

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CERÂMICA VERMELHA INCORPORADA COM RESÍDUO DE CACAU

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/congea.14.23.III-016>

Geovana Carla Girondi Delaqua*, Elvis Pantaleão Ferreira, Carlos Maurício Fontes Vieira

* Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a incorporação de um resíduo dito combustível (casca de cacau) em massa cerâmica, avaliando as propriedades das cerâmicas queimadas. Foram feitos corpos de provas com diferentes percentuais do resíduo, e queimados nas temperaturas de 850 e 950°C com uma taxa de 3°C/min e mantidos na temperatura de patamar por 180min. Após foram avaliadas as propriedades de: absorção de água, retração linear, e tensão de ruptura à flexão por três pontos. O comportamento térmico foi avaliado por dilatometria linear. Com os resultados obtidos observou-se que por se tratar de um resíduo com grande quantidade de matéria orgânica, a quantidade deve ser avaliada para não prejudicar as propriedades da cerâmica. Com isto, é possível concluir que a incorporação deste resíduo em cerâmica é uma alternativa muito vantajosa para a indústria cerâmica, onde ocorre economia de energia no processo da queima.

PALAVRAS-CHAVE: Cacau; Resíduo; Incorporação; Cerâmica Vermelha.

INTRODUÇÃO

Como consequência do aumento populacional, o crescente volume de resíduos gerados tem causado preocupações relacionadas à disposição final, que muitas vezes são difíceis de serem reciclados naturalmente [1-3]. O aumento contínuo da quantidade de resíduos requer não apenas medidas que reduzam a geração, mas também de reciclagem e valorização.

O mercado da reciclagem vem crescendo, pois praticamente todo tipo de processo gera resíduo, conseqüentemente, novas estratégias de tratamento, incorporação e inertização são necessárias [4]. Em 2010, no Brasil, foi criada a Lei nº 12.305/10 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que são diretrizes relacionadas à gestão, bem como a responsabilidade na destinação adequada dos resíduos, dos diversos setores da sociedade. Aterros, embora apresentem uma concepção ambiental correta, não resolvem a questão, sendo a opção menos favorável na pirâmide de priorização do gerenciamento de resíduos sólidos (Lei 12.305/2010) [5].

Quanto à geração de resíduos sólidos orgânicos, oriundo do processamento de frutas, sabe-se que o Brasil ocupa a terceira colocação mundial no ranking da produção de frutas com produção de cerca de 40 milhões de toneladas, com colheitas significativas de Laranja, Banana, Melancia, Abacaxi e Uva [6]. Além disto, o setor de fruticultura está entre os principais geradores de renda, emprego, desenvolvimento rural e do agronegócio nacional. Exemplo disto é o cacau, que apresenta importância econômica crescente no país, tanto no mercado interno como externo. Em 2020, o valor das exportações de frutas foi de aproximadamente US\$ 875 milhões, e a quantidade exportada foi de 1 milhão de toneladas, o que representa uma quantidade bem pequena da produção. A previsão é que a proporção entre exportação e produção em 2026/27 seja bem expressiva [6].

No estado do Espírito Santo o cultivo de cacau tem sido incentivado em várias microrregiões, devido à sua importância para a diversificação das atividades agrícolas. A área ocupada com plantio é de 73,6 mil hectares, com uma produção anual em torno de 1,2 milhão de toneladas, gerando cerca de 1,5 bilhão de renda, sendo esta a terceira atividade de maior importância no PIB Agropecuário Capixaba, ficando atrás do setor cafeicultor e da pecuária.

Os frutos do cacau são utilizados na fabricação de doces, compotas, frutas desidratadas, secas ou cristalizadas, e geleias. As frutas também são utilizadas na fabricação de bebidas, como polpas, sucos, vinhos e fermentados alcoólicos. No processo de separação do fruto grandes quantidades de casca do fruto são descartadas na lavoura após sua colheita. O fruto do cacau possui cerca de 80% de casca, e tem sido utilizada como fonte de adubação orgânica nas próprias lavouras, como na alimentação de ruminantes na forma in natura, farinha seca, ou mesmo preservado como silagem.

A incorporação de resíduos de atividades industriais em produtos cerâmicos é uma alternativa tecnológica para reduzir tanto o custo, quanto o impacto ambiental causado pela destinação indiscriminada destes resíduos em lavouras. A incorporação de resíduos em cerâmica vermelha pode, inclusive, trazer benefícios ao produto final, caso estes possuam composição química-mineralógica adequada para o processamento da cerâmica vermelha [7 - 10]. Além de reduzir o impacto ambiental, o reaproveitamento de resíduos pode contribuir com a redução de custos de destinação por parte da empresa geradora, e para a indústria ceramista, além de melhoria da qualidade dos produtos, pode ocorrer economia de combustível durante o processo de queima [11 - 13]. Os resíduos ditos combustíveis são materiais constituídos parcialmente com carbono ou hidrocarbonetos que podem contribuir para a redução do consumo de combustível na etapa de queima da cerâmica. Porém, a quantidade e a granulometria devem ser avaliadas para não acarretar demasiado

aumento de porosidade na cerâmica de forma a prejudicar a absorção de água, bem como a resistência mecânica. Desta forma, este trabalho tem como objetivo encontrar uma aplicação útil e ambientalmente viável para os resíduos do beneficiamento do cacau, avaliando a influência da incorporação deste resíduo em diferentes percentuais nas propriedades físico-mecânica de uma massa argilosa tradicional, utilizada na produção de tijolos e telhas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados como matérias-primas: uma massa argilosa e resíduo da casca de cacau. A massa cerâmica analisada, cuja formulação foi elaborada empiricamente pela Cerâmica Sardinha, é constituída por 14% de areia amarela de Campos dos Goytacazes – RJ, 29% de argila amarela da mesma região e 57% de argila vermelha de Itaboraí- RJ. A casca de cacau foi doada por uma empresa da extração de cacau da região serrana no Espírito Santo – ES.

2.2. Métodos

2.2.1 Beneficiamento das matérias-primas

Após coletadas, as matérias-primas foram encaminhadas para o Laboratório de Materiais Avançados da UENF, onde passaram por beneficiamento. Inicialmente a massa argilosa foi seca em estufa 110°C por aproximadamente 24h para retirar a umidade do material, e a fim de diminuir o tamanho das partículas, foi desagregada com o auxílio de um triturador de mandíbula, e então com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana, até passagem completa em peneira granulométrica de 40#.

O resíduo de cacau inicialmente foi seco em temperatura ambiente para a eliminação do excesso de umidade por aproximadamente 48h. Após, foram secos em estufa com circulação de ar em temperatura de 70°C até obter massa constante. Após a secagem, foram moídas utilizando um moinho de facas até passagem completa em peneira de 40 mesh (abertura de 420 µm).

2.2.2. Preparo das composições

Depois de peneiradas as matérias-primas, foram preparadas formulações contendo massa cerâmica e resíduo de cacau. Para uma melhor homogeneidade das massas, foram misturadas a seco por 20 minutos em um moinho, para posterior umidificação das formulações. Uma formulação contendo apenas a matéria-prima argilosa foi preparada e queimada nas mesmas condições foi utilizada como referência.

2.2.3. Dilatometria linear

A determinação do coeficiente de dilatação linear é caracterizada pelo aumento ou retração do comprimento de um corpo ao ser submetido a um aumento de temperatura. Para isto, foram preparados corpos de prova cilíndricos com 2 g de material, o que resultou em um corpo de aproximadamente 10mm de altura, das formulação contendo apenas argila e da massa contendo 10% de resíduo de cacau. Para isto, foi utilizado um dilatômetro da marca NETZSCH - Modelo DIL 402, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura máxima de 1050°C, no Laboratório de Materiais Avançados- LAMAV, da UENF.

2.2.4. Processamento dos corpos de prova

Depois do preparo das composições contendo 0, 2,5, 5 e 10% de resíduo, as massas foram umedecidas com spray de água com 8% da massa, de modo a possibilitar a conformação. Após, para uma melhor uniformidade da umidade, as massas foram novamente passadas em peneira 40 mesh, e acondicionadas em sacos plásticos por um período de 24 h.

Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial, utilizando uma matriz de aço retangular com dimensões 114 X 25,0 X 11,0 mm, utilizando uma pressão de compactação de 35 MPa. Após a conformação, as dimensões e massas dos corpos de prova foram medidas utilizando-se um paquímetro digital da marca MITUTOYO (resolução ± 0,01mm), e balança digital INSTRUTHERM, modelo Bd-600 (precisão 0,1g), respectivamente. Para a perda da água adsorvida, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas até peso constante. Após a secagem, os corpos de prova foram queimados em forno laboratorial tipo mufla, com taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar (800 e 900°C), onde foram mantidos na temperatura por 180 min. O resfriamento foi por convecção natural, desligamento do forno, até atingir a temperatura ambiente. Quando retirados do forno, os corpos de prova foram novamente medidos e pesados, utilizando a mesma balança e paquímetro já citados, para a determinação das características físicas e mecânicas das amostras.

2.2.5. Determinação das propriedades físicas e mecânicas

Após a sinterização, os corpos de prova das composições elaboradas foram submetidos à determinação de propriedades físicas e mecânicas como: retração linear, absorção de água e resistência à flexão por três pontos.

2.2.5.1. Retração Linear de Queima (RLq)

Para a determinação da retração linear, neste trabalho foi de acordo com a norma ASTM C326 – 09 (2018) [14], onde os corpos de prova tiveram suas dimensões medidas antes e após a queima, utilizando-se um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01\text{mm}$). Posteriormente, a retração linear das peças foi calculada utilizando a Equação 1.

$$Rq (\%) = \frac{Ls-Lq}{Lq} \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

Sendo:

Rq -Variação da retração linear após a queima (em porcentagem);

Ls -Comprimento do corpo de prova seco;

Lq-Comprimento do corpo de prova após a queima.

2.2.5.2. Absorção de Água (AA)

Esta característica está diretamente relacionada à porosidade da peça e também a outras características como resistência mecânica, resistência ao gelo, dentre outras. Este ensaio foi executado de acordo com a NBR 15270/17 [15], onde os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C até que a massa num intervalo de 24h seja menor que 0,1%. Após, foram retirados e mantidos em um dessecador com sílica gel até atingirem temperatura ambiente, para então ser medida a massa. Os corpos de prova foram imersos em um recipiente contendo água deionizada, e mantidos em ebulição por 2 horas. Em seguida, foram resfriados e submersos em água corrente até que entrem em equilíbrio. Com uma flanela ligeiramente úmida, a água superficial de cada peça foi retirada e as massas registradas.

O índice de absorção de água (AA) foi calculado com o auxílio da Equação 2:

$$AA (\%) = \frac{Pu-Ps}{Ps} \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

Onde:

AA = Índice de absorção de água (em porcentagem);

Pu = Peso da peça saturada em água; úmida (g);

Ps = Peso da peça seca (g).

2.2.5.3. Tensão de ruptura à flexão

Para a determinação da resistência à flexão por três pontos foi de acordo com a norma ASTM C674-77 [16], utilizando uma máquina universal de ensaios da marca Instron e modelo 5582. A distância entre os cutelos de apoio foi de 90 mm, aplicando uma carga pelo cutelo superior com velocidade de 1 mm/min. Para determinar a carga de ruptura da placa, foi utilizando a Equação 3:

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot L \cdot P}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad \text{equação (3)}$$

Onde :

σ : tensão de ruptura à flexão, (MPa);

P: carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton);

L: distância entre os cutelos de apoio, (mm);

b: largura do corpo de prova, (mm);

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a dilatométrica linear da massa referência contendo apenas argila (0%), e a formulação com 10% de resíduo de cacau. Inicialmente não se observa uma variação dimensional significativa das composições até aproximadamente a temperatura de 500°C . Por volta de $500 - 600^{\circ}\text{C}$ pode-se notar a primeira retração das curvas. Esta

retração inicial está associada à eliminação de água de constituição dos argilominerais, e à transformação da caulinita em metacaulinita em temperaturas superiores a 540°C, bem como a uma sinterização inicial das partículas [20,21]. A segunda retração ocorre entre 800 - 900°C e pode estar associada ao início da sinterização da argila. Em temperaturas superiores a 1000°C, aproximadamente, a massa cerâmica e com o resíduo de cacau apresentam uma retração ainda mais significativa, com uma retração total de - 3,31% e -7,94%, respectivamente. O aumento na retração pode ser atribuído à recristalização de novas fases cerâmicas, assim como ao processo de vitrificação. As argilas caulínicas têm o início da formação de fase líquida por volta de 695°C, sendo mais intensificada em temperaturas superiores a 1000°C. A amostra contendo 10% de resíduo teve retração mais significativa representada pela combustão da matéria orgânica presente.

Avaliando a etapa da sinterização, entre 450 e 900°C a retração da massa cerâmica foi de - 1,73% e para a formulação contendo o resíduo foi de - 3,60%. Entre 900 e 1050°C, esta retração foi mais intensificada pelo incremento da temperatura, representando -1,71 e - 4,30%, respectivamente.

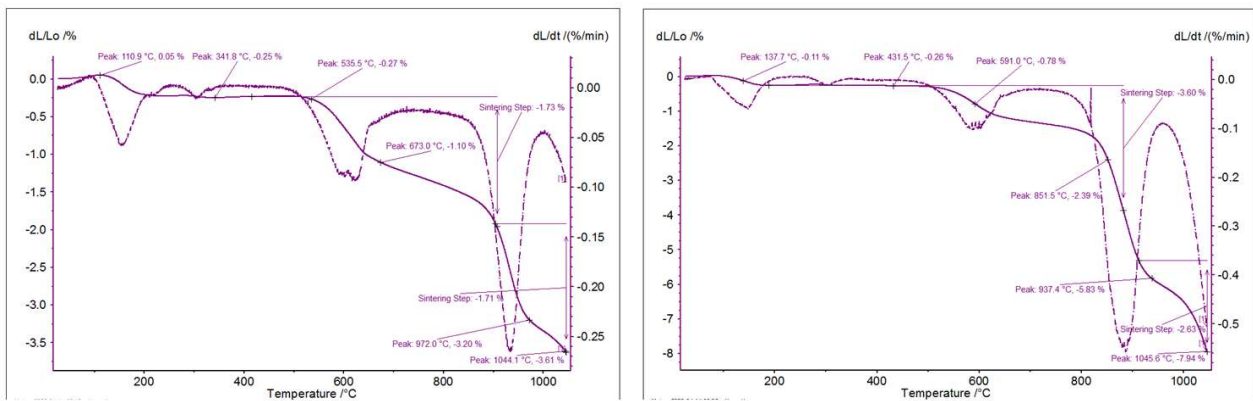


Figura 1: Dilatometria Linear da massa referência (0%), e da formulação com 10% de resíduo de cacau.

A Figura 2 apresenta os resultados de Absorção de Água (AA) dos corpos de prova queimados nas temperaturas e formulações estudadas. É possível observar que os valores de AA aumentaram de acordo com a maior quantidade de biomassa incorporada. Estes resultados são explicados devido à perda de massa durante a queima da matéria orgânica, liberando CO₂, ocasionando aumento da porosidade nas peças, com isto, uma maior absorção de água.

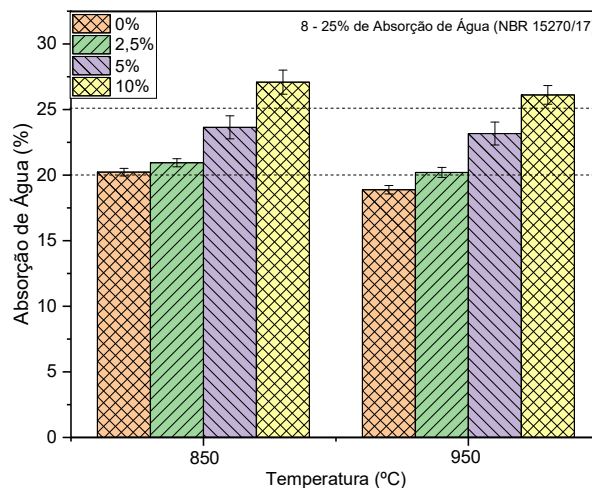


Figura 2: Absorção de água das formulações estudadas.

Em todas as temperaturas, as massas contendo 2,5 e 5% de resíduo incorporados atenderiam à norma técnica para absorção de água NBR 15270/17 [15], que considera que para a fabricação de tijolos e blocos cerâmicos a AA deve estar entre 8 e 25%. A massa contendo 10% e resíduo não atenderia esta norma em nenhuma temperatura investigada neste trabalho. É possível observar ainda uma leve redução nos valores da absorção de água quando queimados na temperatura de 950°C. Isto ocorre devido a uma redução na porosidade com o aumento da temperatura e aumento da formação de fase líquida, influenciando positivamente na redução da AA, pois ocorre uma diminuição da porosidade, consequência das reações que ocorrem durante sinterização.

Na Figura 3 são apresentados os resultados da retração linear (RL) das peças sinterizadas, em função da quantidade de resíduo de cacau em forma de pó adicionado, e da temperatura, assim como faixas de baixa, média e alta variação, segundo o recomendado por Más (2002) [22].

Observa-se que para a temperatura mais baixa estudada (850°C) ocorreu uma menor variação das peças, o que indica baixo nível de sinterização nessas temperaturas. A massa referência teve uma retração de 0,90%, ficando localizada na faixa de baixa retração. Quando adicionou resíduo à massa e queimadas nesta mesma temperatura, houve um aumento na retração, mas todas ficaram localizadas na faixa de média retração. Más (2000) [22] recomenda que a retração de peças cerâmicas não excedam 2%, para não causar variação dimensional nas peças. Quando aumentou a temperatura houve um aumento considerável na retração, e apenas a massa referência e com 2,5% de resíduo não ultrapassaram esta recomendação.

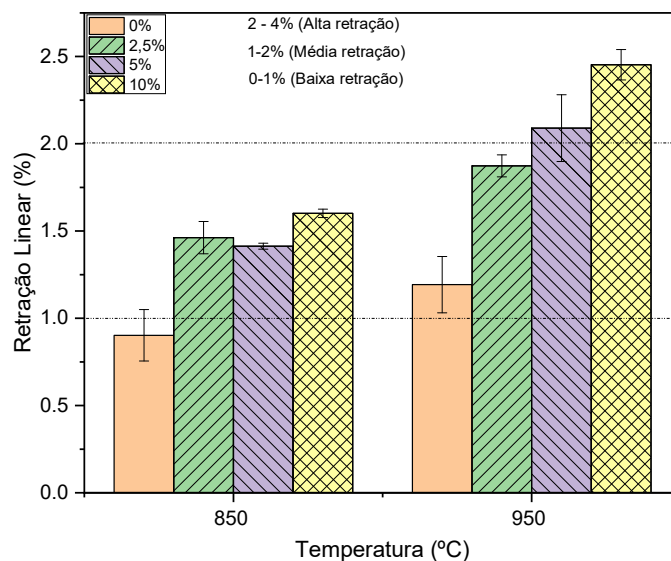


Figura 3: Retração linear das formulações estudadas em função da temperatura de queima.

Na Figura 4 são apresentados os resultados de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) dos corpos de prova das formulações estudadas. Como é possível observar, a massa contendo apenas argila, considerando a barra de erro, nas duas temperaturas estudadas (850 e 950°C), atenderia o recomendado por Santo (1989) para a fabricação de telhas e blocos vazados (6,5MPa e 5,5 MPa, respectivamente). As massas com o resíduo de cacau, quando adicionado em menor percentual (2,5%), considerando a barra de erro atenderia o recomendado para a produção de blocos estruturais. As massas com maiores teores de resíduo (5 e 10%) tiveram esta propriedade prejudicada, mas mesmo assim atenderiam o recomendado para a produção de tijolos de alvenaria, onde o autor estipula que o mínimo seja 2MPa. Por apresentar característica combustível, durante a queima ocorre perda de massa devido à combustão da matéria orgânica, liberando CO₂, ocasionando aumento da porosidade nas peças, com isto, acarretando em uma menor resistência.

Figura 4: Tensão de ruptura à flexão das formulações estudadas.

4 CONCLUSÃO

Ao avaliar os resultados obtidos, pode-se concluir que a incorporação do resíduo oriundo de cooperativa cacaueteira na produção de cerâmica vermelha é uma alternativa como um destino sustentável e de possível realização. Entretanto, a quantidade adicionada deve ser de forma prudente, para que as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas não sejam prejudicadas. A pesquisa realizada mostrou-se de muita importância, pois propõe meios de uma destinação adequada a este resíduo devido à quantidade gerada. Além disto, a adição do resíduo em massa cerâmica pode trazer ganhos para a indústria ceramista, com economia de energia e combustível na etapa da queima.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UENF, a CAPES, ao CNPq proc. nº 302976/2022-1, a FAPERJ proc. nº E-26/200.847/2021 pelo apoio financeiro, e a Arte Cerâmica Sardinha pela doação da matéria-prima argilosa utilizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Monteiro SN, Alexandre J, Margem, JI, Sanchez R, Vieira CMF Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Construction and Building Materials*, 22, p.1281-1287, 2008.
2. Raupp-Pereira F, Hotza D, Segadães AM, Labrincha JA, Ceramic formulations made of different wastes and natural sub-products. *Ceramics International*, 32, p. 173-179, 2006.
3. Godinho KO, Rabelo TR, Holanda JNF, Silva AGP Incorporação de resíduo de vidroemcerâmica vermelha. In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR., Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p. 1-10, 2004.
4. Balaton VT, Gonçalves PS, Ferrer LM Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha, *Cerâmica industrial*, (6)(2002).
5. BRASIL. Lei 12.305, de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos –PNRS
6. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019). <https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/>. Acessado em 01 de dezembro de 2019.
7. Dondi M, Marsigli M, Fabbri B, *Tile & Brick Int.* 13, (1997)218.
8. Dondi M, Masigli M, Fabbri B, *Tile & Brick Int.* 13, (1997)302.]
9. Segadães AM, Kniess C, Acchar W, Kuhnen NC, Hotza D, *Proceedings 2004 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Madrid, Spain (2004),503.
10. Andrés A, Carmen DM, Coz A, Viguri JR, Irabien A, *Proceedings 2004 Global Symposium on Recycling*,

- Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, Spain (2004), 171.
11. Dondi M, Guarini G, Raimondo M, Venturi I, Journal of the European Ceramic Society 22, (2002) 1737.
 12. Oliveira SEM, Machado SQ, Holanda JNF Caracterização De Resíduo (Lodo) Proveniente De Estação De Tratamento De Águas Visando A Sua Utilização Em Cerâmica Vermelha. Revista Cerâmica Industrial (Abceram), N° 50, P. 324-330, 2004.
 13. Vieira CMF, Souza ETA, Monteiro SN Efeito da Incorporação de chamote de tijolos na microestrutura de telhas cerâmicas. Anais do 59º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP, 2004. p.1462-1469.
 14. ASTM - American Society For Testing And Materials C326 -18 - Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays, 2018.
 15. ABNT NBR 15270. Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria – Parte 1 :Requisitos, 2017.
 16. ASTM - American Society For Testing And Materials C674-77. Flexural properties of ceramic whiteware materials, 1977.
 17. Monteiro SN, Vieira CMF. Tile and Brick, v. 18, n. 3, p 152 – 157, 2002.
 18. Cargnin M, De Souza SMAGU, De Souza AAU, De Noni Jr A (2011). Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa (Determination of kinetic parameters of sintering of ceramic type BIIa single firing). Cerâmica, 57(344), 461-466.
 19. Vieira CMF, Pinheiro RM (2011). Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Cerâmica vol. 57 no. 343*, 319-323.
 20. Vieira CMF, Monteiro SN (2009). Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. Rev. Materia - RJ, 14, 3- 881-905. <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo1109>
 21. Vieira CMF, Intorne SC, Vernilli Jr F, Monteiro SN (2007). Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. Revista Matéria, 12(2), 269-275
 22. Más E. Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha. São Paulo: Editora Pólo Produções Ltda, 2002.