes extensões de área para a produção da matéria-prima e equipamentos específicos. A base florestal é composta por eucaliptos (75%) e pinus (25%), com uma exportação dos produtos no ano de 2012 da ordem de U\$\$ 6,7 bilhões (RIBEIRO, 2010).

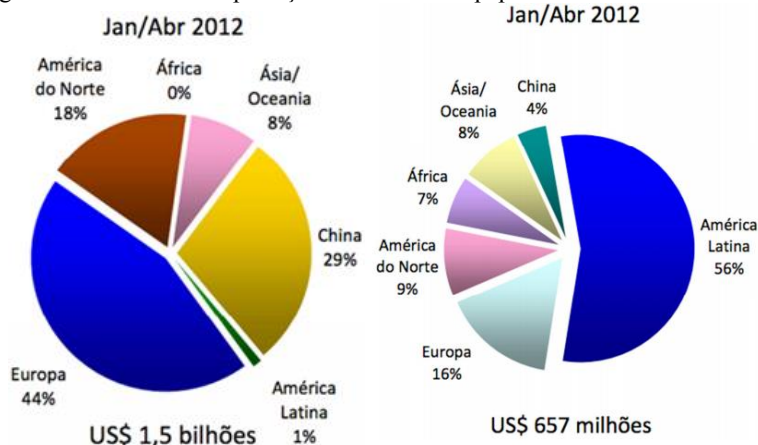
Figura 4 - Distribuição nacional da produção, de acordo com a BRACELPA (2008)



Fonte: Ribeiro (2010)

Com relação ao destino das exportações, o setor de celulose tem um perfil distinto do setor de papel, pois enquanto o primeiro exporta prioritariamente para a China e Europa, as exportações de papel são destinadas principalmente para a América Latina e Europa, conforme se percebe na Figura 5.

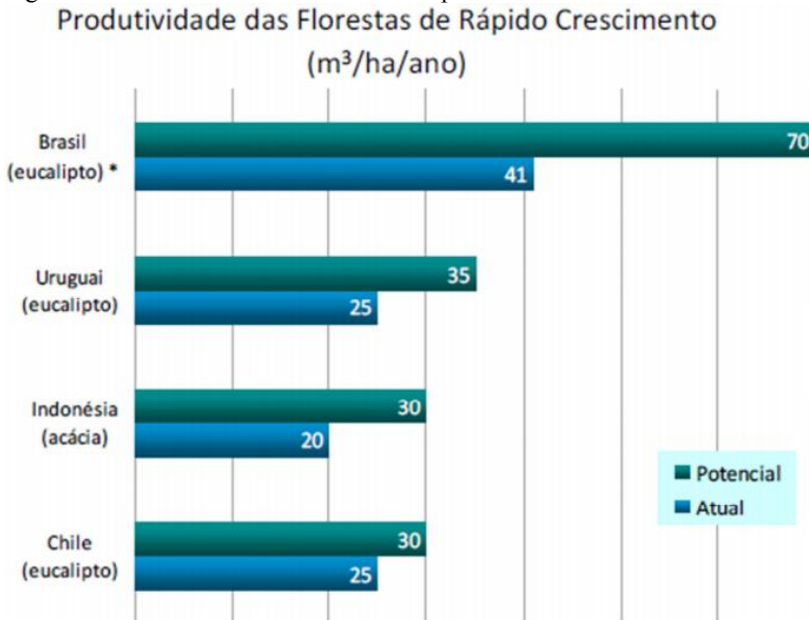
Figura 5 - Destino das exportações de celulose e papel



Fonte: BRACELPA (2012)

Nenhuma árvore de mata nativa é derrubada para a fabricação de bens desse setor, já que toda madeira usada tem origem em florestas plantadas de pinus e eucalipto. Além disso, a produtividade destas espécies é boa em relação a outros países, fazendo com que tais áreas possuam o menor ciclo de crescimento do mundo. No Brasil, a produtividade de eucalipto é de 41 m³/ha ano e a de pinus de 38 m³/ha ano. Contudo, o potencial do eucalipto é grande e poderia chegar a 70 m³/ha ano. Na Figura 6 percebe-se que Uruguai e Chile também possuem boas produtividades em relação a outros países, porém inferiores às do Brasil.

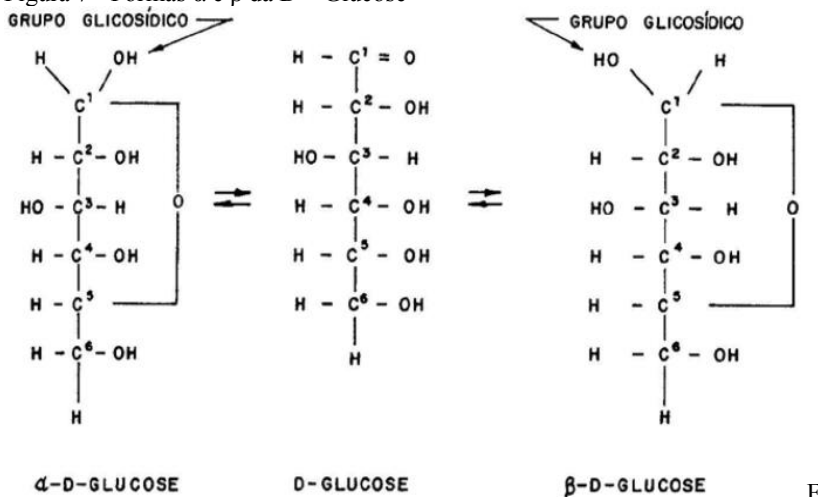
Figura 6 - Produtividade das florestas de rápido crescimento



Fonte: Indústria de papel e celulose (2012)

2.2.1 Obtenção de Celulose

A celulose é um composto natural extraída nos vegetais e é um dos principais componentes das células vegetais, que por terem forma alongada e de pequeno diâmetro são chamadas “fibras”. A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar e é formada por monossacarídeos α – D glucose, que se ligam entre si pelos carbonos 1 e 4, originando um polímero linear, conforme Figura 7. Outros componentes encontrados são a hemicelulose, que é um polissacarídeo, e a lignina, que é amorfo de composição complexa e que dá rigidez para as fibras de celulose, sendo os demais constituintes denominados extrativos (MACDONALD; FRANKLIN, 1969, vol. 1; NIKITIN, 1966 apud NAVARRO et. al, 2007).

Figura 7 - Formas α e β da D - Glucose

onte: Browning apud Navarro et. al (2007)

Existem diversos métodos para a preparação da pasta celulósica, desde os mecânicos até os químicos, nos quais a madeira é tratada sob pressão e calor, atingindo temperaturas superiores a 150⁰C, com produtos químicos para dissolver a lignina. No processo mecânico toras de madeira são prensadas a úmido contra um rolo giratório cuja superfície é coberta por um material abrasivo, reduzindo-a a uma “pasta mecânica” com um rendimento que pode chegar a 98%. A separação completa das fibras não é possível, obtendo-se uma pasta branca, de aplicação limitada, pois o papel tende a escurecer com maior rapidez em virtude da oxidação da lignina residual. A pasta mecânica é usada na fabricação de papel para jornal, revista, banheiro, embrulho, entre outros (CEMPRE, 2001 apud NAVARRO, et. al, 2007).

Um outro tipo de processo é o que se chama termomecânico. A madeira é submetida, sob a forma de cavacos a um aquecimento com vapor em torno de 140⁰C provocando na madeira e na lignina uma transição do estado rígido para o plástico seguindo para o processo de desfibramento em refinador a disco. O rendimento é um pouco menor que o mecânico (pode chegar a 95%), mas resulta em uma celulose de melhor qualidade por apresentar maior resistência mecânica e melhor imprimibilidade. Produtos químicos em baixas porcentagens são acrescidos para facilitar a desfibragem sem reduzir muito o rendimento,

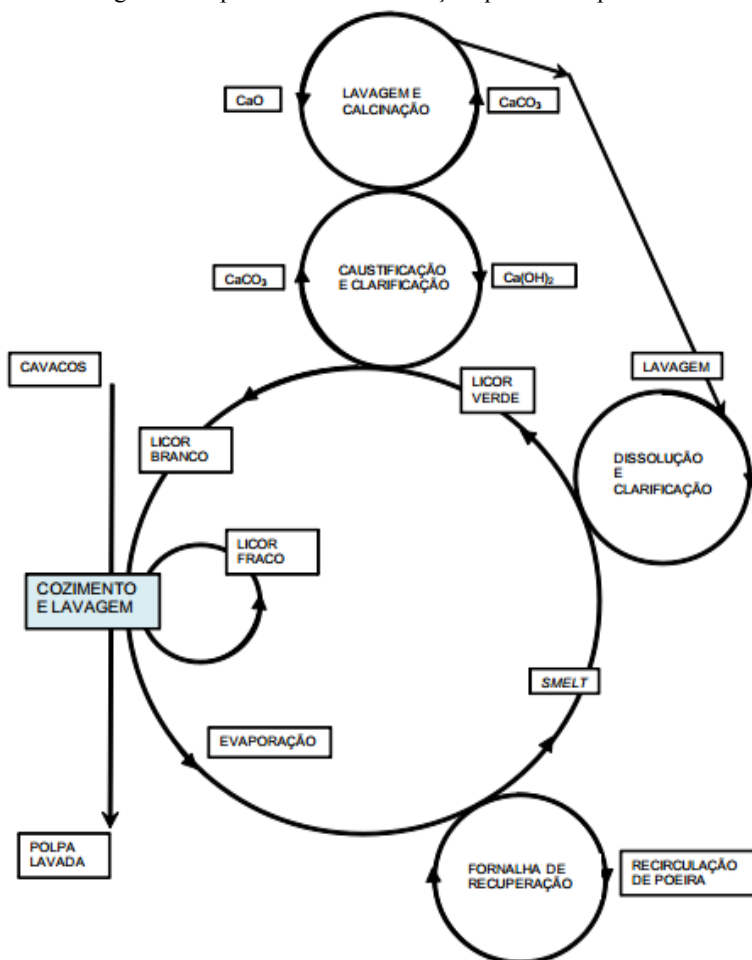
numa faixa de 60 a 90%, num processo denominado de semiquímico (CLARIANT, 2001; IPT, 1988 apud NAVARRO et. al, 2007).

Os processos que utilizam sulfito são os que os cavacos são cozidos em digestores com um licor ácido, preparado a partir de um composto de enxofre (SO_2) e uma base (NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, entre outros). A pasta obtida tem um rendimento entre 40 e 60% e é de um branqueamento fácil, apresentando uma coloração clara que permite seu uso mesmo sem ser branqueada. Esse processo antes muito usado para confecção de papeis para imprimir e escrever, tem sido substituído pelo processo sulfato devido à dificuldade de regeneração dos produtos químicos. Nos processos à base de sulfato são utilizados os mesmos produtos químicos do processo Kraft descrito a seguir, porém emprega-se sulfeto de soda em maior quantidade, além do cozimento ser feito por mais tempo e em maiores temperaturas. É empregado para a obtenção de pastas químicas com eucalipto, pois preserva a resistência das fibras e dissolve bem a lignina, formando uma pasta branqueável e forte (SENAI – CETCEP, 2001; BRACELPA, 2001 apud NAVARRO et. al, 2007).

O principal processo de obtenção de celulose é o chamado Kraft, que recebe esta denominação pelo seu significado em alemão, que quer dizer força. O rendimento fica em torno de 50 a 60% e é empregado quando a resistência seja o principal fator, como nas sacolas de supermercado e sacos de cimento (PPIC, 2001 apud NAVARRO, 2007). Este processo é a evolução do processo Soda, também conhecido como sulfato, já que é utilizado sulfato de sódio para recomposição das perdas dos compostos químicos inorgânicos durante a recuperação do licor negro, que é obtido por meio da dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses no licor de cozimento (GULLICHEN; FOGELHOLN, 2000 apud LIMA, 2010).

O processo Kraft é a separação da celulose da lignina através do cozimento dos cavacos entre 160 e 170 °C na presença de uma solução fortemente alcalina, sendo seus componentes ativos o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na_2S), também conhecida como licor branco. O licor branco contém ainda pequenas quantidades de carbonato de sódio (Na_2CO_3), sulfato de sódio (Na_2SO_4), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de cálcio (CaCO_3), que são considerados inertes do ponto de vista do cozimento da madeira e adicionados ao licor branco em função dos contaminantes que acompanham as matérias-primas ou em consequência da ineficiência do ciclo de recuperação química. A Figura 8 apresenta o diagrama simplificado da recirculação química no processo Kraft (LIMA, 2010).

Figura 8 – Diagrama simplificado da recirculação química no processo kraft



Fonte: Lima (2010)

2.2.2 Fabricação de Papel

A fabricação do papel consiste de três etapas principais denominadas de preparação da massa, formação da folha e secagem, partindo-se da matéria-prima que pode ser a celulose, pasta mecânica ou reaproveitamento de papéis usados. Dependendo do uso do papel há uma série de tratamentos especiais antes, durante ou após a fabricação. Assim, se o papel destina-se à escrita recebe um banho superficial de

amido durante a secagem, além de se adicionar breu durante a preparação da massa para que se obtenha as características de pouco absorvente. Porém, caso a característica desejada seja a de ser resistente a certos esforços, a celulose recebe um tratamento de moagem chamado refinação (VIEIRA NETO, 2009).

A primeira etapa da fabricação de papel consiste de desfibramento, para soltar as fibras numa solução de água; depuração, destinada a manter a pasta livre de impurezas; refinação, para dar as qualidades exigidas através da moagem das fibras. Na preparação da massa outras etapas são requeridas, tais como: tingimento, colagem, correção de pH e aditivos. No tingimento adicionam-se corantes para se obter a cor desejada, na colagem acrescentam-se breu ou colas preparadas, na correção do pH normalmente a celulose está em suspensão em água alcalina cuja alcalinidade deve ser neutralizada com sulfato de alumínio que auxilia nas etapas de colagem e tingimento. Os aditivos são usados para melhorar a qualidade do papel. Na formação da folha, feita pela suspensão das fibras de celulose em água, em que a água escoar por uma tela metálica e as fibras são retiradas formando uma espécie de tecido com os fios muito pequenos e trançados entre si. A formação da folha pode ser feita de forma manual, por mesas planas ou cilíndrica. Na forma manual, a tela é simplesmente uma peneira. Na de mesas planas, a tela metálica apoia-se sobre roletes e é estendida para formar uma área plana horizontal. A tela corre com velocidade constante e recebe na parte inicial do setor plano a suspensão das fibras. Na cilíndrica, a tela metálica recobre um cilindro que gira a velocidade constante na suspensão de fibras, em que água atravessa a tela dentro do tambor e depois é retirada. As fibras aderem à tela formando uma folha que é retirada do tambor por um feltro. A terceira etapa é a secagem. Prensam-se as folhas para retirar toda água possível e depois passa-se a folha por cilindros de ferro aquecidos que provocam a evaporação da água. Após estas operações, o papel fica pronto para uso podendo ser cortado no tamanho desejado (VIEIRA NETO, 2009).

2.2.3 Produção de Papel a partir de Aparas

A indústria recicladora de papel utiliza como matéria-prima as aparas ou papéis usados. Porém, nem todos os papéis podem ser usados. Estima-se que 15% a 20% de todo o papel não possa ser reciclável. Isso ocorre com os papéis sanitários e para cigarros, devido à natureza de utilização deles, papéis de segurança ou os que possuam alguma contaminação ou aplicações que prejudicariam a reciclagem. O mercado de fabricação de

embalagens é responsável por 68% do consumo de aparas recicladas. Os maiores desafios da reciclagem de aparas estão no elevado número de fontes e tipos de papel, devido à coleta seletiva ser muito variada, e também no alto custo envolvido no descarte do resíduo produzido em aparas (CAMPREGHER, 2005).

Para a obtenção de características específicas de determinados tipos de papel usualmente fabricados com fibras virgens, deverá haver uma seleção apurada dos papéis velhos e aparas que irão ser reciclados, pois dependendo do tipo de impureza que acompanha as aparas, estas só poderão ser aproveitadas em fábricas que possuem instalações adequadas. Assim, as impurezas e materiais proibitivos devem ser eliminados, para que as fibras celulósicas possam ser reaproveitadas sem prejuízo na qualidade do papel a ser obtido. Na reciclagem são comumente utilizados processos mecânicos de tratamento e caso necessário os processos de destintamento (VIEIRA NETO, 2009).

2.2.3.1 Tratamento Mecânico

O tratamento inicia-se nos desagregadores, em que se retiram as impurezas grosseiras, tais como pregos, arames e barbantes. O sistema *flote purge* é utilizado para eliminar as impurezas leves, como plástico e celofane que flutuam na superfície da massa contida no desagregador, pois o plástico é hidrófobo e tem massa específica menor que a água.

Os deflotadores operam com elevada velocidade e desintegram aglomerados de fibras por turbulência mecânica sem afetar o comprimento da fibra. Após a desagregação e deflotação, pode-se complementar a desagregação e também separar as impurezas leves através de equipamentos tais como o Turbo - separador Voith. Outros equipamentos também destinados a estes processos iniciais são os dispersores. Materiais proibitivos, tais como papéis com resistência a úmido, alcatrão, betume e cera, podem ser dispersos mediante estes equipamentos.

Os dispersores não visam remover as impurezas. Nestes, a massa com 25 a 30% de consistência passa primeiro por uma câmara aquecida entre 90 e 150 °C (dependendo do sistema e das impurezas), e depois, por uma unidade de dispersão, onde as impurezas, após dispersarem-se na massa, revestem as fibras. Outro processo que também é muito usado é a peneiração e limpeza. Os métodos usados para peneiração e limpeza de papéis velhos dependem do tipo de fibra utilizada e do produto final. Papéis mistos podem ser tratados com

poucos limpadores e peneiras, ficando satisfatoriamente limpos para servirem de manufatura de impurezas presentes e os requisitos do produto acabado determinam a escolha do equipamento.

Ressalta-se que nenhuma peneira ou limpador remove totalmente as impurezas, mas cada tipo elimina uma porcentagem do total destas. Alguns são mais efetivos para sujeiras pesadas e partículas metálicas, e outros para materiais leves. A ação combinada de diferentes unidades é necessária para atingir o grau de limpeza exigido (VIEIRA NETO, 2009).

2.2.3.2 Destintamento

Destintamento significa a remoção da suspensão, a remoção de papéis velhos e aparas, de tintas e de outros materiais não-fibrosos indesejáveis. Inicialmente, o destintamento compreendia apenas a eliminação da tinta do papel, mas com o progresso tecnológico nas áreas de impressão, revestimento e modificação do papel, desenvolvidos pelos convertedores para conferir propriedades especiais, o âmbito do termo destintamento foi ampliado.

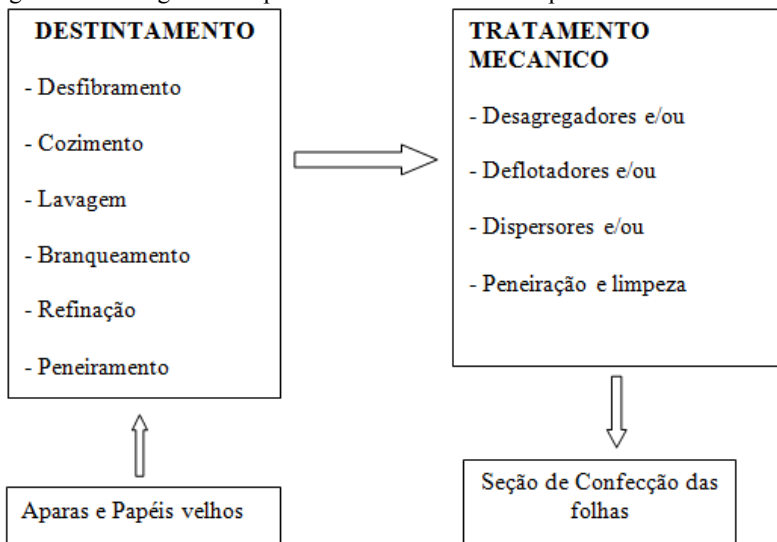
O processo de destintamento consiste em seleção, desfibramento, cozimento, lavagem, branqueamento, refinação e peneiração da massa obtida a partir do papel velho e das aparas. No destintamento distinguem-se duas etapas:

- Desprendimento e dispersão da tinta e desfibramento da massa por meios químicos;
- Remoção da tinta das fibras por lavagem mecânica.

Muitos destintamentos são feitos somente com álcalis, ou em combinação com quantidades adequadas de detergentes e agentes de dispersão, como sabões, óleos sulfonados, bentonita, metasilicato ou silicato penta – hidrato de sódio e outras substâncias tensoativas. Uma vez que a tinta foi removida quimicamente existem dois métodos distintos para retirá-la da massa fibrosa: lavagem e flotação.

A massa obtida de papéis velhos ou de aparas pode ser usada em conjunto com as fibras ou massa virgem para economia do processo, ou então nas fábricas de papel reaproveitado, como matéria-prima principal. Na Figura 9 mostra-se um fluxograma simplificado do tratamento de aparas de papéis velhos até a produção de suas folhas já recicladas (VIEIRA NETO, 2009).

Figura 9 – Fluxograma simplificado do tratamento de aparas



Fonte: Vieira Neto, 2009.

2.3 INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CALCÁRIO

2.3.1 Composição e Propriedades

O calcário é uma rocha que contém uma quantidade significativa de carbonato de cálcio (CaCO_3). Os componentes restantes podem incluir outros minerais de carbonato como a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), bem como outros componentes secundários, como a sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e feldspato. A calcita pura e a dolomita são minerais claros, entretanto com a presença de impurezas, tais como areia, argila, óxido e hidróxido de ferro, material orgânico, pode assumir grande variedade de cores. O calcário é em geral não muito duro e sua resistência depende do grau de cimentação.

Os calcários são rochas abundantes e constituem de 10 a 15% das rochas sedimentares encontradas na superfície terrestre, contribuindo com uma significativa parcela para os depósitos metamórficos e ígneos. São formados pela acumulação de conchas ou pela cristalização direta do carbonato de cálcio na água. A maioria dos calcários é de origem marinha, formados em profundidades menores que 20 metros. Dois processos são importantes na sua formação. Um deles se chama cimentação, na qual o carbonato de cálcio se precipita nos interstícios

porosos entre os grãos de sedimento, resultando numa rocha compacta e dura (NAHASS; SEVERINO, 2003).

O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. A maior parte é de origem orgânica. Os sedimentos de calcário podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, silicosos ou siltes ferruginosos, que afetam a composição química e a natureza do calcário resultante. O tamanho e a forma das partículas de calcário, decorrentes das condições de pressão, temperatura e ação de solvente, são fatores que influenciam as características físicas da rocha. As impurezas dos calcários variam muito em tipo e quantidade e podem ser fatores limitantes ao seu aproveitamento do ponto de vista econômico. A impureza mais comum encontrada são os argilominerais (caulinita, ilita, clorita, esmectita, entre outros), que podem estar concentrados por toda a rocha ou em finos leitões no seu interior. Outras impurezas silicosas, que não argilominerais, comprometem o aproveitamento econômico do calcário. Dessa forma, a sílica que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e em estado combinado como feldspato, mica, talco e serpentinito, produz efeitos nocivos ao calcário (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

Os carbonatos de cálcio na forma de calcita e de cálcio e magnésio na forma de dolomita são os principais constituintes das rochas sedimentares carbonáticas encontradas na superfície terrestre. Os minerais que contêm estes carbonatos são classificados de acordo com critério químico conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação do calcário

Denominação	MgO (%)
calcário calcítico	0 a 1,1
calcário magnesiano	1,1 a 2,1
calcário dolomítico	2,1 a 10,8
dolomito calcítico	10,8 a 19,5
dolomito	19,5 a 21,7

Fonte: Da Silva et al (2004)

Os atributos de qualidade dos calcários são determinados com base no PRNT (Poder Relativo de Neutralização Total). Esse índice é dado pelo produto entre PN (Poder de Neutralização) e RE (Reatividade). O conhecimento do PRNT permite uma avaliação quantitativa da reatividade, não indicando seu efeito residual. A

avaliação da reatividade dos calcários é dada pela ponderação das frações retidas em cada uma das seguintes peneiras, juntamente com os valores correspondentes a essas frações: reatividade zero para a fração retida em peneira de 2 mm (ABNT 10), reatividade 20% para a fração que passa em peneira ABNT 10 e fica retida em peneira 0,84 mm (ABNT 20), reatividade 60% para a fração que passa em peneira ABNT 20 e fica retida em peneira 0,3 mm (ABNT 50), reatividade 100% para a fração que passa em peneira ABNT 50 (DA SILVA, 2009).

2.3.2 Lavra

A maior parte das minas de calcário em todo o mundo é lavrada a céu aberto. Dentre as minas brasileiras, apenas uma tem operações que não são exclusivas a céu aberto, pois possui também operação subterrânea. As principais etapas de lavra de calcário a céu aberto incluem: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até a usina de processamento. A remoção do capeamento é o elemento-chave no custo da lavra a céu aberto. A Figura 9 apresenta as áreas de extração de uma típica jazida de calcário.

Figura 9 - Áreas de extração da jazida de calcário da Mineração Rio do Ouro.



Fonte: Da Silva et al (2004)

A escala de produção é responsável pela viabilidade econômica de várias minas, tendo em vista os produtos possuem valor relativamente baixo. A seleção dos equipamentos varia de acordo com cada operação, capacidade de produção, tamanho e forma do depósito, distância de transporte, vida útil da mina, localização e fatores socioeconômicos (SAMPAIO; ALMEIDA, 2009 apud SILVA, 2009).

Os depósitos de calcário podem ocorrer em grandes extensões e apresentar espessuras de vários metros. Dessa forma, as minas de calcário podem ter operações de grande porte e longa vida útil. O

minério produzido que não atende as especificações para certos usos pode ser aproveitado para outras finalidades, como agregados para a construção civil. A tendência mundial é a abertura de minas cada vez maiores, ainda que essa tendência se aplique mais às minas para a produção de calcário para a indústria de cimento. (BLISS, 2008 apud SILVA, 2009).

Segundo o Anuário Mineral Brasileiro (AMB) de 2006, as reservas lavráveis de calcário no Brasil chegam a 43,7 milhões de toneladas, incluindo as de calcita, calcita ótica e conchas calcárias, e estão relativamente distribuídas pelos estados brasileiros, sendo que as maiores reservas lavráveis se encontram em Minas Gerais (22,5%), Mato Grosso do Sul (17,2%) e Paraná (10,7%). A Tabela 5 apresenta a participação de cada estado brasileiro e constata-se que Santa Catarina possui apenas 0,1% das reservas brasileiras lavráveis.

Tabela 5 - Reservas lavráveis de calcário nos estados brasileiros em 2006

Estado	Reservas (milhões de toneladas)	Participação (%)
Minas Gerais	9824	22,5
Mato Grosso do Sul	7522	17,2
Paraná	4681	10,7
Mato Grosso	3542	8,1
São Paulo	3116	7,1
Goiás	2159	4,9
Bahia	2095	4,8
Ceará	2021	4,6
Rio de Janeiro	2019	4,6
Rio Grande do Norte	1930	4,4
Paraíba	1403	3,2
Espírito Santo	756	1,7
Sergipe	655	1,5
Pará	554	1,3
Pernambuco	343	0,8
Maranhão	299	0,7
Rio Grande do Sul	279	0,6
Piauí	136	0,3
Distrito Federal	118	0,3

Tocantins	104	0,2
Amazonas	64	0,1
Alagoas	52	0,1
Santa Catarina	34	0,1
Total	43706	100,0

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro (2006)

De acordo com DNPM, as minas brasileiras são classificadas pela produção bruta, em toneladas anuais, dentro de três classificações: grandes, com produção bruta anual maior que um milhão de toneladas, médias, com produção bruta anual entre cem mil e milhão de toneladas, e pequenas, com produção bruta anual entre cem mil e dez mil toneladas. As minas com produção bruta anual menor que dez mil toneladas não são consideradas. Segundo levantamento constante no Universo da Mineração Brasileira (NEVES; DA SILVA, 2007 apud SILVA, 2009) menos de 10% das minas em 2005 era classificadas como grandes. A Tabela 6 mostra o número de minas que produziam calcário no Brasil em 2005, em cada classificação.

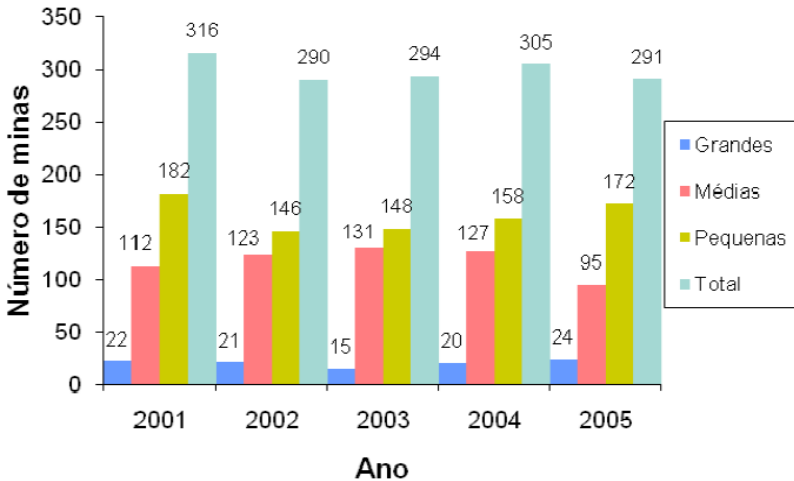
Tabela 6 - Número de minas que produziam calcário no Brasil em 2005

Classificação da Mina	Grande	Média	Pequena
Número de Minas	24	82	166

Fonte: Universo da Mineração Brasileira (NEVES E DA SILVA, 2007 apud SILVA, 2009)

Já a Figura 10 apresenta a evolução do número de minas de calcário em cada classificação de acordo com AMB 2006.

Figura 10- Evolução do número de minas brasileiras de calcário, em cada classificação, em 2005



Fonte: Anuário Mineral Brasileiro (2006)

2.3.3 Impactos Ambientais da Extração do Calcário

A exploração mineral não é considerada uma atividade de impacto ambiental permanente, mas nos últimos anos as empresas desse segmento estão mais conscientes da necessidade de preservação das florestas e recursos hídricos (REIS; MICHÓ; MELO, 2008 apud SILVA, 2009). Isso porque em meados da década de 1970 começaram a surgir no Brasil as primeiras exigências legais de controle de poluição. A partir daí, as minas passaram a dispor de licenças ambientais com obrigações específicas, planos para recuperação de áreas degradadas, estudos de impacto ambiental, diagnósticos e uma série de outros estudos foram efetuados. Apesar dos avanços no planejamento de novas minas e na gestão ambiental dos empreendimentos em funcionamento, em comparação com Canadá e Austrália, países que lideram tendências ambientais na mineração, as empresas brasileiras ainda fazem uso de poucas iniciativas voluntárias. Em contrapartida, enfrentam demandas administrativas pouco comuns nesses países como obrigаторiedades de compensação ambiental por danos causados por novos projetos ou mesmo como condição para a continuidade do funcionamento de empreendimentos existentes (SILVA, 2009).

Mesmo que tenha havido avanços nesse setor ao longo dos anos, ainda há um longo caminho a ser percorrido no tratamento das questões

socioambientais associadas ao fechamento de minas. Todo o aparato administrativo foi montado para equacionar os problemas ambientais decorrentes da abertura e do funcionamento de minas e demais atividades, porém muito pouco foi feito para tratar da desativação ambientalmente segura e socialmente responsável de minas e instalações conexas, o que demanda um planejamento alinhado ao planejamento do projeto, em paralelo a uma minuciosa planificação econômico-financeira, o que ainda encontra-se virtualmente ausente no setor mineral brasileiro (SÁNCHEZ, 2008 apud SILVA, 2009).

Nas minas, os principais equipamentos são movidos por motores a diesel, e nas usinas de beneficiamento são movidos por motores elétricos. A demanda por energia aumenta partindo das áreas de mineração em direção às de beneficiamento. Assim, enquanto operações de desmonte de rocha com explosivos consomem 0,1 kWh/ton, em britadores o índice eleva-se para 1 kWh/ton, atingindo em torno de 10 kWh/ton em circuitos de moagem e até 100 kWh/ton em etapas de pulverização, moagem fina ou micronização. A principal fonte de avanços em relação à eficiência energética tem sido as trocas dos equipamentos e motores por versões mais eficientes. Outra forma adotada, ainda que timidamente, mas que tem potencial de reduzir significativamente o consumo energético da etapa de moagem, que demanda muita energia elétrica, são os novos sistemas de cominuição existentes no mercado. Entre os quais se destacam os moinhos de rolo de alta pressão (HPGR – high pressure grinding rolls), os britadores de eixos dentados (sizers), e os britadores de impacto com eixo vertical (VSI – vertical shaft impactors) (DELBONI JR., 2008 apud SILVA, 2009).

Na mineração não há significativo uso direto de água de processo e assim a demanda sobre recursos hídricos é pouca, mas a preocupação recai especialmente em relação a possível degradação desses recursos na região da área de lavra, por conta da movimentação de minério e estéril. Esse é relativo a possíveis efeitos sobre a qualidade da água dos recursos hídricos, ao assoreamento ou a suspensão de sólidos. Outro risco se refere aos aquíferos, comuns em áreas onde ocorrem depósitos de calcário, por estarem sujeitos à gradual dissolução pelas águas que se infiltram em suas camadas, abrindo fendas e caminhos para a circulação da água subterrânea. Nessas situações, a operação de lavra pode resultar na contaminação mais rápida dos aquíferos e maiores cuidados são requeridos a essas operações (BLISS, 2008 apud SILVA, 2009).

As medidas de mitigação para reduzir os impactos ambientais negativos da operação de lavra incluem: retirar quantidades mínimas de

vegetação das áreas de lavra, construir pilhas de estéril com deposição controlada, construir barragens de contenção de rejeitos e sistemas de drenagem, revegetar áreas impactadas e realizar monitoramento das águas naturais e efluentes dessas operações. Além disso, como compensação econômica pela utilização de recursos minerais foi instituída pela constituição de 1988 uma taxa chamada CFEM (Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais) que incide sobre o faturamento líquido (alíquota de 2% para o calcário) das empresas que exercem atividade de mineração em decorrência da extração de recursos minerais. Do total arrecadado, 23% vão para os estados, 65% aos municípios e 12% aos órgãos DNPM, IBAMA e MCT da União (SILVA, 2009).

2.4 MONOPOROSA

Revestimentos cerâmicos porosos são placas esmaltadas pertencentes à classe B III segundo a norma NBR 13817/1997 e são chamadas popularmente de monoporosas ou azulejos. O critério adotado para a classificação é a absorção de água, que nesse caso deve ser superior a 10%. A monoporosa requer alta precisão dimensional, logo a retração linear na queima deve ser baixa. Devido à porosidade, esses materiais são muito permeáveis à água, permitindo a hidratação das fases amorfas e vítreas. As reações de hidratação provocam o aumento do tamanho do suporte queimado que sob determinadas condições expande a ponto de produzir trincas ou mesmo deslocamento de placas da parede. Devido a esses problemas, é preciso que se formem durante a queima fases estáveis (cristalinas) e que se evitem as fases amorfas hidratáveis que causam os problemas mencionados (SILVA et. al, 2003; ZAUBERAS; RIELLA, 2001).

Em consequência do crescente interesse demonstrado pelo mercado pelas novas soluções estéticas em função do desenvolvimento de novos tipos de esmaltes, os produtos porosos de revestimentos assumiram uma grande importância. Tais tipos de produtos geralmente são empregados no revestimento de interiores residenciais. O estado de Santa Catarina é o maior produtor nacional de monoporosa, que se destaca dos demais tipos de revestimento para paredes devido à excelente conformidade dimensional e qualidade da superfície esmaltada (DA SILVA; DA SILVA, 2010).

A monoporosa pode ser definida como o procedimento de fabricação de revestimentos cerâmicos porosos através de prensagem a seco e ciclo de monoqueima rápida (OLIVEIRA, 2000).

2.4.1 Matérias-primas para massas de revestimento

Conforme classificação comercial as massas cerâmicas apropriadas para a produção de cerâmica de revestimento são constituídas por duas tipologias fundamentais: matérias-primas argilosas e matérias-primas complementares (feldspatos, areias feldspáticas, quartzo e calcitas). A Tabela 7 apresenta a composição química de matérias-primas empregadas na fabricação de monoporosa.

Tabela 7 – Composição química indicativa de matérias-primas utilizadas na fabricação de monoporosa

Matérias-Primas (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Perda ao Fogo
Argilas carbonáticas	55	12	1	0,1	0,5	1	1	8	12
Argilas gresificáveis	60	15	3	0,1	1	2	0,5	1	6
Argilas plásticas brancas	55	22	0,5	0,5	0,5	1	0,1	0,5	6
Argilas cauliniticas	50	25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	7
Areias feldspáticas	80	9	1	1	1	2	0,5	1	2
Quartzo	92	2	1	0,5	0,1	0,1	0,5	0,5	1
Calcita	2	1	0,5	0,5	0,5	0,5	2	46	40

Fonte: Oliveira (2000)

2.4.2 Matérias-primas plásticas

As argilas carbonáticas apresentam associações mineralógicas que podem ser ilítico-cloríticas e eventualmente ilítico-cauliniticas em menores quantidades. A quantidade de calcita pode atingir valores muito altos na matriz argilosa. Estas argilas conferem uma maior plasticidade à massa e após a queima apresentam uma coloração bege-laranja, em virtude da presença de minerais ferrosos. As argilas plásticas gresificadas são caracterizadas pela quase total ausência de carbonatos. Os minerais argilosos podem ser associados aos ilítico-cloríticos e possuem a função de permitir a obtenção de valores interessantes para módulo de ruptura a verde, a úmido, a seco e também após queima. As argilas plásticas brancas (tipo ball-clay) dão origem a produtos de coloração branca. A matriz argilosa é do tipo caulinitica, com pouca

ilita, e a textura é fina. Após a queima, este tipo de argila confere características de resistência mecânica e porosidade de grande interesse cerâmico. As argilas cauliniticas (tipo china-clay) possuem geralmente comportamento refratário e a modesta plasticidade depende fundamentalmente da textura intrínseca do material. O emprego das argilas carbonáticas e gresificáveis é limitado à obtenção de um suporte bege-laranja, enquanto o uso das argilas tipo ball-clay e china-clay, de um suporte branco (OLIVEIRA, 2000; ALBERS, 2002).

2.4.3 Matérias-primas complementares

Areias feldspáticas, feldspatos e quartzo são introduzidos na composição como materiais inertes ou refratários para facilitar a eliminação de compostos voláteis que se desenvolvem durante a queima. No caso do uso de feldspatos geralmente se prefere o tipo potássico por ser menos reativo que o sódico. Os feldspatos contribuem para a redução do coeficiente de expansão térmica global da massa cerâmica. O quartzo também contribui para ajustar o coeficiente expansão térmica, mas a reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa é considerada modesta, pois as partículas geralmente são grandes e os ciclos de queima são rápidos.

As calcitas e/ou dolomitas são matérias-primas fundamentais nas massas de revestimento. Os percentuais presentes podem variar de 8 a 15%. As partículas menores favorecem as reações de síntese com os fragmentos dos materiais argilosos residuais, especialmente a sílica amorfa, tornando possível a formação de novos compostos cristalinos a temperaturas superiores a 900 °C. A cinética de descarbonatação é importante e, portanto, a completa eliminação de CO₂ antes do amolecimento da fase vítrea da superfície esmaltada. A evolução e a finalização das reações de síntese entre sílica, alcalinos terrosos e alumina, assumem um papel importante na definição das características físico-mecânicas das peças cerâmicas após queima. As proporções quantitativas entre matérias-primas argilosas, calcita, feldspatos, quartzo dependem da natureza mineralógica e da textura das argilas (OLIVEIRA, 2000; COLLATTO; BERGMANN, 2009).

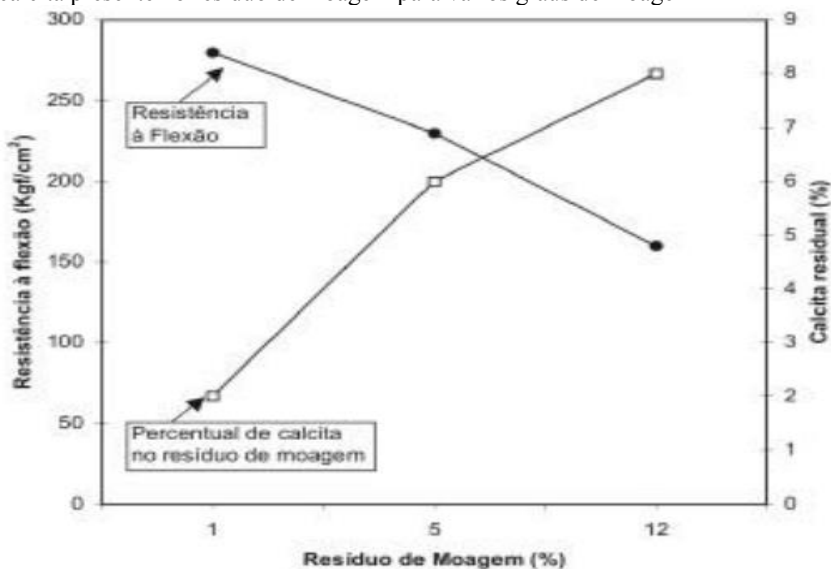
2.4.4 Processo para obtenção da monoporosa

Além da natureza química e das associações das matérias-primas, as características do produto dependem dos parâmetros adotados durante o processo produtivo.

2.4.4.1 Moagem

A moagem tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas e o seu grau pode influenciar na velocidade de decomposição dos carbonatos durante a queima e, portanto, condicionar consideravelmente a temperatura em que não se verificam mais emissões de CO_2 provenientes do suporte cerâmico. O grau de moagem também pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a queima e favorecer a formação de novos compostos. Uma reatividade forte favorece a formação de cristais e contribui para melhorar as características mecânicas do material queimado. A Figura 11 mostra as variações da resistência à flexão que podem ser verificados em materiais queimados e obtidos a partir de composições que apresentam valores de resíduo de moagem diferentes. Nesta figura é possível visualizar o percentual de CaCO_3 presente no resíduo. Em linhas gerais o resíduo após moagem fica em torno de 4 a 6% na peneira de $63 \mu\text{m}$ (OLIVEIRA, 2000; ZAUBERAS; RIELLA, 2001).

Figura 11- Variação da resistência à flexão após queima e do percentual de calcita presente no resíduo de moagem para vários graus de moagem

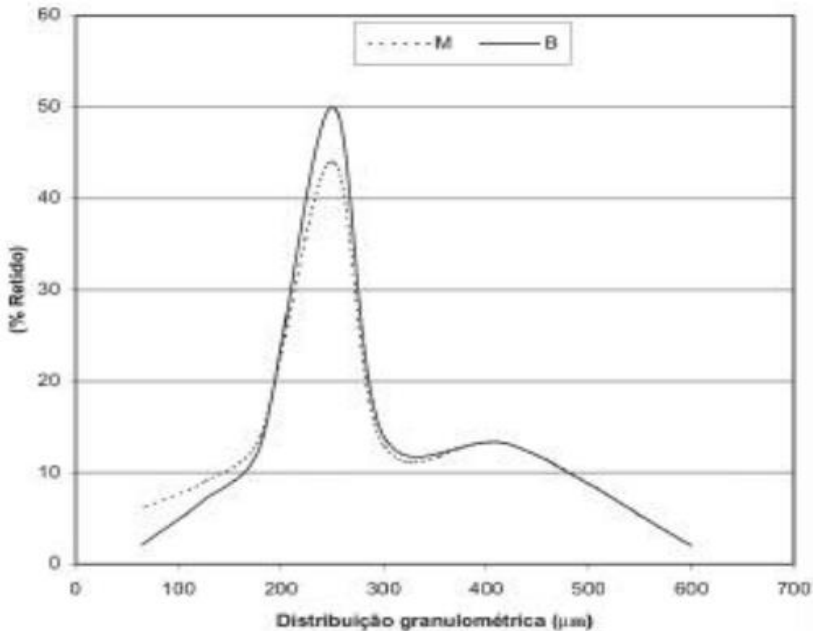


Fonte: Oliveira (2000)

2.4.4.2 Atomização

Esse processo é terminado com a evaporação parcial da água contida na barbotina e com a formação de aglomerados esféricos. A distribuição granulométrica não se diferencia muito em relação àquelas atomizadas na fabricação de outros tipos de massas cerâmicas. A Figura 12 apresenta as distribuições granulométricas de massas de monoporosa (M) e biqueima (B) e se observa que não são vistas diferenças significativas entre os dois atomizados. Em ambas as situações, nota-se uma grande concentração de grânulos, em que de 70 a 80% estão na faixa granulométrica entre 425 e 180 μm (OLIVEIRA, 2000).

Figura 12 – Distribuições granulométricas típicas de monoporosa (M)



Fonte: Oliveira (2000)

2.4.4.3 Prensagem

O objetivo da prensagem é obter uma elevada densidade a verde, mas compatível com os problemas de degaseificação que podem se manifestar durante o processo de queima. Pressões de compactação diferentes exercidas sobre os pós geram gradientes de densidade

aparente nas peças prensadas e levam por consequência a uma retração e porosidade diferenciadas após a queima. Para o caso de produtos porosos, a variação da densidade a verde não compreende variações substanciais de contração, uma vez que os valores para este tipo de material são baixos (da ordem de 1%). Valores de densidade aparente superiores a $2,2 \text{ g/cm}^3$ podem dificultar a expulsão dos gases do suporte durante a queima e causar problemas de porosidade por causa da formação de bolhas.

Dessa forma, tais gases são expulsos tardiamente e ao mesmo tempo diferenças na densidade aparente na mesma peça prensada, em virtude de problemas de preenchimento da matriz de compactação, podem levar à retenção de ar e dar origem a gradientes de porosidade que causam problemas de extensão e absorção dos esmaltes aplicados sobre as peças. Os valores da pressão específica de compactação para massas de revestimento são em torno de 200 a 250 kgf/cm^2 (OLIVEIRA, 2000; DA SILVA, et. al, 2004).

2.4.4.4 Secagem

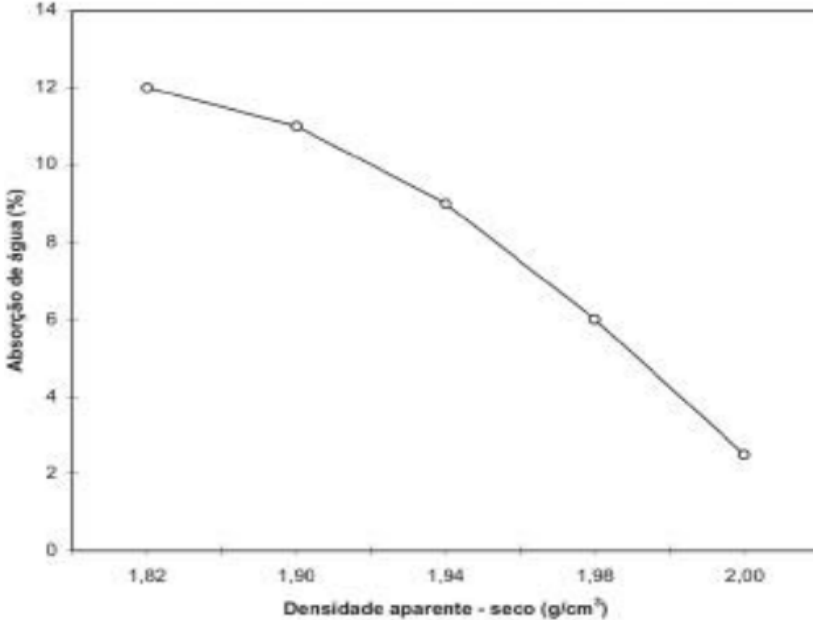
Esta operação é considerada aparentemente simples, pois os fenômenos físicos que se observam durante a evaporação de umidade residual da massa (de 4 a 7%) são suficientemente controláveis. Nesta fase, juntamente com a evaporação de água residual, verifica-se um aumento de resistência mecânica da peça cerâmica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre elas. Para se suportar as solicitações mecânicas na fase de impressão serigráfica, os valores de resistência à flexão deverão ser superiores a 25 kgf/cm^2 . Com os ciclos de secagem habitualmente utilizados, para se evitar problemas de trincas e pequenas fissuras localizadas nas bordas das peças cerâmicas, as variações dimensionais (retração) desta etapa devem estar entre zero e 0,3% no máximo (OLIVEIRA, 2000; BORDIGNON, 2007).

2.4.4.5 Queima

As curvas de queima e a temperatura dos fornos devem permitir e favorecer a evolução das reações entre os diversos componentes para que sejam obtidas as características finais desejadas. As reações de sinterização de uma massa cerâmica não dependem apenas da natureza físico-química, mas também do grau de moagem, da densidade aparente e da temperatura de queima (OLIVEIRA, 2000; ZAUBERAS; RIELLA,

2001). Na Figura 13 evidencia-se a influência da densidade a verde sobre a porosidade, expressa como absorção de água.

Figura 13 – Influência da densidade aparente a verde sobre a porosidade

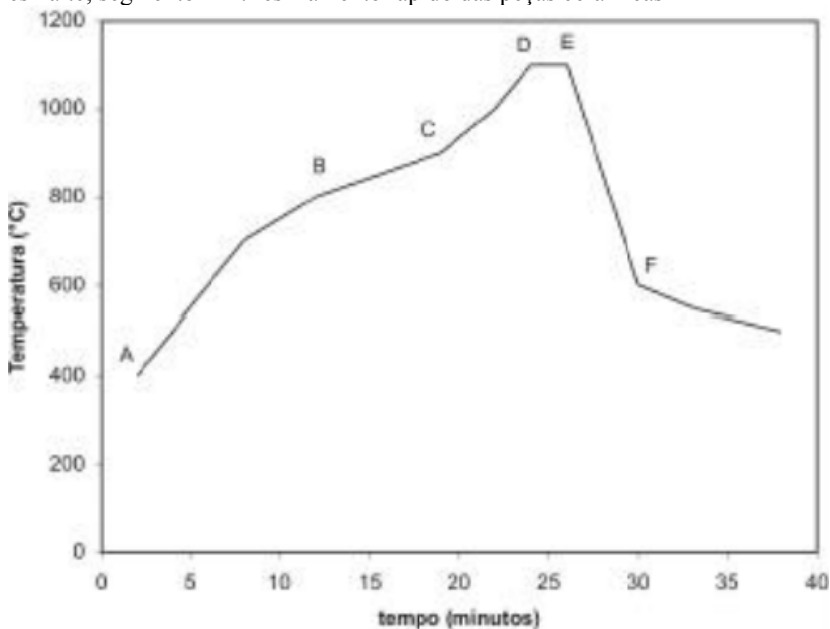


Fonte: Oliveira (2000)

Este momento da produção é particularmente significativo, pois nesta etapa se desenvolvem as reações que determinam as características do produto final. A dinâmica do processo de queima merece atenção, uma vez que o suporte contém materiais carbonáticos e assim deve ser compatível com as características do esmalte. A Figura 14 mostra uma curva de queima típica de monoqueima porosa. O primeiro trecho (A-B) da curva até 800 °C corresponde à fase de pré-aquecimento do material e a dissociação de materiais argilosos. No intervalo correspondente ao trecho (B-C) entre 800 e 900 °C desenvolve-se a decomposição dos carbonatos com a emissão de CO₂. Neste intervalo é importante certa porosidade a fim de favorecer a expulsão dos gases. No intervalo (C-D) da curva, compreendido entre 900 e 1100 °C, realizam-se as reações de síntese entre os óxidos alcalinos terrosos (CaO, MgO) provenientes da decomposição de carbonatos, com fases amorfas residuais. A formação destes compostos é de fundamental importância para o ajuste e a

definição das características físico-mecânicas do produto. No intervalo de máxima temperatura, correspondente ao trecho (D-E), completa-se o processo de sinterização da massa. O intervalo (E-F) corresponde à fase de resfriamento rápido das peças cerâmicas que vai até 600 °C. Após, o resfriamento segue lentamente para amenizar ou mesmo equilibrar as tensões atribuídas à transformação do quartzo livre ainda presente na massa queimada (OLIVEIRA, 2000).

Figura 14 - Curva de queima da monoporosa, em que segmento A-B: decomposição dos materiais argilosos; segmento B-C: expulsão total dos gases (CO₂); segmento C-D: início de formação de novos compostos; segmento D-E: estabilização dos novos compostos cristalinos formados e fusão total do esmalte; segmento E-F: resfriamento rápido das peças cerâmicas



Fonte: Oliveira (2000)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, o objetivo principal foi substituir o calcário na formulação de uma monoporosa. Neste capítulo estão descritos os materiais e a metodologia usada na preparação das amostras com o intuito de se verificar o efeito provocado em cada propriedade analisada à medida que se adiciona o resíduo às formulações. Foram realizadas análises químicas para as matérias-primas utilizadas, além de serem efetuados ensaios físicos para a determinação das seguintes propriedades das formulações efetuadas: densidade após a queima, variação de densidade após a queima, absorção de água, perda de massa após a queima, retração após a queima, força de ruptura após a queima e deformação na ruptura após a queima.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Foram realizadas caracterizações físico-químicas das matérias-primas utilizadas, cujas análises estão descritas na Tabela 13 para o resíduo, talco, CAS 6057, CAS 6072, CHS 6071, TAS 6007. Todas estas análises já haviam sido previamente caracterizadas pelo fornecedor das mesmas (empresa Colorminas, de Criciúma-SC), exceto a do resíduo, que foi fornecido já previamente seco e caracterizado no laboratório do Senai de Criciúma, SC.

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Com a caracterização das matérias-primas constata-se que as argilas CAS 6057 e CAS 6072 são similares, através da análise química das mesmas, mostrada na Tabela 8. Logo, para que se diminua o número de experimentos efetuados, pode-se utilizar somente uma delas nas formulações para obtenção da monoporosa e optou-se pela primeira em virtude de ter-se uma maior quantidade em massa desta matéria-prima. A formulação padrão da monoporosa fornecida pela Colorminas é constituída originalmente pelos percentuais de matérias-primas definidos na Tabela 8:

Tabela 8 – Formulação padrão original da monoporosa

MP	Calcário	TAS 6007	CHS 6071	Talco	CAS 6057	CAS 6072
%	10	25	10	5	30	20

Fonte: Colorminas (2012)

Com a retirada, motivo já justificado anteriormente, da argila CAS 6072, a nova formulação padrão ficou conforme mostrado na Tabela 9, pois devido à similaridade das argilas CAS 6057 e 6072, somaram-se os percentuais de ambas.

Tabela 9 - Formulação padrão da monoporosa considerada neste estudo

MP	Calcário	TAS 6007	CHS 6071	Talco	CAS 6057
%	10	25	10	5	50

Fonte: O autor (2013)

3.3 DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES REALIZADAS

Em seguida, foram preparados 200 gramas de cada amostra para todas as formulações realizadas. Para a obtenção das mesmas foi usado o método estatístico por delineamento de misturas com restrições, em que foram definidos os intervalos de variação dos teores das matérias-primas nas formulações e o grau do modelo para o ajuste dos resultados experimentais. As formulações foram obtidas utilizando o software Statistica 8 (StatSoft) devido à dificuldade do desenvolvimento de forma aleatória uma vez que foram usadas cinco matérias-primas e a utilização de um centróide para um melhor aproveitamento do espaço amostral. O sistema foi planejado com a presença de uma formulação central. A variação nos percentuais de cada matéria-prima foi estabelecida em função dos usados na formulação da monoporosa padrão. Os intervalos de variação de cada um dos fatores do planejamento experimental podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10 - Intervalos de variação dos fatores considerados no planejamento experimental

Matéria-prima	Intervalo de variação
Resíduo de Celulose	0 a 20%
TAS 6007	0 a 35%
CHS 6071	0 a 20%
CAS 6057	15 a 60%
Talco	0 a 10%

Fonte: O autor (2013)

Foram realizadas 19 formulações e mais uma formulação central, denominadas de 1V a 20C, sendo a 20C a centróide. A Tabela 11 mostra as formulações obtidas.

Tabela 11 - Formulações realizadas em cada ensaio efetuado

Ensaio	Resíduo	TAS 6007	CHS 6071	Talco	CAS 6057
1V	20%	35%	0%	0%	45%
2V	20%	0%	20%	0%	60%
3V	0%	35%	20%	0%	45%
4V	20%	35%	20%	0%	25%
5V	0%	35%	0%	10%	55%
6V	20%	35%	0%	10%	35%
7V	20%	0%	20%	10%	50%
8V	0%	35%	20%	10%	35%
9V	20%	35%	20%	10%	15%
10V	20%	20%	0%	0%	60%
11V	5%	35%	0%	0%	60%
12V	0%	35%	5%	0%	60%
13V	0%	35%	0%	5%	60%
14V	0%	20%	20%	0%	60%
15V	0%	30%	0%	10%	60%
16V	20%	10%	0%	10%	60%
17V	20%	0%	10%	10%	60%
18V	10%	0%	20%	10%	60%
19V	0%	10%	20%	10%	60%
20V (C)	10%	23%	10%	6%	51%

Fonte: O autor (2013)

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a mistura de 200 g com os percentuais de cada matéria-prima definidos estar pronta, adicionaram-se 30% de água e 0,5% de defloculante (silicato de sódio) e fez-se a moagem por 15 minutos em moinho de bolas de laboratório de porcelana, usando-se como carga 70% de bolas de alumina pequenas e 30% de bolas grandes. No final desta etapa, tem-se uma suspensão de finas partículas em água conhecida como barbotina, como resultado da cominuição das partículas e da homogeneização da massa. Após o término da moagem, despejou-se a suspensão num recipiente passando a mistura em malha 325 ABNT (45 μm) e em seguida as barbotinas foram deixadas em estufa a 100 °C por 24 horas. Depois de secos, os materiais foram desagregados por 30 minutos em moinho de bolas, com a mesma quantidade de bolas usadas anteriormente.

Após o término da desagregação, cada formulação foi umidificada com 7% em massa de umidade para granulação, usando-se um pulverizador e adicionando-se água lentamente, sendo usado um saco plástico para homogeneizar a mistura. As formulações ficaram em repouso por 24 horas e em seguida o granulado passou por uma malha de 35 ABNT (500 μm), tendo-se o pó pronto para a etapa de prensagem. Cada massa cerâmica foi prensada em prensa hidráulica com uma pressão específica de 0,3 toneladas. Foram prensados cinco corpos de prova para cada formulação, totalizando 100 corpos de prova. Após a prensagem, os corpos de prova foram secos em estufa por 24 horas a 100 °C até atingirem massa constante e mediram-se a densidade aparente, a dimensão e a massa das peças.

Em seguida, as peças foram queimadas em mufla com um ciclo de aquecimento de 20 °C por minuto até a máxima temperatura de 1150 °C, com um patamar de 5 minutos nesta temperatura. Após a queima dos corpos de prova foram feitos os seguintes ensaios físicos: densidade aparente, retração de queima, absorção de água, resistência à tração por compressão diametral e perda de massa ou perda ao fogo.

3.4.1 Densidade Aparente

A densidade aparente após secagem e após queima foi determinada pelo método de imersão em mercúrio. Ela é definida pela relação entre a massa e o volume de um corpo. Este ensaio é efetuado por meio do empuxo do mercúrio, sendo possível descobrir a densidade de um corpo com maior precisão.

Para a realização do ensaio é necessário o uso de uma balança de precisão, um empuxímetro, mercúrio e equipamentos de proteção individual devido à periculosidade do mercúrio (AMORÓS, 1998 apud SALVADOR, 2009).

Para o cálculo da densidade aparente utiliza-se a seguinte fórmula:

$$D_{ap} = \frac{m_{cp}}{m_{emp}} \cdot d_{Hg}$$

Onde D_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3), m_{cp} é a massa do corpo de prova (g), m_{emp} é a massa do corpo submerso (g) e d_{Hg} é a densidade do mercúrio em temperatura ambiente (g/cm^3) (ABNT, 1997).

3.4.2 Retração de queima

A retração de queima é a variação das dimensões de um corpo devido à perda de material ou reações durante o processo de queima. A retração de queima foi feita medindo-se a dimensão dos corpos de prova após secos e após a queima. Os corpos de prova foram medidos com um paquímetro digital de resolução de 0,05 mm antes e após a queima. Do percentual da diferença entre os comprimentos inicial e final obtém-se o valor desta propriedade. O cálculo segue a seguinte equação:

$$RQ = \frac{L_i - L_f}{L_i} \cdot 100\%$$

Onde RQ é o percentual de retração de queima (%), L_i é o comprimento inicial (mm) e L_f é o comprimento final (mm) (ABNT, 1997).

3.4.3 Absorção de água

O ensaio de absorção de água avalia o aumento de massa em água das placas cerâmicas. A absorção de água foi determinada pelo método da fervura com imersão das amostras por 2 horas a $100^\circ C$ à pressão atmosférica. Este ensaio consiste em se determinar o percentual de água absorvida pelas placas cerâmicas a serem ensaiadas. A placa é imersa em água fervente por 2 horas e repouso de 4 horas na mesma água até que se esfrie. Em seguida, as peças são secas com pano úmido e através da diferença entre as massas úmida e seca determina-se o percentual de água absorvida, a qual representa a porosidade aberta das amostras. A

absorção de água é determinada pela seguinte equação:

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100\%$$

Onde AA é a absorção de água em percentual, m_u é a massa do corpo de prova úmido (g), após a fervura, m_s é a massa do corpo de prova seco (g) (ABNT, 1997).

3.4.4 Resistência à tração por compressão diametral

A resistência à tração por compressão diametral foi realizada com auxílio de uma máquina universal de ensaios, em que se mede a resistência do material ao se romper quando submetido a uma carga compressiva. A peça cerâmica é apoiada ao longo do seu diâmetro e então comprimida contra uma célula de carga que mede a força necessária para que se rompa. Os valores finais para essa propriedade foram apresentados na forma de médias aritméticas dos resultados e calculados através da seguinte fórmula:

$$TRF = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Onde TRF é a tensão de ruptura à flexão (MPa), P é a força de ruptura (N), L é a distância entre os apoios (40 mm), b é a largura do corpo de prova (mm) e d é a espessura do corpo de prova (mm) (ABNT, 1997).

3.4.5 Perda de massa

A perda de massa é a diminuição da massa de um corpo cerâmico, que ocorre sob a forma de gás durante as etapas de aquecimento e queima. A perda de massa foi feita medindo-se a massa das peças após secas e após a queima. Os corpos de prova devidamente secos em estufa são pesados em balança de precisão e depois de queimados a massa dos mesmos é medida novamente. Do percentual da diferença entre as massas inicial e final obtém-se o valor desta propriedade. O cálculo desta propriedade segue a equação:

$$PM = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\%$$

Onde PM é a perda de massa em percentual, m_i é a massa inicial do corpo de prova (g), m_f é a massa final do corpo de prova (g) (ABNT, 1997).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram interpretados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), gráfico de Pareto, gráfico dos valores observados e previstos e curvas de nível, estas obtidas de superfícies de resposta.

Na Tabela 12 é mostrado o planejamento experimental por misturas, assim como os resultados para os parâmetros analisados: densidade aparente após queima, retração após queima, perda de massa após queima, absorção de água, variação de densidade aparente após queima, força de ruptura após queima e deformação na ruptura após queima.

Tabela 12 - Planejamento experimental 2^k e resultados dos ensaios

Ensaio	Res.	TAS	CHS	Talco	CAS	RQ(%)	Dap (g/cm ³)	PM (%)	AA (%)	ΔDap (%)	FR(N)	d(mm)
1V	20%	35%	0%	0%	45%	2,86	1,121	8,12	15,99	-0,13	1140	0,426
2V	20%	0%	20%	0%	60%	0,55	1,091	8,34	16,83	-9,08	493	0,379
3V	0%	35%	20%	0%	45%	1,83	1,149	6,14	10,21	-3,27	1417	0,595
4V	20%	35%	20%	0%	25%	2,21	1,076	8,94	17,09	-5,59	862	0,475
5V	0%	35%	0%	10%	55%	0,87	1,136	5,00	11,93	-3,96	1033	0,452
6V	20%	35%	0%	10%	35%	2,61	1,073	9,09	17,63	3,44	675	0,585
7V	20%	0%	20%	10%	50%	1,44	1,017	9,65	17,90	-4,69	529	0,450
8V	0%	35%	20%	10%	35%	4,34	1,144	6,52	7,19	16,76	566	0,131
9V	20%	35%	20%	10%	15%	3,22	1,081	9,83	16,17	7,22	737	0,472
10V	20%	20%	0%	0%	60%	2,59	1,127	8,66	14,63	4,09	1051	0,278
11V	5%	35%	0%	0%	60%	1,55	1,175	5,93	13,27	10,25	1147	0,410
12V	0%	35%	5%	0%	60%	2,69	1,261	5,30	11,12	12,77	1502	0,406
13V	0%	35%	0%	5%	60%	2,65	1,219	5,17	11,12	12,83	1430	0,397

Ensaio	Res.	TAS	CHS	Talco	CAS	RQ(%)	Dap (g/cm ³)	PM (%)	AA (%)	ΔDap (%)	FR(N)	d(mm)
14V	0%	20%	20%	0%	60%	2,05	1,167	5,90	12,02	11,76	1338	0,352
15V	0%	30%	0%	10%	60%	3,12	1,216	5,17	10,33	15,78	1691	0,473
16V	20%	10%	0%	10%	60%	2,92	1,201	7,94	15,76	-1,75	1362	0,518
17V	20%	0%	10%	10%	60%	3,69	1,231	8,24	13,73	1,17	1163	0,543
18V	10%	0%	20%	10%	60%	2,64	1,191	7,19	14,24	-0,48	1106	0,542
19V	0%	10%	20%	10%	60%	3,52	1,276	5,43	7,37	1,48	1998	0,429
20C	10%	23%	10%	6%	51%	3,17	1,231	6,55	13,09	4,11	1344	0,410

Fonte: O autor (2013)

Onde: Res. é o resíduo; TAS é a argila TAS 6007; CHS é a argila CHS 6071; CAS é a argila CAS 6057; RQ é a retração após a queima; Dap é a densidade aparente após a queima; PM é a perda de massa após a queima; AA é a absorção de água; Δ Dap é a variação da densidade após a queima; FR é a força de ruptura após a queima; e d é a deformação de ruptura após a queima.

4.1 ANÁLISE DO RESÍDUO DE PAPEL

A análise da composição química de cada matéria-prima que forma a monoporosa padrão deste estudo, conforme mostrado na Tabela 13, foi analisada. As análises que não foram realizadas receberam a abreviação NR na referida tabela.

Tabela 13 – Análise química e de fases mineralógicas das matérias-primas

MP (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	PF	Fases
Calceário	65,9	18,3	1,8	1,2	0	2,5	1,8	1,1	0	6	Q, C, I, M
CAS 6057	80,9	13,6	0,7	0,7	0	1,1	0,2	<0,1	0	3,9	Q, C, I
CAS 6072	75,6	15,5	1,6	0,5	0	2,3	0,7	0,2	0	4,3	Q, C, I
CHS 6071	50,6	27,3	1,2	0,2	1,5	0,6	0,7	7	0	9	Al, Cal, An, N, C
Talco	63,1	7,2	3,6	0,4	0	0,8	17,4	1,2	<0,1	NR	NR
TAS 6007	61,9	27,7	0,8	1,0	0	0,5	<0,1	0	0	NR	NR
Resíduo	17,1	11,3	1,0	0,2	0,2	0,3	1,7	52,0	0,4	7,0	NR

Fonte: O autor (2013)

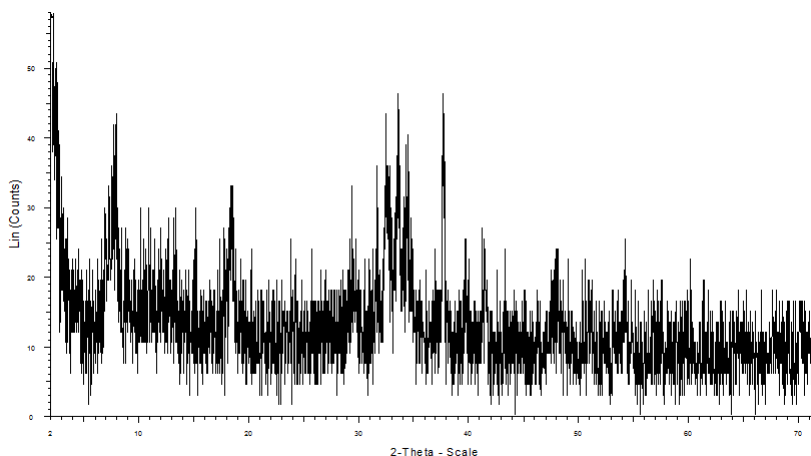
Onde: Q é a fase quartzo; C é a fase caulinita; I é a fase illita; M é a fase muscovita; Al é a fase albita; Cal é a fase calcita; An é a fase anortita; N é a fase nontronita.

Pela análise, percebe-se que o talco e as argilas CAS e TAS são mais refratários, pois apresentam pouco percentual de óxidos fundentes (Na_2O , K_2O e CaO , em ordem crescente) e um bom percentual de alumina na sua composição. O talco possui em torno de 7% de alumina e de 2% de fundentes, a argila TAS apresenta um teor próximo de 28% de alumina e de 0,5% de fundentes, enquanto que a argila CAS tem por volta de 14% de alumina e de 1,1% de óxidos fundentes. A análise mineralógica da argila CAS confirma estas características, pois a mesma apresenta quartzo e caulinita na composição.

Com relação ao calcário, por apresentar altos teores de sílica (65,9%) e alumina (18,3%) em comparação aos álcalis (5,4%), é um mineral levemente fundente. Este mineral é formado por illita, sendo contaminada com quartzo, muscovita e caulinita. A argila CHS é rica em alumina (em torno de 27%) e em óxidos fundentes (9,1%), além de óxido de ferro (1,2%), que pode formar eutéticos de baixo ponto de fusão com outros óxidos (SALVADOR, 2009).

Já a análise do resíduo mostrou que o mesmo apresenta um elevado percentual de óxidos fundentes (52,5%) em relação ao percentual de alumina (em torno de 11%). A análise mineralógica por difração de Raios X não apresentou fases cristalinas, conforme mostrado na Figura 15. Isso se deve provavelmente à presença de algum material que não seja totalmente cristalino. Não foi feita análise quantitativa das fases mineralógicas das matérias-primas por não ser objetivo deste trabalho.

Figura 15 - Análise de DRX para o resíduo



Fonte: Senai (2012)

A partir dos resultados mostrados na Tabela 13 foi feita a análise estatística de cada parâmetro analisado com o auxílio do software Statistica, conforme detalhado a seguir.

4.2 DENSIDADE APARENTE

A partir do resultado foi calculada a análise de variância para a densidade aparente após queima. Para analisar quais fatores são mais influentes sobre esta propriedade, fez-se inicialmente a verificação do fator F de Fisher, que indica qual o modelo mais significativo para todos os ensaios efetuados. Desse modo, o valor de $F_{\text{experimental}}$ deverá ser maior que o de F_{tabelado} para que a hipótese H_0 da variabilidade do fator seja verdadeira e então maior será a significância do modelo (BARROS NETO et al, 2006; NESI, 2011). A análise ANOVA mostra que o modelo mais adequado dado pelo teste F é o quadrático, conforme Tabela 14.

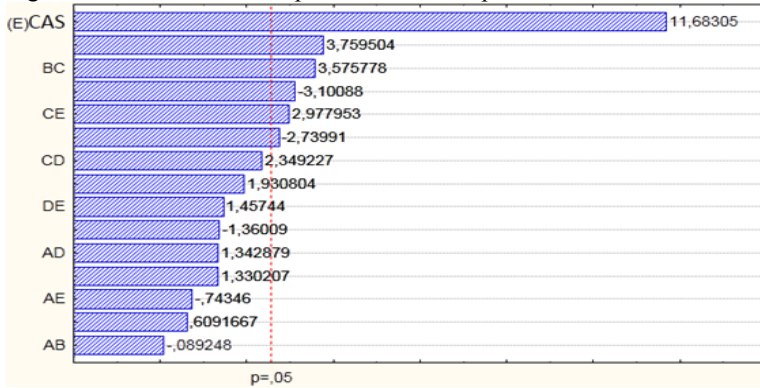
Tabela 13 - Análise de variância para a densidade aparente

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	0,048697	4	0,012174	4,131494	0,018778	0,524202
Quadrático	0,040122	10	0,004012	4,919946	0,046295	0,956107
Total Ajustado	0,092897	19	0,004889			

Fonte: O autor (2013)

Nesta tabela, a confiabilidade dos resultados é de 95,4%, dado pelo teste p para o modelo quadrático. Na sequência foi feito o teste de Pareto, conforme mostrado na Figura 16 para se conhecer quais fatores são mais significativos sobre a densidade aparente.

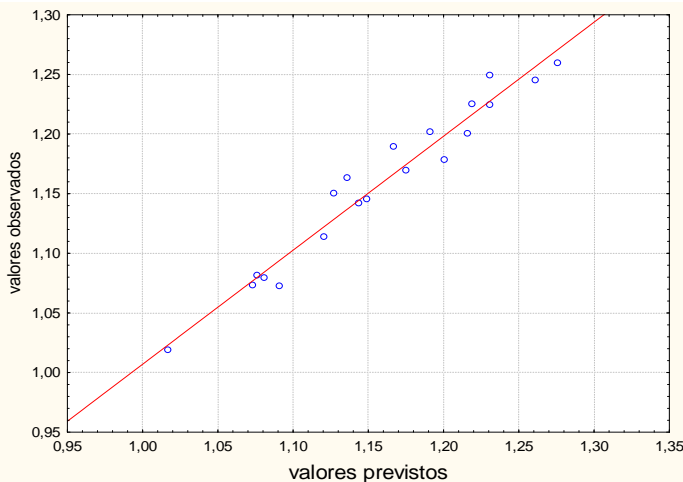
Figura 16 - Teste de Pareto para a densidade aparente



Fonte: O autor (2013)

Pelo gráfico de Pareto, percebe-se que a matéria-prima com maior efeito em relação a esta propriedade é a argila CAS, seguida da argila TAS e da interação entre as argilas TAS e CHS. Em seguida foi feito o gráfico dos valores observados e previstos para se determinar o ajuste do modelo, dado pelo parâmetro R^2 , conforme mostrado na Figura 17.

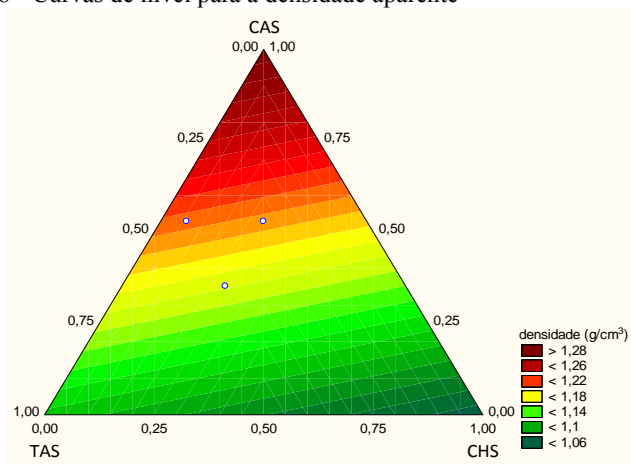
Figura 17 - Gráfico dos valores observados e previstos para a densidade aparente



Fonte: O autor (2013)

Nota-se que o ajuste dos resultados observados é muito bom ($R^2=0,95$). O ajuste perfeito dos resultados ao modelo estudado seria dado pelo valor de $R^2=1,00$. Finalmente, foram obtidos os gráficos de curva de superfície para se observar o efeito em cada propriedade das matérias-primas usadas, conforme visto na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de nível para a densidade aparente



Fonte: O autor (2013)

Percebe-se que a argila CHS reduz a densidade aparente após a queima em relação às amostras antes da queima, correspondendo aos menores valores para esta propriedade no gráfico de curva de nível, enquanto que a argila CAS apresenta os maiores valores em relação a esta propriedade. Este resultado demonstra o efeito da maior refratariedade da matéria-prima CHS e está de acordo com sua análise química, que mostra 27% de alumina em sua composição (PINTO, 2005). O efeito da argila CAS provavelmente está relacionado à sua composição mineralógica, pois contém o argilomineral ilita, mineral plástico e também fundente, que auxilia tanto a compactação das amostras na prensagem quanto sua densificação durante a queima. Nem o resíduo nem o calcário tiveram efeito estatisticamente significativo nesta propriedade.

4.3 RETRAÇÃO DE QUEIMA

A partir da Tabela 15 constata-se pela análise de variância que o modelo mais adequado dado pelo teste F em relação à retração de queima é o quadrático, com uma confiabilidade dos resultados dado pelo teste p de 76,6%.

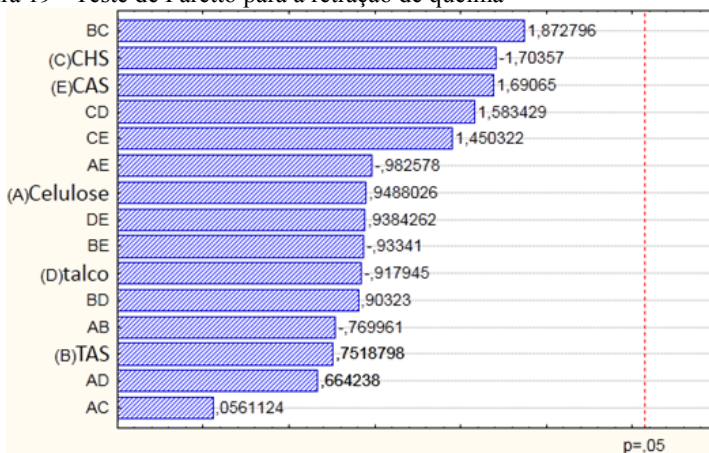
Tabela 14 - Análise de variância para a retração de queima

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R²
Linear	3,61943	4	0,904857	1,029318	0,424137	0,215369
Quadrático	10,52193	10	1,052193	1,974597	0,234398	0,841463
Total Ajustado	16,80568	19	0,884509			

Fonte: O autor (2013)

A Figura 19 mostra o teste de Pareto efetuado para este parâmetro, o qual mostra que os fatores mais significativos são a interação entre a argila CHS e a TAS e em seguida as argilas CHS e a CAS.

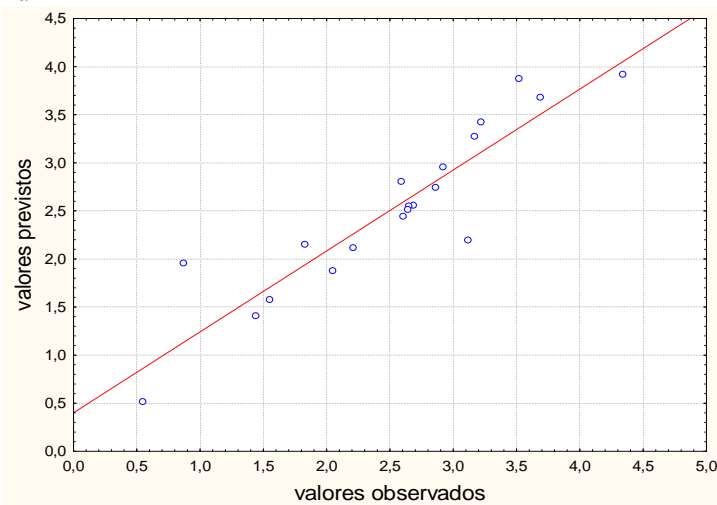
Figura 19 - Teste de Pareto para a retração de queima



Fonte: O autor (2013)

Na sequência foi realizado o gráfico dos valores observados e previstos, conforme Figura 20, em que se nota que o ajuste para o modelo é bom ($R^2=0,84$).

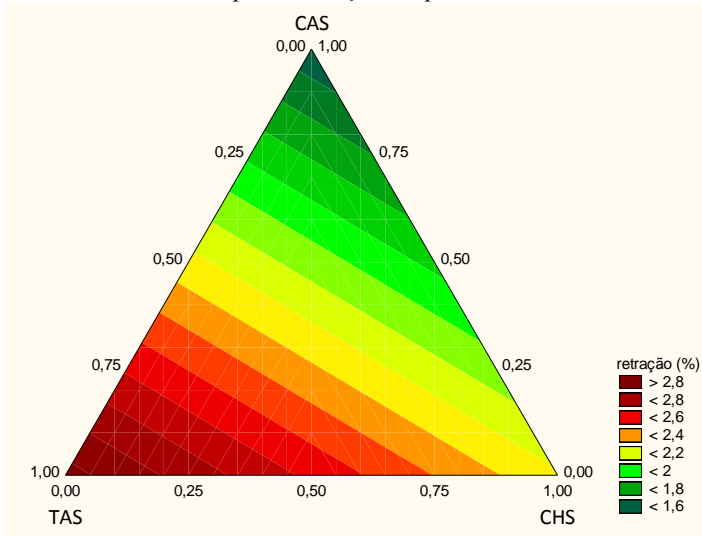
Figura 20 - Gráfico dos valores observados e previstos para a retração de queima



Fonte: O autor (2013)

A partir desses dados, os resultados foram representados graficamente por curvas de nível conforme observado na Figura 21.

Figura 21 - Curvas de nível para a retração de queima



Fonte: O autor (2013)

Constata-se que a argila TAS possui a maior retração de queima enquanto que a argila CAS possui a menor. Segundo estudos de Caux (2006), quanto maior a retração maior a densificação das peças, resultando em maior densidade aparente para o produto final. Porém, neste estudo a maior retração foi obtida para a argila TAS e a menor para a CAS, mas o resultado de densidade após a queima mostra efeito contrário. Uma possível explicação seria que a maior densidade após queima obtida com a argila CAS seria resultado da compactação durante a prensagem, antes da queima, e que para a argila TAS o maior efeito na retração deve estar associado à possível falta de compactação na prensagem devido a pouca plasticidade desta matéria-prima nesta etapa.

4.4 PERDA DE MASSA

A partir da Tabela 16 constata-se pela análise de variância que o modelo mais adequado dado pelo teste F em relação à perda de massa é o linear, com uma confiabilidade dos resultados dado pelo teste p de 100%.

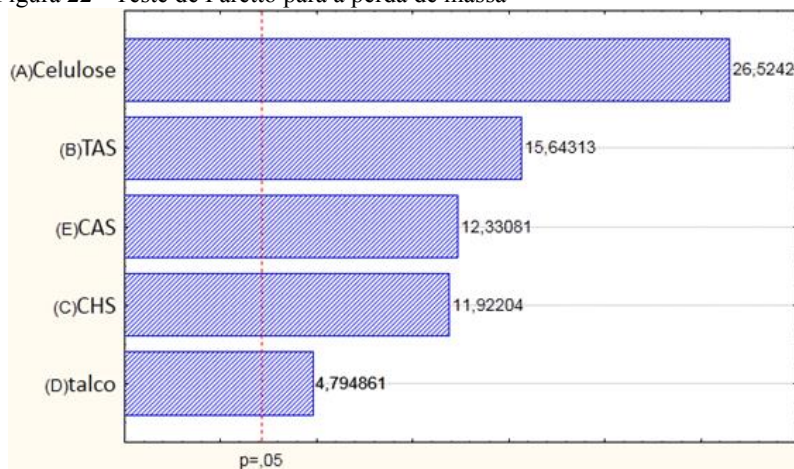
Tabela 15 - Análise de variância para a perda de massa

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	48,34559	4	12,08640	83,28144	0,000000	0,956912
Quadrático	1,57606	10	0,15761	1,31152	0,403147	0,988107
Total Ajustado	50,52249	19	2,65908			

Fonte: O autor (2013)

A Figura 22 mostra o teste de Pareto efetuado para este parâmetro, o qual mostra que o fator mais significativo é o resíduo de celulose, em seguida a argila TAS e as argilas CAS e CHS.

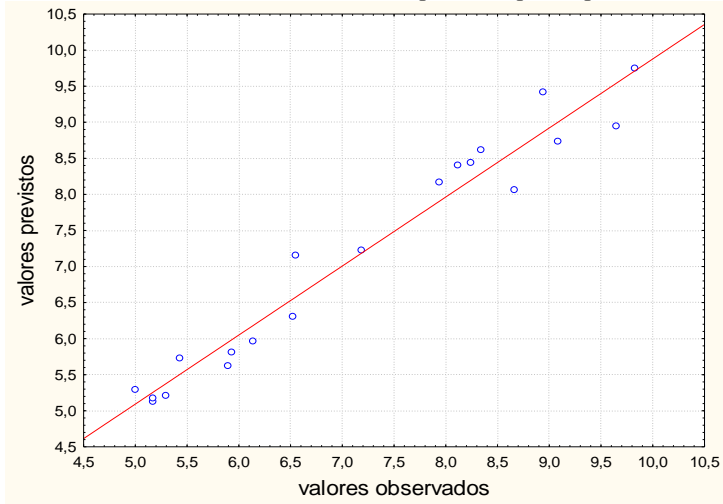
Figura 22 - Teste de Pareto para a perda de massa



Fonte: O autor (2013)

Na sequência foi realizado o gráfico dos valores observados e previstos mostrado na Figura 23, em que se nota que o ajuste para o modelo é muito bom ($R^2=0,96$).

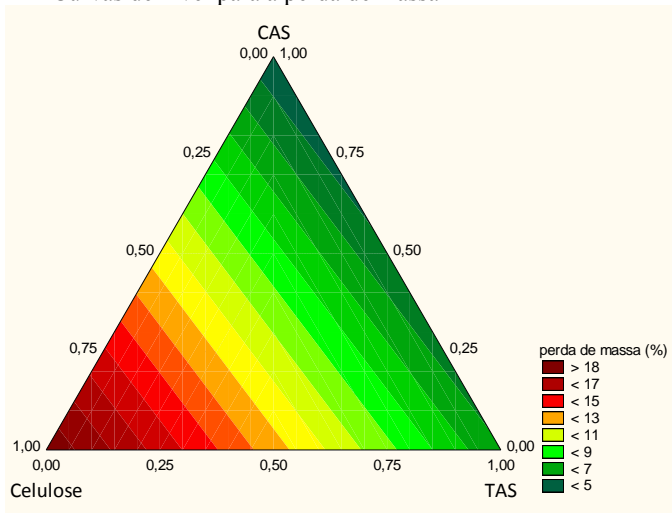
Figura 23 - Gráfico dos valores observados e previstos para a perda de massa

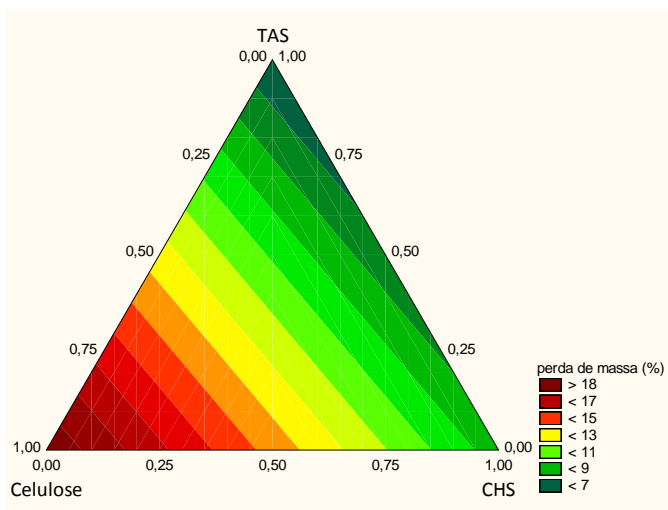


Fonte: O autor (2013)

A partir desses dados, os resultados foram representados graficamente por curvas de nível conforme observado na Figura 24.

Figura 24 - Curvas de nível para a perda de massa





Fonte: O autor (2013)

Constata-se que o resíduo é o que possui a maior perda de massa após queima enquanto que a argila CAS possui a menor. Com o aumento do percentual de resíduo ocorre um aumento da perda ao fogo em virtude da combustão da matéria orgânica presente quando da queima do mesmo, o que corrobora com os resultados de Campregher (2005). Já a argila, por apresentar pouca quantidade de óxidos fundentes em sua constituição e menor quantidade de voláteis em relação ao resíduo, possui a tendência de ser menos porosa que este e consequentemente possuir maior refratariedade e menor perda ao fogo (SALVADOR, 2009; PINTO, 2005).

4.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A partir da Tabela 17 constata-se pela análise de variância que o modelo mais adequado dado pelo teste F em relação à absorção de água é o linear, com uma confiabilidade dos resultados dado pelo teste p de praticamente 100%.

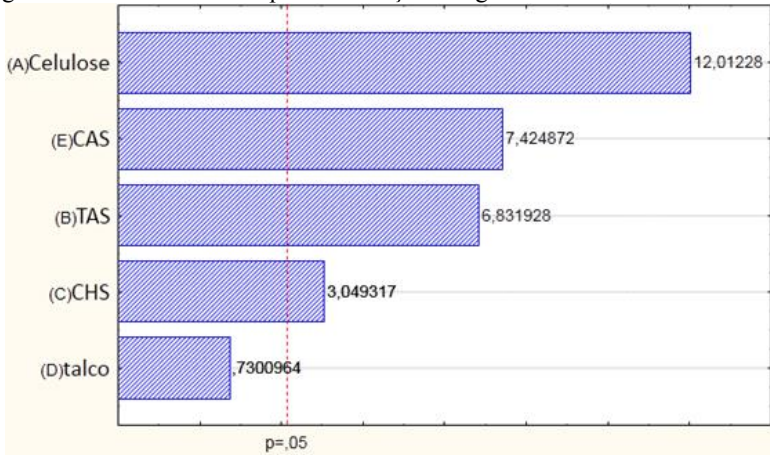
Tabela 16 - Análise de variância para a absorção de água

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	155,2667	4	38,81669	14,69587	0,000045	0,796702
Quadrático	36,1882	10	3,61882	5,27254	0,040218	0,982391
Total Ajustado	194,8867	19	10,25720			

Fonte: O autor (2013)

A Figura 25 mostra o teste de Pareto efetuado para este parâmetro, o qual mostra que o fator mais significativo é o resíduo de celulose e em seguida as arilas CAS e TAS.

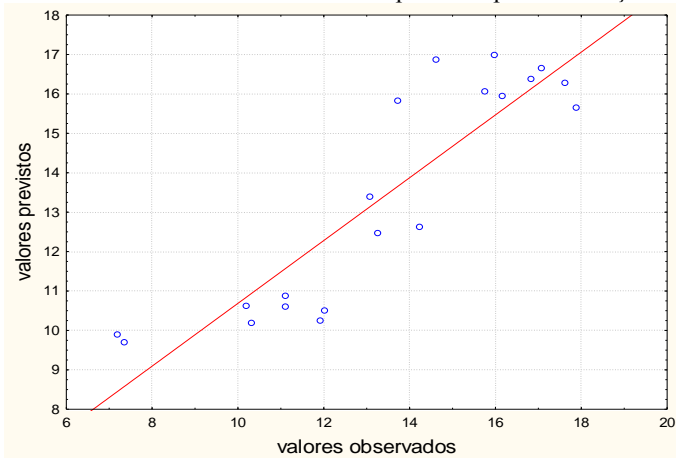
Figura 25 - Teste de Pareto para a absorção de água



Fonte: O autor (2013)

Na sequência foi realizado o gráfico dos valores observados e previstos mostrado na Figura 26, em que se nota que o ajuste para o modelo é bom ($R^2=0,80$).

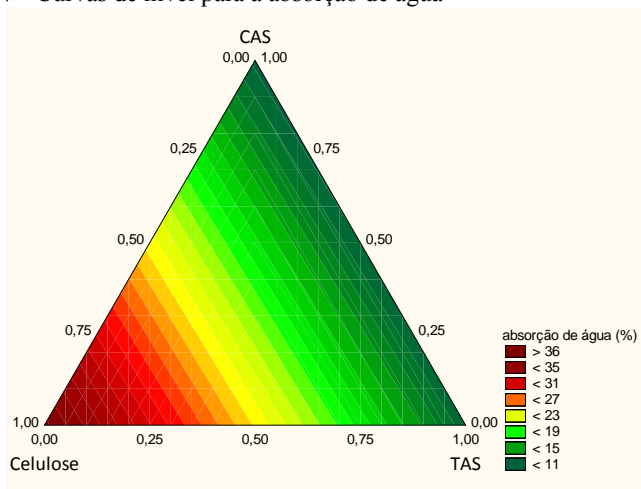
Figura 26 - Gráfico dos valores observados e previstos para a absorção de água



Fonte: O autor (2013)

A partir desses dados, os resultados foram representados graficamente por curvas de nível conforme observado na Figura 27.

Figura 27 - Curvas de nível para a absorção de água



Fonte: O autor (2013)

Nota-se que o resíduo é o que possui a maior absorção de água. Já as argilas CAS e TAS são as matérias-primas que possuem os menores valores para este parâmetro. O que está de acordo com a análise química, uma vez que o resíduo apresenta grande quantidade de materiais voláteis ao passo que o talco e as argilas nem tanto. Quanto mais fundente o material menor sua tendência de absorver água, pois apresenta uma menor porosidade aberta (SALVADOR, 2009; CAUX, 2006).

4.6 VARIAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

A partir da Tabela 18 constata-se pela análise de variância que o modelo mais adequado dado pelo teste F em relação a esta propriedade é o linear, com uma confiabilidade dos resultados dado pelo teste p de 93,6%.

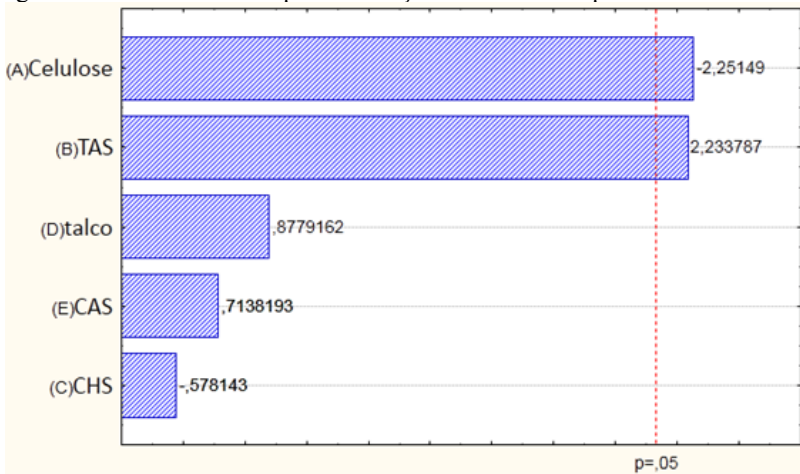
Tabela 17 - Análise de variância para a variação da densidade aparente

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	470,712	4	117,6780	2,791156	0,064730	0,426707
Quadrático	293,743	10	29,3743	0,433667	0,877798	0,692989
Total Ajustado	1103,127	19	58,0593			

Fonte: O autor (2013)

A Figura 28 mostra o teste de Pareto efetuado para este parâmetro, o qual mostra que os fatores mais significativos são o resíduo de celulose e a argila TAS.

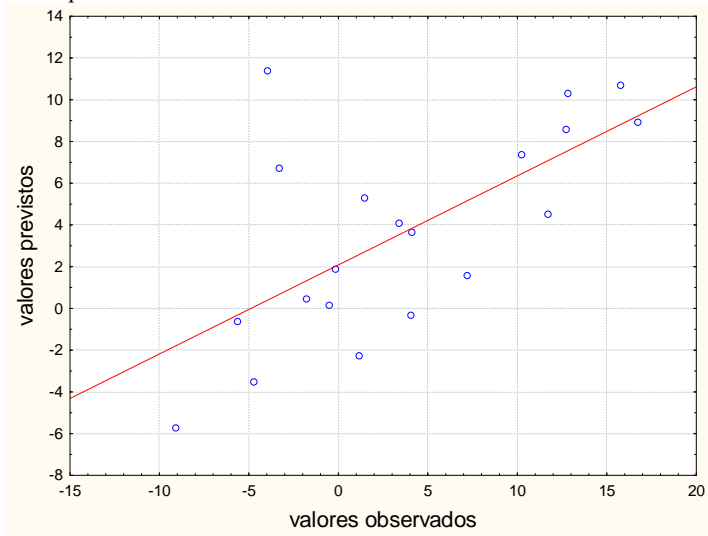
Figura 28 - Teste de Pareto para a variação da densidade aparente



Fonte: O autor (2013)

Na sequência foi feito o gráfico dos valores observados e previstos mostrado na Figura 29, em que se nota que o ajuste para o modelo não é bom ($R^2=0,43$).

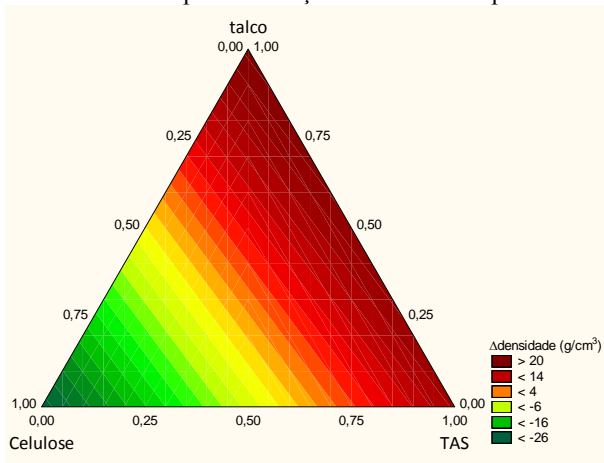
Figura 29 - Gráfico dos valores observados e previstos para a variação da densidade aparente



Fonte: O autor (2013)

A partir desses dados, os resultados foram representados graficamente por curvas de nível conforme observado na Figura 30.

Figura 30 - Curvas de nível para a variação da densidade aparente



Fonte: O autor (2013)

Percebe-se que o resíduo causa uma maior redução na densidade aparente (valores negativos de $\Delta_{\text{densidade}}$) enquanto que a argila TAS causa um maior aumento (valores positivos de $\Delta_{\text{densidade}}$). Isso pode ser explicado pela característica dessas matérias-primas, pois a argila é mais refratária e o resíduo mais fundente. O resíduo apresenta uma maior porosidade e conseqüentemente menor densidade, ao contrário da argila.

4.7 FORÇA DE RUPTURA

A partir da Tabela 19 constata-se pela análise de variância que o modelo mais adequado dado pelo teste F em relação a esta propriedade é o linear, com uma confiabilidade dos resultados dado pelo teste p de 95,3%.

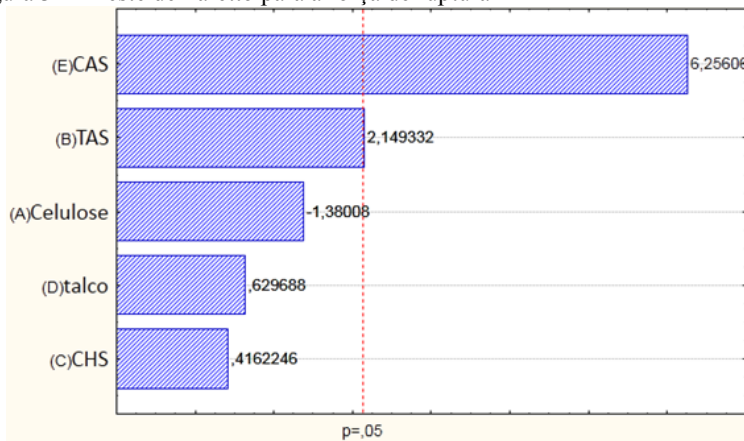
Tabela 18 - Análise de variância para força de ruptura

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	1390254	4	347563,5	3,126352	0,046717	0,454653
Quadrático	1362088	10	136208,8	2,229308	0,194691	0,900094
Total Ajustado	3057837	19	160938,8			

Fonte: O autor (2013)

A Figura 31 mostra o teste de Pareto efetuado para este parâmetro, o qual mostra que o fator mais significativo é a argila CAS.

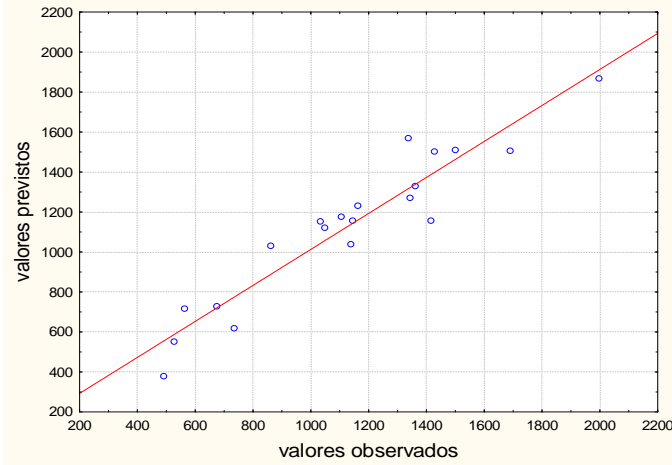
Figura 31 – Teste de Pareto para a força de ruptura



Fonte: O autor (2013)

Na sequência foi feito o gráfico dos valores observados e previstos mostrado na Figura 32 em que se nota que o ajuste para o modelo não é bom ($R^2=0,45$).

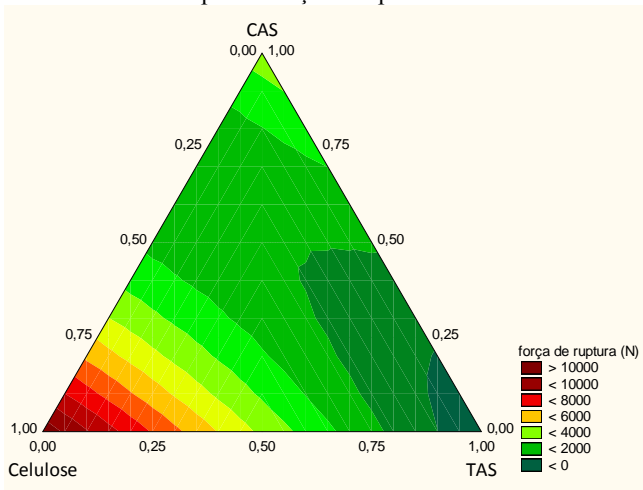
Figura 32 - Gráfico dos valores observados e previstos para a força de ruptura



Fonte: O autor (2013)

A partir desses dados, os resultados foram representados graficamente por curvas de nível conforme observado na Figura 33.

Figura 33 - Curvas de nível para a força de ruptura



Fonte: O autor (2013)

Nota-se que o resíduo resulta na maior força de ruptura, enquanto que a argila TAS tende para a menor força de ruptura. Este resultado é interessante uma vez que quanto maior é a densidade, maior a força de ruptura e vice-versa (PINTO, 2005). Ribeiro (2010) mostra que a maior retração é dada pela matéria-prima com a maior força de ruptura, o que, segundo este mesmo autor, pode ser explicado pela possível maior reação entre as fases presentes.

4.8 DEFORMAÇÃO DE RUPTURA

A partir da Tabela 20 constata-se pela análise de variância que o modelo mais adequado dado pelo teste F em relação a esta propriedade é o quadrático, com uma confiabilidade dos resultados dado pelo teste p de 73,6%.

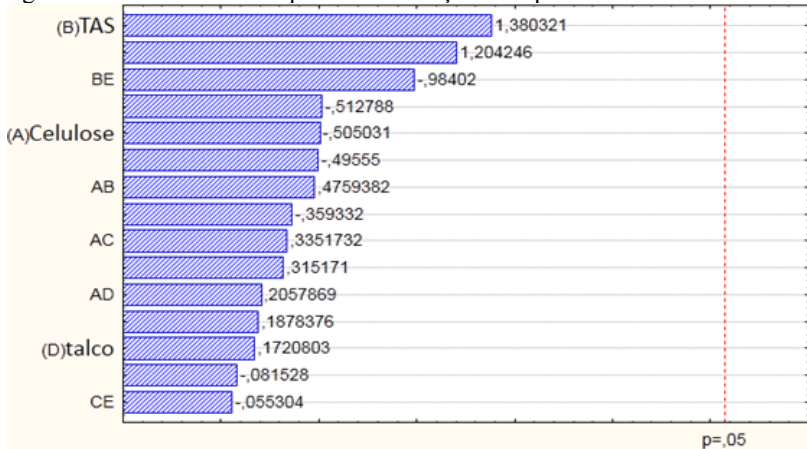
Tabela 20 - Análise de variância para a deformação de ruptura

Modelo	SQ	GL	MQ	F	p	R ²
Linear	0,022524	4	0,005631	0,441713	0,776661	0,105378
Quadrático	0,149994	10	0,014999	1,819160	0,264088	0,807124
Total Ajustado	0,213745	19	0,011250			

Fonte: O autor (2013)

A Figura 34 mostra o teste de Pareto efetuado para este parâmetro, o qual mostra que o fator mais significativo é a argila TAS, em seguida a argila CAS e a interação entre elas.

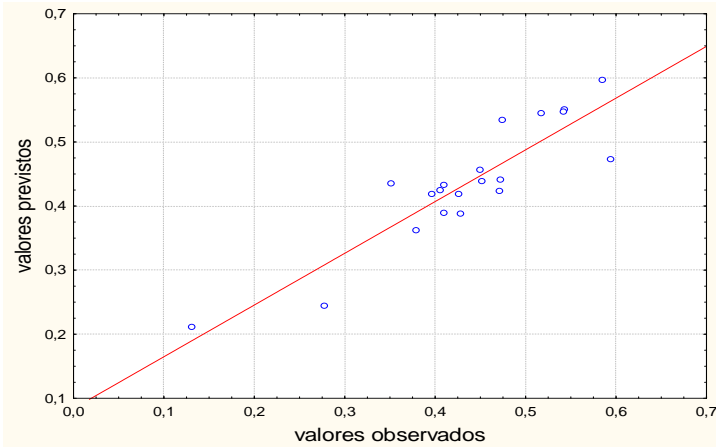
Figura 34 - Teste de Pareto para a deformação de ruptura



Fonte: O autor (2013)

Na sequência foi feito o gráfico mostrado na Figura 35 dos valores observados e previstos em que se nota que o ajuste para o modelo é bom ($R^2=0,81$).

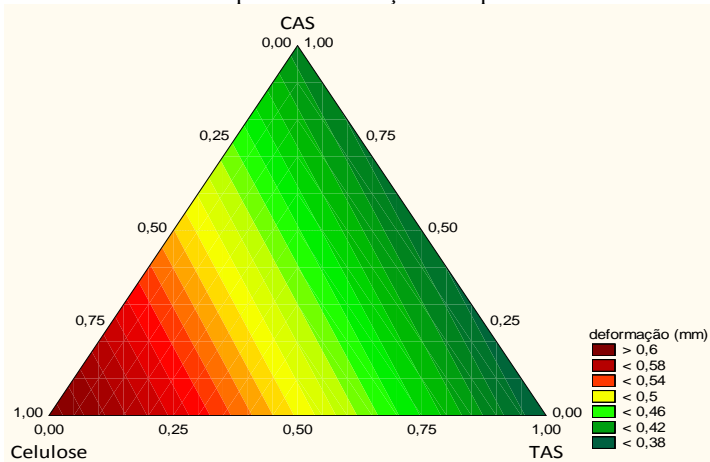
Figura 35 - Gráfico dos valores observados e previstos para a deformação na ruptura.



Fonte: O autor (2013)

A partir desses dados, os resultados foram representados graficamente por curvas de nível conforme mostrado na Figura 36.

Figura 36 - Curvas de nível para a deformação na ruptura



Fonte: O autor (2013)

Constata-se que o resíduo possui a maior deformação na ruptura após a queima e as argilas TAS e CAS possuem a menor. Este resultado mostra que o uso do resíduo na formulação, além de resultar em boa resistência mecânica promove uma maior deformação na ruptura, o que torna o produto adequado ao uso (PINTO, 2005).

4.9 INTERPRETAÇÃO GERAL DOS ENSAIOS REALIZADOS

Os resultados obtidos quanto ao comportamento da monoporosa quando se adiciona o resíduo resultante do processamento de aparas de papel em substituição ao calcário mostraram que as proporções de acréscimo de 20% de resíduo resultaram em possibilidades de uso na produção deste material. Para todas as propriedades efetuadas, a análise estatística apresentou nível de significância maior que 75%. Levando-se em consideração os valores da amostra padrão (com calcário), percebe-se que a monoporosa deve possuir baixa retração de queima e alta absorção de água, além de uma carga de ruptura adequada para uso, uma vez que o produto é usado para revestir paredes.

A figura 37 mostra, para todas as propriedades analisadas, a formulação que estatisticamente é a mais adequada em função de resultar na menor variabilidade destas propriedades. Esta formulação contém 10% de resíduo, 23% da argila TAS, 10% da argila CHS, 6% de talco e 51% da argila CAS. Analisando-se o efeito separado das matérias-primas percebe-se que a argila TAS é a que mais influi no aumento da retração de queima, característica indesejável ao produto estudado, uma vez que o mesmo deve possuir máxima estabilidade dimensional durante a queima, com valores praticamente nulos (ALBERS, 2002; OLIVEIRA, 2000).

Os resultados obtidos mostraram que a introdução do resíduo resultante do processamento de aparas de papel nas formulações influi no aumento da absorção de água, pois para as formulações que não continham o resíduo, os valores para este parâmetro se apresentaram mais baixos (em torno de 10%), o que compromete a propriedade da monoporosa, a qual requer valores acima deste patamar de acordo com a norma NBR 13818/1997. Esta propriedade é de suma importância, pois é utilizada para classificação dos corpos cerâmicos e como parâmetro de enquadramento do produto no mercado para uma dada aplicação (ALBERS et. al, 2002; OLIVEIRA, 2000). As médias para todas as formulações com percentual de resíduo analisadas apresentaram teores entre 13% e 18% para absorção de água, o que está dentro dos limites estabelecidos para a monoporosa.

Comparando-se os resultados obtidos com os encontrados na literatura, nota-se que os mesmos diferem um pouco dos estudos realizados para incorporação do resíduo na cerâmica vermelha para fabricação de tijolos, cuja composição máxima estabelecida foi de 10% (SILVA et al, 2006; RIBEIRO, 2010). Isso se deve pela norma distinta a que está submetida a cerâmica vermelha, principalmente em relação à absorção de água (NASCIMENTO, 2010).

Pinto (2005) estudou a aplicação industrial dos resíduos de papel no processo de produção de agregados leves de argila expandida. Os resultados mostraram que foi possível a incorporação de lamas biológicas até um percentual de 10% e não foram observadas alterações nas características do produto obtido, tendo-se o cuidado de um controle da operação de queima em virtude do maior conteúdo em água dos resíduos utilizados.

Carvalho (2006) avaliou o potencial de utilização do resíduo como adição em argamassa da construção civil. Para isso, fez um estudo comparativo entre uma argamassa de referência e com aquelas contendo adições de resíduo na proporção de 0%, 20%, 40%, 80% e 100%. Os resultados dos ensaios mostraram que a adição no teor de 20% representou ganhos na resistência mecânica à compressão, apresentando manuseio e aplicabilidade satisfatórios, além de viabilidade econômica para esta quantidade de incorporação, o que coincide com os resultados encontrados no presente trabalho.

Oliveira et. al (1999) estudaram a possibilidade de utilização do resíduo de papel sendo incorporado em massas de revestimento cerâmico do tipo semi-grês. Os resultados mostraram que o resíduo pode ser apropriadamente usado como fundente até o limite de 4%, sem alterar significativamente as suas propriedades e levando a um

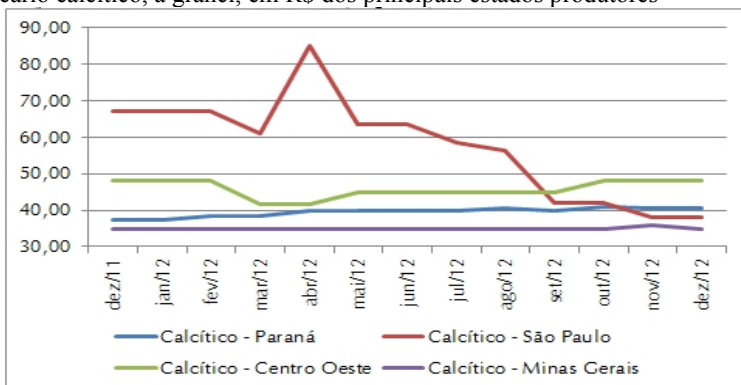
barateamento dos custos de produção. Esta baixa adição comparada com a monoporosa é em virtude da diferente absorção de água requerida a cada uma, pois esta última é mais porosa e assim se deseja valores um pouco mais altos para a propriedade mencionada.

Na pesquisa realizada por Caux (2006), os resultados da viabilidade da incorporação do resíduo de papel na massa cerâmica demonstraram que é inviável a utilização de grandes quantidades do mesmo, uma vez que apresenta elevada retração, maior teor de matéria orgânica e porosidade. Assim, o potencial de incorporação é limitado a no máximo 25%, pois acima deste percentual começa a ocorrer graves problemas de quebras e de trincas dos corpos cerâmicos devido à presença de CaO não reagido, causando elevada perda de massa durante a queima. Dessa forma, o planejamento por delineamento de misturas foi realizado para variação na quantidade de resíduo entre 0% e 20%.

4.10 VIABILIDADE ECONÔMICA

Além da viabilidade técnica, pode-se inferir que esta substituição apresenta viabilidade econômica, pois o custo do resíduo de papel é em torno de R\$ 0,014/kg úmido e R\$ 0,02/kg seco (CARVALHO, 2006) e o custo do calcário está em torno de R\$ 0,035/kg (valor médio para o ano de 2012 do calcário calcítico para o estado com menor cotação do produto, segundo levantamento da Scot Consultoria). A Figura 38 mostra o gráfico da variação estimada para o ano de 2012 dos principais estados produtores de calcário no Brasil.

Figura 38 - Variação mensal para o ano de 2012 do preço da tonelada de calcário calcítico, a granel, em R\$ dos principais estados produtores



Fonte: Scot Consultoria (2012)

Na Tabela 21 é apresentada a variação dos preços do calcário calcítico entre 2011 e 2012 para os mesmos estados citados na Figura 38.

Tabela 21 - Preço médio da tonelada de calcário calcítico, a granel em 2011 e 2012, em R\$ dos principais estados produtores

Preço médio	2011	2012	2012 x 2011
Calcítico - Paraná	36,13	39,75	10,0%
Calcítico - São Paulo	65,25	56,83	-12,9%
Calcítico - Centro-Oeste	43,92	45,67	4,0%
Calcítico - Minas Gerais	31,00	35,08	13,2%

Fonte: Scot Consultoria (2012)

A título de comparação, em janeiro de 2013 o calcário dolomítico estava sendo comercializado no estado do Paraná, que segundo a FIEP é o estado com menor cotação do país atualmente, a R\$ 0,023/kg. Ressalta-se que o preço dos insumos no Brasil é muito afetado pelo custo do transporte, sendo considerado um dos itens que mais encarece o preço, e que tem sido aumentado pela majoração dos preços dos pedágios nas estradas e pelo aumento do preço do óleo diesel e lubrificantes (FERREIRA et. al, 2001 apud NAHASS; SEVERINO, 2003). O valor do frete é determinado pela distância da região produtora do insumo e da possibilidade de uso de frete de retorno, o que barateia os custos finais. Contudo, o frete pode representar de 26% a 67% do preço final, dependendo da distância percorrida. Há uma relação inversa d/km a ser considerada para o preço do frete, ou seja, quanto menor a distância, maior será o custo por km (NAHASS; SEVERINO, 2003). Além disso, vale ressaltar que a formação do frete é complexa tanto na teoria quanto na prática dos mercados, já que se constata influências de diversas variáveis que obscurecem os custos e representam importante óbice ao desenvolvimento pleno de relacionamentos mais colaborativos entre os provedores desses serviços (MARTINS, 2008). Estes custos informados anteriormente já incluem o frete e são para carga seca.

Nota-se que além de o resíduo possuir um custo mais barato que o calcário, o que é uma vantagem para a indústria cerâmica, evita-se que se dispenda altos valores para coleta, transporte, tratamento e disposição final deste resíduo classificado como classe IIA, segundo NBR 10004/2004, que segundo levantamento efetuado pela FIESP, os custos

somente para disposição final em aterros de resíduos classe II variam de R\$ 0,06/kg a R\$ 0,130/kg, sem contar os valores relativos aos custos com autorizações e licenças desses aterros e os de transporte dos resíduos até o destino final (em torno de R\$ 50 ao mês de acordo com pesquisa efetuada em três empresas licenciadas de Santa Catarina), o que confere uma grande vantagem à indústria de celulose.

Deve-se considerar que esta substituição, além dos ganhos econômicos, também possui vantagens do ponto de vista ambiental, uma vez que otimiza a utilização de aterros sanitários, aumentando-se a sua vida útil, além de evitar a extração de um recurso mineral da natureza, atividade esta que da mesma forma necessita de licença dos órgãos ambientais e que exige cuidados específicos e controlados de operação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises dos resultados obtidos neste estudo permitem concluir que é possível a incorporação de resíduo resultante do processamento de aparas de papel em substituição ao calcário na fabricação da monoporosa. Dentre os teores de adição analisados, 20% de adição deste resíduo foi o teor que demonstrou ser mais eficiente quando se compara com as propriedades do produto fabricado com calcário, embora a análise estatística indique que 10% de adição deste resíduo resulte em menor variação para as propriedades analisadas, obtendo-se assim um produto mais robusto durante sua fabricação.

A formulação contendo 20% de resíduo, juntamente com as argilas TAS e CAS melhorou a retração de queima quando comparada com a monoporosa padrão utilizada neste estudo, o que é bom, pois este produto necessita de máxima estabilidade dimensional, além de ter melhorado a força de ruptura do material após a queima.

Os resultados mostrados também são importantes ao meio ambiente, uma vez que a utilização de resíduos como matéria-prima em substituição ao calcário auxilia na redução da extração de recursos naturais e diminui a utilização de aterros sanitários.

Constatou-se a vantagem econômica da substituição do calcário pelo resíduo, porquanto devem ser considerados os elevados custos atrelados com o transporte e disposição final do resíduo.

A utilização de resíduo de papel está limitada a um percentual limite de 25%, pois valores superiores a este percentual não são viáveis por apresentarem problemas de quebras e trincas devido à elevada perda de massa durante a queima.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas as principais sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o consumo de energia na produção do material cerâmico com adição do resíduo;
- Avaliar os gases produzidos no processo de queima;
- Testar outros parâmetros de processo (temperatura de queima, tempo de queima), com o objetivo da redução do custo de produção;
- Realizar caracterização de Análise Térmica Diferencial para o resíduo;
- Realizar os ensaios em escala real nas indústrias cerâmicas e avaliar se os resultados obtidos estão de acordo com as normas técnicas.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13818**. Placas cerâmicas para revestimento: Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 10004**. Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004. 77p.

_____. **NBR 10005**. Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 7p.

_____. **NBR 10006**. Solubilização de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 7p.

_____. **NBR 10007**. Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 7p.

ALBERS, A. P. F. et al. Influência dos carbonatos no gradiente de temperatura de um revestimento cerâmico monoporoso e respectiva difusividade térmica. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2002.

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.

AMORIM, F. R. **Co-processamento de dregs em argila para produção de cerâmica vermelha**. 2007. 121f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 1996.

BASEGIO, T. et al. Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2251-2259, 2002.

BORDIGNON, F. **Uma análise da metodologia de produção de cerâmica: comparação da produção de monoqueima na Itália e no Brasil**. 2007. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Naval) -

Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

BORTOLUZZI, D. **Desenvolvimento de monoporosa utilizando delineamento de misturas**. 2010. 98f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC.

BRACELPA. **Área florestal certificada alcança 1,44 milhão hectares**. Relatório Estatístico Florestal - 2006.

_____. **Relatório Estatístico 2007/2008**. São Paulo, BRACELPA, 2008.

_____. **Responsabilidade socioambiental das empresas do setor de celulose e papel 2006**. São Paulo, Bracelpa, 2007.

_____. **Dados do setor**. Abr.2013. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>. Acesso em 06 mai.2013.

BRASIL. Lei 9605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, Presidência da República, 1998.

BRASIL. **Lei 12305 de 02 de agosto de 2010**. Institui a política nacional de resíduos sólidos e dá outras providências. Brasília, Presidência da República, 2010.

_____. **Resolução Conama 237 de 19 de dezembro de 1997**. Dispõe sobre os procedimentos e critérios para licenciamento ambiental, e dá outras providências. Brasília, Conama, 1997.

CAMPREGHER, N. **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico**. 2005. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

CARVALHO, A. L. **Avaliação das propriedades mecânicas da argamassa contendo adição de resíduo de carbonato de cálcio**

gerado na fabricação de celulose. 2006. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA.

CAUX, L. S. **Análise da viabilidade técnica da utilização de resíduos da indústria de celulose kraft na produção de corpos cerâmicos.** 2006. 74f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, MG.

COLLATTO, D.; BERGMANN, C. P. Emprego de resíduo de celulose da indústria de papel como matéria-prima para fabricação de material cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 3, p. 30-35, 2009.

COLLATTO, D.; BERGMANN, C. P.; RAMIRES, M. V. V. Influência da granulometria do resíduo de celulose nas propriedades do material cerâmico. **Estudos tecnológicos**, v. 4, n. 1, p. 01-11, 2008.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models, and analysis of mixture data.** 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CRUZ, A. A. F. **Estudo sobre a utilização do resíduo da queima da biomassa em argamassas.** 2002. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC.

DA SILVA, H. C.; DA SILVA, N. S.; DE SOUZA, F. A. C. **Avaliação do efeito da adição de calcários calcíticos e dolomíticos à massa sobre a regularidade dimensional e inércia à água de revestimentos cerâmicos porosos.** T-cota, 2004.

DA SILVA, J. O. **Perfil do calcário.** Ministério de Minas e Energia, 2009.

DA SILVA, J. O. **Perfil do calcário agrícola.** Ministério de Minas e Energia, 2009.

DA SILVA, N. S.; DA SILVA, M. L. Prospecção e análise técnica da jazida de calcário renaux com o objetivo de desenvolver calcita #200 para aplicação em massas de monoporosa. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 39-42, 2010.

FERREIRA, J. M. F.; OLHERO, S. M. Al-rich sludge treatment towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2224-2249, 2002.

(FIESP) FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Gestão de resíduos sólidos sob a perspectiva empresarial**. São Paulo, 2011.

FOELKEL, C. Resíduos sólidos industriais do processo de fabricação de celulose e papel de eucalipto. Parte 02: Fatores de sucesso para seu gerenciamento. In: **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. São Paulo, ABTCP, 2008.

HUANG, C. et al. Reuse of water treatment plant sludge and dam sediment in brick-making. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 273-277, 2001.

KLITZKE, W. **Utilização de lodo primário de indústria de papel na produção de cerâmica vermelha**. 2011. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

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

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MONTEIRO, S. N.; et al. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1281-1287, 2008.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC-livros técnicos e científicos editora S.A., 2003.

NAHASS, S.; SEVERINO, J. Calcário agrícola no Brasil. **Centro de Tecnologia Mineral**, 2003.

NASCIMENTO, L. S. **Louça sanitária verde: relação entre porosidade final e a presença de resíduos da indústria de papel na composição de massas cerâmicas para a produção de louça sanitária**. 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Design) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, n.1, 2007.

NESI, G. **Desenvolvimento de placas cerâmicas para revestimento de baixa densidade**. 2011. 15f. Monografia (Graduação em Tecnologia em Cerâmica) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC.

NOLASCO, A. M. **Resíduos sólidos**. Piracicaba: Departamento de ciências florestais, v.1, 2006.

OLIVEIRA, H. A.; CUNHA, E. S.; GIBO, R. M.; BRESSIANI, J. C. Aproveitamento de resíduo do processo de fabricação de papel em massas de revestimento cerâmico tipo semi-grês. **Anais do 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1999.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.

PINHEIRO, R. M. (2008). **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) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ. 119p.

PINHEIRO, R. M.; et al. Reciclagem de resíduo proveniente da produção de papel em cerâmica vermelha. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 220-227, 2008.

PINTO, S. J. F. **Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves**. 2005. 131f. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos) - Universidade

de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Resíduos industriais e a questão ambiental. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, 2005.

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

SALVADOR, L. Z. F. (2009). **Estudo da piroplasticidade em porcelanato**. Monografia (Graduação em Tecnologia em Cerâmica) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC. 71p.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Rochas e Minerais Industriais. **Centro de Tecnologia Mineral**, cap. 16, p. 363-391, 2008.

SCOT CONSULTORIA. Disponível em:
<<http://www.scotconsultoria.com.br/noticias/todas-noticias/28065/calcario-calcitico-mais-barato-em-sao-paulo-em-2012.htm>>. Acesso em 10 mar. 2013.

SINDEMCAP. **Sindicato das Indústrias de Extração de Mármore e Calcários e Pedreiras**. Disponível em:
<<http://www.fiepr.org.br/sindicatos/sindemcap/News19404content205522.shtml>>. Acesso em: 10 mai. 2013.

SOARES, R. A. L. et al. Influência do teor de calcário no comportamento físico, mecânico e microestrutural de cerâmicas estruturais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 2, p. 38-42, 2010.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. vol. 1. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, EDUSP, 1975.

VIEIRA NETO, D (2009). **Avaliação tecnológica da reciclagem do resíduo resultante da extração da celulose de aparas de papel**. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, SC. 63p.

WENG, Chih-Wang; LIN, Deng-Fong; CHIANG, Pen-Chi. Utilization of sludge as brick materials. **Advances in Environmental Research**, v.

7, p. 679-685, 2003.

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.** 2008. 188f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.