

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE BAIXA
GRANULOMETRIA EM MASSAS CERÂMICAS DE ARGILA
VERMELHA: ASPECTOS TECNOLÓGICOS E AMBIENTAIS**

**Julio César Cestari Pureza
Engenheiro Metalúrgico**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM**

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE BAIXA
GRANULOMETRIA EM MASSAS CERÂMICAS DE ARGILA
VERMELHA: ASPECTOS TECNOLÓGICOS E AMBIENTAIS**

**Julio César Cestari Pureza
Engenheiro Metalúrgico**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2004

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof^a. Dra. Vânia Caldas de Souza

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

À Janice, Daniela e Juliana

oxigênio que respiro e que tanto me faz bem.

AGRADECIMENTOS

“ ... a alegria de ser um eterno aprendiz”

GONZAGUINHA

Voltar a estudar, depois de muito tempo afastado foi, como algumas decisões, cercada de dúvidas e incertezas. Neste retorno, comecei a conviver, com mais freqüência, com uma pessoa absolutamente fora do seu tempo. Nos vários momentos em que fui orientado, tivemos a oportunidade de incursionar por diversos temas, desde a interface atômica até as soluções para muitos problemas sociais mais complexos. Poderia nestas linhas falar de suas qualidades técnicas e profissionais, da sua obstinação pelo perfeito, da sua velocidade de raciocínio e outras coisas, porém isto não foi, para mim, surpresa. O seu traço mais marcante é o fato de sua porta nunca estar fechada, seu entusiasmo, seu companheirismo e a forma como trata todos que estão em sua volta. Este ser humano especial, é meu amigo e orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann a quem rendo meus agradecimentos, mais profundos.

Tive o privilégio de conviver com a Ju, Eng^a Mecânica Juliane Vicenzi, MSc, com quem muito aprendi. Sempre um referencial nesta minha caminhada, sendo, muitas vezes, depositária das minhas angústias e incertezas, sempre respondendo com uma palavra de estímulo. Levarei sempre a imagem de alegria, disponibilidade e de incansável capacidade de realização, de quem foi também uma das responsáveis por este trabalho.

Dentro do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), muitas pessoas, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho, e gostaria de aproveitar para expressar os meus agradecimentos:

- Ao Felipe Nobre e a Karelina Guerino (Karol), pelas incansáveis idas e vindas na execução de ensaios, sempre trazendo uma contribuição em cada observação.

- Aos colegas João Marcos Hohemberger, Tânia Basegio, Daniela Villanova, Saulo Bragança, Hugo Alves, André Zimmer, Antonio Takimi e Juliano Toniolo, pela disponibilidade e entusiasmo.

Aos meus amigos colegas de trabalho, que com seu esforço profissional supriram com qualidade a minha freqüente ausência.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos Leandro, Bela, Oscar e Arai que entre um telefonema, copo de vinho, dores e sonhos sempre me deram apoio incondicional e tornaram-se uma torcida de fundamental importância.

Aos meus familiares que, em todos os momentos desta caminhada, sempre estiveram ao meu lado demonstrando apoio e compreensão.

Às minhas filhas, colegas no espaço da sala de estudo, muitas vezes minhas críticas mais ferozes, apoio decisivo, fonte constante de carinho e ternura.

À Janice, meu norte, sem a qual nada seria feito.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE TABELAS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1. MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUTOS CERÂMICOS DE MASSA VERMELHA.....	25
4.1.1 <i>Argilas</i>	25
4.1.2 <i>Outros componentes na massa cerâmica</i>	29
4.2 PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	32
4.3 CONFORMAÇÃO.....	34
4.3.1 <i>Compactabilidade</i>	36
4.4 SECAGEM	41
4.4.1 <i>Fenômenos de transporte durante a secagem</i>	42
4.4.2 <i>Tipos de umidades</i>	43
4.4.3 <i>Contração de secagem</i>	44
4.5 QUEIMA	47
4.5.1 <i>Sinterização</i>	48
4.5.1.1 <i>Sinterização na fase sólida</i>	49
4.5.1.2 <i>Sinterização por fase vítrea</i>	52
4.5.1.3 <i>Variáveis do processo de sinterização</i>	53
4.6 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATERIAIS CERÂMICOS	54

4.6.1 Resíduo industrial siderúrgico (pó de aciaria)	55
4.6.2 Resíduos da indústria cerâmica de revestimento.....	60
4.6.2.1 Resíduo do Atomizador	60
4.6.2.2 Resíduo de polimento de grês porcelanato	64
4.7 MECANISMOS DE IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	68
4.8 ASPECTO AMBIENTAL - PROPRIEDADES DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS.....	71
4.9 EMISSÕES GASOSAS	74
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	78
5.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	78
5.1.1 Composição Química.....	79
5.1.2 Composição mineralógica.....	81
5.1.3 Propriedades físicas.....	89
5.1.3.1 Distribuição Granulométrica	89
5.1.3.2 Área superficial específica	91
5.1.3.3 Resíduo retido na peneira # 325.....	92
5.1.3.4 Limite de plasticidade	92
5.2 METODOLOGIA	92
5.2.1 Formulação	93
5.2.2 Conformação.....	94
5.2.3 Secagem.....	94
5.2.4 Queima.....	95
5.2.5 Caracterização após queima.....	95
5.2.5.1 Absorção de água (ASTM C - 133/94).....	95
5.2.5.2 Retração linear	96
5.2.5.3 Curvas de gresificação	97
5.2.5.4 Resistência mecânica (ASTM C - 133/97).....	97
5.2.5.5 Aspecto Ambiental.....	98
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
6.1 CURVA DE GRESIFICAÇÃO.....	101
6.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	110
6.3 COR DE QUEIMA	114
6.4 TRANSPOSIÇÃO DE RESULTADOS PARA A ESCALA INDUSTRIAL.....	116

6.5 ASPECTO AMBIENTAL	119
6.5.1 Lixiviação	119
6.5.2 Solubilização	120
6.5.3 Emissões Gasosas.....	121
7. CONCLUSÕES	124
7.1 QUANTO A OBTENÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS.....	124
7.2 QUANTO A ASPECTOS AMBIENTAIS	125
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - NÚMERO DE ARGILAS UTILIZADAS NA COMPOSIÇÃO DA MASSA NA REGIÃO SUL DO ESTADO DE SANTA CATARINA (SOARES, 2002).....	22
FIGURA 4.2 - FLUXOGRAMA ADOTADO INDUSTRIALMENTE NO PROCESSAMENTO DE MASSA PARA PISOS CERÂMICOS (FACINCANI, 1993).....	23
FIGURA 4.3 - CLASSIFICAÇÃO TERNÁRIA DO DIAGRAMA DE WINKLER DE PRODUTOS ARGILOSOS, BASEADO NA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DE GRÃOS E PARTÍCULAS EM RELAÇÃO AO USO PRÁTICO DAS MATÉRIAS-PRIMAS. (I) MATERIAIS DE QUALIDADE COM DIFICULDADE DE PRODUÇÃO; (B) TELHAS; (C) TIJOLOS FURADOS; (D) PRODUTOS DE MACIÇOS (PRACIDELLI, 1997).	24
FIGURA 4.4 - ESTRUTURA DE UMA MASSA PLÁSTICA FLOCULADA. (A) EM REPOUSO. (B) QUANDO SE APLICA UM ESFORÇO (BARBA, 1997).	34
FIGURA 4.5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EMPACOTAMENTO DE ESFERAS DE DIFERENTES TAMANHOS (BARBA, 1997).....	38
FIGURA 4.6 - VARIAÇÃO DA COMPACTABILIDADE DE MISTURAS DE ESFERAS DE DOIS TAMANHOS EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE ESFERAS GRANDES (BARBA, 1997).	39
FIGURA 4.7 - VARIAÇÃO DA COMPACTABILIDADE DE MISTURAS DE ESFERAS DE DOIS TAMANHOS EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO DE ESFERAS GRANDES E DA RELAÇÃO DE DIÂMETROS (BARBA, 1997).	40
FIGURA 4.8 - COMPACTABILIDADE DE CORPOS-DE-PROVA CONFORMADOS A PARTIR DE ARGILAS E QUARTZOS DE DISTINTOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS (BARBA, 1997).	41
FIGURA 4.9 - FENÔMENOS DE TRANSPORTE QUE OCORREM DURANTE A SECAGEM (BARBA, 1997).	43
FIGURA 4.10 - MECANISMO DE CONTRAÇÃO DE SECAGEM (BARBA, 1997).	45
FIGURA 4.11 - CURVA DE BIGOT, APRESENTANDO A UMIDADE CRÍTICA DE UM MATERIAL ARGILOSO MOLDADO NO ESTADO PLÁSTICO (BARBA, 1997).	46
FIGURA 4.12 - VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE SECAGEM COM O TEMPO (REED, 1991)....	47
FIGURA 4.13 - DESENVOLVIMENTO DE INTERPARTÍCULAS EM CORPOS CERÂMICOS NA TRANSFORMAÇÃO OCORRIDA NA MICROESTRUTURA DURANTE A SINTERIZAÇÃO. (A) PÓ APENAS COMPACTADO. (B) ESTÁGIO INICIAL (CONTRAÇÃO DO VOLUME DE POROS). (C) ESTÁGIO INTERMEDIÁRIO (CONTORNOS DE GRÃOS FORMANDO CONTATOS). (D) ESTÁGIO FINAL (POROS FICANDO MAIS LISOS) (RANDALL, 1991).	50
FIGURA 4.14 - TRANSPORTE DE MATÉRIA DURANTE OS ESTÁGIOS INICIAIS DA SINTERIZAÇÃO (KINGERY, BOWEN E UHLMANN, 1976).	51

FIGURA 4.15 - MODELO DE RETRAÇÃO PELO REARRANJO DE DUAS PARTÍCULAS ADEQUADAS PARA DISSOLUÇÃO DE PARTÍCULAS MENORES E REPRECIPITAÇÃO DE GRANDES PARTÍCULAS (TOMANDL E RÖDEL, 1984).....	53
FIGURA 4.16 - REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS POROS DEVIDO À VARIAÇÃO NO TAMANHO DE GRÃOS (KINGERY, BOWEN E UHLMANN, 1976).	54
FIGURA 4.17- FLUXO DE PRODUÇÃO DE AÇO - ROTAS DE FABRICAÇÃO.....	56
FIGURA 4.18 – PERCENTUAL DE PRODUÇÃO EM FEA DE ACORDO COM DE PAULA (2003)	57
FIGURA 4.19 –EMISSÃO DE FUMOS DURANTE O VAZAMENTO DE AÇO EM FORNO ELÉTRICO (NEWSTEEL, 2003).....	58
FIGURA 4.20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ATOMIZADOR INDUSTRIAL UTILIZADO NO PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS (SITI, 1995).	62
FIGURA 4.21 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DEPURADOR. (<i>HIDROCARBONS TECHNOLOGY</i> , 2003).....	63
FIGURA 4.22 – FOTO DE UM ATOMIZADOR E FILTRO DE MANGAS (ICF, 2003).....	64
FIGURA 4.23 – ABRASIVOS MAGNESIANOS SINTÉTICOS UTILIZADOS PARA POLIMENTO (ISABRASIVI, 2003).	66
FIGURA 4.24 - FLUXO DE PRODUÇÃO PARA O GRÊS PORCELANATO.	68
FIGURA 5.1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO FLUXOGRAMA UTILIZADO NESTE TRABALHO..	78
FIGURA 5.2 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA AA OBTIDO PELO MÉTODO DA AMOSTRA NÃO ORIENTADA.....	82
FIGURA 5.3 - DIFRATOGRAMAS DA ARGILA AA, FRAÇÃO ARGILA, OBTIDOS PELO MÉTODO DA AMOSTRA ORIENTADA: ARGILA NATURAL, GLICOLADA E CALCINADA (15 MINUTOS – 480°C).	83
FIGURA 5.4 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA AV OBTIDO PELO MÉTODO DA AMOSTRA NÃO ORIENTADA.....	84
FIGURA 5.5 - DIFRATOGRAMAS DA ARGILA AV, FRAÇÃO ARGILA, OBTIDOS PELO MÉTODO DA AMOSTRA ORIENTADA: ARGILA NATURAL, GLICOLADA E CALCINADA (15 MINUTOS – 480°C).	84
FIGURA 5.6 - DIFRATOGRAMA DO RESÍDUO DO ATOMIZADOR DA INDUSTRIA CERÂMICA (AT) OBTIDO PELO MÉTODO DA AMOSTRA NÃO ORIENTADA.	85
FIGURA 5.7 - DIFRATOGRAMAS DO RESÍDUO DO ATOMIZADOR DA INDUSTRIA CERÂMICA (AT), FRAÇÃO ARGILA, OBTIDOS PELO MÉTODO DA AMOSTRA ORIENTADA: ARGILA NATURAL, GLICOLADA E CALCINADA (15 MINUTOS –480°C).....	86

FIGURA 5.8 - DIFRATOGRAMA DO PÓ DO POLIMENTO DO GRÊS PORCELANATO (PG) OBTIDO PELO MÉTODO DA AMOSTRA NÃO ORIENTADA.	87
FIGURA 5.9 - DIFRATOGRAMA DO PÓ DE ACIARIA DE ACIARIA (AC) OBTIDO PELO MÉTODO DA AMOSTRA NÃO ORIENTADA.	88
FIGURA 5.10 – GRÁFICOS DAS DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS DAS ARGILAS (A) AA, (B) AV E DOS RESÍDUOS (C) AT, (D) PG E (E) AC.	90
FIGURA 5.11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISPOSIÇÃO DO CORPO-DE-PROVA PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO A QUATRO PONTOS (A) E DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE SOLICITAÇÕES, MOMENTO FLETOR (B).	97
FIGURA 5.12- AMOSTRAS DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO.	99
FIGURA 5.13 - APARATO MONTADO PARA A AVALIAÇÃO DOS EFLUENTES GASOSOS EMANADOS DURANTE A QUEIMA DA MASSA CERÂMICA.	100
FIGURA 6.1 – CURVA DE GRESIFICAÇÃO (ABSORÇÃO DE ÁGUA – AA E RETRAÇÃO LINEAR – RL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA) DAS FORMULAÇÕES: AAV, AAT, APG, AAC.	101
FIGURA 6.2 – CURVA DE GRESIFICAÇÃO (ABSORÇÃO DE ÁGUA – AA E RETRAÇÃO LINEAR – RL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA) DAS MATÉRIAS-PRIMAS: ARGILA 1 (AA), ARGILA 2 (AV), E RESÍDUOS PÓ DE ACIARIA (AC), PÓ DO ATOMIZADOR (AT) E PÓ DO POLIMENTO DO GRÊS PORCELANATO (PG).	104
FIGURA 6.3 – VARIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA) EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULA PARA AS MATÉRIAS-PRIMAS ANALISADAS, NAS TEMPERATURAS DE 800 E 900°C.	105
FIGURA 6.4 – VARIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA) EM FUNÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS ANALISADAS, NAS TEMPERATURAS DE 800 E 900°C.	106
FIGURA 6.5 – DIAGRAMA TERNÁRIO Al_2O_3 , SiO_2 E Na_2O (OSBURN E MUAN ,1981).	109
FIGURA 6.6 – AMOSTRA AT QUEIMADA A 1100°C: BOLHAS INTERNAS POSSIVELMENTE RESULTANTES DO PROCESSO DE FERVURA DE SILICATOS.	110
FIGURA 6.7 - VARIAÇÃO RESISTÊNCIA MECÂNICA (RM) EM FUNÇÃO DAS DIVERSAS TEMPERATURAS DE QUEIMA PARA AS FORMULAÇÕES PROPOSTAS.	111
FIGURA 6.8: VARIAÇÃO RESISTÊNCIA MECÂNICA EM FUNÇÃO DAS DIVERSAS TEMPERATURAS DE QUEIMA PARA AS MATÉRIAS-PRIMAS.	112
FIGURA 6.9 – INCREMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA (RM) EM RELAÇÃO A FORMULAÇÃO AAV EM FUNÇÃO DAS DIVERSAS TEMPERATURAS DE QUEIMA	113

FIGURA 6.10 – CURVA DE GRESIFICAÇÃO (ABSORÇÃO DE ÁGUA – AA E RETRAÇÃO LINEAR – RL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA) DAS FORMULAÇÕES: AAT – PROCESSADA EM LABORATÓRIO E BI – PROCESSADA INDUSTRIALMENTE.	116
FIGURA 6.11 – VARIAÇÃO RESISTÊNCIA MECÂNICA (RM) EM FUNÇÃO DAS DIVERSAS TEMPERATURAS DE QUEIMA, PARA AS FORMULAÇÕES AAT E BI.	117
FIGURA 6.12 – FRACTOGRAFIA DO CORPO CERÂMICO DA AMOSTRA BI QUEIMADA A 1100oC. O CÍRCULO REALÇA A PRESENÇA DE UM GRÃO GROSSEIRO DE QUARTZO, JUNTO À SUPERFÍCIE DO CORPO CERÂMICO, PROVÁVEL CONTROLADOR DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DO CORPO CERÂMICO.	118

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇO BRUTO (EM 1000T).....	56
TABELA 4.2 – INTERVALO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PÓ DE ACIARIA EM FUNÇÃO DO TIPO DE AÇO PRODUZIDO (FLORÊNCIO, 2003).	59
TABELA 4.3 – PRODUÇÃO MUNDIAL DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	61
TABELA 4.4 – PRODUÇÃO ITALIANA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS E PORCELANATO EM MILHÕES DE M ²	66
TABELA 4.5 - MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO PREDOMINANTES EM MATERIAIS MONOLÍTICOS	73
TABELA 5.1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DA INDUSTRIA CERÂMICA E ARGILAS.	80
TABELA 5.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA PÓ DE ACIARIA.	81
TABELA 5.3 –FASES IDENTIFICADAS PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM CADA MATÉRIA-PRIMA.	89
TABELA 5.4 –DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS (VALORES EM μM).	91
TABELA 5.5 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DAS DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS (VALORES EM M ² /G).....	92
TABELA 5.6 –IDENTIFICAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.	93
TABELA 6.1 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA PARA OS CORPOS CERÂMICOS DE MATÉRIAS-PRIMAS ANTES E APÓS QUEIMA A 800°C, 950°C E A 1100°C.	107
TABELA 6.2 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA PARA OS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM OS RESÍDUOS E QUEIMADOS A 800°C, 950°C E 1100°C.....	108
TABELA 6.3 - COR DE QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS DAS FORMULAÇÕES (AAV, AAT, AAC E APG) INVESTIGADAS APÓS QUEIMA A DIVERSAS TEMPERATURAS.....	114
TABELA 6.4 - COR DE QUEIMA DOS CORPOS CERÂMICOS PREPARADOS APENAS COM AS MATÉRIAS-PRIMAS (ARGILAS – AA E AV E RESÍDUOS - AT, PG E AC) INVESTIGADOS APÓS QUEIMA A DIVERSAS TEMPERATURAS.	115
TABELA 6.5 - CONCENTRAÇÕES APRESENTADAS PELO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO E COMPARAÇÃO COM OS LIMITES MÁXIMOS, SEGUNDO A NBR 10.004, DOS CORPOS CERÂMICOS OBTIDOS UTILIZANDO ARGILAS E RESÍDUO PÓ DE ACIARIA, QUEIMADOS A 950°C E 1100°C.....	120

TABELA 6.6 - CONCENTRAÇÕES APRESENTADAS PELO ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO E COMPARAÇÃO COM OS LIMITES MÁXIMOS, SEGUNDO A NBR 10.004, DOS CORPOS CERÂMICOS OBTIDOS UTILIZANDO ARGILAS E RESÍDUO PÓ DE ACIARIA, QUEIMADOS A 950°C E 1100°C.....121

TABELA 6.7 - CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS ANALISADOS POR MEIO DO ENSAIO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.122

RESUMO

Este trabalho avalia o efeito da adição de diferentes resíduos, todos de baixa granulometria e gerados não muito distantes de empresas fabricantes de produtos de cerâmica vermelha, quando incorporados a argilas para processamento cerâmico tradicional. Foram utilizadas argilas da região de Sangão e Forquilha (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. E, 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). Além disso, os corpos cerâmicos fabricados, utilizando pó de aciaria (resíduo perigoso segundo a ABNT), foram avaliados segundo as normas NBR 10005 e NBR 10006, quanto ao seu aspecto ambiental.

Os resultados mostraram a viabilidade do uso destes resíduos na fabricação de produtos cerâmicos. As propriedades finais e a cor de queima (entre marrom claro e marrom escuro) variaram de acordo com a natureza do resíduo e temperatura de queima.

A formulação testada com pó de atomizador de indústria cerâmica apresentou em todas as temperaturas ensaiadas os maiores incrementos de resistência mecânica em relação às formulações testadas, sendo que à temperatura de 1100°C, a formulação com pó de aciaria apresentou desempenho similar, porém com menor absorção de água e maior retração linear. Nestas condições, os corpos cerâmicos com pó de aciaria mostraram-se inertes quanto ao aspecto ambiental de acordo com as normas Brasileiras.

ABSTRACT

This work evaluates the feasibility of using of three industrial wastes as raw material for ceramic production when incorporated to two clays used for the production of building materials. The following waste: i) dust of melting shop (from the steel production in electric arc furnace); ii) waste of spray dryers (from a ceramic tile industry) and iii) waste of burnishing of *porcellanato* (porcelain stone marble) present low particle size and are generated not very distant from the region of Sangão and Forquilha (Santa Catarina), which concentrates many ceramic producers.

The clays and wastes were characterised by chemical and mineralogical composition and particle size distribution. Ceramic mixes in the ratio clay/waste of 5:1 for each waste, as well as a mix just with clays, were investigated. The ceramic mixes were pressed and burned in laboratory electric oven at the following temperatures 800, 900, 950, 1000 and 1100°C. The ceramic bodies were characterized according to their physical properties (linear shrinkage, water absorption) as well as by their mechanical properties (four points bending test). Moreover, leaching tests according to Brazilian standards were determined on the ceramic bodies, using dust of melting shop (dangerous residue according to the ABNT), to evaluate the environmental impact considering the immobilization of metal ions in the ceramic body.

The results showed the viability of the use of these wastes as raw materials for ceramic production. The final properties and color after firing (from light brown to dark brown) had varied in accordance with the feature of the waste, and firing temperature. The spray dryers waste promoted the biggest increment of mechanical strength at all investigated temperatures. The ceramic bodies bearing dust of melting shop showed similar performance however with less water absorption and higher linear shrinkage when fired at 1100°C. By this condition the ceramic bodies with dust of melting shop are inert according to Brazilian environmental regulations.

1. INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente é, sem dúvida alguma, um dos temas que mais têm sido abordados nos últimos anos. A discussão desse tema tem levado a sociedade a uma mudança de comportamento em todos os seus segmentos.

A intensidade do crescimento industrial e demográfico ocorrido nas últimas décadas trouxe como consequência a geração de quantidades significativas de resíduos. Diversas formas de gerenciamento destes resíduos podem ser implementadas. Atualmente, esforços tecnológicos têm sido concentrados nas ações que levem à utilização de tecnologias limpas, que possibilitam a eliminação total dos resíduos (Baldo, 2003) ou incorporação destes dentro do próprio processo produtivo que os gerou ou como matéria-prima em outros processos produtivos. Esta tarefa, porém, não é de fácil realização. Enquanto isso, a prática majoritária atual, apesar de não ser recomendada, é a da disposição de resíduos em aterros, por muitas empresas, exigindo programas de tratamento e disposição.

O BNDS em seu relatório setorial “Cerâmica para Revestimentos” (Gorini, 1999), aponta os seguintes problemas no tópico Meio Ambiente:

- Deficiência de monitoramento, prevenção e controle dos resíduos;
- Custos elevados dos projetos de recuperação ambiental;
- Medidas paliativas e ineficientes, apenas para cumprir as exigências dos órgãos fiscalizadores.

Por outro lado, a indústria de cerâmica tradicional tem consumindo, anualmente, quantidades significativas de recursos naturais não renováveis. Segundo dados atuais da ANICER (2003), doze mil empresas, entre olarias e cerâmicas, consomem 15 milhões de toneladas de argila mensalmente. Esta quantidade utilizada é potencial a ser explorado, no que tange a reutilização de resíduos.

As argilas empregadas na indústria cerâmica tradicional caracterizam-se por serem constituídas de óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , FeO e apresentarem baixa granulometria.

Muitos resíduos industriais apresentam características mineralógicas, químicas e físicas semelhantes às argilas utilizadas na cerâmica tradicional. Assim,

observa-se a possibilidade de reutilização destes resíduos como matérias-primas na indústria cerâmica. Além disso, quando da utilização dos resíduos, objetiva-se a inertização via processos de solidificação e estabilização, já que os processos de fabricação envolvidos apresentam as condições para verificação deste fenômeno.

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, densidade. Muitas vezes a baixa granulometria é obtida por meio de operações de moagem, operação esta, que eleva os custos de produção.

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

Geograficamente, havendo a existência de empresas geradoras de resíduos de baixa granulometria e a produção de cerâmicas tradicionais, obtém-se a combinação que pode viabilizar a utilização destes resíduos.

As razões acima citadas motivam empresas e centros de pesquisas a encontrarem alternativas na eliminação de resíduos, e/ou no seu aproveitamento em outros processos. Procura-se, desta forma, a obtenção de produtos de qualidade superior, transformando o conceito de “resíduo” em matéria-prima que agregue qualidade à cadeia produtiva. Além disso, preserva-se o meio ambiente, seja pela redução de disposição de resíduos em depósitos, ou pela redução do consumo de matérias-primas não renováveis.

Neste contexto, insere-se este trabalho que visa potencializar a utilização de resíduos de baixa granulometria no desenvolvimento de massas cerâmicas, obtendo-se informações sobre a influência destes sobre as propriedades físicas, mecânicas, bem como o aspecto ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização de resíduos industriais, provenientes da indústria siderúrgica e cerâmica de revestimento, que apresentem baixa granulometria, em massas cerâmicas de argila vermelha. Serão utilizados como critérios propriedades tecnológicas como curva de gresificação (absorção de água e retração linear), resistência mecânica, cor de queima e a análise do aspecto ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a investigação de avaliação dos resíduos propostos, será necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Caracterização dos resíduos, bem como das argilas, utilizados na massa cerâmica quanto à composição mineralógica, composição química, características físicas e propriedades mecânicas;
- ii) Caracterização das massas cerâmicas formuladas com resíduos, quanto a características físicas e propriedades mecânicas;
- iii) Comparação das características físicas e propriedades mecânicas da formulação similar a industrial conformada em laboratório, com corpos-de-prova extraídos de produtos intermediários da produção de cerâmica vermelha;
- iv) Avaliação do aspecto ambiental de formulações que empregaram resíduos proveniente da produção de aço, via forno elétrico a arco, classificado pela ABNT como resíduo perigoso, conforme a NBR 10.004 (Anexo B, Listagem 2 – Resíduos perigosos de fontes específicas - Código K061).

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) Os resíduos utilizados são referentes a uma amostragem pontual, tanto quanto à empresa geradora como à coleta, podendo então variar quanto à sua composição química, mineralógica e granulométrica. Assim, o pó de aciaria é oriundo de uma siderúrgica produtora de aços para construção civil. A coleta da amostra ficou a cargo da empresa geradora. O resíduo do polimento de grês porcelanato foi obtido por coleta aleatória, podendo variar conforme o grês porcelanato, objeto do polimento. E o pó do atomizador, da mesma forma, foi obtido por coleta aleatória, como resíduo da atomização de uma massa cerâmica para piso.
- ii) As argilas utilizadas no preparo das massas cerâmicas foram fornecidas por uma empresa da região de Criciúma, sendo a amostragem aleatória.
- iii) Na formulação das massas cerâmicas, limitou-se o estudo a uma aditivação de 16,7% em peso de resíduo na massa cerâmica. A extrapolação dos resultados, para mais ou para menos, pode não ser linear.
- iv) Na conformação dos corpos-de-prova em laboratório, foi empregada a prensagem de simples efeito, diferente, portanto ao que é industrialmente empregado para produtos de cerâmica vermelha (extrusão).
- v) A extrapolação para produção industrial deve levar em conta que, a curva de queima praticada em laboratório difere substancialmente da queima praticada industrialmente, seja pela taxa de aquecimento, pelos patamares de queima, como pelo tipo de equipamento utilizado.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O número de argilas empregadas em cada cerâmica depende do balanceamento entre custo de transporte de argilas e as propriedades obtidas no produto final. Entretanto, Motta *et. al.* (2001) ressaltam que do ponto de vista da matéria-prima, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila comum, no qual a massa pode ser do tipo monocomponente (apenas argila), sendo denominada de simples ou natural.

A argila, normalmente, possui baixo teor de matéria orgânica, além de outras impurezas, como fundentes minerais de ferro. Estes fundentes conferem a massa cerâmica a possibilidade de sinterizar, adquirir resistência mecânica a baixas temperaturas de queima (entre 900 e 1100°C).

No sul do estado de Santa Catarina a indústria de cerâmica vermelha utiliza, preferencialmente, duas argilas no seu processamento. A Figura 4.1 apresenta este comportamento por meio de um histograma.

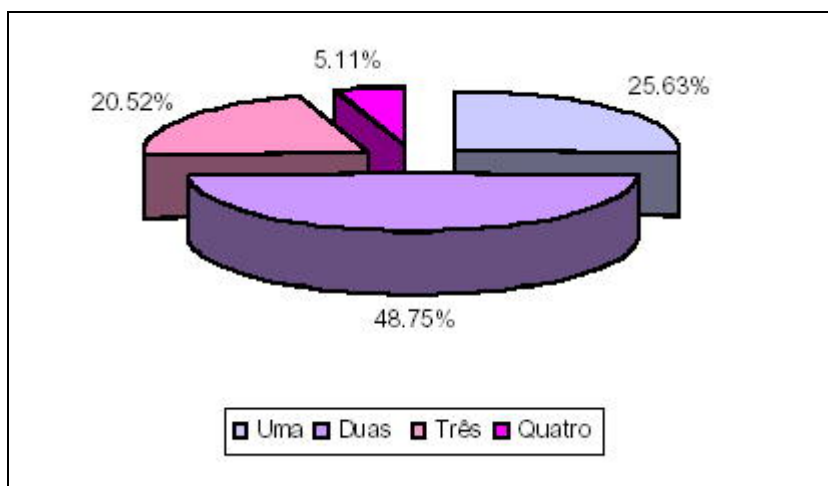


Figura 4.1 - Número de argilas utilizadas na composição da massa na região sul do Estado de Santa Catarina (Soares, 2002).

Atualmente, segundo uma visão moderna, os materiais cerâmicos podem ser obtidos a partir de matérias-primas beneficiadas e materiais sintéticos de características controláveis, agregando um maior valor ao produto final. A esta mistura de matérias-primas, por meio de processos adequados, ocorrem reações físico-químicas sob temperaturas elevadas, com o objetivo de obterem-se propriedades desejadas.

Segundo Ferreira (1992), a maior característica dos produtos cerâmicos é a fragilidade e a conseqüente possibilidade da fratura com pequena ou sem nenhuma deformação. Como resultado desta característica, o material cerâmico não pode ser conformado por processos normais de deformação, utilizados para os metais. A obtenção de produtos de cerâmica estrutural ocorre por meio de cinco fases seqüenciais bem definidas: adequação da matéria-prima, preparação da matéria-prima, conformação, secagem e queima.

A Figura 4.2 apresenta o fluxo esquemático do processo de produção de cerâmica vermelha.

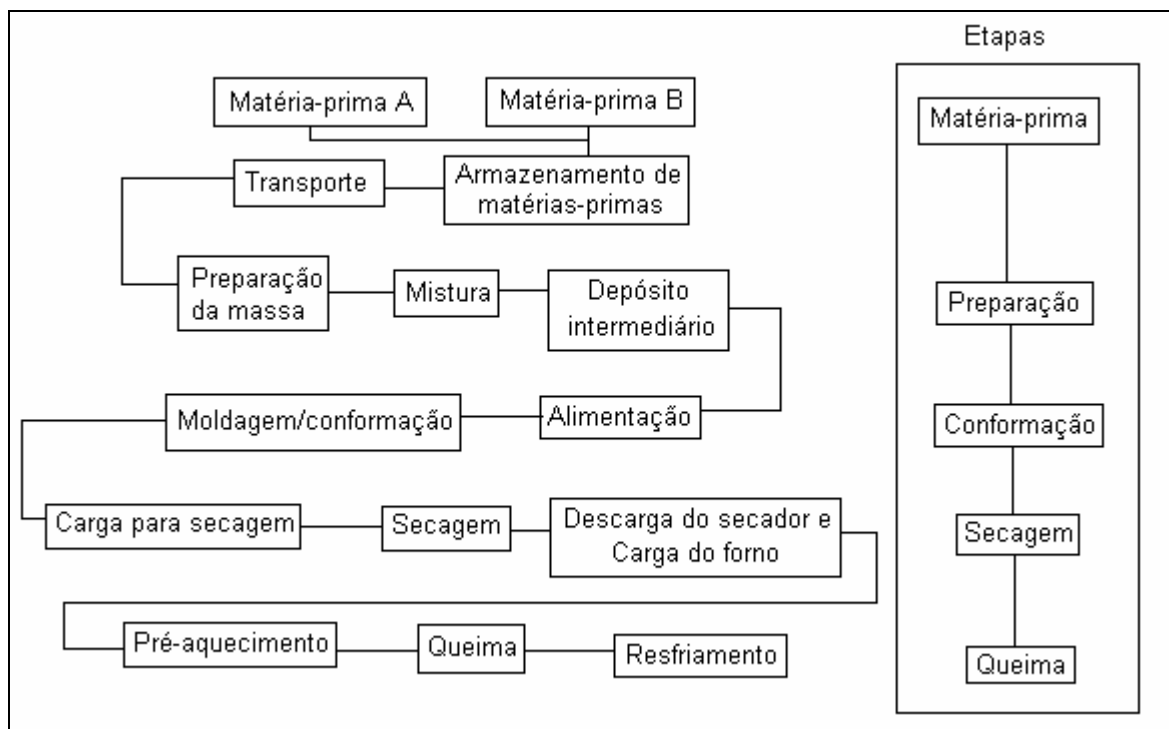


Figura 4.2 - Fluxograma adotado industrialmente no processamento de massa para pisos cerâmicos (Facincani, 1993).

Em relação às características das matérias-primas formadoras da massa cerâmica, pode-se notar que a distribuição granulométrica da massa é de especial interesse. A partir desta característica, conjuntamente com a área superficial e composição química, pode-se obter uma otimização da densificação do corpo cerâmico durante a etapa de queima.

A composição granulométrica de massas cerâmicas para diferentes produtos cerâmicos pode ser visualizada no diagrama de Winkler (Figura 4.3). Este diagrama

mostra os principais campos de fabricação de produtos cerâmicos, segundo uma classificação ternária da granulometria da matéria-prima e a constituição destes elementos.

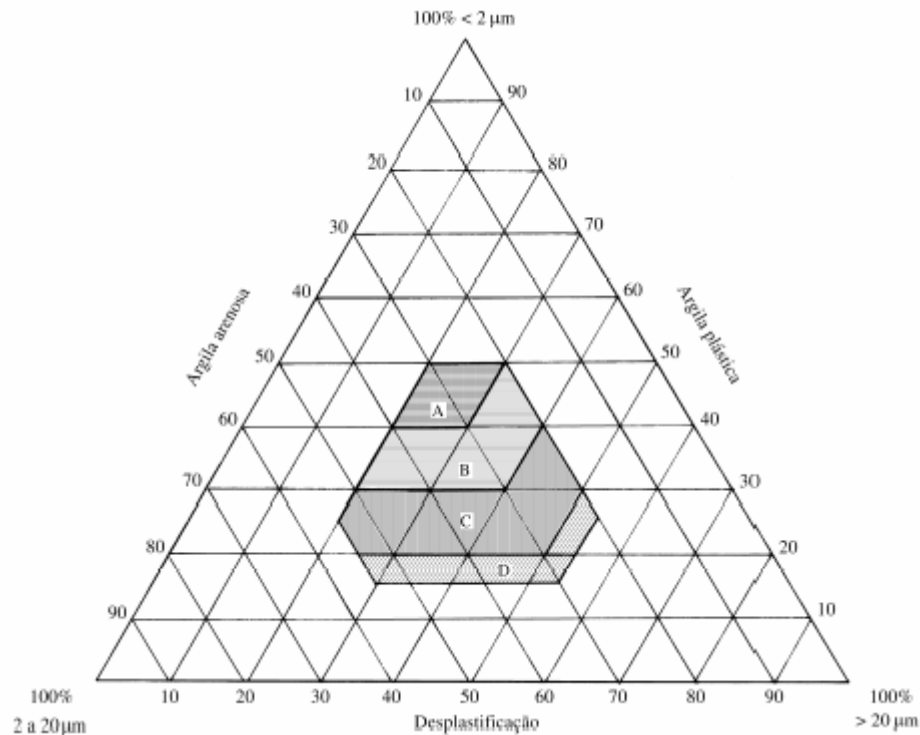


Figura 4.3 - Classificação Ternária do Diagrama de Winkler de produtos argilosos, baseado na distribuição granulométrica de grãos e partículas em relação ao uso prático das matérias-primas. (I) materiais de qualidade com dificuldade de produção; (B) Telhas; (C) tijolos furados; (D) produtos de maciços (Pracidelli, 1997).

A diminuição do tamanho de partículas, bem como a busca de homogeneidade nas massas cerâmicas e a previsibilidade operacional são obtidas, muitas vezes, pela operação de moagem. Esta operação apresenta eficiência energética baixa, levando a custos elevados em energia elétrica. Assim, a utilização de matérias-primas com menores tamanhos de partículas minimizam custos em moagem. Neste contexto, a utilização de resíduos de baixa granulometria e com características mineralógicas, químicas e físicas semelhantes às argilas apresentam-se como uma ótima alternativa na fabricação de produtos cerâmicos.

4.1.MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUTOS CERÂMICOS DE MASSA VERMELHA

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos não-metálicos geralmente submetidos a temperaturas elevadas durante a produção ou uso. Como essa definição sugere, o conceito de cerâmica engloba um espectro bastante amplo de materiais e processos de fabricação na obtenção de diferentes produtos.

Os produtos cerâmicos fabricados a partir de argila vermelha costumam apresentar cor vermelha após a queima, larga faixa de vitrificação e retração uniforme. A cor vermelha após queima é fator principal em termos mercadológicos. E, a ocorrência de cores laranja e vermelho indica a abundância do elemento ferro na mistura da massa cerâmica.

Além das argilas, responsáveis pela plasticidade e resistência mecânica a verde da peça, outros materiais podem compor a massa cerâmica utilizada na fabricação de produtos cerâmicos. São eles:

- i) materiais não-plásticos, que melhoram a compactabilidade e secagem, além de reduzir a contração na queima;
- ii) fundentes, que formam a fase vítrea na queima, de forma a garantir a densificação do corpo cerâmico e resistência mecânica exigida;
- iii) óxidos alcalinos terrosos, que estabilizam as fases amorfas presentes, decorrentes da decomposição de argilominerais e proporcionam uma longa faixa de sinterização com baixa contração linear e absorção de água no produto final.

As características e propriedades da cerâmica vermelha são fortemente influenciadas pelo balanceamento de seus constituintes e os parâmetros processuais de fabricação.

4.1.1 Argilas

De acordo com Grim (1953), a argila é um material terroso de granulometria fina que apresenta certa plasticidade quando em contato com a água.

Amarante (1993) define argilas como produtos da alteração intempérica de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Em seu estado natural, as argilas são

constituídas de minerais primários (que se encontram presentes nas rochas, e apenas se alteraram sua composição) e/ou minerais secundários (produzidos pela ação de agentes químicos sobre os minerais primários). Pela sua formação e localização, as argilas podem ser consideradas residuais, formadas *in situ* (que sofreram pouco ou nenhum transporte e contêm uma proporção de minerais primários maior que as argilas sedimentares) e/ou sedimentares (que foram transportadas e depositadas, encontrando-se poucos minerais associados às rochas, com exceção de quartzo e alguma muscovita).

Santos (1975) ressalta em relação aos conceitos de Grim e Amarante que os lutitos são constituídos essencialmente por argilominerais, podendo conter outros minerais calcita, dolomita, gibbsita, quartzo, pirita e além de matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, podendo conter ainda elementos como magnésio, ferro, sódio, potássio, lítio e outros. Estes são essencialmente partículas de pequenas dimensões, sendo geralmente encontrados na fração fina de um material argiloso que contêm partículas inferiores a 4 μm .

Sob o ponto de vista da tecnologia cerâmica, a argila é, segundo Pinto (1997), uma rocha finamente dividida, com alto teor de partículas de tamanho menor do que 2 μm constituída em grande parte por argilominerais, podendo conter impurezas. A argila desenvolve plasticidade com a adição de uma quantidade conveniente de água. Além disso, após secagem e queima a temperaturas elevadas (geralmente acima de 800°C), adquire resistência mecânica.

A argila, devido a sua disponibilidade em grandes quantidades, e suas características de plasticidade, resistência mecânica a verde e após a queima, e possibilidade de conformação por diferentes técnicas de processamento, é a matéria-prima utilizada na fabricação de uma série de artefatos cerâmicos. É possível fabricar peças cerâmicas com diferentes argilas, utilizando-se diversas técnicas de processamento. Entretanto, cada massa cerâmica e cada processamento dão origem a produtos com diferentes propriedades.

As argilas são as principais matérias-primas do processamento cerâmico, quando não as únicas, para a obtenção de produtos para a construção civil (cerâmica estrutural). As argilas utilizadas para a preparação de massas cerâmicas são plásticas, de fácil moldagem, que vitrificam a temperaturas relativamente baixas.

A cor vermelho-vivo, advinda dos teores de óxido de ferro, é uma das características típicas, dos produtos cerâmicos estruturais. No entanto mesmo com argilas pobres em ferro, que resultam em produtos finais com tons claros, é possível a obtenção de produtos finais com características cerâmicas satisfatórias.

A relação entre materiais plásticos (argilas) e não plásticos (quartzo, feldspato, chamota e outros) na formulação usada para produção de massas cerâmicas deve ser tal que proporcione plasticidade suficiente, para facilitar uma boa prensagem, tendo como consequência a obtenção de uma resistência mecânica aceitável em verde e após-secagem (Amarante, 1993).

Os argilominerais são responsáveis por propriedades muito importantes nas argilas, tais como: plasticidade, viscosidade, tixotropia e resistência mecânica, que lhes permite um grande campo de aplicações tecnológicas. Os argilominerais representam os minerais dispersos nos sistemas argilosos. São compostos lamelares, onde o silício ocupa o centro de um tetraedro em cujos vértices estão átomos de oxigênio, e compostos bidimensionais do alumínio - ou magnésio-oxigênio-hidroxila formando octaedros.

Os principais argilominerais presentes nas argilas são a caolinita, a montmorilonita, a illita, a clorita e a vermiculita. A presença dos diversos argilominerais e impurezas nas argilas influem na plasticidade, na água de moldagem e no comportamento durante a secagem e queima. O conhecimento de como cada um dos componentes da argila interfere no processamento é um importante fator para obtenção de produtos cerâmicos com desempenho satisfatório. Por espécie, os argilominerais apresentam as seguintes características segundo Vicenzi (1999):

- i) *Caolinita*: A caolinita é o argilomineral que compõe as argilas plásticas de uso normal na indústria cerâmica, além de ser o principal constituinte do caolim. Possui características específicas, pois apresenta quantidade elevada de partículas finas e inércia aos agentes químicos. Em água, este mineral não é expansível. A energia de coesão nas caolinitas é primariamente eletrostática, aumentando com forças de van der Waals e um certo grau de ligações de hidrogênio entre grupos de hidroxila de uma camada e átomos de oxigênio de camada adjacente. A caolinita quando pura tem baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a

verde. A sinterização inicia ao redor de 1250°C fundindo a 1700°C. Perde a água de constituição entre 550 e 650°C, o que provoca perda de massa e contração linear. Após a queima, apresenta cor branca, a não ser que venha acompanhada de outros minerais.

- ii) *Montmorilonita (esmectita)*: São constituídos por duas camadas de silicatos tetraédricos, com uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às camadas e empilhadas umas sobre as outras de modo raramente ordenado. Este argilomineral, devido a sua natureza, pode absorver em sua estrutura grandes quantidades de água, aumentando expressivamente as propriedades coloidais e plásticas da argila. Segundo Santos (1975), a estrutura da célula unitária apresenta a relação 2:1, e é teoricamente igual a $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$. Quando pura, a montmorilonita tem contração linear na secagem que pode variar de 12 a 23% e mais 20% na queima, interferindo proporcionalmente na secagem e na queima de argilas que a contenham. O ferro, freqüentemente presente na sua estrutura, é liberado próximo aos 800°C na forma de hematita, também colaborando para a coloração vermelha do produto queimado. As argilas com teores maiores que 3% de montmorilonita, são muito plásticas, podendo apresentar a formação de trincas durante a secagem.
- iii) *Ilita*: São argilas 2:1 não expansivas, que se apresentam em três camadas. Diferem das montmorilonitas pela ausência de inchamento entre as camadas com água ou compostos orgânicos. Os cátions que compensam a carga da camada negativa líquida são usualmente íons potássio. Visto que as camadas não se separam sob adição de água, os íons potássio entre as camadas não estão disponíveis para troca – são fixos. Somente os íons potássio nas superfícies externas podem ser trocados por outros cátions (Olphen, 1977). A capacidade de troca iônica das ilitas é menor, em relação as montmorilonitas, pois somente os cátions externos das ilitas são cambiáveis. A ilita é um silicato de alumínio hidratado com elevado teor de óxido de potássio. Aparece normalmente em partículas de dimensões coloidais e em mistura íntima com outros argilominerais, conferindo plasticidade à argila. A contração

linear na secagem varia de 4 a 11%, na queima varia de 9 a 15%. As ilitas têm o ponto de amolecimento entre 1050 e 1150°C, devido ao alto teor de potássio. Na maioria das vezes contém ferro na sua estrutura, o qual é liberado na forma de hematita, por volta de 900°C, contribuindo para a coloração avermelhada na cerâmica vermelha.

Além desses argilominerais mais freqüentes, as argilas podem apresentar diferentes teores de matéria orgânica. A matéria orgânica é encontrada sob diversas formas nas argilas, em pequenas proporções aumenta a plasticidade, facilita a moldagem, aumentando a resistência do produto seco. Entretanto, quando em excesso, poderá causar, devido à grande contração, trincas na secagem e na queima. Um defeito muito comum nas argilas que contém matéria orgânica é a formação de núcleos pretos, devido a uma difícil oxidação total durante a queima.

4.1.2 Outros componentes na massa cerâmica

Além das argilas, a massa usada na obtenção de produtos cerâmicos pode conter outros componentes, que, em quantidades adequadas, melhoram as características de manipulação, assim como as propriedades finais. Muitas argilas apresentam em sua composição materiais não-plásticos. No entanto as argilas de granulometria muito fina, que são extremamente plásticas, requerem uma quantidade de água consideravelmente grande para desenvolver a plasticidade, o que dificulta o processamento. Isto ocasiona, segundo Vicenzi (1999) um alto grau de compactação da massa cerâmica (canais internos reduzidos entre as partículas) e, portanto, dificuldade na eliminação da água durante a secagem. A consequência é o aumento do gradiente de umidade no interior do produto, provocando retrações diferenciadas e deformações.

De acordo com Pracidelli (1997), a adição de não-plásticos às argilas reduz a sua interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas. Os pontos de descontinuidade produzem poros, que permitem a passagem de água do interior até a superfície da peça, tornando facilitada a secagem das massas. Desta forma, no secador, há redução do ciclo devido a facilidade de saída da água, com menores gradientes de umidade.

Como desplastificantes, podem ser usados materiais inertes, tais como: areias e chamotas, de granulometria adequada, serragem, cinzas, entre outros, porém existe um valor limite para adição deste tipo de material à massa cerâmica, para evitar a perda da resistência mecânica.

O balanceamento entre as matérias-primas e o ajuste granulométrico (entre materiais plásticos e não-plásticos) na massa cerâmica, são variáveis que influenciam no desempenho processual, bem como nas propriedades do produto final.

Segundo Barba (1997), os materiais não plásticos podem atuar de três formas distintas, durante a etapa de queima: como formadores de fases cristalinas, formadores de fases líquidas (fundentes) ou como inertes.

Fundentes proporcionam uma fase vítrea na queima, suficiente para adquirir uma adequada resistência mecânica. Já os óxidos alcalinos terrosos estabilizam as fases amorfas presentes, provenientes da decomposição de argilominerais, e proporcionam uma longa faixa de sinterização com baixa contração linear e absorção de água no produto final.

Os formadores de fase cristalina se decompõem durante a queima, formando óxidos e o dióxido de carbono. Posteriormente, os óxidos reagem com o quartzo e o feldspato com pequeno tamanho de partícula e com sílica e alumina, procedentes da decomposição dos minerais argilosos, formando fases cristalinas.

Os fundentes melhoram a sinterabilidade via fase vítrea das argilas e diminuem a perda por calcinação, reduzindo, portanto a absorção de água. A temperaturas elevadas, diminuem a porosidade da peça pela formação de fase vítrea e aumentando a contração linear.

Segundo Machado (2000), alguns constituintes podem ser importantes na formulação de massas cerâmicas, seja para correção ou diferenciação das propriedades:

- i) *Óxidos de ferro*: Estes óxidos conferem a cor vermelha aos produtos de cerâmica. A cor vermelha é intensificada quando a hematita se forma pela decomposição de outros minerais durante o tratamento térmico. Quanto mais homogênea e íntima for a distribuição dos óxidos e/ou hidróxidos de ferro na argila, mais uniforme será a cor do produto. Os

produtos de cerâmica ao serem queimados em atmosfera redutora, adquirem a cor preta, porque a hematita nessas condições, se transforma em magnetita (Fe_3O_4) e em wüstita (FeO).

- ii) *Óxido de silício*: O óxido de silício é normalmente encontrado em proporções variadas nas argilas. Como mineral quartzo, não sofre contração nem durante a secagem nem durante a queima. A distribuição granulométrica das partículas de quartzo exerce influência decisiva sobre o desempenho das argilas que o contém. Por esta razão, a presença de quartzo é desejável, sendo benéfica, porque reduz a plasticidade e a contração de secagem, contribuindo para a obtenção de uma textura mais aberta, permitindo secagem eficaz e fácil liberação de gases durante a queima. Porém, deve ser considerado um fenômeno extremamente importante que ocorre com o quartzo a 573°C , devido ao aumento de volume quando passa de quartzo alfa para beta. A presença excessiva de quartzo na massa cerâmica é prejudicial, porque reduz a níveis não aceitáveis a plasticidade, a trabalhabilidade e a resistência mecânica da massa. O quartzo de granulometria fina, quando utilizado com argilas contendo calcário, pode ser muito útil, porque a 900°C reage com o CaO , formando silicato de cálcio, contribuindo para maior resistência mecânica do produto.
- iii) *Sais solúveis*: Os sais solúveis ricos em elementos alcalinos e alcalino-terrosos, como os sulfatos de cálcio hidratado, de magnésio, de sódio, de potássio e fluoretos, normalmente estão presentes em teores variáveis nas argilas para cerâmica vermelha. Quando em quantidades pequenas (menos de 1%), contribuem para o abaixamento da temperatura de queima, devido à grande reatividade dos mesmos com a sílica e os argilominerais em temperaturas superiores a 800°C . Também aumentam a contração linear de secagem e podem facilitar o aparecimento de núcleos pretos.
- iv) *Carbonatos*: Os carbonatos podem estar presentes na forma de calcita, magnesita e dolomita. Em quantidades pequenas, menos que 7%, e com granulometria fina e dispersão uniforme na massa cerâmica, reagem com os argilominerais e o quartzo, formando silicatos de cálcio quando a

temperatura de queima ultrapassa a 950°C. Por esta razão, o tempo de permanência do patamar de queima é importante para que as reações ocorram. Se este tempo não for suficiente, os óxidos de cálcio e de magnésio ficarão livres, podendo se hidratar facilmente quando em contato com a umidade do ar. Essa hidratação se ocorrer é muito prejudicial, porque permite o aumento do volume, podendo causar lascamentos na superfície e até mesmo ruptura do produto. Uma outra consequência negativa da presença de carbonatos nas massas para cerâmica vermelha é a neutralização dos efeitos dos óxidos e hidróxidos de ferro na coloração do produto final, tornando-a amarelada ou marrom amarelada. As massas cerâmicas que contêm carbonatos são menos plásticas, têm massa específica aparente menor e contraem menos na secagem e na queima, entretanto são mais porosas e por consequência absorvem mais água.

- v) *Outros minerais*: Os minerais presentes nas argilas, com elevado teor de potássio caracterizam-se por serem bons fundentes, podendo formar fases líquidas a partir de 900°C. Entretanto, quando em tamanho de partículas maiores, podem causar a laminação do produto após a conformação. Óxidos alcalinos e alcalino-terrosos são, em geral, uma fonte de fundentes, não reagindo entre si e com os demais componentes da massa cerâmica. Isso se deve ao nível da temperatura de queima normalmente usada para produtos de cerâmica vermelha.

4.2 PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Segundo Soares (2002), a prática da estocagem a céu aberto, ou seja, a maturação das argilas, é comum desde a antiguidade e atua de forma positiva no tratamento destas. O processo de intemperismo (sol-chuva) alivia as tensões nos produtos conformados, auxilia na plasticidade e trabalhabilidade da argila e na homogeneização e distribuição da umidade nas massas.

No processo de maturação as argilas são geralmente dispostas segundo características ou propriedades desejadas no produto final. A extensão e altura dos montes são definidas conforme o espaço físico disponível. Apesar do período ideal

ser de um ano de descanso para alcançar os resultados ideais no processamento cerâmico, é comum a fase de sazonalidade estar associada à operacionalização de cada indústria.

No beneficiamento das argilas, o grau de redução do grão ou da granulometria das partículas se dá por meio de moedores, num processo a seco em britadores de mandíbulas e moinhos de martelo. O cuidado que geralmente deve ser tomado com estes equipamentos, além dos processos rotineiros de manutenção, é o monitoramento dos elementos moedores e das grelhas.

Quando existe a necessidade de mais de um tipo de argila ocorre a pré-mistura, feita de forma manual ou com o auxílio de pás carregadeiras. A seguir, são dosadas por caixão alimentador ou diretamente em correias transportadoras que levam aos quebradores os aglomerados maiores (“torrões”, que freqüentemente ocorrem). Em seguida, misturadores de pás homogeneízam a matéria-prima. Neste mesmo ponto, acrescenta-se também a água necessária para que seja ultrapassado o limite de plasticidade, devendo o teor de umidade estar entre 25% e 30% da massa total.

De acordo com Vicenzi (1999), algumas condições são necessárias para que a massa cerâmica esteja com as condições adequadas ao processo de produção:

- i) Relação entre plásticos e não plásticos deve ser tal que confira, à massa cerâmica, plasticidade necessária para realizar um adequado molde, e a peça conformada tenha suficiente resistência mecânica a verde e a seco;
- ii) A massa deve apresentar uma adequada composição química e mineralógica de modo que as transformações físico-químicas, que têm lugar durante o processo de queima, confirmem ao produto acabado as características desejadas.

A plasticidade e o grau de compactabilidade são propriedades tecnológicas das matérias-primas de grande interesse na moldagem de massas cerâmicas e influenciam nas características do produto final.

Segundo Santos (1975), plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. O autor afirma ainda que o comportamento plástico da

massa argilosa depende da relação água/argila e é resultante das forças de atração entre as partículas de argilominerais e a ação lubrificante entre as mesmas. As partículas argilosas de uma massa plástica estão rodeadas por uma película de moléculas de água, que se mantém aderida por forças eletrostáticas. Pode-se distinguir dois tipos de água: água de ligação, presente na película, e água livre, em excesso sobre a requerida, para formar as películas (Figura 4.4).

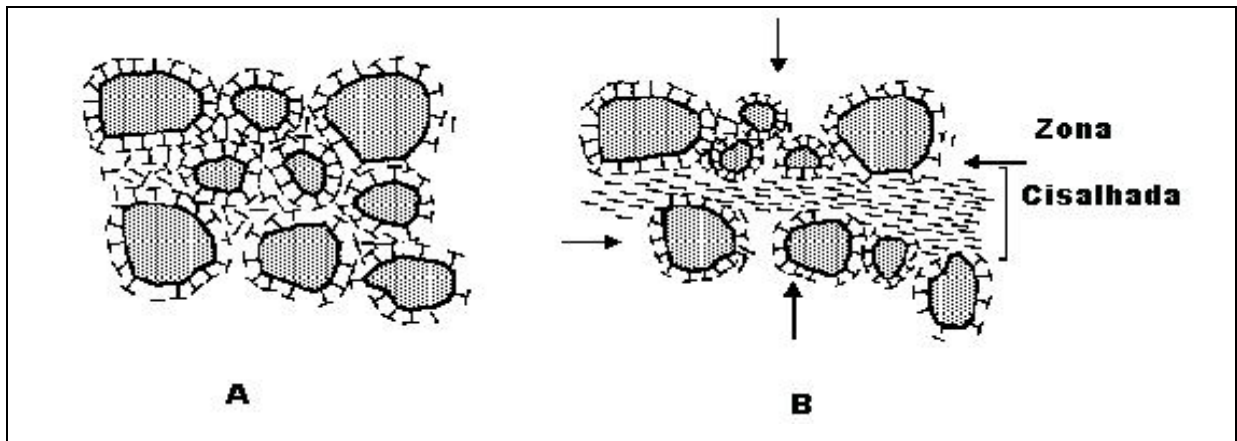


Figura 4.4 - Estrutura de uma massa plástica flocculada. (a) em repouso. (b) quando se aplica um esforço (Barba, 1997).

Alguns tipos de defeitos como: gretagem, laminação na conformação, trincas na secagem, rupturas no transporte e manipulação de peças não sinterizadas podem ocorrer durante o processo de produção, se a plasticidade da massa não estiver adequada.

Além do teor de partículas com granulometria inferior a 2 μm , a presença dos diversos argilominerais e impurezas nas argilas influem no comportamento durante a secagem e queima. O conhecimento de como cada um dos componentes da argila interfere no processamento é um importante fator para obtenção de produtos de cerâmica com propriedades satisfatórias.

4.3 CONFORMAÇÃO

A conformação de peças cerâmicas, tais como revestimentos e telhas, pode ocorrer mediante dois processos: prensagem e extrusão.

Em geral, o processo de prensagem leva à obtenção de uma qualidade superficial e controle dimensional superiores aos obtidos pelo processo de extrusão. (Palmonari, 1989).

Segundo Vicenzi (1999), a extrusão é um processo de conformação amplamente utilizado para obtenção de materiais cerâmicos. Sua aplicação permite a conformação de qualquer tipo de matéria-prima com plasticidade natural ou adquirida pelo emprego de aditivos plastificantes.

O processo de conformação por extrusão, desde muito tempo atrás, é utilizado na indústria de tijolos maciços e furados, telhas e manilhas, além da indústria do vidro e porcelana. Mais recentemente, vem sendo utilizado na conformação de pós finos e óxidos, dando origem a produtos cerâmicos no formato de perfis, barras de seção circular, tirantes, chapas e filmes.

Conforme Soares (2002), a obtenção de produtos pelo processo de extrusão consiste em compactar uma massa plástica numa câmara de alta pressão equipada com sistema de desaeração (vácuo), contra um molde (boquilha) de formato desejado.

São conhecidos três sistemas diferentes para a extrusão:

- i) *Pistão*: tem como característica grande uniformidade de velocidade e pressão em toda a seção de saída. Porém seu fluxo não é contínuo, impossibilitando a utilização de vácuo.
- ii) *Cilindros*: o sistema de cilindros, apesar de conter fluxo contínuo de alimentação, podendo-se com isso utilizar o sistema de desaeração (vácuo), apresenta diferenças de velocidade e pressão na seção de saída e ainda não permite uma boa homogeneização da mistura.
- iii) *Hélice*: o sistema de hélices permite boa homogeneização, utilização e sistema de vácuo, fluxo contínuo e boa distribuição de pressão na saída do material. Na saída da extrusora a massa moldada, expelida de forma contínua, é seccionada no comprimento desejado.

O mecanismo de extrusão possibilita, a partir de ajustes de pressão de ar e controle de umidade, a obtenção de peças mais densas, delgadas e de maior resistência a verde. Permite também conformação de peças de formato e dimensões variados, a partir da simples troca da boquilha de finalização do eixo de extrusão.

Quanto à conformação por prensagem, esta pode ser definida como uma compactação de pós confinados a uma matriz de prensagem, onde pequenas quantidades de água e/ou aditivos auxiliam sua densificação. As principais vantagens da prensagem estão relacionadas a sua alta produtividade e precisão dimensional.

De acordo com Lengler (1998), para um entendimento básico do processo de compactação de pós seria desejável um equacionamento generalizado dos mecanismos de compactação. Para tal, necessita-se informações sobre o comportamento dos pós sob tensão, distribuição de pressão dentro dos compactados, forças de fricção partícula/partícula, entre outros fatores. Tal número de variáveis torna o estudo tão particular que todos os modelos matemáticos propostos necessitam de coeficientes de ajustes.

Dos modelos propostos, o de maior aceitação descreve a conformação por prensagem como um processo dinâmico de preenchimento de poros, decorrente da ruptura e rearranjo de aglomerados nos diversos estágios de aplicação de carga.

Estudos subseqüentes mostraram que neste processo de conformação, além da friabilidade do material, o tamanho das partículas, a taxa de aplicação de carga, a forma e a distribuição do tamanho de partículas também influenciam os mecanismos de densificação.

Nos processos de conformação de massas cerâmicas, a distinção entre a prensagem e a extrusão pode ser feita por meio da umidade da massa utilizada em cada processo. Na prensagem, por exemplo, a massa deve apresentar uma umidade em torno de 7%, enquanto que na extrusão utiliza-se em torno de 25% de umidade. É também este teor de umidade que implica diretamente na constância dimensional da peça.

4.3.1 Compactabilidade

A compactabilidade é uma das propriedades mais importantes da massa cerâmica, pois determina seu comportamento durante a conformação, exercendo uma grande influência, tanto sobre as propriedades da peça verde (resistência

mecânica, permeabilidade), como sobre as propriedades do produto sinterizado (tamanho da peça, absorção de água, resistência mecânica).

Sob este aspecto, segundo Matsumoto (1991), a densificação da massa cerâmica depende da compactabilidade a verde e dos subseqüentes passos do processamento cerâmico, especialmente na queima. Desta forma, ressalta-se que a microestrutura a verde deveria ser bastante uniforme, não só localmente, mas no produto como um todo, pois algumas não homogeneidades podem apresentar efeitos adversos no produto sinterizado final.

Assim, um aumento da compactabilidade da peça conduz a obtenção de uma maior resistência mecânica, diminuindo os riscos de problemas durante todas as etapas prévias à queima, nas quais as peças são manipuladas ou se encontram submetidas a tensões.

Pracidelli (1997) destaca que a eficiência de secagem diminui à medida que aumenta a compactabilidade, já que o coeficiente de difusão efetivo decresce com a redução da porosidade. Além disso, para determinadas condições de queima, a contração linear e a absorção de água diminuem com a compactabilidade da peça prensada, sendo esta uma relação linear.

Experimentalmente, comprova-se que a partir de modificações na distribuição de tamanhos de partículas de uma determinada matéria-prima é possível obter-se diferentes compactações nas peças conformadas.

Normalmente, aborda-se o estudo do empacotamento das partículas supondo-se que as mesmas são esferas indeformáveis (Matsumoto, 1991). Segundo Barba (1997), a compactabilidade obtida quando se deixa cair livre em um recipiente esferas de um mesmo tamanho, que posteriormente é vibrado, é de 63,9%. Já para Matsumoto (1991), a densidade de empacotamento destas esferas resulta em aproximadamente 74% do volume total.

O valor de compactabilidade pode ser aumentado mediante a adição de esferas de distintos tamanhos. A Figura 4.5 mostra esquematicamente como, mediante a mistura de esferas de diferentes tamanhos (Figura 4.5b e 4.5c), é possível aumentar a compactabilidade da mesma em relação à quantidade proporcional de esferas de um único tamanho (Figura 4.5a). Da mesma forma, comprova-se a importância de selecionar adequadamente o diâmetro das esferas de

menor tamanho, para que estas possam ocupar os espaços existentes entre as esferas maiores. Caso contrário, se o diâmetro das esferas adicionadas à mistura forem muito grande (Figura 4.5d) ainda existe um aumento da compactabilidade. Porém, esta não é efetiva devido às modificações na ordenação original nas esferas de tamanhos maiores. Assim, um dos parâmetros mais importantes para obter-se misturas que gerem uma alta compactabilidade é a relação de tamanhos entre as diferentes esferas (Barba, 1997 e Matsumoto, 1991).

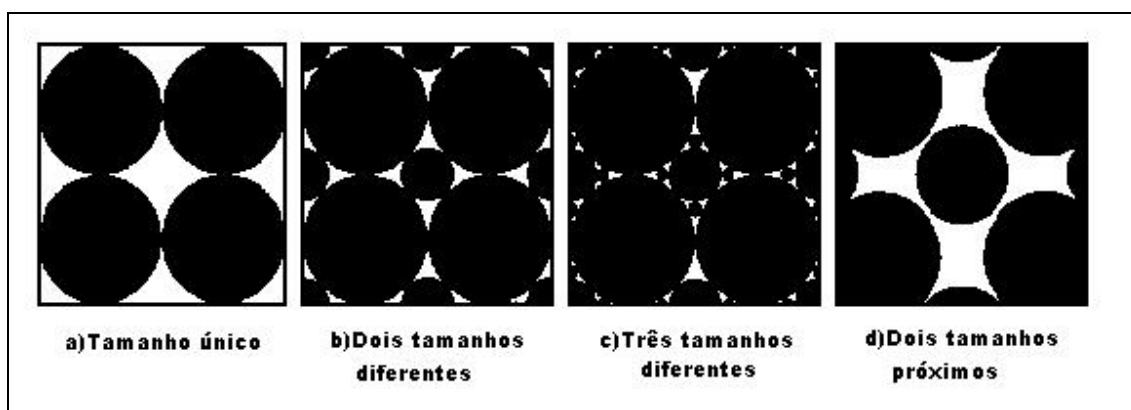


Figura 4.5 - Representação esquemática do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos (Barba, 1997).

Além da relação de tamanhos entre as diferentes esferas, a proporção relativa em que estas se encontram na mistura é o segundo fator que influirá notavelmente na compactabilidade (Matsumoto, 1991).

A Figura 4.6 apresenta, de forma qualitativa, a variação da compactabilidade de uma mistura de dois tamanhos, quando se modifica a proporção de esferas grandes. Observa-se que existe uma percentagem de partículas grandes para a qual é alcançada a máxima compactabilidade. Como consequência, as esferas menores ocupam todos os espaços existentes entre as de maior tamanho. Deste modo, existindo uma menor quantidade de esferas pequenas, na mistura, existirão vazios sem serem ocupados, enquanto que, se existe em excesso, haverá uma diminuição da compactabilidade da mistura (Barba, 1997).

Barba (1997) apresenta também um estudo mais detalhado a respeito da variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes na mistura, para distintos valores da relação de diâmetros (R_D). Na observação da Figura 4.7, pode-se concluir que, à medida que

aumenta a relação de diâmetros, se obtêm misturas com maior compactabilidade em todo o intervalo de composições. Não obstante, a partir de valores da relação de diâmetros superiores a 10, o aumento da compactabilidade é menor.

Segundo Barba (1997), em alguns trabalhos, baseando-se em representações similares à mostrada na Figura 4.7 e realizando algumas simplificações, obtêm-se expressões analíticas que permitem calcular a porosidade que as misturas de esferas ideais de dois tamanhos proporcionam, em função da composição da mistura e da relação de diâmetros. Estes modelos matemáticos têm sido posteriormente estendidos a misturas multicomponentes de esferas, proporcionando resultados satisfatórios na estimativa de porosidades de misturas de distintos tamanhos.

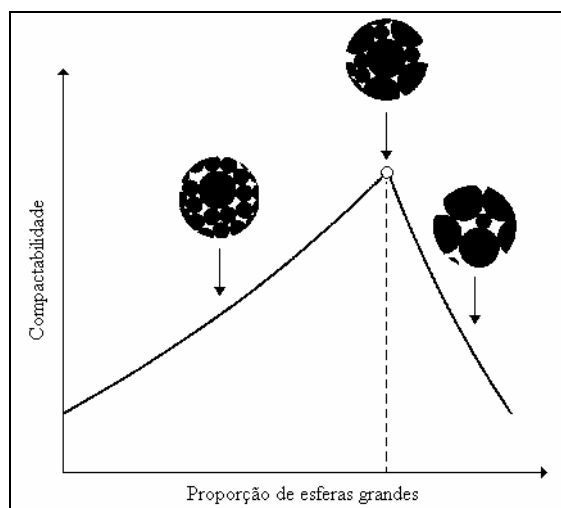


Figura 4.6 - Variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes (Barba, 1997).

Portanto, o conhecimento do tamanho e da distribuição das partículas na massa define a partir da maior ou menor compactabilidade, a densidade a verde do corpo cerâmico conformado.

Quanto à compactabilidade de argilas, pode-se afirmar que é função da distribuição de tamanhos de partículas, constituída de distribuições correspondentes dos distintos minerais que a compõe. A distribuição de tamanhos maiores corresponde aos materiais não-plásticos, enquanto que de tamanhos menores se atribui ao mineral argiloso. Representando-se cada uma destas distribuições por seu

diâmetro característico, é possível estimar de forma qualitativa a compactabilidade que proporcionam estas matérias-primas.

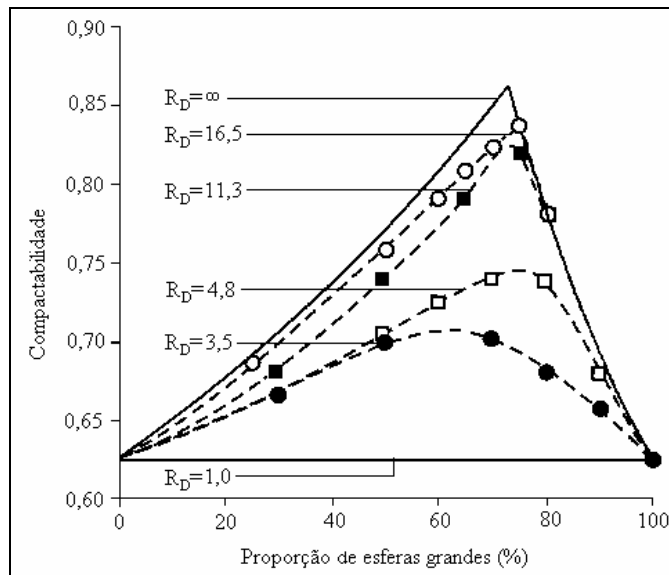


Figura 4.7 - Variação da compactabilidade de misturas de esferas de dois tamanhos em função da proporção de esferas grandes e da relação de diâmetros (Barba, 1997).

Barba (1997) destaca ainda outro fator que influi consideravelmente sobre a compactabilidade das argilas, o tamanho de partícula do não-plástico presente. Os modelos teóricos que estimam a compactabilidade de misturas de esferas indicam que à medida que aumenta a relação entre os tamanhos de partículas grossas e finas, se obtêm maiores valores da compactabilidade, desde que não se supere um determinado valor desta relação, a partir da qual o aumento de compactabilidade é pouco efetivo. Este comportamento é mostrado na Figura 4.8, onde se apresenta a densidade aparente de corpos-de-prova conformados a partir de argilas e quartzos com distintos tamanhos médios de partícula. Nesta figura se comprova que para uma mesma quantidade de quartzo, a compactabilidade dos corpos-de-prova aumenta à medida que também aumenta o tamanho médio deste mineral.

Pode-se concluir, portanto, que as argilas que apresentam uma ampla distribuição de tamanhos de partículas (coexistindo partículas grandes e pequenas) são as que proporcionam maior compactabilidade da massa cerâmica.

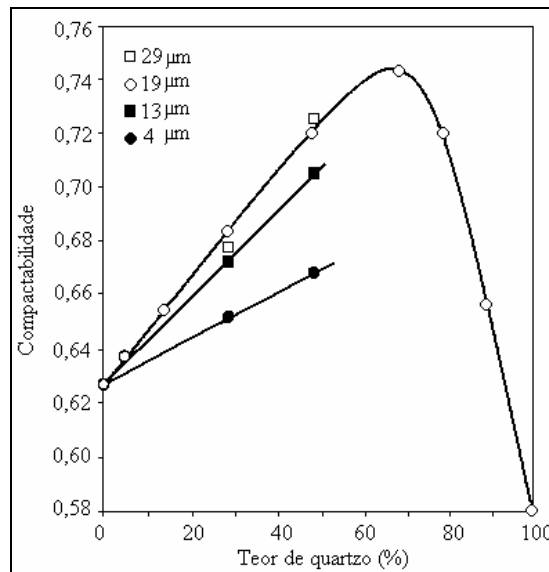


Figura 4.8 - Compactabilidade de corpos-de-prova conformados a partir de argilas e quartzos de distintos tamanhos de partículas (Barba, 1997).

4.4 SECAGEM

A secagem é a retirada da água utilizada durante a etapa de conformação. A retirada dessa água ocorre somente por evaporação na superfície da peça. Por esta razão, a água do interior da peça deve migrar para a superfície por meio dos poros interligados. Tanto a evaporação quanto a migração por capilaridade são aceleradas pelo aquecimento (Facincani, 1993).

A operação de secagem consiste em expor um sólido úmido a ação de uma corrente de ar quente e seco, com a finalidade de eliminar o líquido que contém por evaporação superficial.

Segundo Vicenzi (1999), no caso de massas cerâmicas, a etapa de secagem é de fundamental importância, pois se peças cerâmicas forem introduzidas excessivamente úmidas no forno, ao elevar-se a temperatura, rapidamente se produz uma evaporação brusca, a qual gera uma série de tensões na peça, o que leva a uma deterioração da resistência por meio de fissuras, trincas e em alguns casos explosões.

Na indústria cerâmica tradicional, utilizam-se matérias-primas constituídas essencialmente de silicatos ou silicoaluminatos naturais mais ou menos complexos. Como visto, estes silicatos, na maioria argilas ou caolins, apresentam uma estrutura

lamelar com propriedades de plasticidade notáveis na presença de água. O aumento da água nas moléculas argilosas cria um estufamento da matéria-prima, tanto maior quanto mais elevada for sua taxa de umidade. A operação inversa de secagem terá então uma diminuição de volume da massa, caracterizada por uma contração linear observável sobre a massa crua (Drews, 1984).

A peça cerâmica conformada é composta por partículas isoladas, separadas umas das outras por camadas muito delgadas de água. Essa água ao ser retirada deixa vazios que serão ocupados pelas partículas que se aproximam, provocando uma redução no volume da peça. Portanto, quanto maior a quantidade de água utilizada para a conformação, maior será a contração na secagem (Barba, 1997).

Visando um maior conhecimento a respeito de secagem em massas cerâmicas conformadas é necessário um estudo mais aprofundado sobre os tipos de umidades presentes na massa cerâmica, bem como suas formas de eliminação e suas conseqüências no produto final. Por isto, a seguir serão abordados tópicos sobre secagem de materiais cerâmicos, bem como os fatores que a afetam.

4.4.1 Fenômenos de transporte durante a secagem

Quando um sólido úmido se submete à operação de secagem, ocorrem simultaneamente dois fenômenos de transporte, observados na Figura 4.9:

- i) Transporte de energia, em forma de calor, desde o começo da fase gasosa, ao sólido úmido;
- ii) Transporte de matéria, água ou vapor de água, no sentido contrário ao transporte de energia.

O calor, segundo Reed (1991), pode ser transmitido desde a fase gasosa até a superfície do sólido, por condução radiação ou convecção, e desta ao interior por condução.

A água contida no sólido é eliminada por evaporação na interface sólido gás. O transporte de água ocorre desde:

- i) o interior do sólido até a superfície do mesmo por difusão e capilaridade. A difusão ocorre quando a umidade do produto é baixa, enquanto que a capilaridade predomina onde a umidade é bastante alta;
- ii) a interface sólido-gás do começo da massa gasosa por transporte turbulento (convecção forçada).

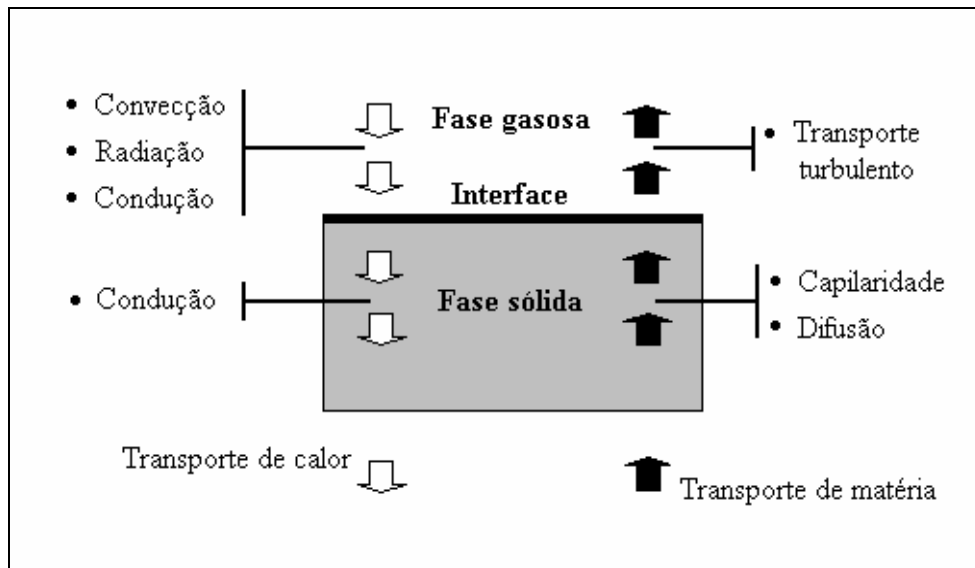


Figura 4.9 - Fenômenos de transporte que ocorrem durante a secagem (Barba, 1997).

4.4.2 Tipos de umidades

A água presente nas peças cerâmicas provém da água adicionada durante as etapas do processamento e da água contida na matéria-prima. A união da água com a argila pode ser de natureza diversa, conforme cita Reed (1991):

- i) união química: é a água que forma parte do retículo cristalino dos materiais argilosos e que não pode ser eliminada durante o processo de secagem, a não ser que se utilizem temperaturas elevadas onde se inicie a desoxidrilação, o que não é comum;
- ii) união física ou físico-química. Neste caso, a união pode ser de três tipos:
 - a) adsorção na superfície, formando uma camada delgada de água na superfície da argila (em sólidos higroscópicos a quantidade de água adsorvida depende de diversos fatores como a área

superficial específica das partículas, a tensão superficial da água, a temperatura, entre outros);

b) água de contração, que se situa entre as partículas argilosas, formando uma película de espessura variada;

c) água de capilaridade, que se encontra situada entre os canais e cavidades existentes entre as partículas, depois de eliminada a água de contração.

Finalmente, Barba (1997) descreve que o transporte de água ocorrerá no sentido indicado desde que se provoque um gradiente de umidade no interior do sólido, que atue como força impulsora responsável pela migração da água desde o interior até a interface sólido-gás. Mesmo assim, deve haver um gradiente de umidade absoluta no ar, desde a interface até o início da fase gasosa. Portanto, o ar deverá estar circulando continuamente com o objetivo de eliminar a água que está sendo retirada do sólido.

4.4.3 Contração de secagem

As partículas de argila em uma massa cerâmica se encontram em posições de equilíbrio devido ao balanço existente entre as forças de atração e repulsão. As forças de repulsão são de natureza eletrostática e estão associadas ao potencial zeta das partículas, enquanto que as de atração são consideradas devido às forças de van der Waals ou a tensão superficial da água. Em consequência, as partículas sólidas se encontram rodeadas e separadas por uma película de água (Reed, 1991).

A Figura 4.10 apresenta a operação de secagem que ocorre no interior do corpo cerâmico. À medida que se desenvolve secagem, a água superficial eliminada é substituída pela água proveniente do interior da peça. Assim, as partículas vão se acomodando de modo a produzir a retração, que inicialmente ocorre quando a umidade, suficientemente alta, é igual ao volume de água eliminado (Figura 4.10a). Gradativamente, as partículas vão entrando em contato umas com as outras, sendo a velocidade de contração menor que a de expulsão da água. Quando todas as partículas estão em contato (Figura 4.10b), é alcançada a contração máxima. O ponto correspondente desta umidade (F_k) se denomina umidade crítica (Figura 4.11).

Este ponto depende totalmente do material, devendo ser determinado para cada caso.

Se a secagem é prosseguida, parte do espaço situado entre as partículas deixa de estar completamente ocupado pela água (Figura 4.10c). Neste momento, a secagem ocorre por fluxo capilar e por evaporação dentro dos poros. Finalmente, tem-se uma situação em que já não é possível extrair mais água, pois alcançou-se o estado de equilíbrio (Figura 4.10d).

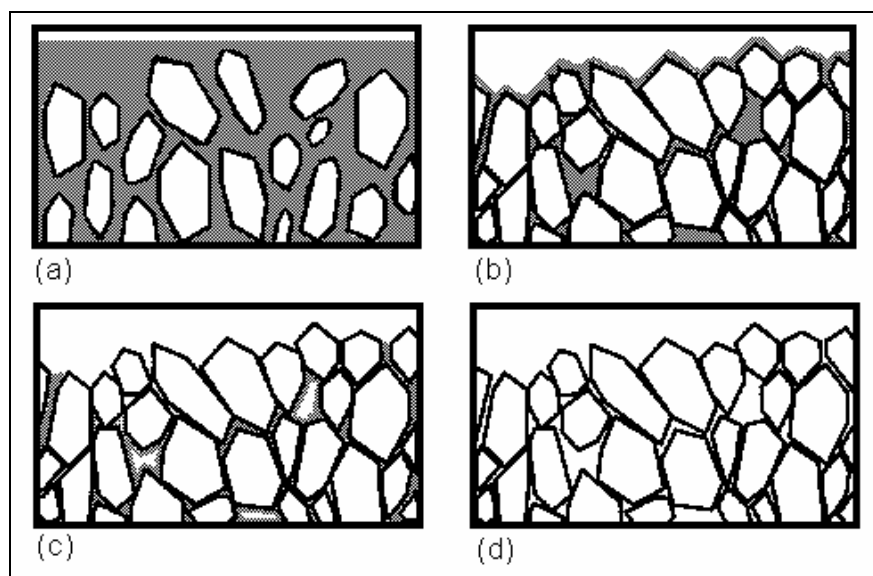


Figura 4.10 - Mecanismo de contração de secagem (Barba, 1997).

A relação entre a contração linear de secagem e a perda de água pode ser representada pelas curvas de Bigot, mostradas na Figura 4.11. Em geral, a contração linear está compreendida entre 3 e 8% para peças conformadas no estado plástico (como, por exemplo, a extrusão) e inferior a 0,5% para peças conformadas por prensagem, visto que a umidade de prensagem se situa abaixo da umidade crítica (SACME, 1986).

Assim, o conhecimento da curva de contração das argilas e das massas cerâmicas é muito útil para estabelecer um ciclo de secagem, já que quando a contração acaba, o resto de água pode ser eliminado facilmente, sem riscos de produção de defeitos.

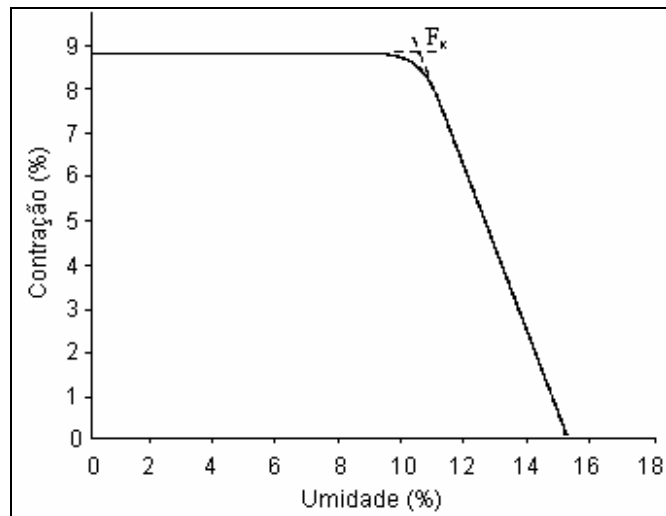


Figura 4.11 - Curva de Bigot, apresentando a umidade crítica de um material argiloso moldado no estado plástico (Barba, 1997).

Segundo Reed (1991), na variação da velocidade de secagem com o tempo, representado pela curva da Figura 4.12, observa-se três zonas distintas:

- i) Reta AB: período de indução;
- ii) Reta BC: período de velocidade de secagem constante;
- iii) Curva CE: período de velocidade de secagem decrescente

No primeiro período, é iniciada a secagem, o material aquece-se, adaptando-se às condições de secagem, e começa a evaporação da água superficial. Este período apresenta-se mais acentuado quanto maior é a quantidade de água na peça.

Na etapa BC, onde a evaporação depende das condições externas do fluxo de ar, a água livre evapora na superfície da amostra, enquanto que a água existente no interior da mesma migra por capilaridade até a superfície, com rapidez suficiente para manter o exterior sempre úmido.

A partir do ponto C, inicia-se o terceiro período, que pode ser subdividido em CD e DE. Nesta terceira etapa, a diminuição da velocidade de secagem é devida à água livre, situada no interior da peça, que não é capaz de chegar ao exterior com velocidade suficiente para mantê-la úmida, diminuindo a evaporação desde a superfície até o interior da peça.

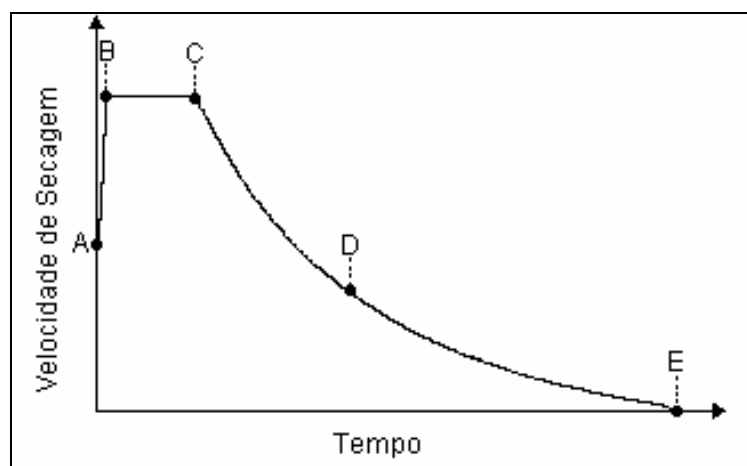


Figura 4.12 - Variação da velocidade de secagem com o tempo (Reed, 1991).

Na indústria, o final da secagem coincide com o final da etapa CD. A seqüência da curva DE caracteriza a eliminação do resto de umidade do corpo, diminuindo a velocidade de secagem até valores próximos a zero, alcançando-se assim, o estado de equilíbrio, onde a umidade da amostra permanece estacionária.

4.5 QUEIMA

A razão de ser da cerâmica, bem como a sua importância econômica, se baseia no fato de que a queima de massas cerâmicas, previamente moldadas, provoca uma modificação completa de suas propriedades. A queima é um processo que envolve o aquecimento do material a altas temperaturas de forma a promover vitrificação ou mesmo a sinterização de partículas.

Segundo Pedrassani (2001), após a secagem, o corpo cerâmico é queimado a temperaturas variadas que depende da composição das matérias-primas e das propriedades desejadas ao produto final. Durante a operação de queima, a densidade do produto é aumentada, enquanto que a porosidade é diminuída e as propriedades mecânicas apresentam uma melhora significativa.

A obtenção de tais características tem uma estreita relação com as complexas transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de queima, e que podem ser assim resumidas:

- i) Até 200°C: eliminação da água higroscópica ou residual e da água interfoliar ou zeolítica;
- ii) De 350° a 650°C: combustão das substâncias orgânicas e dissociação dos sulfetos com liberação de CO₂ e SO₂;
- iii) De 600° a 800°C: colapso do retículo dos argilominerais com liberação da água de constituição;
- iv) De 800° a 950°C: decomposição dos carbonatos com liberação de CO₂;
- v) De 900° a 1000°C: reações da sílica e da alumina com outros elementos, e formação de silicoaluminatos complexos que conferem ao corpo cerâmico as propriedades físico-mecânicas características;
- vi) Acima de 1000°C: amolecimento e fusão dos silicoaluminatos com formação de uma fase vítrea que, englobando as partículas menos fusíveis, confere ao corpo cerâmico, dureza, compactação, impermeabilidade e resistência mecânica características.

Desta forma, o comportamento das diferentes argilas durante a queima define, em muitos casos, o tipo de produto a ser fabricado, suas características técnicas e as variáveis de queima a empregar-se (temperatura máxima e duração do ciclo de queima), bem como a microestrutura do produto final.

É importante salientar que tanto a vitrificação quanto à sinterização são processos espontâneos onde se observa uma diminuição da energia livre da amostra em função da redução da área superficial total das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores, ressaltando-se aqui a importância do conhecimento das variáveis granulométricas. A microestrutura resultante é composta de grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, freqüentemente, por uma porosidade residual.

4.5.1 Sinterização

Segundo Hlavac (1983), a sinterização é um processo onde as forças de compactação são fortalecidas em altas temperaturas. O processo envolve redução

de área superficial e volume, densificação e aumento na resistência mecânica. Um material policristalino é produzido quando as partículas estão fortemente ligadas. Ainda que a sinterização de sistemas multicomponentes possa envolver concomitantemente alterações químicas, a sinterização é um processo físico e não propriamente um processo que envolva reações químicas.

Tomandl e Rödel (1984) definem a sinterização como uma densificação de partículas minerais quando queimadas de duas formas:

- i) sem a presença de fase vítrea (sinterização na fase sólida);
- ii) com fase vítrea presente (sinterização por fase líquida).

4.5.1.1 Sinterização na fase sólida

Tomandl e Rödel (1984), definem a sinterização como uma densificação de partículas minerais quando queimadas sem a presença de fase vítrea (sinterização na fase sólida)

Para Randall (1991), a sinterização é um processo onde as forças de compactação são fortalecidas em altas temperaturas. O processo envolve redução de volume, densificação, e diminuição da porosidade, com a difusão como processo predominante, produzindo um material policristalino onde as partículas apresentam-se fortemente ligadas.

As partículas a serem sinterizadas (pós), quando em contato, por meio de um deslocamento atômico entre elas tendem a eliminar a energia superficial associada a elas. A energia superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Assim, quanto menor é a partícula, maior é a energia e mais rapidamente ocorre a sinterização.

Segundo Kingery (1976), a sinterização de um pó compactado é dirigida pela força de redução das energias interfaciais e, termodinamicamente, significa que este processo ocorre se a energia livre do sistema for menor que zero. Desta forma, pode-se observar que a diminuição da energia livre da superfície é maior que o aumento da energia livre do contorno de grão nos primeiros estágios de sinterização. Assim, a área superficial da partícula diminui e a área de contorno de grão aumenta. No estágio final de sinterização, uma redução adicional da energia livre da superfície

pode ser dificultada e a energia livre do contorno de grão será reduzida por um aumento proporcional no tamanho do grão (crescimento do grão).

Durante a sinterização, o crescimento de um pescoço devido ao transporte de massa é desejável, porque assim reduz-se a energia superficial com uma diminuição da área superficial total. A estrutura associada ao crescimento do pescoço depende do mecanismo de transporte, que geralmente é a difusão. A difusão é termicamente ativada, significando que existe um mínimo de energia necessário para ocorrer uma movimentação atômica ou iônica (Randall, 1991).

Observando-se então um pó compactado, mostrado na Figura 4.13, pode-se notar inúmeros contatos entre as partículas, bem como a microestrutura e a ligação que ocorre com os grãos durante a sinterização, conforme descrito por Randall (1991). Este mecanismo entra em ação porque, segundo Kingery (1976), o esforço do sistema em reduzir sua área superficial é ativado pela temperatura e devido à difusão, pois a energia livre do sistema decresce como um resultado da eliminação da interface sólido-gás.

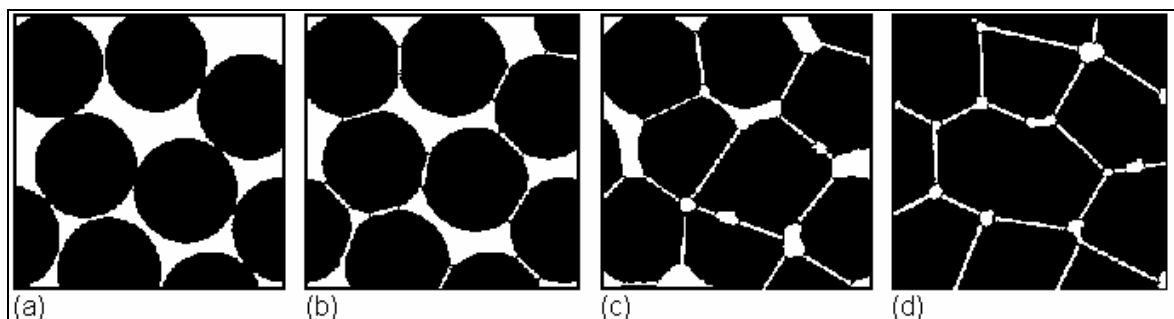


Figura 4.13 - Desenvolvimento de interpartículas em corpos cerâmicos na transformação ocorrida na microestrutura durante a sinterização. (a) Pó apenas compactado. (b) Estágio inicial (contração do volume de poros). (c) Estágio intermediário (contornos de grãos formando contatos). (d) Estágio final (poros ficando mais lisos) (Randall, 1991).

Assim como Tomandl e Rödel (1984), Randall (1991) divide a sinterização em três estágios:

- i) No estágio inicial, o pó é sinterizado nos pontos de contato, onde ocorre a formação do pescoço, conforme pode ser observado na Figura 4.13b. A densificação chega à ordem de 50% a 60%. Algum rearranjo também pode ocorrer. Durante este estágio, a cinética é dominada pelo gradiente

de curvatura das partículas próximas. A estrutura do poro é aberta e completamente interconectada, apesar do poro não ser muito liso;

- ii) No estágio intermediário, os poros e o pó compactado formam uma malha de interseção com os limites de grãos. Posteriormente, a superfície do pescoço pode ser englobada por outro pescoço em crescimento. Diminui a fase porosa e a densificação chega a ordem de 92% a 95%. Comprova-se também o início do crescimento do grão, destacando-se os contornos de grãos na densificação da estrutura (Figura 4.13c);
- iii) No estágio final, os poros adquirem forma esférica contendo gases. O crescimento dos grãos também ocorre. A forma dos poros pode ser observada na Figura 4.13d.

Essa transferência de massa pode ocorrer por mecanismos distintos, mas algumas vezes simultâneos, que estão ilustrados esquematicamente na Figura 4.14.

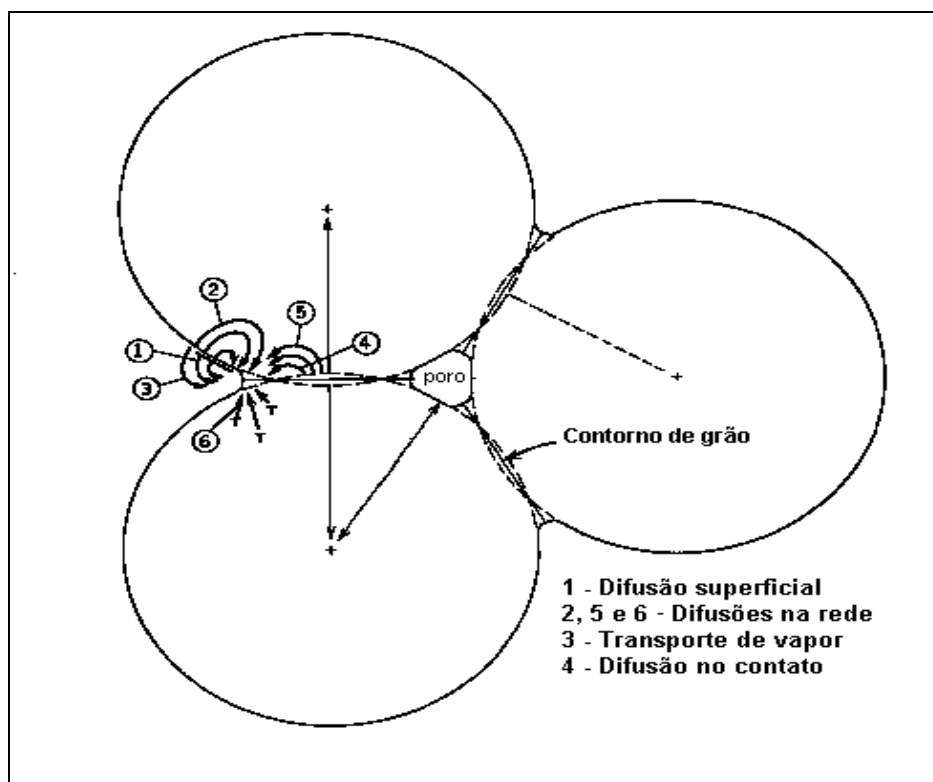


Figura 4.14 - Transporte de matéria durante os estágios iniciais da sinterização (Kingery, Bowen e Uhlmann, 1976).

Cada um dos mecanismos citados pode predominar num dado material. O mecanismo remanescente pode estar presente, porém em uma extensão menor ou insignificante.

Hlavác (1983), ressalta que a sinterização de sólidos puros se processa bem abaixo do ponto de fusão, normalmente 0,8 a 0,9 da temperatura absoluta do ponto de fusão (K).

A difusão é aparentemente o principal mecanismo de sinterização dos produtos cerâmicos com fases simples. No processo, há uma redução do volume total devido ao contato entre as partículas, de modo tal que os centros dos grãos ficam mais próximos uns dos outros.

4.5.1.2 Sinterização por fase vítrea

A sinterização na presença de uma fase líquida é a que permite com mais facilidade a obtenção de um produto de alta densidade. Ainda que o processo de sinterização sob este aspecto seja mais eficiente, a presença de uma segunda fase vítrea pode causar uma severa degradação da resistência mecânica a altas temperaturas, já que a tendência dessa fase de se deformar pode se manifestar, o que é crítico para materiais empregados a temperaturas elevadas.

Segundo Tomandl e Rödel (1984), a sinterização com presença de fase vítrea pode ser dividida em três estágios:

- i) Primeiro estágio: fluxo líquido e rearranjo de partículas ocorrem no instante em que pontes de fase líquida são formadas entre as partículas. Estas podem ser atraídas ou repelidas pelo líquido. O rearranjo de partículas ocorre enquanto pescoços assimétricos são formados e novos contatos são criados;
- ii) Segundo estágio: pode ocorrer a dissolução da fase sólida, quando a fase reage com as partículas sólidas, levando à desintegração ou alto encolhimento do rearranjo. Normalmente, ocorre o crescimento de grão, dependendo da maneira que o grão se acomoda. Pequenas partículas são dissolvidas e reprecipitadas, de modo não uniforme, como grandes grãos, se o espaço permitir. Se a fase líquida não dissolver quantidades

substanciais de partículas sólidas, o rearranjo cessa quando as partículas formarem uma consistente malha;

- iii) Terceiro estágio: se o equilíbrio químico for alcançado, começa o estágio final. No caso das partículas formarem um esqueleto resistente de fase sólida, uma densificação suplementar pode ser obtida por sinterização no estado sólido. O crescimento dos grãos dentro de uma fase líquida resulta no aumento do tamanho médio das partículas proporcional à raiz quadrada do tempo de sinterização (Figura 4.15).

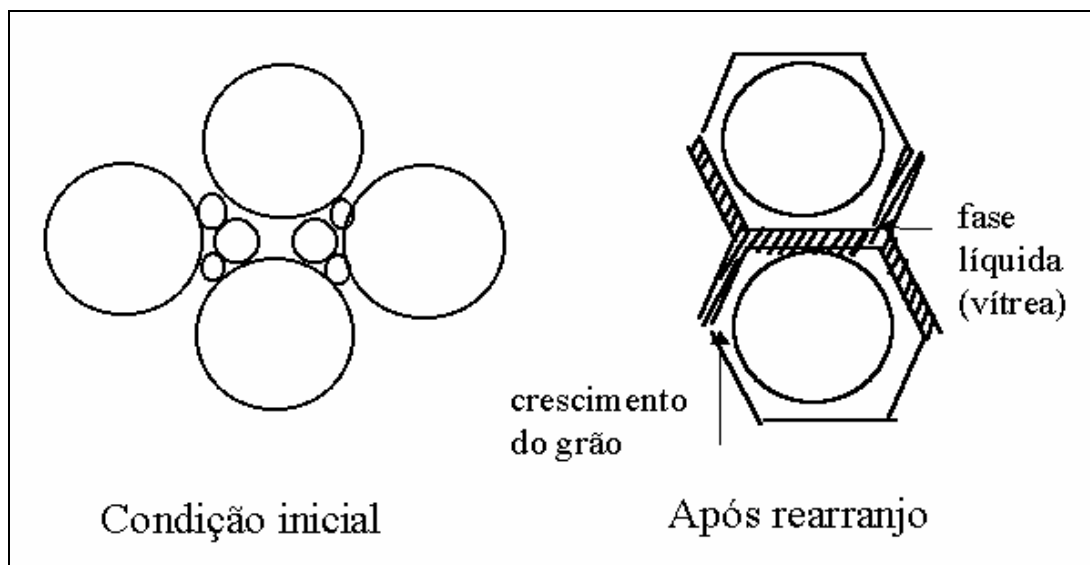


Figura 4.15 - Modelo de retração pelo rearranjo de duas partículas adequadas para dissolução de partículas menores e reprecipitação de grandes partículas (Tomandl e Rödel, 1984).

Salienta-se que no escoamento viscoso é predominante o processo de sinterização das partículas vítreas. A temperaturas elevadas ocorre um aumento intenso da velocidade de sinterização, pois a velocidade do fluxo, analogamente à viscosidade, está relacionada logaritmicamente com o inverso da temperatura.

4.5.1.3 Variáveis do processo de sinterização

Tomandl e Rödel (1984) salientam que na prática, variáveis como o uso de aditivos, o tamanho de partícula, a pressão de conformação a curva de aquecimento e o patamar de queima são fundamentais no resultado da sinterização.

O uso de aditivos permite a formação de uma fase líquida, a formação de fases secundárias que suprimam o crescimento de grãos, a segregação no contorno do grão, assim como transferem o raio da energia do contorno de grão para a energia superficial.

As características dos pós cerâmicos, no que diz respeito ao tamanho de partícula, distribuição de tamanho, condições dos aglomerados, e homogeneidade química, são fundamentais na busca da alta densidade. Em geral, partículas de pequenos tamanhos, conseqüentemente com maior energia superficial, favorecem as forças que regem a sinterização (Figura 4.16). Um ponto importante na preparação de pós muito finos é que estes necessitam de rigorosos controles e podem tornar-se extremamente caros. Um pó de alta sinterabilidade chega a tornar-se cem vezes mais caro que um de sinterabilidade padrão.

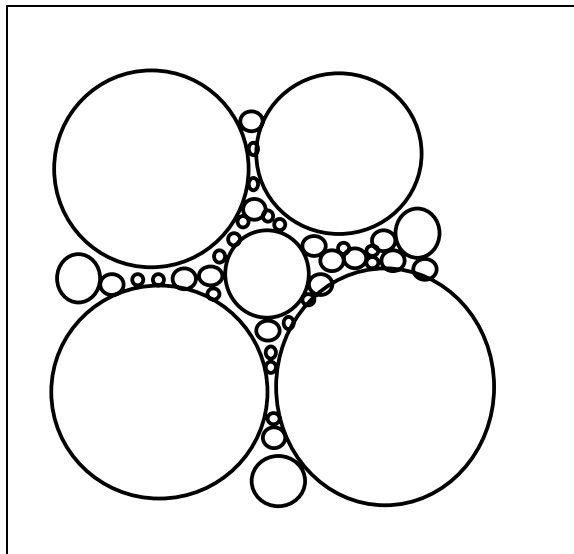


Figura 4.16 - Redução da concentração dos poros devido à variação no tamanho de grãos (Kingery, Bowen e Uhlmann, 1976).

4.6 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM MATERIAIS CERÂMICOS

A utilização de resíduos como matéria-prima secundária, em diferentes processos industriais, tem sido evidenciada pela necessidade de se obter alternativas que permitam a destinação e/ou aplicação segura desses resíduos.

A incorporação de resíduos em materiais cerâmicos deve levar em consideração alguns aspectos importantes, que dizem respeito à compatibilidade entre o resíduo e o material cerâmico, assim como a compatibilidade do produto obtido com o meio ambiente (Balaton, 2002). Isto significa dizer que o uso de um resíduo como matéria-prima secundária não deve comprometer o produto final, em relação a parâmetros estabelecidos para qualidade do produto, e nem tão pouco causar qualquer tipo de dano ambiental (Modesto, 2003).

Dentre os resíduos disponíveis para serem utilizados na formulação de massas cerâmicas, que possuem características de baixa granulometria encontram-se o pó resultante de processo de fabricação de aço em aciarias elétricas, o pó captado em sistemas de filtros de atomizadores em processos de moagem a úmido e recentemente o pó gerado dos processos finais de acabamento do grês porcelanato.

4.6.1 Resíduo industrial siderúrgico (pó de aciaria)

A produção mundial de aço vem apresentando crescimento contínuo nos últimos anos, e o mercado brasileiro reflete esta tendência. A evolução tecnológica que acompanha o setor vem permitindo aumentos significativos de produtividade.

Praticamente toda a produção de aço mundial é realizada via binômio alto-forno e aciaria com conversores a oxigênio, empregados em usinas integradas, ou reciclagem de sucata via fornos elétricos. As rotas de produção podem ser observadas na Figura 4.17, apresentando também as diversas matérias-primas empregadas até a obtenção de produtos intermediários da aciaria, placas e tarugos.

A produção mundial, segundo o *International Iron and Steel Institute* (IISI, 2003) é da ordem de 900 milhões de toneladas de aço anuais, sendo que 33,4 % (em 1999), de acordo com a Recupac (2003) e o Banco Nacional de Desenvolvimento Social (BNDS, 1998), são produzidos via FEA (Fornos Elétricos a Arco). A tendência é de crescimento deste percentual. Segundo Recupac (2003), e a Associação Brasileira de Metais (ABM, 2003), enquanto a produção anual de aço cresce ao redor de 1% a produção via forno elétrico cresce em 2%, prevendo-se que em 2010 o percentual de aço produzido via FEA, seja de, aproximadamente, 40 %. A Tabela 4.1 apresenta a produção mundial de aço bruto nos últimos anos.

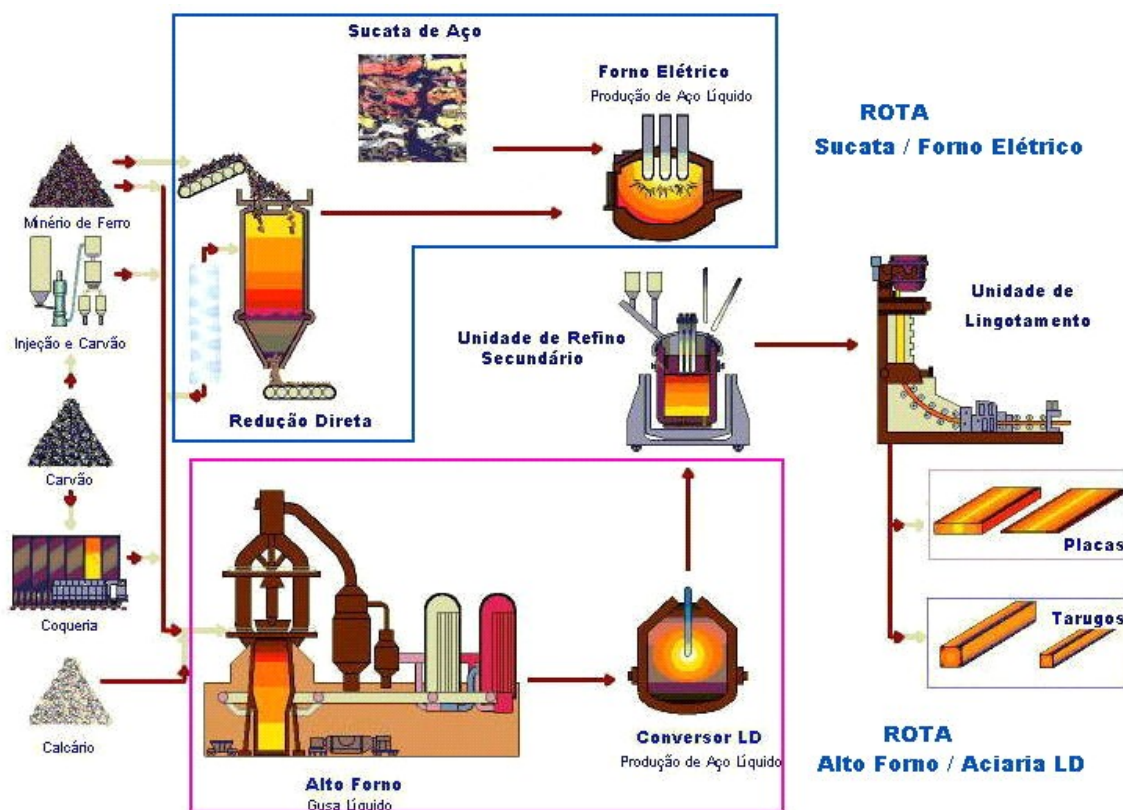


Figura 4.17- Fluxo de produção de aço - Rotas de Fabricação

A Figura 4.18 permite a visualização do percentual de fabricação de aço via forno elétrico em várias regiões do mundo.

Tabela 4.1 – Produção mundial de aço bruto (em 1000t).

REGIÕES MUNDIAIS	PRODUÇÃO 2001	PRODUÇÃO 2002	PRODUÇÃO 2003
UNIÃO EUROPÉIA	158.493	158.681	159.760
OUTROS PAÍSES DA EUROPA	44.853	46.951	48.471
CIS (Commonwealth of Independent States)	98.092	99.878	105.817
AMÉRICA NORTE E CARIBE	119.853	123.937	123.401
AMÉRICA SUL	33.743	40.827	42.703
- BRASIL	26.717	29.604	31.105
ÁSIA	342.089	381.687	427.614
ORIENTE MÉDIO	11.220	11.905	12.867
ÁFRICA	13.854	14.649	16.066
OCEANIA	7.859	7.454	8.372
TOTAL	833.752	886.748	945.140

Fonte: IISI (International Iron & Steel Institute – www.worldsteel.org)

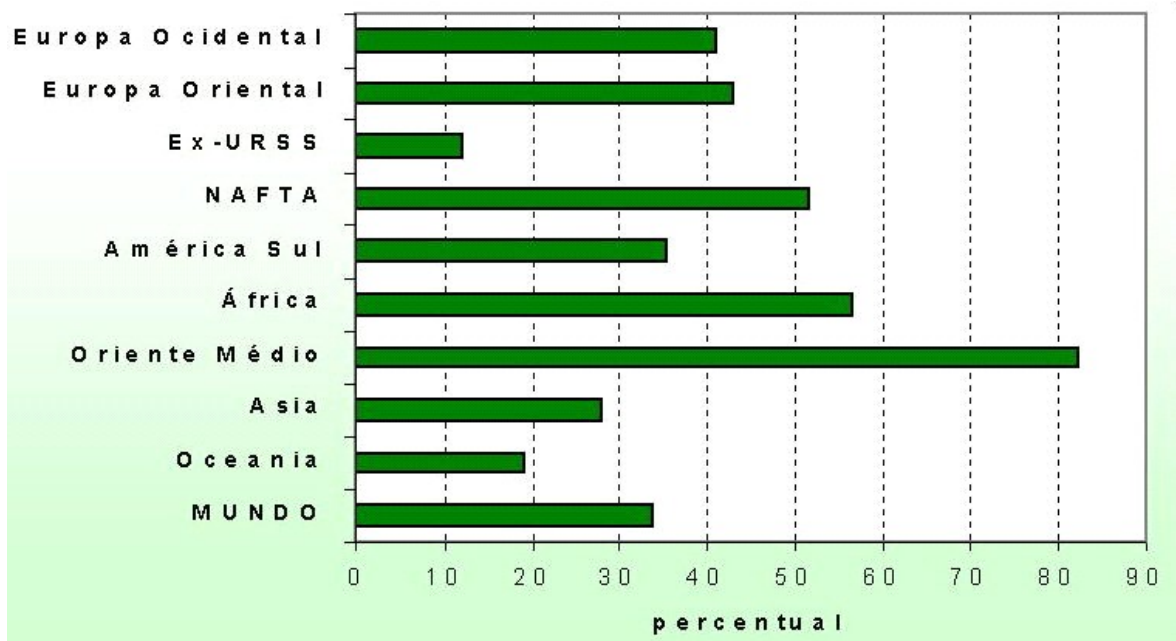


Figura 4.18 – Percentual de produção em FEA de acordo com De Paula (2003)

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.

Conforme Recupac (2003), a combinação dos fatores acima, associada às características das matérias-primas envolvidas provocam a formação de um pó, extremamente fino, na quantidade de aproximadamente de 15 a 20 kg/ton de aço produzido. Segundo os dados acima, tem-se uma geração anual de 2 a 3 milhões de toneladas de pó de aciaria sendo deste 100.000 a 200.000 t no Brasil.

A emissão de pós durante o processamento de aço em forno elétrico pode ser exemplificada pela observação da Figura 4.19, que apresenta o vazamento de uma corrida (transferência de aço líquido do forno à panela).

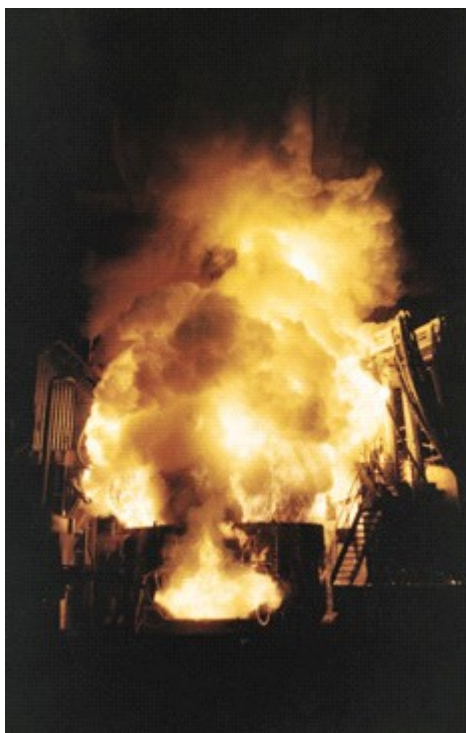


Figura 4.19 –Emissão de fumos durante o vazamento de aço em forno elétrico (Newsteel, 2003).

Este pó é formado pela volatilização de metais, como o zinco e chumbo, que devido às temperaturas de trabalho nos fornos elétricos passam ao estado de vapor sendo oxidados pelo excesso de oxigênio e, posteriormente, resfriados pelo ar do sistema de resfriamento. Alguns elementos são encontrados na forma de óxidos duplos como MFe_2O_4 ($M=Zn, Mn, Ni, \text{ect}$). Óxidos de cálcio e silício também são encontrados proveniente de fundentes, refratários ou da oxidação das matérias-primas metálicas. A composição química do pó de aciaria depende das matérias-primas empregadas, do tipo de processamento e da qualidade de aço produzido, exemplificado na Tabela 4.2.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT classifica como resíduo perigoso conforme a NBR 10.004 (Anexo B, Listagem 2 – Resíduos perigosos de fontes específicas - Código K061)

Em função dos aspectos de periculosidade e baixa granulometria as empresas tem realizado grandes investimentos em equipamentos e sistemas de controle ambiental.

Tabela 4.2 – Intervalo de composição química do pó de aciaria em função do tipo de aço produzido (Florêncio, 2003).

ELEMENTOS	PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA			
	AÇO AO CARBONO		AÇO INOXIDÁVEL	
Fe	24,90	46,90	22,20	35,9
Zn	11,20	26,90	1,77	6,22
Pb	1,09	3,81	0,23	0,78
Cd	0,03	0,15	0,006	1,79
Cr	0,06	0,58	2,01	10,10
Ni	0,01	0,12	0,15	3,34
Mo	0,02	0,08	0,37	1,46
Mn	2,46	4,60	2,36	4,59
Mg	0,77	2,93	1,70	4,74
Cu	0,06	2,32	0,09	1,26
Ca	1,85	10,00	1,76	6,93
Si	1,35	2,49	1,36	4,83
Cl	0,51	2,36	0,47	1,17
F	0,01	0,88	1,36	4,83
K	0,06	1,12	0,80	5,07
Na	0,29	2,31	0,47	4,60

De acordo com Florêncio (2003), o pó de aciaria, devido suas características, principalmente a baixa granulometria, pode ser facilmente transportado pelo vento, além disso, a separação líquido/sólido é dificultada quando se pretende lixiviar. O armazenamento é dificultado pelas razões acima e pela grande quantidade gerada. Para a reutilização no processo siderúrgico, processos de aglomeração deveriam ser empregados, porém pelas características de baixa granulometria (alta superfície) grandes quantidades de reagentes teriam que ser utilizados encarecendo fortemente o processo.

Atualmente, para minimizar os danos causados por este resíduo, as empresas vêm atuando no sentido de reduzir as emissões, porém grandes quantidades de pó ainda são dispostas em aterros.

Desta forma, centros de pesquisas e empresas ao redor do mundo tem buscado diversos tipos de soluções que compreendem, por exemplo, a recuperação do zinco presente segundo *Cerâmicos and Industry Minerals* (2003), MIRDC (2003) e Olper (1997), utilização como corretivo de solo, formação de vidros (Cheng, 2002) e cargas para diversos ramos de processamento industrial. Além disso, esforços têm

sido canalizados para a imobilização destes resíduos em materiais cerâmicos, conforme *Canadian Environmental Solutions* (2003).

4.6.2 Resíduos da indústria cerâmica de revestimento

4.6.2.1 Resíduo do Atomizador

A indústria de revestimentos cerâmicos vem sofrendo, a cada ano, substanciais incrementos de produção no mundo todo. A Tabela 4.3 apresenta dados da produção mundial relativos ao ano de 2000 e 2001. Estes dados apontam para uma produção global de 5.226 bilhões de m², com um aumento da ordem de 3,0% sobre a produção do ano de 2000. A produção brasileira corresponde a 9,1% da produção mundial, equivalente a 473 milhões de m².

Assumindo-se o valor de 20 kg de matéria prima para cada m² de produção de placa cerâmica, conforme Pedrassani (2001), tem-se um consumo anual, no Brasil, de aproximadamente 9,5 milhões de toneladas dos materiais envolvidos.

Segundo Araújo (2001), a preparação da massa 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.

No fluxo de produção da indústria cerâmica de revestimentos as matérias-primas argilosas, após a estocagem, análise e liberação seguem para a etapa de moagem. Existem duas alternativas para a preparação de matérias-primas, no que diz respeito à moagem:

- i) moagem a seco;
- ii) moagem atomizada (via úmida).

De acordo com ABCERAM (2003) a produção brasileira de revestimentos via moagem a úmido e, portanto, atomizada é de 60%.

Tabela 4.3 – Produção mundial de revestimentos cerâmicos.

ÁREAS	PRODUÇÃO 2000 (M10.10⁶)	PRODUÇÃO 2001 (M10.10⁶)	% PRODUÇÃO MUNDIAL 2001
UNIÃO EUROPÉIA	1469	1476	28,2
- ITÁLIA	632	638	12,2
- ESPANHA	621	638	12,2
OUTROS PAISES DA EUROPA	317	298	5,7
AMÉRICA NORTE	200	193	3,7
AMÉRICA SUL E CENTRAL	558	579	11,1
- BRASIL	453	473	9,1
ÁSIA	2.392	2560	49,9
- CHINA	1600	1700	32,5
ÁFRICA	130	115	2,2
OCEANIA	5	5	0,1
TOTAL	5.071	5.226	100,0

Fonte: Ceramic World Review nº 43/01 e nº 48/02

Segundo Araújo (2001), o tratamento via atomizador, em relação ao tradicional a seco, representa um acréscimo em qualidade, pois facilita o controle e gestão do processo. Nesta etapa a massa cerâmica é submetida à moagem, em meio líquido, onde permanece por períodos que podem chegar a várias horas. O período de moagem depende das características iniciais das matérias-primas, visando à obtenção de um produto líquido chamado barbotina.

De acordo com Pedrassani (2001), esta suspensão aquosa de matérias-primas finamente moídas - a barbotina cerâmica - tem um conteúdo de sólidos em suspensão que varia de 60% a 70%. Esta barbotina é estocada em tanques, dotados de agitadores, de onde é conduzida via bombas até o atomizador.

A massa cerâmica é obtida da barbotina por desumidificação por meio de um *spray-dryer* ou atomizador (Figura 4.20). Esta suspensão aquosa é injetada sob alta pressão (25 - 30 bar) e, convenientemente, nebulizada dentro de uma câmara de secagem, onde entra em contato com o ar quente (500 a 600°C) proveniente de um gerador especial. Deste modo, a evaporação da água é quase instantânea, devido ao elevado coeficiente de troca térmica causado pelo movimento de vórtice gerado, pela elevada superfície específica das gotas e pelo expressivo gradiente de temperatura que se estabelece entre o ar e a barbotina.

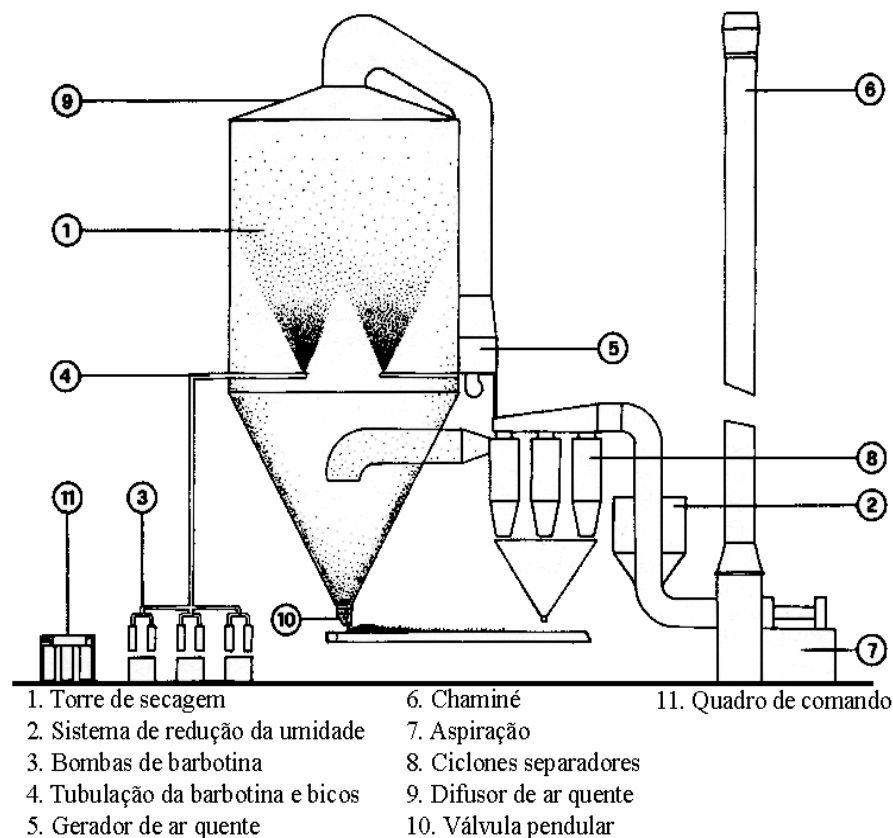


Figura 4.20 – Representação esquemática de um atomizador industrial utilizado no preparo da matéria-prima na fabricação de revestimentos cerâmicos (Siti, 1995).

No final do processo de atomização os grânulos atomizados são descarregados sobre uma correia transportadora por meio de uma válvula pendular e conduzidos aos silos de massa. Algumas frações granulométricas, muito finas, são arrastadas pela chaminé juntamente com o ar quente (Luz, 2003). O tipo de geração de calor e o sistema de controle da temperatura podem incorporar outros componentes a estes resíduos.

Com o incremento do controle das emissões atmosféricas, seja pela ação dos órgãos de fiscalização ambiental, ou pela busca de certificações ambientais pelas empresas, equipamentos com filtro de mangas e depuradores (*jet scrubbers*) são empregados isoladamente ou em conjunto. A Figura 4.21 apresenta uma representação esquemática de um depurador utilizado em indústrias cerâmicas, já a Figura 4.22 mostra um atomizador em escala real, bem como os filtros manga.

O percentual de material retido nos sistemas de proteção ambiental varia de acordo com a empresa, mas situa-se em torno de 2% da produção atomizada. Considerando-se que a produção brasileira utiliza, anualmente, cerca de 9,5 milhões

de toneladas de matérias-primas na produção de revestimentos cerâmicos. Desta produção 60% é efetuada via atomização com uma retenção de 2%. Desta forma, conclui-se que há uma geração anual de, aproximadamente, 110.000 t de resíduos de material retido nos diferentes tipos de filtros.

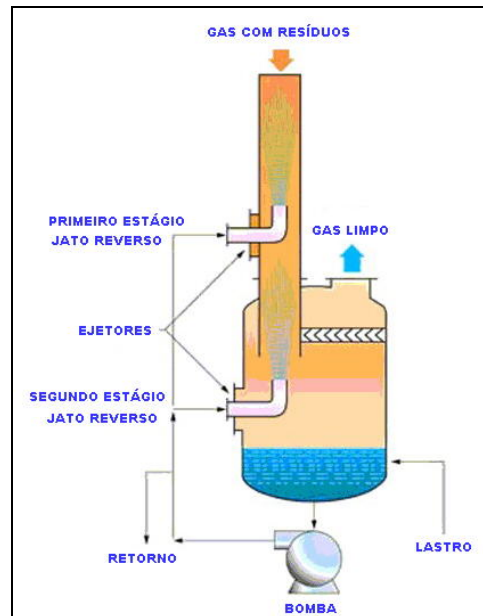


Figura 4.21 – Representação esquemática de depurador. (*Hidrocarbõns Technology*, 2003).

A reutilização destes materiais no processo produtivo nem sempre é uma tarefa fácil e muitas vezes não é possível. Isto ocorre, pois a desejada homogeneidade da massa atomizada pode ser comprometida pela inclusão de materiais extremamente finos e com teores de umidade diferenciados, levando a defeitos como “esfoliados”. Portanto, um estudo da incorporação destes resíduos na massa cerâmica pode ser de grande interesse para a indústria cerâmica.



Figura 4.22 – Foto de um atomizador e filtro de mangas (ICF, 2003).

4.6.2.2 Resíduo de polimento de grês porcelanato

Segundo Heck (1996), os anos 70 e uma boa parte dos anos 80 foram caracterizados por uma revolução tecnológica na indústria cerâmica de revestimento. Neste período foi introduzida a utilização da queima rápida (biqueima e monoqueima), e mais especificamente na década de 80 surgiu o grês porcelanato, material que atualmente encontra-se na fronteira da tecnologia neste setor (Paganelli, 2003).

Segundo Pellizari (2003), o grês porcelanato pode ser definido como um produto cerâmico com superfície não esmaltada, obtida por prensagem, caracterizada por uma absorção de água inferior a 0,5%.

A produção de materiais cerâmicos não esmaltados com baixa absorção de água, para uso em áreas comerciais e industriais, não é propriamente uma novidade. O grande desenvolvimento no processamento de massas, prensas e a mudança de fornos-túnel para fornos a rolo criaram as condições para o início desta grande transformação.

Submetido a elevadas pressões de compactação ($400-500 \text{ kg/cm}^2$) e altas temperaturas ($1200 \text{ a } 1250^\circ\text{C}$) são geradas condições para que a superfície torne-se praticamente vitrificada, conferindo elevada resistência mecânica, resistência ao gelo, ataque químico e a abrasão.

Segundo Bittencourt (2002), 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, utilizava-se pedras naturais.

O grês porcelanato pode ser produzido de formas diversas e sofrer tratamentos superficiais que visam conferir efeitos especiais. Desta forma pode-se apresentar os seguintes materiais e tratamentos superficiais:

Materiais:

- i) Porcelanato Esmaltado – Base Cerâmica com camadas significativas de esmalte;
- ii) Porcelanato Técnico – Corpo cerâmico único.

Tratamentos superficiais:

- i) *Lapatura* – Processo que visa conferir a peça cerâmica o efeito de envelhecimento (característica de peças desgastadas);
- ii) *Levigatura* – Processo que visa conferir textura mate (sem brilho) a superfície do material;
- iii) Polimento – Processo que visa obter brilho a superfície.

Normalmente, antes das operações de tratamento superficial, onde se destaca o polimento, realiza-se a retificação das peças. Esta operação visa à obtenção de peças exatamente com o mesmo tamanho. A Figura 4.23 apresenta alguns tipos de elementos para polimento produzidos em material magnésiano.

Segundo Bittencourt (2002), o polimento é realizado em um equipamento dotado de várias unidades polidoras equipadas com materiais abrasivos, com granulometrias progressivamente mais finas. O material abrasivo entra em contato com as peças cerâmicas em elevada rotação, onde se controla a velocidade e a quantidade de água até atingir-se o resultado objetivado. Os abrasivos utilizados são geralmente diamantados e magnésianos com granulometria compreendida, aproximadamente, entre 100 a 3000 μm .

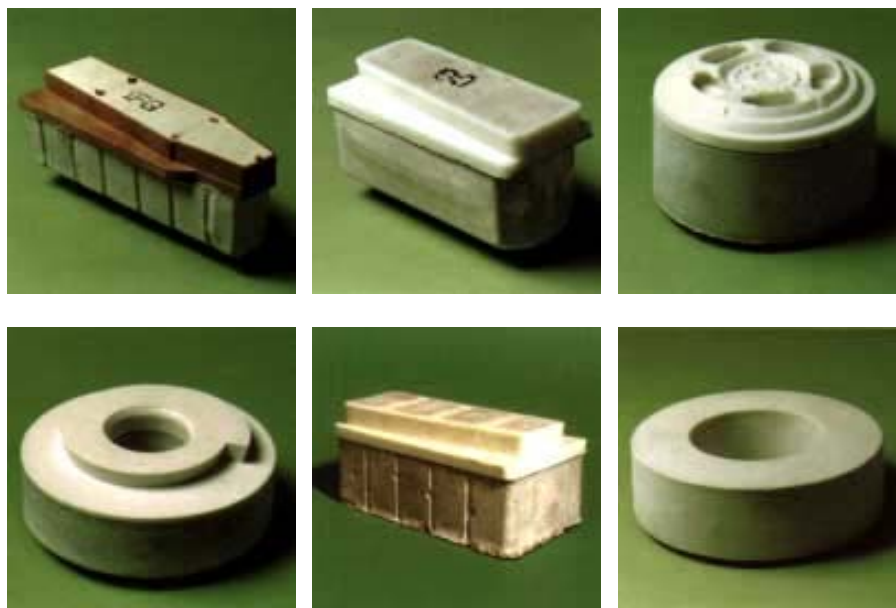


Figura 4.23 – Abrasivos magnesianos sintéticos utilizados para polimento (ISABRASIVI, 2003).

A Tabela 4.4 apresenta a produção italiana dos diferentes tipos de revestimentos nos últimos anos. Verifica-se que a produção de porcelanato, em relação ao total produção de revestimento cerâmico, vem crescendo anualmente.

Tabela 4.4 – Produção Italiana de revestimentos cerâmicos e porcelanato em milhões de m².

Ano	Revestimentos Cerâmicos	Total de Porcelanato	Porcelanato Técnico	Porcelanato Esmaltado	% Porcelanato / Revest. Cerâmico
1997	571	127.3	102.6	24.7	22.3
1998	589	176.8	106.5	70.3	30.0
1999	607	218.5	127.8	90.7	36.0
2000	632	268.5	143.3	125.2	42.5

Fonte : Tile Itália – Fev/2003

No Brasil a produção estimada de grês porcelanato é de 12 milhões de m² anuais, representando, aproximadamente, 2,5% do total da produção brasileira, sendo que, em torno de 40% da produção é de porcelanato técnico. O peso por m² depende da espessura do produto produzido. Adotando-se o peso de aproximadamente 23 kg/m² obtém-se o emprego de 276.000 t /ano. Para efeito de dimensionamento, admitindo-se que 100% da produção seja retificada e polida obtém-se que:

- i) Na operação de retifica remove-se certa quantidade de material com o objetivo de deixar todas as peças com as mesmas dimensões e com as faces perfeitamente paralelas. Dependendo de cada empresa, remove-se de 2 a 4 mm de cada lado, representando uma geração de resíduo de aproximadamente 1%. Assim considerando-se a produção brasileira obtém-se uma geração de 2760 t /ano.
- ii) Durante o polimento a camada removida oscila entre 0,6 a 0,8 mm. Dependendo da espessura da peça estima-se uma remoção equivalente a 2 kg/m². Estes valores levam a geração de resíduos no polimento de aproximadamente 25.000 t/ano, com forte tendência de crescimento.
- iii) O consumo de material de polimento oscila entre 0,4 a 0,6 kg/m² chegando-se a um valor anual de 6000 t.

Pode-se estimar uma geração anual entre 30.000 a 35 000 t de resíduos gerados nas etapas finais de produção de grês porcelanato.

A Figura 4.24 apresenta o fluxo de produção de grês porcelanato, observando-se também a preparação de massa com utilização do atomizador.

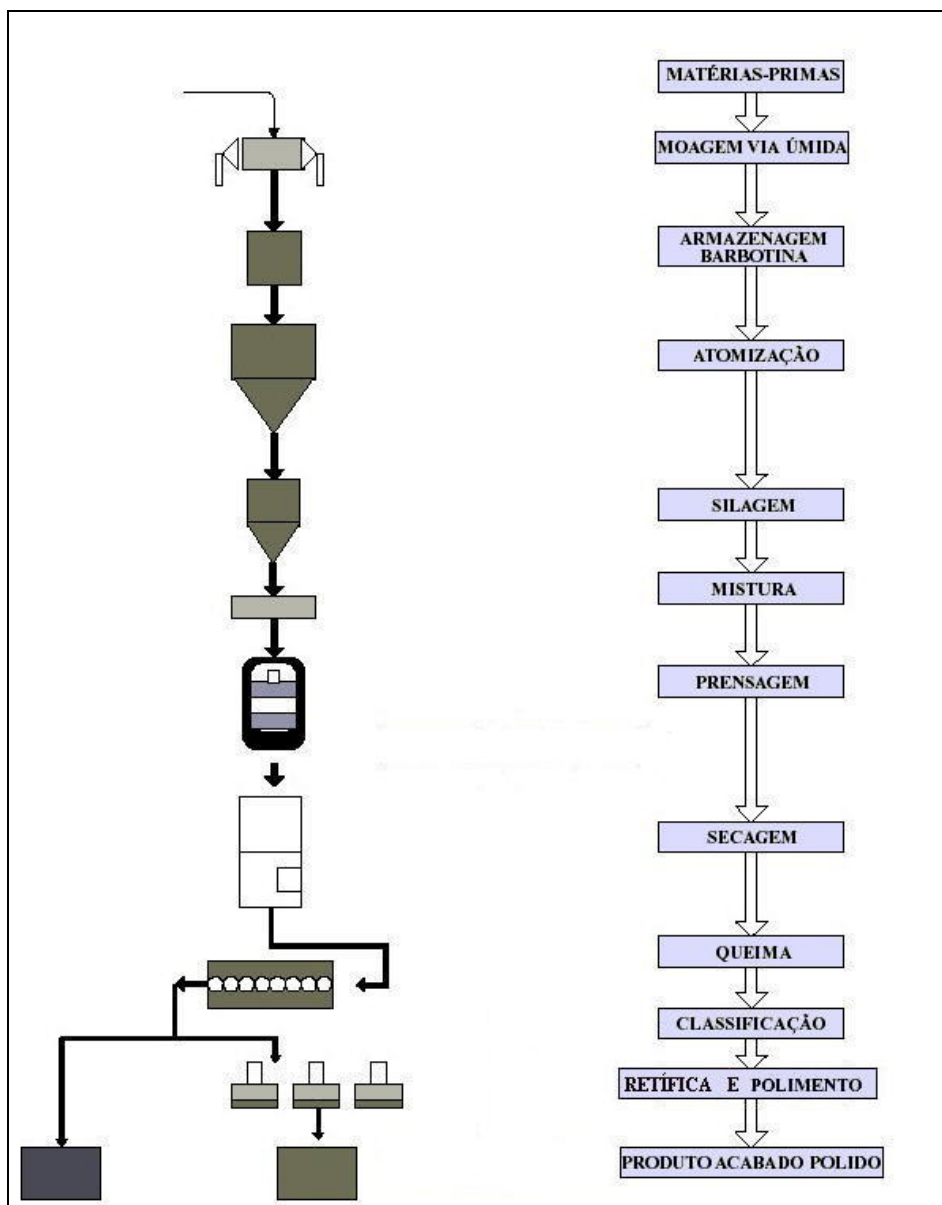


Figura 4.24 - Fluxo de produção para o grês porcelanato.

4.7 MECANISMOS DE IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Diferentes tipos de mecanismos físicos e químicos podem estar envolvidos durante a estabilização de resíduos. Porém, normalmente, ocorre uma combinação destes mecanismos na estabilização.

Segundo Machado (2000), os mecanismos físicos agem de forma a obter o confinamento dos constituintes do resíduo em uma determinada área ou zona da massa (matriz). Ou seja, os constituintes do resíduo, solubilizados ou não, são

imobilizados ou presos por barreiras físicas. Este aprisionamento promovido pelas barreiras é um método satisfatório para tratar o resíduo, desde que a barreira permaneça estável. O encapsulamento é o método mais comumente usado para contenção de resíduos, suplantado pelo uso de materiais sorventes.

As técnicas de encapsulamento usam materiais que bloqueiam os constituintes do resíduo na forma de um sólido estável, preferencialmente como um monolito com alta força de coesão e baixa suscetibilidade à lixiviação. Os constituintes do resíduo são dispersos através da matriz do aglomerante orgânico ou inorgânico que os isola fisicamente. Fatores como permeabilidade, estabilidade da matriz a longo prazo e o nível de mistura dos constituintes do resíduo por meio da matriz, determinam a eficiência do isolamento.

Conner (1990), sugere uma classificação para encapsulamento, descrita em três níveis: microencapsulamento, macroencapsulamento e *embedment*.

O termo microencapsulamento refere-se ao processo de adsorção ou aprisionamento dos contaminantes nos espaços porosos do material usado para solidificação. Neste caso, os contaminantes do resíduo são finas partículas que podem não ser vistas a olho nu. Com o passar do tempo, o resíduo e a matriz podem tornar-se um material homogêneo, embora isto possa ocorrer depois de milhares de anos ou mais.

O termo macroencapsulamento descreve o processo de revestimento do resíduo sólido ou solidificado com uma camada impermeável, tal como betume (termoplástico) ou sílica amorfa. O sucesso deste método depende tanto da efetividade das reações de revestimento, como da boa homogeneidade da mistura.

O termo *embedment* refere-se ao processo de incorporação de resíduos grandes dentro de uma matriz sólida, antecedendo a disposição destes. São exemplos deste tipo de resíduo: detritos contaminados de ações de remediação, equipamentos protetores de laboratório, resíduos médicos sólidos (por exemplo, seringas) e objetos radioativos (Conner, 1990). Este processo é usado em situações nas quais a redução do volume do resíduo é impraticável ou perigosa o bastante para ser tratado antes da disposição. Além disso, deve ser dada devida atenção às propriedades como resistência mecânica, permeabilidade à água e estabilidade da matriz.

A prevenção contra perda dos resíduos líquidos e a melhora das características de manuseio podem ser obtidas com a utilização de sorventes. Materiais, tais como certas argilas e vermiculita, são bastante usados como sorventes, devido ao baixo custo e fácil manuseio. O principal problema da utilização dos sorventes é a suscetibilidade deles à lixiviação, principalmente em circunstâncias nas quais acontece a supersaturação do material sorvente.

Conforme Machado (2000), um dos os mecanismos químicos, que envolve constituintes inorgânicos, consiste em permitir que as substâncias do resíduo apresentem-se em sua forma menos solúvel, mais estável, por meio do controle de sua adsorção em silicatos ou outros substratos.

Silicatos Metálicos - Frequentemente, os resíduos a serem tratados são uma mistura heterogênea de constituintes com sólidos em suspensão e líquidos imiscíveis. As reações entre os sais metálicos em solução e os silicatos solúveis originam produtos insolúveis com características pouco conhecidas. As propriedades químicas e físicas são afetadas pelas condições de temperatura, concentração, taxa de adição, especiação iônica e pH. O pH está relacionado com a capacidade de adsorção dos íons metálicos pelos silicatos solúveis. De acordo com Iller (1979), a adsorção ocorre quando o pH está uma ou duas unidades abaixo do ponto de precipitação do hidróxido.

A forma como os íons metálicos são incorporados na estrutura deste material ainda é polêmica. Acredita-se que o silicato de cálcio hidratado (SCH) incorpora íons metálicos dentro da matriz silicato durante as reações de hidratação (Bhatthy e Greening, 1978).

Segundo Machado (2000), a fase SCH formada pela reação de hidratação do silicato de cálcio leva de 28 dias até 1 ano para completar-se.



Se forem favoráveis reações podem ocorrer entre os metais e o silicato, desde que o metal precipite como um sólido de baixa solubilidade e haja, no sistema, silicatos disponíveis, ou seja, não tenham reagido ainda com outros íons, como Ca^{+2} , por exemplo. O metal sólido, na forma de hidróxidos, sulfetos ou carbonatos, será, então encapsulado dentro da matriz do material cerâmico, segundo mecanismos físicos já descritos.

4.8 ASPECTO AMBIENTAL - PROPRIEDADES DE LIXIVIAÇÃO DOS MATERIAIS

O uso de um resíduo como matéria-prima secundária na formulação de uma massa cerâmica traz, como principal preocupação, a questão de sua imobilização no interior do corpo cerâmico, após as transformações ocorridas durante o processamento cerâmico. O transporte de contaminantes presentes no resíduo do interior do corpo cerâmico ao meio-ambiente depende da sua capacidade de ser lixiviado pela água (Machado, 2000).

Por mais que o resíduo seja adequadamente tratado e isolado do contato com água, algum transporte de contaminantes poderá ocorrer. A imobilização completa de contaminantes não é uma expectativa realista (Bishop, 1988).

O processo de extração ou arraste de contaminantes é chamado de lixiviação e está baseado na mobilização e transporte dos contaminantes.

Em um primeiro momento, os contaminantes são dissolvidos, perdendo a mobilidade. A dissolução é resultante de diferentes interações físicas e químicas (de Groot e van der Sloot, 1992).

O grau de dissolução de compostos individuais determina a composição do lixiviado-percolado ou extrato. Uma lixiviação-percolação de materiais pode ocorrer em campo, pela exposição de materiais à infiltração natural ou precipitação, ou em laboratório, por meio de testes em coluna, em tanques ou testes em batelada. Os testes em laboratório são freqüentemente projetados para refletir a situação em campo. Existe um grande número de fatores que podem influenciar a taxa na qual compostos são dissolvidos da matriz do material. Estes fatores podem ser divididos em fatores químicos, físicos e biológicos. Os últimos podem ser geralmente interpretados como fatores químicos, tais como pH, geração de matéria dissolvida e desenvolvimento de condições redutoras.

Fatores físicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) tamanho de partícula, que está relacionado à área superficial exposta à lixiviação;
- ii) homogeneidade ou heterogeneidade da matriz sólida em termos de fases minerais;
- iii) tempo de contato material sólido/líquido;

- iv) taxa de fluxo do lixiviante;
- v) temperatura durante a lixiviação;
- vi) porosidade da matriz sólida;
- vii) permeabilidade da matriz durante o teste e sob condições de campo;
- viii) condições hidrogeológicas.

Fatores químicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) equilíbrio ou controle cinético da liberação de compostos;
- ii) potencial de lixiviação dos compostos;
- iii) pH do material ou imposto pelas condições ambientais (Ex.: efeitos de CO_2);
- iv) formação de complexos com compostos orgânicos ou inorgânicos;
- v) condições redox do material ou impostas pelas condições ambientais
- vi) processos de sorção;
- vii) fatores gerados biologicamente capazes de afetar pH, potencial redox e formação de complexos com matéria orgânica.

Condições de lixiviação relevantes para corpos cerâmicos produzidos com argila são geralmente:

- i) relação entre a solubilização de compostos e o tempo de contato com o meio lixiviante
- ii) condições ambientais que representem o ciclo de vida considerado.

A relevância das condições de lixiviação podem variar muito durante diferentes períodos do ciclo de vida dos materiais (matéria-prima, uso, demolição, reutilização ou disposição). O tipo de material e o mecanismo de transporte de água dentro deste influencia decisivamente o mecanismo de lixiviação de compostos quando o material está exposto a condições ambientais de lixiviação.

Assim, condições relevantes de lixiviação variam para materiais monolíticos e granulares. A classificação de materiais monolíticos de acordo com propriedades relativas ao transporte interno de água está apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Mecanismos de Lixiviação Predominantes em Materiais Monolíticos

TIPO DE MATERIAL	TIPO DE TRANSPORTE DE ÁGUA DENTRO DO MATERIAL	MECANISMO DE LIXIVIAÇÃO PREDOMINANTE
Não-Poroso	-	Dissolução Superficial
Poroso	Sucção ou pressão capilar	Difusão
Permeável	Percolação	Dissolução superficial e Difusão

Para materiais porosos, a difusão de constituintes dentro do material irá determinar a taxa de reação com relação à lixiviação. No início do processo de lixiviação, a dissolução de materiais da superfície deverá se impor. Mas, como os processos de lavagem superficial são de curta duração, quando considerado o tempo de serviço, os processos controlados por difusão passam a governar a mobilização dos constituintes em direção ao meio ambiente.

A difusão terá uma relação linear com o tempo de contato considerado, entretanto, as condições internas de resíduos estabilizados podem variar com o tempo devido à carbonatação ou lixiviação de álcalis que resultam na diminuição do pH. Além disso, a estrutura do poro pode variar devido à interação do meio com o material monolítico. As conseqüências com relação ao material monolítico podem ser distintas. Para alguns constituintes, uma redução no pH pode aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, a taxa de lixiviação. Em outros casos, uma redução no pH pode levar a uma precipitação de sais nos poros, diminuindo a taxa de lixiviação.

Materiais permeáveis podem ser tratados como materiais granulares. Neste caso, um dos três mecanismos pode ser dominante:

- i) dissolução superficial;
- ii) dissolução do sólido como um processo que ocorre na superfície real;
- iii) difusão de contaminantes líquidos dentro do sólido.

O comportamento de um material de construção durante uma lixiviação deve ser checado durante todo o seu ciclo de vida: a partir da produção, passando pelo período de uso, até a demolição, reutilização ou disposição. No caso de reciclagem, o material é considerado como nova matéria-prima para a produção. No caso de disposição, o material é considerado resíduo.

A utilização de matérias-primas secundárias (resíduos e subprodutos da indústria) como materiais de construção é estimulada por muitos países, visando a reciclagem, conservação de recursos naturais e economia de energia.

A reciclagem de resíduos deve ser prioritária à disposição em aterros, mas a proteção do meio ambiente (qualidade do ar, água e solo) e da saúde humana deve ser o objetivo maior. Isso exige uma avaliação dos efeitos ambientais.

Métodos válidos para previsão das emissões de possíveis contaminantes presentes nos materiais de construção para o ambiente e conhecimentos sistemáticos nesta área são insipientes.

Para materiais cerâmicos, uma consideração importante com relação à compatibilidade ambiental é a lixiviação de compostos ambientalmente relevantes.

Segundo Machado (2000), não existe um procedimento ou método de lixiviação uniforme que possa ser aplicado para toda a gama de materiais de construção. Para materiais granulados, os testes de lixiviação mais comumente aplicados são os testes de lixiviação em batelada utilizados também para resíduos (no Brasil, NBR 10005 e NBR 10006).

Outros testes também são aceitos e aplicados internacionalmente, entre eles, para materiais monolíticos, é a norma holandesa NEN 7345/9. Este é um teste de lixiviação em tanque criado para determinar a taxa de lixiviação em materiais monolíticos, onde o processo de difusão determina a taxa de lixiviação. A Tabela 4.6 apresenta um resumo das condições de lixiviação/solubilização das normas NBR 10005, NBR 10006 e NEN 7345.

4.9 EMISSÕES GASOSAS

De acordo com Almeida (2001), um dos aspectos mais importantes da atualidade está relacionado ao controle das emissões gasosas, resultantes dos processos térmicos a altas temperaturas, provenientes da etapa de queima.

Segundo Soares (2002), as diversas emissões gasosas do processo cerâmico são influenciadas por vários fatores como: tipo de combustível, matérias-primas utilizadas (com suas impurezas) e o modo de operação dos equipamentos, sendo que as emissões são constituídas principalmente por partículas sólidas, monóxido de

carbono, dióxido de carbono, dióxidos de enxofre, óxidos de enxofre, fluoretos e metais pesados.

No caso da cerâmica vermelha, a emissão de poluentes gasosos ocorre essencialmente em duas fases da produção:

- i) a primeira refere-se aos processos de mistura do material (em casos onde utiliza-se mais de um tipo de matérias-primas), moagem e laminação, onde são emitidos materiais particulados sob a forma de poeira;
- ii) a segunda fase envolve os processos de secagem e queima, onde são liberados diversos tipos de poluentes, de acordo com o combustível utilizado e composição das matérias-primas.

De todas as emissões gasosas, uma das mais preocupantes é a de compostos inorgânicos fluorados, advindos da decomposição térmica das matérias-primas.

De acordo com Almeida (2001), as emissões de fluoretos são responsáveis por doenças respiratórias, corrosão de materiais, ataque ao brilho de vidros, toxicidade para plantas com implicações na cadeia alimentar humana e chuvas ácidas.

O fluoreto está presente em quantidades diminutas, entre 0,01% e 0,1%, na matéria-prima cerâmica, sendo que os teores típicos de flúor nos minerais oscilam entre os 200 e os 1600 mg/Kg, existindo minerais como flogotipa e tremolita com teores consideravelmente mais elevados, 2800 e 24000 mg/Kg, respectivamente (Almeida, 2001).

Durante a queima o flúor é liberado em parte como ácido fluorídrico (HF) na forma gasosa. O flúor presente nas massas cerâmicas resulta, na sua grande maioria, da existência de íons fluoreto (F^-) na estrutura dos minerais argilosos substituindo íons hidroxila (OH^-), por terem tamanhos similares e a mesma valência. Assim, é particularmente elevada a concentração de flúor nos minerais argilosos e micáceos, como na illita e em algumas biotitas, sendo que verifica-se grandes oscilações nos teores de flúor, nos diversos depósitos argilosos, em função do seu posicionamento estratigráfico, composição mineral e textura.

Almeida (2001) relata que na fabricação de um produto cerâmico argiloso, durante a queima, ocorre à quebra estrutural de alguns minerais, levando a liberação (volatilização) do flúor, sob a forma de íon fluoreto. Este reage com o vapor d'água

presente na atmosfera do forno, formando HF. Os gases de fluoreto se misturam com outros gases emitidos, em temperaturas de 500 °C a 800 °C (zona de pré-aquecimento). Assim, pequenas quantidades de íon fluoreto reagem com outros contaminantes sendo liberados na forma gasosa de ácido fluorídrico, silícico ou tetrafluoreto de silício.

Parte desse fluoreto reage com o cálcio presente no próprio material cerâmico, por meio de um processo de absorção, obtendo-se fluoreto de cálcio (CaF_2), na fase particulada. Também, sob a forma particulada, o fluoreto poderá aparecer sob a forma de fluoreto de potássio e alumínio (K_3AlF_6) e hieratita (K_2SiF_6). Desta forma, o produto cerâmico possui duas fontes de emissão de fluoreto: a primeira remanescente da própria composição do material, liberado sob a forma de HF e, a segunda gerada pelo processo de absorção.

Segundo Soares (2002), a quantidade de flúor liberada para a atmosfera não é função exclusivamente do conteúdo de flúor na matéria prima, indicando a influência de outros parâmetros. Um dos principais é a temperatura da queima, sendo que, quanto mais alta a temperatura maior a quantidade de flúor liberado. A velocidade de queima também influencia a liberação de flúor, havendo uma redução quando se passa de uma queima lenta à queima rápida. O conteúdo de carbonato alcalino terroso na massa também influencia, de modo que quanto maior sua concentração menor a liberação de flúor.

As tecnologias mais utilizadas no tratamento das emissões gasosas com fluoretos consistem fundamentalmente em medidas de fim de linha, englobadas em três tipos de processos de depuração: por via seca (o mais utilizado na Europa), por via semi-seca e por via úmida. Estes processos baseiam-se na reação do poluente do efluente gasoso a ser tratado, que entra em contato com o meio (sólido ou líquido), capaz de reagir quimicamente com este.

Os reagentes mais utilizados na depuração são o carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e o óxido de cálcio.

Estes sistemas, geralmente eficientes no tratamento dos fluoretos, requerem, tal como todos os sistemas de fim de linha, investimentos iniciais, de manutenção e operação. Nestes processos, obtêm-se ainda resíduos sólidos (caso dos sistemas

de tratamento por via seca) ou efluentes líquidos (caso dos tratamentos por via úmida), para os quais necessita-se buscar um destino final adequado.

Monfort (2003) indica que em amostragens industriais, deve-se ter cuidados especiais com o tipo de sonda a ser utilizada. Dependendo do tipo de material empregado na confecção da sonda (ou o dispositivo de amostragem) pode-se obter resultados inferiores pela reação do flúor com o material da sonda.

Segundo Almeida (2001), utilização de materiais inertes e/ou isentos de flúor pode diluir a quantidade total do flúor no sistema, levando uma redução nos níveis de emissão gasosa.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta esquematicamente, o procedimento adotado para o desenvolvimento deste trabalho. Estão contempladas etapas de caracterização das matérias-primas, formulação, conformação, queima e caracterização dos produtos obtidos.

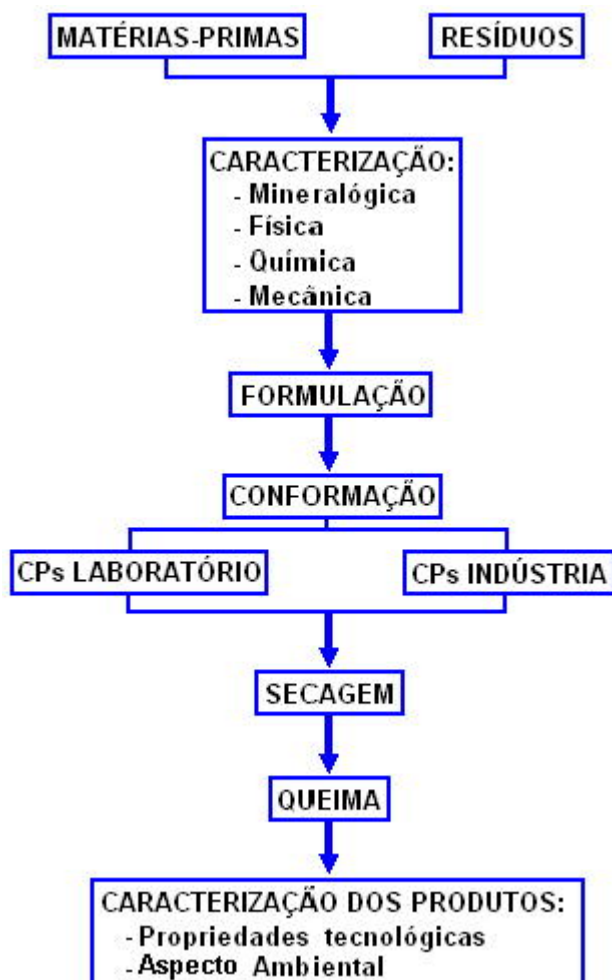


Figura 5.1 - Diagrama esquemático do fluxograma utilizado neste trabalho.

5.1 MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas empregadas no desenvolvimento deste trabalho foram duas argilas e dois resíduos (pó de acabamento de grês porcelanato, resíduo do atomizador) de indústrias cerâmicas de revestimentos oriundas da Região de Criciúma, Santa Catarina e o pó de aciaria proveniente do processo de fabricação de aço, no Rio Grande do Sul.

Utilizaram-se dois tipos de argilas, denominadas de AA e AV. A argila AA consiste de uma argila proveniente da região de Forquilha, Santa Catarina apresentando coloração amarela quando *in natura*. Já a argila AV consiste em uma argila proveniente da região de Sangão, Santa Catarina apresentando coloração tendendo à verde escuro quando *in natura*.

Em relação aos resíduos estes serão denominados de AT, PG e AC, conforme descrito abaixo:

- i) AT – material retido nos filtros de mangas de atomizadores da indústria de revestimentos cerâmicos, da região de Criciúma, SC;
- ii) PG – material proveniente das operações de polimento e retifica no acabamento final do grês porcelanato (técnico), da região de Criciúma, SC;
- iii) AC – material retido nos filtros de manga de equipamento de despoejamento em aciaria elétrica no Rio Grande do Sul apresentando coloração avermelhada escura.

As matérias-primas AA, AV, AT, PG e AC foram caracterizadas segundo sua composição mineralógica, composição química, características físicas e propriedades mecânicas.

5.1.1 Composição Química

As análises químicas foram executadas no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da UFRGS, pelo método de fluorescência de raios X, utilizando-se padrões de correspondentes aos materiais analisados.

A Tabela 5.1 apresenta as composições químicas das argilas e dos resíduos da indústria cerâmica.

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.1, pode-se observar que os principais constituintes dos materiais investigados são SiO₂, com percentuais variando de 64,76 a 68,97%, e Al₂O₃ com variações de 17,61 a 19,91%. Estas quantidades estão relacionadas à proporção do mineral argiloso (argilomineral)

presente nas diferentes argilas constituintes e na presença, no caso do PG, de material abrasivo.

Tabela 5.1- Composição química dos resíduos da industria cerâmica e argilas.

% em peso	ARGILAS		RESÍDUOS	
	AA	AV	AT	PG
SiO₂	67.32	64.76	64.53	68.97
Al₂O₃	18.06	17.61	19.91	18.30
Fe₂O₃	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
Na₂O	0.13	0.52	2.71	2.01
K₂O	2.18	1.48	2.19	2.13
TiO₂	0.90	1.58	0.64	0.73
P₂O₅	0.10	0.04	0.07	0.07
PF	6.90	7.80	5.00	1.00

Observa-se também, através da Tabela 5.1, que o somatório do teor de sódio e potássio é mais elevado nos resíduos. O elevado teor de MgO presente no PG, maior que para as demais matérias-primas, é, provavelmente, devido a presença de material abrasivo. O teor de Fe₂O₃ nas argilas é superior ao teor presente nos resíduos. Estes teores são suficientes para garantir a cor vermelha após queima.

Em relação à perda ao fogo, nos materiais AA, AV e AT esta se deve, provavelmente, à decomposição de minerais argilosos, assim como a combustão da matéria orgânica. Já no resíduo PG, o baixo percentual de perda ao fogo no material deve-se, possivelmente, ao fato que este material já sofreu uma etapa de queima.

A análise química do pó de aciaria (AC) também foi efetuada por fluorescência de raios X. Porém, pela inexistência de padrões não foi realizada como óxido, sendo o resultado expresso em função dos elementos puros.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da análise química do pó de aciaria, expressos em função dos elementos químicos.

Tabela 5.2 – Composição química pó de aciaria.

Elemento	%
Zn	23.95
Fe	21.43
Ca	2.02
K	2.02
S	1.26

Comparado-se os dados da Tabela 5.2 aos valores médios previamente referenciados, na revisão bibliográfica por meio da Tabela 4.2 (sub-item 4.6.1), observa-se que o pó de aciaria analisado é gerado, provavelmente, na produção de aços ao carbono. O teor de Zn está próximo ao limite superior do intervalo referenciado.

5.1.2 Composição mineralógica

As análises mineralógicas das matérias-primas foram executadas no Laboratório de Matérias Cerâmicas do Departamento de Materiais da UFRGS, por meio de difratometria de raios X, em um equipamento *Shimatzu WDS*.

Nas argilas (AA, AV) e no pó do atomizador (AT) a análise mineralógica foi efetuada por dois métodos distintos: método da amostra não orientada e orientada. No pó de aciaria (AC) e no pó do polimento do grês porcelanato (PG) realizou-se somente o método não orientado, pois estes materiais já foram submetidos a temperaturas elevadas.

O método da amostra não orientada é utilizado para se determinar todos os componentes mineralógicos encontrados em um material, bem como as fases que se encontram nestes materiais. Utiliza-se este método, geralmente, quando um material não argiloso desconhecido está presente, abrangendo um intervalo bastante grande do ângulo θ .

O método orientado analisa a fração menor que $2\mu\text{m}$ de um material argiloso, na qual encontram-se os argilominerais, e a análise é feita em um intervalo menor do ângulo θ . Deste modo, fica facilitado o reconhecimento dos picos mostrados no

difratograma, visto que são feitas lâminas desta fração argila e são analisadas ao natural, glicolada (para verificar alguma expansão) em etilenoglicol e calcinada, neste caso, à 480°C por 15 minutos.

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam os difratogramas da argila AA. A primeira refere-se à difração pelo método da amostra não orientada, e a segunda ao método da amostra orientada.

Por meio da análise dos difratogramas das Figuras 5.2 e 5.3, pode-se verificar que a argila AA tem como constituintes os argilominerais caolinita e muscovita, além de quartzo. A presença de muscovita justifica, provavelmente, os valores de 2.18 % de K₂O constatado na análise química.

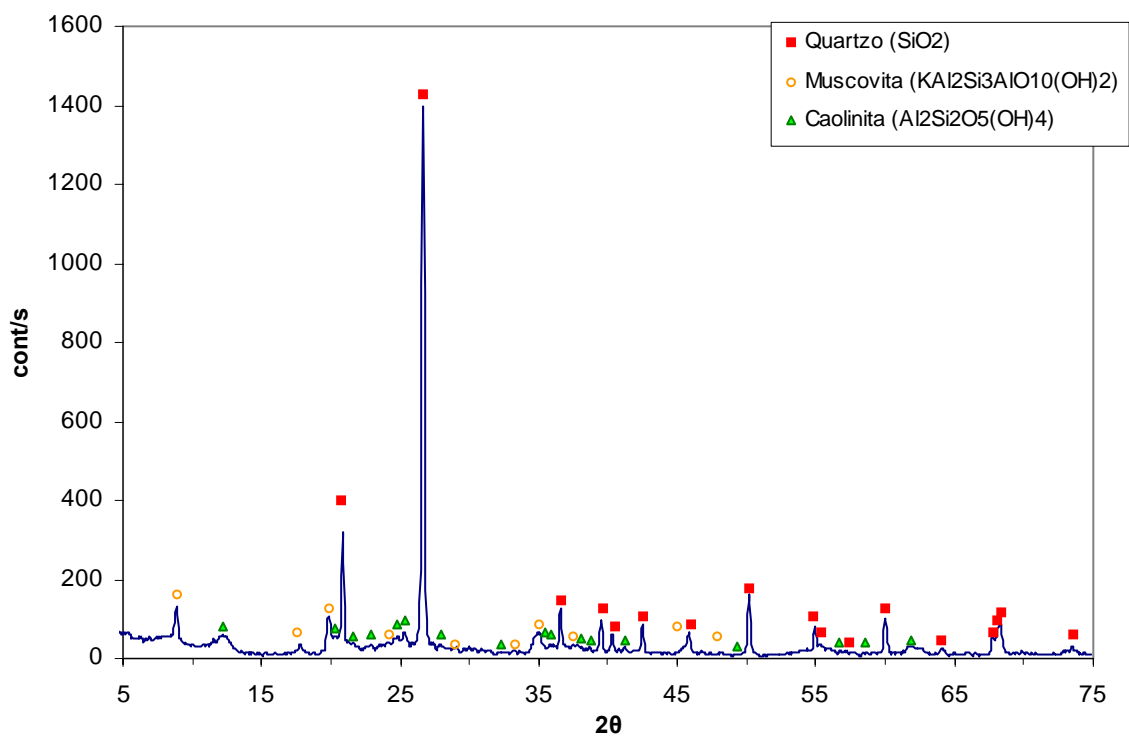


Figura 5.2 - Difratograma da argila AA obtido pelo método da amostra não orientada.

O difratograma apresentado na Figura 5.3, realizado pelo método da amostra orientada, não revela a ocorrência de um novo material e apenas comprova, após a amostra ser glicolada e calcinada, que os argilominerais observados anteriormente são caolinita e muscovita.

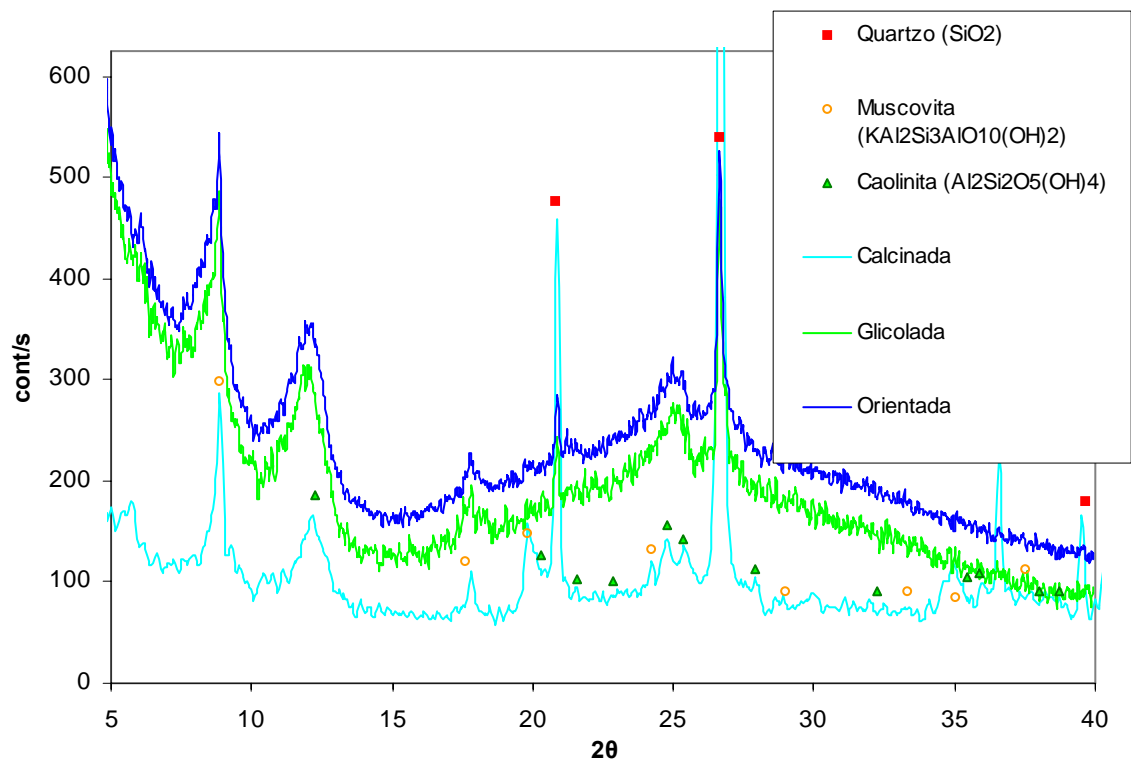


Figura 5.3 - Difratoogramas da argila AA, fração argila, obtidos pelo método da amostra orientada: argila natural, glicolada e calcificada (15 minutos -480°C).

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os difratogramas da argila AV. A primeira refere-se à difração pelo método do pó, e a segunda ao método da amostra orientada.

Analisando-se os difratogramas das Figuras 5.4 e 5.5, pode-se verificar que a argila AV tem como constituintes os argilominerais caolinita e caolinita-montmorilonita, além de quartzo. A presença de montmorilonita possivelmente seja responsável pelo teor de 0,52% de Na₂O.

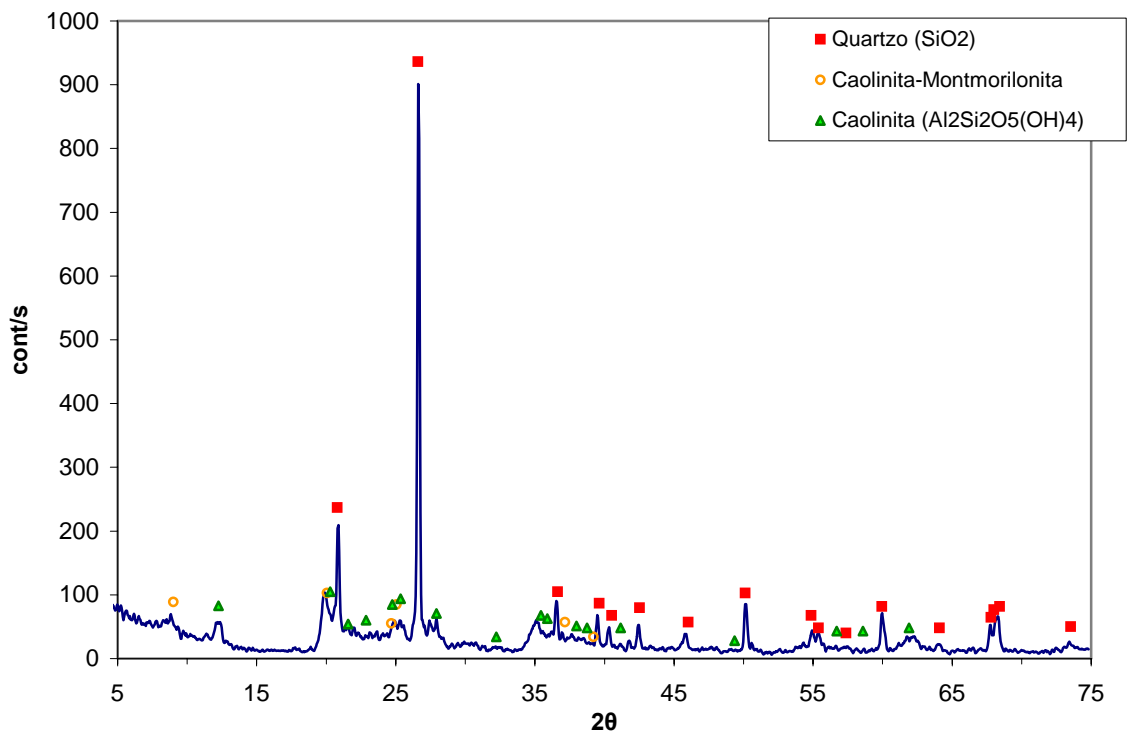


Figura 5.4 - Difratoograma da argila AV obtido pelo método da amostra não orientada.

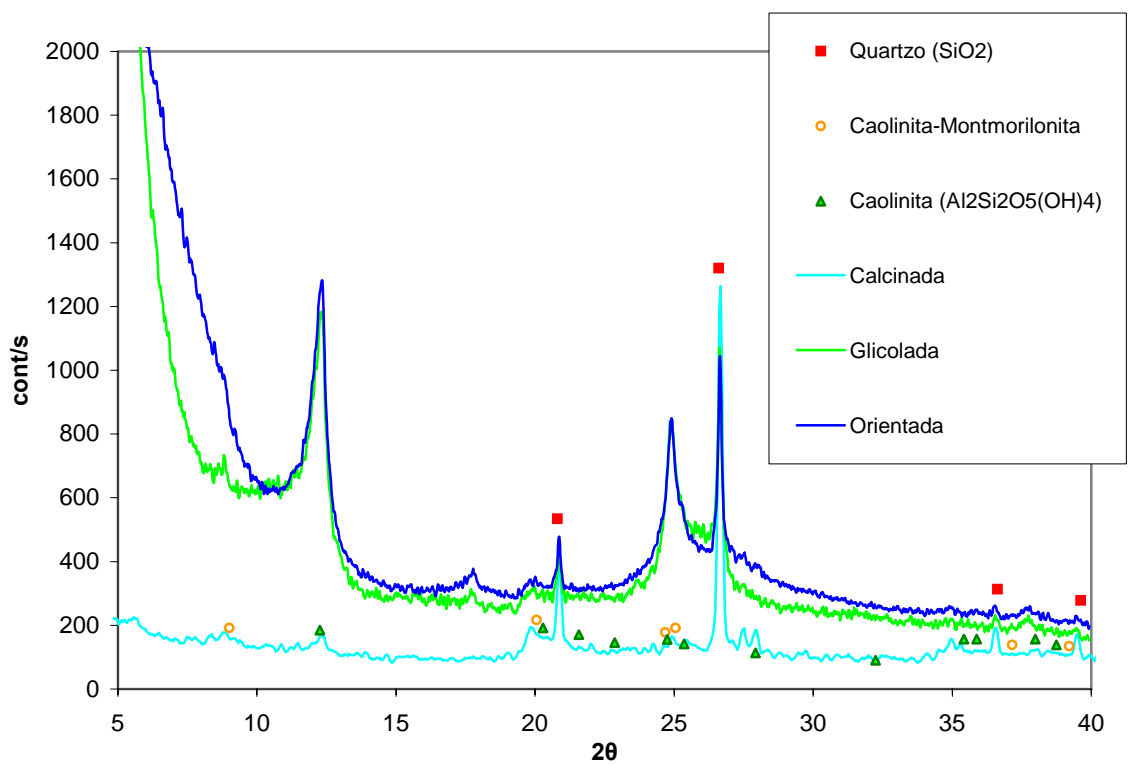


Figura 5.5 - Difratoogramas da argila AV, fração argila, obtidos pelo método da amostra orientada: argila natural, glicolada e calcinada (15 minutos -480°C).

O difratograma apresentado na Figura 5.5, realizado pelo método da amostra orientada, não revela a ocorrência de um novo material e comprova, após a amostra ser glicolada e calcinada, que os argilominerais observados anteriormente são caolinita e caolinita-montmorilonita.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os difratogramas do resíduo do atomizador de indústria cerâmica (AT) obtidos pelo método do pó e da mostra orientada, respectivamente.

Pode-se verificar, por meio do difratograma da Figura 5.6, que o resíduo do atomizador tem como constituintes os argilominerais caolinita e muscovita, além de quartzo, albita e talco.

Observando-se o difratograma da Figura 5.7, pode-se verificar que o método confirmou a presença de caolinita e muscovita nos argilominerais e por meio da amostra glicolada e calcinada a confirmação de quartzo, albita e talco.

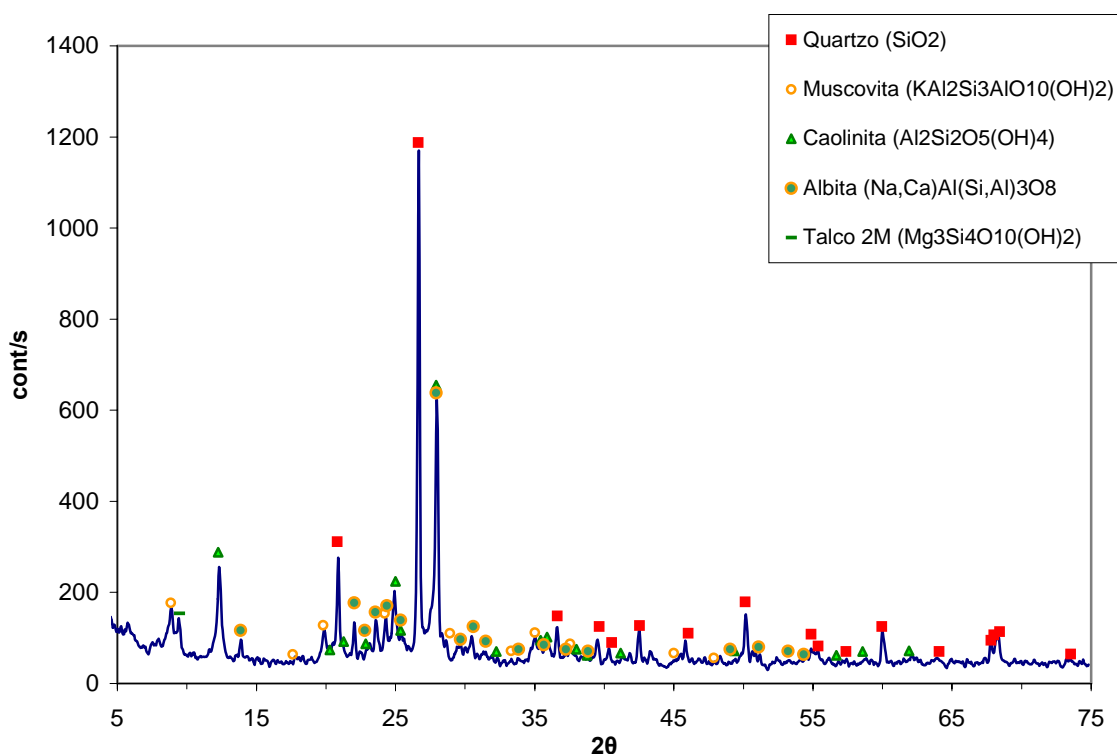


Figura 5.6 - Difratograma do resíduo do atomizador da industria cerâmica (AT) obtido pelo método da amostra não orientada.

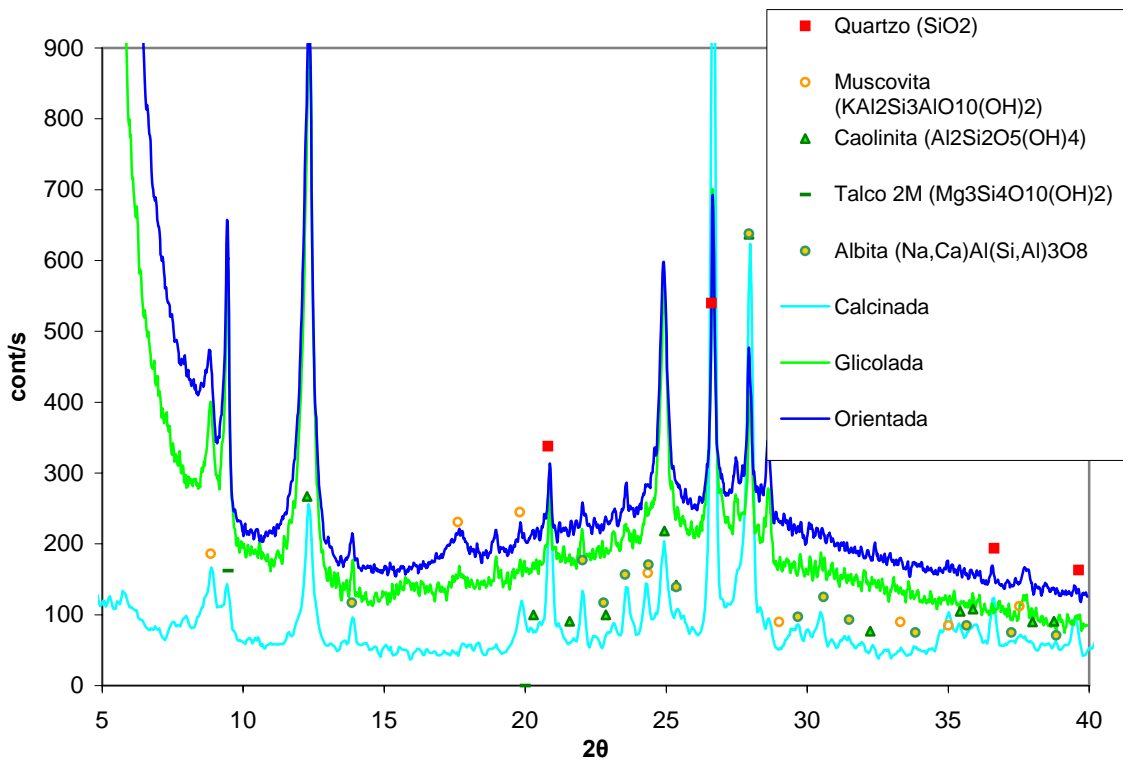


Figura 5.7 - Difrátogramas do resíduo do atomizador da indústria cerâmica (AT), fração argila, obtidos pelo método da amostra orientada: argila natural, glicolada e calcinada (15 minutos – 480°C).

A presença de muscovita justifica, provavelmente, o percentual de 2,19% de K_2O e a albita o percentual de Na_2O de 2,71%. A albita é um mineral que se classifica como silicato do grupo dos feldspatos rico em sódio. Além disso, a presença do talco pode justificar o teor de MgO de 1,38%.

Avalia-se ainda que a combinação de altos teores de K_2O e Na_2O criam condições para que o pó do atomizador (AT) atue como poderoso fundente na indústria de cerâmica vermelha.

A ocorrência de diversos constituintes mineralógicos deve-se, provavelmente, à constituição da massa cerâmica, que, possivelmente, foi projetada para permitir uma queima rápida na indústria cerâmica.

A Figura 5.8 apresenta o difratograma do resíduo do polimento de grês porcelanato (PG) obtido pelo método do pó.

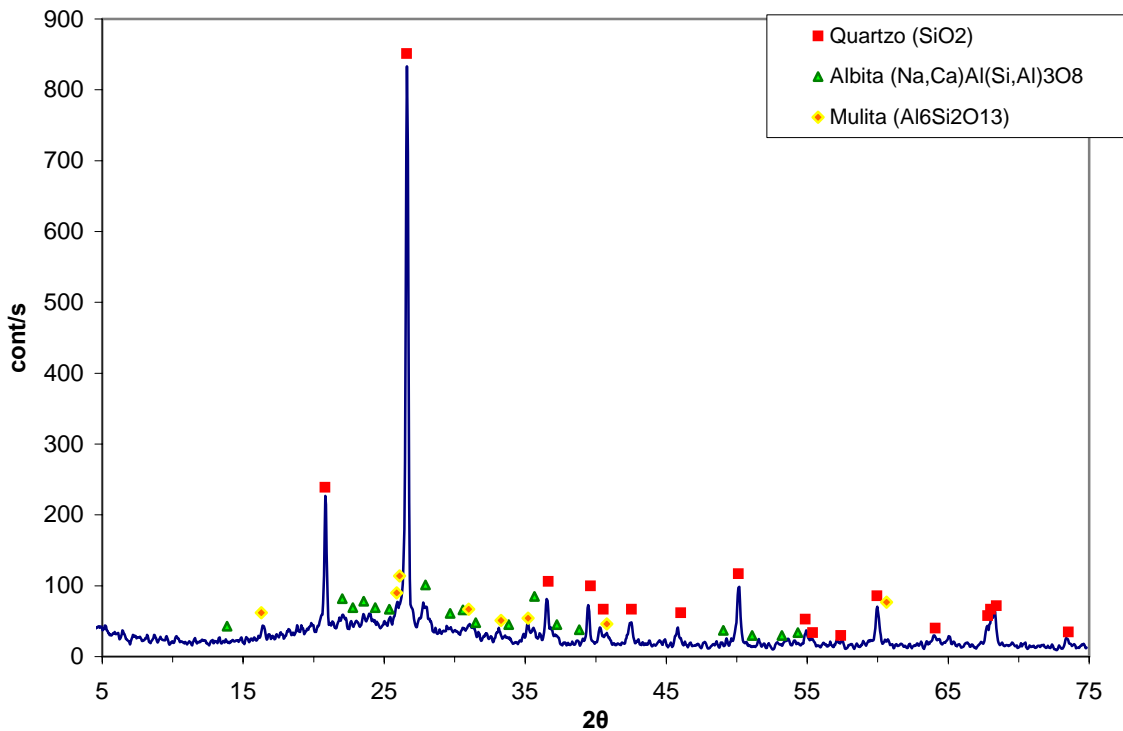


Figura 5.8 - Difratoograma do pó do polimento do grês porcelanato (PG) obtido pelo método da amostra não orientada.

Pela observação do difratograma da Figura 5.8, pode-se verificar a ocorrência de quartzo, albita e mulita.

A presença de albita, possivelmente oriunda da massa do grês porcelanato, pode justificar o teor de 2,01% Na₂O. Já a presença de quartzo e mulita, provavelmente, tenha origem, em parte, dos abrasivos e justificam o elevado somatório de SiO₂ e Al₂O₃ (87,27%), o mais elevado entre todos os materiais investigados. Além disso, o elevado teor de MgO (3,18%) justifica-se pelos abrasivos empregados nas operações de polimento.

A Figura 5.9 apresenta o difratograma do pó de aciaria (AC) obtido pelo método da amostra não orientada.

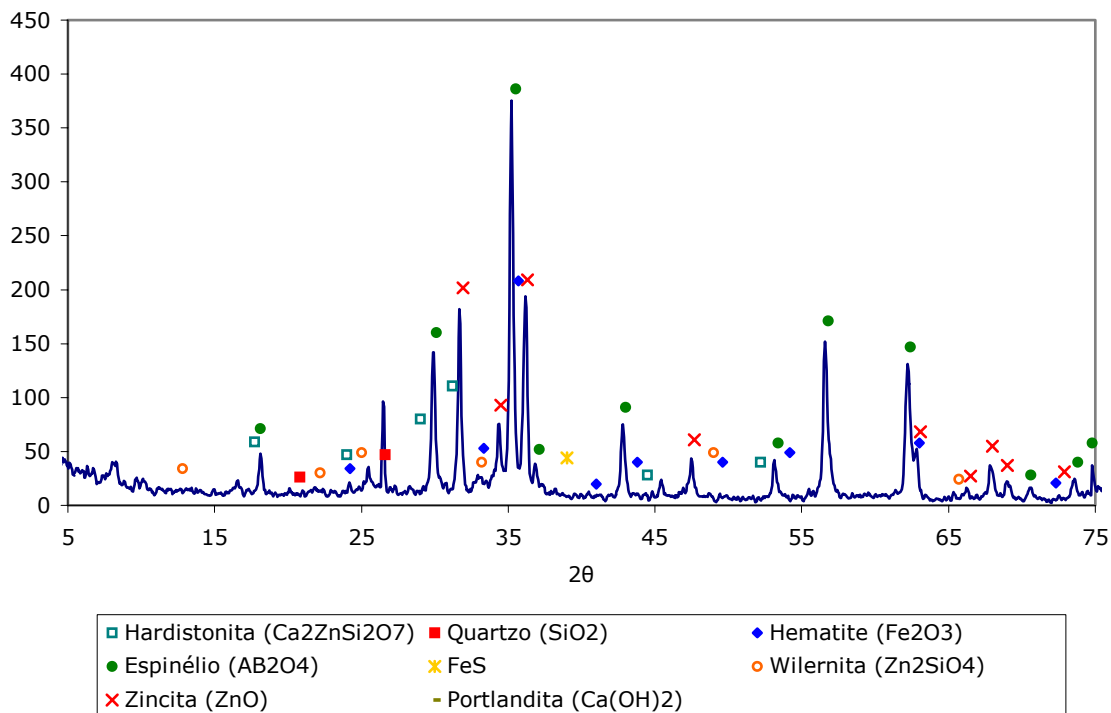


Figura 5.9 - Difrátograma do pó de aciaria de aciaria (AC) obtido pelo método da amostra não orientada.

Pela observação do difratograma da Figura 5.9, pode-se verificar a ocorrência de algumas fases principais, como: zincita, espinélio (tipo AB₂O₄), hematita e quartzo.

Pela análise química do pó de aciaria, rica em percentuais de Zn (23,95%) e Fe (21,43%), os espinélios prováveis são a frankilinita(ZnO.F₂O₃) e a magnetita(Fe₃O₄).

A presença de quartzo, provavelmente, deve-se ao arraste de componentes de escorificantes e/ou refratários, utilizados na fusão do aço.

A Tabela 5.3 apresenta, em resumo, todas as matérias-primas e os resultados das análises mineralógicas.

Tabela 5.3 –Fases identificadas pela difração de raios X em cada matéria-prima.

Constituintes Presentes		
Argila (AA)	Quartzo	SiO ₂
	Muscovita	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Argila (AV)	Quartzo	SiO ₂
	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Caolinita-Montmorilonita	NaO ₃ .3Al ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₆ .4H ₂ O
Pó Atomizador (AT)	Quartzo	SiO ₂
	Albita-Calcica	(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈
	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Muscovita	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
	Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Pó de Grês porcelanato(PG)	Quartzo	SiO ₂
	Albita	NaAlSiO ₃ O ₈
	Mulita	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Pó Aciaria (AC)*	Zincita	ZnO
	Frankilinita	ZnFe ₂ O ₄
	Quartzo	SiO ₂
	Magnetita	FeFe ₂ O ₄
	Hematita	Fe ₂ O ₃

* Listadas as fases de maior significância.

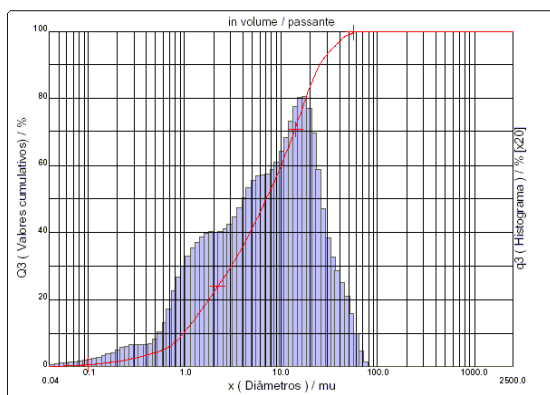
5.1.3 Propriedades físicas

Para a determinação das propriedades físicas das matérias-primas foram realizados ensaios de análise granulométrica e área superficial específica. Os ensaios de resíduo retido na peneira # 325 e limite de plasticidade foram efetuados apenas para as argilas.

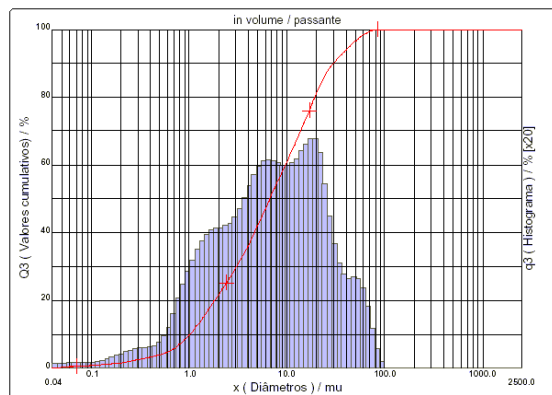
5.1.3.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das matérias-primas foi executada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais da UFRGS, pelo método de difração a laser, em um equipamento Cilas-180L.

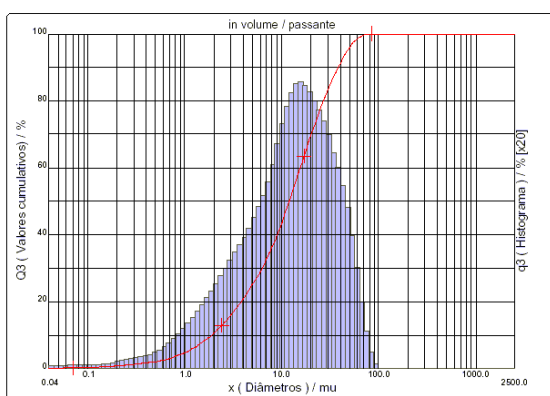
A Figura 5.10 apresenta os gráficos das distribuições granulométricas das argilas e dos resíduos utilizados neste trabalho.



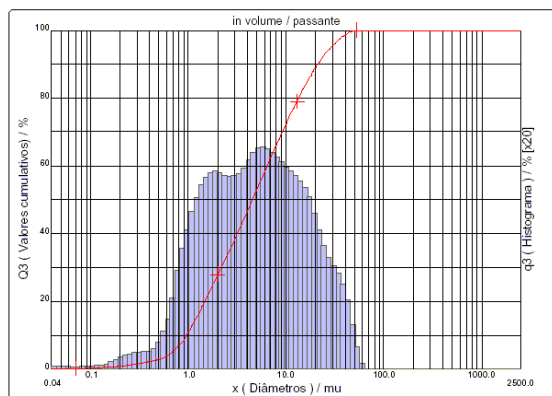
(a) Argila amarela (AA)



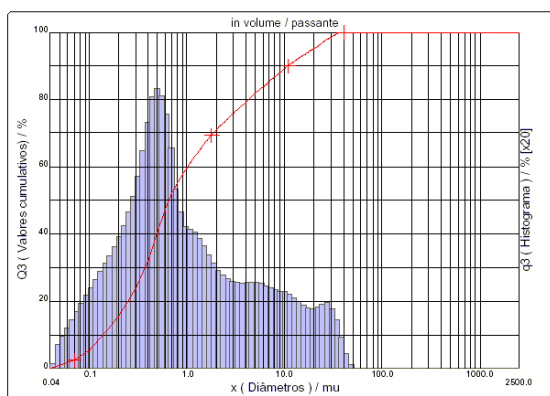
(b) Argila verde (AV)



(c) Resíduo do Atomizador (AT)



(d) Resíduo do grês porcelanato (PG)



(e) Pó de aciaria (AC)

Figura 5.10 – Gráficos das distribuições granulométricas das argilas (a) AA, (b) AV e dos resíduos (c) AT, (d) PG e (e) AC.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{médio}$, referente a granulometria das partículas das matérias-primas pesquisadas.

Tabela 5.4 –Distribuição granulométrica das diferentes matérias-primas (valores em μm).

MATÉRIA-PRIMA	D₁₀	D₅₀	D₉₀	D_{médio}
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.:D₁₀, D₅₀ e D₉₀ são percentagens (10, 50 e 90%) as quais as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.

Observando-se a Tabela 5.4 e os gráficos de distribuição granulométrica da Figura 5.10 pode-se inferir que:

- i) os valores de D₁₀, D₅₀, D₉₀ e D_{médio} são semelhantes para as argilas;
- ii) o pó de grês porcelanato (PG) apresenta uma distribuição com dois picos distintos , provavelmente devido ao processo de polimento. Além disso, possivelmente possuindo frações do material cerâmico e outras do material abrasivo;
- iii) o pó do atomizador (AT) e o de aciaria (AC) apresentam, pela observação dos gráficos, uma distribuição mais homogênea, provavelmente, devido ao fato que ambos materiais tem seu tamanho definido pelas malhas dos respectivos filtros de mangas.

5.1.3.2 Área superficial específica

A análise da área superficial específica das matérias-primas (em forma de pó) foi executada no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFRGS. Esta propriedade foi determinada pelo método BET (absorção de nitrogênio) em um equipamento *Quantachrome Autosorb Automated Gás Sorption System Report*, da marca *Quantachrome*. Os valores obtidos de área superficial específica para cada matéria-prima são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Área superficial específica das diferentes matérias-primas (valores em m²/g).

MATÉRIA-PRIMA	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA
Argila amarela (AA)	30,51
Argila verde (AV)	35,35
Pó Atomizador (AT)	9,66
Pó Grês-porcelanato (PG)	2,90
Pó de Aciaria (AC)	4,72

5.1.3.3 Resíduo retido na peneira # 325

As argilas AA e AV foram passadas na peneira de malha # 325 (44µm) e a fração retida foi calculada em relação à massa total, para cada argila em separado. Foi obtido um valor de 10,7%, para AA e 9,2%, para AV em peso em relação à fração retida.

5.1.3.4 Limite de plasticidade

O limite de plasticidade mede a quantidade de água mínima necessária para que a argila adquira plasticidade. Neste trabalho escolheu-se o método de Atterberg para determinar o limite de plasticidade das argilas AA e AV, baseado na norma ABNT/NBR 7180.

A partir dos resultados obtidos na determinação desta propriedade física, obteve-se 27,81% como limite de plasticidade para a argila AA e 28,74% para a argila AV.

5.2 METODOLOGIA

As matérias-primas utilizadas foram submetidas à secagem em estufa à temperatura de 110°C por 48 horas. Após a secagem, este material foi moído em moinho de bolas horizontal por oito horas, para desagregar e cominuir o material. A seguir, as matérias-primas foram passadas na peneira # 80 (abertura 180µm).

De posse das matérias-primas preparadas, procedeu-se as etapas de formulação, secagem, queima e caracterização dos corpos cerâmicos.

5.2.1 Formulação

A mistura foi realizada a seco em moinho periquito, utilizando-se a proporção massa sólida e corpos moedores de 1:0,5, no período de cinco minutos, para obter-se uma massa homogênea.

A água acrescida à mistura foi calculada em 8% em peso. Foi utilizado como plastificante PVA na fração de 5% do líquido total, sendo suficiente para que as formulações adquiram plasticidade na conformação por prensagem de corpos cerâmicos. A umidificação da massa cerâmica foi executada pulverizando-se a quantidade definida de água e misturando-se manualmente. Posteriormente a massa foi submetida a peneiras com abertura de 0,85 mm.

A etapa de peneirar a massa cerâmica após sua umidificação é utilizada para deixar a mesma granulada, de forma similar ao que ocorre na indústria durante a operação de atomização.

A Tabela 5.6 apresenta as formulações preparadas, com seus respectivos percentuais.

Tabela 5.6 – 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

A formulação **AAV** é o padrão utilizado, ou seja, sem a adição de resíduos. Nos testes industriais com o pó do atomizador (AT), foram determinantes para a

definição do percentual a ser utilizado, a disponibilidade do material e de equipamentos industriais colocados à disposição na cerâmica.

Nas formulações com pó de aciaria (**AAC**) e com o resíduo do grês porcelanato (**APG**) foram formulados o mesmo percentual de resíduo utilizado na formulação AAT, possibilitando uma comparação entre os três resíduos.

As amostras identificadas como **BI** apresentam a mesma formulação de **AAT**, diferenciando-se pelo processo de obtenção. A formulação **BI** foi obtida a partir do bastão produzido, pela maromba (extrusora), dentro de empresa cerâmica de produção de telhas. A partir deste bastão foram cortados corpos de prova com as mesmas dimensões aos produzidos no laboratório.

5.2.2 Conformação

As formulações de massas cerâmicas foram conformadas em uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, moldando corpos-de-prova com área da base de 60 x 20 mm² e espessura média de 7mm. Utilizou-se a pressão de 20MPa, definida segundo procedimentos industriais de revestimentos cerâmicos, moldados por este método de conformação.

5.2.3 Secagem

A secagem dos corpos-de-prova prensados foi efetuada de duas formas distintas e consecutivas: secagem livre ao ar e secagem em estufa (com aquecimento).

A secagem livre foi realizada expondo as peças conformadas ao ar, sem o controle da umidade relativa do ambiente, apenas para que a umidade excessiva do corpo cerâmico evaporasse. Realizou-se este tipo de secagem nos corpos-de-prova por no mínimo 24 horas.

A secagem em estufa foi realizada a temperatura de 110°C por no mínimo 24 horas, para que a água utilizada na conformação, ainda presente, fosse expelida dos corpos-de-prova.

5.2.4 Queima

As amostras das matérias-primas e das formulações foram queimadas, em forno elétrico, em diferentes temperaturas (800°C, 900°C, 950°C, 1000°C e 1100°C), de forma a observar-se o comportamento mecânico e a densificação do corpo cerâmico. O patamar de queima foi de 4 horas, com taxa de aquecimento de 150K/h. Para a caracterização de cada formulação, foram queimados sete corpos-de-prova.

5.2.5 Caracterização após queima

Os corpos cerâmicos obtidos a partir das matérias-primas e das formulações investigadas foram caracterizados por meio de ensaios normalizados e procedimentos laboratoriais. Foram preparados 7 corpos de prova para cada matéria-prima e formulação ensaiada.

Após a queima, foram determinadas as propriedades físicas (retração linear e absorção de água) e mecânicas (resistência à flexão a quatro pontos). Primeiramente, foram avaliadas as propriedades das matérias-primas utilizadas (AA, AV, AT, PG, AC), posteriormente as formulações (AAT, AAC, AAV, APG) e para ilustração a comparação entre corpo-de-prova produzido em laboratório e, com a mesma formulação, o corpo-de-prova obtido do material processado industrialmente (AAT, BI).

Visando avaliar o aspecto ambiental das formulações com pó de aciaria (AC), realizou-se a caracterização dos corpos-de-prova por meio de ensaios de lixiviação, solubilização e emissões gasosas. Além disso, procedeu-se à análise microestrutural e mineralógica das formulações que se julgaram necessárias após a queima.

5.2.5.1 Absorção de água (ASTM C - 133/94)

O procedimento para a obtenção da porosidade aparente e absorção de água baseia-se na determinação do peso da amostra seca (P_s) e dos pesos úmido (P_u) e imerso (P_i).

Para que se possa realizar a pesagem do corpo cerâmico imerso e úmido é necessário que os corpos-de-prova tenham sido imergidos em água e fervidos por

duas horas. Para a realização do peso imerso, utilizou-se o princípio de Arquimedes, de deslocamento de um fluido determinando-se o mesmo.

Assim, utilizando-se o método de Arquimedes determina-se a porosidade aparente dos corpos-de-prova, expressa pela Equação (5.1).

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100$$

Equação (5.1)

Os valores de absorção de água estão diretamente ligados à porosidade aberta do material e, portanto, a absorção de água é obtida pela Equação (5.2).

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100$$

Equação (5.2)

5.2.5.2 Retração linear

Para a determinação da retração linear foi procedida a medição do comprimento do corpo-de-prova após a secagem em estufa e após a queima nas diversas temperaturas. A Equação 5.3 relaciona as dimensões medidas do corpo-de-prova para a obtenção da propriedade.

$$RL = \frac{L_s - L_q}{L_s} * 100$$

Equação (5.3)

onde: RL = retração linear de queima (%)

L_s = comprimento após a secagem (mm);

L_q = comprimento após a queima (mm).

5.2.5.3 Curvas de gresificação

As duas principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a queima, a retração linear e a diminuição da porosidade, traduzida pela absorção de água, são usadas como parâmetros de avaliação do comportamento de um corpo cerâmico durante a queima (Melchiades et ali, 1996). Deste modo, a representação gráfica conjunta das variações de absorção de água e da retração linear, expressa a curva de gresificação de cada uma das formulações. O parâmetro de comparação será no caso das matérias-primas as argilas empregadas (AA e AV) e no caso das formulações a formulação somente com argilas (AAV)

5.2.5.4 Resistência mecânica (ASTM C - 133/97)

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através da determinação da resistência à flexão a quatro pontos.

Para a realização do ensaio de resistência mecânica utilizou-se uma máquina de ensaios universal, marca ATS, e corpos-de-prova de dimensões aproximadas de 60 x 20 x 7 mm.

A Figura 5.11 apresenta, esquematicamente, a disposição dos corpos-de-prova para efetuar-se o ensaio de resistência à flexão a quatro pontos, bem como o diagrama de distribuição de solicitações (momento fletor).

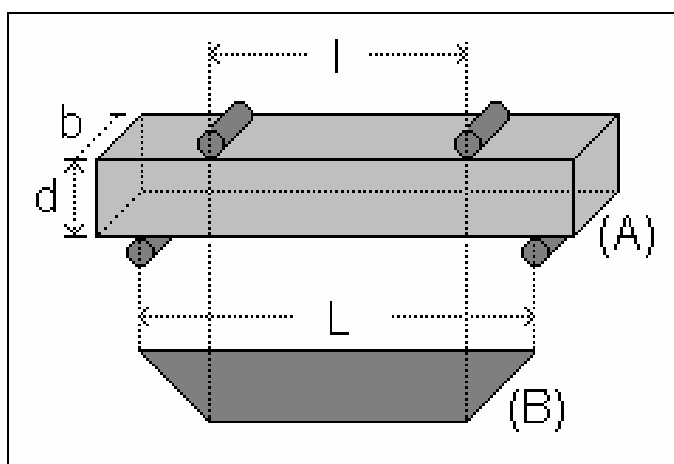


Figura 5.11 - Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).

O ensaio à flexão a 4 pontos é o mais utilizado em materiais cerâmicos, pois a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar na área sujeita à carga é mais elevada.

A Equação 5.4 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da resistência mecânica à flexão (σ) dos corpos-de-prova, seguindo a representação esquemática mostrada na Figura 5.12.

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P * (L-l)}{b * d^2}$$

Equação (5.4)

onde: σ = tensão máxima de ruptura (MPa);

P = carga máxima aplicada (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

l = distância entre os apoios superiores (mm);

L = distância entre os apoios inferiores (mm).

5.2.5.5 Aspecto Ambiental

Nos ensaios de lixiviação e solubilização existe a necessidade de preparação do material a ser ensaiado com objetivo de atender a determinação das normas NBR-10.004, NBR-10.005 e NBR-10.006. Após a conformação os corpos de prova foram “riscados” com um estilete. Após a secagem os mesmos foram fraturados e posteriormente submetidos à peneira de 0,371 *mesh* (9,5 mm).

A Figura 5.12 apresenta os corpos de provas prontos para serem ensaiados.



Figura 5.12- Amostras dos corpos de prova para ensaio de lixiviação e solubilização.

LIXIVIAÇÃO – NBR 10.005

A lixiviação é um processo que se desenvolve quando um sólido em contato com um líquido, produz uma transferência de componentes do sólido para o líquido. A partir da análise deste líquido após a lixiviação, pode-se determinar se o resíduo é perigoso.

No ensaio de lixiviação, segundo a norma NBR 10.005, utiliza-se 100g do material sinterizado, fragmentado como especifica a norma (passante em malha de 9,5mm).

Os fragmentos deste material foram colocados em água deionizada na proporção de 16:1 e teve seu pH ajustado para 5, sendo posteriormente submetido a uma agitação por 24 horas.

Este lixiviado foi submetido à análise química para a verificação do teor dos elementos presente. A análise foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica pelo Laboratório de Solos da UFRGS.

SOLUBILIZAÇÃO – NBR 10.006

O ensaio de solubilização (NBR 10.006) é usado para classificar o resíduo entre inerte e não-inerte. O procedimento usa água deionizada, sem correção de pH. A razão líquido/sólido é igual a 4.

Utilizou-se 250g de amostra, com tamanho de partícula menor que 9,5mm, e 1 litro de água deionizada. Após 5 minutos de agitação, o material fica 7 dias em repouso. Após este período, a fase sólida é separada da fase líquida por filtração. A

fase líquida é analisada e a concentração dos elementos é comparada com os valores constantes da NBR 10.004 (Anexo H-Listagem nº 8).

CARACTERIZAÇÃO DAS EMISSÕES GASOSAS

O ensaio de avaliação das emissões gasosas foi realizado por meio de um sistema composto por: forno do tipo mufla, tubulações de vidro para a entrada e saída de ar, kitasato, água deionizada e bomba de vácuo. O ensaio visa estimar a contaminação atmosférica pela operação de queima a 950°C da massa cerâmica formulada com pó de aciaria (AC).

Foram utilizadas 100 g de amostra para a queima, que obedece ao mesmo tratamento térmico realizado aos corpos-de-prova. A amostra é introduzida em um reator dentro de um forno do tipo mufla. Este reator possui dois orifícios: o ar é direcionado para a amostra pelo primeiro orifício e as emissões gasosas são recolhidas pelo segundo orifício com o auxílio da bomba de vácuo. O ar coletado é lavado em água deionizada e analisado para estimar as emissões gasosas.

Figura 5.13 ilustra esquematicamente o aparato construído para a realização dos ensaios de emissão gasosa.

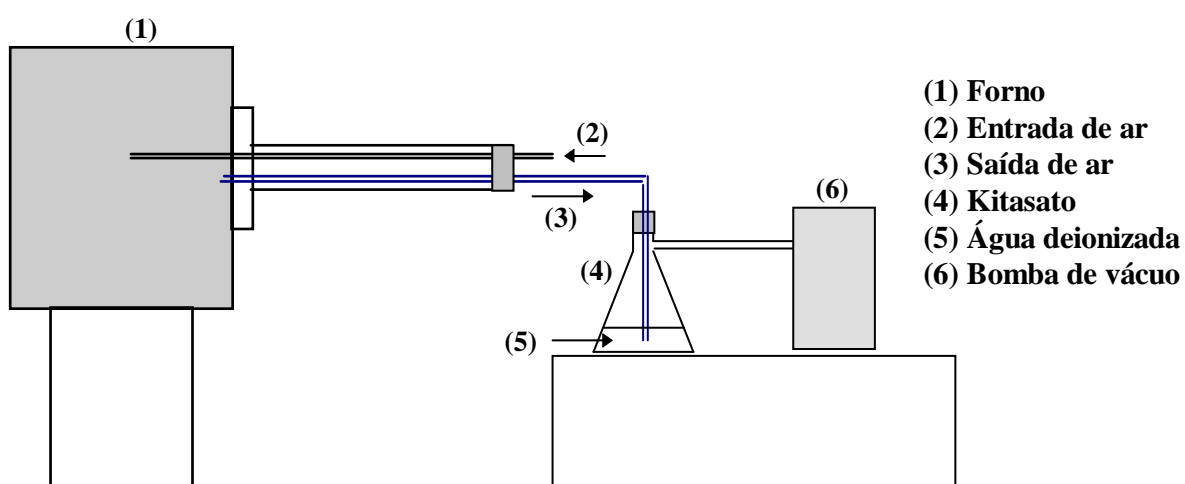


Figura 5.13 - Aparato montado para a avaliação dos efluentes gasosos emanados durante a queima da massa cerâmica

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CURVA DE GRESIFICAÇÃO

A Figura 6.1 apresenta a curva de gresificação (relacionando absorção de água (AA) e retração linear (RL) com a temperatura de queima) dos corpos cerâmicos formulados a partir dos resíduos de baixa granulometria: pó de aciaria (AC), resíduo do atomizador (AT) e do polimento do grês porcelanato (PG) em função da temperatura de queima.

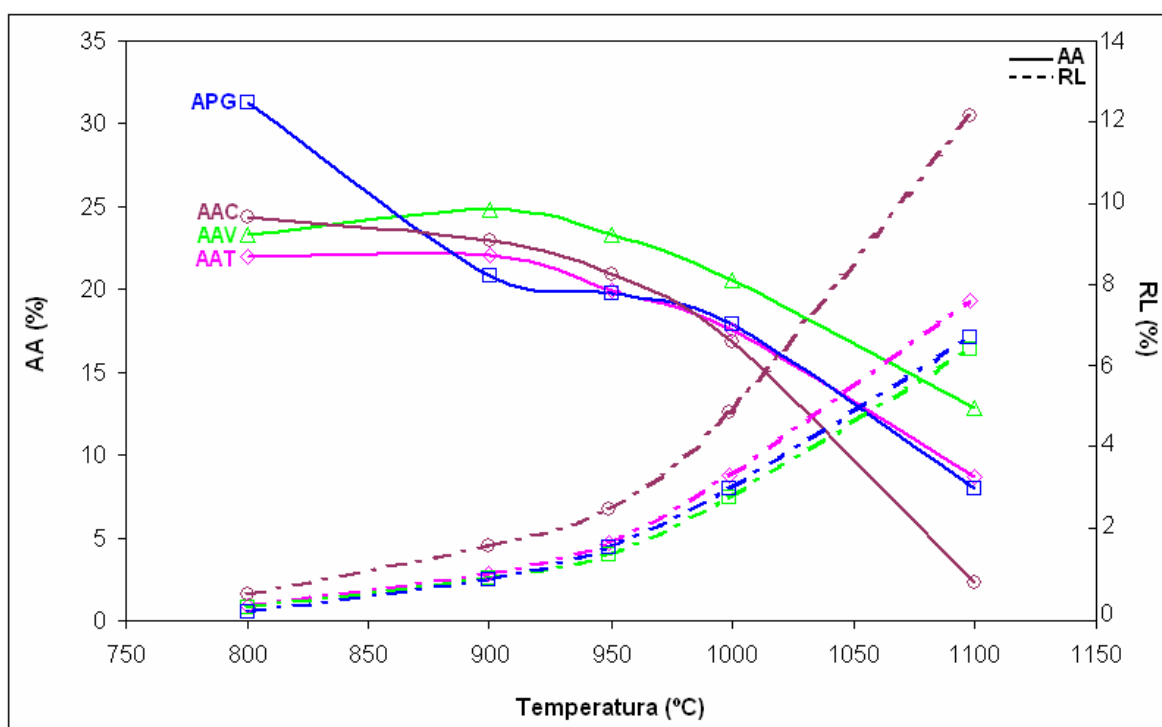


Figura 6.1 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das formulações: AAV, AAT, APG, AAC.

Os resultados obtidos indicam que a incorporação de resíduos (AAT, APG e AAC) promoveu nos corpos cerâmicos 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). Uma única destacada exceção ocorre apenas para os corpos cerâmicos da formulação APG, queimados a temperatura de 800°C, onde o valor de AA é superior, em relação aos corpos cerâmicos das outras formulações.

A discussão destes resultados deve considerar os fatores que concorrem para a densificação do corpo cerâmico durante a etapa de queima. Como visto na revisão bibliográfica, os seguintes fenômenos, independentes entre si, interferem nesse processo:

- i) empacotamento das partículas durante a etapa da prensagem (referenciado em 4.3.1);
- ii) sinterização por fase sólida (referenciado em 4.5.1.1);
- iii) sinterização via fase vítrea (referenciado em 4.5.1.2).

Inicialmente, uma possível explicação do comportamento verificado no gráfico da Figura 6.1 pode estar no melhor empacotamento das partículas, proporcionado por: i) uma combinação de frações granulométricas das matérias-primas envolvidas mais adequada ao preenchimento de vazios durante a prensagem e/ou ii) plasticidade da massa, isto é, capacidade de escoamento das partículas entre si, em direção à ocupação de interstícios vazios entre partículas.

Analisando-se as curvas de percentual acumulado da distribuição granulométrica das matérias-primas (Figura 5.10), observa-se que, em função da do tamanho de partícula do resíduo de pó do atomizador (AT), há um acréscimo de partículas grosseiras nas formulações em relação às argilas, e na formulação com pó de aciaria (AC), há um acréscimo de partículas finas, o que, segundo a literatura, ambos os casos representam uma situação mais favorável de empacotamento de partículas na prensagem. Já a adição na argila do resíduo do polimento de grês porcelanato (PG) promove um aumento de partículas medianas na formulação APG, o que pouco contribuiria para um melhor empacotamento das partículas, segundo Barba (1997).

Quanto à plasticidade da massa cerâmica, não é de se esperar variações significativas entre as diferentes composições, considerando que a adição de plastificante foi igual para todas as formulações (0,37% em peso). Se houve variação, devido a diferenças em granulometria e área superficial entre as massas cerâmicas com diferentes formulações para uma mesma adição de plastificantes/ligante, não seria provavelmente de tal ordem para explicar os resultados obtidos em todas as faixas de temperatura investigadas.

Para efeito agora de análise das curvas de gresificação da Figura 6.1 sob o enfoque do processo de sinterização a seco 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 por fase sólida, preponderantemente, a partir de 950°C.

De fato, verifica-se pela Figura 6.1 que até aproximadamente 950°C os corpos cerâmicos queimados apresentaram valores de AA e RL 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.

De fato, a Figura 6.2 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 6.1) e semelhantes, sobretudo à do pó do atomizador até a temperatura de 950°C. Já, os resíduos, pó de aciaria e do polimento do grês porcelanato apresentaram parca gresificação até 950°C.

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

I) composição química/mineralógica: 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 aportar fundentes extras ao processo de sinterização por fase vítrea. Esse aporte seria então diferente para cada resíduo.

II) 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. Imediatamente após, 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.

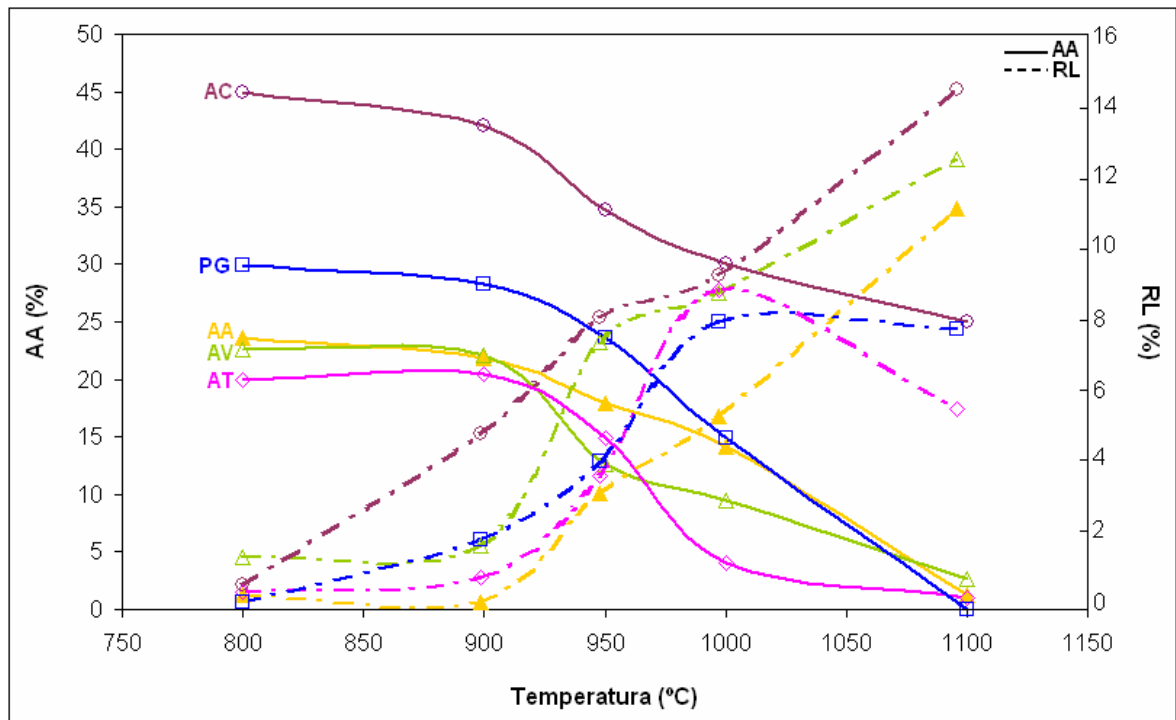


Figura 6.2 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das matérias-primas: argila 1 (AA), argila 2 (AV), e resíduos pó de aciaria (AC), pó do atomizador (AT) e pó do polimento do grês porcelanato (PG).

Diferentemente dos corpos cerâmicos formulados com argilas e resíduos (mistura de três matérias-primas), as massas cerâmicas formuladas somente com uma matéria-prima provavelmente têm reduzido o seu empacotamento, acentuando o efeito da distribuição granulométrica do próprio resíduo.

A Figura 6.3 relaciona a densificação, através da absorção de água, em função da granulometria (aqui representado pelo tamanho médio de partículas) em função das temperaturas de queimas de 800°C e 900°C dos corpos cerâmicos produzidos a partir das matérias-primas.

Pela análise da Figura 6.3, 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.

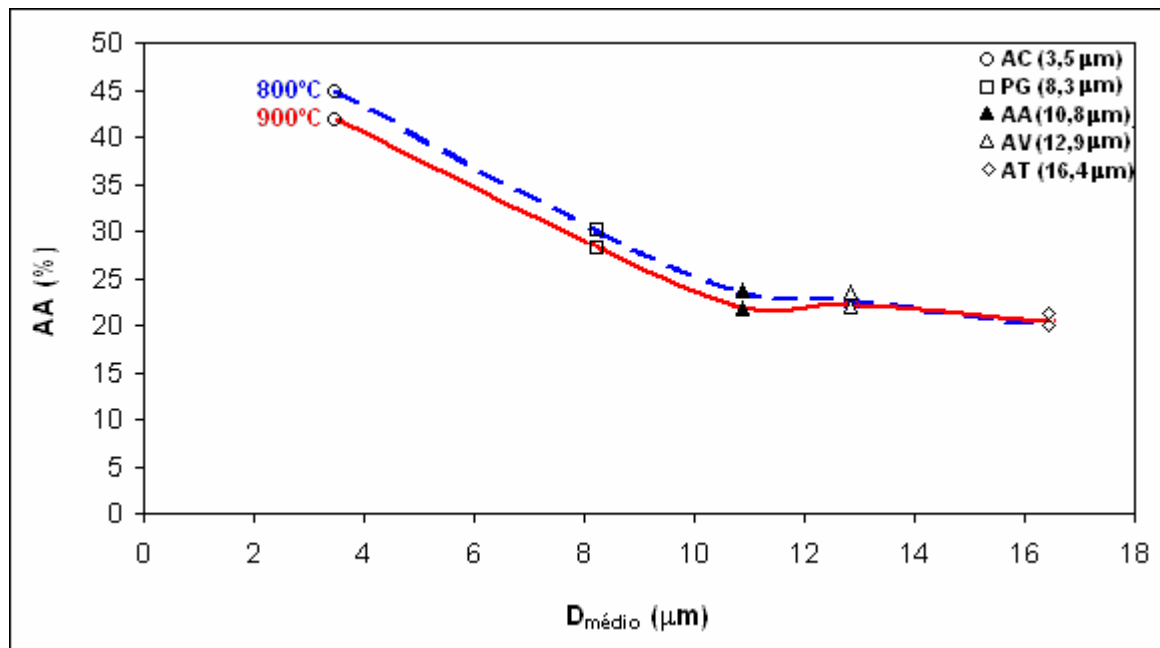


Figura 6.3 – Variação da absorção de água (AA) em função do diâmetro médio de partícula para as matérias-primas analisadas, nas temperaturas de 800 e 900°C.

Uma evidência adicional advém da análise da Figura 6.4 que relaciona a densificação, através da absorção de água, em função da área superficial das partículas para as mesmas temperaturas de queimas de 800°C 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 do grês porcelanato, comparado com o fabricado só com pó de aciaria: a absorção de água foi menor para o primeiro, embora esse apresente 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 (estritamente ligada à granulometria das partículas), permitem supor que a composição química/mineralógica desempenha papel preponderante ao da área superficial/granulometria na densificação das amostras, na faixa de temperatura até 900°C.

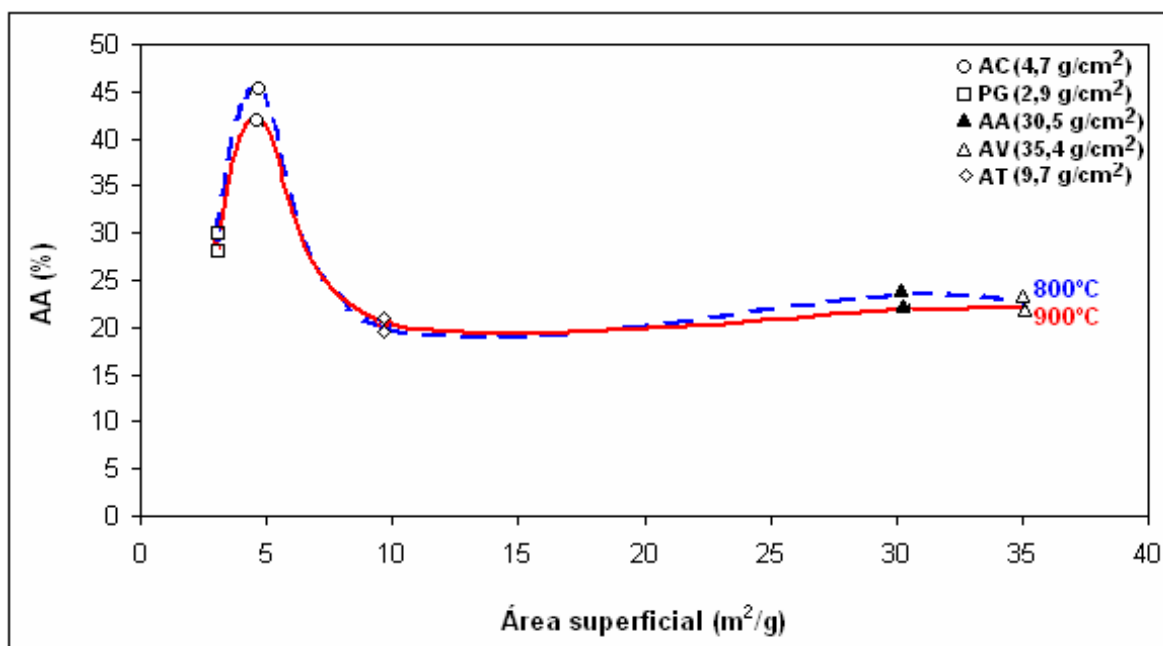


Figura 6.4 – Variação da absorção de água (AA) em função da área superficial das matérias-primas analisadas, nas temperaturas de 800 e 900°C.

Considerando a origem dos resíduos investigados neste trabalho, verifica-se que o pó do polimento do 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 mineralógica) 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 6.1 apresenta a variação da composição mineralógica das matérias-primas investigadas (os difratogramas correspondentes são apresentados em Anexo I), em função da temperatura de queima (antes da queima, a 800°C, 950°C e 1100°C). Por meio desta tabela, pode-se constatar que as fases pré-existent, 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 mineralógicas dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações argilas + resíduos, listados na Tabela 6.2 (e idem, quanto aos difratogramas correspondentes no Anexo I). 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. Como é sabido,

isso ocorre para fases cuja proporção no material sob análise for inferior a cerca de 5%.

Tabela 6.1 – Composição mineralógica para os corpos cerâmicos de matérias-primas antes e após queima a 800°C, 950°C e a 1100°C.

MP	Temperatura	Após queima		
	Ambiente	800°C	950°C	1100°C
AC	Zincita - ZnO	Zincita - ZnO	Zincita - ZnO	Zincita - ZnO
	Frankilinita - ZnFe ₂ O ₄	Frankilinita - ZnFe ₂ O ₄	Magnetita - FeFe ₂ O ₄	Magnetita - FeFe ₂ O ₄
	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Hardystonita - Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	Frankilinita - ZnFe ₂ O ₄
	Magnetita - FeFe ₂ O ₄	Magnetita - FeFe ₂ O ₄		
	Hematita - F ₂ O ₃	Hematita - F ₂ O ₃		
PG	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂
	Albita - NaAlSi ₃ O ₈	Albita - NaAlSi ₃ O ₈	Albita - NaAlSi ₃ O ₈	Albita - NaAlSi ₃ O ₈
	Mulita - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Mulita - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Mulita - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Mulita - Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Spinélio - MgAl ₂ O ₄
AT	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂
	Albita-(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈	Albita-(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈	Albita - NaAlSi ₃ O ₈	Mulita - Al ₆ Si ₂ O ₁₃
	Caolinita - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Muscovita-KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂		
	Talco - Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂			
	Muscovita- KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂			
AA	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂
	Muscovita- KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Muscovita- KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂		Cristobalita - SiO ₂
	Caolinita - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Microclínio - KAISi ₃ O ₈		Mulita - Al ₆ Si ₂ O ₁₃
AV	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂	Quartzo - SiO ₂
	Caolinita-Montmorilonita- NaO ₃ .3Al ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₆ .4H ₂ O	Muscovita- KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Microclínio - KAISi ₃ O ₈	Cristobalita - SiO ₂
		Microclínio - KAISi ₃ O ₈	Cristobalita - SiO ₂	Mulita - Al ₆ Si ₂ O ₁₃
	Caolinita - Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		Mulita - Al ₆ Si ₂ O ₁₃	

Observando-se a Figura 6.1 em temperaturas superiores a 950°C, pode-se constatar que dentre as formulações com resíduos, a que utilizou pó de aciaria (AAC), material de menor granulometria, apresentou o maior percentual de densificação. Isto pode ter ocorrido pela ação dos dois fenômenos, quais sejam, processo de forte redução de área superficial (sinterização por fase sólida) associado ao fornecimento de íons ferro, aos silicatos líquidos formados (sinterização via fase vítrea), conforme Tomandl e Rödel (1984). 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 mineralógica das fases formadas e com as taxas de densificação obtidas, verificada pela variação de absorção de água.

Tabela 6.2 – Composição mineralógica para os corpos cerâmicos formulados com os resíduos e queimados a 800°C, 950°C e 1100°C.

Formulação	Constituintes a 800°C	Constituintes a 950°C	Constituintes a 1100°C
AAC	Quartzo – SiO ₂ Franklinita - ZnFe ₂ O ₄ Microclínio - KAlSi ₃ O ₈ Muscovita - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ Magnetita – FeFe ₂ O ₄	Quartzo – SiO ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈ Hematita – Fe ₂ O ₃	Quartzo – SiO ₂ Hematita – Fe ₂ O ₃ Óxido de Ferro – Fe ₃ O ₄
AAT	Quartzo – SiO ₂ Muscovita - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈ Albita -(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈	Quartzo – SiO ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈ Hematita – Fe ₂ O ₃	Quartzo – SiO ₂ Cristobalita – SiO ₂ Mulita – Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Hematita – Fe ₂ O ₃
APG	Quartzo – SiO ₂ Muscovita - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈	Quartzo – SiO ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈ Hematita – Fe ₂ O ₃	Quartzo – SiO ₂ Cristobalita – SiO ₂ Hematita – Fe ₂ O ₃ Mulita – Al ₆ Si ₂ O ₁₃
AAV	Quartzo – SiO ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈ Muscovita - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Quartzo – SiO ₂ Microclínio – KAlSi ₃ O ₈	Quartzo – SiO ₂ Cristobalita – SiO ₂ Mulita – Al ₆ Si ₂ O ₁₃

A presença de sódio e potássio, provenientes da albita e muscovita respectivamente, encontradas na composição mineralógica das matérias-primas utilizadas nestas formulações (AT, PG, AA), pode ser responsável pela formação de fase líquida nestes materiais.

A Figura 6.5 apresenta o diagrama ternário Al₂O₃, SiO₂ e Na₂O com destaque para a região de campo de fase da albita. Nesta a região, a albita coexiste com líquidos de baixo ponto de fusão, sendo que a albita por si só funde totalmente a 1118°C.

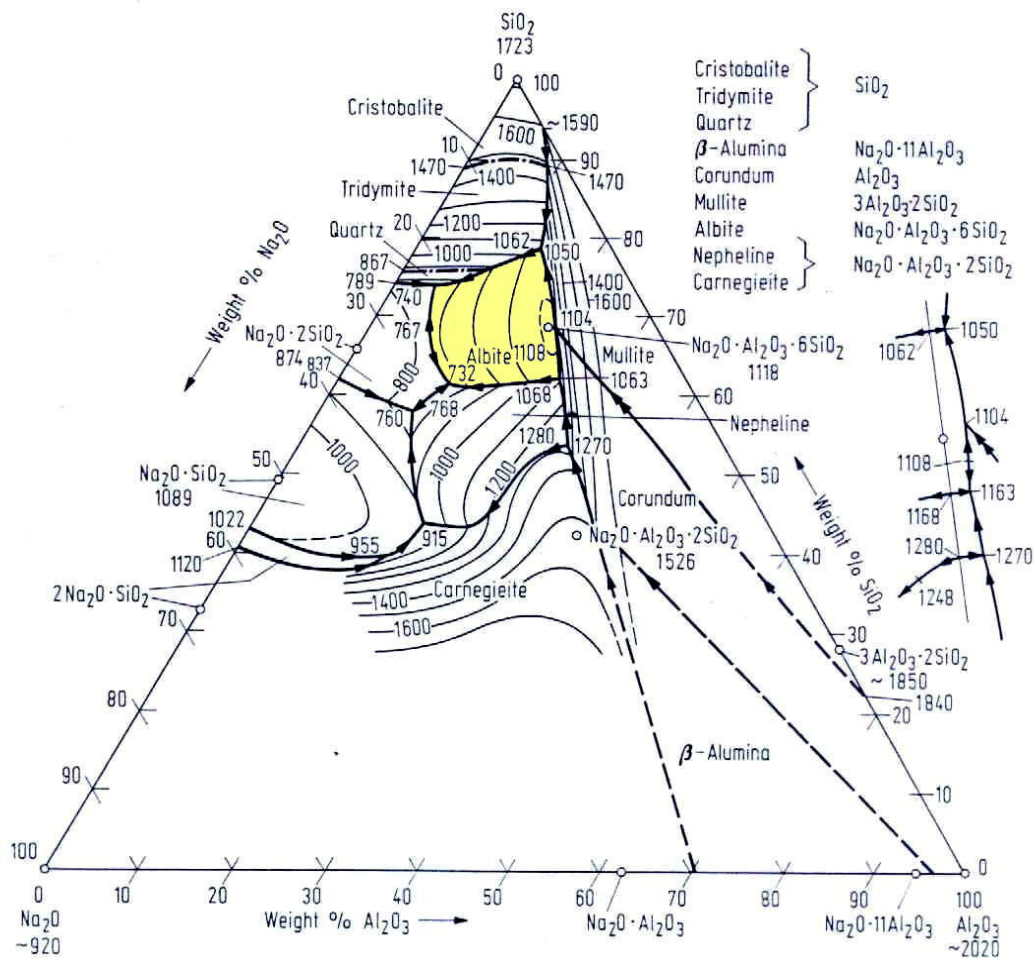


Figura 6.5 – Diagrama Ternário Al₂O₃, SiO₂ e Na₂O (Osburn e Muan, 1981).

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, já anteriormente comentado.

Constatou-se também que o resíduo do atomizador (AT), assim como o resíduo do polimento de grês porcelanato, apresentou expansão na temperatura de 1100°C (Figura 6.1 – RL).

Como pode-se observar pela Figura 6.6, os corpos cerâmicos AT e PG, queimados a 1100°C, apresentaram a presença de bolhas e aspecto vitrificado. Uma provável causa deste fenômeno é ocorrência de “fervura” de silicatos. Entre as matérias-primas empregadas, somente estes dois materiais possuem em sua constituição mineralógica albita (rica em sódio) sendo que o AT apresenta também

muscovita (rica em K). O sódio e o potássio são cátions que, ligados aos silicatos, tendem a diminuir significativamente sua viscosidade.

É importante salientar ainda que os corpos cerâmicos formulados com estas matérias-primas (AT e PG) e 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 provocaram bolhas que levaram à expansão, e uma porosidade fechada, provavelmente, muita elevada. A Figura 6.6 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.



Figura 6.6 – Amostra AT queimada a 1100°C: bolhas internas possivelmente resultantes do processo de fervura de silicatos.

6.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A Figura 6.7 apresenta as curvas de resistência mecânica (RM) dos corpos cerâmicos das formulações investigadas: AAV, AAT, APG e AAC.

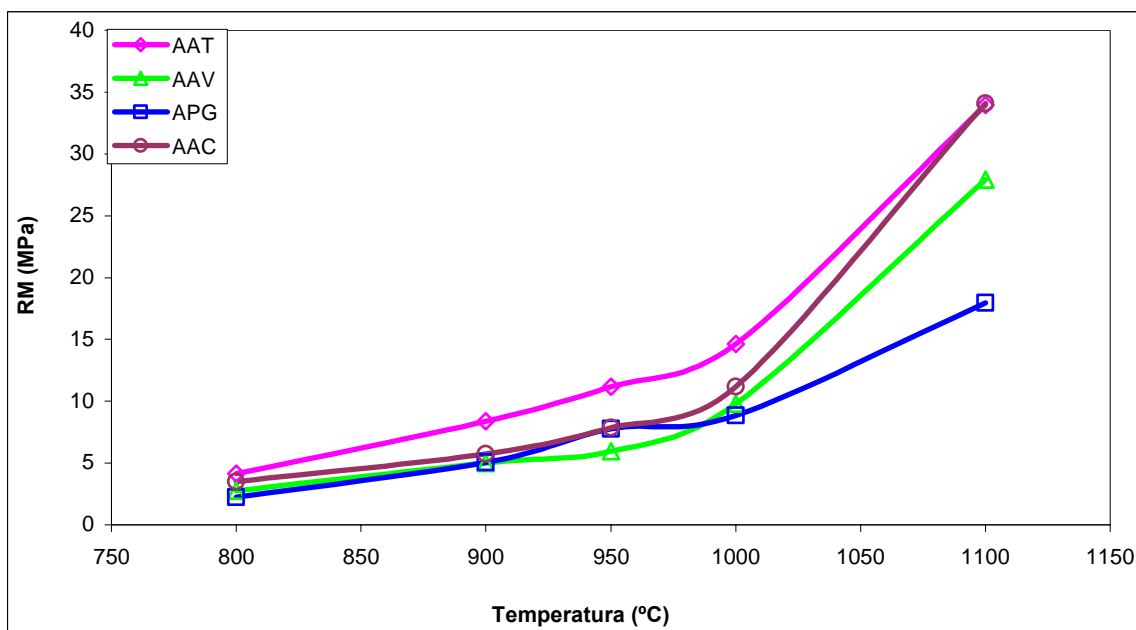


Figura 6.7 - Variação resistência mecânica (RM) em função das diversas temperaturas de queima para as formulações propostas.

Na análise da Figura 6.7, 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 da Figura 6.7.

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.

A observação do comportamento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos preparados apenas com as matérias-primas pode fornecer informações da influência individual destes nos corpos cerâmicos formulados. A Figura 6.8 apresenta a resistência mecânica em função da temperatura de queima para os corpos cerâmicos fabricados com as matérias-primas investigadas.

Pela análise da Figura 6.8, pode-se observar um comportamento análogo aos das 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 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.

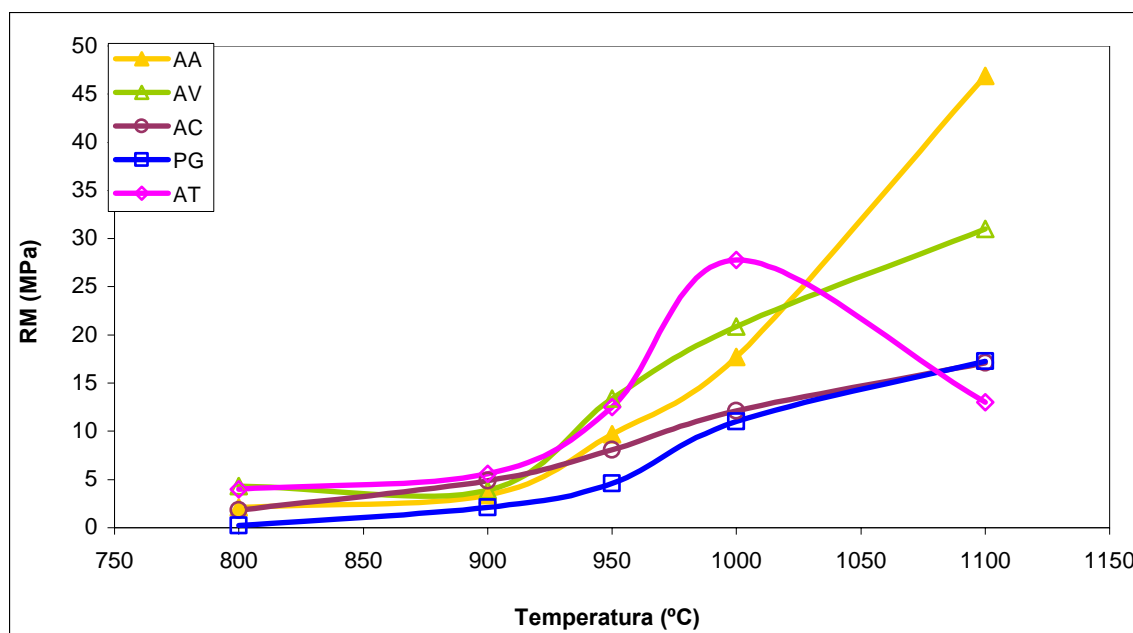


Figura 6.8: Variação Resistência Mecânica em função das diversas temperaturas de queima para as matérias-primas.

Até 1000°C, os valores mais elevados de resistência mecânica são obtidos em 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, que podem ser observadas por meio da Figura 6.6. As bolhas, neste caso, comportaram-se, provavelmente, como o maior defeito, degradando a resistência mecânica deste material nesta temperatura.

Os corpos cerâmicos preparados com pó de aciaria (AC) e com o material proveniente do 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 esta matéria-prima, em temperaturas acima de 1000°C, apesar de atingirem valores de absorção de água muito baixa, sofreram a formação de pequenas bolhas, que neste caso também devem ter atuado como maior defeito. Já as amostras produzidas com o pó de aciaria (AC), provavelmente, não atingiram as temperaturas necessárias à sinterização completa ou talvez nem seja possível obtê-la.

A influência de cada resíduo, nas diversas formulações, pode ser observada quando se analisa o incremento de resistência mecânica dos corpos cerâmicos formulados com a adição de resíduos, em relação aqueles somente formulados com argilas, nas diversas temperaturas ensaiadas.

A Figura 6.9 apresenta este incremento de resistência mecânica em valores percentuais.

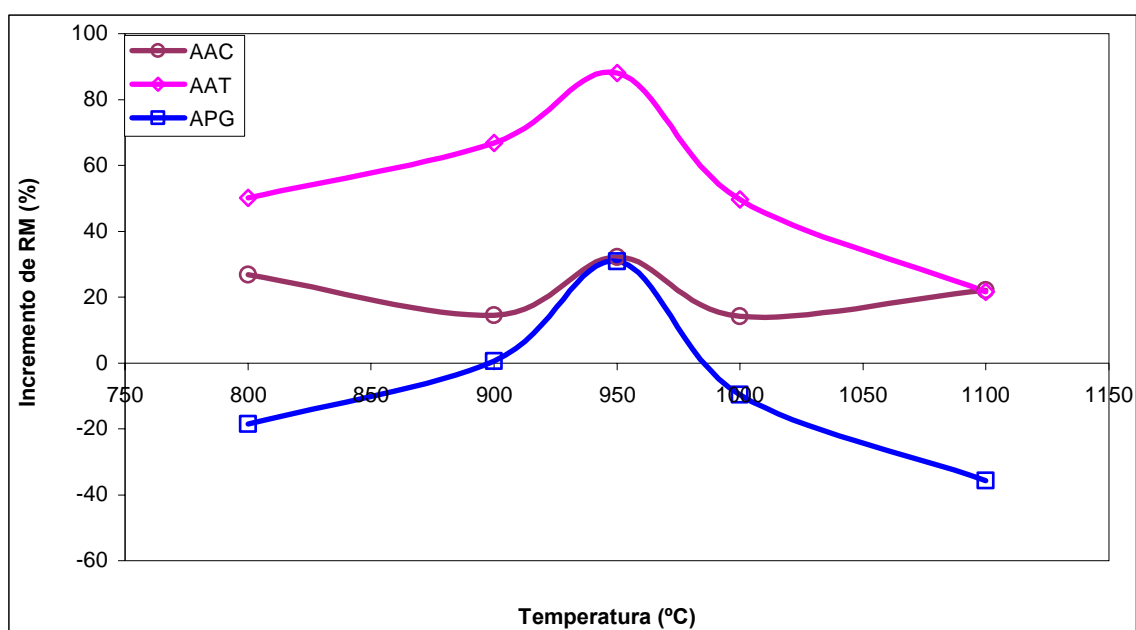


Figura 6.9 – Incremento de resistência mecânica (RM) em relação a formulação AAV em função das diversas temperaturas de queima .

Para todas as temperaturas de queima, a formulação AAT apresentou um incremento de resistência mecânica superior a formulação 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 as da formulação só com argilas. Isso pode ser considerado mais uma evidência, nesta temperatura, que os silicatos líquidos formados nas argilas 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.

6.3 COR DE QUEIMA

A Tabela 6.3 apresenta os corpos cerâmicos formulados com argilas e resíduos após queima às diversas temperaturas investigadas. A cor de queima variou entre marrom claro e marrom escuro, em função do tipo de resíduo utilizado e em função da temperatura de queima. Os tons mais claros foram obtidos com os corpos cerâmicos formulados apenas com argilas (AAV), sendo a intensidade da cor marrom crescente, na seguinte ordem: resíduo do polimento de grês porcelanato, pó do atomizador e pó de aciaria.

Para efeito de comparação, a Tabela 6.4 apresenta a cor de queima dos corpos cerâmicos preparados apenas com as matérias-primas investigadas, após queima a diversas temperaturas.


























Tabela 6.3 - Cor de queima dos corpos cerâmicos das formulações (AAV, AAT, AAC e APG) investigadas após queima a diversas temperaturas.

Formulações	800°C	900°C	950°C	1000°C	1100°C
AAV					
AAT					
AAC					
APG					

A tonalidade de um corpo cerâmico com fase vítrea, como é aqui o caso, depende dos cátions presentes e, principalmente, de seu estado de oxidação.

Assim, a presença de cátions de metais de transição como o ferro, titânio, manganês, cromo, entre outros, vão determinar a cor de queima final de corpos cerâmicos como os investigados neste trabalho.

Tabela 6.4 - Cor de queima dos corpos cerâmicos preparados apenas com as matérias-primas (argilas – AA e AV e resíduos - AT, PG e AC) investigados após queima a diversas temperaturas.

Matéria-Prima	800°C	900°C	950°C	1000°C	1100°C
AA					
AV					
AT					
AC					
PG					

Por exemplo, a tonalidade mais forte de marrom para os corpos cerâmicos formulados com o resíduo pó de aciaria pode ser imputada ao seu elevado teor de óxido de ferro. Os corpos cerâmicos com estas formulações foram aqueles que atingiram os maiores valores de resistência mecânica, podendo sugerir que esta alteração na coloração esteja associada ao fenômeno de dissolução de diversos íons ferro na fase vítrea, atuando como fundente, concorrendo portanto, para uma maior densificação do corpo cerâmico.

Interessante observar que os corpos cerâmicos preparados com os resíduos PG e AT apresentaram tons esverdeados, manifestando-se mais intensos, com o aumento da temperatura de queima.

6.4 TRANSPOSIÇÃO DE RESULTADOS PARA A ESCALA INDUSTRIAL

A Figura 6.10 apresenta a curva de gresificação dos corpos cerâmicos das formulações de argilas com o pó do atomizador (AAT), comparando os dados obtidos pela metodologia experimental de laboratório com os obtidos em testes industriais realizados (BI). Utilizaram-se as mesmas quantidades de matérias-primas para fabricar os corpos cerâmicos destas formulações, porém estas foram processadas diferentemente AAT em laboratório e BI industrialmente.

Pela análise da Figura 6.10, verifica-se que as curvas apresentadas são praticamente paralelas. E, como esperado, a amostra BI (obtida de bastão para preparação de telhas, submetida ao vácuo antes da extrusão) apresenta maior densificação para as mesmas temperaturas de queima.

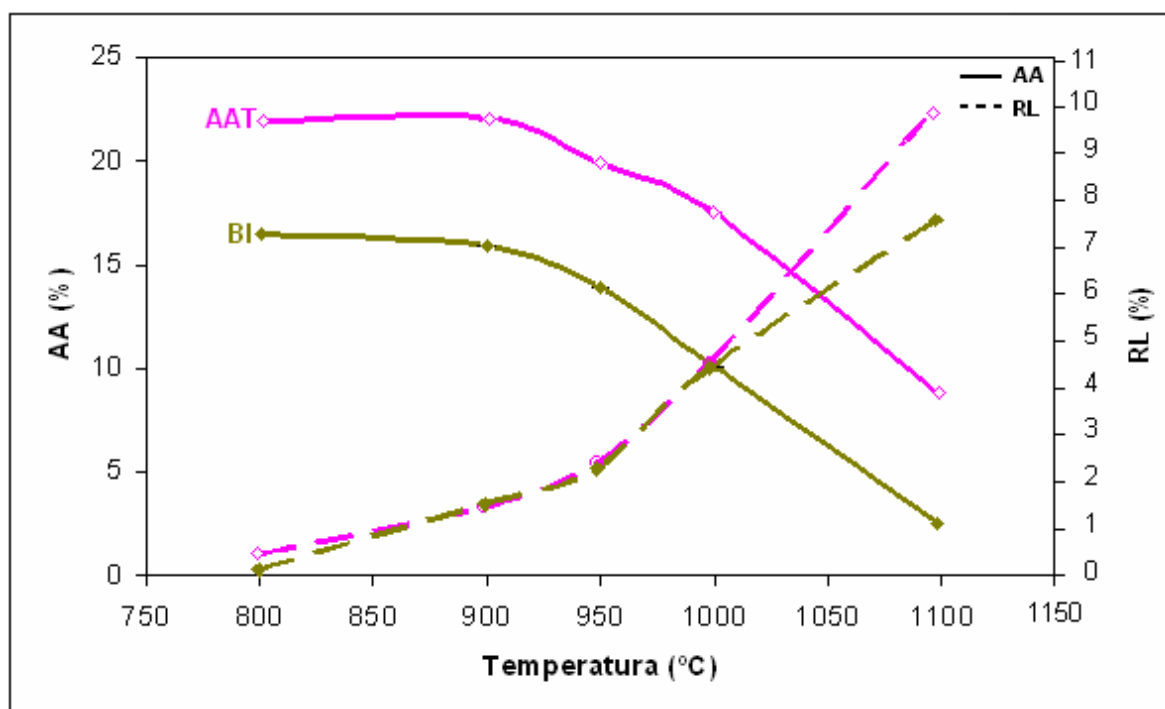


Figura 6.10 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das formulações: AAT – processada em laboratório e BI – processada industrialmente.

Pelas características da maromba industrial (maior potência e vácuo mais intenso) obteve-se um material com porosidade a verde inferior à formulação elaborada em laboratório ($1,72 \text{ g/cm}^3$ - amostra de laboratório e $1,858 \text{ g/cm}^3$ - amostra industrial). Esta maior densificação a verde, da amostra extrudada, reflete-

se na retração linear após queima. De fato, analisando-se o comportamento da retração linear (RL) das formulações AAT e BI na Figura 6.10, verifica-se que a formulação AAT apresentou até, aproximadamente, 1000°C a mesma retração linear que a formulação industrial BI, porém, a 1100°C, sua retração linear foi cerca de 25% maior (8% para 10%). Pode-se assim concluir que, para uma porosidade aberta final bastante superior (cerca de 3 vezes maior), o corpo cerâmico de laboratório retraiu bem mais que aquele extrudado na indústria, devido a sua menor compactação na conformação por prensagem em laboratório.

A Figura 6.11 apresenta resistência mecânica dos corpos cerâmicos extraídos do bastão de industria cerâmica (BI) e o produzidos em laboratório com a mesma formulação (AAT).

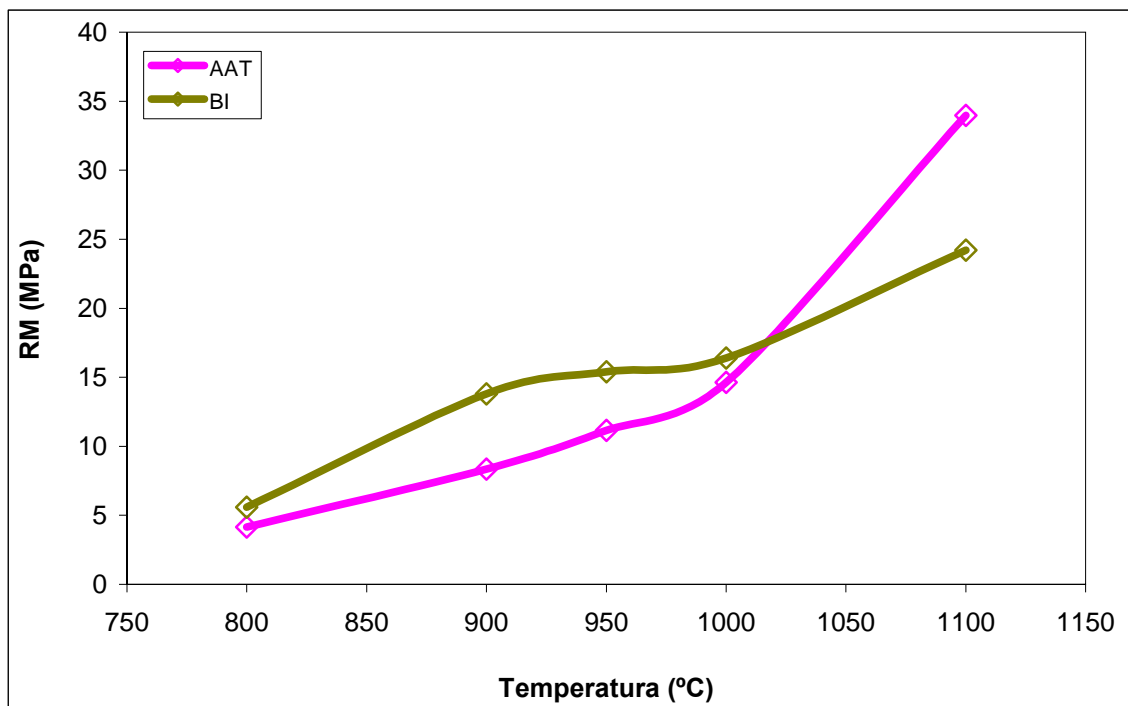


Figura 6.11 – Variação resistência mecânica (RM) em função das diversas temperaturas de queima, para as formulações AAT e BI.

A maior resistência mecânica do corpo cerâmico AAT com a elevação da temperatura para 1100°C, invertendo a tendência verificada a temperaturas menores, está baseada provavelmente no fato de que até essa temperatura, o maior defeito, controlador da resistência mecânica é a porosidade. O corpo cerâmico BI, por apresentar menor porosidade, apresentou maior resistência mecânica para temperaturas até 1100°C. Porém, a 1100°C, a fração grosseira maior que 80#

(>180 μm), remanescente na formulação industrial e separada por peneira para a formulação AAT em laboratório, poderia constituir-se no maior defeito, concentrador de tensões, e controlador da resistência mecânica. A porosidade dos corpos cerâmicos queimados nessa temperatura seriam então menores que 180 μm . De fato, a julgar pela aparência vitrificada do corpo cerâmico AAT após queima a temperatura de 1100°C, essa suposição é bastante razoável. A Figura 6.12 ilustra esta argumentação ao apresentar uma fractografia do corpo cerâmico BI, queimado a 1100°C. Nota-se a presença de um grão grosseiro de quartzo, junto à superfície do corpo cerâmico, provável controlador da resistência mecânica do corpo cerâmico.



Figura 6.12 – Fractografia do corpo cerâmico da amostra BI queimada a 1100oC. O círculo realça a presença de um grão grosseiro de quartzo, junto à superfície do corpo cerâmico, provável controlador da resistência mecânica do corpo cerâmico.

6.5 ASPECTO AMBIENTAL

Os ensaios para caracterização do aspecto ambiental foram realizados somente com os corpos de prova confeccionados com a formulação com pó de aciaria.

O resíduo do atomizador e o das operações de acabamento do grês porcelanato não foram considerados. Estes resíduos possuem as mesmas características químicas dos pisos cerâmicos normalmente comercializados.

O resíduo do atomizador se diferencia da matéria-prima utilizada para a produção de bases de piso cerâmico apenas pelo fator granulométrico e o resíduo do grês porcelanato é oriundo de operações de acabamento via remoção superficial com a utilização de abrasivos.

6.5.1 Lixiviação

A Tabela 6.5 apresenta as concentrações dos diferentes elementos estudados, obtidas por meio do ensaio de lixiviação segundo a norma NBR 10.005, analisados pelos parâmetros estabelecidos na norma NBR 10.004 (Anexo G – listagem nº7). Foram submetidas à lixiviação as amostras elaboradas com a formulação AAC queimadas a 950°C e 1100°C.

Por meio da análise da Tabela 6.5, constata-se que todos os elementos analisados pelo estabelecido a norma NBR 10.004 apresentaram valores inferiores à concentração máxima determinada por esta norma.

Pelos resultados apresentados no ensaio de lixiviação as amostras preparadas com o pó de aciaria (AAC) se enquadram como resíduos não perigosos.

Tabela 6.5 - Concentrações apresentadas pelo ensaio de lixiviação e comparação com os limites máximos, segundo a NBR 10.004, dos corpos cerâmicos obtidos utilizando argilas e resíduo pó de aciaria, queimados a 950°C e 1100°C.

Elemento	Unidade	Anexo G - Listagem 7	Amostra AAC	
		Limite Máximo	950°C	1100°C
F-	mg/L	150	0,28	0,25
Cd	mg/L	0.5	0,02	< 0,01
Pb	mg/L	5	< 0,05	< 0,05
Cr	mg/L	5	0,29	< 0,02
Ba	mg/L	100	< 0,5	< 0,5
Ag	mg/L	0,05	< 0,01	< 0,01
As	µg/L	5000	12	< 5
Se	µg/L	1000	8	< 0,5
Hg	µg/L	100	< 0,02	< 0,02

6.5.2 Solubilização

A Tabela 6.6 apresenta as concentrações dos diferentes elementos estudados, obtidas por meio do ensaio de solubilização segundo a norma NBR 10.006, analisados pelos parâmetros estabelecidos na norma NBR 10.004 (Anexo H – listagem nº8). Foram submetidas amostras elaboradas com a formulação AAC queimadas a 950°C e 1100°C.

Ao observar-se a variação dos percentuais dos elementos analisados, percebe-se a tendência de inertização com a elevação da temperatura.

Na temperatura de 950°C, o teor de Cr está acima do limite estabelecido pela Norma ABNT 10.004. Já a 1100°C, todos os elementos analisados ficaram bem abaixo do valor estipulado, indicando uma imobilização no corpo cerâmico.

Portanto, os corpos cerâmicos produzidos com a formulação AAC queimados a 1100°C são considerados inertes, segundo a norma NBR 10.005.

Tabela 6.6 - Concentrações apresentadas pelo ensaio de solubilização e comparação com os limites máximos, segundo a NBR 10.004, dos corpos cerâmicos obtidos utilizando argilas e resíduo pó de aciaria, queimados a 950°C e 1100°C.

Elemento	Unidade	Anexo H - Listagem 8	Amostra AAC	
		Limite Máximo	950°C	1100°C
Cu	mg/L	1,0	0,02	0,02
Zn	mg/L	5,0	0,04	0,02
Fe	mg/L	0,3	< 0,03	< 0,03
Mn	mg/L	0,1	0,03	< 0,01
SO ₄	mg/L	400,0	160,0	4,1
Na	mg/L	200,0	14,0	4,0
Al	mg/L	0,2	< 0,2	< 0,2
F ⁻	mg/L	1,5	0,24	0,21
Cd	mg/L	0,005	< 0,01	< 0,01
Pb	mg/L	0,05	< 0,05	< 0,05
Cr	mg/L	0,05	0,08	< 0,02
Ba	mg/L	1,0	< 0,5	< 0,5
Ag	mg/L	0,05	< 0,01	< 0,01
Cl ⁻	mg/L	250,0	5,6	4,1
Dureza	mg CaCO ₃ /L	500,0	131,0	< 1
As	µg/L	50	46	11
Hg	µg/L	1	< 0,02	< 0,02
CN ⁻	mg/L	0,1	< 0,02	< 0,02

6.5.3 Emissões Gasosas

A Tabela 6.7 apresenta as concentrações dos elementos analisados no líquido de captação, da amostra tomada como referência e formulada somente com argilas (AAV), queimada a 1000°C, e das amostras com pó de aciaria (AAC), queimadas a 950°C e 1100°C de modo a verificar-se quais metais volatilizaram durante a queima e em que concentrações seriam enviados ao meio ambiente.

Tabela 6.7 - Concentrações de elementos analisados por meio do ensaio de emissões atmosféricas.

Elemento	Unidade	Amostra AAC		
		Amostra AAV 1000°C	950°C	1100°C
Cu	mg/L	< 0,02	0,04	0,02
Zn	mg/L	1,2	1,6	26,0
Fe	mg/L	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Mn	mg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SO ₄	mg/L	32,0	2,7	65,0
Na	mg/L	< 0,01	0,01	<0,01
Al	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02
F ⁻	mg/L	5,9	17,0	19,0
Cd	mg/L	0,02	0,22	0,24
Pb	mg/L	1,6	15,0	2,8
Cr	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cr ⁺⁶	mg/L	< 0,01	< 0,01	0,01
Ba	mg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ag	mg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cl ⁻	mg/L	34,0	88,0	279,0
HNO ₃ ⁻	mg/L	0,2	< 0,1	0,7
CN ⁻	mg/L	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Dureza	mgCaCO ₃ /L	< 1	2,0	38,0
As	µg/L	7,0	< 5	14,0

A observação dos dados contidos na Tabela 6.7 permite verificar que a adição do pó de aciaria à massa cerâmica provoca o acréscimo da concentração nos gases de queimados dos seguintes constituintes Zn, SO₄, F, Pb, Cd, Cr⁺⁶, Cl⁻, HNO₃⁻ e As, quando comparados aos dados obtidos da queima da formulação somente com argilas.

Ao comparar-se a variação dos dados com a elevação da temperatura de 950°C para 1100°C, pode-se inferir que constituintes como Zn, SO₄, Cl⁻, H⁺NO₃⁻ e As tem sua liberação ocorrendo com mais intensidade nesta faixa de temperatura.

O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) por meio de resoluções vem fornecendo subsídios para o controle de emissões gasosas como a RESOLUÇÃO 316 (29/10/2002) que visa estabelecimento de limites máximos de emissão, para poluentes lançados na atmosfera por unidades de tratamento térmico. Portanto, uma comparação entre os valores aqui obtidos e os limites definidos pelo CONAMA não seria válida. Assim, antes de definir a periculosidade concernente à queima das formulações com pó de aciaria, os dados aqui obtidos fornecem informações apenas qualitativas sobre a emissão gasosa durante a queima de tais formulações.

7. CONCLUSÕES

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

7.1 QUANTO A OBTENÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS

- i) Foi possível a obtenção de corpos cerâmicos a partir das formulações efetuadas com as argilas (amarela e verde) 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;
- ii) A incorporação dos resíduos de baixa granulometria 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 (exceção à formulação com o pó de resíduo de polimento de grês porcelanato, queimado a 800°C);
- iii) A resistência mecânica dos corpos cerâmicos obtidos aumentou em função da temperatura de queima, obtendo-se a maior resistência mecânica a 1100°C, para as formulações de argilas com pó do atomizador e argilas com pó de aciaria.
- iv) 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.
- v) A formulação que utilizou o pó de aciaria apresentou o maior percentual de densificação, em temperaturas superiores a 950°C
- vi) A composição química/mineralógica desempenhou papel preponderante 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 / 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;

- vii) Na comparação entre as formulações processadas em laboratório e na indústria, observou-se que a metodologia empregada leva a resultados cuja interpretação deve considerar os valores obtidos como tendência de comportamento e não os valores absolutos.

7.2 QUANTO A ASPECTOS AMBIENTAIS

- i) O pó do atomizador e o pó de resíduo de polimento de grês porcelanato, não foram investigados quanto aos aspectos ambientais pois pela sua origem e composição química, não sugerem um acréscimo de periculosidade às formulações com as argilas;
- ii) Considerando as temperaturas de queima investigadas, os corpos cerâmicos formulados com o resíduo de pó de aciaria só podem ser considerados inertes quando queimados a 1100°C, segundo a metodologia e critérios previstos respectivamente nas normas brasileiras NBR 10.005 (lixiviação), NBR 10.006 (solubilização) e NBR 10.004. A 950°C, o valor verificado para o cromo no ensaio de solubilização foi superior ao limite máximo estabelecido pela norma NBR 10.004;
- iii) Quanto a emissões atmosféricas, a utilização de pó de aciaria na formulação elevou os teores de Zn, SO₄, Cl⁻, H⁺NO₃⁻ nos gases provenientes da queima a 900°C, quando comparados com os referenciais obtidos com os corpos cerâmicos somente de argilas. Com o aumento da temperatura para 1100°C, houve uma acentuada liberação destes constituintes nas emissões atmosféricas.
- iv) Os dados de emissão gasosa não permitem uma conclusão definitiva sobre o grau de periculosidade atinente à queima das formulações com o resíduo pó de aciaria, porém fornecem informações qualitativas sobre estas.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem sugerir os seguintes trabalhos futuros versando sobre a incorporação de resíduos de baixa granulometria em massas cerâmicas:

- i) Estudo do comportamento tecnológico e ambiental da adição de diferentes percentuais de resíduos (pó de aciaria, pó do polimento do grês porcelanato e pó do atomizador) nas argilas amarela e verde.
- ii) Estudo do comportamento de formulações com os resíduos pó de aciaria, pó do polimento do grês porcelanato e pó do atomizador com outras argilas, visando potencializar recursos em outras regiões.
- iii) Estudo do comportamento tecnológico e ambiental da incorporação do resíduo do pó de aciaria proveniente da produção de aço inoxidável em argilas de cor de queima vermelhas.
- iv) Avaliação do efeito da granulometria sobre a porosidade de massas cerâmicas, e modelamento do empacotamento de partículas durante a conformação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABCERAM, Associação Brasileira de Cerâmica – “Cerâmica no Brasil – Panoramas Setoriais - Cerâmicas Vermelha”, *site* http://www.abceram.org.br/asp/abc_264.asp acessado em 20/10/2003.
2. ABM, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, “A Evolução do forno elétrico a arco até 2010”, 31/05/2000 do *site* - <http://abmbrasil.com.br/cgi-local/news/mostrar.pl?82.dat> acessado em 15/11/2003.
3. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – NBR 7180 “Determinação do Limite de Plasticidade”, outubro, 1984.
4. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação, setembro 1987.
5. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - NBR 10005 – Lixiviação de Resíduos- Procedimentos, setembro 1987.
6. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - NBR 10006 – Solubilização de Resíduos- Procedimentos, setembro 1987.
7. ALMEIDA M., FRADE P., CAMPANTE H., MARQUES J.C. e CORREIA A.M.S.- “Redução do Teor de Flúor nos Efluentes Gasosos da Indústria Cerâmica”, *Cerâmica Industrial* 6 (3) Maio/Junho, 2001.
8. AMARANTE Jr. A. – “Revestimentos Cerâmicos. Massas Cerâmicas”, Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1 – 26, 1993.
9. ANICER – Associação Nacional das Industrias Cerâmicas – Dados Oficiais - *site* www.anicer.com.br acessado em 18/10/2003.
10. ARAÚJO A., ROMANCHELLI J.C., MARTINS M. – “Análise Crítica do Setor de Revestimentos Cerâmicos no Brasil Parte I: Histórico Recente”, *Cerâmica Industrial*, 6 (4), Julho/Agosto, 2001.

11. BALATON V.T., GONÇALVES P.S., FERRER L.M.-“Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha”, *Cerâmica Industrial*, 7 (6) Novembro/Dezembro, 2002.
12. BALDO J.B., MARTINS C.A.-“Resíduo zero na indústria de pisos”, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho / 2003.
13. BARBA A. et al – “Materias Primas para la Fabricacion de Suportes de Baldosas Cerâmicas” . Espanha, 1997.
14. BHATTY M.S.T e GRENNING – “*Interation of Alkalies with Hydratation and Hydrated Calcium Silicates*” – *Proceedings of the fourth Intenartional Conference on Effects of Alcalies in Cement and Concret, Purdue University, West Lafayete, Indiana. June, 1978, p 87 –111.*
15. BISHOP P.L. – “*Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from Stabilized/Solidified Hazardous Wastes*”, *Hazardous Waste and Hazardous Materials* , 1988, 5 , p129 – 143.
16. BITTENCOURT E.L., BENICÁ E. - “Aspectos Superficiais do Produto Grês Polido”, *Cerâmica Industrial*, 7 (4) Julho/Agosto, 2002.
17. BNDS, Banco Nacional de Desenvolvimento Social – “Reestruturação da Siderurgia”, Informe Setorial Nº 13, Mineração e Metalurgia, Janeiro 98.
18. CANADA, Canadian Enviironmental Solutions ,” The San-Nor Encapsulate, Solidify and Stabilize method (E.S.S.) to bind EAF dust into a safe material”, *site*
http://strategis.ic.gc.ca/Ces_Web/display_air_agriculture_prob_info_.cfm?CES_ESTBLMT_NO=1098&problemId=508&target=english acessado em 15/11/2003.
19. CERAMICS AND INDUSTRY MINERALS, “Recycling Steel Mill Waste -- EAF Dust Processing for Low Cost Steel, Zinc and Brick Production” *site*
<http://www.ceramics.com/cmb/#1> acessado em 18/10/2003.
20. CHENG T.W. - “*Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash*”, Department of Materials & Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, Julho 2002.

21. CONAMA – “Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002” – *site* <http://www.mma.gov.br/port/conama/res> acessado em 05/05/2004.
22. CONNER, J.R.- “Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes”, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
23. DE GROOT E H. A. VAN DER SLOOT – “Determination of Leaching Characteristics of Wastes Materials Leading to Environmental Product Certification”, In T.M. Gilliam, and C.C. Wiles, eds., Stabilization and Solidification of Hazardous , Radioactive and Mixed Wastes. Williamsburg, Virginia, May 29 – June 1, 1990 . ASTM STP 1123. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, Pp 149- 170 , 1992.
24. DE PAULA G.M., “Panorama da Siderurgia Mundial“, Seminário -O Pólo Siderúrgico de São Luís, Desenvolvimento Regional e Novos Negócios, Outubro de 2003. DREWS M. - "Wall and Floor Tiles", Ceramic Monograph, Lüdeck, República Federal da Alemanha, p. 1 – 16, 1994.
26. EPA, *US EPA -Environmental Protection Agency*, “Chapter I - Environmental Protection Agency - Subchapter I - Solid Wastes- Part 260-265”, *site* <http://www.epa.gov/epacr40/chapt-I.info/chi-toc.htm>, acessado em 18/10/2003.
27. FACINCANI E. - "Tecnología Cerámica - Los Ladrillos" 2ª ed, Grupo Editoriale Faenza Editrice Iberica S.L., p. 23 - 88 e 95 – 213, 1993.
28. FERREIRA, M. S .- “Telha Cerâmica: Identificação do Sistema de Produção e Estudo de Alternativa Industrializável por Extrusão”, Dissertação de Mestrado: UFSC, set. 1992.
29. FLORÊNCIO R.S.V., GOUVÊA D., CAMARGO A.C. ,PORTELA J.C.S. – “Fabricação de Tijolos com Matérias Primas Argilosas do Município de Salto e Indaiatuba e com pó de aciaria elétrica”- Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Julho/ 2003.
30. GORINI A. P. F.; CORREA A. R. – “Cerâmica para Revestimentos”, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 201-252, set/1999.
31. GRIM R. E. - "Clay Mineralogy" 1a ed, Mc.Graw-Hill Book Company, New York, 1953.

- 32.HECK C.- “Gres Porcelanato”, Cerâmica Industrial, 01 (04/05) Agosto/Dezembro, 1996.
- 33.HIDROCARBONS TECHNOLOGY – site <http://www.hydrocarbons-technology.com/contractors/sulphur/enviro-chem/enviro-chem3.html> acessado em 15/11/2003.
- 34.HLAVAC J. - “The Technology of Glass and Ceramics. An Introduction”, Vol. IV, cap. I e II, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1983.
- 35.I.C.F. INDUSTRIE CIBEC s.p.a- site - <http://www.icf.it/CERAMICI.htm> acessado em 15/11/2003.
- 36.IISI, International Iron &Steel Institute site www.worldsteel.org acessado em 13/04/2003.
- 37.ILLER R.K. – “The Chemistry of Silica” , John Wiley, New York, 1979
- 38.ISABRASIVI CARRARA ITALY site http://www.isabrasivi.it/granite_abrasives.htm acessado em 20/11/2003.
- 39.KINGERY W. D., UHLMANN D. R., BOWEN H. K. - “Introduction to ceramics”, 2ª ed., Ed. John Wiley & Sons Inc., USA, 1976.
- 40.LEGLER H. C. M. - “Caracterização de um fonolito ocorrente no Rio Grande do Sul como fundente cerâmico”, Dissertação de mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, RS, 1998.
- 41.LUZ G.-“Reaproveitamento de particulados do processo de atomização”, CEUSA –Cerâmica Urussanga., 2003.
- 42.MACHADO, A.C.M. – “Utilização de Resíduos de Tinta em Pó como Matéria-Prima Secundária na Obtenção de Materiais Cerâmicos”, Dissertação de Mestrado em Engenharia – PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 2000, 138p.
- 43.MATSUMOTO R. L. K. - "Mechanical Consolidation", Hercules Advanced Materials and Systems Company, Hercules Incorporated, 1991, p. 124 - 127.
- 44.MELCHIADES F.G.,QUINTEIRO E., BOSCHI A, “A Curva de Gresificação: Parte I”, Cerâmica Industrial, Agosto / Dezembro, 1996.

45. MIRDC, Metals Industry Research and Development Center, “*Toxic steelmaking dust can become useful, non-hazardous*”, site <http://www.mirdc.dost.gov.ph/janfeb03.htm> acessado em 18/10/2003.
46. MODESTO C., et alli, “Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais”, *Cerâmica Industrial*, Julho / Agosto, 2003.
47. MONFORT E., CELADES I., VELASCO P., GAZULLA M.F., ORDUÑA M. – “Análise dos Compostos de Flúor nos Gases da Indústria Cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, Setembro / Dezembro, 2003.
48. MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M. C. – “As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos”, *Cerâmica Industrial*, v.6, n.2, p. 28-39, mar/abr 2001.
49. NEN 7345/9 – Nederrlands Normalisate – Institut Nederlandese, 1995.
50. NEWSTEEL, “Recycling EAF dust into DRI, shingles, and rubber” site <http://www.newsteel.com/news/NW971201.htm> acessado 14/11/2003.
51. OLPER M.-“ Zinc Extraction from EAF Dust with EZINEX® Process”, Engitec Impianti S.p.A. – Novate Milanese, apresentado em *Elektrolyseverfahren in der Metallurgie GmbH*; ; Lunen, Germania, November, 1997.
52. OLPHEN H. VAN - "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" 2^a ed., New York, p. 57 – 90, 1977
53. OSBORN , MUAN – “Slag Atlas”, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1981, p61.
54. PAGANELLI M.- “Porcelanato” site - <http://www.mundoceramico.com.br/mc67/paganelli.htm> acessado em 19/10/2003.
55. PALMONARI C. e TIMELLINI G. - "Ceramic Floor and Wall Tille: Performance and Controversies", Ed. CER, Sassuolo Italy, p. 33 – 54, 1989.
56. PEDRASSANI J. – “Caracterização do Sienito Piqueri como fundente cerâmico”, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

57. PELLIZARI F. LLI - “// Gres Porcellanato”, site <http://www.fratellipellizzari.it/ita/documentazione2.htm#2> acessado em 2/11/03.
58. PINTO N. B. - "Tecnologia cerâmica aplicada à produção de pisos e azulejos", Centro de Instrução Profissional Octávia Gaidzinski, 1997.
59. PRACIDELLI S., MELCHIADES F. G. – “Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica”, Cerâmica Industrial 02, Janeiro/Abril, 1997, p. 31-35.
60. RANDALL M. - "Fundamentals of Sintering" Engeneering Science and Mechanics Departament, Ceramic Monographs, Verlag Schmid, República Federal da Alemanha, p. 260 – 269, 1991.
61. RECUPAC – Groupe Wheelabrator Allevard, site - http://www.recupac.com/eaf_dust.htm acessado em 18/10/2003.
62. REED J. S. - “Introduction to the Principles of Ceramic Processing”, Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, EUA, cap. 12, p. 174 – 178, 1988.
63. SACME - "Dalla Tecnologia alle Machine ai Forni per la Piastrella", Notas Tecnológicas, 1986.
64. SANTOS P. S. - "Tecnologia de Argilas - Fundamentos", Ed. Blücher LTDA, Volume 1, cap. 1 - 12., 1975.
65. SITI – “La Tecnologia Ceramica - Società Impianti Termoelettrici Industriali”, Vols. 1 a 7, 1995.
66. SOARES S. R. et al. - “Análise do Ciclo de Vida de Produtos (revestimento, blocos e telhas) do Setor Cerâmico da Construção Civil “ Relatório Parcial I/IV - Universidade de Santa Catarina – Centro Tecnológico – Engenharia Sanitária Ambiental – fev / 2002.
67. TILE ITÁLIA, site http://www.tileitalia.it/tile_italia/ita/ita_ARCHIVIO/speciale_gres_2_2003.htm acessado em 03/11/2003.
68. TOMANDL G., RÖDEL J. - "Sintering of ceramics", Ceramic Monograh 3.5, Handbook of Ceramics, p. 1 – 9, Schmid Verlag, República Federal da Alemanha, 1984.

69. VICENZI J. – “Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha”, Dissertação de Mestrado em Engenharia – PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 1999.

ANEXO I - Difractogramas

As figuras a seguir apresentam os difratogramas referentes às matérias-primas, bem como às formulações após a queima a diferentes temperaturas.

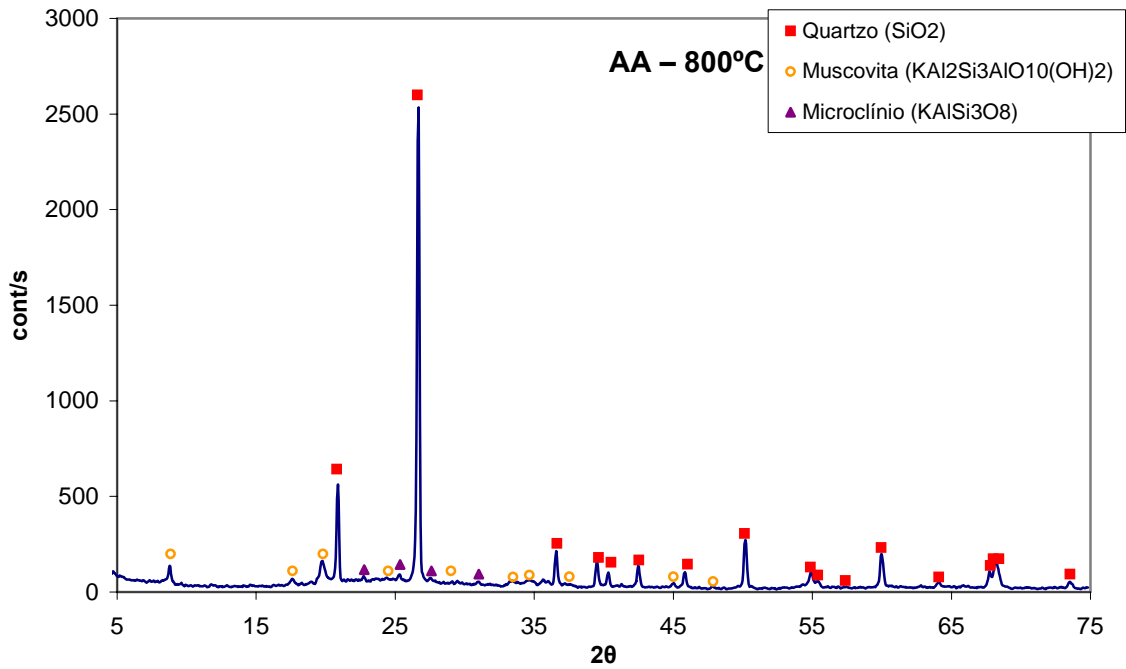


Figura I.1 - Difratograma do corpo cerâmico da argila amarela (AA) queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

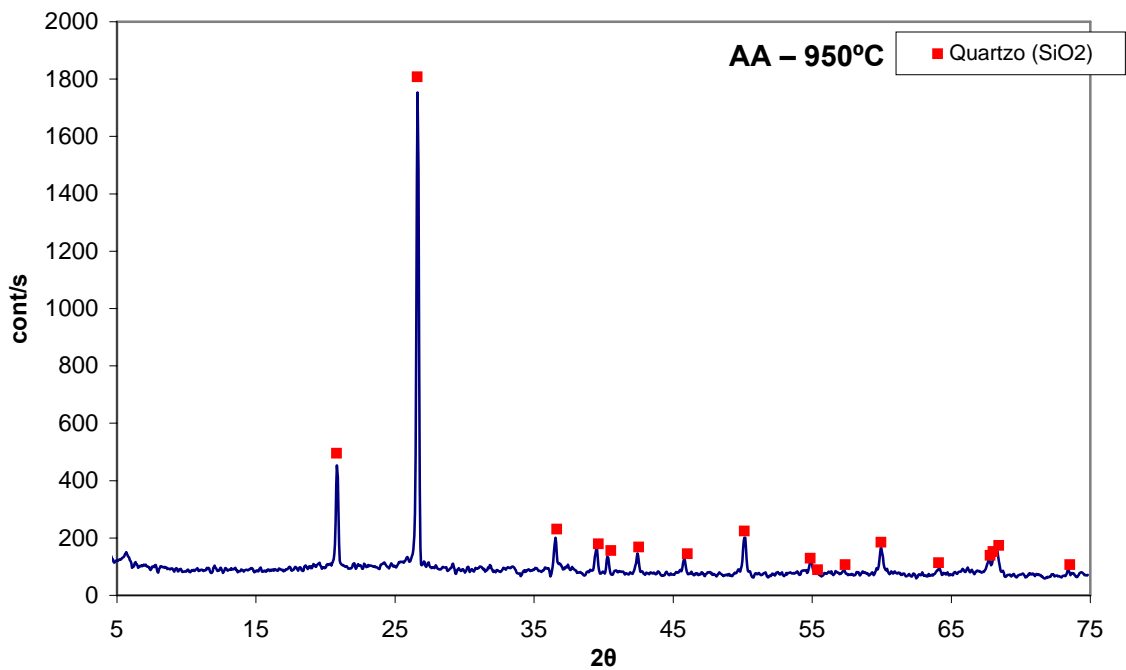


Figura I.2 - Difratograma do corpo cerâmico da argila amarela (AA) queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

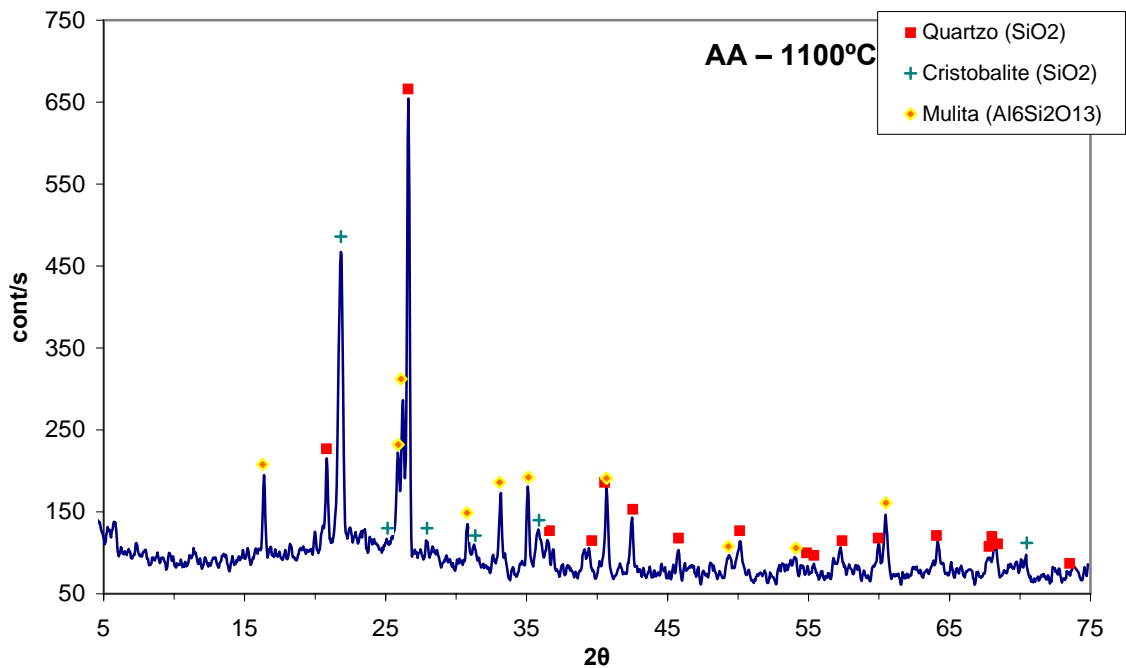


Figura I.3 - Difratoograma do corpo cerâmico da argila amarela (AA) queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

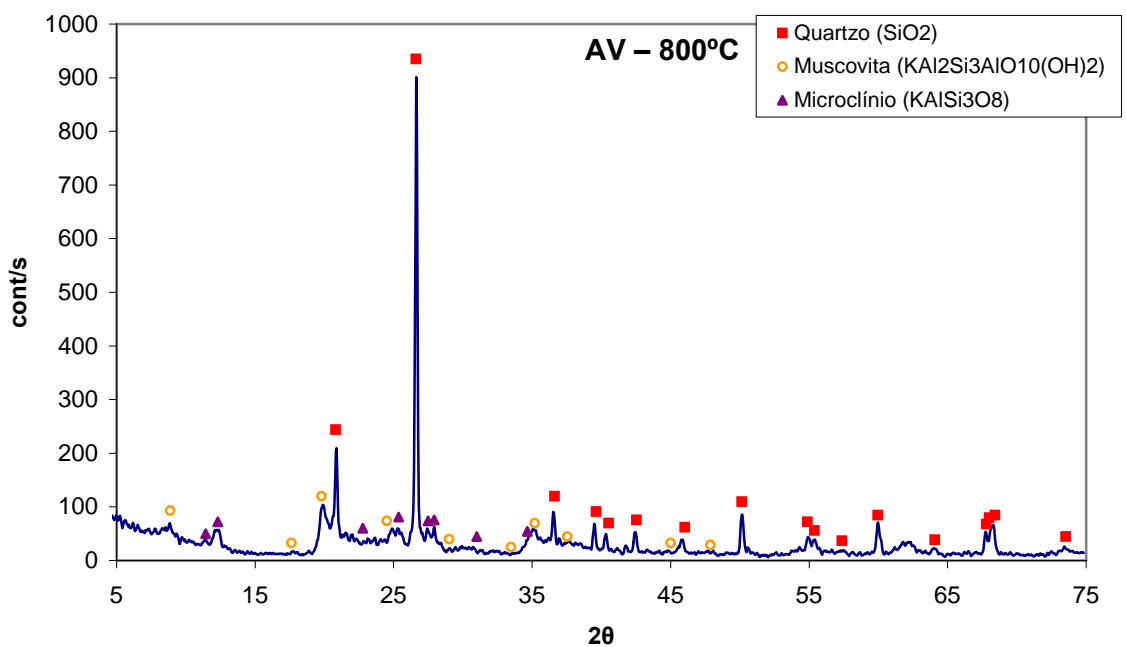


Figura I.4 - Difratoograma do corpo cerâmico da argila verde (AV) queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

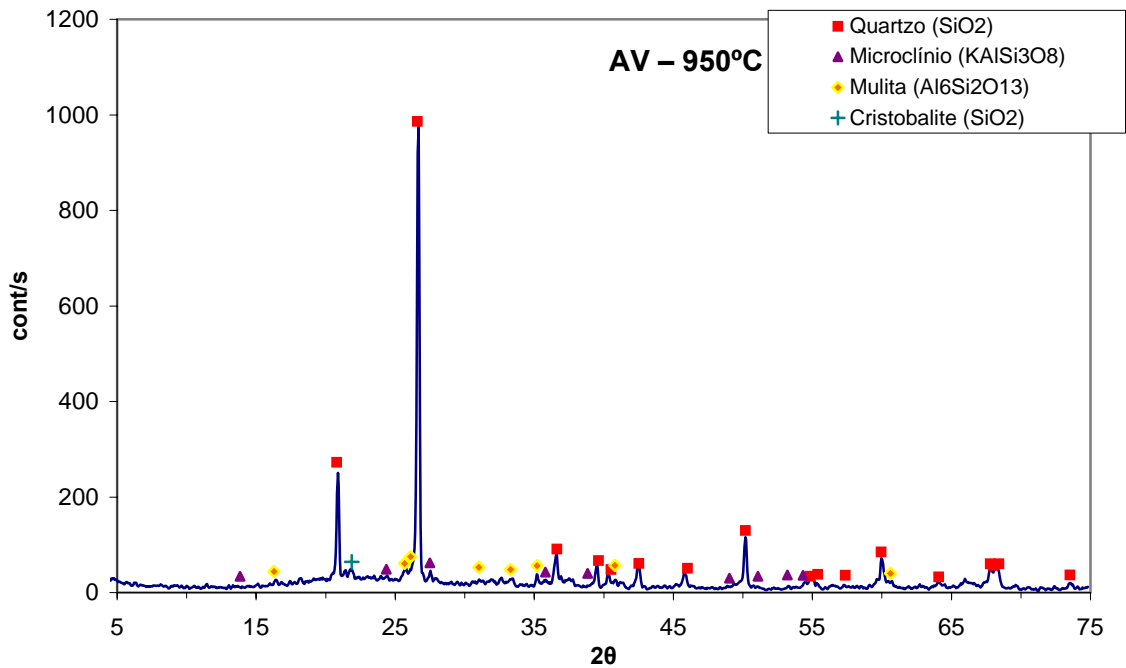


Figura I.5 - Difratoograma do corpo cerâmico da argila verde (AV) queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

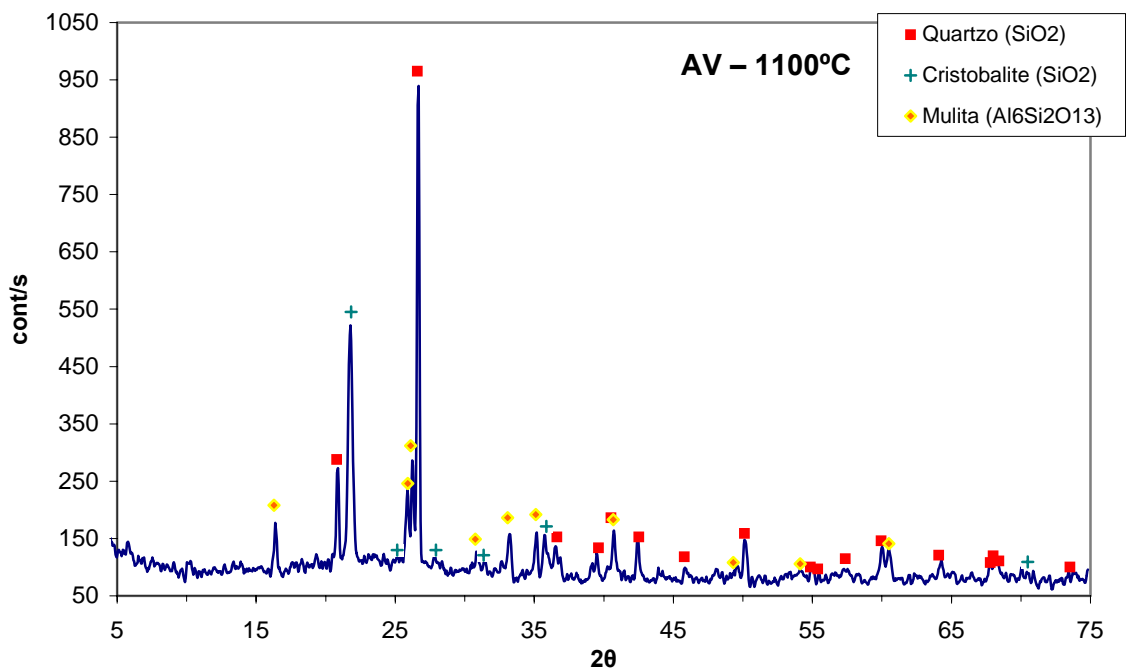


Figura I.6 – Difratoograma do corpo cerâmico da argila verde (AV) queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

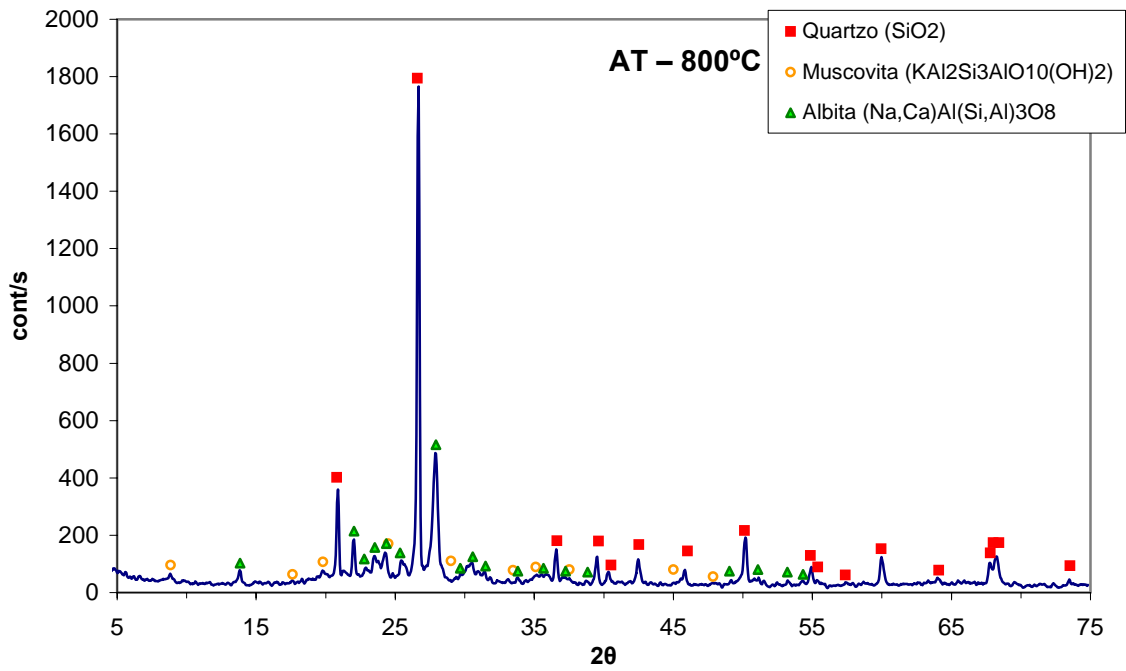


Figura I.7 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo proveniente do atomizador (AT) queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

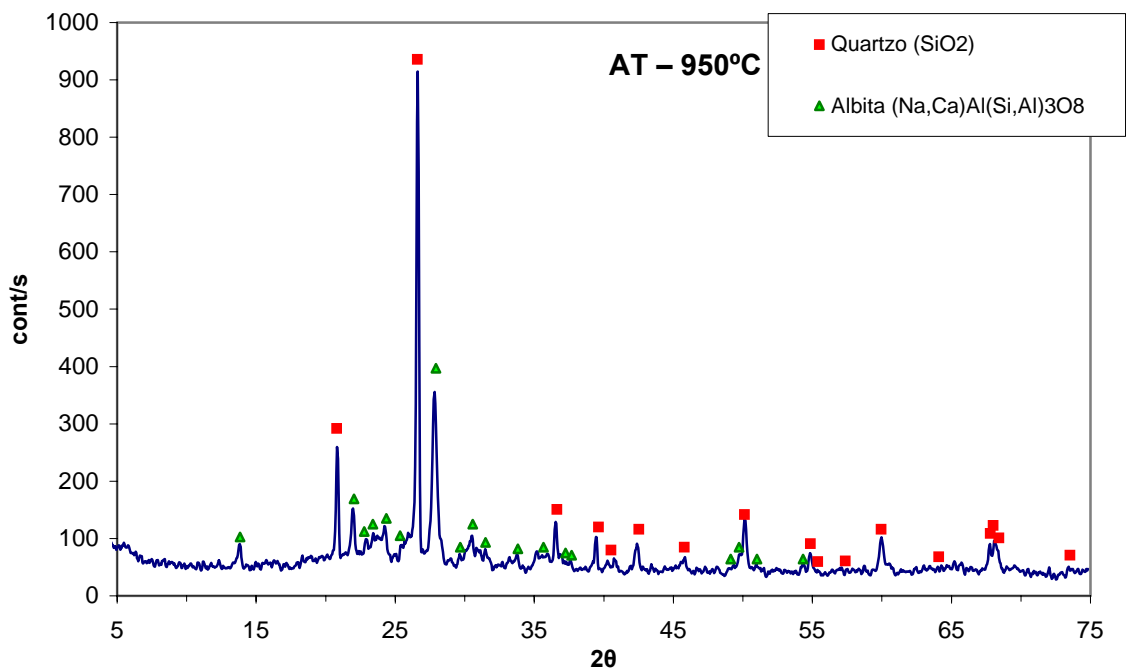


Figura I.8 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo proveniente do atomizador (AT) queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

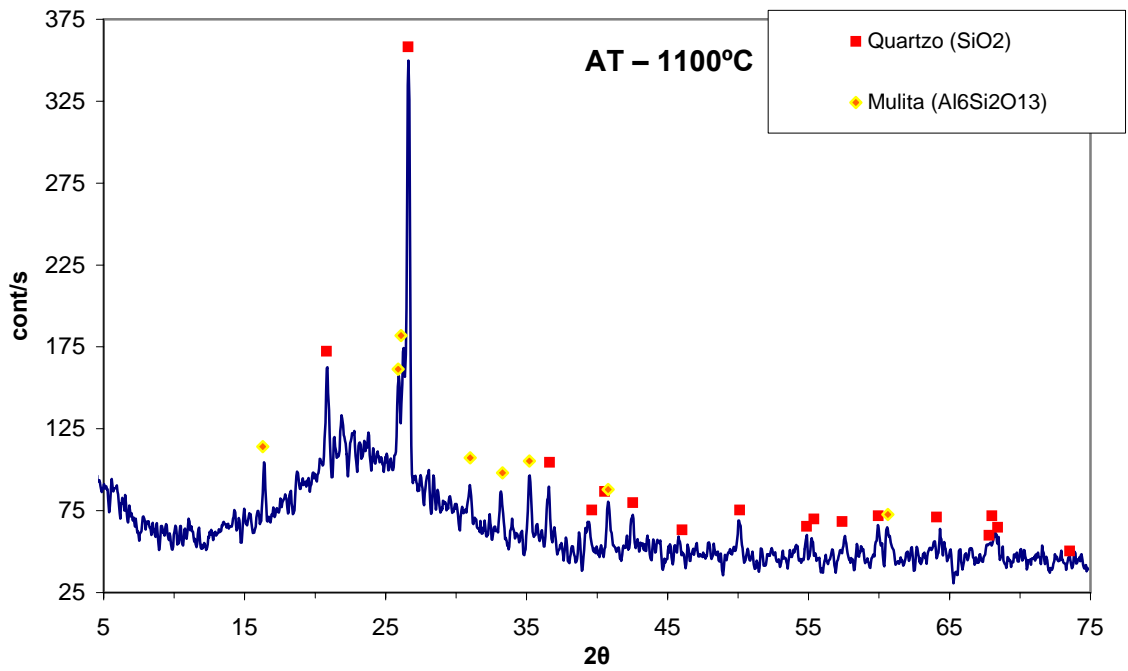


Figura I.9 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo proveniente do atomizador (AT) queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

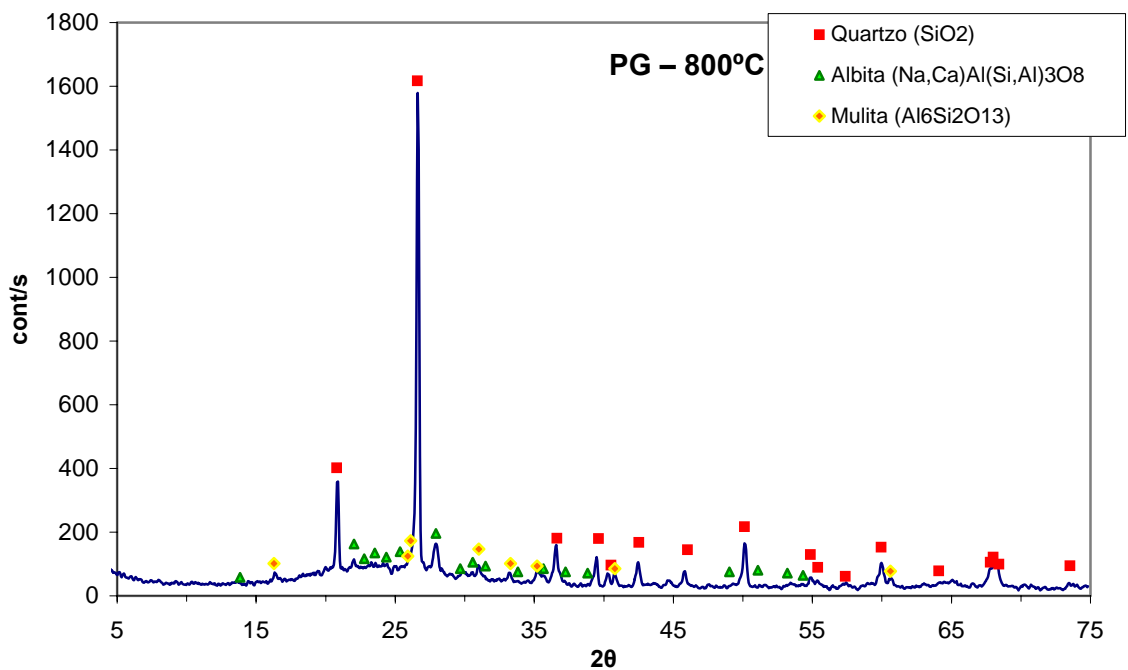


Figura I.10 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo proveniente do polimento de grês porcelanato (PG) queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

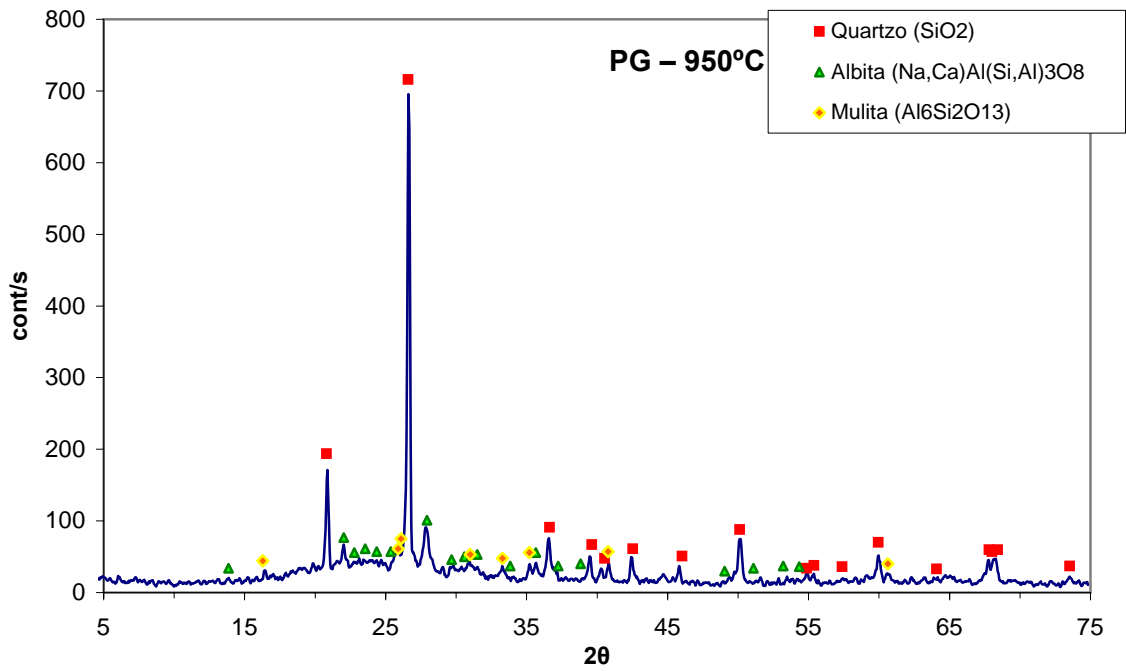


Figura I.11 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo proveniente do polimento de grês porcelanato (PG) queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

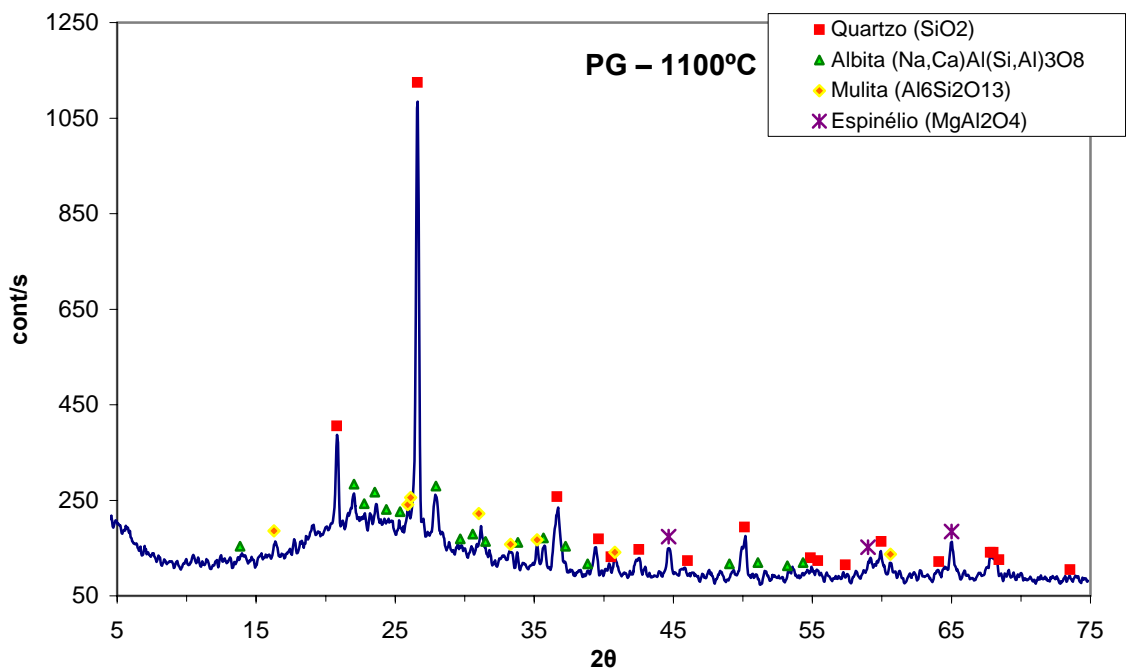


Figura I.12 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo proveniente do polimento de grês porcelanato (PG) queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

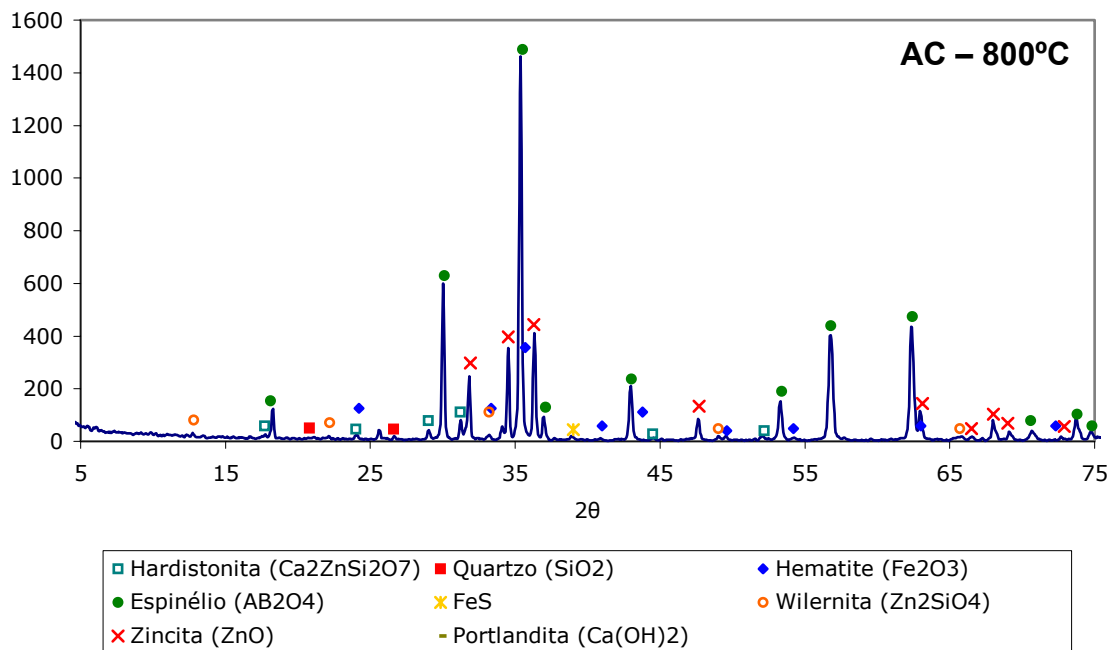


Figura I.13 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo de pó de aciaria (AC) queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

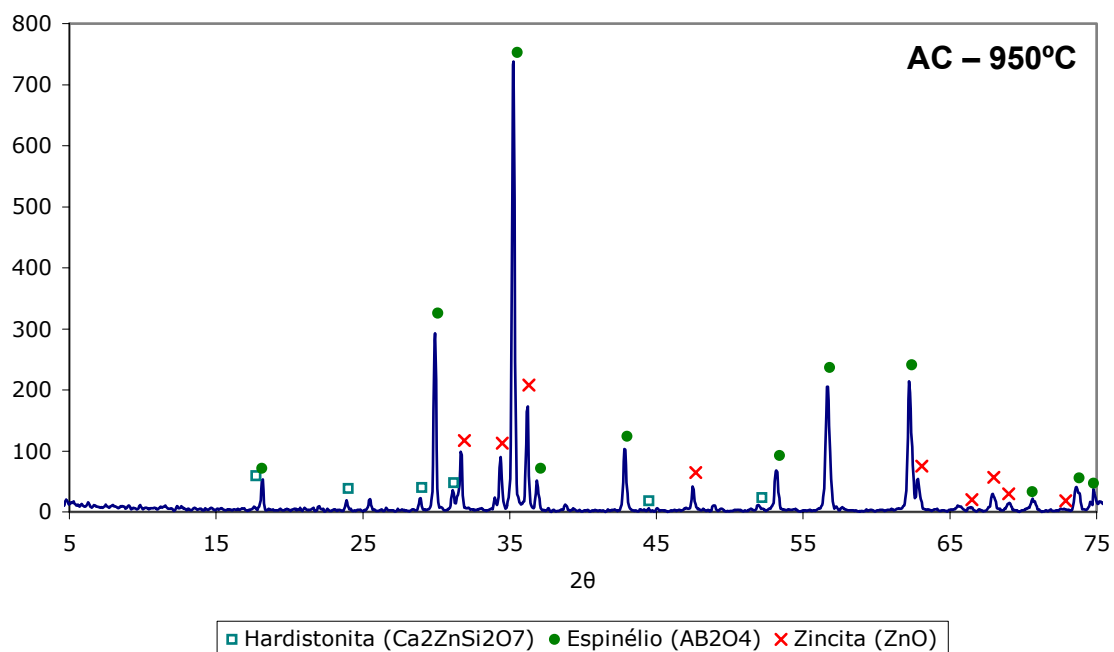


Figura I.14 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo de pó de aciaria (AC) queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

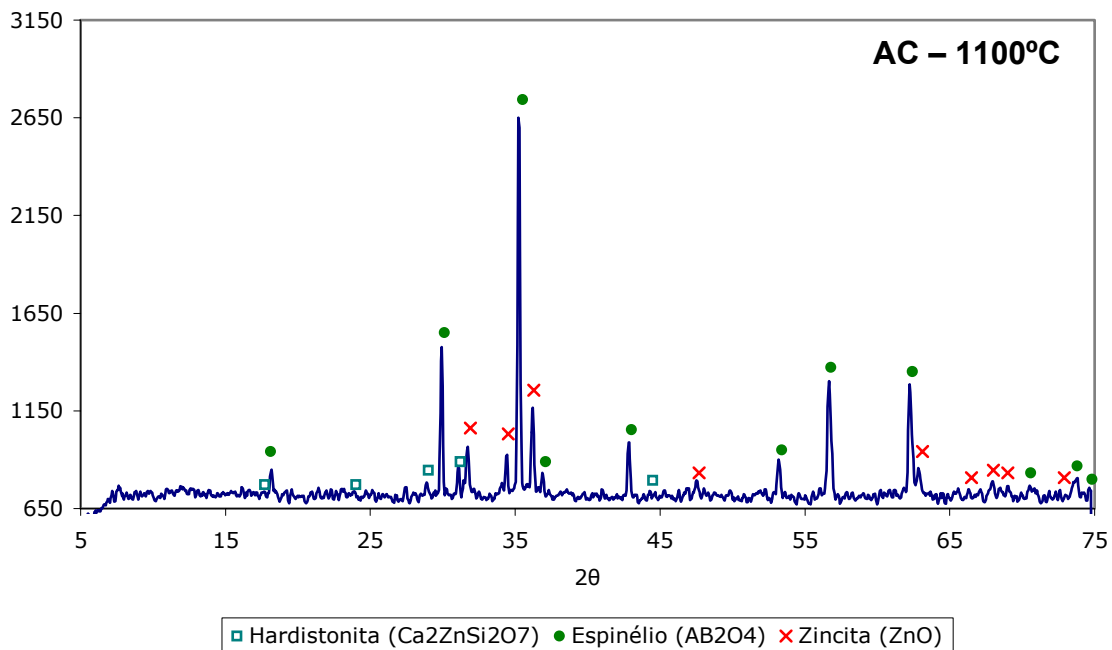


Figura I.15 - Difratoograma do corpo cerâmico do resíduo de pó de aciaria (AC) queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

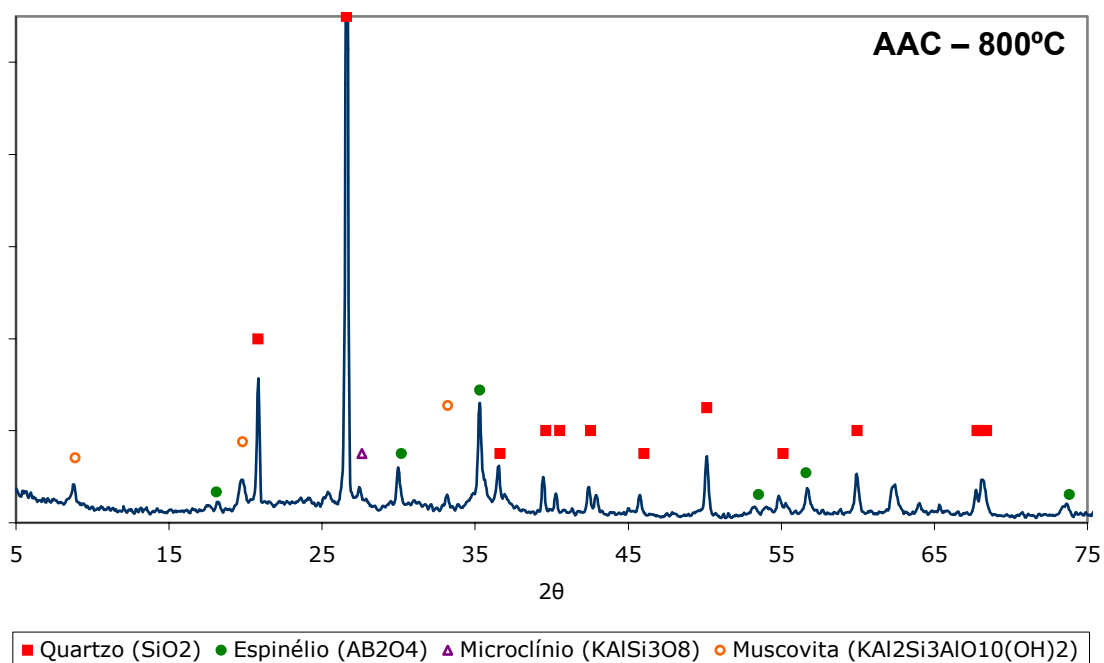


Figura I.16 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAC queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

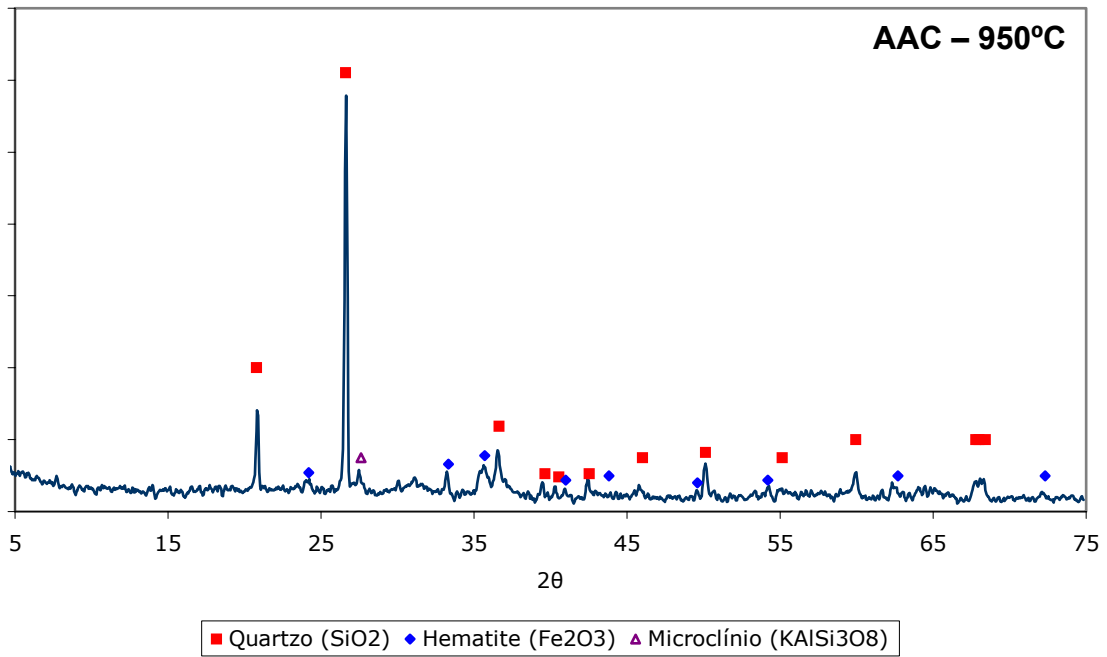


Figura I.17 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAC queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

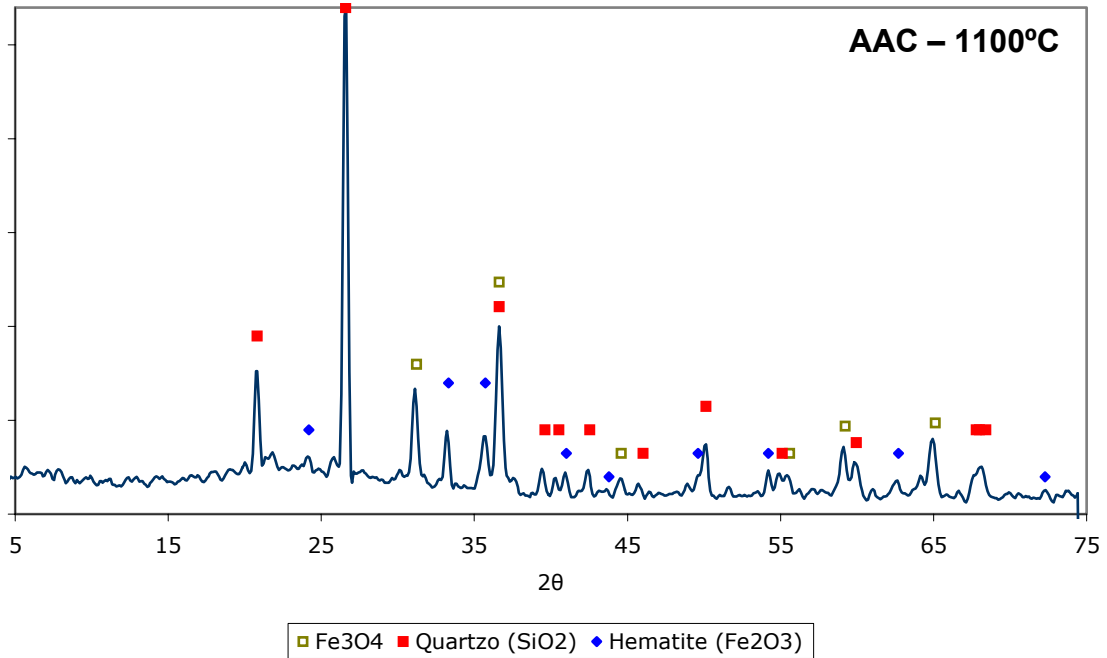


Figura I.18 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAC queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

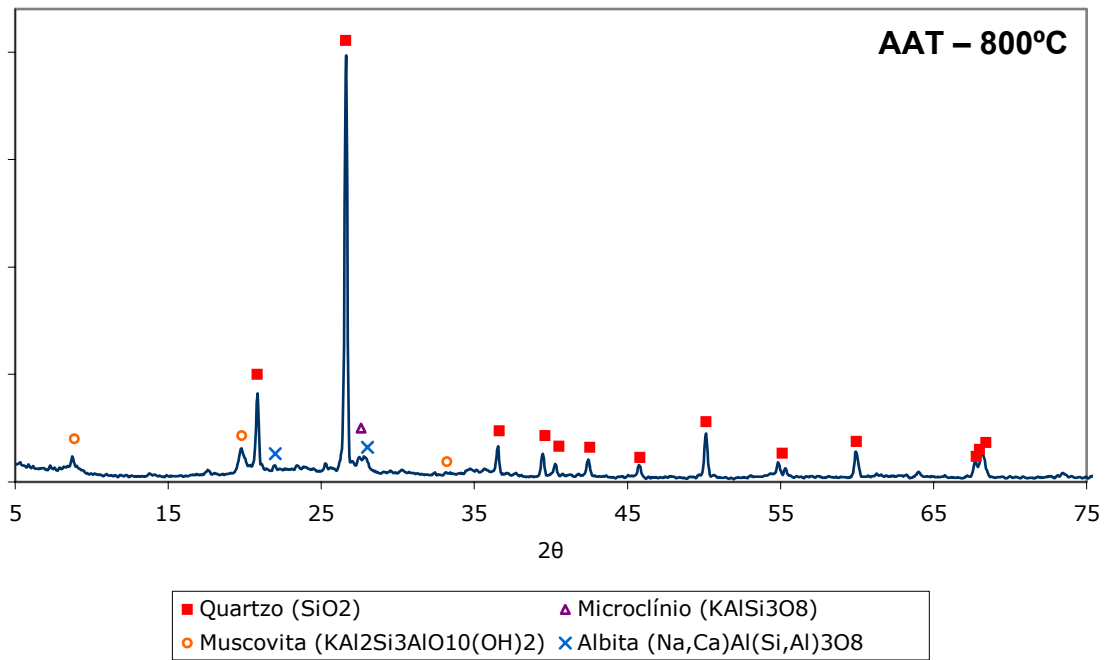


Figura I.19- Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAT queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

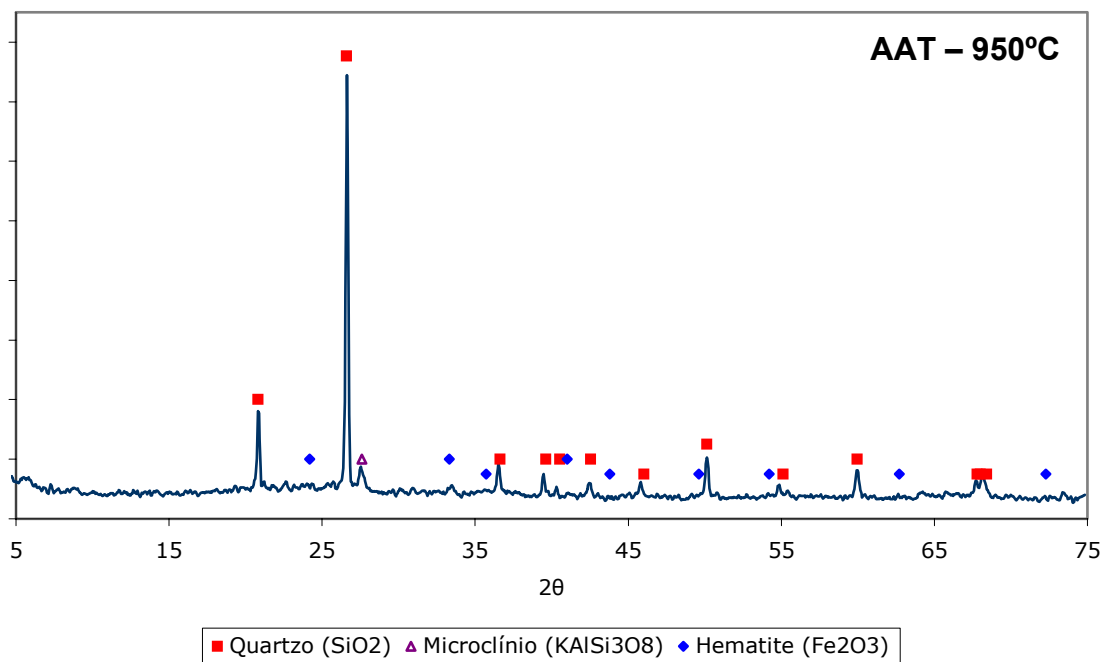


Figura I.20 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAT queimada a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

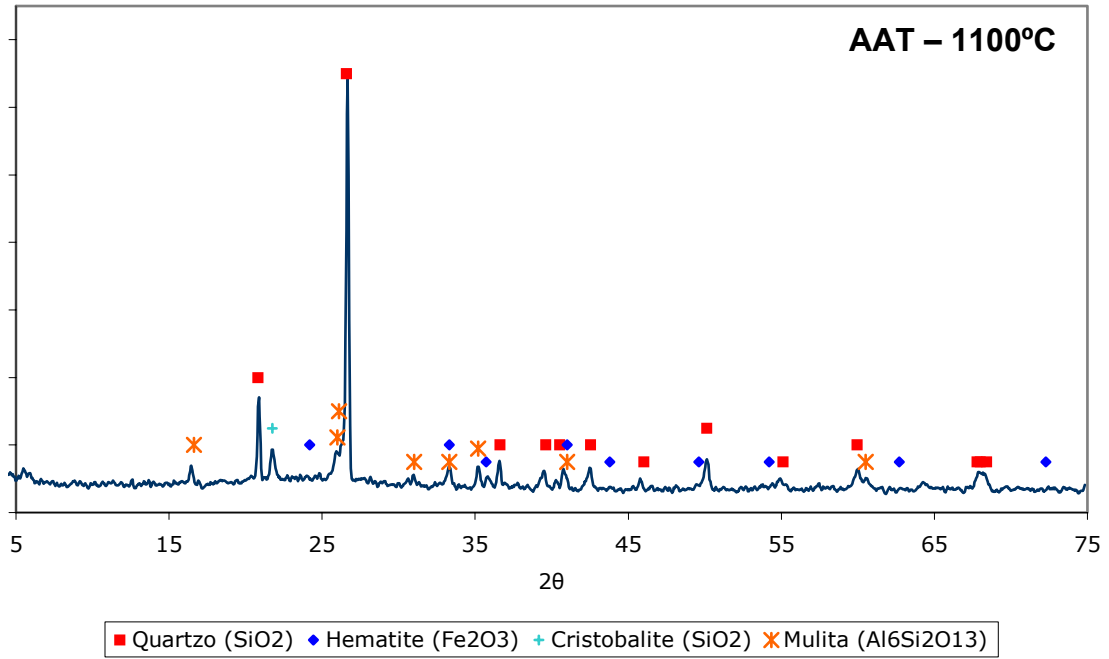


Figura I.21 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAT queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

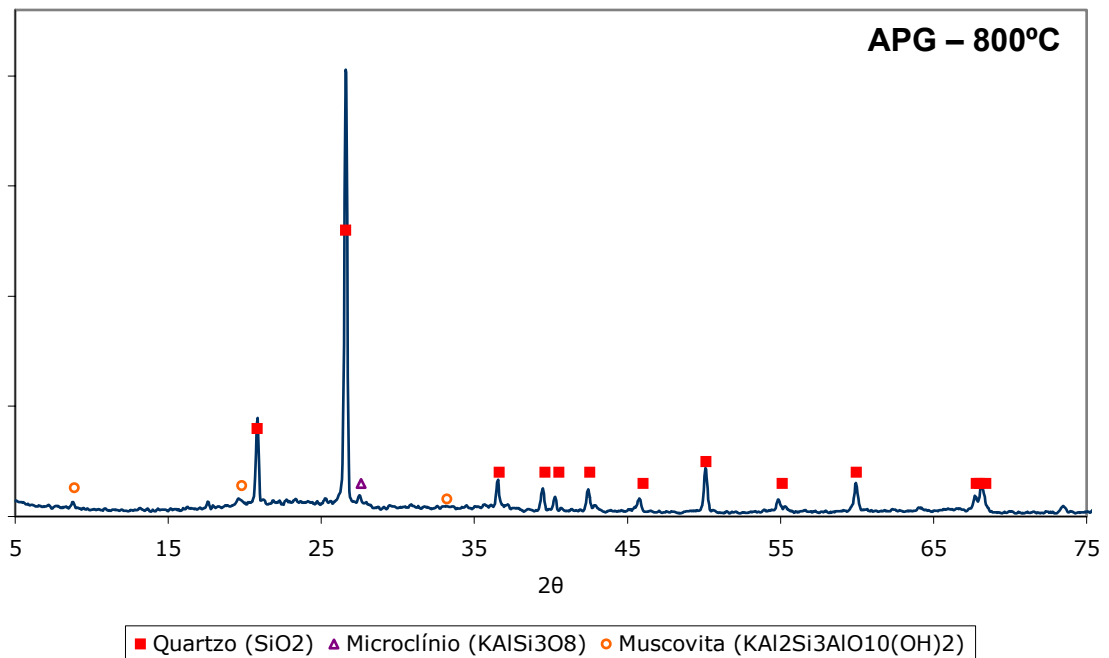


Figura I.22 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação APG queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

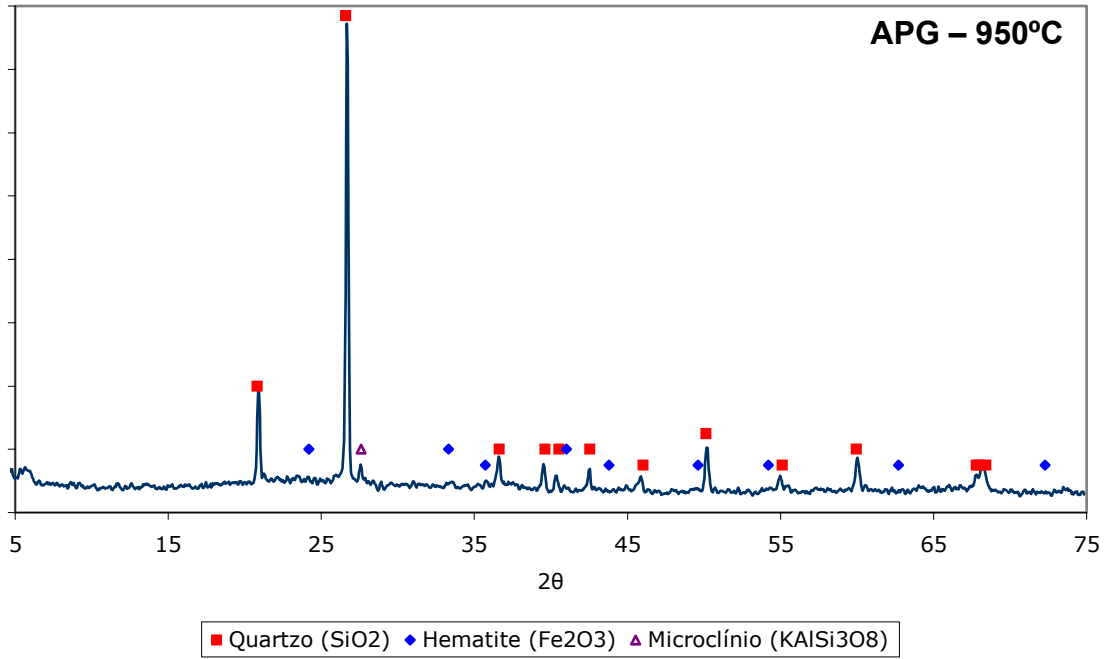


Figura I.23 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação APG queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

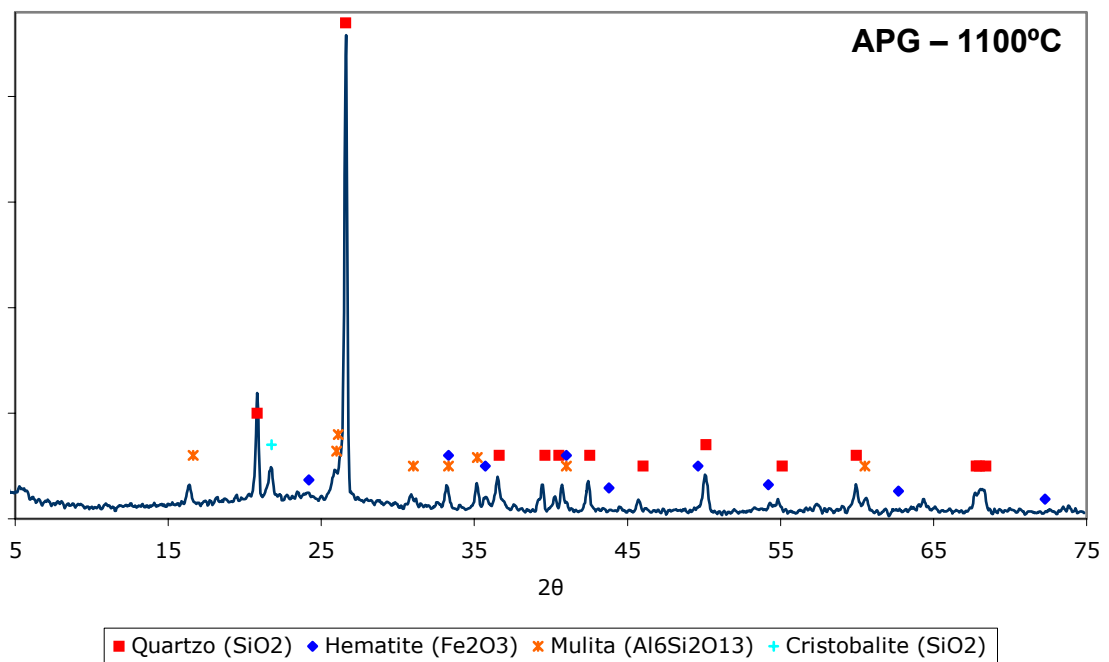


Figura I.24 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação APG queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.

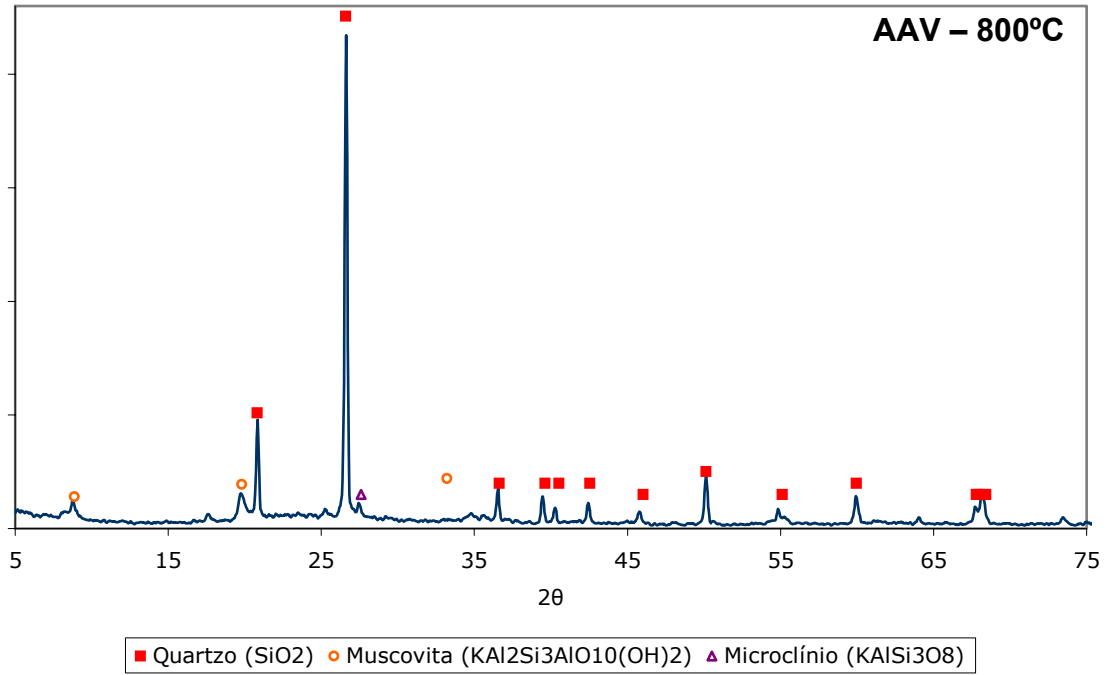


Figura I.25 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAV queimado a 800°C obtido pelo método da amostra não orientada.

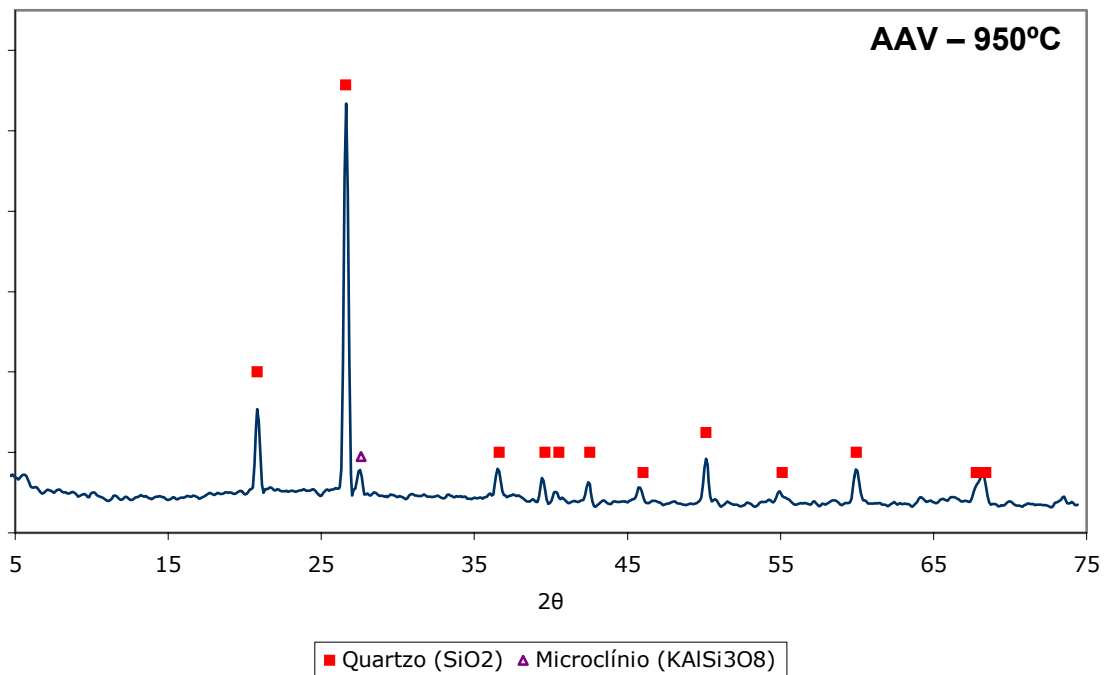


Figura I.26 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAV queimado a 950°C obtido pelo método da amostra não orientada.

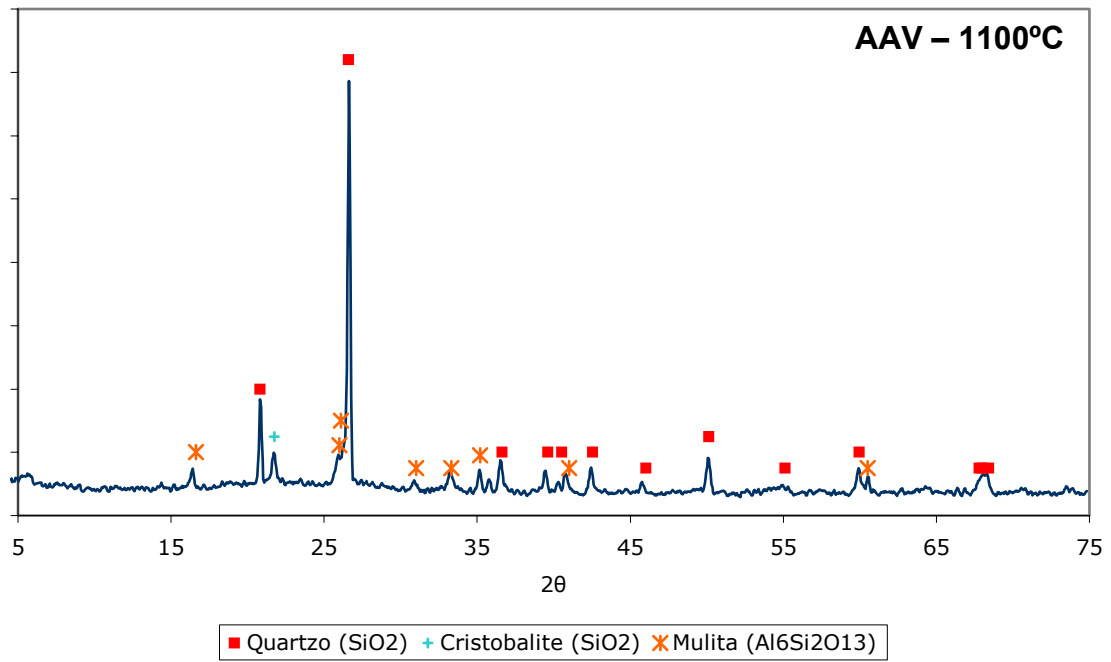


Figura I.27 - Difratoograma do corpo cerâmico da formulação AAV queimado a 1100°C obtido pelo método da amostra não orientada.