

Utilização de Resíduos Industriais como Opacificantes em Massas de Grés Porcelânico

S. Mestre^a, M. D. Palacios^a, M. Soriano^a, E. Sánchez^a,

L. Rodriguez^b, J. F. Núñez^b, P. Rivera^b

^aInstituto de Tecnología Cerámica – ITC,
Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas – AICE,
Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

^bAlquimia Soluciones Ambientales S.A., Pol Ind. Daimiel Sur. c/ Calidad,
Daimiel, Ciudad Real, Espanha

Resumo: Esta pesquisa foi realizada com objetivo de avaliar a viabilidade de utilizar resíduos industriais como opacificantes para massas de grés porcelânico, bem como definir os tratamentos prévios que seriam necessários para realizar a incorporação. Inicialmente os resíduos foram caracterizados, determinando-se sua composição química e mineralógica e seu comportamento térmico, com objetivo de se identificar as substâncias indesejáveis e estabelecer as condições adequadas para eliminá-las mediante tratamentos simples. Deste modo foi possível obter materiais aptos para sua incorporação em composições de grés porcelânico. Posteriormente foram estudados os efeitos da incorporação dos resíduos tratados sobre as características do grés porcelânico. Os resultados obtidos indicam que os resíduos estudados possuem um poder de opacificação apreciável, tornando-os interessantes como matérias-primas em produtos onde não sejam necessários valores máximos de brancura. A única desvantagem detectada em um dos resíduos foi a necessidade de se realizar certo ajuste na composição do grés porcelânico para manter invariável seu comportamento durante a queima.

Palavras-chave: *resíduos, opacificantes, grés porcelânico, reciclagem.*

1. Introdução

A política meio-ambiental relativa aos resíduos tem se modificado desde sua gestão nos vertedouros até o desenvolvimento sustentável, interconectando questões como mudanças climáticas, gestão prudente dos recursos naturais e crescimento econômico¹.

Esta preocupação com o meio-ambiente, ocasionalmente combinada com a falta de algumas matérias-primas, está impulsionando a pesquisa com a reutilização de resíduos como alternativa para o mesmo setor que os gerou, ou mesmo setores diferentes. Em muitos casos a reutilização de um resíduo em um setor é dificultada pelas impurezas ou contaminações incorporadas durante seu processamento, mas que não impediriam sua utilização em um setor diferente, diretamente ou com um tratamento prévio relativamente simples.

O setor cerâmico tem realizado notáveis esforços para limitar ao máximo a quantidade de resíduos gerados, tentando reincorporar em seus processos uma grande parte dos resíduos gerados, como chamote moído² ou lama de processamento de grés porcelânico³. Também foram realizados inúmeros estudos para incorporar como matérias-primas os resíduos procedentes de outros setores industriais, sejam os próprios resíduos – um exemplo é a obtenção de vitrocerâmicos tipo “slagsital” ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) a partir de resíduos metalúrgicos⁴ – ou como matérias-primas preparadas a partir de resíduos por processos relativamente simples – um exemplo é a obtenção de ZnO a partir de resíduos de “zamak” (ligas de Zn-Mg-Al-Cu)⁵.

A fabricação de grés porcelânico consome grandes quantidades de zircão, ou silicato de zircônio ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) como opacificante⁶, mas nos últimos anos houve uma alta expressiva no preço deste produto devido ao aumento do consumo e a limitações no fornecimento. Um possível modo de contornar este problema seria empregar resíduos industriais como alternativa ao zircão, ao menos nas aplicações

nas quais o grau de brancura necessário fosse moderado. Com este objetivo foram ensaiados dois resíduos industriais de origens diversas, um adsorvente procedente da limpeza de solventes não-inflamáveis de uma indústria química (resíduo R1), e um material procedente do processamento de ferritas na indústria eletrônica (resíduo R2). Ambos resíduos foram selecionados para este trabalho como resultado de ensaios prévios.

2. Procedimento Experimental

A caracterização química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raio X por dispersão de comprimentos de onda (FRX-WDS, Philips PW2400 XRF equipado com tubo de Rh). As amostras foram preparadas como pérolas fundidas (Philips PERL'X3). A caracterização mineralógica foi feita utilizando-se as amostras em pó por difração de raio X (Bruker Theta-Theta D8 Advance), comparando-se os resultados com os arquivos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). A determinação da distribuição de tamanhos de partículas foi determinada por difração a laser (Malvern Mastersizer 2000) utilizando-se a teoria de MIE para interpretar o sinal obtido. As amostras foram dispersas em água combinando-se a ação de ultra-som e um defloculante (mistura de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio). A caracterização térmica foi realizada por análise térmica simultânea (Mettler TGA/SDTA 851e). Os ensaios foram realizados em um cadinho de platina em atmosfera dinâmica de ar empregando-se uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min a uma temperatura máxima de 1000 °C.

O ensaio de poder de opacificação das amostras foi realizado incorporando-as a uma composição de grés porcelânico formulada a partir de argila branca (UA-50/2), feldspato potássico (turco extra moído) e caulim (Arevi). Como opacificante de referência foi utilizado zircão (micronizado, Mario Pilato Blat, $d_{50} = 1,6 \mu\text{m}$). Antes da

preparação da composição, a argila foi dispersa por via úmida em uma mistura de acetona e água (95/5%) em um homogeneizador de cilindros concêntricos operando a 5000 r.p.m. (IKA Ultra Turrax T50). Finalmente, as distintas matérias-primas foram misturadas em percentuais pré-estabelecidos e foram moídas por via úmida com acetona por 10 minutos. A suspensão obtida foi seca sob lâmpadas de infravermelho. Com o pó granulado obtido foram conformadas amostras cilíndricas por prensagem uniaxial (4 cm de diâmetro e 7 mm de espessura aproximadamente) com uma umidade de prensagem de 5,5% (base seca) e a uma pressão de 400 kgf.cm⁻².

As amostras foram secas a 110 °C em uma estufa elétrica de laboratório, com recirculação de ar. Uma vez secas foram pesadas, seu diâmetro foi medido e foi determinada sua densidade aparente, sendo então queimadas em um forno elétrico de laboratório com um ciclo caracterizado por uma velocidade de aquecimento de 25 °C/min e um tempo de permanência na máxima temperatura de 6 minutos. Uma vez queimadas, as amostras foram novamente pesadas, determinando-se a densidade aparente, a contração de queima, a absorção de água e as coordenadas cromáticas. A densidade aparente foi determinada por imersão em mercúrio. A contração de queima foi avaliada pela diferença entre o diâmetro após secagem e após queima, definindo-se este parâmetro em base seca. A absorção de água foi calculada medindo-se o aumento de massa que ocorre nas amostras ao serem introduzidas em água em ebulição por um período de duas horas.

As coordenadas cromáticas CIELab das amostras foram medidas com um espectrofotômetro de refletância difusa (Macbeth Color-Eye 7000 A). As condições de medição foram: componente ultravioleta e especular incluídas, iluminante padrão CIE D₆₅ e observador padrão 10°.

3. Resultados

3.1. Caracterização química

A análise química dos resíduos identificou notáveis diferenças entre ambos (Tabela 1). O R1 é constituído majoritariamente por alumínio e oxigênio, com pequenas proporções de silício e sódio, e como característica isenção de cromóforos, embora apresentando uma perda ao fogo notável. Por sua vez, o R2 apresenta majoritariamente zircônio, oxigênio e háfnio, junto com quantidades menores de outros elementos, entre os quais cromóforos típicos como ferro e titânio.

A caracterização química desaconselhou a incorporação direta de ambos resíduos nas composições de grés porcelânico, pois contém substâncias prejudiciais, tanto para o processamento (as substâncias adsorvidas no R1), como para as propriedades finais do produto (os cromóforos do R2). Desta forma, foram projetados tratamentos prévios para eliminar, ou ao menos reduzir, a proporção das substâncias indesejáveis.

3.2. Tratamento prévio dos resíduos

O resíduo R1 apresenta uma cor marrom escura devida às substâncias adsorvidas superficialmente, as quais dependendo de sua natureza poderiam atuar desfavoravelmente sobre o processamento do grés porcelânico (alterar a estabilidade das barbotinas, gerar coração

negro durante a queima, etc.). Sua caracterização térmica mostrou que a perda de massa detectada na análise química concentra-se no intervalo entre 25 e 600 °C (Figura 1), sendo distintas duas regiões:

- A primeira corresponde à eliminação de umidade e possíveis substâncias voláteis debilmente adsorvidas (perda de massa associada a um processo endotérmico);
- A segunda região corresponde à combustão das substâncias adsorvidas, e possivelmente existem duas substâncias diferentes, com diferente ponto de ignição (perda de massa associada a um processo exotérmico com dois máximos).

Após o tratamento térmico o resíduo R1 apresenta uma cor esbranquiçada, coerente com seu baixo teor de cromóforos. Com base neste resultado, o resíduo foi calcinado a 600 °C durante duas horas em um forno elétrico para eliminar toda a matéria orgânica, e o material esbranquiçado obtido foi moído em um moinho de bolas por via úmida com acetona, sendo o pó coletado após a secagem.

O resíduo R2 possuía um aspecto heterogêneo, formado majoritariamente por partículas de cor laranja claro, entre as quais se distinguem partículas de cor escura. Aparentemente os cromóforos estavam concentrados em uma fração de partículas, e poderiam ser encontradas formando parte de ferritas, sendo, portanto suscetíveis à separação mediante campo magnético.

Foi realizada a primeira separação magnética dispersando-se o resíduo em água destilada e submergindo-se na suspensão um ímã de elevada intensidade de campo, separando-se uma fração importante de partículas negras. O resíduo seco livre da fração magnética grossa foi moído em um moinho de anéis com jarro de carbetto de tungstênio, e o material pulverizado foi novamente submetido ao processo de separação magnética, sendo recolhida uma fração magnética de tamanho muito fino e outra fração não-magnética de cor laranja claro, recolhida como produto da separação.

3.3. Caracterização dos resíduos tratados

O resíduo R1 tratado apresenta somente uma única fase cristalina, alumina γ com baixa cristalinidade, enquanto o resíduo R2 é formado majoritariamente por badeleita (ZrO₂ tabular) e um pouco de zircão (silicato de zircônio, ZrSiO₄) (Figura 2). Os dois resíduos tratados possuem um d₅₀ inferior a 10 μ m (concretamente 7,1 μ m para o R1 e 2,6 μ m para o R2), e, portanto mais grossos que o zircão utilizado como referência (Figura 3).

De acordo com sua composição mineralógica, os dois resíduos tratados poderiam ser utilizados, pelo menos inicialmente, como opacificantes para grés porcelânico. O R1 tende a gerar partículas de corindon durante o tratamento térmico, enquanto que a badeleita presente no R2 pode reagir parcialmente gerando zircão. O R1 apresenta como desvantagem um menor índice de refração (1,76 contra 2,20 da zircônia e 1,96 do zircão), mas esta desvantagem pode ser compensada em parte pela ausência de cromóforos, em relação ao R2 tratado, o qual apesar da separação magnética da fração de ferrita possivelmente ainda apresenta uma pequena proporção de ferro e titânio.

Tabela 1. Composição química dos resíduos (% em massa).

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	ZnO
R1	4,7	68,4	-	2,86	<0,01	0,03	0,1	-
R2	0,8	0,53	95,2	0,06	0,02	0,02	0,11	0,28
Componente	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	HfO ₂	PF (1000 °C)	S	Cl
R1	0,01	<0,01	<0,01	-	-	23,7	0,22	0,03
R2	0,46	0,2	0,02	0,17	1,9	0,07	-	-

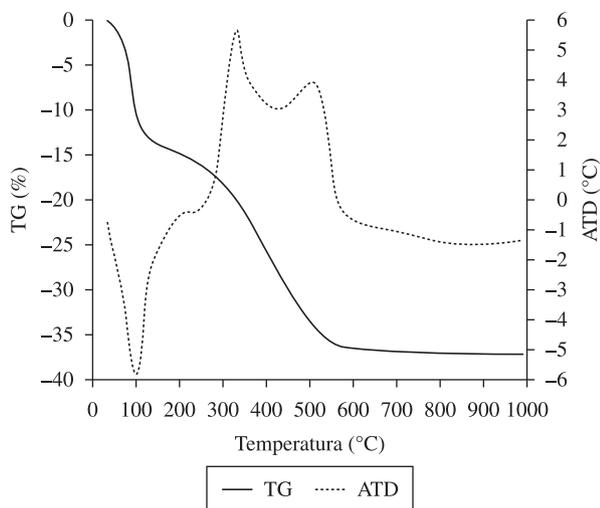


Figura 1. Curvas correspondentes à análise térmica simultânea do resíduo R1.

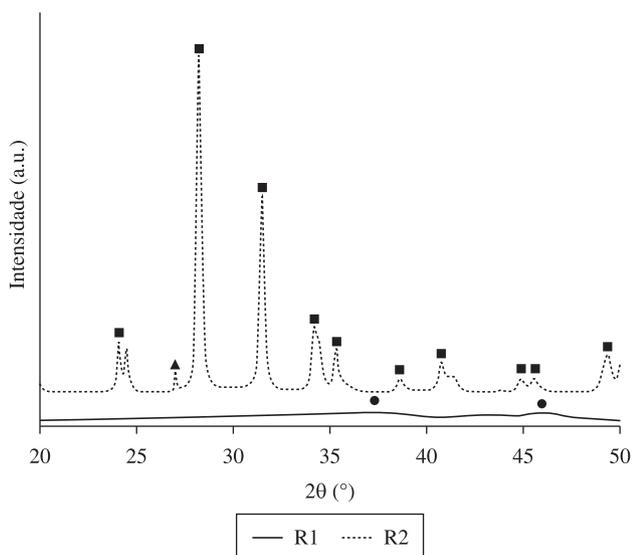


Figura 2. Detalhes dos difratogramas dos dois resíduos tratados e moídos (● alumina γ , ■ badeleíta, ▲ zircão).

3.4. Ensaio em grés porcelânico

A análise do poder opacificante dos resíduos tratados, bem como de seus efeitos sobre o comportamento do grés porcelânico durante a queima e suas propriedades finais, foi realizado incorporando-se a uma composição base de grés porcelânico (STD) um percentual de 5% em massa de opacificante, ensaiando-se o zircão e os dois resíduos estudados (Tabela 2). Adicionalmente foi formulada uma composição base mais fundente para corrigir os defeitos indesejáveis que o R1 exerce sobre a composição STD.

Os efeitos da incorporação dos resíduos na composição STD sobre o comportamento na prensagem podem ser inferidos a partir da densidade aparente a cru (ρ_a), considerando que estes se comportam como material não-plástico similar ao zircão. A incorporação do R1 tende a reduzir a ρ_a em relação à composição STD, provavelmente devido a que a alumina α possui uma densidade relativamente reduzida, ou devido a que esta dificulta a compactação da peça por seu elevado tamanho de partícula. Ao contrário, a incorporação do R2 aumenta notavelmente a ρ_a , mesmo acima da composição que possui

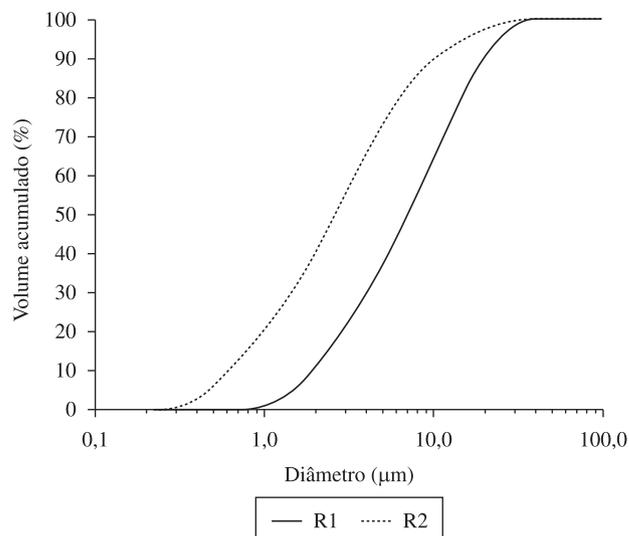


Figura 3. Distribuições de tamanhos de partículas dos dois resíduos tratados e moídos.

Tabela 2. Composições ensaiadas (% em massa) e densidade aparente das amostras prensadas cruas.

Matéria-prima	STD	A	B	C	D
Argila	31,6	30,0	30,0	30,0	30,0
Feldspato	52,6	50,0	50,0	50,0	60,0
Caulim	15,8	15,0	15,0	15,0	5,0
Zircão	-	5,0	-	-	-
R1 tratado e moído	-	-	5,0	-	5,0
R2 tratado e moído	-	-	-	5,0	-
Densidade aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,880	1,910	1,813	1,942	1,791

silicato de zircônio (zircão), o que é coerente com a maior densidade da badeleíta (4,68 contra 5,68 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), o que mascara qualquer efeito desfavorável sobre a compactação.

O comportamento das cinco composições na queima foi relativamente similar, pois a densidade aparente na queima (ρ_{ac}) atinge seu máximo valor no mesmo intervalo de temperaturas (1200-1220 °C), exceto para a composição B cuja temperatura de máxima densificação situa-se além de 1220 °C (Figura 4). Em todos os casos percebe-se que a absorção de água após queima é inferior a 0,1% para a temperatura de máxima densificação, de modo que a incorporação dos resíduos não se traduz em um aumento da porosidade aberta da peça queimada (Figura 5). A partir dos dados de densidade aparente após a queima em relação à temperatura de queima foi estimada a temperatura de máxima densificação ($T_{\text{máx}}$) pelo ajuste dos dados a uma equação polinomial de terceiro grau e calculando-se analiticamente a posição de máximo. Os dados de $T_{\text{máx}}$ permitiram estimar os valores das diferentes propriedades das composições de grés porcelânico na temperatura de máxima densificação, introduzindo-se o valor de $T_{\text{máx}}$ nas curvas de ajuste das diferentes propriedades em relação à temperatura.

A $T_{\text{máx}}$ da composição STD foi apenas modificada pela incorporação do zircão ou do R2, o que permitiu inferir que a interação entre estes materiais e a fase vítrea gerada durante a queima era escassa (Figura 6). No entanto, o resíduo R1 aumenta a $T_{\text{máx}}$ em 25 °C, mostrando que parte do óxido de alumínio dissolve-se na fase vítrea, aumentando sua viscosidade e assim deslocando a sinterização até temperaturas mais elevadas. Este efeito pode ser corrigido com a modificação sugerida na composição D, na qual o aumento na relação feldspato/caulim permitiu obter uma $T_{\text{máx}}$ no mesmo intervalo das composições A e C.

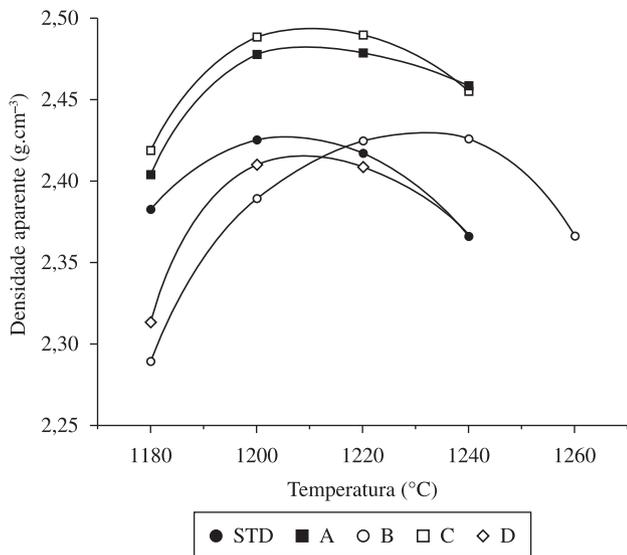


Figura 4. Evolução da densidade aparente das cinco composições em relação à temperatura de queima.

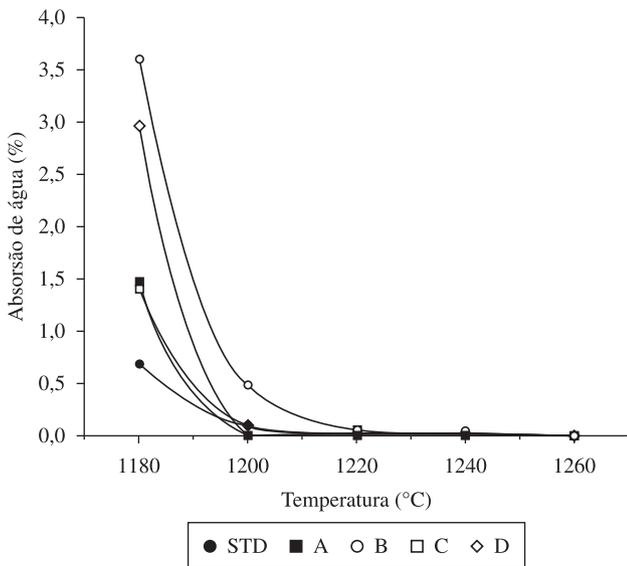


Figura 5. Evolução da absorção de água das cinco composições em relação à temperatura de queima.

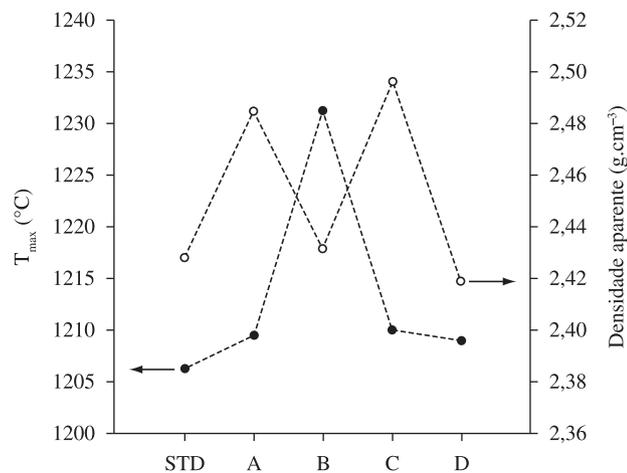


Figura 6. Temperatura de máxima densificação e valor de densidade aparente estimados para as cinco composições.

A ρ_a das composições que incorporam o resíduo R2 ou o zircão resulta claramente superior ao resto das composições (Figura 6), o que é atribuído ao efeito dominante da maior densidade dos opacificantes incorporados. No entanto, nas outras três composições foram obtidos valores de ρ_a muito similares entre si, o que demonstra que o efeito da sinterização pode compensar as grandes diferenças em ρ_a das peças cruas. Porém isto leva a mudanças notáveis na contração linear de queima em função do opacificante incorporado (Figura 7). A adição de zircão ou do resíduo R2 provoca alterações muito pequenas, um ligeiro aumento no primeiro caso e uma ligeira diminuição no segundo. Porém, as composições que incluem o resíduo R1 mostraram valores de contração linear muito superiores ao restante, fenômeno que pode ser relacionado em ambos os casos com a menor compactidade da peça crua.

Os valores de luminosidade das amostras queimadas indicaram que as três composições que incluem os resíduos encontram-se em uma posição intermediária dentro do intervalo de seis unidades delimitado pelas composições A e STD (Figura 7). No entanto, cabe ressaltar que a composição que inclui o resíduo R2 gera um valor de L^* ligeiramente maior que as composições com R1.

A componente vermelha foi a que apresentou um menor intervalo de variação, do que se deduz que é apenas afetada pelos opacificantes ensaiados ou por variações na composição base (Figura 8). No entanto, cabe destacar que as quatro composições com opacificante levam a valores inferiores em relação à STD, se bem que as composições que incluem zircão ou R2 conduzem a valores de a^* ligeiramente superiores ao das composições que incluem o R1.

A componente amarela foi notável em todas as composições, embora o intervalo de variação não seja tão amplo como no caso do L^* (Figura 8). A composição STD e a que inclui o R2 apresentam os maiores valores, sendo ligeiramente superior na última, embora as outras três composições apresentem valores notavelmente menores. A composição do zircão leva a um mínimo em b^* , embora o R1 gere valores ligeiramente superiores de b^* nas composições nas quais foi incorporado.

O resíduo R1 tratado pode ser empregado como opacificante, pois é constituído por partículas de óxido de alumínio relativamente grandes e praticamente isentas de elementos cromóforos, e a sua incorporação ao grés porcelânico aumenta apreciavelmente a luminosidade e reduz ligeiramente a cromaticidade. No entanto, seu emprego requer formular composições mais fundentes para manter a T_{max} dentro do intervalo habitual para o grés porcelânico. Este fenômeno pode ser interpretado considerando-se a interação das partículas de Al_2O_3 com a fase vítrea gerada durante a queima do grés porcelânico, o que causaria sua dissolução parcial e, portanto, o enriquecimento em alumina da fase líquida, o que leva a um aumento da viscosidade atrasando a sinterização e assim aumentando notavelmente a temperatura de máxima densificação. Também foi detectado um efeito desfavorável deste resíduo sobre a compactação da peça durante a prensagem, o que se traduz em uma grande diminuição da densidade aparente na queima, mas que leva a um notável aumento na contração linear de queima.

O resíduo R2 tratado também se comporta como um opacificante, pois é formado majoritariamente por partículas de óxido de zircônio, apesar de conter uma pequena fração de elementos cromóforos (especialmente ferro). Como consequência, sua incorporação ao grés porcelânico provoca um notável aumento na luminosidade e um ligeiro incremento de b^* . Sua incorporação nas composições de grés porcelânico não provoca mudanças notáveis em propriedades como temperatura de máxima densificação ou contração linear de queima, e o único efeito notável que ocorre é um grande aumento na densidade aparente após queima, que pode ser atribuído à elevada densidade do resíduo.

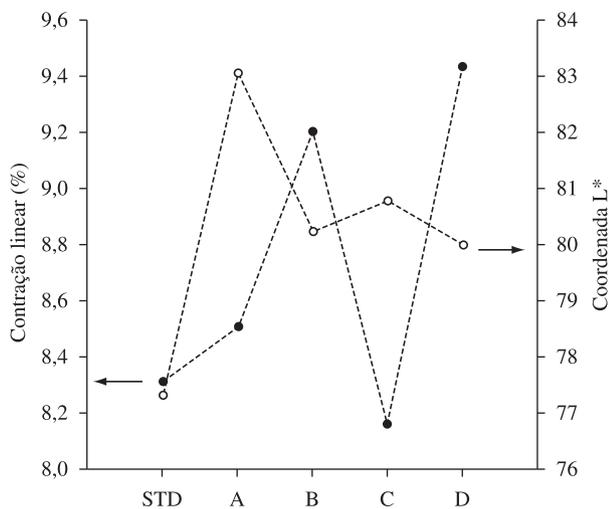


Figura 7. Contração linear e coordenada L* estimadas para a máxima densificação das cinco composições.

Os resultados obtidos indicam que os dois resíduos podem ser usados como opacificantes econômicos em grés porcelânico, especialmente em aplicações que não requeiram a máxima brancura, porém cada um deles possui características específicas que podem limitar sua possível utilização industrial, mas em nenhum caso impedi-la. No caso de se empregar os resíduos em uma planta de grés porcelânico, seria conveniente investigar o efeito do tamanho de partícula sobre seu comportamento como opacificante, pois é muito provável que exista uma distribuição de tamanhos de partículas que permita maximizar o poder opacificante de cada um deles e, portanto, exista um modo para aproximar-se mais ao comportamento do zircão.

4. Conclusões

Foi comprovado que é possível reutilizar dois resíduos industriais como opacificantes em grés porcelânico se previamente forem submetidos a tratamentos simples para eliminar os componentes indesejáveis. O adsorvente industrial requer uma calcinação à baixa temperatura para eliminar as substâncias orgânicas adsorvidas, seguida de moagem para ajustar o tamanho de partícula. No caso do resíduo da indústria eletrônica, o tratamento pode ser iniciado por uma moagem para separar os diferentes tipos de partículas presentes e ajustar sua distribuição, seguida de uma separação magnética das fases que contêm majoritariamente os cromóforos.

Os dois resíduos tratados comportam-se como opacificantes em composições de grés porcelânico, mas não alcançam o rendimento do zircão, e somente podem ser considerados uma alternativa em

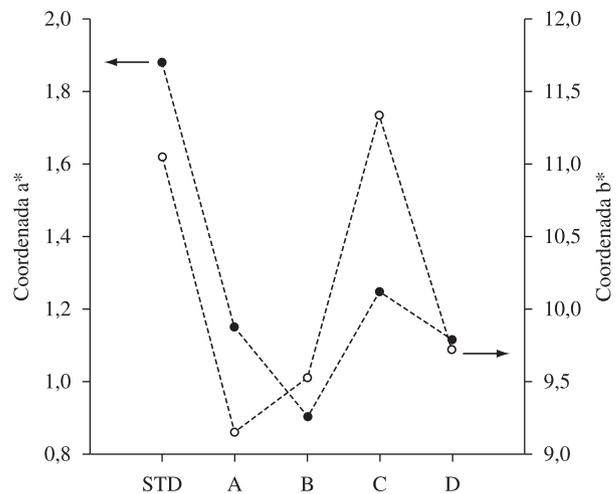


Figura 8. Coordenadas a* e b* estimadas para a máxima densificação para as cinco composições.

composições que não requeiram a máxima brancura, as quais são uma grande fração das composições produzidas atualmente.

Não foi detectado qualquer impedimento do ponto de vista técnico para a utilização dos resíduos como opacificantes, pois no pior dos casos (a incorporação do adsorvente) os efeitos desfavoráveis sobre as propriedades do grés porcelânico queimado podem ser minimizados com uma variação na composição.

Referências

1. VERHOEF, E. V. et al. Industrial ecology and waste infrastructure development: a roadmap for the Dutch waste management system. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 73, p. 302-315, 2006.
2. MONFORT, E. et al. Recycling red-fired tile scrap in red-firing floor and wall tile compositions. **Tile & Brick International**, v. 16, n. 6, p. 420-427, 2000.
3. MESTRE, S. et al. Utilización de la teoría de Kubelka-Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 41, n. 4, p. 429-435, 2002.
4. KARAMANOV, A. et al. Iron-rich sintered glass-ceramics from industrial wastes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 11, p. 3012-3016, 1999.
5. MESTRE, S. et al. Synthesis of frits with ZnO made from zamak waste. **CFI. Ceramic Forum International**, v. 85, n. 7-8, p. 15-25, 2008.
6. BIFFI, G. **Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego**. Faenza: Faenza Editrice, 1997.