

# Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria-prima na Produção de Cerâmica Vermelha: Considerações quanto aos Mecanismos de Sinterização

Júlio César Cestari Pureza, Juliane Vicenzi\*, Carlos Pérez Bergmann

Laboratório de Materiais Cerâmicos – DEMAT/EE/UFRGS, Av. Oswaldo Aranha 99 sala 705, CEP 90035-190, Porto Alegre, Brasil \*e-mail: jvicenzi@ufrgs.br

**Resumo:** Este trabalho avalia comparativamente o efeito sobre a sinterização da adição de diferentes resíduos de baixa granulometria incorporados a argilas para processamento cerâmico tradicional. Foram utilizadas argilas da região de Sangão e Forquilhinha (Santa Catarina), bem como os seguintes resíduos: resíduo siderúrgico da produção de aço em forno elétrico (pó de aciaria), resíduo de atomizador de uma indústria de revestimentos cerâmicos e resíduo do polimento de grês porcelanato. Após a caracterização das matérias-primas, foram formuladas massas cerâmicas na relação argila/resíduo de 5:1 para cada resíduo. Como padrão de comparação, utilizou-se a formulação apenas com argilas. As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem e submetidas à queima em forno elétrico tipo mufla nas seguintes temperaturas 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C. Os corpos cerâmicos assim obtidos foram caracterizados segundo suas propriedades físicas (retração linear e absorção de água – curva de gresificação) e mecânicas (resistência mecânica à flexão a quatro pontos). Os resultados mostraram que além da viabilidade de utilização dos resíduos investigados, suas características físico-químicas influenciaram os mecanismos de sinterização. O pó de atomizador de indústria cerâmica promove um incremento na taxa de sinterização em temperaturas superiores, região predominante de sinterização no estado sólido, o resíduo pó de aciaria promoveu uma sinterização mais intensa.

Palavras-chave: sinterização, cerâmica, resíduos, atomizador, grêsporcelanato, pó de aciaria.

## 1. Introdução

A intensidade do crescimento industrial e demográfico ocorrido nas últimas décadas trouxe como conseqüência a geração de quantidades significativas de resíduos. Atualmente, esforços tecnológicos têm sido concentrados nas ações que levem à utilização de tecnologias limpas, que possibilitam a eliminação total dos resíduos<sup>1</sup> ou incorporação destes dentro do próprio processo produtivo que os gerou ou, ainda, como matéria-prima em outros processos produtivos.

No Brasil, doze mil empresas, entre olarias e cerâmicas, consomem 15 milhões de toneladas de argila mensalmente<sup>2</sup>. As argilas empregadas como matéria-prima na indústria cerâmica tradicional são constituídas de óxidos como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO e apresentam baixa granulometria. Devido ao elevado consumo destas matérias-primas, observa-se que há um potencial a ser explorado, no que tange a reutilização de resíduos com características semelhantes.

Todo resíduo industrial que apresenta baixa granulometria possui uma característica objetivada pela indústria cerâmica. Isto porque, a granulometria das matérias-primas interfere em diversas propriedades como, por exemplo, plasticidade da massa, taxas de sinterização, porosidade final e densidade. Muitas vezes a baixa granulometria é obtida por meio de operações de moagem, operação esta, que eleva os custos de produção.

Assim, a utilização de matérias-primas com menores tamanhos de partículas minimizaria custos em moagem. Neste contexto, a utilização de resíduos de baixa granulometria e com características cristalográficas, químicas e físicas semelhantes às argilas apresenta-se como uma ótima alternativa na fabricação de produtos cerâmicos.

Entre os muitos resíduos que apresentam estas características, pode-se destacar o pó da indústria siderúrgica, resíduo do atomizador de indústria cerâmica e resíduo do polimento de grês porcelanato.

# 1.1. Resíduo da indústria siderúrgica (pó de aciaria)

A produção mundial de aço vem apresentando crescimento contínuo nos últimos anos, e o mercado brasileiro reflete esta tendência. Segundo o *International Iron and Steel Institute*<sup>3</sup>, a produção mundial é da ordem de 900 milhões de toneladas de aço anuais, sendo que 33,4%<sup>4,5</sup> são produzidos via FEA (fornos elétricos a arco).

No processo de fabricação de aço, via FEA, a sucata é fundida via ação do arco voltaico, energia proveniente de queimadores e reações químicas, principalmente as resultantes da injeção de oxigênio. Vários materiais são adicionados ao processo, destacando-se cal, grafite, entre outros, e a combinação dos fatores acima, associada às características de cada matéria-prima envolvida, provoca a formação de um pó, extremamente fino, na quantidade de aproximadamente de 15 a 20 kg/t de aço produzido<sup>4</sup>. Segundo os dados acima, tem-se uma geração anual de 2 a 3 milhões de toneladas de pó de aciaria sendo desse total, 100.000 a 200.000 t no Brasil. A Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT classifica-o como resíduo perigoso, Classe I, conforme a NBR 10.004 (Anexo B, Listagem 2 – Resíduos perigosos de fontes específicas - Código K061).

#### 1.2. Resíduo de atomizador

Com a busca contínua de qualidade na indústria de revestimentos, a preparação das massas tem assumido uma importância crescente dentro do processo produtivo, no sentido de melhorar a qualidade do produto final, bem como permitir uma diferenciação de produtos dentro de um mercado extremamente competitivo.

Na preparação de matérias-primas, no que diz respeito à moagem, pode-se efetuá-la a seco ou moagem atomizada (via úmida). Essa última representa 60% na produção de revestimentos<sup>6</sup>. Nessa etapa, a massa cerâmica é submetida à moagem, em meio líquido, visando à obtenção de um produto líquido chamado barbotina. A massa cerâmica é obtida da barbotina por desumidificação por meio de *spray-dryers* ou atomizadores. Algumas frações granulométricas (~2%), muito finas, são arrastadas pela chaminé juntamente com o ar quente<sup>7</sup> e ficam retidas nos sistemas de controle ambiental. O tipo de geração de calor e o sistema de controle da temperatura podem incorporar outros componentes a estes resíduos. Tomandose a produção brasileira, chega-se a uma estimativa de geração de 110.000 t/ano deste resíduo.

### 1.3. Resíduo de grês porcelanato

O período de tempo da década de 1970 até metade dos anos 1980 foi caracterizado por uma revolução tecnológica na indústria cerâmica de revestimento, com a introdução da utilização da queima rápida (monoqueima), e mais especificamente no final desse período, com o surgimento do grês porcelanato<sup>8</sup>.

A introdução do polimento e de técnicas de decoração conferem ao grês porcelanato características (principalmente o brilho) que tornaram possível o uso deste produto em locais onde, anteriormente, utilizavam-se pedras naturais<sup>9</sup>. Além disso, com o objetivo de se obter peças exatamente com o mesmo tamanho, são feitas retíficas, precedidas por operações de tratamento superficial, onde se destaca o polimento. Essas etapas são geradoras de resíduo sólido. A produção brasileira desse resíduo é inferior a 5% do total produzido na indústria de revestimento cerâmico, podendo chegar a 40.000 t/ano.

### 2. Materiais e Métodos

No desenvolvimento deste trabalho, adotou-se a seguinte seqüência na obtenção dos corpos cerâmicos: preparação e caracterização das matérias-primas, formulação das massas cerâmicas, conformação de corpos-de-prova, secagem e queima a diferentes temperaturas. Os corpos cerâmicos foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas e mecânicas.

### 2.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram duas argilas e três resíduos. As argilas foram denominadas de AA (Região de Forquilhinha-SC) e AV (Região de Sangão-SC) e são empregadas industrialmente na fabricação de produtos cerâmicos. Os resíduos, pó de acabamento de grês porcelanato – PG e resíduo do atomizador – AT, são provenientes de indústrias cerâmicas de revestimentos da Região de Criciúma, Santa Catarina e o pó de aciaria – AC é proveniente do processo de fabricação de aços, no Rio Grande do Sul.

As matérias-primas após a moagem a seco em moinho planetário foram caracterizadas quanto à composição química (fluorescência de raios X), apresentada nas Tabelas 1 e 2; ao tamanho de partícula (granulômetro a laser), apresentada na Tabela 3 e à composição cristalográfica (difração de raios X), apresentada na Tabela 4.

## 2.2. Métodos

As formulações foram preparadas utilizando duas argilas e um dos resíduos investigados sempre com o mesmo percentual em peso na (proporção 5:1). A formulação "branca" de comparação foi preparada sem a utilização de resíduos, para ser o padrão de referência.

A mistura foi realizada a seco em moinho planetário, utilizando-se a proporção massa sólida e corpos moedores de 1:0,5, por um período de cinco minutos. A água acrescida à mistura foi calculada em 8% em peso. Foi utilizado como plastificante PVA na proporção de 5% do líquido total, sendo suficiente para que as formulações adquirissem a plasticidade na conformação por prensagem. A Tabela 5 apresenta as formulações desenvolvidas neste trabalho.

Os corpos-de-prova das matérias-primas e das formulações foram conformados em uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, com área da base de 60 x 20 mm<sup>2</sup> e espessura média de

	0	• ~		1	/ 1	1		· ·	• •
lahola I	( 'om	nosicao	annumica	doe	recidiioc	da	inductria	ceramica.	e aroulae
$\mathbf{I}$	COIII	DUSICaU	uummea	uos	residuos	ua	muusuia	corannea	c arginas.

				U
Óxido	Argilas (%)		Resíduos (%)	
	AA	AV	AT	PG
SiO <sub>2</sub>	67,32	64,76	64,53	68,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,06	17,61	19,91	18,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,55	5,23	1,62	1,72
MnO	0,02	0,02	0,02	0,03
MgO	0,80	0,67	1,38	3,18
CaO	0,04	0,28	1,94	1,86
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,52	2,71	2,01
K,O	2,18	1,48	2,19	2,13
TiÔ,	0,90	1,58	0,64	0,73
P2O <sub>5</sub>	0,10	0,04	0,07	0,07
PF	6,90	7,80	5,00	1,00

Tabela 2. Composição química pó de aciaria.

Elemento	%
Zn	23,95
Fe	21,43
Ca	2,02
K	2,02
S	1,26

**Tabela 3.** Distribuição granulométrica das diferentes matérias-primas (valores em  $\mu$ m).

Matéria-prima	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>médio</sub>
Argila amarela (AA)	0,97	7,04	25,51	10,84
Argila verde (AV)	1,01	6,71	30,08	12,86
Pó Atomizador (AT)	1,89	11,89	38,27	16,44
Pó Grês-porcelanato (PG)	0,96	4,58	21,89	8,27
Pó de Aciaria (AC)	0,14	0,66	11,03	3,50

Obs.:  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  são percentagens (10, 50 e 90%) as quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.

**Tabela 4.** Fases identificadas pela difração de raios X em cada argila e resíduo investigada.

	Fases presentes			
Argila (AA)	Quartzo	SiO <sub>2</sub>		
	Muscovita	KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		
	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>		
Argila (AV)	Quartzo	SiO <sub>2</sub>		
	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>		
	Caolinita- montmorilonita	$NaO_{3}.3Al_{4}Si_{6}O_{15}(OH)_{6}.4H_{20}$		
Pó atomizador	Quartzo	SiO <sub>2</sub>		
(AT)	Albita-calcica	(Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		
	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>		
	Muscovita	KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		
	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$		
Pó de grês	Quartzo	SiO <sub>2</sub>		
porcelanato (PG)	Albita	NaAlSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		
	Mulita	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>		
Pó aciaria (AC)*	Zincita	ZnO		
	Frankilinita	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Quartzo	SiO <sub>2</sub>		
	Magnetita	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

\*Listadas as fases de maior significância.

Tabela 5. Identificação das formulações.

Matérias-primas	AAV	AAT	APG	AAC
AA	60	50	50	50
AV	40	33,3	33,3	33,3
AT	-	16,7	-	-
PG	-	-	16,7	-
AC	-	-	-	16,7

7 mm, utilizando-se uma pressão de prensagem de 20 MPa. Após prensados, os corpos-de-prova foram secos ao ar por 24 horas e em estufa, a 110 °C, também por 24 horas. A seguir, efetuou-se a queima dos corpos-de-prova em forno elétrico tipo mufla, com taxa de aquecimento de 150 K/h, patamar de queima de 4 h nas temperaturas de 800, 900, 950, 1000 e 1100 °C. Os corpos cerâmicos obtidos foram caracterizados quanto a propriedades físicas (retração linear, absorção de água (ASTM 133/94)) e mecânicas (resistência mecânica à flexão (ASTM 133/97)).

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a curva de gresificação para as formulações preparadas. Os resultados obtidos indicam que a incorporação de resíduos (AAT, APG e AAC) promoveu nos corpos cerâmicos, a partir de 850 °C, uma maior densificação, levando a valores menores de absorção de água (AA) e maiores de retração linear (RL), quando comparados aos corpos cerâmicos formulados apenas com argilas (AAV).

A análise destes resultados deve considerar os fatores que concorrem para a densificação do corpo cerâmico durante a etapa de queima. Muitos fenômenos, independentes entre si, atuam na massa cerâmica durante a queima, concorrendo para os processos de i) sinterização em estado sólido; e ii) sinterização via fase vítrea.

Para efeito de análise das curvas de gresificação da Figura 1 sob a óptica do processo de sinterização em estado sólido ou com fase vítrea, poder-se-ia separar os fenômenos atinentes em dois grupos quanto à temperatura preferencial de atuação: sinterização com fase vítrea a temperaturas até 950 °C e sinterização seca, preponderantemente, a partir de 950 °C. De fato, verifica-se pela Figura 1 que até aproximadamente 950 °C os corpos cerâmicos queimados apresentaram valores de AA bastante similares, entre 20 e 25%, indicando que a sinterização por fase vítrea se manifesta em todas as massas cerâmicas. As diferenças entre os valores observados podem ser imputadas às diferenças na sinterabilidade (por fase vítrea) das massas cerâmicas. Portanto, embora as argilas utilizadas fossem iguais para todas as formulações, os resíduos apresentariam sinterabilidade (por fase vítrea) diferenciadas.

A análise do comportamento individual de cada resíduo fornece informações que são úteis na avaliação de sua influência nas diversas formulações. De fato, a Figura 2 permite observar como ocorre a densificação em função da temperatura dos corpos cerâmicos produzidos a partir das matérias-primas em separado. Por essa figura, pode-se observar que ambas as argilas utilizadas têm curvas de gresificação bastante semelhantes às verificadas para o conjunto das formulações (apresentadas na Figura 1) e semelhantes, sobretudo à do pó do atomizador até a temperatura de 950 °C. Já, os resíduos, pó de aciaria e do polimento de grês porcelanato apresentaram parca gresificação até 950 °C.

Na estimativa dessa sinterabilidade por fase vítrea, contariam características como:

 composição química/cristalográfica: a presença de fundentes, agentes formadores de fase vítrea de baixa viscosidade. Neste quesito, as argilas assegurariam uma quantidade de fundentes igual para todas as massas, e os aditivos se encarregariam de



**Figura 1.** Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações AAV, AAT, APG, AAC.



**Figura 2.** Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das matérias-primas: argilas da região de Forquilhinha-SC (AA), da região de Sangão-SC (AV), e resíduos pó de aciaria (AC), pó do atomizador (AT) e pó do polimento de grês porcelanato (PG).

aportar fundentes extras ao processo de sinterização por fase vítrea. Esse aporte seria então diferente para cada resíduo; e

 área superficial e granulometria: reatividade da massa. Os resíduos apresentam diferenças substanciais na granulometria e na área superficial. Essas diferenças contam para a dissolução na fase vítrea dos fundentes/íons presentes nos resíduos. Concomitante com essa dissolução, os silicatos vão perdendo viscosidade, e aumentam sua capacidade de diluir as partículas com as quais estão em contato, sendo esta interface proporcional à área de contato entre a fase vítrea e as partículas que constituem a massa cerâmica.

A Figura 3 apresenta a densificação dos corpos cerâmicos, em função da granulometria (aqui representada pelo tamanho médio de partículas) em função das temperaturas de queimas de 800 e 900 °C dos corpos cerâmicos produzidos a partir das matérias-primas. Pode-se constatar que a densificação dos corpos cerâmicos na faixa de temperatura analisada (800-900 °C) variou diretamente com o aumento do tamanho médio das partículas da matéria-prima. Isto é, o resíduo mais grosseiro apresentou maior densificação, incluindo aí as argilas.

Uma evidência adicional advém da análise da Figura 4 que relaciona a densificação, através da absorção de água, em função da área superficial das partículas para as mesmas temperaturas de queimas de 800 e 900 °C dos corpos cerâmicos produzidos a partir das matérias-primas em separado. Da mesma forma, houve um comportamento insólito do corpo cerâmico fabricado só com resíduo de polimento de grês porcelanato, comparado com o fabricado só com pó de aciaria: a absorção de água foi menor para o primeiro, embora esse apresentasse menor área superficial, quando comparada com a do pó de aciaria.

Essas inconsistências, considerando que a sinterização vítrea dependeria da reatividade das partículas, dada pela área superficial (estreitamente ligada à granulometria das partículas), permitem supor que a composição química/cristalográfica desempenha papel preponderante ao da área superficial/granulometria na densificação das amostras, na faixa de temperatura até 900 °C.

Considerando a origem dos resíduos investigados neste trabalho, verifica-se que o pó do polimento de grês porcelanato e o pó de aciaria, pelo processamento térmico a que foram submetidos, podem ser considerados materiais inertes (já sofreram transformações térmicas em sua composição cristalográfica) se comparados com o pó do atomizador e as próprias argilas utilizadas. Assim, a reatividade dos dois primeiros resíduos seria menor, além da menor área superficial.

De fato, a Tabela 6 apresenta a variação da composição cristalográfica das matérias-primas investigadas em função da temperatura de queima (antes da queima, a 800, 950 e 1100 °C). Por meio desta tabela, pode-se constatar que as fases pré-existentes, de maior significância, se mantiveram praticamente inalteradas para os resíduos AC e PG. Já as argilas e o resíduo do atomizador sofreram transformações térmicas típicas para produtos argilosos.

Da mesma forma, se analisadas as composições cristalográficas dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações argilas + resíduos, listados na Tabela 7, pode-se verificar que os fundentes sódio e potássio migram (total ou parcialmente) das fases cristalinas para as fases vítreas, pois a técnica de difração não identificou fase cristalina com esses íons após queima a temperatura mais elevada.

Observando novamente os dados apresentados na Figura 1 em temperaturas superiores a 950 °C, pode-se constatar que entre as formulações com resíduos, a que utilizou pó de aciaria (AAC), material de menor granulometria, apresentou o maior percentual de



Figura 3. Variação da absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos obtidos em função do diâmetro médio de partícula para as matérias-primas analisadas, nas temperaturas de 800 e 900 °C.



**Figura 4.** Variação da absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos obtidos em função da área superficial das matérias-primas analisadas, nas temperaturas de 800 e 900 °C.

MP	Temperatura	Apos queima			
	Ambiente	800 °C	950 °C	1100 °C	
AC	Zincita - ZnO Frankilinita - ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Quartzo - SiO <sub>2</sub> Magnetita - FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Hematita - F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zincita - ZnO Frankilinita - ZnF $e_2O_4$ Quartzo - SiO <sub>2</sub> Magnetita - F $e_2O_4$ Hematita - F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zincita - ZnO Magnetita - FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Hardystonita - Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Zincita - ZnO Magnetita -FeFe $_2O_4$ Frankilinita - ZnFe $_2O_{44}$	
PG	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Albita - NaAlSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Mulita - $3Al_2O_3.2SiO_2$	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Albita - NaAlSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Mulita - $3Al_2O_3.2SiO_2$	Quartzo - $SiO_2$ Albita - NaAlSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Mulita - $3Al_2O_3.2SiO_2$	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Albita - NaAlSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Mulita - Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> Spinélio - MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
AT	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Albita - (Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Caolinita - Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> Talco - Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Muscovita - KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Albita - (Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Muscovita-KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Quartzo - $SiO_2$ Albita - NaAlSi $O_3O_8$	Quartzo - $SiO_2$ Mulita - $Al_6Si_2O_{13}$	
AA	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Muscovita - KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Caolinita - Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Muscovita - KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Microclinio - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Quartzo - SiO <sub>2</sub>	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Cristobalita - SiO <sub>2</sub> Mulita - Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	
AV	$\begin{array}{l} \text{Quartzo - SiO}_2\\ \text{Caolinita - Montmorilonita- NaO}_3.\\ 3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6.4\text{H}_{20}\\ \text{Caolinita - Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \end{array}$	Quartzo - $SiO_2$ Muscovita - $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ Microclinio - $KAlSi_3O_8$	Quartzo - SiO <sub>2</sub> Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cristobalita - SiO <sub>2</sub> Mulita - Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	Quartzo - $SiO_2$ Cristobalita - $SiO_2$ Mulita - $Al_6Si_2O_{13}$	

Tabela 6. Composição cristalográfica dos corpos cerâmicos obtidos das argilas e dos resíduos investigados, antes e após queima a 800, 950 e a 1100 °C.

10

Formulação	Constituintes a 800 °C	Constituintes a 950 °C	Constituintes a 1100 °C
AAC	Quartzo - $SiO_2$	Quartzo - $SiO_2$	Quartzo - $SiO_2$
	Frankilinita - $ZnFe_2O_4$	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Hematita - $Fe_2O_3$
	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Hematita - $Fe_2O_3$	Óxido de Ferro - $Fe_3O_4$
	Muscovita - KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	2 5	5.
	Magnetita - FeFe $_{2}O_{4}$		
AAT	Quartzo - SiO <sub>2</sub>	Quartzo - $SiO_2$	Quartzo - SiO <sub>2</sub>
	Muscovita - KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Cristobalita - ŠiO <sub>2</sub>
	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Hematita - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mulita - $Al_6Si_2O_{13}$
	Albita - (Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2 9	Hematita - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
APG	Quartzo - $SiO_2$	Quartzo - $SiO_2$	Quartzo - $SiO_2$
	Muscovita - KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Cristobalita - ŠiO <sub>2</sub>
	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Hematita - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
AAV	Quartzo - SiO <sub>2</sub>	Quartzo - SiO <sub>2</sub>	Quartzo - SiO <sub>2</sub>
	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Microcline - KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Cristobalita - ŠiO <sub>2</sub>
	Muscovita - $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	5.0	Mulita - $Al_6Si_2O_{13}$

Tabela 7. Composição cristalográfica dos corpos cerâmicos obtidos, formulados com os resíduos e queimados a 800, 950 e 1100 °C.

densificação. Isto pode ter ocorrido pela ação dos dois fenômenos, quais sejam, forte processo de redução de área superficial (sinterização por fase sólida) associado ao fornecimento de íons ferro, aos silicatos líquidos formados (sinterização via fase vítrea)<sup>10</sup>. Em função da temperatura de queima, a evolução da composição dos constituintes das formulações AAT e APG sugere um enriquecimento dos silicatos pelos íons sódio e potássio durante o processo de sinterização. Isto pode ser observado pela análise cristalográfica das fases formadas e com as taxas de densificação obtidas, verificada pela variação de absorção de água.

A presença de sódio e potássio, provenientes da albita e muscovita, respectivamente, encontradas na composição cristalográfica das matérias-primas utilizadas nestas formulações (AT, PG, AA), pode ser responsável pela formação de fase líquida durante a etapa de queima dos corpos cerâmicos.

Em todas as formulações, observa-se que o íon potássio não aparece nos constituintes a 1100 °C, podendo-se inferir que o mesmo foi incorporado à fase vítrea durante a sinterização. O não aparecimento do íon sódio sugere que o mesmo tenha sido incorporado a temperaturas inferiores, o que foi anteriormente comentado.

Constatou-se também que os resíduos do atomizador (AT), e do polimento de grês porcelanato (PG), apresentaram expansão na temperatura de 1100 °C o que pode ser associado à mudança de inflexão na curva de retração linear (RL) da Figura 2.

A Figura 5 permite verificar que a expansão ocorrida nos corpos cerâmicos AT e PG, queimados a 1100 °C, deve-se à presença de bolhas e aspecto superficial vitrificado. Uma provável causa para essa ocorrência é o fenômeno conhecido por "fervura" de silicatos. Entre as matérias-primas empregadas, somente esses dois materiais possuem em sua constituição cristalográfica albita (rica em sódio) sendo que o resíduo AT apresenta também muscovita (rica em K). O sódio e o potássio são cátions que, ligados aos silicatos, tendem a diminuir significativamente a viscosidade das fases vítreas que ajudam a formar.

É importante salientar ainda que os corpos cerâmicos formulados com os resíduos AT e PG, queimados a 1100 °C, apresentaram uma absorção de água muito baixa 1,0% (AT) e 0,0 % (PG), evidenciando que os silicatos ocuparam os poros até o momento que começaram a "ferver", quando provocam bolhas que levaram à expansão, e uma porosidade fechada relativamente elevada. A Figura 5 tipifica as bolhas encontradas nesses corpos cerâmicos, apresentando em corte transversal, um corpo cerâmico formulado apenas com o resíduo AT, e queimado a 1100 °C.

A Figura 6 apresenta as curvas de resistência mecânica (RM) dos corpos cerâmicos das formulações investigadas: AAV, AAT, APG e



Figura 5. Microestrutura do corpo cerâmico obtido com o resíduo AT, queimado a 1100 °C: bolhas internas, indicativas do processo de "fervura" de silicatos.

AAC. Pela análise dos dados, pode-se observar que os valores de resistência mecânica crescem com a elevação de temperatura, apresentando uma intensificação maior a partir de 950 °C. O incremento da resistência mecânica em função da temperatura de queima tende a ser semelhante para as diferentes formulações até a mudança de declividade das curvas de resistência mecânica observadas na Figura 6. Os maiores valores de resistência mecânica foram obtidos com a adição do resíduo do atomizador (AAT) e do pó de aciaria (AAC), ambos atingindo praticamente o mesmo valor na temperatura de 1100 °C.

Analogamente ao avaliado nas curvas de gresificação, o comportamento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos preparados apenas com as matérias-primas pode fornecer informações da influência individual destes nos corpos cerâmicos obtidos. A Figura 7 apresenta a resistência mecânica em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos obtidos a partir apenas das argilas e os resíduos individualmente.

Pela análise da Figura 7, pode-se observar uma semelhança no comportamento dos corpos cerâmicos produzidos a partir das diferentes formulações, ou seja, valores de resistência mecânica elevam-se com o acréscimo de temperatura. Até 900 °C, as curvas praticamente não sofrem alteração dos valores de resistência mecânica, sendo



**Figura 6.** Variação da resistência mecânica (RM) dos corpos cerâmicos obtidos em função das diversas temperaturas de queima para as formulações AAV, AAT, APG, AAC.



**Figura 7.** Variação da resistência mecânica dos corpos cerâmicos obtidos em função das diversas temperaturas de queima para as argilas e os resíduos individualmente: argilas da região de Forquilhinha-SC (AA), da região de Sangão-SC (AV), e resíduos pó de aciaria (AC), pó do atomizador (AT) e pó do polimento de grês porcelanato (PG).

que a partir desta temperatura todas as matérias-primas apresentam a mudança de declividade, com comportamento distinto para cada matéria-prima. Entre as matérias-primas utilizadas, as argilas são aquelas que atingem os maiores valores de resistência mecânica na temperatura de 1100 °C.

Até 1000 °C, os valores mais elevados de resistência mecânica são obtidos para os corpos cerâmicos do resíduo do atomizador (AT). Porém, a 1100 °C, a resistência mecânica cai, significativamente, em razão da ocorrência de "fervura" nos silicatos líquidos, levando à formação de bolhas, observadas anteriormente na Figura 5. As bolhas, neste caso, comportaram-se, supostamente, como o maior defeito, degradando a resistência mecânica do corpo cerâmico.

Os corpos cerâmicos preparados com pó de aciaria (AC) e com o material proveniente do polimento de grês porcelanato (PG) apresentam valores de resistência mecânica inferiores aos obtidos nas argilas. No caso do PG, o material apresentou uma modificação não expressiva na declividade da curva entre 900 e 950 °C. Os corpos cerâmicos confeccionados com este resíduo, em temperaturas acima de 1000 °C, apesar de atingirem valores de absorção de água muito baixa, sofreram a formação de pequenas bolhas, que também devem ter atuado como maior defeito. Já as amostras produzidas com o pó de aciaria (AC), provavelmente, não atingiram as temperaturas necessárias à densificação completa.

A influência de cada resíduo, nas diversas formulações, pode ser observada quando se analisa o incremento de resistência mecânica dos corpos cerâmicos formulados, em relação àqueles somente formulados com argilas, nas diversas temperaturas ensaiadas (Figura 8).



Figura 8. Incremento de resistência mecânica (RM) dos corpos cerâmicos formulados com resíduos em relação à verificada para o corpo cerâmico sem adição de resíduos (AAV), em função da temperatura de queima.

Para todas as temperaturas de queima, a formulação AAT apresentou um incremento de resistência mecânica superior à do corpo cerâmico formulado com pó de aciaria (AAC) até 1100 °C, onde ambas formulações apresentaram praticamente os mesmos valores. Até a temperatura de 950 °C, a formulação AAT apresentou uma tendência de crescimento, em relação à formulação AAC, invertendo-se após esta, sugerindo diferentes mecanismos de sinterização.

Todas as formulações na temperatura de 950 °C apresentaram uma taxa de densificação superior às das formulações só com argilas. Isso pode ser considerado mais uma evidência, de que os silicatos líquidos formados nessa temperatura promoveram uma frente líquida que permitiu a dissolução dos grãos dos diversos resíduos, e uma eventual sobreposição com fenômenos de sinterização seca. Em ambos os casos, a área superficial é que promoveria pontos de contato mais numerosos e uma redução de área superficial mais intensa, ambos fatores de influência na definição da resistência mecânica, via densificação do corpo cerâmico.

## 4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- foi possível a obtenção de corpos cerâmicos a partir das formulações efetuadas com as duas argilas (utilizadas industrialmente na fabricação de materiais cerâmicos) e a adição de resíduos (pó de aciaria, resíduo de atomizador e o resíduo proveniente do polimento de grês porcelanato) na proporção de 5:1;
- a incorporação dos resíduos de baixa granolumetria promoveu uma maior densificação, levando a uma redução da absorção de água e aumento da retração linear, quando comparados aos corpos cerâmicos formulados apenas com argilas em temperaturas de queima a partir de 850 °C.
- a resistência mecânica dos corpos cerâmicos obtidos aumentou em função da temperatura de queima, obtendo-se um maior valor 1100 °C, para as formulações de argilas com pó do atomizador e argilas com pó de aciaria.
- a formulação com pó de atomizador apresentou em todas as temperaturas de queima os maiores incrementos de resistência mecânica em relação às outras formulações investigadas.
- os corpos cerâmicos formulados com pó de aciaria apresentaram a maior densificação em temperaturas superiores a 950 °C;
  e
- a composição química/cristalográfica desempenhou papel aparentemente mais relevante do que ao da área superficial/granulometria na densificação das amostras, na faixa de temperatura até 900 °C. Esta constatação permite supor a preponderância de fenômenos de sinterização via fase vítrea, pela formação e/ou

ação de silicatos de baixa viscosidade, sem descartar a redução de área superficial pela sinterização por fase sólida, suposição que explicaria o incremento da densificação a temperaturas acima de 950 °C para a formulação com pó de aciaria.

## Referências

- Baldo, J. B., Martins C. A. Resíduo zero na indústria de pisos. In: CON-GRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47., São Carlos, Anais... São Carlos, 2003.
- Anicer on line: Associação Nacional das Indústrias Cerâmicas Dados Oficiais. Disponível em: <a href="http://www.anicer.com.br">http://www.anicer.com.br</a>>. Acesso em: 18 out. 2003.
- IISI on line: International Iron & Steel Institute. Disponível em: <a href="http://www.worldsteel.org">http://www.worldsteel.org</a>>. Acesso em: 13 abr. 2003.
- 4. **RECUPAC on line:** Groupe Wheelabrator Allevard. Disponível em: <a href="http://www.recupac.com/eaf\_dust.htm">http://www.recupac.com/eaf\_dust.htm</a>. Acesso em: 18 out. 2003.

- Informe setorial: Mineração e Metalurgia. BNDS, Banco Nacional de Desenvolvimento Social – Reestruturação da Siderurgia, Brasil, 1998.
- ABCERAM on line: Associação Brasileira de Cerâmica Cerâmica no Brasil: Panoramas Setoriais da Cerâmicas Vermelha. Disponível em: <a href="http://www.abceram.org.br/asp/abc\_264.asp">http://www.abceram.org.br/asp/abc\_264.asp</a>. Acesso em: 20 out. 2003.
- CEUSA on line: Ceusa Revestimentos Cerâmicos LUZ, G. Reaproveitamento de particulados do processo de atomização. Disponível em: <a href="http://www.ceusa.com.br">http://www.ceusa.com.br</a>>. Acesso em: 25 out. 2003.
- Heck, C. Grês Porcelanato. Cerâmica Industrial, v. 1, n. 04/05, p. 21-24, ago/dez, 1996.
- Bittencourt, E. L.; Benicá, E. Aspectos Superficiais do Produto Grês Polido. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 7, n. 4, p. 40-46, jul/ago, 2002.
- Tomandl, G.; Rödel, J. Handbook of Ceramics: Sintering of Ceramics. n.3. Schmid Verlag, República Federal da Alemanha, 1984, p. 1-9.

Prezados Colegas,

O I Congresso da Indústria Cerâmica de Revestimentos de Santa Catarina, uma realização da ABRACOLOR, com o apoio do IMG, CTCMat e UNESC, além de outras instituições, será realizado de 05 a 07/11/2007 em Criciúma, nas dependências do IMG.

O objetivo do Congresso é contribuir para o aprimoramento e atualização dos Profissionais que atuam na Indústria Cerâmica de revestimentos no Estado de Santa Catarina.

Nesse contexto, o público-alvo são os profissionais que atuam nesse setor e a Comissão Organizadora privilegiará trabalhos com enfoque aplicado à realidade dessa indústria, englobando aspectos técnicos, design, econômicos, administrativos, etc., ou seja, todos os aspectos existentes nas indústrias que produzem revestimentos, assim como os fabricantes de insumos e serviços.

As palestras terão 25 minutos de duração e serão agrupadas por tema. Também poderá haver mesas redondas sobre temas que atendam a orientação apresentada acima.

Os interessados em submeter trabalhos à Comissão Organizadora deverão encaminhar e-mail contendo:

- Título;
- Autores;
- · Apresentador;
- Empresa/Instituição;
- Resumo (até 300 palavras); e
- E-mail, telefones (inclusive celular) e FAX, para contato.

#### O limite para a submissão de trabalhos será até 15/10.

Os trabalhos deverão ser enviados por e-mail para anselmoboschi@gmail.com.

Nos ajude a divulgar o evento, e assim estaremos lhe ajudando, incentive a submissão de trabalhos e envie sugestões. Envie e-mail solicitando para ser incluído em nossa mail-list e receba as últimas informações sobre o evento.

Atenciosamente, **Prof. Dr. Anselmo O. Boschi,** Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Tel. (16) 3351-8249/3361-7980; Cel. (16) 8134-8447; Fax. (16) 3361-5404 Editor Chefe da Cerâmica Industrial (www.ceramicaindustrial.org.br)

