

Efeito da adição de rejeito na redução de coração negro em cerâmicas vermelhas

(Effect of solid waste addition in the decrease of black core occurrence in red ceramic)

I. M. G. Santos¹, J. M. Silva¹, M. F. S. Trindade¹, L. E. B. Soledade¹, A. G. Souza¹,
C. A. Paskocimas², E. Longo³

¹Laboratório de Termoquímica e Materiais, LTM, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, J. Pessoa, PB 58059-900

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN

³Departamento de Química, CMDMC, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP
ieda@quimica.ufpb.br

Resumo

Um dos problemas que afeta a indústria cerâmica é a elevada perda de produtos acabados, decorrente do próprio processamento, levando a trincas e peças fora de conformidade. Deste modo, é necessário o reaproveitamento desses resíduos, como forma de reduzir o impacto ambiental. Neste trabalho, os resíduos de duas indústrias de cerâmica vermelha foram moídos e adicionados à própria massa, levando, também, a um ganho econômico. As porcentagens variaram de 10% a 30%, em peso. As peças foram conformadas por extrusão e sinterizadas a 950 °C e 1000 °C. Os resultados obtidos mostram que a adição levou a uma melhoria nas propriedades das amostras, pois diminuem a possibilidade de ocorrência de coração negro, levando a peças mais uniformes e menos porosas.

Palavras-chave: resíduo sólido, reciclagem, cerâmica vermelha, coração negro.

Abstract

One of the problems of the ceramic industry is the high level of finished product loss, due to ceramic processing, leading to cracks and materials out of conformity. In this way it is necessary to recycle these solid wastes in order to reduce the environment impact. In this work, the solid waste of two red ceramic industries were milled and incorporated to the formulation of the industry, leading also to an economic gain. Incorporation percentages varied from 10% to 30 wt %. Samples were processed by extrusion and sintered at 950 °C and 1000 °C. The results indicate that the addition led to an improvement of sample properties, due to the decrease of black core formation, producing samples with higher uniformity and lower porosity.

Keywords: solid waste, recycling, red ceramic, black core.

INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica brasileira tem participação de cerca de 1% do PIB nacional, sendo que 40% desta participação é representada pelo setor de cerâmica vermelha estrutural [1]. No tocante ao mercado consumidor, destaca-se a cerâmica vermelha pelo consumo da ordem de 70 milhões de toneladas por ano, através de 11.000 empresas, a maioria de pequeno porte, distribuídas pelo país, sobressaindo-se os estados de SP, MG, RJ, RS, PR, SC e BA como os principais produtores [2, 3].

Em função do apelo econômico e, de maneira crescente, do apelo ambiental, têm sido empreendidos esforços para o reaproveitamento de rejeitos. Assim, diversos trabalhos foram publicados com o objetivo de introduzir diferentes rejeitos durante a produção de tijolos comerciais. A quantidade adicionada varia com o tipo de rejeito, com o objetivo de manter as propriedades dos tijolos em níveis aceitáveis, de modo a atingir aos requisitos das especificações [4-7].

Dentro da área siderúrgica foi relatada a adição, à

massa cerâmica, de finos de areia de fundição, escórias de siderurgia em geral (com adição isolada ou em conjunto com precipitados de estação de tratamento de águas de curtume), escórias de alto forno, lamas de rejeito de indústrias de eletrodeposição de metais. [5-10].

Ligados ao setor energético, foram reportadas adições de resíduos de estação de tratamento de efluentes de campos petrolíferos e cinzas de combustão de carvão [4, 11, 12].

Ligados ao setor mineral, são registradas adições de lama vermelha, rejeito do processamento de bauxita, de gesso, e de resíduo da produção de fertilizantes [13, 14].

Foi também relatada a utilização, na produção de tijolos, de resíduos do tratamento de águas, tais como lama de estação de tratamento, no caso reduzindo-se a sua alta umidade pela adição conjunta de cinzas da lama de esgoto incinerada e de fios da produção de carpetes [15].

Assim como o setor industrial da produção de tijolos recircula rejeitos de outros setores industriais, os rejeitos gerados na produção de tijolos são também utilizados em outros ramos da indústria. Assim, esses resíduos foram

utilizados na produção de cimento Portland, argamassa e concreto [16-19].

Neste trabalho, rejeitos da indústria de blocos cerâmicos estruturais foram adicionados à própria massa em diferentes proporções. As propriedades dos corpos de prova foram avaliadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas as matérias-primas utilizadas na fabricação de blocos cerâmicos estruturais de 6 e 8 furos. Todos os materiais estudados são procedentes de fábricas do Estado da Paraíba, Brasil.

As amostras das matérias-primas 'A' e 'B' foram coletadas no terreiro de estocagem, nas proximidades da jazida da fábrica. Também foram coletados 10 blocos cerâmicos após a saída da maromba. Estas amostras foram destorroadas e moídas em moinho de bolas tipo periquito (CT 242, da marca SERVITECH), por via úmida (água destilada) por 60 min.

A composição foi determinada por análise química, usando absorção atômica e a composição mineralógica por difração de raios X (A 500 - Siemens), com radiação $K\alpha$ Cu. Para obtenção das curvas térmica diferencial e termogravimétrica foram utilizados uma termobalança, modelo SDT 2960 - TA Instruments, com razão de aquecimento de 20 °C/min, atmosfera ar com fluxo de 100 mL/min e massa de aproximadamente 42 mg.

Os corpos de prova foram moldados por extrusão, nas dimensões 200 x 20 x 10 mm³. A secagem foi feita a temperatura ambiente por 24 h, seguida por secagem em estufa a 110 °C/24 h. Os corpos de provas foram queimados entre 750 °C e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de uma hora. O resfriamento se deu naturalmente, dentro da mufla.

Os corpos de prova foram caracterizados em relação à retração linear de queima, porosidade aparente e massa específica aparente, pelo método de Arquimedes e tensão de ruptura à flexão em três pontos (BP/30 - BP Engenharia Industrial e Comércio LTDA)

O efeito da adição de rejeito, da própria fábrica, foi avaliado. Blocos cerâmicos sinterizados a 950 °C foram utilizados como rejeito, após moagem por 1 hora em moinho de bolas tipo periquito (CT 242, da marca SERVITECH). O rejeito foi adicionado à massa cerâmica em porcentagens de 10, 20 e 30%, em massa. Os procedimentos de conformação e caracterização dos corpos de prova foram idênticos ao descrito anteriormente. A queima foi realizada a 950 °C e 1000 °C. O material foi caracterizado como anteriormente relatado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise química são apresentados na Tabela I. A matéria-prima 'A' apresentou a maior porcentagem

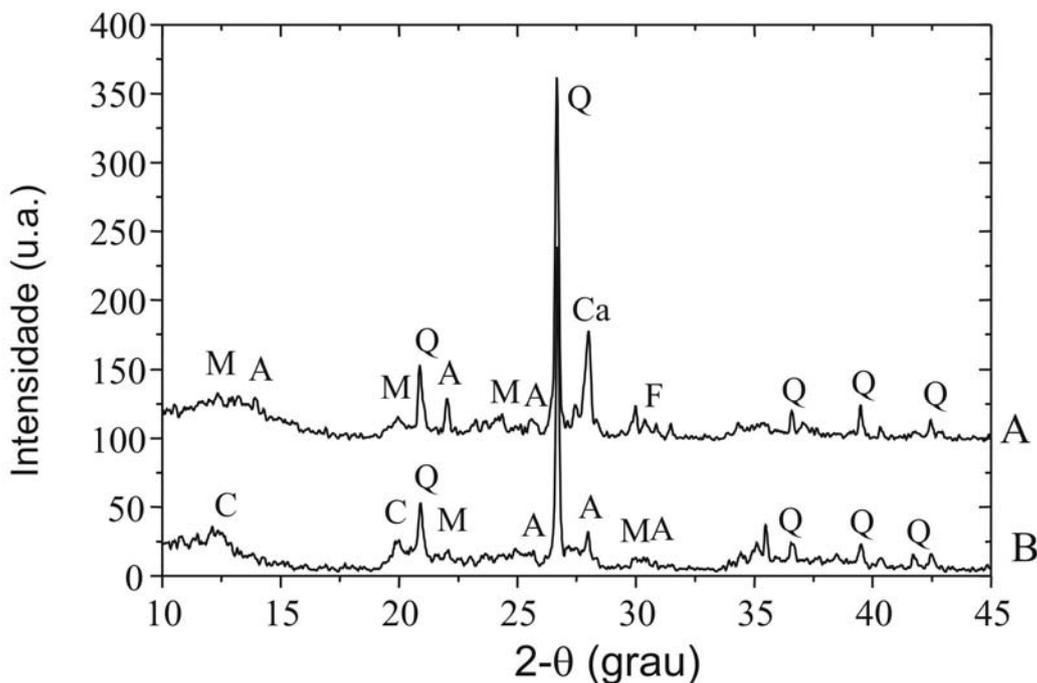
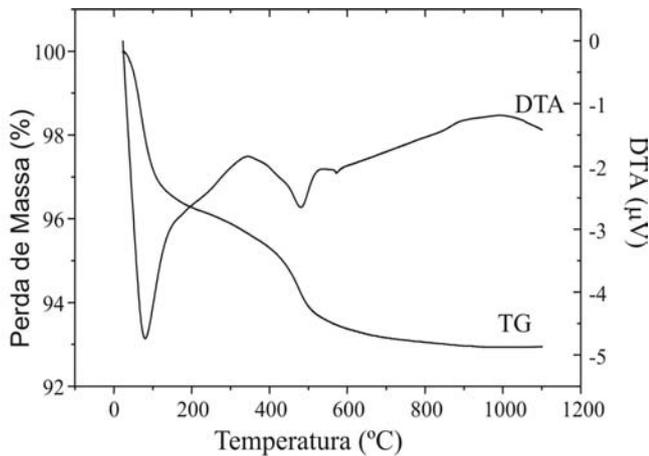
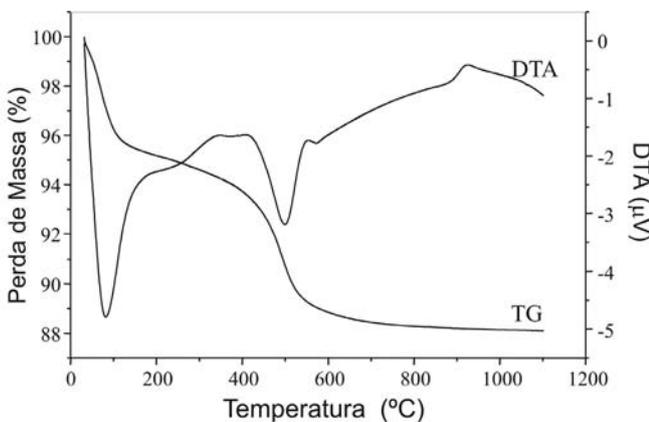


Figura 1: Difratogramas de raios X das matérias-primas. (Q) quartzo, (A) albita, (M) microclina, (F) óxido de ferro e potássio, (C) Caulinita.

[Figure 1: XRD patterns of the raw materials. (Q) quartz, (A) albite, (M) microcline, (F) potassium and iron oxide, (c) kaolin.]



a)



b)

Figura 2: Curvas de TG e DTA das matérias-primas; (a) A; (b) B.
[Figure 2: TG and DTA curves of the raw materials: (a) sample A; (b) sample B.]

de material fundente, K_2O e Na_2O , provavelmente devido à maior concentração de feldspatos. Por sua vez, o maior teor de óxido de ferro, presente na matéria-prima 'B', pode auxiliar na sinterização desses materiais.

A partir dos difratogramas de raios X (Fig. 1), observa-se a predominância do quartzo (SiO_2), além de feldspatos como albita ($NaAlSi_3O_8$) e microclina ($KAlSi_3O_8$) que atuam como fundentes, óxido de ferro (Fe_2O_3) e caulinita ($Al_2Si_2O_5OH_4$). A amostra A possui maior teor de feldspato, enquanto a amostra B possui maior teor de caulinita,

Os resultados da análise térmica são apresentados nas Figs.

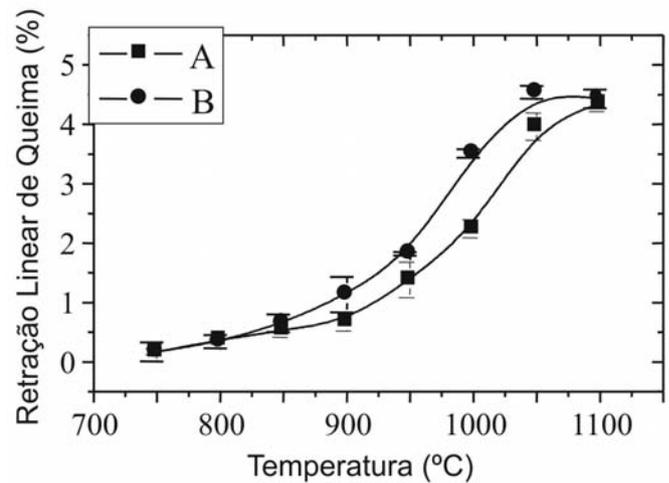


Figura 3: Retração linear de queima dos corpos de prova.
[Figure 3: Linear shrinkage of samples after sintering.]

2a e 2b. A perda de massa total da matéria-prima 'A' durante o aquecimento até 1100 °C é de 7,05% e da matéria B é de 11,91% (Fig. 3). O DTA indica a presença de três picos endotérmicos, sendo os dois primeiros associados a perdas de massa na TG. O primeiro pico, a 82,90 °C, é atribuído à perda de água superficial. O segundo pico, na temperatura de 482 °C, está relacionado com parte da decomposição da matéria orgânica e à perda de água coordenada aos cátions e/ou perda de hidroxilas provenientes de eventuais hidróxidos. O terceiro, em 574 °C, está relacionado com a mudança de fase do quartzo. Em temperaturas superiores a 600 °C, tem-se uma perda de massa que pode ser proveniente da decomposição de carbonatos e sulfatos. Na amostra B, também é observado um pico exotérmico em 919 °C, provavelmente relacionado com a formação da mulita, uma vez que essa matéria-prima possui um maior teor de caulinita. As temperaturas finais de perda de massa nas diferentes matérias-primas são próximas, provavelmente, por possuírem os mesmos componentes. Os valores são de difícil observação por serem consecutivas na TG.

Após caracterização, as matérias-primas foram moldadas por extrusão. Para a retração linear de queima, Fig. 3, pode-se constatar uma menor retração dos corpos de prova 'A'. Considerando que esta amostra possui maior teor de feldspato, a menor retração pode ser uma consequência de um maior empacotamento das partículas no corpo de prova a verde.

Neste tipo de matéria-prima, a sinterização ocorre por meio de reação em fase líquida, originada da fusão dos

Tabela I - Análise química das matérias-primas (% em peso).
[Table I - Chemical analysis of the raw materials (wt %).]

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	PR	RI
'A'	61,40	20,98	4,09	Traços	Traços	2,45	1,80	6,31	2,12
'B'	55,69	24,47	7,98	Traços	Traços	0,33	0,15	8,97	1,57

PR perda ao rubro; RI resíduo insolúvel

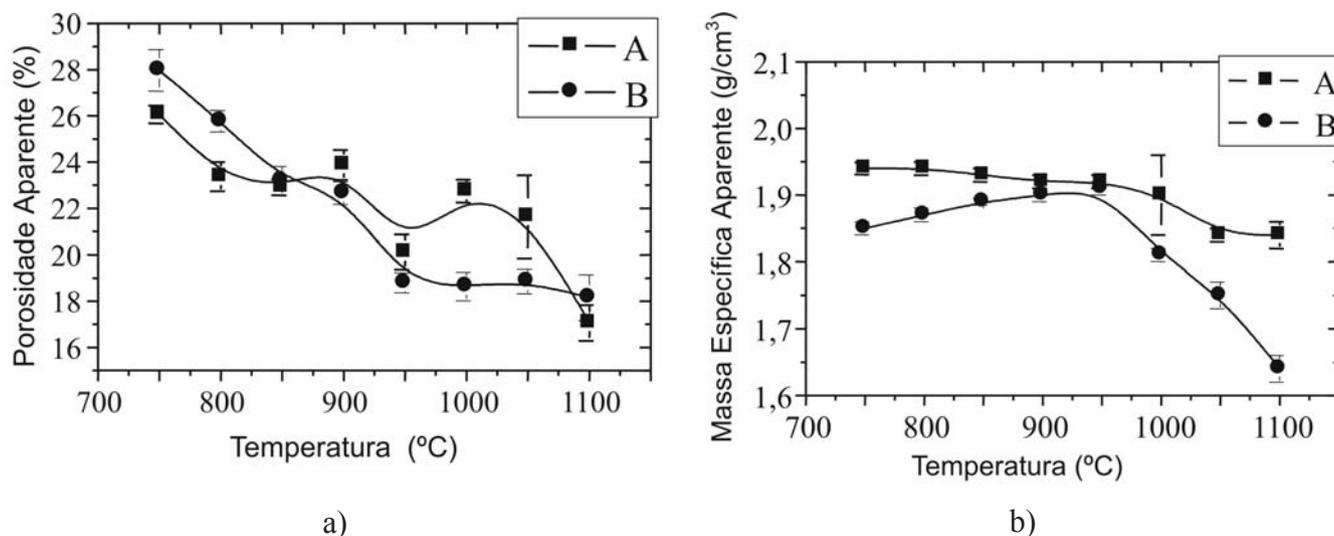


Figura 4: (a) Porosidade aparente; (b) massa específica aparente em função da temperatura de sinterização. [Figure 4: (a) Apparent porosity and (b) apparent density as a function of sintering temperature].

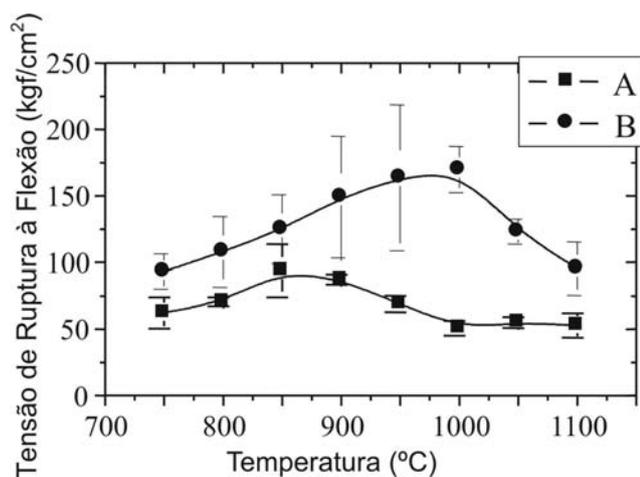


Figura 5: Tensão de ruptura à flexão das amostras, em função da temperatura de sinterização. [Figure 5: Flexural rupture strength of samples, as a function of sintering temperature.]

feldspatos. A fusão do feldspato de sódio e do feldspato de potássio ocorre a 1050 °C e a 1150 °C, respectivamente. Esta temperatura pode ser reduzida abaixo de 1000 °C, quando em contato com sílica e outras impurezas [20]. Desta forma, a maior retração começa por volta de 900 °C. De 1000 a 1100 °C o aumento da retração é um indicativo da formação de uma maior quantidade de fase líquida, devido à reação dos óxidos fundentes com a argila, reduzindo a porosidade existente nos corpos de prova.

Os resultados obtidos a partir do método de Arquimedes, para porosidade aparente e massa específica aparente são apresentados nas Figs. 4a e 4b. Pôde-se constatar, nos corpos de provas 'A', uma redução da porosidade aparente até a temperatura de 850 °C (Fig. 4a), que pode ser correlacionado

com a perda de massa observada na TG. Entre 850 °C e 1050 °C observou-se uma pequena variação nos resultados devido à concorrência entre os processos densificantes e a formação do coração negro, observada nos corpos de prova, que leva ao aumento da porosidade. A partir de 1050 °C a forte diminuição da porosidade é causada pela fusão dos feldspatos.

Nos corpos de prova 'B', observa-se um decréscimo na porosidade até a temperatura de 950 °C, provavelmente correlacionada à maior perda de massa presente nesse material (Fig. 2b). Desta temperatura até 1100 °C há uma pequena variação dos resultados, novamente devido à formação do coração negro. A queda de porosidade acima de 1050 °C é menor, em relação aos corpos de prova 'A', devido à menor concentração de feldspato.

A formação de coração negro, acima de 950 °C, consiste na redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , causada pelo ambiente redutor gerado pela formação de CO, fruto de uma combustão incompleta da matéria orgânica originariamente presente [21]. Como consequência, observa-se deformação das peças com presença de fissuras. Estes efeitos são provocados pela elevação da pressão no interior dos corpos de prova, causada pela formação de gases durante a queima [21-26]. Como consequência da formação do coração negro, foi observada uma diminuição da massa específica aparente a partir de 950 °C (Fig. 4b)

Na Fig. 5, são apresentados os valores do módulo de ruptura à flexão, em função da temperatura de queima. Observa-se que os corpos de prova 'A' apresentaram menor tensão de ruptura à flexão. Abaixo de 900 °C, onde o processo de sinterização ainda não foi iniciado, a menor resistência mecânica pode ser um indicativo de uma menor compactação a verde, uma vez que esta matéria-prima apresenta menor plasticidade. Acima de 900 °C, observa-se a diminuição da resistência à flexão, novamente devido à formação do coração negro. É importante observar que o comportamento da curva reflete os resultados de porosidade aparente, ou seja,

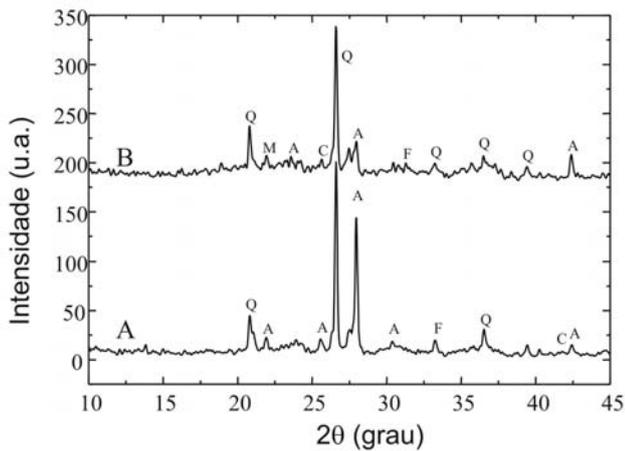


Figura 6: Difratoograma de raios X do rejeito após sinterização a 950 °C. (Q) quartzo, SiO_2 , (C) cristobalita, SiO_2 , (A) albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, (M) microclina, KAlSi_3O_8 , (F) hematita, Fe_2O_3 , (O) magnetita, Fe_3O_4 . [Figure 6: XRD patterns of the residue after sintering at 950 °C. (Q) quartz, (C) cristobalite, (A) albite, (M) microcline, (F) hematite, (O) magnetite.]

ocorre uma concorrência entre os mecanismos densificantes, que atuam durante a sinterização e aumentam a resistência à flexão, e a formação do coração negro, que gera porosidade e, conseqüentemente, reduz a resistência mecânica.

Os corpos de prova 'B', apresentaram um aumento na tensão de ruptura até a temperatura de 1000 °C, a partir da qual, observou-se um decréscimo na resistência mecânica, também devido à formação do coração negro.

Para evitar a formação do coração negro, foi adicionado, à massa, rejeito de blocos cerâmicos sinterizados a 950 °C, moídos por uma hora. Esse rejeito é constituído, principalmente, de quartzo e feldspato, como apresentado na Fig. 6. Cabe ressaltar que ele não contém matéria orgânica e os carbonatos presentes já foram decompostos. Além disso, a adição do

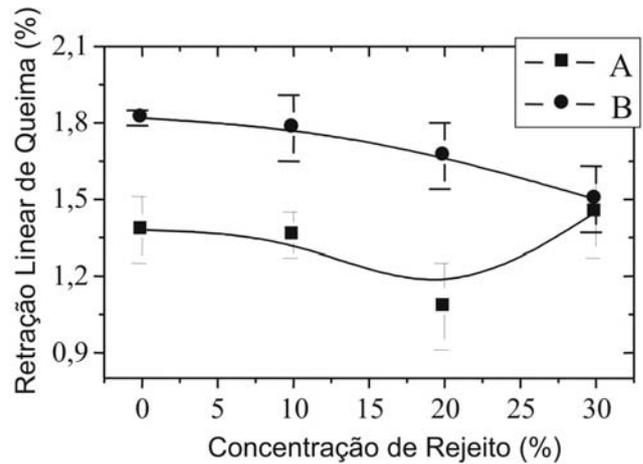


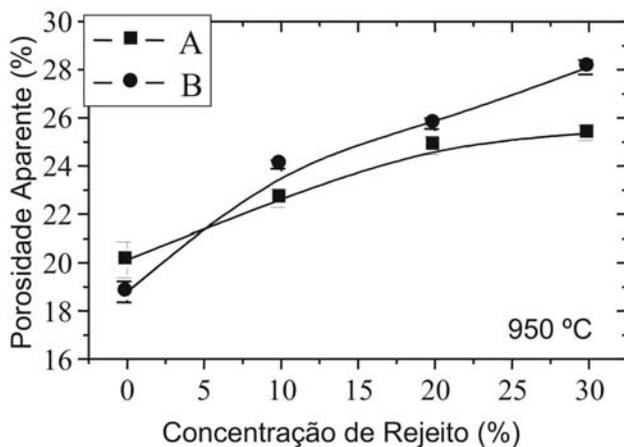
Figura 7: Retração linear de queima dos corpos de prova, com diferentes concentrações de rejeito.

[Figure 7: Linear shrinkage after sintering the samples with different residue concentrations.]

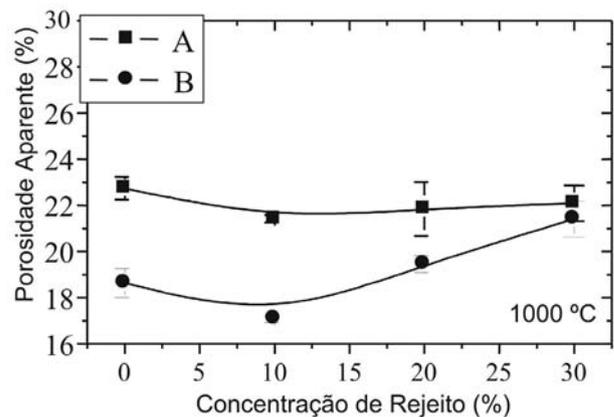
rejeito pode ser usada por uma fábrica, com a vantagem de reduzir a quantidade de perdas na produção.

Como as temperaturas de queima de 950 °C e 1000 °C apresentaram melhores resultados em relação às características físicas e mecânicas dos corpos de prova, além de serem tradicionalmente usadas por indústrias cerâmicas, estas temperaturas foram escolhidas para sinterização dos corpos de prova.

A Fig. 7 mostra os resultados da retração linear de queima com o uso de rejeito. A amostra B apresentou uma redução crescente da retração linear de queima com o aumento do nível de adição de rejeito. No caso da amostra A, a retração linear de queima atinge um mínimo para 20% de adição de rejeito, aumentando em seguida. A mudança na retração



a)



b)

Figura 8: Porosidade aparente dos corpos de prova com rejeito, sinterizados a: (a) 950 °C; (b) 1000 °C. [Figure 8: Apparent porosity of samples with residue addition, sintered at: (a) 950 °C; (b) 1000 °C.]

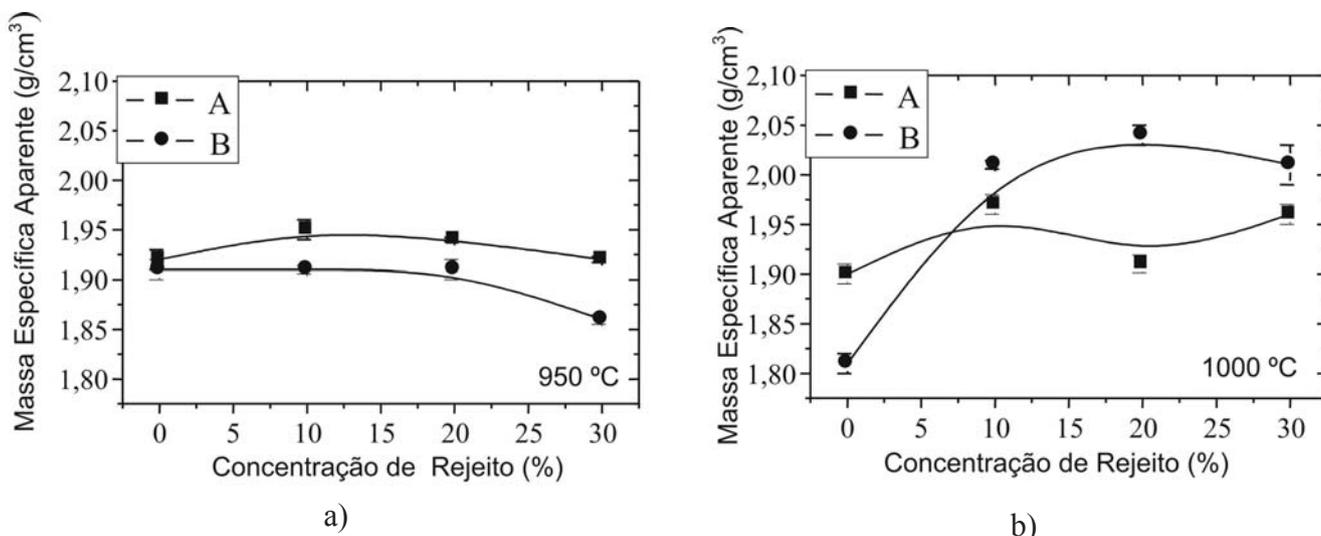


Figura 9: Massa específica aparente dos corpos de prova com rejeito sinterizados a: (a) 950 °C; (b) 1000 °C.
 [Figure 9: Apparent density of samples with residue addition, sintered at: (a) 950 °C; (b) 1000 °C.]

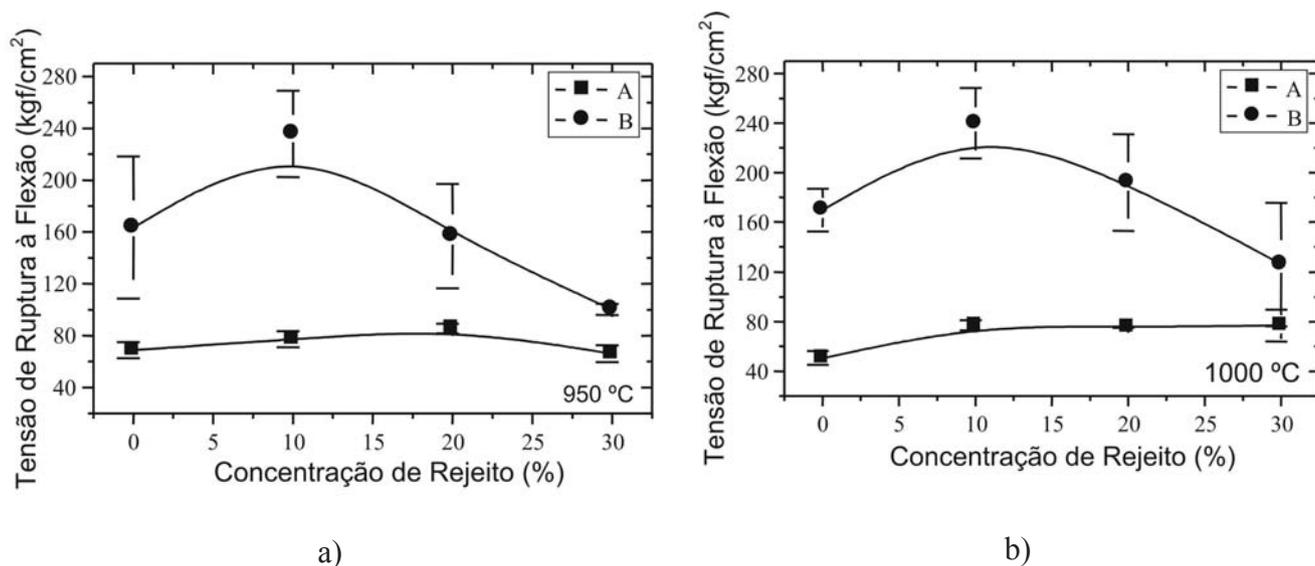


Figura 10: Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova com rejeito sinterizados a: (a) 950 °C; (b) 1000 °C.
 [Figure 10: Flexural rupture strength of the samples with residue addition, sintered at: (a) 950 °C; (b) 1000 °C.]

com a adição de rejeito pode estar relacionada com a granulometria da matéria-prima.

Um ponto importante foi o desaparecimento do coração negro, com a adição do rejeito. Apesar disso, pôde-se constatar que com a adição de rejeito à massa, houve um aumento da porosidade aparente (Fig. 8a), após sinterização na temperatura de 950 °C. Este fato pode estar relacionado com o empacotamento das partículas. Na temperatura de 1000 °C, observou-se, uma redução da porosidade em comparação com as amostras sinterizadas a 950 °C, devido à fusão dos feldspatos, promovendo a sinterização por líquido reativo (Fig. 8b). Esse comportamento foi observado para os dois tipos de corpos de prova. O melhor resultado foi obtido com a adição de 10% de rejeito.

Além da redução na porosidade a 1000 °C, a adição de rejeito (e a conseqüente eliminação do coração negro) também levou a um pequeno aumento na massa específica aparente, já a 950 °C (Fig. 9a). A pequena queda observada na adição de 30% pode ser devido ao pior empacotamento das partículas.

Nos corpos de prova 'B' (Fig. 9a), apesar do desaparecimento do coração negro, a massa específica aparente permanece constante até 20% de rejeito, sendo reduzida em seguida. Nesse caso, acredita-se que um pior empacotamento das partículas, devido à redução no teor de argila, tenha um efeito concorrente com o desaparecimento do coração negro.

Na temperatura de sinterização de 1000 °C (Fig. 9b),

observou-se um aumento da massa específica aparente em ambos os corpos de prova, em comparação com as amostras sinterizadas a 950 °C, causado pela redução da porosidade em consequência da densificação dos corpos de prova. Este efeito foi mais pronunciado nos corpos de prova 'B', provavelmente devido ao melhor empacotamento das partículas devido aos argilominerais presentes na matéria-prima.

Em relação à tensão de ruptura (Fig. 10), os corpos de prova 'A' e 'B' apresentam comportamentos distintos, sendo que corpos de prova 'A' apresentaram a menor resistência mecânica, provavelmente devido à menor compactação a verde, uma vez que a matéria-prima apresenta menos argila, levando a uma menor trabalhabilidade da massa.

Para os corpos de prova 'A', há um pequeno aumento na tensão de ruptura, após a adição de rejeito, para amostras sinterizadas a 1000 °C. Para os corpos de prova 'B', pode ser observado um valor máximo na tensão de ruptura, para amostras com 10% de rejeito, após sinterização a 950 °C e 1000 °C. Este comportamento é semelhante ao da curva da porosidade aparente, e novamente reflete uma concorrência entre o desaparecimento do coração negro e uma provável piora na distribuição granulométrica.

CONCLUSÕES

O presente trabalho indica que a adição de rejeitos da própria indústria de tijolos cerâmicos à sua formulação é possível, levando a uma melhoria na qualidade do produto final, uma vez que evita a formação de coração negro. É importante observar a granulometria do rejeito, para se garantir a qualidade do produto final.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/FAPESQ/PRONEX, CNPq/PADCT, CEPID/FAPESP, pelo financiamento dos projetos.

REFERÊNCIAS

- [1] A. L. D. Gesicki, P. C. Boggiani, A. R. Salvatti, *Cerâmica Industrial* **7**, 1 (2002) 44.
- [2] L. C. Tanno, J. F. M. Motta, *Cerâmica Industrial* **5**, 3 (2000) 37
- [3] Associação Brasileira de Cerâmica, http://www.abceram.org.br/asp/abc_2614.asp, acesso em 02/12/2004.
- [4] P. Sengupta, N. Saikia, P. C. Borthakur, *J. Environmental Eng.- ASCE* **128**, 11 (2002) 1090.
- [5] D. M. S. Couto, R. F. Silva, F. Castro, J. A. Labrincha, *Industrial Ceramics* **21**, 3 (2001) 163
- [6] A. Bonazza, L. Cunico, G. Dircetti, M. Dondi, G. Guarini, A. Ruffini, *Euro Ceramics VII*, **PT 1-3**, 206-2 (2002) 835.
- [7] J. M. F. Ferreira, H. M. Alves, A. M. Mendonça, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **38**, 2 (1999) 127
- [8] M. C. Zanetti, S. Fiore, *Waste Management & Research* **21**, 3 (2003) 235.
- [9] M. M. Elwan, M. S. Hassan, *Industrial Ceramics* **18**, 1 (1998) 1.
- [10] A. V. Belyakov, S. A. Komissarov, T. M. Korchuganova, *Glass and Ceramics* **55**, 3-4 (1998) 65.
- [11] R. Vasic, Z. Lalic, L. Nesic, *Euro Ceramics VII*, **PT 1-3**, 206-2 (2002) 1771.
- [12] M. I. M. Chou, V. Patel, *Energy Sources* **23**, 7 (2001) 665
- [13] V. Mymrin, H. D. Ponte, O. F. Lopes, A. V. Vaamonde, *Green Chemistry* **5**, 3 (2000) 357.
- [14] M. M. Elwan, *Industrial Ceramics* **20**, 1 (2000) 5.
- [15] M. Anderson, M. Elliott, C. Hickson, *J. Chem. Techn. and Biotechn.* **77**, 3 (2002) 345
- [16] P. M. Syagga, G. N. Kamau, B. Waswa-Sabuni, S. O. Dulo, *Discovery and Innovation* **13**, 3-4 (2001) 114.
- [17] S. Wild, A. Gailius, H. Hansen, L. Pederson, J. Szwabowski, *Building Research and Information* **25**, 3 (1997) 170.
- [18] A. R. Khaloo, *Cement Concrete and Aggregates* **17**, 2 (1995) 119
- [19] A. R. Khaloo, *ACI Mater. J.* **91**, 4 (1994) 401
- [20] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, New York (1995) p. 609
- [21] V. Beltrán, A. Blasco, A. Escardino, F. Negre, *Interceram* **37**, 3 (1998) 15.
- [22] A. Barba, F. Negre, M. J. Orts, A. Escardino, *Brit. Ceram. Trans.* **91** (1992) 36.
- [23] E. Longo, S. Cava, J. W. Gomes, C. G. Herter, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, A. Tasca, J. A. Varela, *Tile & Brick International* **17**, 1 (2001) 40.
- [24] A. Escardino, A. Barba, A. Blasco, F. Negre, *Brit. Ceram. Trans.* **94**, 3 (1995) 103.
- [25] N. Takeuchi, H. Takahashi, S. Ishida, S. Takahashi, M. Wakamatsu, *J. Ceram. Soc. Japan* **107**, 6 (1999) 551.
- [26] F. Negre, A. Barba, J. L. Amoros, A. Escardino, *Brit. Ceram. Trans.* **91**, 1 (1992) 5

(Rec. 27/01/05, Ac. 18/02/05)