



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA – ITEC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE CINZA VOLANTE PARA  
PRODUÇÃO DE AGREGADO SINTÉTICO UTILIZANDO  
REATOR DE LEITO FIXO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará com requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química com ênfase em Processos Industriais.

**LUIZ FELIPE SILVA PEREIRA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ ANTÔNIO DA SILVA SOUZA**

BELÉM-PARÁ

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistemas de Bibliotecas da UFPA

---

Pereira, Luiz Felipe Silva, 1990-

Estudo da reciclagem de cinza volante para  
produção de agregado sintético utilizando reator de leito  
fixo /

Luiz Felipe Silva Pereira. – 2016.

Orientador: José Antônio da Silva Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade  
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
Belém, 2016.

1. Agregados (Materiais de construção) . 2 .  
Resíduos industriais – reaproveitamento. 3 .  
Sinterização. 4 . Engenharia de materiais. I.

Título.

CDD 22. Ed. 620.11

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA – ITEC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUIZ FELIPE SILVA PEREIRA

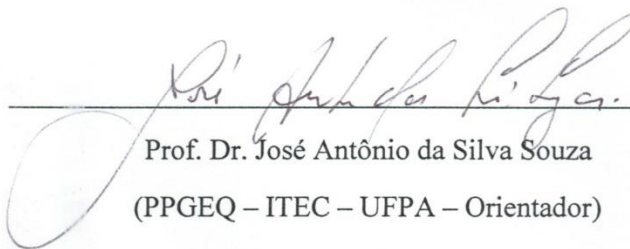
**Título: Estudo da reciclagem de cinza volante para produção de agregado sintético utilizando reator de leito fixo**

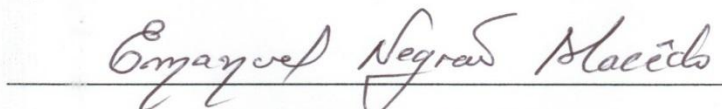
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

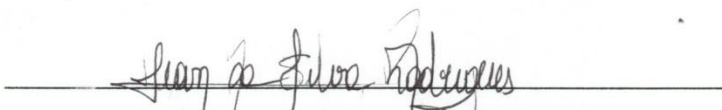
Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química na área de concentração Processos Industriais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará – ITEC – UFPA.**

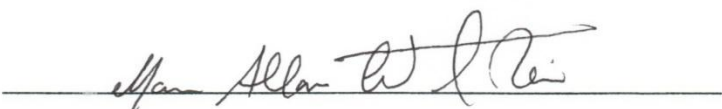
Belém-PA, 16 / 02 / 2016

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza  
(PPGEQ – ITEC – UFPA – Orientador)

  
Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo  
(PPGEQ – ITEC – UFPA – Membro)

  
Prof. Dr. Jean da Silva Rodrigues  
(IFPA – Membro Externo)

  
Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis  
(PRODERNA – ITEC – UFPA – Membro)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, João Pereira e Rosilene Pereira, cuja confiança e apoio foram fundamentais para concretização deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir os dons da vida e do entendimento para concluir essa etapa de minha carreira.

Impossível citar o nome de todos os que foram importantes para a conclusão deste trabalho, todavia, é também impossível não agradecer algumas pessoas. Primeiramente a minha família, em especial, aos meus pais João e Rosilene Pereira por serem meus exemplos e maiores incentivadores na minha jornada de vida.

A minha namorada e futura esposa, Isis Noronha, cujo o apoio, incentivo e conselhos tornaram a jornada árdua da conclusão desta etapa menos dificultosa.

Aos amigos que se tornaram irmãos durante estes dois anos em especial, a Danielly Quaresma, irmã que me orientou inúmeras vezes, Alacid Neves, amigo de auxílio irrestrito, Diego Hildebrando, pessoa que não mediu esforços para ajudar-me e Elzelis Muller, grande incentivadora. Sem o auxílio de vocês eu não conseguiria alcançar dignidade necessária para receber o título de Mestre em Ciência.

A todos que fazem ou fizeram parte do grupo da Usina de materiais ao longo destes dois anos, com um carinho especial a Thiana Pinho, Jaymes dos Santos, Camila Nobre, Natália Cordeiro e Pamela Bezerra, meus sinceros e eternos agradecimentos.

Ao meu orientador José Antônio da Silva Sousa por sua dedicação e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

*A Deus toda honra e toda glória*

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao PPGEQ/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia (Msc.)

## **ESTUDO RECICLAGEM DE CINZA VOLANTE PARA PRODUÇÃO DE AGREGADO SINTÉTICO UTILIZANDO REATOR DE LEITO FIXO**

**Luiz Felipe Silva Pereira**

Fevereiro/2016

Orientador: **José Antônio da Silva Souza**

Área de Concentração: Processos Inorgânicos

A utilização de resíduos industriais a exemplo de cinza volante para reciclagem e reaproveitamento, tem sido intensificada nos últimos anos muito por suas características físico-químicas que podem resultar, após processamento, em um material com boa resistência mecânica podendo ser destinado a aplicação em diversas áreas como a construção civil. Este trabalho objetiva a obtenção de agregados sintéticos, após processo de sinterização em reator de leito fixo. Para a produção dos agregados confeccionaram-se pelotas em betoneira a partir de uma mistura de cinza volante, argila e carvão vegetal. Após o processo de sinterização foram medidas as propriedades cerâmicas do material tais quais: porosidade, densidade e absorção de água. Para a caracterização de fases e estruturas mineralógicas do material sinterizado, utilizou-se as técnicas de difração de raios-X e Microscopia eletrônica de varredura. Desta forma a contribuição desse trabalho está direcionada a redução de impactos ambientais, em razão da possibilidade que o material produzido tem em substituir agregados naturais.

Palavras-chave: Reator de leito fixo, sinterização, agregado sintético.

Abstract of Dissertation presented to PPEGQ/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Engineering (Msc.).

**GRAY STEERING WHEEL TO HOUSEHOLD RECYCLING STUDY OF  
PRODUCTION USING SYNTHETIC FIXED BED REACTOR**

LUIZ FELIPE SILVA PEREIRA

February/2016

**ABSTRACT**

The use of such industrial waste boiler fly ash for recycling and reuse, has intensified in recent years much for its physico-chemical characteristics that may result after the processing, in a material with good mechanical strength and can be designed for use in several areas such as construction. In this paper we obtain synthetic aggregates, after sintering process in a fixed bed reactor. For the production of aggregates pellet sewed up mixer from a mixing wheel boiler ash, clay and charcoal. After the process of ceramic sintering were measured material properties such that: porosity, density and water absorption. For the characterization of phases and mineralogical structures of the sintered material, we used the techniques of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Thus the contribution of this work is aimed at reducing environmental impacts, due to the possibility that the material produced has to replace natural aggregates.

Key-words: Fixed bed reactor, sinterization, synthetic aggregate.



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 MOTIVAÇÃO .....	1
1.2 OBJETIVO GERAL .....	2
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	4
2.1 RESÍDUOS .....	4
<b>2.1.1. Reciclagem de resíduos</b> .....	5
2.2 RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA .....	6
2.3 CINZA VOLANTE .....	7
2.4 AGREGADO .....	9
2.5 AGREGADO SINTÉTICO .....	10
2.6 AGREGADO LEVE .....	11
2.7. AGREGADO A PARTIR DE RESÍDUOS .....	12
2.8 AGREGADO A PARTIR DE CINZA VOLANTE .....	14
2.9 TRANSFORMAÇÕES DE FASE .....	15
2.10 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO .....	16
<b>2.10.1 Reação de sinterização em materiais cerâmicos</b> .....	18
2.11 REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO PARA SÍLICO-ALUMINATOS EM MATERIAL CERÂMICO .....	19
<b>2.11.1 Reações de vitrificação</b> .....	20
<b>2.11.2 Reações de formação de mulita</b> .....	22
2.12 REATOR DE LEITO FIXO .....	24
<b>3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	26
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	26
<b>3.1.1 Cinza volante</b> .....	27
<b>3.1.2 Argila</b> .....	27
<b>3.1.3 Carvão vegetal</b> .....	28
<b>3.1.4 Cimento comercial</b> .....	29
3.2 FABRICAÇÃO DO AGREGADO SINTÉTICO .....	29
<b>3.2.1 Equipamentos utilizados</b> .....	29
<b>3.2.2 Fabricação das pelotas</b> .....	32
<b>3.2.3 Mistura do leito reacional e velocidade de sucção do ar</b> .....	34

<b>3.2.4 Medida dos percentuais em volume de pelotas e carvão vegetal</b> .....	34
<b>3.2.5 Reator de leito fixo</b> .....	35
<b>3.2.6 Protocolo do experimento</b> .....	36
<b>3.3 METODOLOGIA DE ANÁLISES</b> .....	40
<b>3.3.1 Distribuição granulométrica</b> .....	40
<b>3.3.2 Densidade aparente</b> .....	40
<b>3.3.3 Análises de difração de raios-X</b> .....	40
<b>3.3.4 Análise imediata do carvão</b> .....	41
<b>3.3.5 Propriedades cerâmicas</b> .....	42
<b>3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	44
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS</b> .....	44
<b>4.1.1 Distribuição granulométrica</b> .....	44
4.1.1.1 Cinza volante .....	44
4.1.1.2 Argila .....	45
4.1.1.3 Carvão vegetal .....	46
4.1.1.4 Pelotas .....	48
<b>4.1.2 Densidade aparente</b> .....	50
4.1.2.1 Carvão vegetal .....	50
4.1.2.2 Pelotas .....	50
4.1.2.3 Mistura .....	51
<b>4.1.3 Composição química</b> .....	52
<b>4.1.4 Difração de raios-X</b> .....	52
4.1.4.1 Argila .....	52
4.1.4.2 Cinza volante .....	53
4.1.4.3 Carvão vegetal .....	54
<b>4.1.5 Análise imediata do carvão vegetal</b> .....	54
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DO METRIAL SINTERIZADO</b> .....	55
<b>4.2.1. Distribuição granulométrica</b> .....	55
<b>4.2.2 Difração de raios-X do produto sinterizado</b> .....	55
<b>4.3 EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA</b> .....	58
<b>4.4 VELOCIDADE DA FRENTE DE COMBUSTÃO</b> .....	60
<b>4.5 PROPRIEDADES CERÂMICAS DO PRODUTO SINTERIZADO</b> .....	65

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	67
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>75</b>
5.1 SUGESTÕES .....	77
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Difractogramas dos corpos de prova de caulim sinterizados a 1050 °C	14
Figura 2.2: Modelo representativo das etapas de sinterização	17
Figura 2.3: Sequência de (a) a (d) da sinterização de materiais cerâmicos com a redução de volume e esfericidade dos poros	20
Figura 2.4: Transformação de Mulita primária (metacaulinita) em mulita secundária de morfologia acicular	21
Figura 2.5: Diagrama de fases para o sistema $Al_2O_3-SiO_2$	22
Figura 2.6: Modelo esquemático de um reator de leito fixo	25
Figura 3.1: Cinza volante	26
Figura 3.2: Argila caulínica desagregada	27
Figura 3.3: Carvão comercial (a), carvão utilizado na mistura (b) e carvão de preenchimento do leito (c).	28
Figura 3.4: Equipamentos utilizados para o preparo da mistura	29
Figura 3.5: Dispositivo experimental	30
Figura 3.6: Modelo esquemático do aparato experimental	30
Figura 3.7: Equipamentos para análise do material sinterizado	31
Figura 3.8: Pelotas produzidas	32
Figura 3.9: Lã de rocha contida no reator	34
Figura 3.10: Distribuição dos termopares	35
Figura 3.11: <i>Paper less</i> recorder do tipo PHL	36
Figura 3.12: Sistema de ignição	37
Figura 3.13: Fluxograma de processo de sinterização	38
Figura 3.14: Material sinterizado embutido	42
Figura 4.1: Distribuição granulométrica da cinza volante	43
Figura 4.2: Distribuição granulométrica da argila	44
Figura 4.3: Distribuição granulométrica das pelotas – Primeiro experimento	45
Figura 4.4: Distribuição granulométrica das pelotas – Segundo experimento	45
Figura 4.5: Distribuição granulométrica das pelotas – Terceiro experimento	46
Figura 4.6: Distribuição granulométrica do carvão – Primeiro experimento	46
Figura 4.7: Distribuição granulométrica do carvão – Segundo experimento	47
Figura 4.8: Distribuição granulométrica do carvão – Terceiro experimento	47
Figura 4.9: Densidade aparente do carvão	48

Figura 4.10: Densidade aparente das pelotas	49
Figura 4.11: Densidade aparente do carvão, pelotas e mistura de alimentação do reator	49
Figura 4.12: Difração de raios-X da argila	51
Figura 4.13: Difração de raios-X da cinza volante	51
Figura 4.14: Difração de raios-X do carvão vegetal	52
Figura 4.15: Distribuição granulométrica do material sinterizado	53
Figura 4.16: Ensaio de DRX – Primeiro experimento	54
Figura 4.17: Ensaio de DRX – Segundo experimento	55
Figura 4.17: Ensaio de DRX – Terceiro experimento	55
Figura 4.19: Evolução da temperatura – Primeiro experimento	56
Figura 4.20: Evolução da temperatura – Segundo experimento	57
Figura 4.21: Evolução da temperatura – Terceiro experimento	58
Figura 4.22: Velocidade da frente de combustão – Primeiro experimento	59
Figura 4.23: Velocidade da frente de combustão – Segundo experimento	60
Figura 4.24: Velocidade da frente de combustão – Terceiro experimento	61
Figura 4.25: Velocidade da frente de combustão para os três experimentos	62
Figura 4.26: Porosidade aparente do material sinterizado	63
Figura 4.27: Absorção aparente do material sinterizado	63
Figura 4.28: Massa específica aparente do material sinterizado	64
Figura 4.29: MEV do material sinterizado - Primeiro experimento	65
Figura 4.30: MEV do material sinterizado - Primeiro experimento	66
Figura 4.31: MEV do material sinterizado Primeiro experimento	67
Figura 4.32: MEV - Segundo experimento	68
Figura 4.33: MEV do material sinterizado - Segundo experimento	68
Figura 4.34: MEV do material sinterizado -Segundo experimento	69
Figura 4.35: MEV do material sinterizado - Terceiro experimento	70
Figura 4.36: MEV do material sinterizado -Terceiro experimento	71
Figura 4.37: MEV do material sinterizado -Terceiro experimento	71

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1: Quadro com as características dos três estágios de sinterização	17
Tabela 2.2: Descrição das propriedades da mulita.	23
Tabela 3.1: Composição da matéria prima para confecção das pelotas	31
Tabela 3.2: Experimentos de sinterização	33
Tabela 4.1: Composição química de cinza volante	50
Tabela 4.2: Composição química da argila	50
Tabela 4.3: Composição química do cimento comercial	50
Tabela 4.4: Análise imediata do carvão	52

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 MOTIVAÇÃO

O novo modelo de desenvolvimento contemporâneo, considerando as questões ambientais dentro do contexto social, remete-nos a grandes reflexões sobre a qualidade de vida da população. A cada dia é maior a preocupação do homem em relação aos resíduos advindos da produção industrial, não só pelo seu crescimento acelerado e sua grande diversificação, mas, principalmente, pelo impacto nocivo à vida em nosso planeta (FIGUÊREDO, 2006).

Segundo levantamento realizado pela Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP), em parceria com a ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), em 2008, o Brasil gerou cerca de 86,5 milhões de toneladas de resíduos industriais, sendo 4,1 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos. Dentre os perigosos, apenas 28% são tratados, destinados e dispostos adequadamente, sem causar danos ao meio ambiente. O restante, cerca de 2,95 milhões de toneladas, a cada ano, são jogados em lixões a céu aberto ou despejados em cursos d'água (RIBEIRO, 2011).

Em meio ao rol de atividades industriais necessárias ao desenvolvimento de um país, a mineração possui especial destaque principalmente na região Amazônica. Muito embora reconheça-se a indústria de mineração como uma atividade importante e necessária, seu desenvolvimento pode acarretar problemas de natureza grave, a citar, poluição sonora, da água e do ar, erosão e subsidência do terreno.

Acrescido a isso, também têm sido associadas à mineração questões sociais, como: conflitos pelo uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano. No contexto urbano, os impactos da mineração são agravados pela proximidade entre áreas mineradas e aquelas habitadas. É o caso das vibrações, ruídos e dos impactos visuais causados pelos altos volumes de rocha e terra movimentadas (SOUZA, 2010).

Dentro desse contexto de preocupação crescente com a destinação adequada aos resíduos industriais gerados, tornasse imperativo o desenvolvimento de soluções para tal problemática. Em meio as soluções propostas, a reciclagem e reaproveitamento de resíduos apresentam boas perspectivas quanto a sua viabilidade.

No que se refere a cinza volante, sua reciclagem e reaproveitamento em inúmeras áreas tem sido intensificada, muito por conta de características físico-químicas deste material que podem resultar em um material com boa resistência mecânica, podendo este ser aplicado na construção civil.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa o estudo do processo de fabricação de agregado sintético a partir da sinterização em reator vertical de leito fixo de uma mistura contendo cinza volante, argila, carvão vegetal e cimento comercial, mediante o controle dos parâmetros: composição da mistura, granulometria do leito reacional, gradiente de temperatura e vazão de ar. Objetivasse avaliar se a produção de agregados sintéticos, a partir de cinza volante, configurasse como uma alternativa viável de destinação para este rejeito industrial e se o agregado produzido apresenta potencial para uma futura aplicabilidade no setor de construção civil.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Construir um reator de vertical de leito fixo, modelo co-corrente com alimentação de ar pelo topo, para promover o processo de combustão e consequente sinterização do agregado sintético;
- ii) Desenvolver processo para produção de agregado sintético, a partir da sinterização da mistura das matérias-primas: argila, cinza volante, carvão vegetal e cimento com diferentes densidades para aplicação na indústria da construção civil;
- iii) Estudar as reações de estado sólido a partir de sílico-aluminatos, responsável pela formação de mulita, presentes na cinza volante e argila;
- iv) Identificar a formação de mulita com morfologia acicular no agregado sintético por microscopia eletrônica de varredura e como fase mineralógica por difração de raios-X;



v) Realizar as medidas das propriedades cerâmicas do agregado sintético fabricado, para qualifica-lo quanto sua massa específica aparente e assim classifica-lo como leve ou pesado de acordo com a ABNT NBR 9935:2011.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 RESÍDUOS

Resíduos são materiais resultantes de atividades humanas que se apresentam nos estados sólido, semissólido e líquido, não passíveis de tratamento convencional.

Segundo a norma ABNT NBR 10004:2004 os resíduos são classificados em:

Classe I – Resíduos Perigosos: Os resíduos perigosos são aqueles cujo manuseio inadequado pode apresentar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, em virtude de serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.

Classe II – Resíduos não inertes: Os resíduos não inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos, ou de resíduos classe III – inertes. Podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Classe III – Resíduos inertes: Quaisquer resíduos que submetidos a um contato estático ou dinâmico com água, não tenham nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água definidos pelo Anexo H da Norma NBR 10004:2004.

O resíduo industrial é o material resultante de processos industriais. Segundo Missiaggia (2002) podem ser classificados em:

I. Recicláveis: são aqueles que podem ser inseridos em um novo processo para serem transformados em um novo produto;

II. Não-recicláveis: são aqueles encaminhados para disposição final, geralmente no solo, pois não puderam ser reciclados devido a fatores financeiros, tecnológicos e sociais. A recuperação de materiais que agreguem valor comercial é, sem dúvida, uma alternativa interessante de se evitar os problemas de tratamento e disposição final de resíduos sólidos industriais.

Visando a uma avaliação do potencial de aproveitamento de resíduos, Cheriaf e Rocha (1997) estabeleceram a necessidade de identificação dos parâmetros estruturais, geométricos e ambientais dos resíduos, conforme procedimento descrito abaixo:

- Parâmetros estruturais: identificação e conhecimento da estrutura e composição dos resíduos através da realização de ensaios: análise química, difratometria ao raio-X, análise térmica diferencial, condutibilidade térmica, perda de massa ao fogo.

- Parâmetros geométricos: identificação da morfologia e textura do resíduo, através de microscopia eletrônica de varredura; granulometria; superfície específica; solubilidade e viscosidade.

- Parâmetros ambientais: identificação dos constituintes que podem ser potencialmente lixiviados e/ou solubilizados dos resíduos, pH.

- Outros parâmetros: identificação das propriedades relacionadas à unidade de geração do resíduo, e das formas de beneficiamento que podem ser associadas: reologia, presença de óleos, graxas, conteúdo orgânico, pureza, consistência, capacidade de retenção de umidade, capacidade de moagem.

Quanto às razões técnicas e econômicas, a construção civil está entre os setores que apresentam grande potencialidade para o aproveitamento de resíduos sólidos industriais. Isto se deve, basicamente, à necessidade de redução do custo da construção, ao grande volume de recursos naturais consumidos e à grande diversidade de insumos usados na produção (CINCOTTO e KAUPATEZ, 1988).

Em síntese, de forma concomitante à crescente produção industrial encontra-se a necessidade de tratamento dos resíduos gerados, uma vez que, um planejamento satisfatório, com consequente destinação adequada ao resíduo gerado torna possível exaurir ou no mínimo atenuar problemáticas como: escassez de áreas para acomodar estes resíduos, a possibilidade de disputa de terras com a população circunvizinha a planta industrial, problemas de contaminação da área que cerca a indústria, dentre outros.

### **2.1.1. Reciclagem de resíduos**

Reciclagem é o conjunto das técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e rejeitos gerados na industrialização dos materiais e consumo dos mesmos, reintroduzindo estes materiais no ciclo de produção.

A reciclagem de resíduos independentemente do seu tipo, apresenta várias vantagens em relação à utilização de recursos naturais “virgens”, dentre as quais se tem: redução de volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população. A vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora (MENEZES *et al.*, 2002).

O aproveitamento dos rejeitos industriais para uso como materiais alternativos não é novo e tem dado certo em vários países do Primeiro Mundo, sendo três as principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais; primeiro, o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis; segundo, o crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço e degradam os recursos naturais e, terceiro, a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo (MENEZES *et al.*, 2002).

No âmbito do setor minero-metalúrgico na região Amazônica, setor industrial que se destaca na região, a geração de resíduo preocupa a sociedade como um todo, de acordo com Filho (2007), em face de crescente implantação de grandes projetos de mineração em municípios próximos aos grandes centros urbanos, e as implicações ambientais inerentes aos descartes de imensas massas de resíduo gerado nos processos de produção da indústria minero-metalúrgica. Os hábitos de consumo da sociedade moderna, a definição de regulamentações específicas para a indústria de mineração e metalurgia, a implementação de centros de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias adequadas, constituem pauta de ações específicas de setores governamentais e empresariais na reciclagem de resíduos da indústria de mineração.

## 2.2 RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica como uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Ademais, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas, a exemplo da economia de matérias-primas de elevada qualidade, cada dia mais escassas e caras, a diversificação da oferta de matérias-primas, e a redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (WENDER e BALDO, 1998).

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais

residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes (MENEZES *et al.*, 2002).

Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem.

De acordo com suas características e influência sobre as propriedades das formulações e corpos cerâmicos, pode-se agrupar os resíduos sólidos, quando absorvidos pela indústria cerâmica, em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, resíduos da incineração de rejeitos urbanos e radioativos (MENEZES *et al.*, 2002).

### 2.3 CINZA VOLANTE

São materiais de textura mais fina arrastados pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e abatidos por precipitadores eletrostáticos, com rendimento teórico entre 95 e 99%. As características estruturais e a composição química destas cinzas, que vão determinar as suas propriedades tecnológicas, estão relacionadas diretamente às condições de queima e características do carvão mineral. Cinzas volantes são heterogêneas, complexas, constituídas de fase amorfa e cristalina e compostas predominantemente (70 a 90%) de partículas pequenas, vítreas e ocas (cenosferas), com granulometria variando entre 0,01 a 100  $\mu\text{m}$ . Sua fase mineral é constituída de aluminossilicatos ferrosos com baixos teores de ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. São pobres em nitrogênio e têm pH entre 4,5 e 12, e apresentam uma pequena porção de carbono não queimado dentro do intervalo de 1 a 2 % (Pires *et al.*, 2002).

Durante a combustão do carvão pulverizado em usinas termelétricas modernas, quando o carvão passa pela zona de alta temperatura do forno, a matéria volátil e o carbono são queimados, enquanto a maior parte das impurezas minerais, tais como as argilas, o quartzo, e o feldspato, fundem-se a alta temperatura. O material fundido é rapidamente transportado para zonas de temperatura mais baixa, onde se solidifica em partículas esféricas de vidro. Parte da matéria mineral aglomera formando cinza de

grelha, mas a maior parte dela é arrastada pela corrente de exaustão do gás e é chamada de cinza volante (MONTEIRO. 2002).

A cinza volante é um complexo material formado pela combinação de fases amorfas ou vítreas (60-90%) e fases cristalinas. Estas cinzas são compostas principalmente por silicatos ( $\text{SiO}_2$ , 35-60%), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-30%), óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4-20%) e de cálcio ( $\text{CaO}$ , 1-35%). De acordo com a ASTM (C618) as cinzas volantes podem ser classificadas em duas categorias: Cinzas volantes de classe C e F. Quando a soma dos teores de sílica, alumina e óxido de ferro for superior a 70%, a cinza volante é classificada como de Classe F. Na cinza volante de Classe C esta soma precisa ser superior a 50% (ACI 232.2R, 1996).

A discussão sobre os fatores restritivos ou benéficos ao uso dos resíduos gerados na queima de carvão mineral (cinzas volantes) tem sido amplamente divulgada nas publicações científicas. Os resultados têm influenciado os pesquisadores a traçarem considerações favoráveis ao uso dos resíduos e, ao mesmo tempo, contribuírem com informações que diminuem as dúvidas quanto às restrições e aumentam o rol dos benefícios. Há unanimidade quanto à importância da caracterização físico-química e mineralógica dos resíduos visando às aplicações industriais (SABEDOT *et al.*, 2011).

A problemática quanto ao uso de produtos da combustão de carvão (PCCs) está relacionada a seu uso intensificado como matéria-prima energética, uso este que tende a aumentar o problema de gestão destes resíduos gerados em várias partes do mundo e que, por sua vez, constituem problemas ambientais (BASU *et al.*, 2009). De acordo com Butalia e Wolfe (2000), poderá ocorrer potenciais desvantagens e limitações técnicas, ambientais e econômicas para o uso do PCCs, a citar: custos para o transporte dos produtos - alguns com alto teor de umidade - desde o local da produção; viabilidade dos produtos, vinculada ao tipo de carvão, tipo de caldeira, fase de combustão, reagente e processo FGD (*Flue Gas Desulfurization*) empregados; alternativas de produtos similares e de mais baixo custo; potenciais efeitos de longo prazo dos produtos no meio ambiente, considerando que as pesquisas costumam demonstrar efeitos de curto prazo, sendo os de longo prazo extrapolados a partir destes ou através de modelamento numérico; elevados custos de implantação e monitoramento de projetos que utilizam os PCCs; a responsabilidade potencial da empresa geradora dos PCCs continua nos produtos que utilizam a matéria-prima reciclada; durabilidade dos produtos que utilizam a matéria-prima reciclada, principalmente em regiões com climas sujeitos a elevadas variações de temperatura.

Dentre as alternativas sugeridas para a aplicação de resíduos do processo de queima do carvão cita-se: produtos cerâmicos especiais (OZDEMIR *et al.*, 2001), aditivos em cimento e cerâmicas, fabricação de blocos e tijolos (CALARGE *et al.*, 2000; CHIES *et al.*, 2003); conversão em zeólitas através de fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico (QUEROL *et al.*, 1997; OJHA *et al.*, 2004; RYU *et al.*, 2006), ladrilhos e refratários (SILVA *et al.*, 1999); uso para fabricação de vidro (EROL *et al.*, 2007), extração de metais, como Al, Si, Fe, Ge, Ga, V e Ni (RAYZMAN, 1997), extração de carbono não queimado (HAMLEY, 2001); remoção de compostos fenólicos em águas residuais (KHANNA e MALHOTRA, 1977); adsorventes para gases de combustão (TSUCHIAI, 1995); painéis anti-incêndio (VILCHES, 2002); aplicabilidade em solos (MARTINS, 2001); controle de erosão (TISHMACK, 2001).

## 2.4 AGREGADO

Define-se agregado como sendo um conjunto de grãos naturais, processados ou manufaturados, que se apresentam em uma sequência de diferentes tamanhos, os quais, interligados por um material aglomerante, formam argamassas ou concretos (CRUZ, 2002). Os agregados constituem aproximadamente 70% do volume total dos produtos em que são utilizados, desempenhando, em consequência, um importante papel do ponto de vista do custo total dos mesmos, já que o agregado é, via de regra, mais barato que o cimento, além de propiciarem uma menor retração das pastas formadas por cimento e água e aumentarem a resistência ao desgaste superficial das argamassas e concretos (RIBEIRO *et al.*, 2002).

Um outro aspecto importante quando se trabalha com agregados aplicados a construção civil, está fundamentada em sua granulometria e no fator água\cimento pois, estes exercem influência direta na trabalhabilidade dos concretos, por isso devem ser analisados em conjunto. Pois, quanto menor a granulometria do agregado maior será a quantidade necessária de água para envolvê-los, formando assim uma película d'água com influência direta em uma boa trabalhabilidade (MORAVIA, 2006).

No âmbito da classificação dos agregados estes podem ser agrupados quanto à sua origem em:

Naturais - pois são encontrados depositados em jazidas nas condições de emprego imediato, como as areias e seixos retirados dos leitos dos rios (SOUZA, 2010);

Artificiais - são os que sofreram alterações da maneira de como foram depositados, sem qualquer mudança na composição mineralógica, como a pedra britada e a argila expandida (SOUZA, 2010);

Industrializados - passam por intervenções de maneira que alterem as composições mineralógicas, como as escórias de alto-forno (SOUZA, 2010);

Reciclados – são os resíduos industriais granulares que se adequam nas características de agregados a partir das propriedades destes. Os agregados reciclados podem ser também dos rejeitos de construção e demolição. Exemplos de reciclados têm: entulhos de construção/demolição, resíduos cerâmicos de olarias (ROSÁRIO, 2013).

Quanto às dimensões das partículas, a classificação é estabelecida pela ABNT NBR 7211:2009, onde os agregados podem ser:

Miúdos - nesse caso os grãos passam na peneira de abertura de 4,75 mm;

Graúdos - que passam na peneira de abertura 75 mm e ficam retidos na peneira de abertura 4,75mm.

Quanto à densidade, a classificação é estabelecida pela ABNT NBR 9935:2011, onde os agregados podem ser:

I- Agregado leve: apresenta massa específica menor que  $2.000 \text{ kg/m}^3$ ;

II- Agregado normal: apresenta massa específica entre  $2.000 \text{ kg/m}^3$  e  $3.000 \text{ kg/m}^3$ ;

III- Agregado pesado: apresenta massa específica superior a  $3.000 \text{ kg/m}^3$ .

De um modo geral os agregados utilizados na construção civil podem ser usados como agregados graúdos na fabricação de concretos leves, tendo como característica principal a redução do peso próprio das estruturas (MORAVIA, 2006).

## 2.5 AGREGADO SINTÉTICO

Entende-se por agregado artificial (agregado sintético), aquele proveniente da transformação de solo, folhelho argiloso, resíduo silício-aluminoso ou argila, previamente processado, em um material inerte e com resistência mecânica satisfatória para uma determinada finalidade (CABRAL *et al.*, 2008).

A utilização de material calcinado como agregado sintético vem sendo alvo de diversos estudos, pois além de ser mais uma alternativa para a indústria da construção civil, tem um papel fundamental no que diz respeito à diminuição dos impactos ambientais causados nos leitos dos rios, provocado pela extração predatória do seixo rolado, que promove assoreamento de suas margens (CABRAL *et al.*, 2008).



Cidades como, Manaus e Belém, capitais dos maiores estados da Amazônia, consomem cada cerca de 600.000 m<sup>3</sup> de agregado graúdo anualmente, sendo a metade desse total adquirido pelas centrais dosadoras locais. Desse quantitativo, cerca de 90% é de agregado na forma de seixo rolado. Grande parte dos maciços da região Amazônica foi formada no interior de uma bacia intracratônica, gerando sedimentos inconsolidados de pequena textura, tais como areia, silte e argila. Desta forma, as principais capitais amazônicas, Manaus, Belém e Rio Branco, bem como mais da metade da área do estado do Amazonas, não são cobertas por rochas. Destaca-se, nestas áreas o uso de agregados naturais (seixo rolado ou pedra britada), para serem empregados na construção civil (BACELLAR, 2001).

De acordo com Souza (2010), a produção dos agregados sintéticos é feita por meio do aquecimento da matéria prima, triturada ou moída, e na maioria das vezes pelotizada, fazendo-se o uso geralmente de um forno rotativo. Desse modo, o material bem umedecido é transportado em uma esteira, sob queimadores, de modo que o calor atinge gradualmente toda a espessura da camada.

Agregados sintéticos obtidos por meio da queima de argila a partir de 800 °C apresentam características que os tornam interessantes para o uso em obras rodoviárias, na medida em que os ensaios realizados mostram que a argila queimada nesta temperatura se desidroxila, podendo fornecer agregados estáveis e aptos para serem usados em condições mais econômicas que o agregado sintético de argila expandida. Por meio destas experiências, foi possível observar que praticamente qualquer argila que, depois de molhada e moldada em forma de pelotas, venha a formar grãos duros e secos ao ar, pode servir para a fabricação de agregados de “argila queimada” (CABRAL *et al.*, 2008).

## 2.6 AGREGADO LEVE

De acordo com a ABNT NBR 9935:2011, entende-se por agregado leve, agregados com massas específicas menores que 2 g.cm<sup>-3</sup>, valor de massa específica inferior a de agregados convencionais.

Normalmente, o agregado leve é oriundo de argilas, folhelhos ou de outros materiais, a exemplo de resíduos industriais, que possuam propriedades peculiares de se expandirem quando submetidos a processos térmicos adequados; geralmente possuem o formato esférico, com estrutura interna formada por uma espuma cerâmica com

microporos e superfície rígida e resistente. Possui estabilidade dimensional e propriedades de isolamento térmico e acústico (CABRAL *et al.*, 2008).

A obtenção de agregados leves é feita mediante aquecimento de argila ou folhelhos argilosos na temperatura em torno de 1200°C (CABRAL *et al.*, 2008). Próximo a 1200 °C, temperatura de sinterização do material argiloso, uma parte dos constituintes da mistura se fundem originando uma massa viscosa enquanto a outra parte se decompõe quimicamente liberando gases que são incorporados por esta massa (SOUZA, 2010).

Os gases originados, retidos no interior do agregado sinterizado de argila, não tem possibilidade de sair do interior deste, pois, os elementos fundentes propiciam uma fase líquida que envolve o agregado tornando inviável tal saída destes gases. Os vazios internos da estrutura celular estão isolados entre si por paredes impermeáveis, paredes que se mantem após o processo de resfriamento. Como resultado, tem-se que a massa específica do agregado resultante torna-se menor do que antes do processo de aquecimento. Tal fato possibilita, por exemplo, a inclusão deste material (agregado leve) na mistura constituinte do concreto leve objetivando reduzir o peso próprio das estruturas (SOUZA, 2010). Concretos produzidos com agregados originários de rochas, possuem uma massa específica entre 2200 kg/m<sup>3</sup> e 2600 kg/m<sup>3</sup>. Todavia, um concreto com menor massa específica pode propiciar inúmeras vantagens no que se refere a elementos estruturais, por exemplo, com menor seção transversal e uma correspondente redução nas dimensões da fundação, uma boa aderência entre o agregado e a pasta hidratada de cimento que o envolve, dentre outras.

## 2.7. AGREGADO A PARTIR DE RESÍDUOS

A produção de agregados reciclados é possível a partir da utilização de rejeitos de outros processos industriais. Segundo Rosário (2013), agregados reciclados podem ser obtidos a partir de rejeitos de construção e demolição que por sua vez são selecionados de modo a terem aplicabilidades específicas. Mehta (1997) afirma ser possível a produção de agregado a partir de resíduos de escória de alto-forno e cinza volante de carvão mineral.

O trabalho desenvolvido por Cruz (2002), evidenciou a possibilidade real da utilização da escória de cobre como agregado em argamassas e concreto em função das propriedades destes agregados produzidos serem satisfatórias para este emprego.

No trabalho realizado por Popovics (1992) mostrou-se que as cinzas volantes quando sinterizadas podem prover agregados leves de boa qualidade para aplicação em concretos. O processo usual de fabricação passa primeiramente pelo preparo dos grânulos extrusados das cinzas volante através da adição de água. Posteriormente o material é queimado em esteiras ou sinterizadores a cerca de 1260°C, temperatura que amolece e aglomera os grânulos transformando-os em partículas maiores. A estrutura interna do material sinterizado é multicelular, onde os vazios do interior das partículas são produzidos pela evaporação da água e eliminação de carbono durante o processo.

A grande potencialidade do uso de cinzas volantes na produção de agregados leves está relacionada a produção de concretos, subprodutos de concretos e blocos de alvenaria, trabalhos mostram que concretos a partir destes agregados tiveram uma resistência de 41,5 MPa sendo possível também a produção de variedades mais pesadas do agregado, garantindo o potencial de aplicação (SHANMUGASUNDARAM *et al.*, 2010 e POPOVICS, 1992).

Na Universidade Federal do Pará, uma vasta linha de pesquisa utilizando resíduos do processo Bayer tem mostrado um grande potencial significativo para a utilização destes resíduos como agregado na construção civil. Dentro dessa linha de pesquisa da Universidade Federal do Pará, Souza (2010), produziu agregados graúdos a partir de lama vermelha e através das análises das propriedades cerâmicas (porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente) e a posterior produção de concretos o autor, concluiu que a lama vermelha utilizada em misturas com sílica e argila possui grande potencial para uso na produção de agregados sintéticos.

As análises realizadas por Souza (2010) nos concretos produzidos apresentaram resultados bastante satisfatórios, principalmente no que diz respeito à resistência, demonstrados por meio dos ensaios resistência à compressão axial simples, módulo de elasticidade, tração por compressão diametral e ensaio à abrasão. Esse autor afirma também que com uma temperatura superior a 1200 °C e adequado teor de sílica, há possibilidade de obtenção de um agregado leve com massa específica inferior a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, ou seja, controlando o teor de sílica e a temperatura de queima é possível estabelecer parâmetros para definir a densidade do produto final.

Diante deste cenário da pesquisa com resíduos industriais, o diferencial deste trabalho está na produção de agregados sintéticos através da sinterização de cinza volante em reator de leito fixo. A justificativa por tal dispositivo está relacionada,

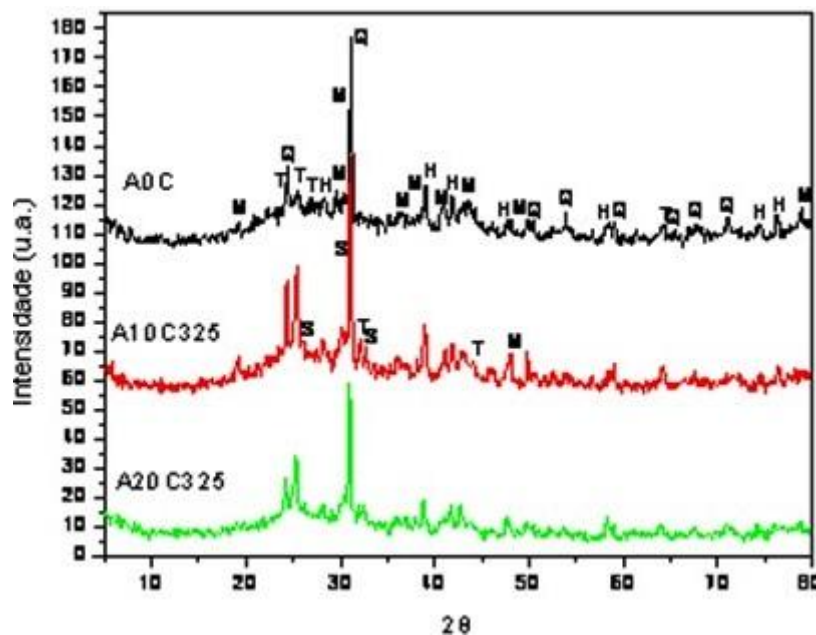
fundamentalmente, a viabilidade econômica deste processo mediante o uso deste equipamento.

## 2.8 AGREGADO A PARTIR DE CINZA VOLANTE

Segundo Mörtel e Schüller (1983), o acréscimo do teor de resíduo de cinza (cinza volante) em misturas atua de modo proporcional com a formação de mulita durante o processo de sinterização.

Diversos trabalhos corroboram com o proposto por Mörtel e Schüller, dentre esses, está o trabalho desenvolvido por Borlini *et al.* (2006), no qual uma mistura de caulim e cinza de caldeira (0C, 10C e 20C % em peso) foram sinterizadas a 1050 °C e posteriormente analisadas por difratograma de raios-X (Figura 2.1). No difratograma podem ser identificadas as seguintes fases: mulita, cristobalita, quartzo e hematita. A quantidade principalmente da mulita acentua-se para maiores teores de cinza. Para temperaturas maiores que 1200 °C é comum ser encontrado mulita, cristobalita e quartzo (SOUZA, 2010). É possível notar nestes casos que a quantidade de mulita aumenta sempre com o aumento da temperatura e possui uma total dependência neste caso (Figura 2.1).

Figura 2.1: Difratogramas dos corpos de prova de caulim sinterizados a 1050°C



Fonte: BORLINI *et al.*, (2006).

## 2.9 TRANSFORMAÇÕES DE FASE

O processo da transformação de fase ocorre dentro da operação de queima, onde estão presentes mudanças químicas e físicas no material cerâmico. Com o avanço dessa etapa há uma diminuição na porosidade do material e conseqüentemente um aumento de densidade. Nos corpos de prova conformados por compactação de pó forma-se uma ligação ou por vitrificação com uma matriz rígida envolvendo a formação de vidro, ou por sinterização podendo ou não estar presente uma fase líquida (MARTELLI, 2006).

A vitrificação é um processo de eliminação ou diminuição da quantidade de poros em uma mistura cerâmica, com uma conseqüente formação da fase vítrea. Isso ocorre por volta de 1100 °C e tende a aumentar com o avanço da temperatura. A quantidade dessa fase varia de material para material e depende das propriedades finais do produto desejado (REIS, 2014).

As transformações em reações de estado sólido se processam quando ocorre uma mudança de fase, por exemplo, partindo de um material composto de substância pura e aplicando condições de temperatura e pressão de forma que se tenha um sistema metaestável, provavelmente ocorrerá uma mudança para uma fase mais estável.

Acreditar que essa mudança se dá simultaneamente e com movimentos cooperados por todos os átomos do material se tem uma análise errada do processo, pois para isso precisaria de uma entropia de ativação negativa e com um valor bastante elevado em módulo. O que se tem na verdade é uma mudança de fase em pequenas escalas. Primeiro aparecem os núcleos da nova fase contendo algumas centenas de átomos, em seguida ocorre o crescimento destes até que todo o material seja transformado (CAMPOS, 2002).

## 2.10 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

Sinterização é um processo no qual a temperatura de processamento é sempre menor que a sua temperatura de fusão, na qual as pequenas partículas do material se ligam entre si por difusão no estado sólido, transformando o material compacto e poroso num produto resistente e denso. A medida que as partículas se tornam maiores com o tempo de sinterização, a porosidade do compactado diminui com isso atingindo-se um tamanho de grão de equilíbrio (NORTON, 1973).

Os sistemas particulados heterogêneos, utilizados na sinterização de materiais cerâmicos são formados normalmente por partículas, aglomeradas e poros, de diferentes tamanhos, formas e afinidades químicas. As transições entre essas etapas de sinterização ocorrem em taxas variadas, e em diferentes regiões microscópicas do granulado. A redução da área de superfície específica dos grãos é resultado das mudanças ocorridas na sinterização, como interação entre as partículas e diminuição dos poros com o aparecimento da fase amorfa. Em sínteses convencionais, a redução da energia livre do sistema, ocorre devido ao decréscimo da área de superfície específica dos grãos. A identificação do produto cerâmico durante a sinterização ocorre através dos mecanismos de transporte de massa.

Entre os mecanismos de transporte existentes, alguns não causam identificação diretamente. É o caso da difusão de superfície, que é um mecanismo de transporte, que promove modificação na superfície dos grãos, união das partículas e arredondamento dos poros, mas não produz diretamente contração de volume ou identificação. O principal mecanismo que também não causa identificação é o transporte de massa ao longo do volume dos grãos.

Os principais mecanismos de difusão, que causam contração, são difusão de contorno dos grãos e difusão de rede. O mecanismo de difusão ao longo do contorno

dos grãos produz o crescimento do pescoço entre as partículas (fase amorfa). Esse crescimento do pescoço reduz o tamanho dos vazios, e desloca-os para regiões côncavas do granulado. O mecanismo de difusão de rede transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. O efeito combinado destes dois mecanismos de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme, do material cerâmico sinterizado.

Os mecanismos de escoamento viscoso e deformação plástica são efetivos somente quando uma fase líquida estiver presente, e uma pressão for aplicada. Estes últimos mecanismos também causam contração, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios. As reações termoquímicas, entre os pós componentes da maioria das cerâmicas, são completadas durante o processo original de manufatura do corpo cerâmico desejado, por reações químicas, que ocorrem durante tempos prolongados de queima ou múltiplas queimas (KINGERY *et al.*, 1976).

A tabela 2.1 resume de modo esquemático as etapas envolvidas no processo de sinterização.

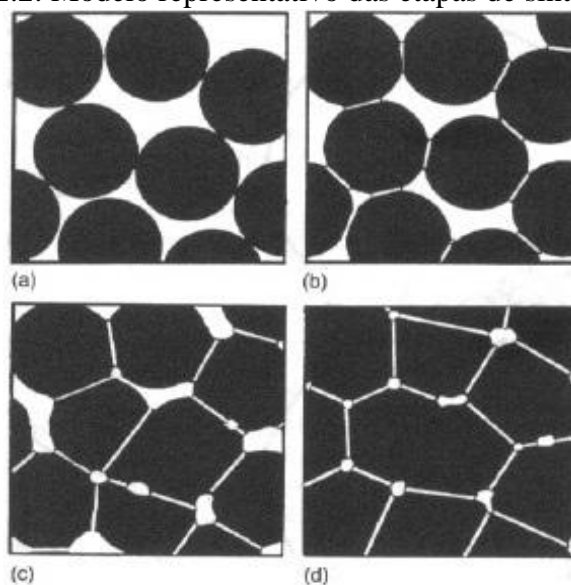
Tabela 2.1: Quadro com as características dos três estágios de sinterização

Estágios	Inicial	Intermediário	Final
Processo de densificação	Formação e crescimento do pescoço	Arredondamento dos poros e alongamento	Fechamento de poros e densificação final
Perda da Área Superficial	Significante	Perda da porosidade aberta	Desprezível
Densificação	Pequena	Significante	Lenta e relativamente mínima
Coalescimento	Mínimo	Aumento do tamanho de grãos e poros	Aumento do crescimento de grãos

Fonte: ROCHA (1981) *apud* SOUZA (2010).

O modelo de sinterização utilizado possui como mecanismo principal transferência de massa como função da difusão no estado sólido, que pode ocorrer através de diferentes mecanismos, como mostra o modelo abaixo (Figura 2.2). Este modelo resume a questão, através de um mecanismo clássico de transferência de massa onde a temperatura é fator preponderante para a difusão. Tal mecanismo pode ser estendido para a sinterização de materiais cerâmicos (SOUZA, 2010).

Figura 2.2: Modelo representativo das etapas de sinterização.



Fonte: NORTON (1973).

### 2.10.1 Reação de sinterização em materiais cerâmicos

O processo de sinterização de materiais cerâmicos e seu consequente aumento de resistência mecânica está associada a eficiência das reações de estado sólido, reações essas que acontecem no interior do material cerâmico. Tais reações de estado sólido são as responsáveis pela formação de mulita (fase que confere resistência mecânica ao material sinterizado) e pela fase amorfa (vidro) (MÖRTEL e HEIMSTADT, 1994 *apud* SOUZA, 2010).

A microestrutura de materiais sinterizados, a partir de sílico-aluminatos, caracterizam-se pela existência de fases cristalinas envolvidas por uma matriz vítrea, matriz esta que exerce a função aglutinadora das partículas existentes no material sinterizado. A microestrutura desses materiais será fortemente influenciada pelo diâmetro de partícula, temperatura e tempo de sinterização e pela natureza das matérias-primas, sendo este último parâmetro vinculado, por exemplo, com a composição



química da mistura a citar-se: teor de óxidos alcalinos e sílica livre (SOUZA, 2010). Quanto a dureza mecânica do material sinterizado associasse o crescimento linear desta propriedade com a presença de fases do tipo quartzo, mulita e fase vítrea (MÖRTEL *et al.*, 2000).

## 2.11 REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO PARA SÍLICO-ALUMINATOS EM MATERIAL CERÂMICO

Vários estudos para o aproveitamento de resíduos industriais estão sendo cada vez mais intensificados e isso acontece tanto ao âmbito regional como em escala global. Há países, como os EUA, onde a iniciativa privada vê o mercado de reaproveitamento de resíduos, bastante lucrativo, uma prova disso é que muitos setores têm investido pesado em pesquisas e tecnologias com o objetivo de melhorar a qualidade do produto reciclado. E também proporcionar uma maior eficiência do sistema produtivo (ROSÁRIO, 2013).

Autores como Brindley e Nakahira (1958), portanto desde a metade do século passado, já discutiam os mecanismos da sinterização na maioria dos materiais cerâmicos derivados de sílico-aluminatos, como sendo uma transformação estável que aconteceria em várias etapas intermediárias com a nucleação e crescimento de fases metaestáveis intermediárias, das quais dependeria a estabilidade das fases finais.

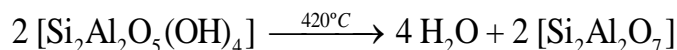
Estudos posteriores mostraram que as fases estáveis têm sua nucleação e crescimento em grande parte ligada ainda às impurezas presentes na matéria-prima sílico-aluminosa, cujas concentrações de ferro, titânio, cálcio e outros seriam capazes de promover a nucleação e crescimento de fases cerâmicas em temperaturas abaixo da temperatura prevista no diagrama de equilíbrio convencional (MÖRTEL, 1997 *apud* SOUZA, 2010).

A grande maioria das fases cerâmicas derivam de matérias-primas com estrutura de sílico-aluminatos. Estas estruturas formam no equilíbrio a elevadas temperaturas, fases compactas densas e resistentes, principalmente constituídas de fase amorfa (vidro que atua como aglutinante das partículas sinterizadas) e mulita estável responsável pelo aumento da resistência mecânica do material sinterizado, que juntas formam a estrutura cristalina da maioria dos materiais sinterizados derivados de sílico-aluminatos.

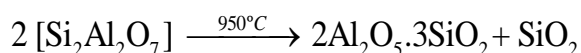
No rol de aluminossilicatos, as argilas são reconhecidamente os mais importantes, consistem essencialmente em aluminossilicatos hidratados (AlO, SiO,

HO), com pequenas quantidades de outros óxidos, tais como TiO, FeO, MgO, NaO e KO. Todavia, outras matérias-primas a base de sílico-aluminatos também podem ser utilizadas a citar, feldspatos (fundentes), pirofilitas (refratários) e sílica (NORTON, 1973).

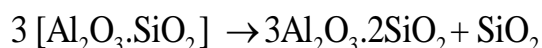
Segundo Santos (1989), quimicamente, as reações de estado sólido podem ser descritas pelas reações expostas abaixo:



(1)



(2)



(3)

No que se refere ao controle das transformações de estado sólido este está vinculado a quatro variáveis: granulometria e composição da mistura, temperatura de sinterização e tempo do processo no qual a mistura fica exposta a essa temperatura.

### 2.11.1 Reações de vitrificação

As reações de vitrificação são responsáveis pela redução dos poros existentes na estrutura dos materiais cerâmicos sinterizados, de modo que, a camada vítrea formada retém os gases formados durante o processo. Para isto, o material deve possuir: um teor de vidro com viscosidade suficientemente baixa na temperatura de formação e presença de metais alcalinos como sódio e potássio (MÖRTEL e HEIMSTADT, 1994 *apud* SOUZA, 2010).

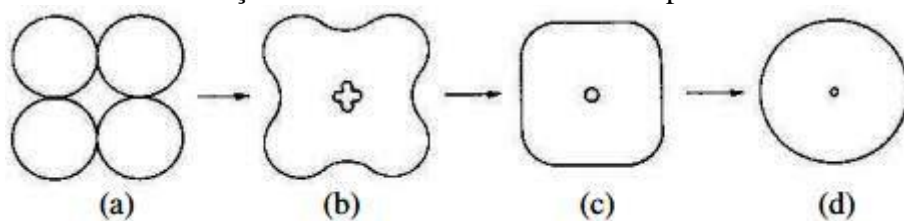
Quimicamente, a reação de vitrificação pode ser descrita pela equação abaixo (equação 4):



(4)

A Figura 2.3 ilustra um modelo representativo das etapas de sinterização relacionadas a formação da fase amorfa em temperaturas crescentes de estado (a) até (d), com a redução de volume: (a) partículas soltas de pó; (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; (d) estágio final. Nestas sucessivas etapas a redução de volume acontece acompanhada pela tendência esférica da porosidade com significativa redução de vazios, contando também com uma conseqüente elevação da massa específica. Este é um comportamento característico da maioria dos materiais cerâmicos a base de sílico-aluminatos (SOUZA, 2010).

Figura 2.3: Sequência de (a) a (d) da sinterização de materiais cerâmicos com a redução de volume e esfericidade dos poros.

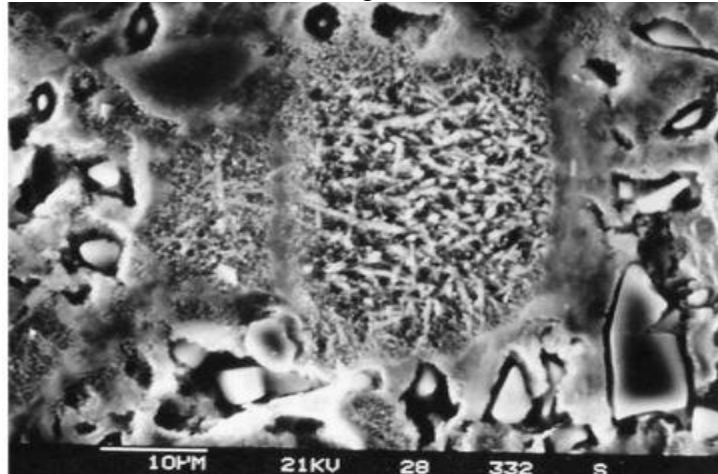


Fonte: SOUZA, 2010.

Mörtel (1978) afirma que a nucleação e crescimento da fase estável (mulita) dependem diretamente da viscosidade da fase vítrea para se completar e mostra através de determinação de viscosidade de diferentes fases amorfas, formadas com diferentes cátions vitrificantes, em especial o cálcio e o ferro, a influência direta na nucleação e crescimento de mulita secundária acicular encontrada na maioria das sinterizações de sílico-aluminatos em temperaturas a partir de 1200 °C. Este fato, justificou a utilização de walastonita como matéria prima cerâmica para algumas porcelanas, que poderiam ser queimadas em temperaturas mais baixas e obter a mesma resistência mecânica, pois a quantidade de mulita formada era equivalente a porcelanas sem adição de cálcio. Porém, a transformação é sempre a partir de sistemas primários conhecidos como metacaulinita ou sistemas metaestáveis (Figura 2.4). A quantidade de cátions presentes na cinza volante podem também influenciar na formação de vidro com baixa viscosidade, tornando deste modo possível a nucleação e crescimento de mulita secundária (acicular) a partir da estrutura da mulita primária como descrito por Mörtel (1978).

Figura 2.4: Transformação de Mulita primária (metacaulinita) em mulita secundária

de morfologia acicular.



Fonte: MÖRTEL, 1978.

### 2.11.2 Reações de formação de mulita

A mulita é a única fase cristalina intermediária estável no sistema binário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . À pressão atmosférica normalmente ocorre como uma solução sólida que pode ser descrita através da fórmula química,  $\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ , onde x representa o número de vacâncias de oxigênio por célula unitária e varia de 0,17 a 0,59 (Schneider *et al.*, 1994; Fielitz *et al.*, 2001). Geralmente é uma fase não-estequiométrica, mas pode exibir duas composições estequiométricas, tais como:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mulita 3:2) e  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (mulita 2:1) (HERCULANO, 2007).

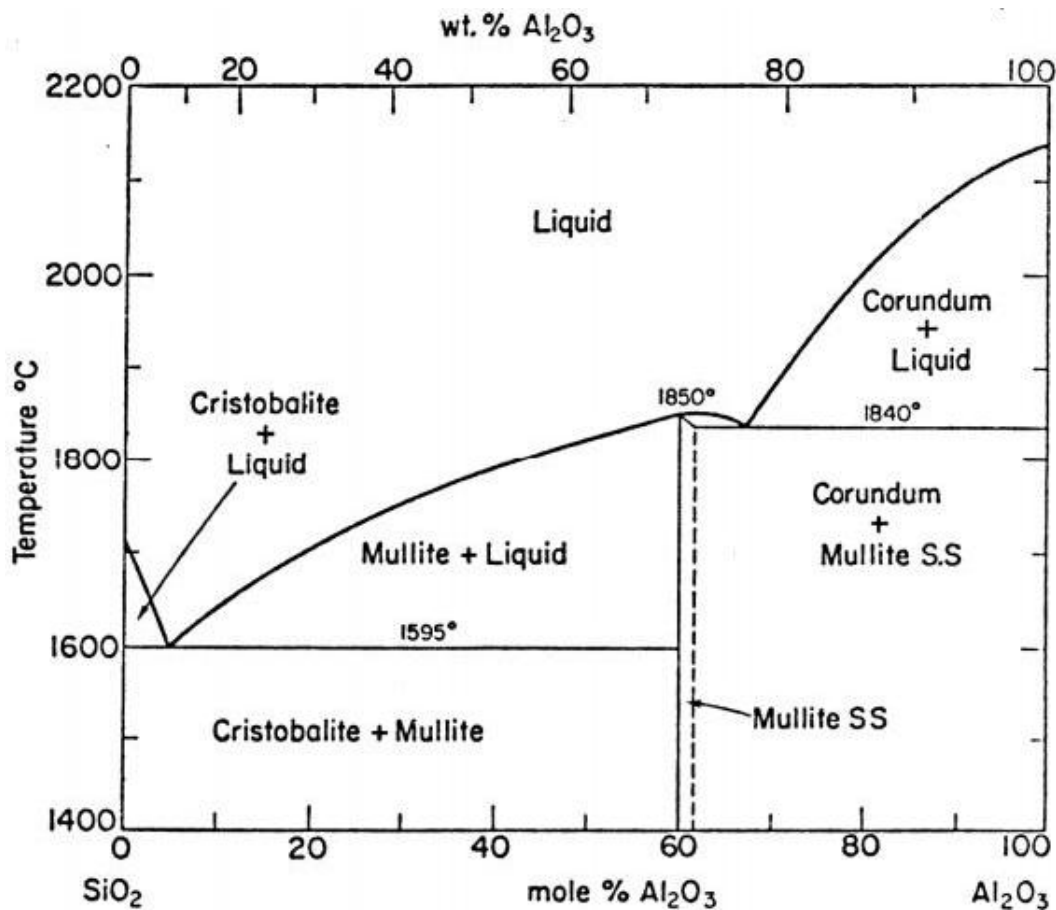
Devido ao fato de a mulita não ser facilmente encontrada na natureza, corpos cerâmicos desse material são produzidos atualmente pelo uso de reação de sinterização de misturas de pós  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  em escala molecular, pela técnica sol-gel, ou pela sinterização da mistura de pós  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , (com escala de homogeneidade química limitada pelo tamanho das partículas). Assim, para se alcançar uma homogeneização global para a mulita estequiométrica, é necessário o uso de alta temperatura durante o tratamento térmico (por exemplo:  $>1650\text{ }^\circ\text{C}$ ). (HERCULANO, 2007).

A mulita também pode ser obtida pela calcinação de minerais aluminossilicatos, que contém sílica e alumina em suas estruturas, mas com nível de impurezas considerável, sendo possível produzir mulita pura, apenas, em níveis de laboratórios.

Segundo Prochaska e Klug (1983) a maior dificuldade na produção de mulita é alcançar este material como mulita monofásica, devido às grandes incertezas e controvérsias a respeito das relações de equilíbrio de fases nas regiões ricas em alumina

do diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A mulita é o único composto cristalino estável no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Ver figura 2.5) (KLEEBE *et al.*, 2001).

Figura 2.5: Diagrama de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



Fonte: AKSAY e PASK, 1975.

A presença de mulita em um agregado sinterizado é condição fundamental para a resistência mecânica do material cerâmico. Quimicamente, a formação de mulita pode ser descrita pela Equação 5:



A mulita formada na reação acima possui forma acicular (mulita secundária) e esta é a responsável pela melhoria nas propriedades mecânicas do material cerâmico juntamente com a fase amorfa do mesmo. O processo de formação da mulita acontece, normalmente, em torno de 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Todavia, as presenças de impurezas na argila, a

exemplo de sódio e potássio, podem reduzir de forma significativa a temperatura de formação deste componente.

As principais características da mulita estão agrupadas na Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Descrição das propriedades da mulita.

PROPRIEDADES	
Grandezas físicas	Intensidade
Ponto de fusão incongruente	>1850 (°C)
Coefficiente de expansão térmica	4-,5-5,6 x10 <sup>-6</sup> C <sup>-1</sup>
Densidade real	3,16-3,22 g.cm <sup>-3</sup>
Porosidade aparente (%)	2,84
Dureza de Vickers	11 GPa
Massa específica aparente	2,99 g.cm <sup>-3</sup>
Resistência a flexão	300-400 Mpa (mulita densa com grãos menores que 5 µm),400-540 MPa (grãos menores que 0,1 µm)
Módulo de elasticidade	13,8-34,5 GPa
Condutividade térmica	0,06 W.(cm.K) <sup>-1</sup>

Fonte: HILDEBRANDO *et al.*, 1999; HERCULANO, 2007

## 2.12 REATOR DE LEITO FIXO

Os reatores de leito fixo consistem de colunas com base perfurada, visando a aeração do sistema, podendo ter uma camisa com circulação de água, para promover o controle de temperatura (LAURENTINO, 2007).

Estudos sobre escoamento e transporte de calor em meios porosos vêm sendo realizados desde o século passado, visando caracterizar o comportamento térmico e fluidodinâmico do escoamento. A fluidodinâmica do escoamento, e o comportamento do transporte de calor num leito compactado são influenciados principalmente pela técnica empregada no empacotamento das partículas na coluna de recheio e pela forma de medida dos dados experimentais (FREIRE, 1979 *apud* OLIVEIRA *et al.*, 2011). Esse tipo de estudo tem atraído a atenção da comunidade científica por várias décadas e esse interesse, advém de estarem os meios porosos presentes tanto na natureza, a exemplo de solos e de plantas, como na maioria das operações unitárias presentes na indústria, como

destilação, adsorção em colunas recheadas, secagem e reações catalíticas em leitos fixos e fluidizados.

O estudo da transferência de calor em leito fixo pode ser realizado tanto em regime transiente quanto em regime permanente, porém em cada caso, o requisito considerado de importância capital, que deve sempre ser obedecido, é a obtenção da forma mais fidedigna possível dos perfis de temperatura no interior do leito. Embora, a rigor, as técnicas utilizadas para a obtenção dos perfis de temperatura independam do regime em questão, no caso do regime transiente as coisas se complicam um pouco mais, pois existe a necessidade de uma aquisição frequente e contínua dos perfis de temperatura ao longo do tempo, que podem ser influenciadas pela inércia térmica do tipo de sensor usado no sistema de aquisição de dados (OLIVEIRA, 2011).

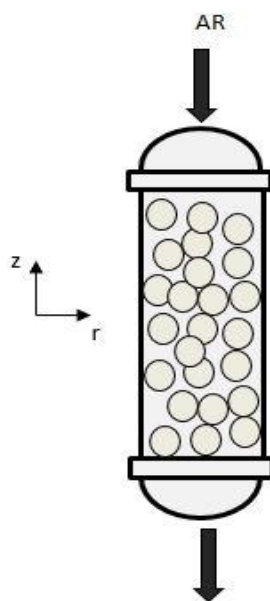
Para as medições de temperatura no leito em diferentes posições podem ser adotadas as seguintes técnicas (THOMÉO, 1995; FREIRE, 1979):

1. Poço axial de termopares: consiste na inserção longitudinal de um tubo no interior do meio poroso, contendo vários termopares posicionados em diferentes posições radiais e axiais. Desta forma, os perfis radiais e axiais de temperatura são obtidos simultaneamente. Porém, este método apresenta a desvantagem de ocorre condução de calor ao longo do tubo, bem como a perturbação do meio pela inserção deste dispositivo;
2. Inserção radial de termopares: os sensores podem adentrar no leito em diferentes posições radiais e axiais, atravessando a parede do tubo e cruzando a camisa de refrigeração ou aquecimento. Desta forma, pode haver efeito de aleta, com transferência de calor da parede do leito para os termopares, mascarando a medida. Esta técnica pode fornecer perfis radiais, longitudinais e angulares simultaneamente;
3. Armação com termopares: consiste em uma armação inserida no leito, com vários sensores posicionados em diversas posições axiais, radiais e angulares. Tal dispositivo fornece perfis completos de temperatura, entretanto apresenta como principal inconveniência uma grande perturbação do meio;
4. Termopares acima do leito de partículas: um conjunto de sensores é colocado no topo do leito, em diferentes posições radiais e angulares. Esta técnica não perturba o meio e não introduz nenhum mecanismo de transferência de calor no sistema. Todavia, a distância dos termopares à superfície do leito influencia na medição, pois o escoamento peculiar do fluido percolante muda ao deixar a matriz porosa. O posicionamento dos sensores deve ser a uma distância de poucos milímetros da superfície, sendo 5mm um

valor satisfatório. Para a obtenção de perfis longitudinais de temperatura é necessário utilizar leitos com alturas distintas.

Estudos recentes mostram que existem flutuações significativas, mas aparentemente aleatórias, de temperatura em leitos fixos. Tais flutuações são devido às não-uniformidades locais de empacotamento, inerentes ao próprio leito, e parecem ser mais pronunciadas quanto menor for a relação diâmetro do leito por diâmetro da partícula. No entanto, no projeto de reatores catalíticos gás sólido e trocadores de calor de leito compactado, os modelos normalmente utilizados, assumem que o perfil de temperatura é do tipo pistonado na entrada do reator e a distribuição de velocidade é uniforme ao longo ao diâmetro do leito (DIXON, 1996). Esquemáticamente, um reator de leito fixo pode ser representado pela Figura 2.6.

Figura 2.6: Modelo esquemático de um reator de leito fixo



### 3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas neste presente trabalho foram cinza volante, argila, carvão vegetal e cimento comercial.



### 3.1.1 Cinza volante

A cinza volante utilizada foi cedida pela HYDRO ALUNORTE, indústria localizada na cidade de Barcarena no estado do Pará, onde está é rejeito do processo de queima de carvão para geração de energia para as caldeiras de alta pressão Auston e Foster Willer e as de baixa pressão Alborg, DZ e Nebraska. Segundo Tancredi (2010), as partículas de cinza tendem a apresentar uma forma esférica e sua granulometria extremamente fina se situa, geralmente, entre 5 a 200  $\mu\text{m}$ , com um tamanho médio de 30 a 50  $\mu\text{m}$ , o que fundamenta a não necessidade de tratamento prévio no que se refere a obtenção de uma baixa granulometria, de modo que, a cinza volante recebida pode ser utilizada de modo direto nos ensaios experimentais (Figura: 3.1).

Figura 3.1: Cinza volante



### 3.1.2 Argila

O emprego da argila a mistura visa melhorar a plasticidade uma melhor conformação. A argila retirada das margens do Rio Guamá no entorno da Universidade Federal do Pará é predominantemente. Para os experimentos, a argila foi seca a 105°C em estufa com recirculação de ar durante 24h e posteriormente desagregada em moinho de bolas por 30 minutos, deixando este material com o aspecto de pó (ver Figura 3.2). Constatou-se que a maior parte da argila foi obtida abaixo da malha de 200# em peneira Tyler, e que na sua composição química (Tabela 4.5) estão presentes elevados teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , portanto este material possui características essenciais para ser utilizado neste trabalho.

Figura 3.2: Argila caulínica desagregada

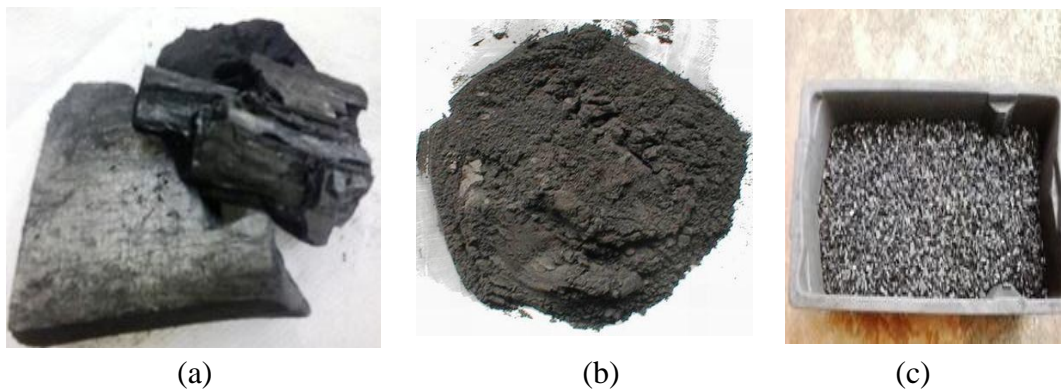


### 3.1.3 Carvão vegetal

O carvão vegetal funciona como combustível sólido no processo de sinterização e foi utilizado nos ensaios experimentais de duas formas: Na mistura de composição das pelotas e no preenchimento do leito do reator de sinterização para a produção do agregado sintético.

No âmbito da mistura de composição das pelotas, o carvão comercial utilizado (Figura 3.3a) foi britado e posteriormente moído em moinho de bolas até que sua granulometria fosse inferior a 100 *Mesh* (Figura 3.3b). O carvão utilizado para o preenchimento do leito teve sua granulometria dentro do intervalo de [1,70mm; 3,36mm] (Figura 3.3c).

Figura 3.3: Carvão comercial (a), carvão utilizado na mistura (b) e carvão de preenchimento do leito (c).



### 3.1.4 Cimento comercial

O cimento comercial utilizado no primeiro ensaio experimental teve a finalidade de conferir as pelotas utilizadas uma boa trabalhabilidade bem como permitir uma resistência mecânica maior ao material produzido. Por possuir granulometria adequada a exigida para os experimentos, não foi necessário nenhum tratamento prévio ao cimento.

## 3.2 FABRICAÇÃO DO AGREGADO SINTÉTICO

### 3.2.1 Equipamentos utilizados

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos:

**I. Para preparo da mistura:** Estufa com recirculação de ar para a secagem das materiais primas (Figura 3.4a), moinho de bolas para desagregar argila, moer carvão vegetal e homogeneizar a mistura de alimentação do reator (Figura 3.4b), balança semi-analítica para verificar a massa de cada material constituinte da mistura (Figura 3.4c), moinho de discos para o preparo do carvão utilizado para preenchimento do leito (Figura 3.4d) e misturador do tipo tambor rotativo para a formação das pelotas (Figura 3.4e).

Figura 3.4: Equipamentos utilizados para o preparo da mistura



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

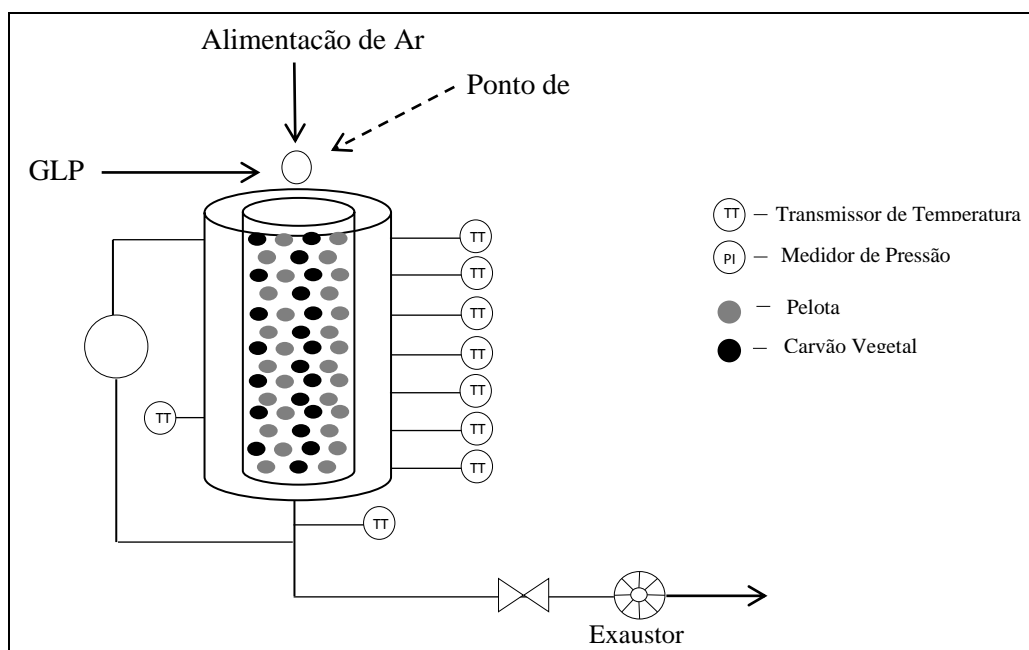
**II. Para o processo de sinterização:** O dispositivo experimental (Figura 3.5a) foi desenvolvido para permitir um processo de combustão em co-corrente unidimensional. O equipamento foi constituído por uma câmara de combustão cilíndrica vertical de 158 mm de diâmetro interno e uma altura de 700 mm. O diâmetro foi escolhido para ser grande o suficiente para limitar as perdas de calor através das paredes, mas estreito o suficiente para evitar o uso de grandes quantidades de material a ser sinterizado. O leito fixo foi produzido em aço carbono de 1/8" de espessura, entre a câmara de combustão e o cilindro vertical externo de 164 mm de diâmetro, foi adicionado lã de rocha com a finalidade de ser utilizado como material isolante. Uma grelha de aço carbono foi localizada na parte inferior da câmara, apoiada por um tubo interno. Ao longo do reator, termopares foram distribuídos em diferentes alturas (a Figura 3.6

apresenta de modo esquemático está distribuição), de modo que, fosse possível medir a temperatura ao longo do eixo da célula.

Figura 3.5: Dispositivo experimental



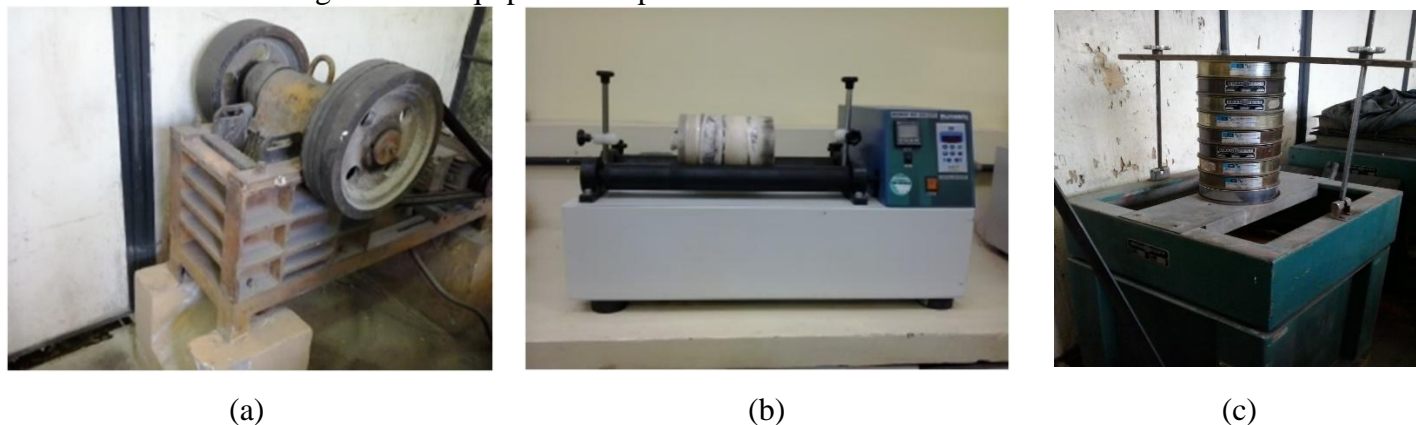
Figura 3.6: Modelo esquemático do aparato experimental



**III. Para análise do material sinterizado:** Britador de mandíbulas para quebra dos blocos sinterizados (Figura 3.7a), moinho de discos para diminuição da granulometria do material sinterizado, moinho de bolas cerâmico (Figura 3.7b) para deixar o material sinterizado na forma de pó, aspecto necessário para a o ensaio de Difração de Raios-X,

balança semi-analítica e *Ro-Tap* (Figura 3.7c) para determinação da distribuição da granulometria.

Figura: 3.7: Equipamentos para análise do material sinterizado



### 3.2.2 Fabricação das pelotas

As frações percentuais de massa utilizadas para a confecção das pelotas em cada experimento constituem a Tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1: Composição da matéria prima para confecção das pelotas

Experimento	Cinza volante (%)	Carvão vegetal (%)	Argila (%)	Cimento (%)
1	35	40	20	5
2	40	30	30	0
3	40	30	30	0

O processo de confecção das pelotas, inicialmente, continha uma fração de 5% de cimento comercial utilizado para que as pelotas apresentassem uma resistência mecânica satisfatória, resistência que é função da elevada atividade pozolânica característica do cimento comercial. Todavia, após a confecção das pelotas sem adição de cimento verificou-se que a resistência mecânica era semelhante, atribuiu-se essa proximidade de resistência a cinza volante utilizada, uma vez que, a cinza também apresenta atividade pozolânica (função de seus constituintes químicos sílica, cal e alumina) em contato com água, que promovem acréscimo de resistência mecânica segundo a norma NBR 12653. Mediante essa constatação, a composição das pelotas dos



demais experimentos foi definida sem o acréscimo de cimento, inclusive a duplicata e triplicata do Experimento 1.

Após a definição da composição das matérias-primas, iniciou-se a preparação da mistura das pelotas. Com o auxílio de uma balança semi-analítica verificou-se a massa de cada material constituinte da mistura previamente secas, para em seguida serem adicionadas em moinho de bolas para promover a homogeneização durante 1h.

Após essa etapa, a mistura é colocada em um tambor rotativo, onde as pelotas eram formadas com adição de 40% de água em peso apresentando tamanhos variados (Figura 3.8). Para que se estabelecesse o percentual de água, foram realizados inúmeros testes variando de 23 a 50%, com base em trabalhos anteriores (ROSÁRIO, 2013 e SOUZA, 2010), para verificação da resistência mecânica manual das pelotas, após sucessivos testes, definiu-se o valor de 40% de água como valor ótimo para processo de fabricação das pelotas.

Figura 3.8: Pelotas produzidas



Após a pelotização da mistura das matérias-primas, as pelotas seguiram para o processo de secagem por 24h. A etapa posterior é referente à classificação do material pelotizado para uma granulometria inferior a 6,35 mm e maior ou igual a 4 mm. A definição das faixas granulométricas tanto das pelotas quanto do carvão (Ítem 3.1.3) em todos os experimentos teve por objetivo deixar o leito poroso o suficiente para permitir o fluxo do ar e a conseqüente propagação da frente de combustão de tal forma a garantir a sinterização das pelotas, durante as reações de combustão do carvão, em temperaturas superiores a 1000 °C.

### 3.2.3 Mistura do leito reacional e velocidade de sucção do ar

O preenchimento do volume do leito reacional foi feito com 20% de pelotas e 80% de carvão vegetal. A escolha do modo de preenchimento do leito foi estabelecida para que existisse combustível sólido suficiente para sinterizar as pelotas. Foram realizados três experimentos para a obtenção do agregado sintético variando-se a velocidade de sucção do ar, que contém o comburente das reações de combustão que irão promover a sinterização ao longo do reator, ver Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Experimentos de sinterização

Experimento	$V_{AR}$ [m.s <sup>-1</sup> ]
1	0,97
2	1,26
3	0,68

A escolha das velocidades de sucção a serem trabalhadas, foi estabelecida a partir de testes anteriores, com o objetivo de obter temperaturas mais elevadas. A metodologia e os equipamentos necessários para a fabricação do material foram desenvolvidos na Usina de Materiais dentro do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA).

### 3.2.4 Medida dos percentuais em volume de pelotas e carvão vegetal

Após a classificação e caracterização dos materiais foram executadas as medidas dos 20% de pelotas e 80% de carvão vegetal com o auxílio de um tubo de PVC com 190 mm de diâmetro interno, recipiente este que possuía volume similar a câmara de combustão utilizada (125.482.75,04 mm<sup>3</sup>)

Deste modo, primeiramente determinou-se o volume do leito de sinterização (câmara de combustão) que apresenta 158 mm de diâmetro interno e 700 mm de altura. No entanto a mistura a ser sinterizada não preenche a altura total do leito, pois existe uma grelha que é inserida na região inferior do leito com 50 mm de altura e uma camada de seixo rolado de 10 mm adicionada como proteção da grelha para elevadas temperaturas, portanto o volume do leito é calculado para uma altura de 640 mm.



Realizada as medidas dos percentuais em volume de pelotas e carvão pesavam-se esses materiais para a verificação das massas que iriam alimentar o reator.

### 3.2.5 Reator de leito fixo

Após o preparo da mistura, a mesma foi introduzida em um reator de leito fixo, dispositivo experimental que se baseia em um trabalho desenvolvido na Universidade de Toulouse (França) por Martins (2008), o qual foi construído para obtenção do agregado sintético deste estudo.

O equipamento foi projetado para permitir um processo de combustão em co-corrente unidimensional, sendo constituído por uma câmara de combustão cilíndrica vertical de 158 mm de diâmetro interno e uma altura de 700 mm. O diâmetro foi escolhido para ser grande o suficiente para limitar as perdas de calor através das paredes, mas estreito o suficiente para evitar o uso de grandes quantidades de material a ser sinterizado.

O leito fixo foi produzido em aço carbono de 1/8" de espessura, entre a câmara de combustão e o cilindro vertical externo de 164 mm de diâmetro, foi adicionado lã de rocha com a finalidade de ser utilizado como isolante térmico (Figura 3.9). Uma grelha de aço carbono foi localizada na parte inferior da câmara.

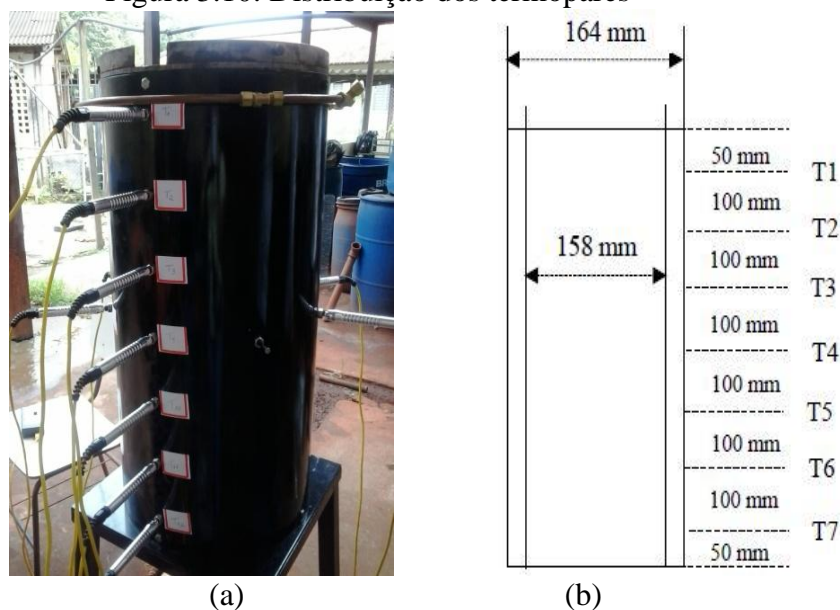
Figura 3.9: Lã de rocha contida no reator



Ao longo da região vertical do reator, sete termopares (os dois primeiros a partir da parte superior do reator do tipo *K* e os demais do tipo *S*) foram introduzidos nos furos localizados em diferentes alturas, sendo possível medir a temperatura ao longo do eixo

da célula de combustão (Figura 3.10 a e b). Um termopar do tipo *K* foi adicionado para medir a temperatura da parede do cilindro externo e outro de mesmo tipo foi colocado no tubo interno na região inferior ao reator para medir a temperatura de saída dos gases de combustão. Os termopares do tipo *S* foram introduzidos nas regiões onde possivelmente detectava-se temperaturas mais elevadas em função do acúmulo de energia na forma de calor.

Figura 3.10: Distribuição dos termopares



### 3.2.6 Protocolo do experimento

A realização dos experimentos seguiu um protocolo inicial referente à preparação do dispositivo experimental, alimentação da mistura ao reator, ajuste da velocidade de sucção do ar e ignição do processo de combustão.

#### I. Preparação do dispositivo experimental:

O preparo do dispositivo experimental realizado 24 horas antes do experimento, para promover de forma eficaz os ajustes necessários ao equipamento, iniciava com a adição de uma grelha de aço carbono na parte inferior da câmara de combustão do reator, a qual se acoplava a um tubo de aço zincado de 100 mm de diâmetro conectado a um exaustor, utilizado para succionar o ar que contém o comburente da reação e transportar os gases de combustão. Nesta primeira fase é importante que o leito de

sinterização, a grelha e o tubo de aço zincado estejam limpos, não apresentando resquícios de materiais dos experimentos anteriores, para evitar a obstrução da passagem de ar, podendo a vir prejudicar o processo de combustão e conseqüentemente sinterização.

Após a etapa anterior colocavam-se os termopares em diferentes regiões do reator e na saída do mesmo, conforme descrito no tópico 3.2.5. Para promover a vedação nas folgas formadas em torno dos termopares e da região entre o reator e a grelha, utilizava-se uma massa de argila previamente umedecida com água até que apresentasse uma textura de massa de modelar, e posteriormente para garantir um bloqueio completo adicionava-se sobre essa massa um selante para motor que resiste até 315 °C.

Em seguida na saída do reator, próximo ao transmissor de temperatura dos gases de combustão, conectava-se um manômetro em U para constatar a passagem do fluxo de ar no início do experimento, utilizando a água como fluido manométrico. Da mesma forma para os termopares fez-se a vedação na conexão entre a saída do reator e o manômetro.

Após as 24 horas do término da vedação do equipamento, conectavam-se os termopares ao equipamento *Paperless Recorder* do tipo PHL (Figura 3.11), no qual se programava cada termopar disponível e o tempo para a aquisição dos dados de temperatura, estabelecido para este estudo a cada 5 segundos.

Figura 3.11: *Paperless Recorder* do tipo PHL



## II. Alimentação da mistura ao reator:

Após a secagem da mistura que compõe a corrente de alimentação do reator foi realizado o preenchimento do leito de sinterização, com o auxílio de um recipiente

plástico de 1000 ml, onde se adicionava a mistura de forma gradativa garantindo a acomodação do leito.

### III. Ajuste da velocidade de sucção do ar:

Com o leito preenchido, a velocidade de sucção do ar foi medida através do termo anemômetro CFM e ajustada, com o auxílio de uma válvula globo localizado próximo ao exaustor, antes de iniciar cada experimento.

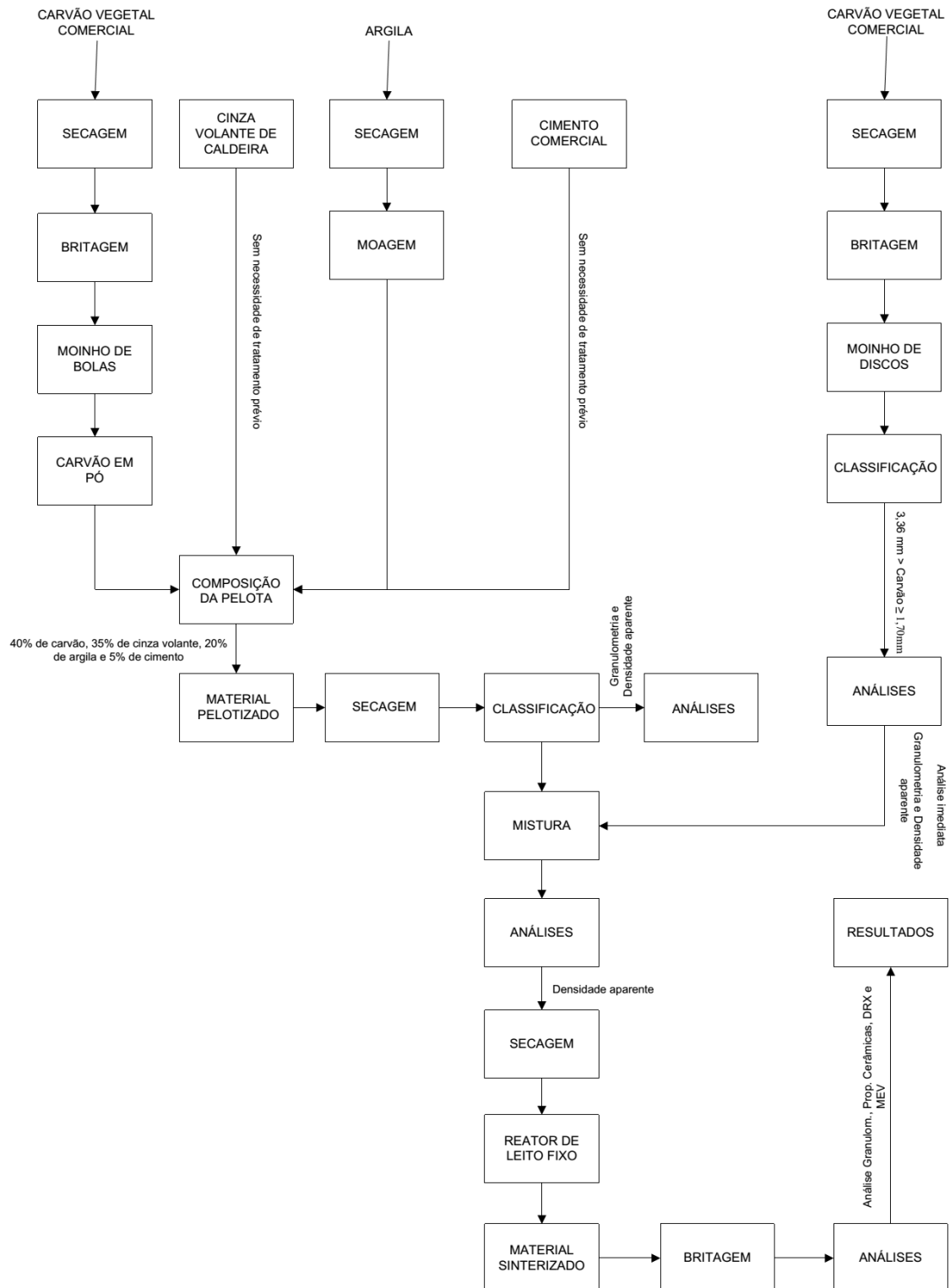
### IV. Ignição do processo de combustão:

Para dar início ao experimento um maçarico utilizado na parte superior do reator foi conectado a um botijão de gás GLP. Após acender o maçarico, o mesmo executa a queima do gás e proporciona uma chama regulável dando início a ignição (Figura 3.12), definida para uma temperatura de 700 °C obtida em torno de 30 minutos, oscilando para mais ou para menos em função de cada experimento. Essa temperatura estabelecida garante de forma autônoma o processo de combustão ao longo do leito após o término da ignição. O fluxograma representativo de processo é apresentado na Figura 3.13.

Figura 3.12: Sistema de ignição



Figura 3.13: Fluxograma de processo de sinterização



### 3.3 METODOLOGIA DE ANÁLISES

#### 3.3.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica de todas as correntes deste trabalho foram realizadas segundo a norma ABNT NBR 7211:2009. De posse da distribuição granulométrica de cada corrente, determinou-se o diâmetro médio das partículas mediante a utilização da Equação (6) a seguir:

$$D_{i_{\text{médio}}} = \sum X_i \cdot \bar{D} \quad (6)$$

Onde:

$D_{i_{\text{médio}}}$ : Diâmetro médio da amostra

$X_i$ : Fração de massa retida;

$\bar{D}$ : Diâmetro médio das malhas.

#### 3.3.2 Densidade aparente

Para o cálculo da densidade aparente ( $D_A$ ) do carvão, pelotas e mistura fez-se uso da Equação 7 abaixo segundo proposto por EMBRAPA (1997).

$$D_A [g.cm^{-3}] = \frac{a}{b} \quad (7)$$

Onde:

$a$ : Massa da amostra seca à 105 °C [g];

$b$ : Volume da proveta [ $g.cm^{-3}$ ].

#### 3.3.3 Análises de difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Os

difratogramas foram analisados no sistema difratométrico *Empyrean* com material anódico de cobalto e os resultados foram analisados no programa *X'Pert HighScore*.

### 3.3.4 Análise imediata do carvão

A análise imediata do carvão vegetal foi utilizada para determinar os teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e teor de carbono fixo que o caracterizam, segundo a ABNT NBR 8112:1983. As determinações das análises estão apresentadas a seguir:

#### I- Determinação do teor de umidade

O teor de umidade foi realizado utilizando a Equação 8:

$$\%U = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

$m_1$ : massa de cadinho + massa de carvão antes da retirada de umidade na estufa;

$m_2$ : massa de cadinho + massa de carvão depois de retirada a umidade;

$m$ : massa de carvão (amostra).

#### II- Determinação dos materiais voláteis

Esta análise foi executada segundo a Equação 9 a seguir:

$$\%MV = \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde:

$m_2$ : massa de cadinho + massa de carvão depois de retirada a umidade;

$m_3$ : massa do cadinho + amostra após a mufla;

$m$ : massa de carvão (amostra).

#### III – Determinação do teor de cinzas

O teor cinzas foi determinado pela Equação 10 a baixo:

$$\%Z = \frac{m_4 - m_5}{m} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde:

$m_4$ : massa do cadinho + cinzas;

$m_5$ : massa do cadinho;

$m$ : massa da amostra;

IV - Determinação do teor de carbono fixo

Para a determinação deste teor foi utilizada a Equação 11:

$$\%CF = 100 - (Z + MV)$$

(11)

Onde:

Z – teor de cinza em porcentagem;

MV – teor de materiais voláteis em porcentagem;

CF – teor de carbono fixo em porcentagem.

Os resultados obtidos pela análise constituem a Tabela 4.7 apresentada nos resultados.

### 3.3.5 Propriedades cerâmicas

Os ensaios cerâmicos foram realizados após processo de sinterização através da imersão dos copos de prova selecionados em água por 24hs e após esse período foram determinadas a massa específica, porosidade aparente e absorção de água utilizando as Equações 12, 13 e 14, respectivamente. O método adotado para medir tais propriedades foi citado por Santos (1989).

$$MEA[g.cm^{-3}] = \frac{M_s}{M_u - M_i}$$

(12)

Onde:

$M_s$ : Massa do corpo de prova seco em gramas;

$M_u$ : Massa do corpo de prova úmido em gramas;

$M_i$ : Massa do corpo de prova imerso em gramas.

$$PA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (13)$$



Onde:

$M_s$ : Massa do corpo de prova seco em gramas;

$M_u$ : Massa do corpo de prova úmido em gramas;

$M_i$ : Massa do corpo de prova imerso em gramas.

$$AA(\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde:

$M_s$ : Massa do corpo de prova seco em gramas;

$M_u$ : Massa do corpo de prova úmido em gramas;

### 3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Tecnologia junto a Universidade Federal do Pará.

Para esta análise foi selecionado uma amostra, realizou-se um embutimento do material selecionado (Figura 3.14) em uma mistura de resina acrílica e líquido acrílico autopolimerizável. Posteriormente a este embutimento, a amostra teve sua superfície tratada com o uso de lixas d'água de granulometrias diversas em uma politriz. A próxima etapa consistiu no polimento da superfície, tal procedimento também fez uso da politriz todavia, no lugar das lixas d'água fez-se uso de pano de polimento metalográfico e solução de alumina. Em seguida, seguindo o proposto por Callister (2008), a superfície da amostra foi atacada com ácido fluorídrico 10% à 5 °C durante 5 segundos.

Após a conclusão destas etapas, a amostra seguiu para laboratório onde a análise foi realizada.

Figura 3.14: Material sinterizado embutido



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

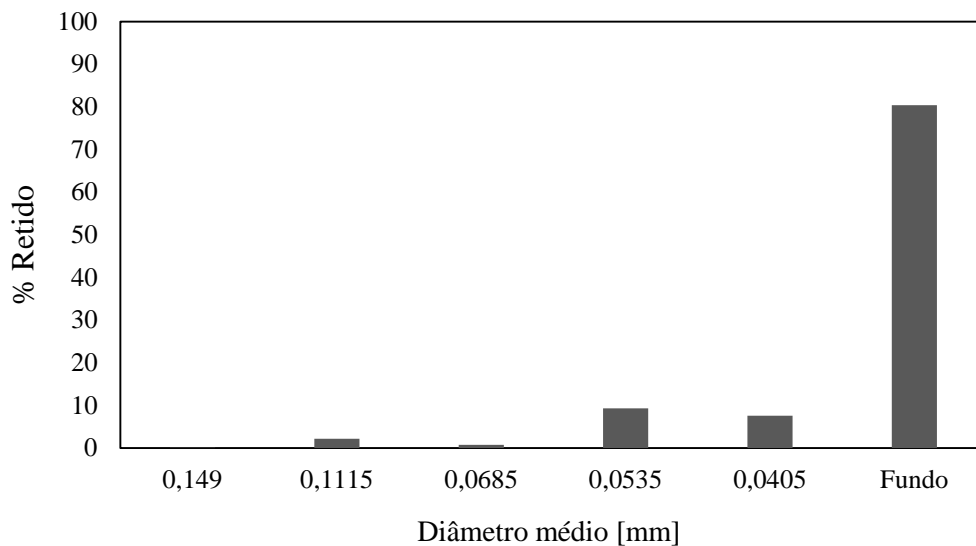
### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATERIAS-PRIMAS**

#### **4.1.1 Distribuição granulométrica**

##### **4.1.1.1 Cinza volante**

A cinza volante utilizada neste trabalho não necessitou de nenhum tratamento prévio por conta de sua granulometria extremamente fina. Todavia, visando melhor entendimento de sua distribuição granulométrica procedeu-se com sua classificação granulométrica. O resultado é exposto na Figura 4.1.

Figura 4.1: Distribuição granulométrica da cinza volante

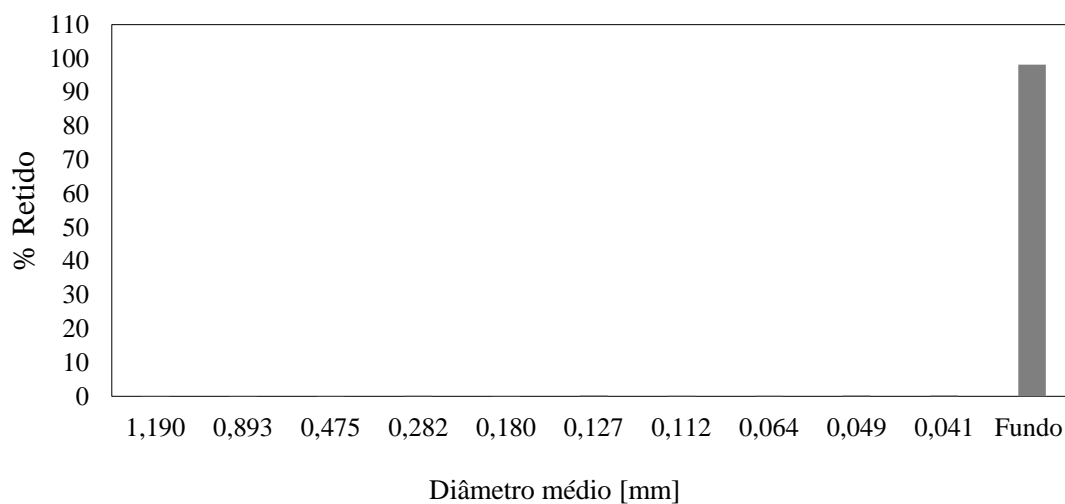


Aplicando os valores obtidos com a análise distribuição granulométrica na Equação 6, obteve-se um diâmetro médio de 10,83  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.1.2 Argila

Após desagregação da argila em moinho de bolas conforme descrito anteriormente (Item 3.1.2), procedeu-se com a distribuição granulométrica da argila. O resultado é exposto na Figura 4.2.

Figura 4.2: Distribuição granulométrica da argila



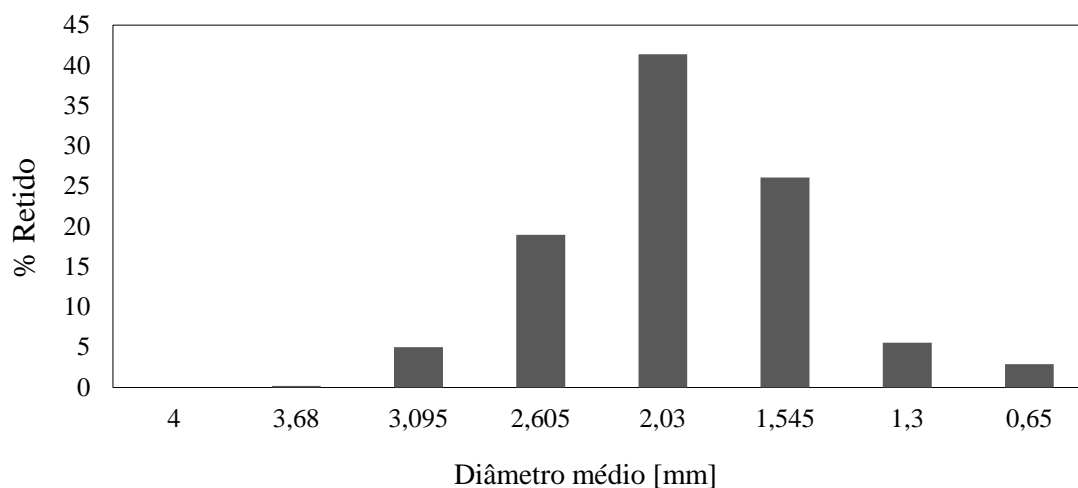
Com a distribuição das partículas, constatou-se que a argila utilizada neste trabalho apresentou um diâmetro médio de 17,89  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.1.3 Carvão vegetal

Os resultados obtidos, para cada experimento, são expostos nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.

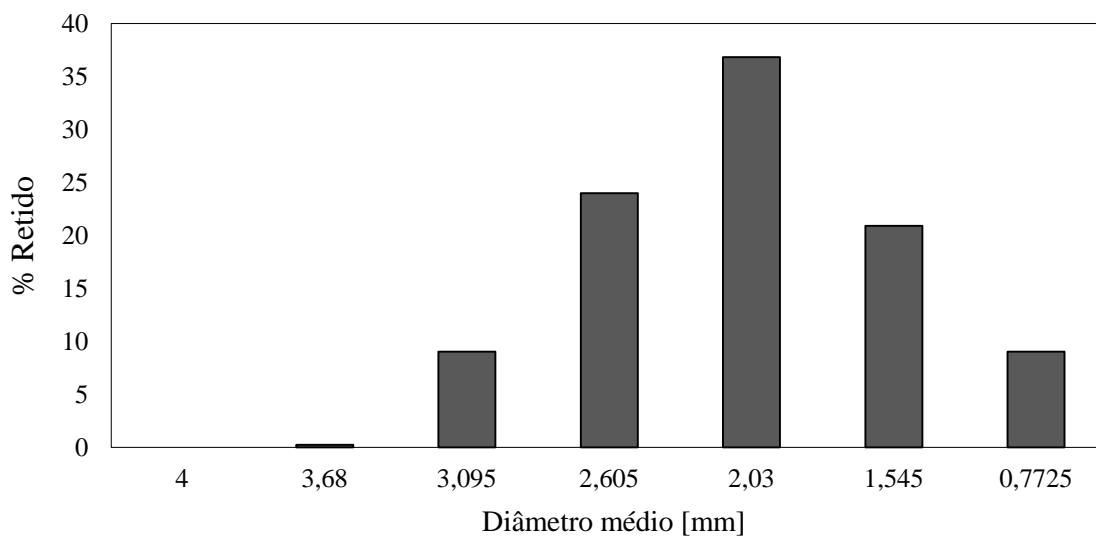
Para o primeiro ensaio experimental o carvão apresentou um diâmetro médio de 2,17 mm.

Figura 4.3: Gráfico da distribuição granulométrica do carvão - Primeiro experimento



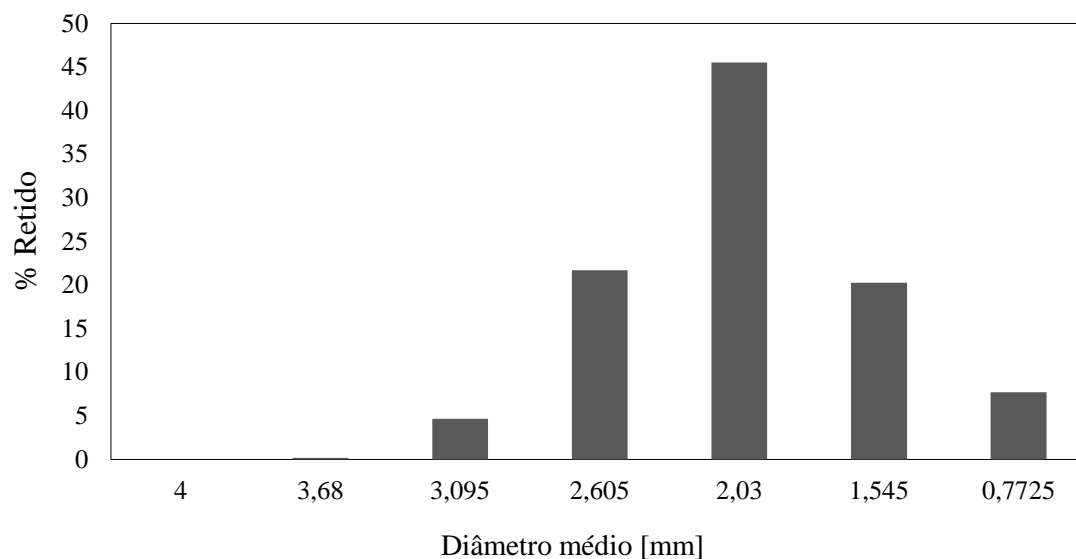
Para o segundo experimento, a distribuição granulométrica teve comportamento próximo ao primeiro experimento, mostrando que ocorreu reprodutibilidade no preparo da matéria prima. Para esse ensaio, a amostra de carvão apresentou um diâmetro médio de 1,98 mm.

Figura 4.4: Gráfico da distribuição granulométrica do carvão - Segundo experimento



Para o terceiro experimento o comportamento foi análogo aos dois primeiros ensaios e o diâmetro médio das partículas foi de 2,18 mm.

Figura 4.5: Gráfico da distribuição granulométrica do carvão - Terceiro experimento

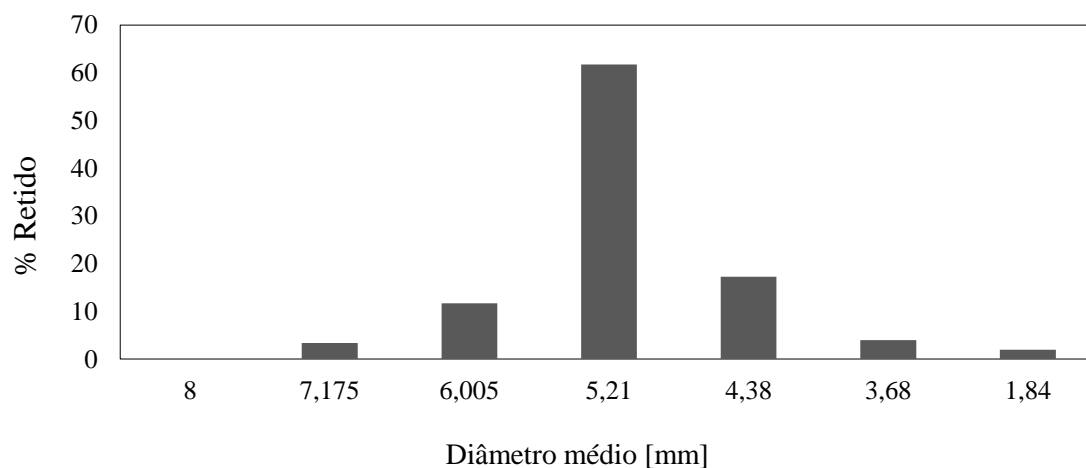


#### 4.1.1.4 Pelotas

A distribuição granulométrica para as pelotas para o primeiro, segundo e terceiro experimento são apresentadas nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente.

Para o primeiro experimento, as pelotas utilizadas no ensaio experimental apresentaram como diâmetro médio um valor de 6,85 mm.

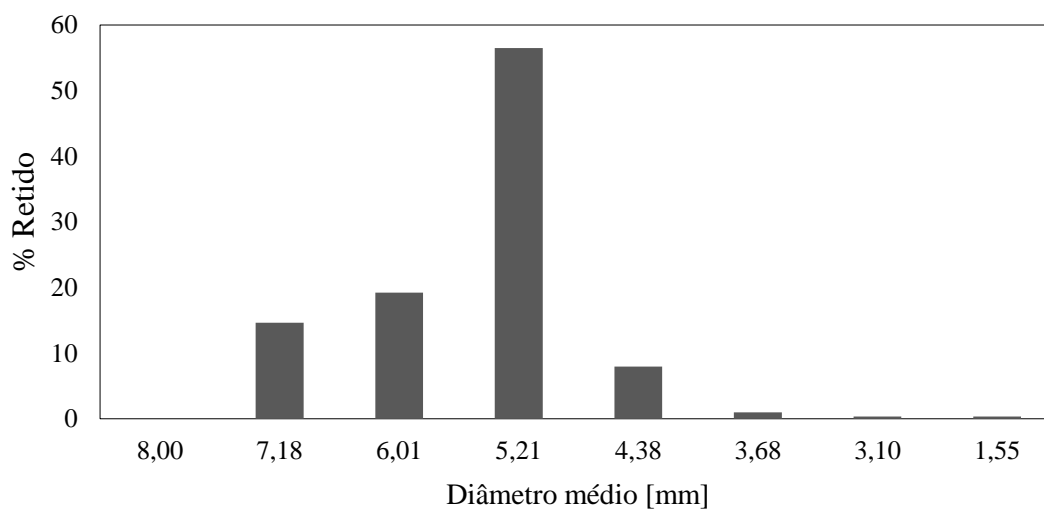
4.6: Distribuição granulométrica para as pelotas – Primeiro experimento



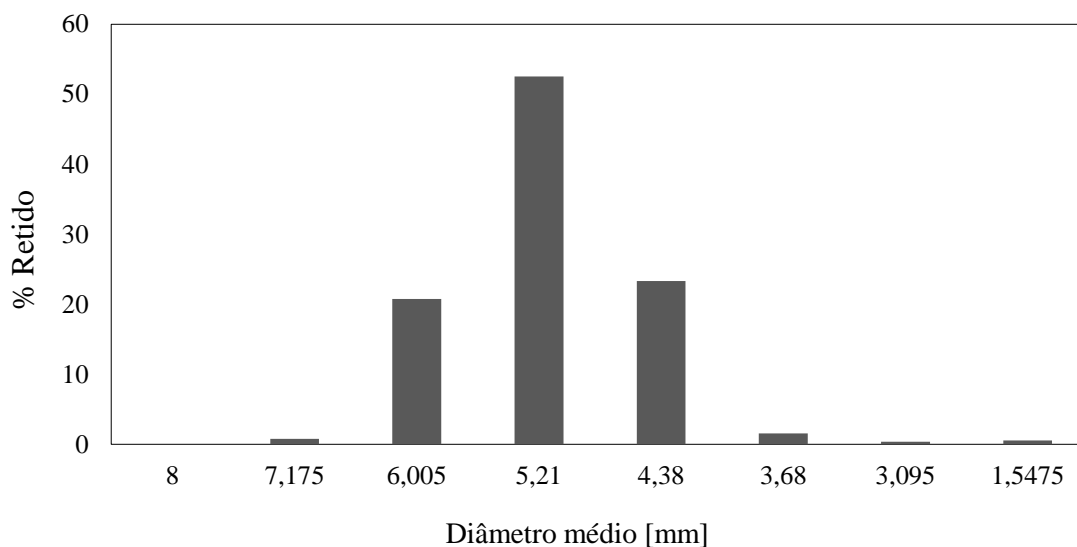
Para o segundo experimento, a distribuição granulométrica das pelotas apresentou comportamento próximo ao visualizado no primeiro experimento. No que tange ao diâmetro médio das partículas, o valor também não distou de modo significativo do primeiro experimento, apresentando um valor de 6,20 mm, valor que

mostra a reprodutibilidade da metodologia experimental e o sucesso em sua implementação.

4.7: Distribuição granulométrica para as pelotas – Segundo experimento



4.8: Distribuição granulométrica para as pelotas – Terceiro experimento

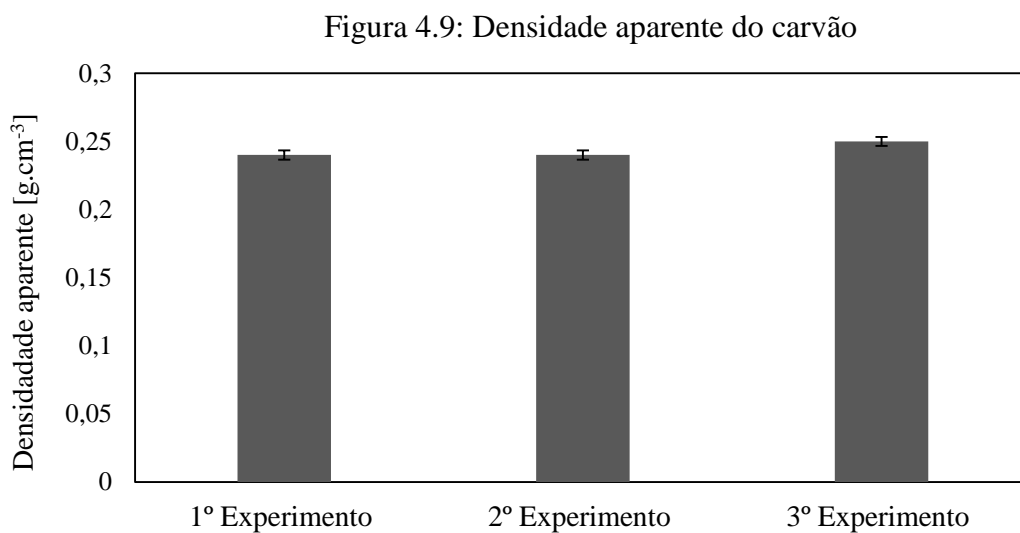


Para o terceiro experimento a distribuição granulométrica das pelotas apresentou comportamento próximo aos dos experimentos anteriores. Todavia, o valor médio das pelotas para esse experimento distou um pouco dos demais apresentando um valor de 5,23 mm. A distância entre os valores obtidos nos experimentos primeiros em relação ao terceiro pode ser explicada pela operação manual de classificação utilizada nos ensaios experimentais.

## 4.1.2 Densidade aparente

### 4.1.2.1 Carvão vegetal

Fazendo uso da Equação 6, determinou-se a densidade aparente do carvão vegetal e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.9.



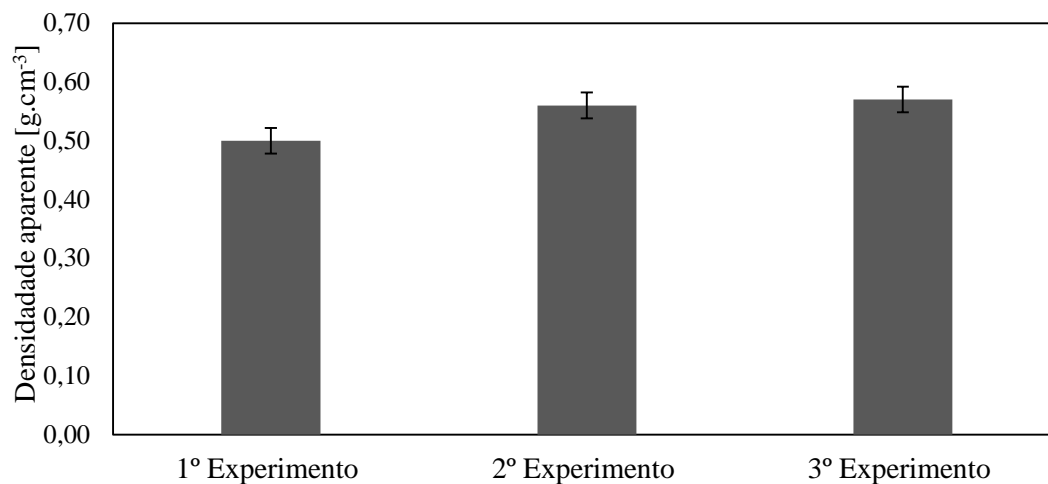
A determinação da densidade aparente do carvão apresentou valores próximos, garantindo a reprodutibilidade das análises e dos resultados experimentais.

### 4.1.2.2 Pelotas

Os resultados de densidade aparente para os três ensaios experimentais para as pelotas são expostas na Figura 4.10.



Figura 4.10: Densidade aparente das pelotas

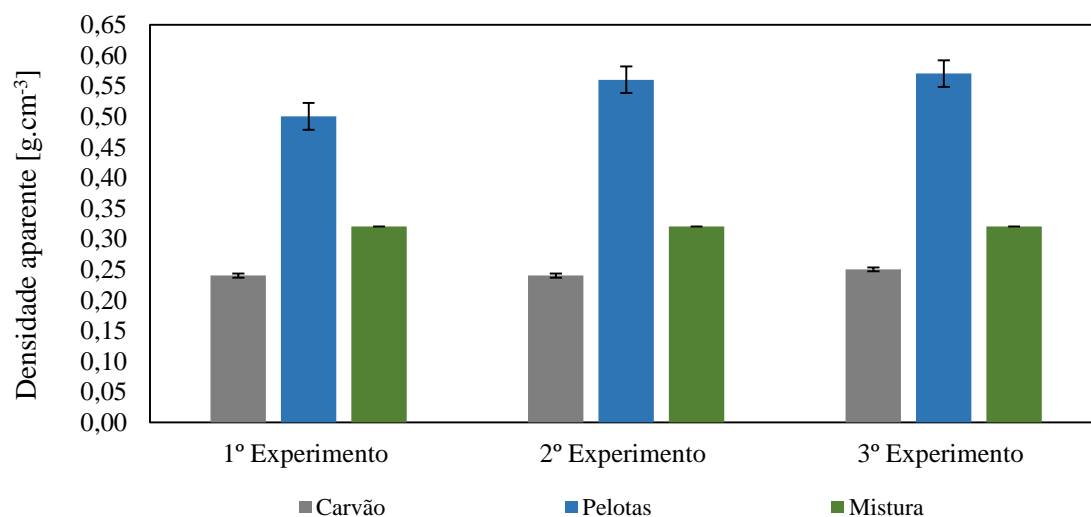


A proximidade entre os resultados obtidos permite inferir que houve reprodutibilidade entre os ensaios experimentais.

#### 4.1.2.3 Mistura

A Figura 4.11 apresenta os resultados de densidade aparente para o carvão, pelotas e mistura utilizada na alimentação do reator.

Figura 4.11: Densidade aparente do carvão, pelotas e mistura de alimentação do reator



### 4.1.3 Composição química

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam a composição química da cinza volante, argila e cimento comercial, respectivamente, utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1: Composição química de cinza volante

Elemento	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
Teor (%)	0,941	1,836	16,399	42,53	0,194	-	1,61	19,005	0,897	0,073	7,081	9,208

Tabela 4.2: Composição química da argila

Elemento	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Perda ao fogo
Teor (%)	48,18	19,56	9,38	2,02	0,73	1,24	2,79	1,6	14,50

Tabela 4.3: Composição química do cimento comercial

CaO	58 a 66
SiO <sub>2</sub>	19 a 24,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6 a 8,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6 a 4,3
MgO	0,36 a 6,10
SO <sub>3</sub>	0,82 a 3,00

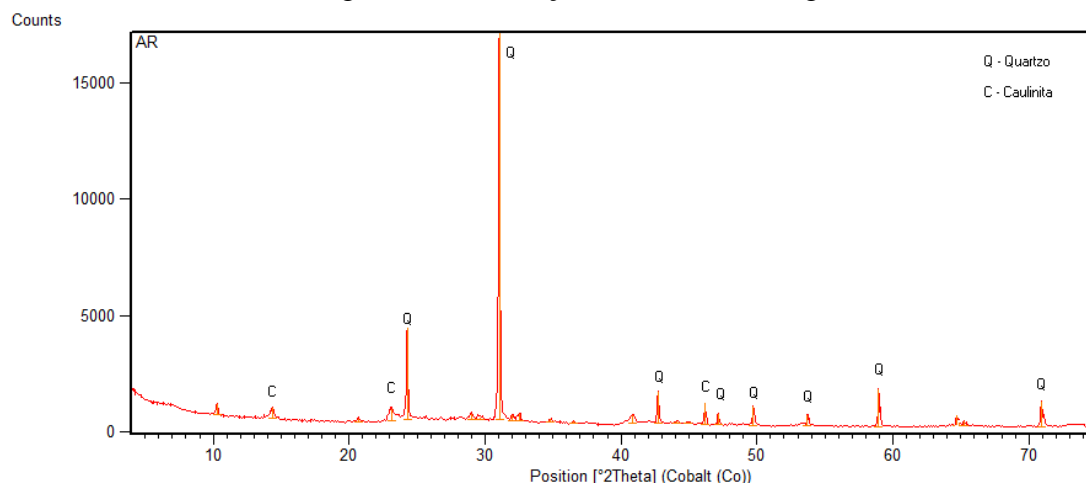
Fonte: LYRA, 2010.

### 4.1.4 Difração de raios-X

#### 4.1.4.1 Argila

A Figura 4.12 a seguir apresenta análise de difração de raios-X para argila, com suas respectivas fases mineralógicas.

Figura 4.12: Difração de raios-X da argila

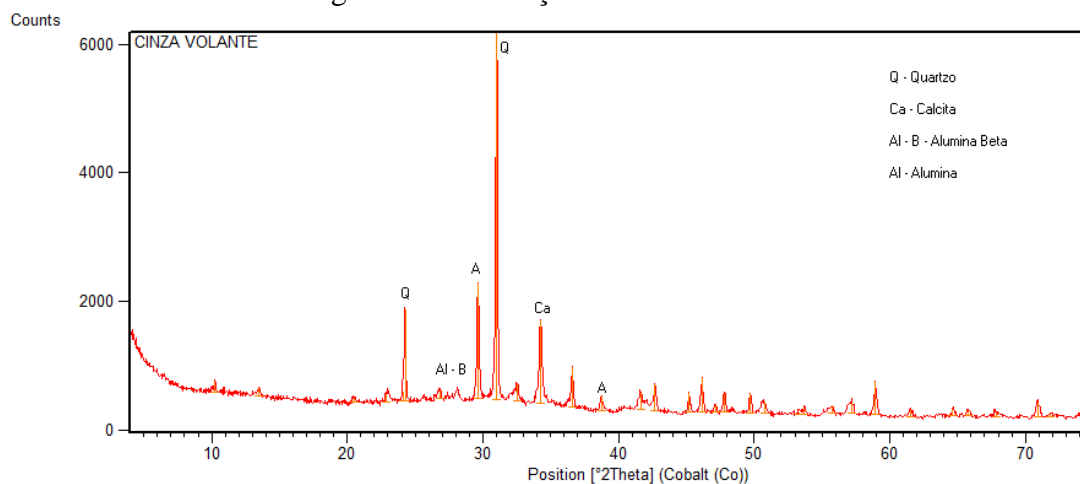


Como mencionado anteriormente, a argila presente no entorno da Universidade Federal do Pará é predominantemente caulínica e esta natureza caulínica justifica a presença de picos de quartzo e caulinita detectadas no difratograma da argila.

#### 4.1.4.2 Cinza volante

Para caracterização da cinza volante foi realizada a difração de raios-X para identificação das fases mineralógicas deste material conforme Figura 4.13 abaixo.

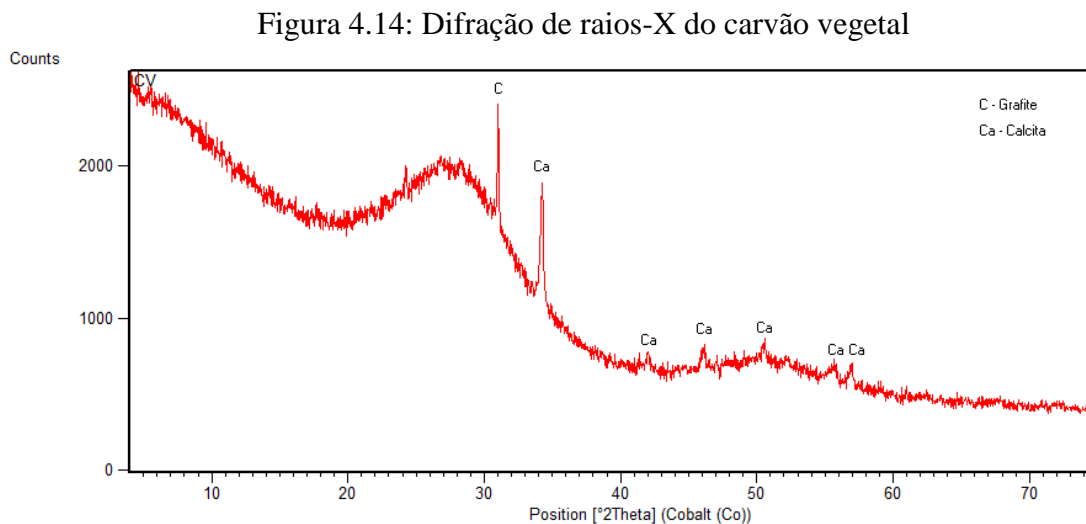
Figura 4.13: Difração de raios-X da cinza volante



A presença dos picos de quartzo, calcita, alumina-β e alumina está relacionada a constituição característica da cinza volante rica em silício-aluminatos.

#### 4.1.4.3 Carvão vegetal

A Figura 4.14 apresenta o difratograma de raios-X com suas respectivas fases mineralógicas para o carvão vegetal.



A difração de raios-X para o carvão vegetal apresentou picos de grafite, característicos do material, e calcita que acreditasse estar relacionado com impurezas advindas do processo de obtenção do carvão comercial.

#### 4.1.5 Análise imediata do carvão vegetal

Conforme descrito no Item 3.3.4, os resultados da análise imediata do carvão comercial utilizado neste trabalho são expostos na Tabela 4.4 abaixo.

Tabela 4.4: Análise imediata do carvão

	%U	%MV	%Z	%CF
Valores	4,71	15,24	19,48	65,28

Onde:

%U: Percentual de umidade;

%MV: Percentual de voláteis;

%Z: Percentual de cinzas;

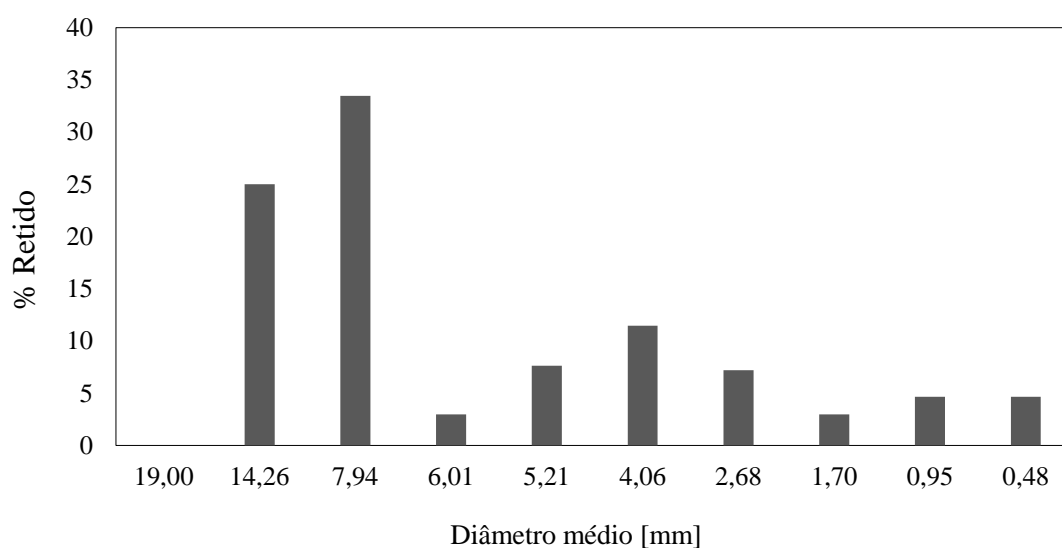
%CF: Percentual de carbono fixo.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

### 4.2.1. Distribuição granulométrica

O material sinterizado produzido foi submetido a uma britagem primária e classificado quando a sua distribuição granulométrica o resultado é apresentado na Figura 4.15 a seguir.

Figura 4.15: Distribuição granulométrica do material sinterizado

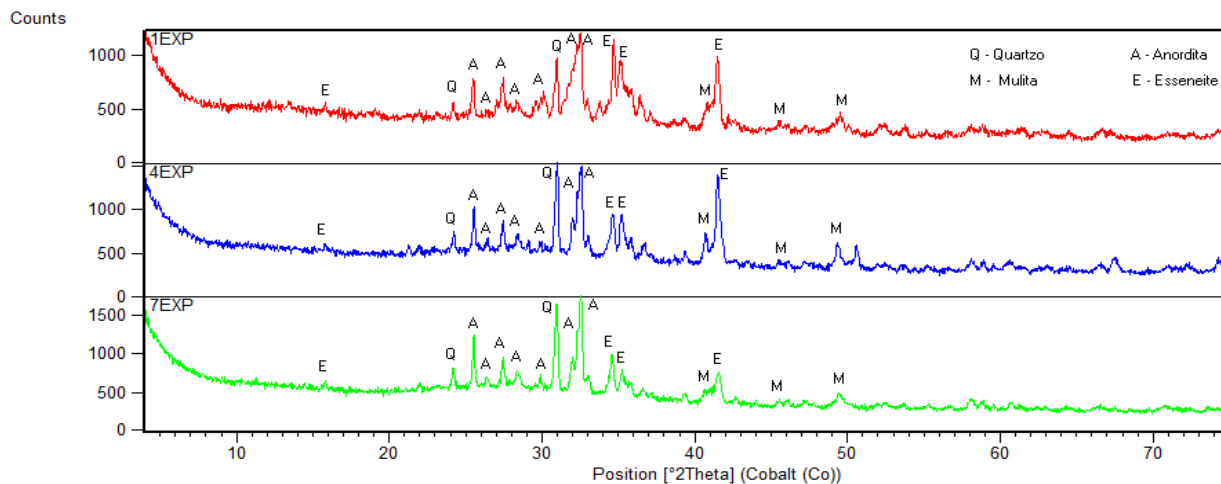


Para o material sinterizado produzido o diâmetro médio das partículas foi de 7,55 mm o que permite o classificar como agregado graúdo segundo a ABNT NBR 7211:2009.

### 4.2.2 Difração de raios-X do produto sinterizado

Os difratogramas do primeiro, segundo e terceiro ensaio experimental são expostos nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente.

Figura 4.16: Ensaio de DRX – Primeiro experimento

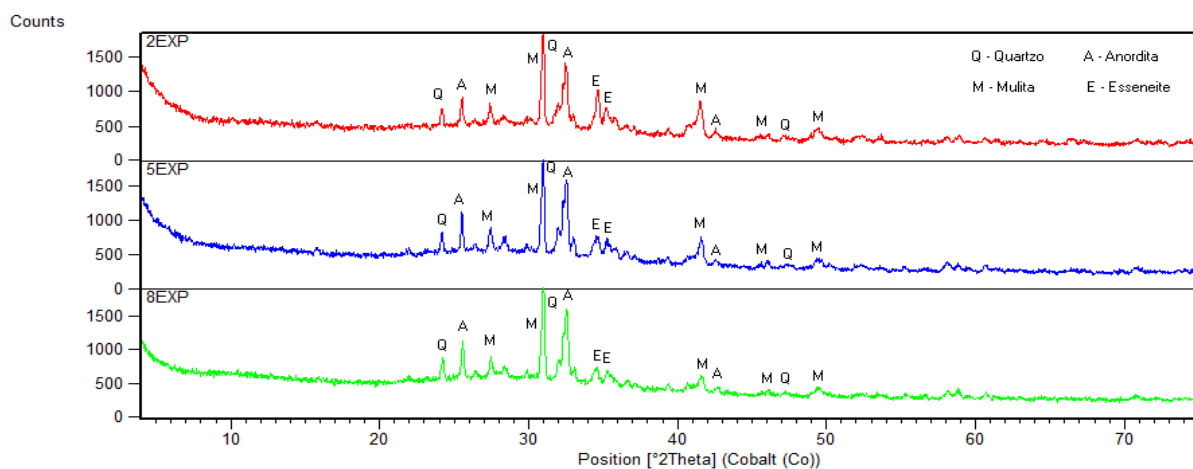


A análise de difração de raios-X para o 1º Experimento considerando que este foi realizado em triplicata. Entende-se por 4 e 7 EXP as respectivas duplica e triplicata análise a partir de outra amostra do material sinterizado. Observa-se a presença de quatro fases mineralógicas: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e esseneite ( $\text{CaFe}_{3+}\text{AlSiO}_6$ ).

A formação de quartzo pode ser justificada pela presença de sílica em temperaturas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  segundo o diagrama de fases da sílica. A constatação das fases anortita e esseneite está vinculada a presença de sílico aluminatos, além de cálcio e ferro disponível em temperaturas favoráveis a formação destas fases, superior a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

No que se refere a formação de mulita, a formação desta fase garante a eficiência das reações de estado sólido durante o ensaio experimental o que resulta em um acréscimo na resistência mecânica do material produzido. A formação de mulita esta intrinsecamente relacionada a presença de sílico-aluminatos (Ver Equação 5) em temperaturas favoráveis à sua formação (superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).

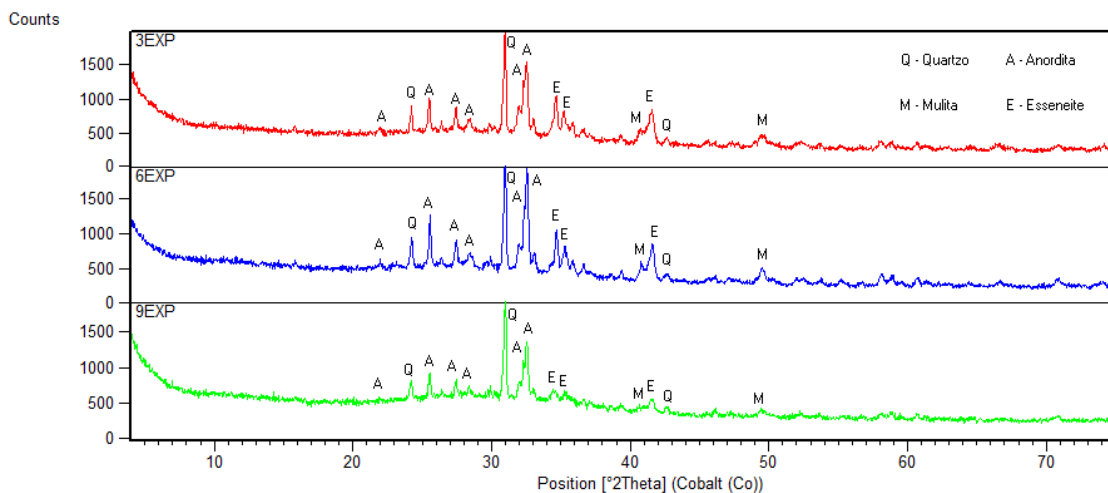
Figura 4.17: Ensaio de DRX – Segundo experimento



As fases mineralógicas formadas no 2º e 3º Experimentos, foram as mesmas evidenciadas no 1º Experimento, onde ocorreram a formação durante o processo de sinterização das fases quartzo, mulita, anortita e esseneite pelas mesmas razões acima citadas, caracterizando o mesmo comportamento independente da variação de velocidade de sucção do ar para cada experimento.

A legenda presente nos difratogramas, semelhantemente ao primeiro experimento, indicam a duplicata e triplicata do ensaio de difração de raios-X para cada experimento para os quais, o 5 e 8 EXP indicam a duplicata e triplicata para o 2º Experimento (velocidade de  $1,26 \text{ m.s}^{-1}$ ) e 6 EXP e 9 EXP indicam a duplicata e triplicata, respectivamente do 3º Experimento (velocidade de  $0,68 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Figura 4.18: Ensaio de DRX – Terceiro experimento



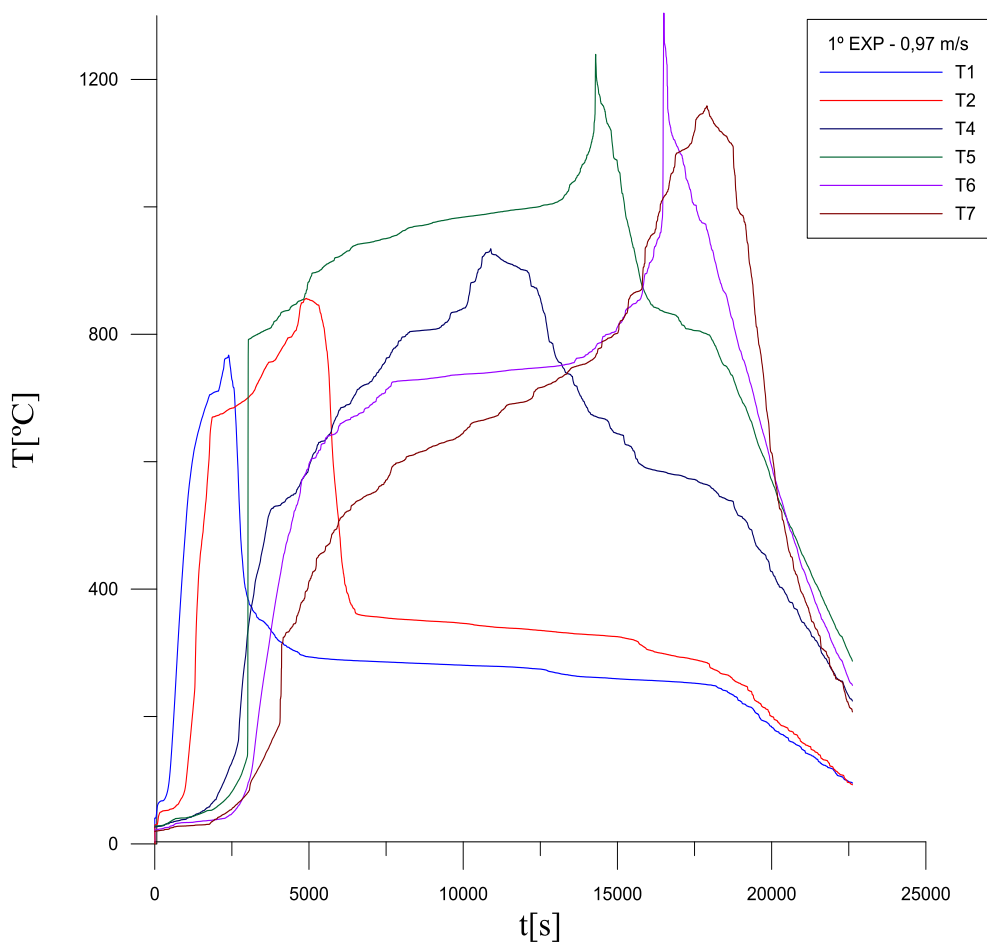
### 4.3 EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA

A evolução da temperatura ao longo do leito reacional para o 1º, 2º e 3º Experimentos são expostos nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, respectivamente.

O perfil de temperatura, registrado por cada termopar, durante o primeiro experimento apresentou comportamento próximo pois, cada termopar registrou um crescimento paulatino de temperatura, chegando a um valor máximo e decrescendo após isso de modo gradativo.

Durante todo experimento, o máximo valor foi registrado no 6º termopar no valor de 1304,1 °C.

Figura 4.19: Evolução da temperatura – Primeiro experimento



Na evolução da temperatura pode ser observado a existências de dois ou mais picos máximos de temperatura, acredita-se que este fator está relacionado ao depósito

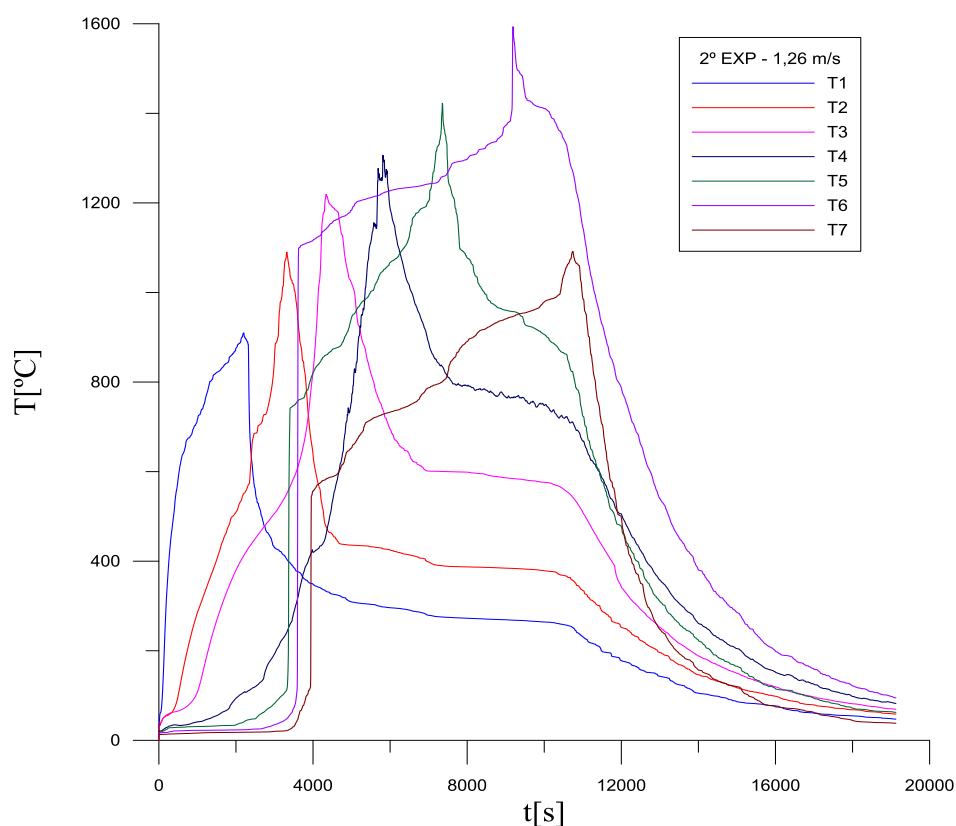


de material sinterizado sobre a extremidade do termopar ou a tendência natural do carvão em acumular-se em uma única região causando elevações bruscas de temperatura. Constata-se também que os máximos valores de temperatura estão registrados nos termopares 4, 5, 6 e 7 que estão localizados a 350, 450, 550 e 650 mm respectivamente da alimentação do reator. Segundo Hobbs e colaboradores (1993), ocorre uma interação de transferência de calor e massa entre as fases gás e sólido em reatores de leito fixo, gerando um maior acúmulo de energia na forma de calor a medida que ocorre o avanço da frente de combustão, acreditasse que essa interação ocorre de forma mais acentuada para este estudo nestas regiões.

Para o segundo experimento, a evolução de temperatura é apresentada na Figura 4.20. As curvas registradas por cada termopar apresentam características próximas ao Primeiro experimento, alcançando um máximo valor e depois decrescendo de modo gradativo. O máximo valor foi registrado foi de 1.306,3 °C, valor registrado no 6° termopar.

Para o Segundo experimento, os valores de temperatura estão condizentes com o esperado durante um processo de sinterização.

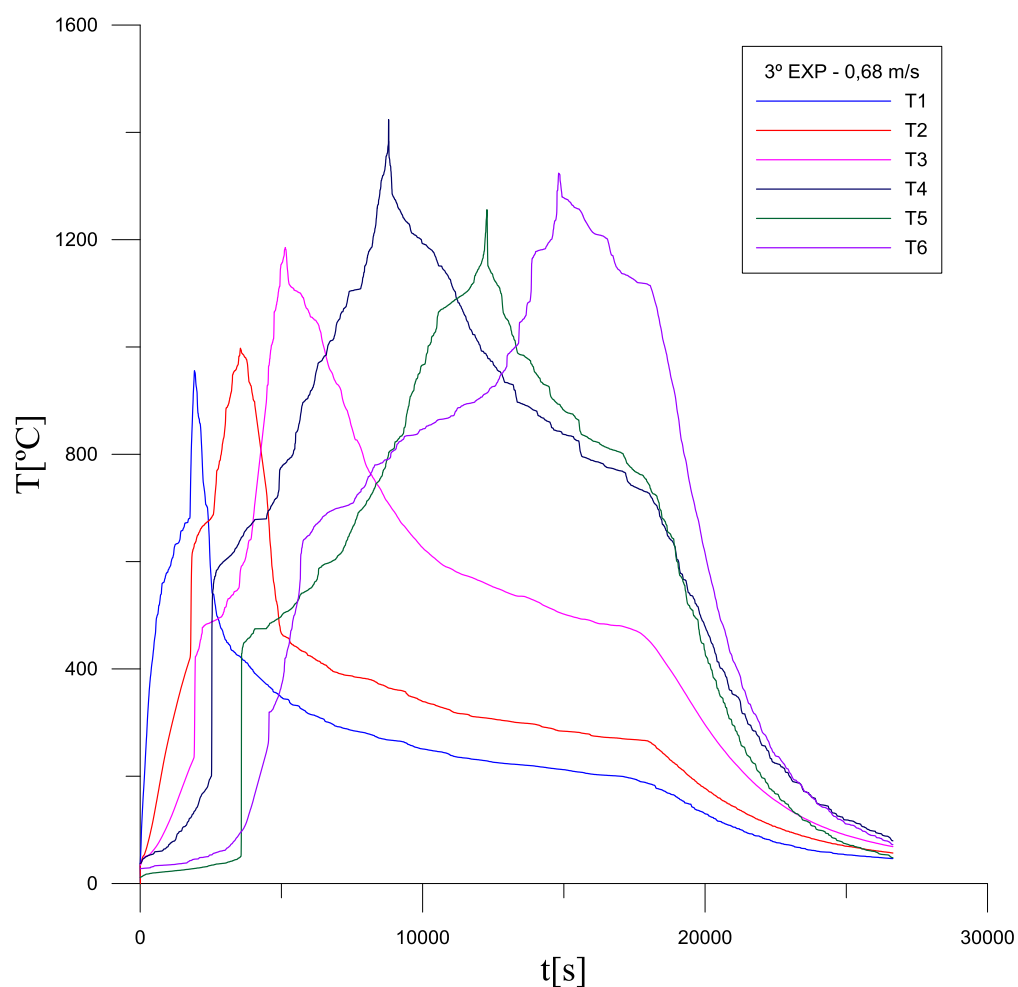
Figura 4.20: Evolução da temperatura – Segundo experimento



Para o terceiro experimento (Figura 4.21), o máximo valor de temperatura foi registrado pelo 4º termopar no valor de 1.324,1 °C. A interação da transferência de calor neste experimento se deu com mais intensidade na região de 350, 450 e 550 mm a contar da alimentação do reator região na qual localizam-se o 4, 5 e 6º termopar respectivamente.

Quando comparado a evolução da temperatura do Primeiro e Segundo experimentos com o Terceiro, verifica-se que o último possui curvas com comportamento mais suave, atribui-se tal fato a baixa velocidade de sucção do ar.

Figura 4.21: Evolução da temperatura – Terceiro experimento



#### 4.4 VELOCIDADE DA FRENTE DE COMBUSTÃO

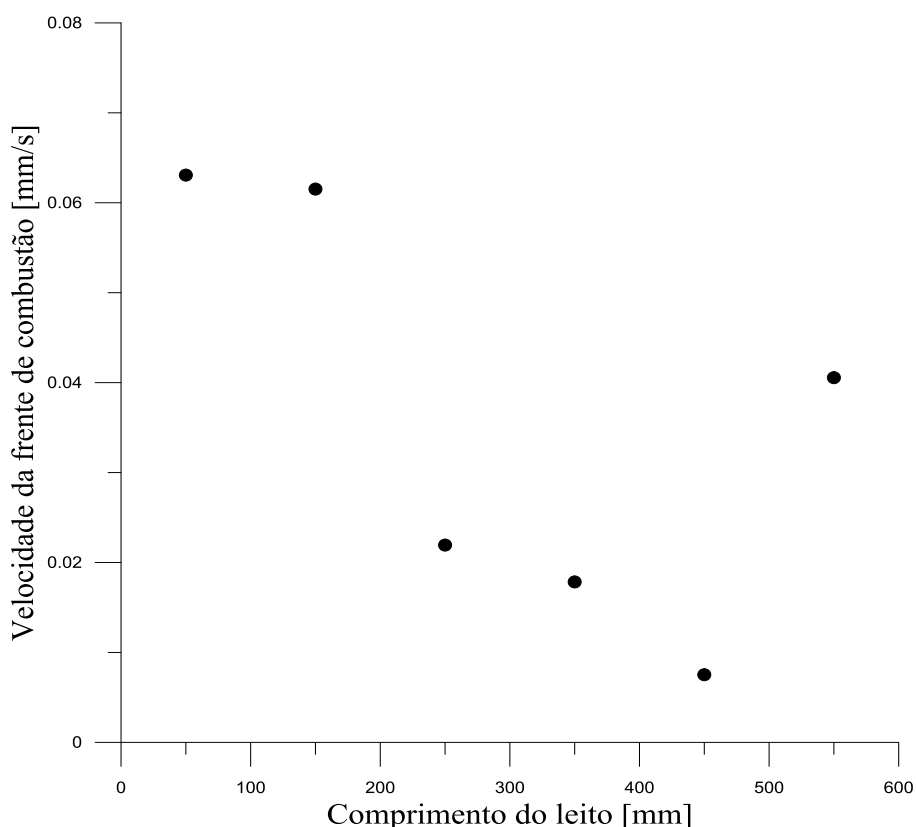
O avanço gradual da frente de combustão está vinculado, majoritariamente, a granulometria do leito, distribuição do combustível sólido e velocidade de sucção do ar.

A granulometria adequada do leito favorece a percolação do ar ao longo de todo leito reacional, garantindo desta forma, a passagem da frente de combustão. No que se refere a distribuição do combustível sólido, está foi estabelecida para que existisse combustível sólido suficiente para sinterizar as pelotas. Por fim, a velocidade de sucção do ar em velocidade adequada favorece as reações de combustão pois, permite um tempo de residência apropriado para que o processo de sinterização ocorra mediante o consumo de oxigênio pelo combustível sólido.

Para o cálculo da velocidade mediu-se o tempo necessário para que cada termopar registrar o seu máximo valor de temperatura posteriormente, dividiu-se a posição de cada termopar pelo tempo registrado.

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam a velocidade da frente de combustão para o primeiro, segundo e terceiro ensaio experimental respectivamente.

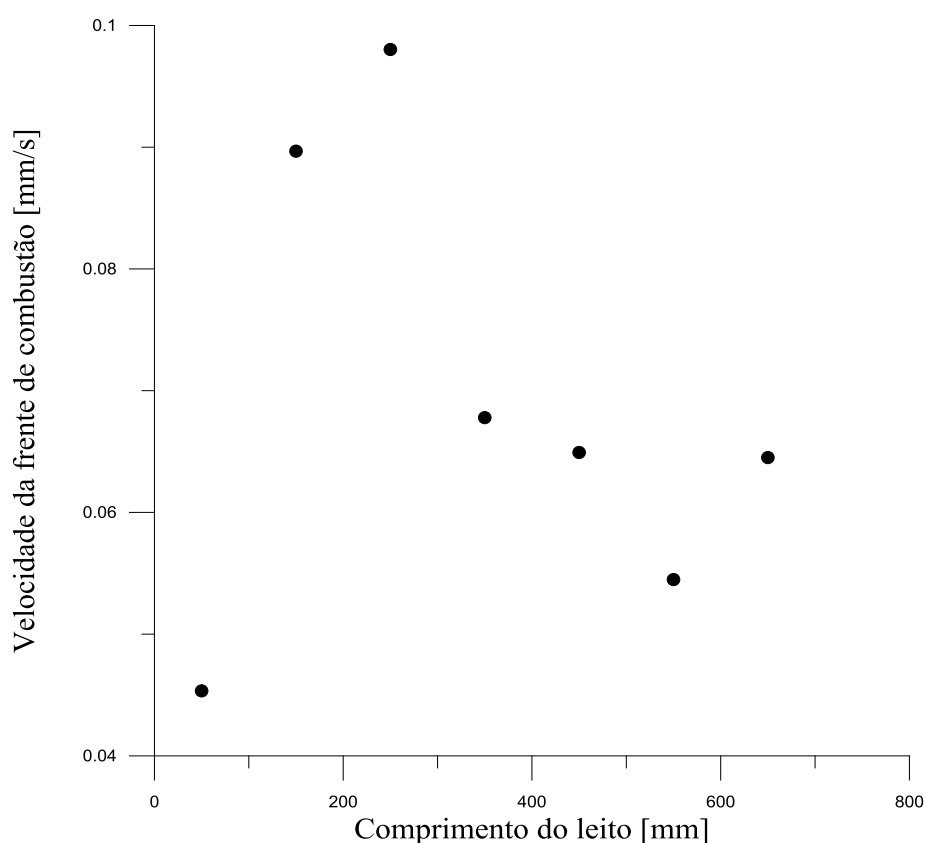
Figura 4.22: Velocidade da frente de combustão – Primeiro experimento



A velocidade da frente de combustão para o primeiro experimento caracterizou-se pelo registro de máximos valores no início do ensaio experimental seguido de uma redução significativa em sua velocidade a partir do terceiro termopar. Credita-se esse

comportamento, fundamentalmente, ao empacotamento do leito reacional e velocidade de sucção do ar. No início do experimento, a percolação do ar é facilitada pela porosidade do leito e velocidade de sucção do ar, no entanto, a medida que este leito é consumido, um novo empacotamento é criado com uma diminuição significativa de porosidade resultando em uma maior dificuldade para percolação do ar e consequente diminuição da velocidade da frente de combustão, tal característica é descrita por Norton (1973) onde o autor conceitua o fenômeno de sinterização como um processo onde partículas do material se ligam por difusão no estado sólido transformando um material poroso e compacto em um produto resistente e denso. Ao término do experimento, com o leito reacional consumido em grande parte, o ar volta a ter uma maior facilidade de percorrer o leito e a frente de combustão tem sua velocidade acrescida.

Figura 4.23: Velocidade da frente de combustão – Segundo experimento

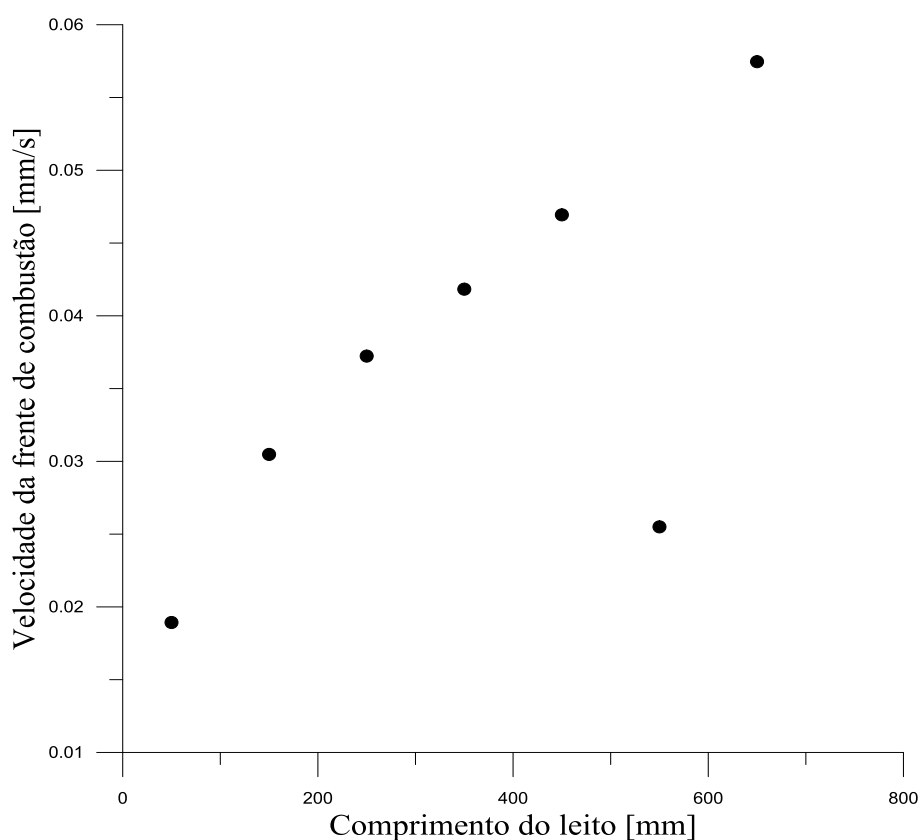


Para o segundo experimento, o comportamento do avanço da frente de combustão foi próximo ao registrado no primeiro experimento. Observou-se o alcance das maiores velocidades nos primeiros termopares seguido de uma redução a partir do

3º termopar mantendo sua velocidade também quase que constante nos dois termopares seguintes. Todavia, os valores de velocidade foram superiores aos registrados no primeiro experimento, fato que está vinculado a maior velocidade de sucção do ar empregada neste ensaio,  $1,26 \text{ m.s}^{-1}$ .

Os valores de temperaturas registrados permitem inferir que as zonas globais de propagação da frente de combustão, descritas anteriormente, também foram alcançadas no segundo experimento.

Figura 4.24: Velocidade da frente de combustão – Terceiro experimento



Para o terceiro experimento, o comportamento da velocidade foi distinto do registrado nos primeiros ensaios experimentais no que se refere ao máximo valor de velocidade registrado. Diferentemente dos dois primeiros experimentos, o máximo valor foi registrado no último termopar fato que acreditasse estar vinculado ao consumo do leito reacional e principalmente a baixa velocidade de sucção de ar utilizada neste ensaio ( $0,68 \text{ m.s}^{-1}$ ). Todavia, o comportamento da velocidade no 3º e 4º termopar foi

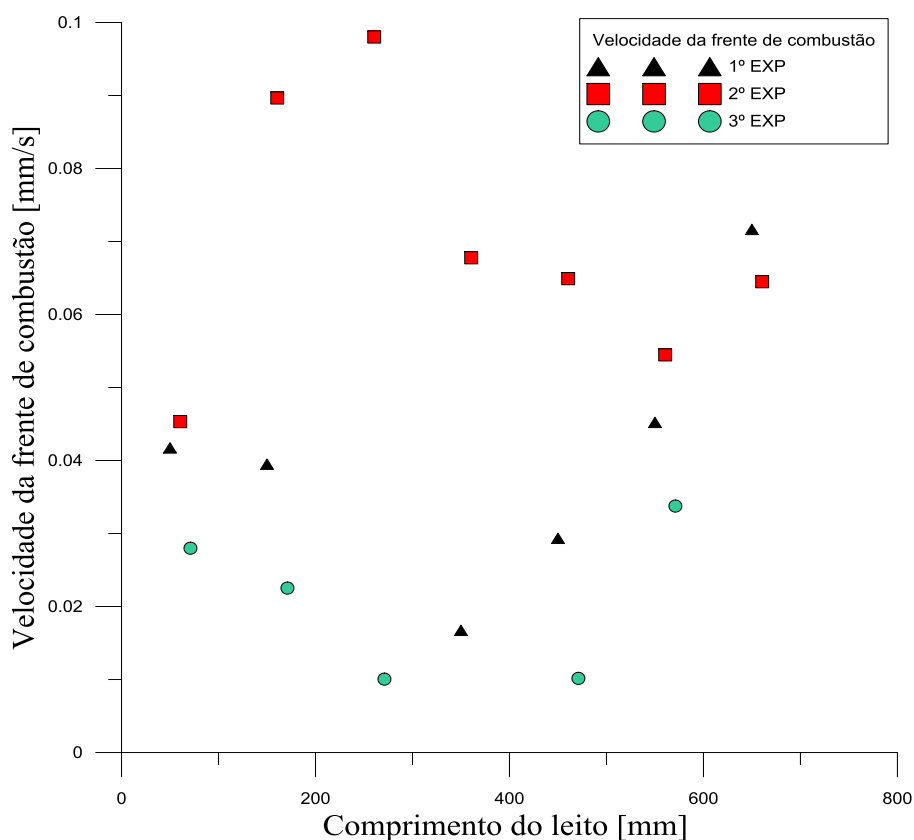
análogo ao registrado nos primeiros experimentos no que a pouca variação da velocidade da frente de combustão neste trecho do leito.

Analogamente aos experimentos anteriores, os valores de temperatura registrados permitem inferir que houve o alcance das zonas globais de propagação da frente de combustão.

A Figura 4.25, apresenta um comparativo entre a velocidade da frente da combustão para os três experimentos.

Nele, explicita-se o modo como a velocidade da frente de combustão é influenciada pela variação da velocidade de sucção do ar. Constata-se que a medida que se aumenta a velocidade de sucção do ar tem-se um conseqüente aumento da velocidade da frente de combustão ao longo do reator. Esta afirmativa é comprovada pelo período de duração dos experimentos, para o 1º Experimento a velocidade de propagação da frente de combustão precisou de aproximadamente 6,58 horas para percorrer todo o reator. No 2º Experimento a frente de combustão percorreu o leito reacional em 5,45 horas enquanto que no 3º Experimento o processo ocorreu em 8,11 horas.

Figura 4.25: Velocidade da frente de combustão para os três experimentos



#### 4.5 PROPRIEDADES CERÂMICAS DO PRODUTO SINTERIZADO

Os resultados obtidos para a porosidade, absorção e massa específica aparente constituem as Figuras 4.26, 4.27 e 4.28, respectivamente.

Figura 4.26: Porosidade aparente do material sinterizado

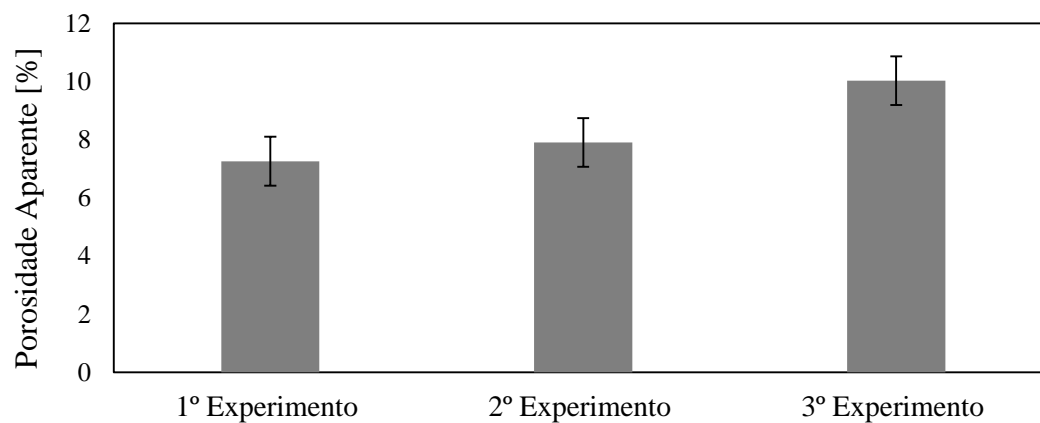


Figura 4.27: Absorção aparente do material sinterizado

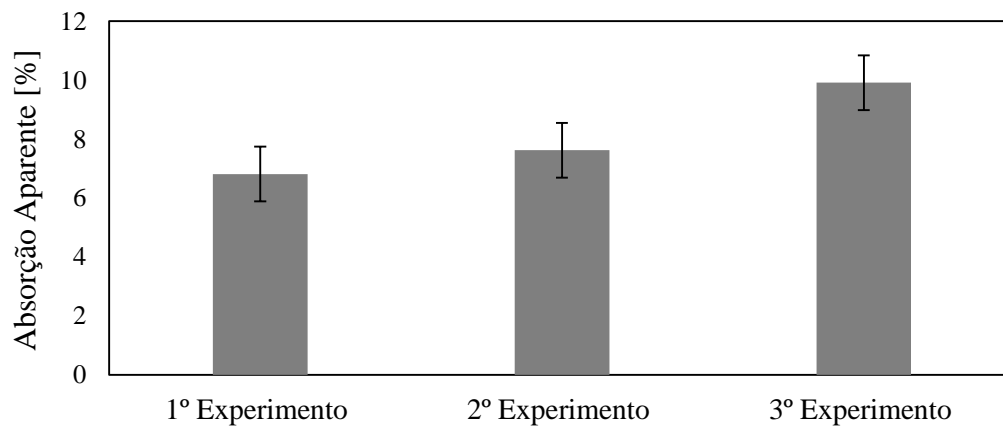
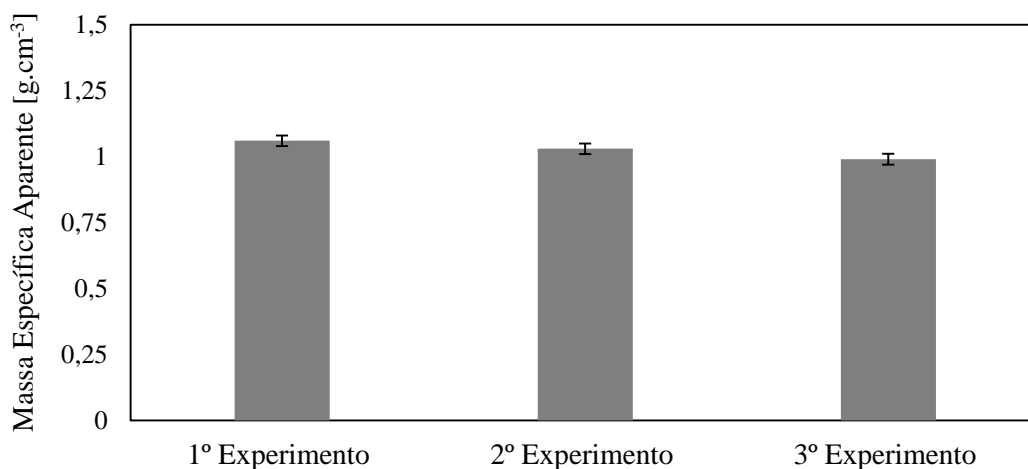


Figura 4.28: Massa específica aparente do material sinterizado



De acordo com a norma ABNT NBR 9935:2011, agregados com massa específica inferiores a  $2.000 \text{ kg.m}^{-3}$  (SI) ou  $2 \text{ g.cm}^{-3}$  (CGS) são classificados como agregados do tipo leve, analisando os resultados obtidos constata-se que os agregados produzidos em todos os ensaios experimentais pertencem a este grupo.

Comparando os experimentos observa-se que o 3º Experimento apresentou menor valor de massa específica aparente em função de sua elevada porosidade, caracterizado pelo fato deste ter sido submetido a um maior tempo de sinterização, 8 horas de experimento, comparado as 6 horas para o 1º Experimento e 5 horas para o 2º Experimento.

Os valores de porosidade aparente significativos permitem inferir que houve sinterização significativa do material, dado que, segundo Souza (2010), a porosidade aparente permite inferir quanto ao “grau de sinterização” de um material. Os valores de porosidade também permitem concluir que a formação de fase amorfa (vidro) foi reduzida o que, de certa forma é interessante para o agregado pela capacidade de aderência ao concreto.

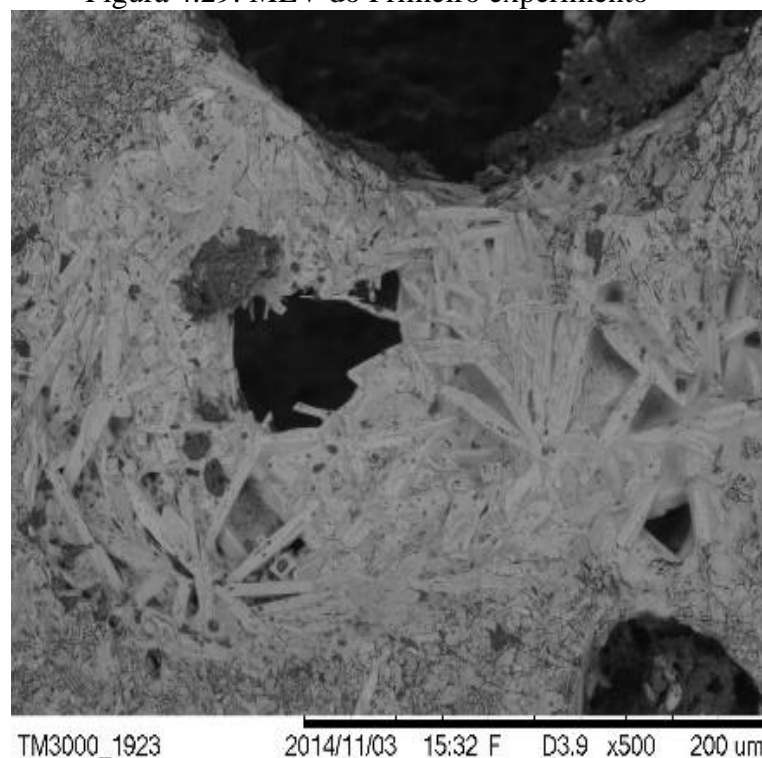
De modo geral, os resultados obtidos evidenciam que com o aumento da porosidade aparente tem-se um aumento gradativo da absorção de água e consequente diminuição da massa específica aparente, fato que pode ser explicado por Santos *et al.* (1986), quando se refere a produção de agregado leve por meio de sinterização, mostrando que estes apresentam elevada capacidade de absorção de água, poros abertos, além de não possuir recobrimento.



#### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados da análise de microscopia para o 1º Experimento são apresentados nas Figuras 4.29, 4.30 e 4.31.

Figura 4.29: MEV do Primeiro experimento



O resultado da análise de MEV para o 1º Experimento comprova a formação de mulita primária e secundária de morfologia acicular, segundo Brindley e Nakahira (1958) esta formação é vinculada a eficiência das reações de estado sólido que por sua vez são funções de elevadas temperaturas e composição da mistura a ser sinterizada. Neste trabalho tanto a temperatura quanto a composição da mistura favoreceram a formação de mulita, visto que, durante cada ensaio experimental, foram registradas temperaturas superiores a 1.000 °C além da composição da mistura ser, majoritariamente, constituída por sílico-aluminatos - composição que favorece a formação de mulita conforme descrito pela Equação 5.

Além dos fatores citados anteriormente, a presença de cátions vitrificantes (K, Ca, Fe e Na) na mistura a ser sinterizada segundo facilitam a nucleação e crescimento de mulita a partir da redução de viscosidade da fase amorfa (MÖRTEL e BOUBACAR,

1997). Muito embora a redução da fase amorfa possibilite ao agregado produzido uma maior aderência ao concreto, também necessariamente implica em um aumento da porosidade do material. Os valores de porosidade do produto sinterizado permite inferir que houve a redução da viscosidade da fase amorfa.

Outro fator que justifica o aumento da porosidade e conseqüentemente uma possível redução na qualidade do material produzido está relacionado ao tempo de sinterização.

Em um processo de sinterização que se estende por tempo superior a 4 horas em temperaturas elevadas (superiores a 1.200 °C) – Aspectos presentes em todos os ensaios experimentais realizados neste trabalho, ocorre dissolução da mulita formada resultando na produção de sílica livre e, conseqüentemente, mais fase amorfa, o que acarreta em um decréscimo no valor de propriedades importantes no que se refere à qualidade do agregado sinterizado, a exemplo do aumento da porosidade do material sinterizado e da diminuição da resistência à flexão do mesmo (HILDEBRANDO, 1999).

Figura 4.30: MEV do material sinterizado - Primeiro experimento

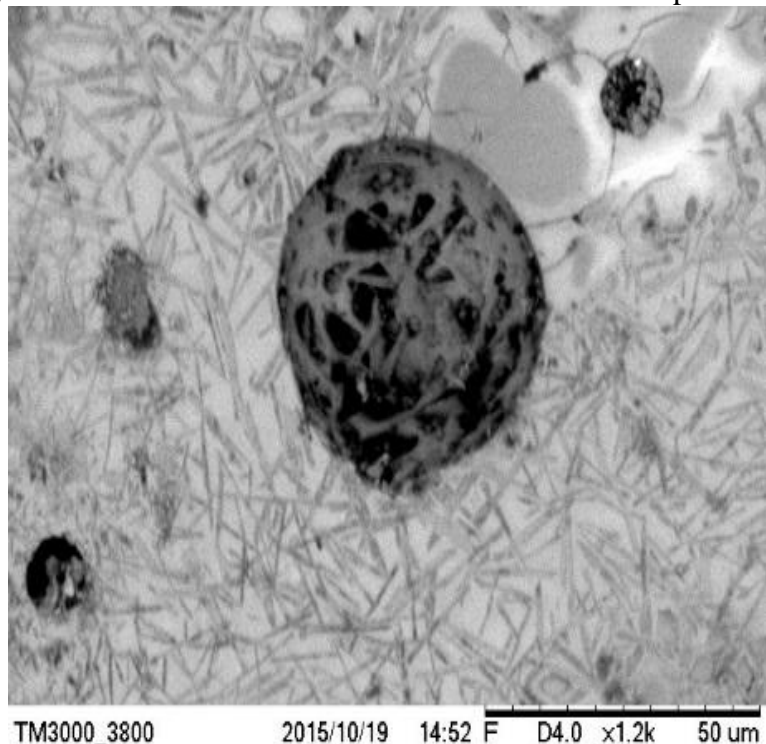
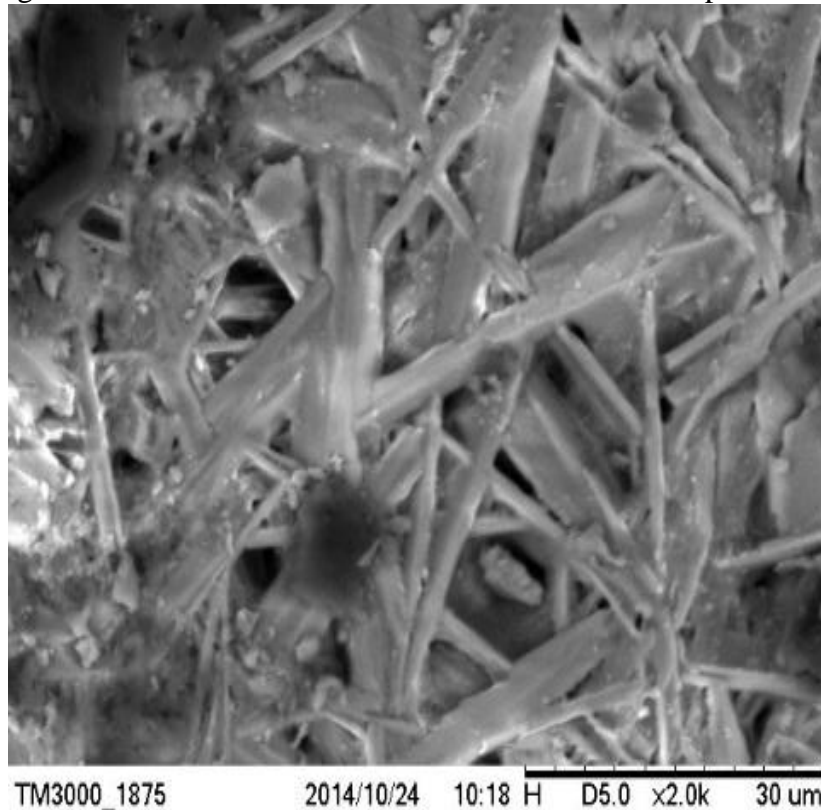


Figura 4.31: MEV do material sinterizado - Primeiro experimento



As Figuras 4.32, 4.33 e 4.34 mostram os resultados obtidos para o 2º Experimento. Assim como no 1º Experimento evidencia-se a formação de mulita primária e secundária de morfologia acicular, creditasse a formação de desta fase mineralógica as mesmas razões expostas anteriormente no que se refere a eficiência das reações de estado sólido durante o processo de sinterização.

Figura 4.32: MEV do material sinterizado - Segundo experimento

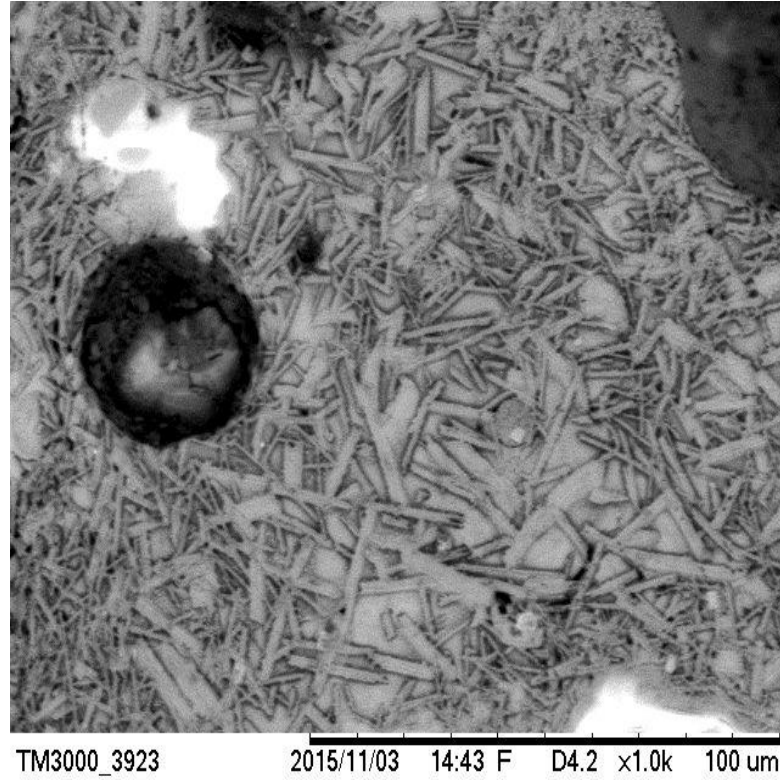
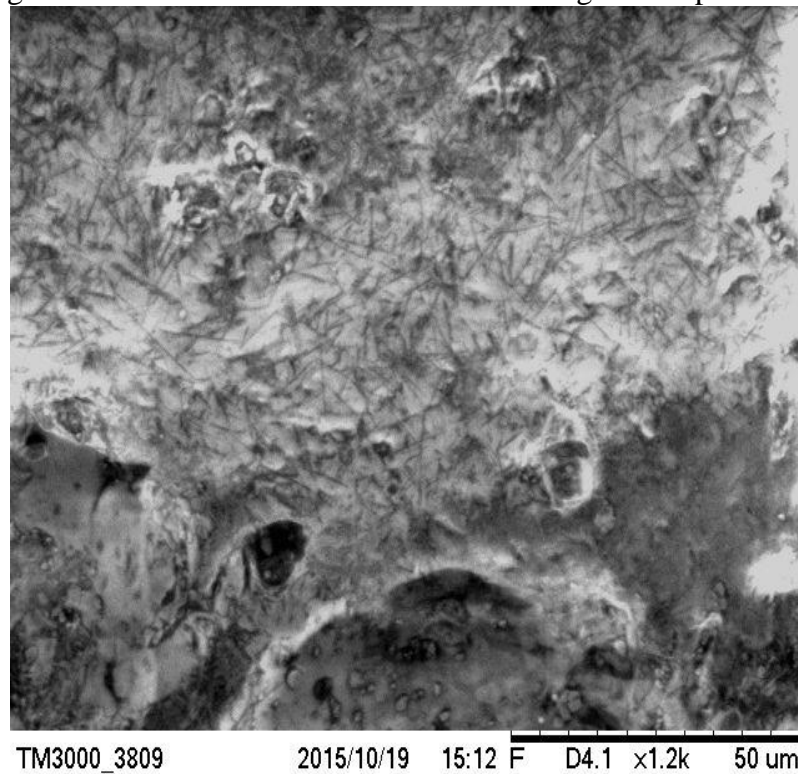
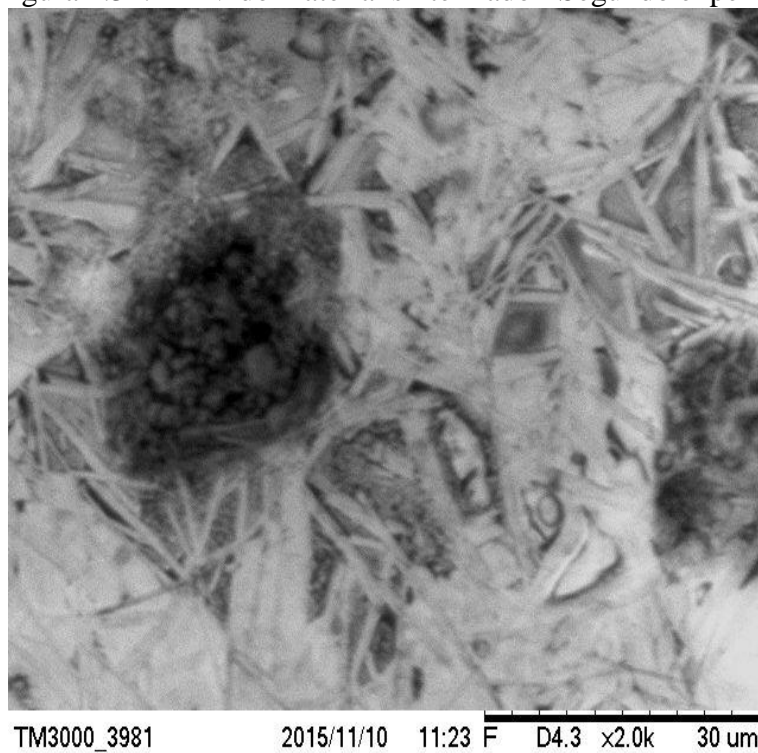


Figura 4.33: MEV do material sinterizado - Segundo experimento



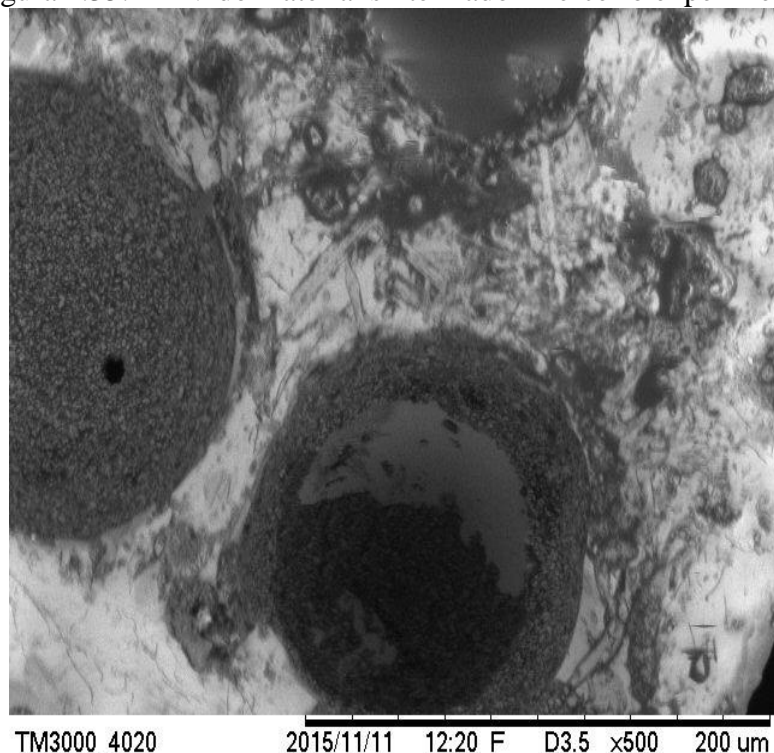
A constatação da formação de mulita no 2º Experimento mesmo com uma variação da velocidade quando comparado ao 1º Experimento, permite concluir que a formação de mulita está intrinsecamente relacionada a temperatura de sinterização e constituição da mistura sinterizada fato este previsto nos diagramas convencionais de equilíbrio para os sílico-aluminatos.

Figura 4.34: MEV do material sinterizado - Segundo experimento



As Figuras 4.35, 4.36 e 4.37 mostram os resultados de microscopia para o 3º Experimento.

Figura 4.35: MEV do material sinterizado - Terceiro experimento



Analogamente aos experimentos anteriores, observa-se a formação de mulita primária e secundária pelas mesmas razões citadas anteriormente.

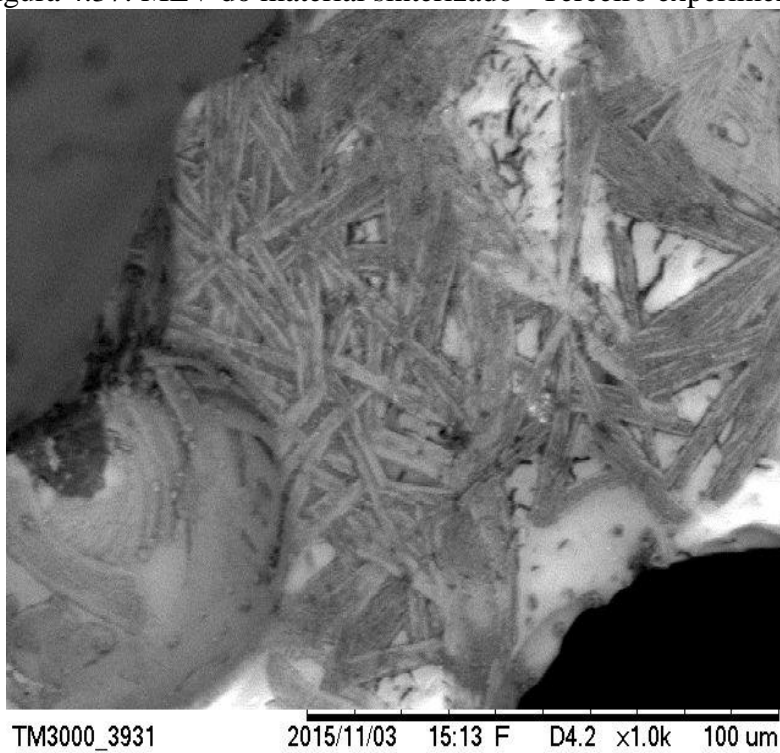
Quando comparados os três experimentos, constata-se que a variação de velocidade entre estes não interferiu na formação de mulita muito embora, possa haver diferença na quantidade de mulita formada durante cada experimento.

As microscopias de todos os experimentos permitem inferir que o agregado sintético produzido, nas diferentes velocidades de sucção do ar, apresenta potencial para ser utilizado no setor de construção civil por conta da formação de mulita que como mencionado anteriormente é a fase mineralógica que confere resistência mecânica ao material produzido. Todavia, tal potencialidade precisa ainda ser estudada de modo a ratificar a possibilidade de emprego deste material dentro da construção civil.

Figura 4.36: MEV do material sinterizado - Terceiro experimento



Figura 4.37: MEV do material sinterizado - Terceiro experimento





## 5. CONCLUSÕES

Diante dos dados expostos neste trabalho e mediante interpretação destes, pode-se concluir que:

O reator vertical de leito fixo projetado para este trabalho, atendeu a razão de sua elaboração pois permitiu um satisfatório processo de sinterização e consequente processo de obtenção de agregado sintético fato este garantido pelo registro dos valores de temperatura superiores a 1.000 °C, durante os ensaios experimentais fato que garantiu a eficiência das reações de estado sólido.

O processo de sinterização em reator de leito fixo proposto a partir da mistura de argila, cinza volante, carvão vegetal e cimento comercial mostrou-se satisfatório aja visto que foi possível produzir agregados sintético mediante seu uso.

Houve formação de mulita em todos os experimentos, fato este que garante a eficiência das reações de estado sólido. Tal afirmativa é comprovada pela difração de raios-X que evidencia a formação desta fase e pela microscopia eletrônica de varredura do material sinterizado que mostra a nucleação de mulita primária e secundária de morfologia acicular.

No que se refere a cinza volante, a mesma apresenta potencial para ser utilizada como constituinte de mistura a ser sinterizada para obtenção de agregado sintético, uma vez que, este resíduo é rico em sílico-aluminatos e tal constituição química quando submetida as elevadas temperaturas registradas em todos os experimentos realizados garantiu a nucleação e o crescimento de mulita acicular, formação comprovada pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, conferindo resistência mecânica significativa ao material produzido.

A análise das propriedades cerâmicas do material produzido condiz com o descrito na literatura no que se refere ao comportamento proporcional entre porosidade aparente e absorção de água e inversamente proporcional destas variáveis com a massa específica aparente.

A análise do agregado sintético produzido permitiu classifica-lo como agregado leve, segundo a ABNT NBR 9935:2011, uma vez que, seus resultados foram inferiores a 2.000 kg.m<sup>3</sup> (SI) ou 2 g.cm<sup>3</sup> (CGS).

Segundo a ABNT NBR 7211:2009 o agregado sintético produzido pode ser classificado como agregado graúdo.

Os resultados contidos neste trabalho permitem inferir que o agregado sintético produzido apresenta potencial para utilização futura, tendo na construção civil como um dos setores com maior possibilidade de uso devido à alta demanda deste setor por agregados.

Por fim, as contribuições deste trabalho estão relacionadas à capacidade que o material produzido tem em substituir agregados naturais, com o controle das propriedades cerâmicas e resistência mecânica do material produzido acrescido da diminuição dos impactos ambientais devido a destinação alternativa de rejeito industrial (cinza volante) contribuindo desta forma para a preservação ambiental.

## 5.1 SUGESTÕES

A título de sugestões, são expostos abaixo alguns pontos para a continuação da pesquisa em outras etapas:

I- Ensaios de resistência mecânica do concreto fabricado com o agregado.

II- Quantificação da mulita produzida após processo de sinterização.

III- Avaliar a influência do teor de mulita nas propriedades mecânicas do concreto fabricado com o agregado sintético.

## 6. BIBLIOGRAFIA

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004, “NBR 10004: Resíduos sólidos - classificação”, Rio de Janeiro.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009, “NBR 7211: Agregado para concreto”, Rio de Janeiro.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992, “NBR 12653: Materiais Pozolânicos”, Rio de Janeiro.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011, “NBR 9935: Agregados – Terminologia”, Rio de Janeiro.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983, “NBR 8112. Carvão vegetal – Análise imediata”, Rio de Janeiro.

AKSAY, L. A., PASK, J. A. Stable and metastable phase equilibria in the system  $Al_2O_3$ . **Journal American Ceramics Society**, v. 58, p. 507-512, 1975.

AMARAL, A. S. M., UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, Instituto de Tecnologia, **Secagem de materiais extrusados em um secador de convecção forçada utilizando argila do Estado do Pará**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos).

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Manual of Concrete Practice**. 1996. Use of Fly Ash in Concrete: ACI 232.2R, Farmington Hills.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1978, C 618: Standard Specification for Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Philadelphia.

BACELLAR, A. A., UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS. Manaus. **Competitividade da Alvenaria Estrutural na Cidade de Manaus**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de produção).

BASU, M., PANDE, M., BHADORIA, P.B.S., MAHAPATRA, S.C. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. **Progress in Natural Science** 19, p. 1173-1186, 2009.

BORLINI, M.C.; MENDONÇA, J. L. C. C.; VIEIRA, C.M.F., MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e macroestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Matéria**, vol.11, n° 4, 433-441p. 2006.

BORLINI, M. C., COSTA MENDONÇA, J. L. C., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, pp. 435-443. 2006.

BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M. New concept of the transformation sequence of kaolinite to mullite, **Nature**, v. 181, pp. 1333-1334. 1958.

BUTALIA, T. S.; WOLFE, W. E. Market opportunities for utilization of Ohio flue gas desulfurization (FGD) and other coal combustion products (CCPs). Volume 2. Findings, Recommendations, and Conclusions. Department of Civil and Environmental Engineering and Geodetic Science. **The Ohio State University**, 146 p., 2000.

CABRAL, E. M.; SÁ, R. J.; VIEIRA, R. K., VASCONCELOS, R. P. Utilização de massas cerâmicas na produção de agregado sintético de argila calcinada para uso em concreto. **Cerâmica**, v. 54, pp. 404-410. 2008.

CAMPOS, A. L. INSTITUTO DE TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA – ITA. Programa de Física e Química de materiais aeroespaciais do curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica. 2002. **Cinética de cristalização de mullita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada**. 132f. Dissertação (Mestre em Ciências).

CALARGE, L.M., SILVA, N.I.W., CHIES, F., ZWOSNOK, O. Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada - Caracterização de cinza pesada. In: Frankenberg, C.L.C., RayaRodrigues, M.T., Cantelli, M. (Org). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Certificação Ambiental**. Porto Alegre: EDIPUCRS, v. 1, p.130-139, 2000.

CALLISTER, W. D., 2008, **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7th Ed., New York, John Wiley.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. Caracterização dos Resíduos do Estado de Santa Catarina e as possibilidades de valorização na construção civil. 1997. In: **Anais: Encontro sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis**, p.81-86. Canela, RS, Brasil.

CHIES, F.; SILVA, N.I.W.; ZWOSNOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão - CIPECAL. In: Rocha, J.C. & John, U.M. **Utilização de Resíduos na Construção Habitacional**. Porto Alegre: Coleção Habitar, v. 4, p. 218-239, 2003.

CINCOTTO, M. A., KAUPATEZ, R. M. Z. Seleção de materiais quanto a atividade pozolânica , In: **Tecnologia de edificações**, pp.23-26. 1988.

CRUZ, A. A. F. UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA, Joinville. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. **Estudo sobre a utilização do resíduo da queima da biomassa em argamassas**. 2002, 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados).

DIXON, A. An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds. **Chemical Engineering and Processing**, V.35, p.323-331. 1996.

EMBRAPA, **Manual de métodos de análise de solos**. 2ª Edição. Rio de Janeiro. 1997.

EROL, M., KÜÇÜKBAYRAK, S., ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production. **Fuel** **86**, p. 706–714, 2007.

FIELITZ, P.; BORCHARDT G., SCHNEIDER H., SCHMUCKER M., WIEDENBECK M., RHEDE D. Self-Diffusion of Oxygen in Mullite. **Journal of the Ceramic Society**, v.21, p. 2577-2582, 2001.

FIGUÊREDO, D. V. **Manual para gestão de resíduos químicos perigosos de instituições de ensino e de pesquisa**. 1. ed. Belo Horizonte: Conselho Regional de Química de Minas Gerais, 2006. 364 p.

FILHO, J. M., **O Livro de Ouro da Amazônia**. Editora Geral Livros, 2007.

FREIRE, J. T. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO-COPPE. **Transferência de calor em meios porosos**. 1979. 223p. Tese de Doutorado.

HALL, M.; LIVINGSTON, W.R. Fly ash: quality, past, present and future and the effect of ash on the development of novel products. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 234-239, 2002.

HAMLEY, P. The removal of carbon from fly ash using supercritical water oxidation. In: **International Ash Utilization Symposium**, 4, Lexington, Kentucky, USA, Proceedings, University of Kentucky, p. 216-234, 2001.

HERCULANO, G. E. G. C. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MINAS GERAIS. **Estudo de soluções sólidas da mullita: fabricação e propriedades**. 2007. 155p. Dissertação de mestrado (Engenharia de Materiais).

HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1999, Aplicação do Rejeito do Processo Bayer (Lama Vermelha) como Matéria-Prima na Indústria de Cerâmica Estrutural. In: **Anais**: 43º. Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul, pp. 28101-28111, Florianópolis, SC, Brasil.

HOBBS, M. L., RADULOVIC, P T., SMOOT, L. D. Combustion and gasification of coals in fixed-beds, **Prog Energy Combust Sci**, 1993; 1996:505–86.

KHANNA, S.K.; MALHOTRA, P. Kinetics and mechanism of phenol adsorption on fly ash. **Ind J Environ Health**, 19, p. 224-237, 1977.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics, 2nd Edition**. 1976. 1017p. il.

KLEEBE, H.J.; SIEGELIN F., STRAUBINGER T., ZIEGLER G. Conversion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Powder Mixtures to 3:2 Mullite Following the Stable or Metastable Phase Diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.2521-2533, 2001.

LAURENTINO, Carmen Lucia. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **Transferência de calor em leitos fixos com aplicação em reatores de fermentação em estado sólido**. 2007. 105f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Alimentos).

LÓPEZ-ANTÓN, M.A.; DIÁZ-SOMOANO, M.; MARTÍNEZ-TARAZONA, M.R. Mercury retention by fly ashes from coal combustion: influence of the unburned coal content. *Ind Eng Chem Res*, 46, p. 927-931, 2007.

LYRA, J. S. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento**. 2010, 115p. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

MARTELLI, M. C. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduo de caulins das regiões do rio capim e do rio Jarí – Brasil**. 2006, 160p. Tese (Doutorado em Ciência na área de Geoquímica e Petrologia).

MARTINS, J.L. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. **Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura**. 2001, 128p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais)

MARTINS, M. F. UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Institut National Polytechnique de Toulouse. **The Structure of a Combustion front Propagating in a Fixed Bed of Crushed Oil Shale: Co-Current Configuration**. Ph.D. thesis, 2008.

MEHTA, P. K.; PITT, N. A. A new process of rice husk utilization. In: **International Conference on the utilization of Rice by-products**. p. 45-58. 1997.

MELO, A. O., MARTINS, M. F., QUARESMA, D., SOUZA, J. A. da S., NEVES, A. Sintering of clay pellets, charcoal and fly ash in a combustion cell in fixed bed: analysis of propagation of a combustion reaction front. In: **23<sup>rd</sup> ABCM International Congress of Mechanical Engineering**. Rio de Janeiro, Brasil.

MENEZES, R. M.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; 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.

MISSIAGGIA, R. R. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Programa de Pós-Graduação em Administração. **Gestão de resíduos sólidos industriais: caso Springer Carrier**. 2002, 116 p. Dissertação (Mestrado em Administração).

MONTEIRO, E. C. B. ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Avaliação do Método de Extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras**. 2002, 211p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil).

MORAVIA W. G., CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 52, 2006, Florianópolis. **Anais** 193-199. Associação Brasileira de Cerâmica - ABCERAM. Florianópolis, 2006.

MÖRTEL, H.; Entwicklung des gefuges in einem schnellbrandporzellan. **Deutschen Keramischen Gesellschaft**, v. 55, pp. 59-61, 1978.

MÖRTEL, H.; HEIMSTADT, K. Ceramics, **Werkstoffe und Korrosion- Materials and Corrosion**, v. 45, pp. 128-136. 1994.

MÖRTEL, H.; BOUBACAR, C. Analyse von hochreinen tonerden und der einfluss von verunreinigungen auf das sinterverhalten, **Deutschen Keramischen Gesellschaft**, v. 54. n. 8, pp.264-267. 1977.

MÖRTEL, H., KREBS, S., PHAM-GIA, K. Mulliten cristalisierung in der porcelan, **Deutschen Keramischen Gesellschaft**, v. 77, pp. 26-35. 2000.

MÖRTEL, H., SCHÜLLER, K. H. Vorgänge beim Brennen von Feinkeramik. **Sprechtsal**, p. 116, 1983.

NORTON, F. H. **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo, Edgard Blucher, 1973.

OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 27, No. 6, p. 555-564, 2004.

OLIVEIRA, L. G.; Lima, W. C. P. B.; LIMA, A. G. B. Transporte de calor em regime permanente em um reator cilíndrico circular de leito fixo: um estudo experimental. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.1, 48-58, 2011.

OZDEMIR, O., ERSOY, B., CELIK, M.S. Separation of pozzolonic materials from lignitic fly ash of Tuncbilek Power Station. In: **International Ash Utilization Symposium**, 4, Lexington, Kentucky, USA, Proceedings, University of Kentucky, p. 216-234, 2001.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology** (60) p. 57-72, 2004.

POPOVICS, S. **Concrete materials: properties, specifications and testing**. 2 Ed. New Jersey: Noyes Publications, 661 p. 1992.

PROCHASKA, S.; KLUG, F.J. Infrared-Transparent Mullite Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v.66, no 12, p.874-880, 1983.

QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. **Fuel**, v. 76, p. 793-799, 1997.

QUERALT, X., QUEROL X., LÓPEZ, S., PLANA, F. Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station. **Fuel**, v. 76, p. 787-791, 1997.

RAYSMAN, V.L. Technology for chemical-metallurgical coal ash utilization. **Energy and Fuels**, v. 11, p. 761-773, 1997.

REIS, A. W. C. R. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. Instituto de Tecnologia – ITEC. **Caracterização mineralógica do agregado obtido a partir da lama vermelha do processo Bayer**. 2014. 80p. il. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).



ROSÁRIO, K. A. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. **Concreto com utilização de agregado graúdo sintético produzido a partir da lama vermelha: Estudos de dosagem, propriedades e microestrutura.** 2013. 112p. il. Dissertação.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. S.; STARLING, T. **Materiais de construção civil.** 2 Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2002. 101 p. il.

RIBEIRO, D.V. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. **Influência da temperatura de calcinação nas propriedades cimentícias do resíduo de bauxita.** 2011. 72f. Relatório Científico (Pós-doutorado em Engenharia de Materiais).

ROCHA, J. C. INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA – IME. **Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para a máxima resistência mecânica.** 1981. 114p. il. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil).

ROSÁRIO, Kátia Alrelhia do. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, Instituto de Tecnologia – ITEC. **Concreto com utilização de agregado graúdo sintético produzido a partir da lama vermelha: estudos de dosagem, propriedade e microestrutura.** 2013. 113p, il. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil).

RYU, T. G., RYU, J. C., CHOI, C. H., Kim, C. G., YOO, S. J., YANG, H. S., KIM, Y. H. Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401-407, 2006.

SABEDOT, S.; SUNDSTRON, M. G.; BÖER, S. C.; SAMPAIO, C. H.; DIAS, R. G. O.; RAMOS, C. G. III CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO. 2011. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. Rio Grande do Sul.

SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas.** 2 Ed. Edgard Blücher, 1989. 408 p. v. 1.

SANTOS, M. E. *et. al.* Argila expandida como agregado para concreto leve. **Tema livre – Apresentado à reunião anual do IBRACON**, 1986.

SCHNEIDER, H.; OKADA K., PASK J. Introduction. In: Mullite and Mullite Ceramics. Chichester: Editora John Wiley & Sons Ltda, p. 1-2. 1994.

SHANMUGASUNDARAM, S., JAYANTHI, S., SUNDARARAJAN, R., UMARANI, C., JAGADEESAN, K. Study on Utilization of fly ash aggregates in concrete. **Modern Applied Science**, v. 4, 2010.

SILVA, A.L.M.F.; FELIPE, A. M. P. F.; CARDOSO, D. N. Determinação do ponto de carga zero da argila da região norte do Pará. **Revista Matéria**, 2015.

SILVA, N.I.W., CALARGE, L.M., CHIES, F., MALLMAN, J.E., ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, p. 184-187, 1999.

SOUZA, J. A. S. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, Instituto de Tecnologia - ITEC. **Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil**, 2010. 154p, il. Tese (Doutorado em Recursos Naturais).

TANCREDI, G. A. H., UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, Instituto de Tecnologia - ITEC. **Estudo das propriedades do concreto com adição de cinza de carvão mineral**, 2010. 100p, il. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

THOMÉO, J. C. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. **Transferência de calor em leito fixo: o modelo a dois parâmetros tradicional revisado**. 1995. 146p. il. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

TISHMACK, J.K. Use of coal combustion by-products to reduce soil erosion. In: **International Ash Utilization Symposium**, 4, Lexington, Kentucky, USA, Proceedings, University of Kentucky, p. 216-234, 2001.

TSUCHIAI, H. High active absorbent for SO<sub>2</sub> removal prepared from coal ash. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1404-1411, 1995.

VASSILEV, S.V., MENENDEZ, R., ALVAREZ, D., BORREGO, A.G. Multicomponent utilization of fly ash: dream or reality. In: **International Ash Utilization Symposium**, 4, Lexington, Kentucky, USA, Proceedings, University of Kentucky, p. 216-234, 2001.

VILCHES, L.F. Development of new fire-proof products made from coal fly ash: the Cefyr Project. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 361-366, 2002.

WENDER, A.A.; BALDO, B.B. O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico – Parte II. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998.