

Re-aproveitamento do resíduo do polimento de porcelanato para utilização em massa cerâmica

L. N. Marques, R. R. Menezes, G. A. Neves¹, L. N. L. Santana, H.L.Lira; H. C. Ferreira

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 5897-000 Campina Grande PB, Brasi

(Recebido em 09/07/2007; revisado em 18/08/2007; aceito em 27/08/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A indústria cerâmica de porcelanatos gera uma elevada quantidade de resíduo durante o processo de polimento dos produtos. Esse resíduo é em geral descartado em aterros gerando uma sé de custos aos fabricantes. Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar o resíduo do polimento de porcelanato e analisar a viabilidade de sua incorporação em massa cerâmica comercial. O resíduo do polimento foi caracterizado através da determinação de sua composição química e distribuição de tamanho de partícula e por difração de raios X. O resíduo do polimento foi adicionado a uma massa comercial utilizada para a produção de revestimento. As amostras foram sinterizadas em ciclos de queima rápida e em seguida determinou-se sua absorção de água e densidade aparente através do princípio de Arquimedes. Os resultados indicaram que o resíduo é constituído basicamente por sílica, alumina e óxido de magnésio, apresentando quartzo, mulita, carbeto de silício e periclase como fases cristalinas. A adição do resíduo reduz a temperatura de queima dos corpos de prova mas também provoca uma leve redução na sua densidade aparente.

Palavras-chave: Reciclagem; resíduo de polimento; porcelanato

Abstract:

Ceramic porcelain tile industry generates a large amount of waste during the polishing process. This waste is generally discarded in landfills and increasing the manufactures costs. Thus, the aim of this work was characterize porcelain tile polishing waste and evaluate its suitability in the incorporation of a commercial ceramic tile formulation. The waste was characterized by chemical composition, particle size distribution and X-ray diffraction. Alternative formulations were prepared adding the waste in a commercial ceramic tile formulation. Samples were fast fired and characterized in terms of water absorption and apparent density using the Archimedes principle. The results indicated that the waste is composed of silica, alumina and magnesium oxide and presented quartz, mullite, silicon carbide and periclase as crystalline phases. The addition of waste reduced the samples sintering temperature, but also slight decreased their apparent density.

Keywords: Recycling; polishing waste; porcelain tile

* E-mail do autor: gelmires@dema.ufcg.edu.br (G. A. Neves)

1. Introdução

A indústria de revestimentos cerâmicos vem passando por um grande aumento na produção de porcelanatos e grês polidos nos últimos anos, devido o elevado valor agregado desses materiais. Em 1996 apenas uma empresa produzia porcelanato no país, no entanto, atualmente, várias empresas produzem tanto porcelanato como grês polido, atingindo em 2006 uma produção de 33 milhões de m² [1]

O porcelanato é um revestimento cerâmico com absorção de água inferior a 0,5% e elevada resistência mecânica. O porcelanato é caracterizado por uma microestrutura densa, constituída por fases cristalinas, mulita e quartzo, em quantidade minoritária, imersas em uma fase vítrea majoritária [2,3]. No mercado atual pode ser classificado como esmaltado ou técnico (polido ou não).

O porcelanato polido é o mais produzido comercialmente, requerendo uma etapa de polimento durante sua produção a fim de nivelar, retirar riscos e defeitos e dar brilho a superfície do produto final. No entanto, essa etapa do processamento gera grande quantidade de resíduo, particularmente com o aumento de produção que vem ocorrendo nos últimos anos. O que origina um novo custo aos produtores do setor, que necessitam gerenciar e descartar adequadamente esse resíduo.

O resíduo do polimento é constituído por uma mistura de material cerâmico oriundo do polimento do porcelanato e material abrasivo desprendido durante o processo. O material abrasivo utilizado durante o polimento é geralmente composto por partículas de diamante ou carbeto de silício aglomerados por cimentos à base de cloretos magnesianos. O que evidencia que o resíduo é constituído basicamente por material cerâmico, entretanto ele é descartado diretamente em aterros, apesar do seu potencial como matéria-prima cerâmica alternativa [1,4].

A deposição de resíduos industrial em aterros além dos elevados custos econômicos pode trazer inúmeros problemas ambientais, como contaminação do solo, do lençol freático e agressão a vegetação presente no local. Nesse sentido a re-utilização e a reciclagem são as soluções mais indicadas para o manejo da grande maioria dos resíduos industriais, tal como o resíduo do polimento do porcelanato, reduzindo custos, preservando recursos naturais não renováveis, diminuindo a carga de poluentes lançados no meio ambiente [4] e reduzindo os impactos ambientais e efeitos danosos à saúde humana causados pelo descarte indiscriminado de resíduos na natureza [4-6].

Estudos [1-4] analisaram o potencial de reciclagem do resíduo do polimento do porcelanato, observando que podem atuar como agentes promotores de expansão em produtos cerâmicos pelo método de formação de bolhas, obtendo-se espumas cerâmicas de baixa densidade. Conclusões semelhantes foram obtidas em estudos realizados na Itália e Espanha nos anos de 1970 [4]. Entretanto, pelo volume de resíduo produzido atualmente os resultados apresentados nessas pesquisas não evidenciam nenhuma solução imediata e com potencial de reciclagem de um grande volume de resíduo, de modo a minimizar os impactos ambientais e econômicos de sua geração.

A reciclagem teve seu início juntamente com a revolução industrial, que trouxe consigo a geração de grande quantidade de resíduos e o aumento de materiais e produtos descartados com a intensificação das relações de consumo. Atualmente a reciclagem é uma grande e bem fundamentada indústria, com vários tipos de materiais sendo coletados, separados, processados e comercializados em todo o mundo. Entre esses materiais, destaque-se os resíduos sólidos em virtude do enorme potencial ambiental e econômico de sua reciclagem.

A inserção dos resíduos num ciclo produtivo representa uma opção de recuperação alternativa desses materiais, que é interessante tanto no aspecto ambiental, como no econômico. Nesse sentido, a indústria cerâmica vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos [7], particularmente os da própria indústria cerâmica e os do beneficiamento mineral.

O potencial de incorporação de resíduos nas formulações de cerâmicas tradicionais, aliado às elevadas quantidades de recursos naturais consumidos a cada dia por esse segmento industrial, destaca a importância da reutilização de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, racionalizando o uso dos recursos naturais [8-9]. A diminuição gradual na abundância dos recursos minerais, causou a recente tendência em substituir minerais por matérias-primas alternativas que estão disponíveis em abundância, como os resíduos industriais [10-12]. O que está em acordo com a abordagem ambiental mais recente, que objetiva o desenvolvimento sustentável e enfatiza que o gerenciamento dos resíduos é uma das questões mais importantes tanto para a saúde pública como para o desenvolvimento industrial no século 21. Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar o resíduo do polimento de porcelanato e analisar a viabilidade de sua incorporação em massa cerâmica comercial.

2. Materiais e Métodos

Nessa pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: resíduo do polimento de porcelanato e uma massa cerâmica industrial (massa da própria indústria que gerou o resíduo), utilizada comercialmente para a produção de porcelanatos. A massa comercial foi utilizada como referência para a análise dos efeitos da adição do resíduo.

O resíduo foi caracterizado através da determinação da sua composição, por análise via

úmida (realizada no Laboratório de Análises Minerais, LAM, UFCG), difração de raios X (Shimadzu, XRD 6000) e determinação da distribuição do tamanho de partícula (Cilas, 1064LD). Para os ensaios de caracterização os resíduos foram cominuídos em almofariz e passados em peneira com abertura de 74 μm (ABNT N° 200), a exceção do ensaio de determinação da distribuição granulométrica, para o qual os resíduos foram passados em peneira com abertura de 300 μm (ABNT N° 80).

O resíduo foi seco, desaglomerado em almofariz e peneirado através de peneira com abertura de 300 μm (ABNT N° 80). Formulações foram preparadas com a adição do resíduo na massa cerâmica comercial, sendo designadas por R1, R3 e R5, conforme a adição de 1, 3 e 5% (em massa) de resíduo respectivamente. A massa comercial foi designada por MC.

As composições (com resíduo ou não) foram dispersadas/misturadas em moinho de bolas por 2h. Em seguida foram confeccionados corpos de prova com 50 mm x 20 mm x 5mm por prensagem uniaxial a 30MPa. Os corpos de prova foram queimados em forno de queima rápida, com taxas de aquecimento de 33 a 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de 5 min, de forma que o ciclo de queima não ultrapassasse 35 min. Após queima foram determinadas as absorções de água e densidade aparente dos corpos de prova segundo o método de Arquimedes com imersão em água.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química do resíduo do polimento de porcelanato. Pode-se observar que o resíduo apresenta elevada quantidade de sílica, alumina e óxido de magnésio e baixa quantidade de óxidos fundentes

Tabela 1: Composição química (% em massa) do resíduo do polimento de porcelanato.

Amostra	PR ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	RI ^b
Resíduo	7,53	55,16	18,75	0,80	-	10,00	0,17	0,54	4,90

^a perda do rubro, ^b resíduo insolúvel (segundo o LAM)

A Figura 1 apresenta o padrão de difração de raios X do resíduo do polimento. Pode-se observar que o resíduo apresenta como fases cristalinas, mulita, quartzo, carbeto de silício (SiC) e o periclase. A mulita e o quartzo são provavelmente oriundos do porcelanato, enquanto que presença do SiC e da periclase (MgO) no resíduo está relacionado ao abrasivo utilizado e possivelmente à fase cimentante da matriz do abrasivo. Assim, observa-se que o padrão de difração está de acordo com os dados de composição química, podendo-se concluir que a sílica observada na Tabela 1 é oriunda do porcelanato e do abrasivo (na forma de SiC), que a alumina advém do porcelanato, enquanto que o óxido de magnésio está associado ao cimento presente no abrasivo.

O porcelanato é um material constituído por grande quantidade de fase vítrea, em virtude tanto da elevada quantidade de fundentes utilizada na sua produção como do rápido ciclo de queima, assim, deve-se ter em mente que, provavelmente, o resíduo é constituído pelas fases cristalinas detectadas através da difração de raios X, mas também de elevada quantidade de fase vítrea silicosa. Essa fase vítrea conterá os óxidos fundentes presentes no porcelanato (Fe₂O₃, Na₂O e K₂O) que em geral se concentram na fase vítrea após o processamento, o que justifica a presença de fundentes no resíduo.

Por ser um material com certa quantidade de material vítreo (tal como se pode observar, no padrão de difração, Figura 1, através da pequena banda em torno do pico característico do quartzo) e com certo teor de fundentes, provavelmente

favorecerá a densificação de revestimentos cerâmicos se for utilizado como uma matéria-prima alternativa. Ademais, devido o seu elevado teor de sílica, favorecerá a formação de fases vítreas ricas em sílica, que possuem viscosidade mais elevada que aquelas com menores teores de sílica, o que provavelmente possibilitará a minimização de efeitos de pirodeformação, que são geralmente observados em materiais submetidos a queima rápida e que possuem elevadas quantidades de fundentes em sua formulação. O que vislumbra o potencial de utilização do resíduo na própria formulação de porcelanatos.

A distribuição do tamanho de partícula está apresentada na Figura 2. O resíduo apresenta um diâmetro médio de 11,1 µm e D₁₀, D₅₀ e D₉₀ de aproximadamente 1, 6 e 30 µm respectivamente. Verifica-se que o resíduo apresenta uma larga distribuição de tamanho de partículas, entretanto com dimensões máximas semelhantes as dos materiais fundentes e de enchimento (feldspato e quartzo) comerciais, geralmente vendidos como “passante” em peneira ABNT malha 200 (74 µm). Apenas uma quantidade inferior a 0,5% do material apresenta dimensões acima de 74µm.

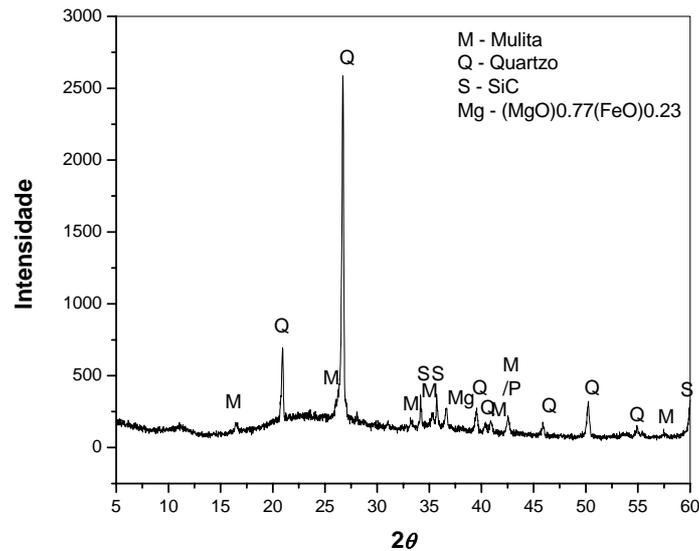


Figura 1: Padrão de difração de raios X do resíduo do polimento de porcelanato.

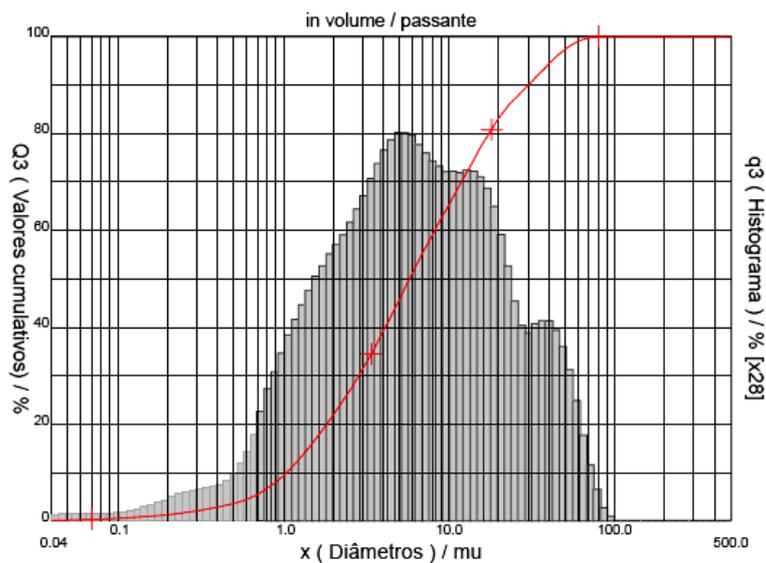


Figura 2: Distribuição do tamanho de partículas do resíduo do polimento de porcelanato

A Figura 3 apresenta a densidade aparente dos corpos de prova após queima. Pode-se observar que a densidade aparente decresce com o aumento da temperatura de queima, o que está provavelmente associado ao aumento na quantidade porosidade fechada nos corpos de prova. Formulações para porcelanato desenvolvem elevada quantidade de fase líquida durante a queima, o que propicia o

desenvolvimento de porosidade no produto final, associada a uma baixa absorção de água (tal como será observado na Figura 4). No entanto, verifica-se que o aumento na quantidade de resíduo adicionado a composição propicia a obtenção de corpos de prova com menor densidade, o que pode estar associado ao processo de queima do carbeto de silício com formação de CO_2 .

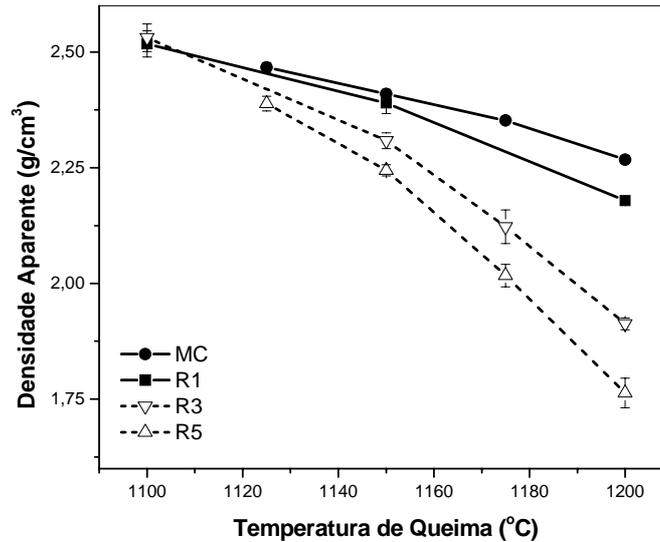


Figura 3: Densidade aparente dos corpos de prova após queima

A Figura 4 apresenta a absorção de água dos corpos de prova após queima. Observa-se após queima a 1125°C que a adição do resíduo reduz a absorção de água do material comparativamente a massa comercial, verificando-se que o aumento de 1 a 5% conduz a uma diminuição gradual na absorção dos corpos com resíduo. Entretanto, verifica-se que apesar da redução da absorção há uma diminuição na densidade do material, o que provavelmente está associado a pequena quantidade de gás emitida durante o aquecimento, proveniente da queima do carbetto.

Após queima a 1150°C observa-se que os corpos de prova da composição R5 apresentam absorção inferior a 0,5%, o que já os caracteriza como porcelanatos, entretanto, os corpos da massa comercial ainda apresentam uma absorção superior a 2%.

Com o aumento da temperatura de queima, verifica-se que os corpos com 3% de resíduo (R3) atingem absorção inferior a 0,5% após queima a 1175°C e que os corpos com 1% de resíduo (R1) só atingem absorção de porcelanato após queima a 1200°C. A massa comercial atingiu absorção inferior

a 0,5% após queima a 1200°C. Esses resultados evidenciam que adições de resíduo superiores a 1% possibilitam a redução da temperatura de queima necessária para se atingir a absorção inferior a 0,5%, chegando-se a reduzi-la em 50°C quando da adição de 5% de resíduo na formação.

É interessante observar na Figura 4 que a absorção dos corpos de prova da composição R5 praticamente não se altera com o aumento da temperatura de queima de 1150°C para 1175°C, o que permite aumentar a faixa de trabalho da temperatura de queima sem problemas associados a variações bruscas da absorção, tal como ocorre em algumas formulações para porcelanato. Observa-se também, que após queima a 1200°C há um leve aumento na sua absorção de água, o que é um indicativo que já pode existir a ação de fenômenos associados a super queima do material, com o desenvolvimento e aumento da porosidade, o que é característico desse tipo de material quando da queima em temperaturas excessivamente elevadas.

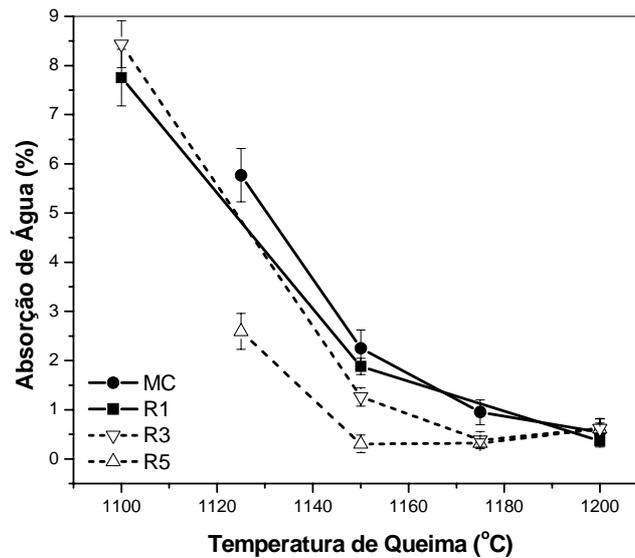


Figura 4: Absorção de água dos corpos de prova após queima.

Estudos [1-4] observaram que a utilização do resíduo do polimento de porcelanatos era inadequado para aplicação em massas cerâmicas por liberarem gases durante a queima, que estão relacionados a queima do carvão de silício e a formação de sílica e CO_2 . O que fez com que se desenvolvesse uma sistemática para reaproveitamento do resíduo utilizando-o como agente expansivo na produção de cerâmicas porosas. No entanto, os resultados apresentados nesse trabalho evidenciam que a utilização de pequenas quantidades do resíduo em ciclo de queima rápida, possibilita obter materiais com absorção inferior a 0,5% em temperaturas inferiores as obtidas comumente (1200°C ou superior).

No entanto, os corpos com resíduo apresentaram densidades menores que os sem resíduo ao analisá-los na mesma temperatura de queima.

Ao se analisar as densidades aparente em absorções semelhantes, verifica-se que as composições com 1% e 3% apresentaram uma diminuição significativa da densidade frente as amostras da massa comercial, por exemplo, em suas menores absorções de água as amostras R1 e R3

apresentaram densidade de $2,18\text{g/cm}^2$ e $2,12\text{g/cm}^3$ enquanto a comercial possuía densidade de $2,26\text{g/cm}^3$. No entanto, ao se analisar a densidade da comercial após queima a 1200°C e da R5 após queima a 1150°C (temperaturas que apresentaram absorções semelhantes – R5 levemente inferior), observa-se que a MC apresentou densidade de $2,26\text{g/cm}^3$ contra $2,24$ da R5. O que representa uma diferença muito pequena. Esses resultados evidenciam que há dois fenômenos interagindo durante a queima dos corpos de prova contendo resíduo, um relacionado a presença de fase vítrea e fundentes no resíduo que favorecem a densificação em menores temperaturas e o outro relacionado a queima do carvão com formação de CO_2 , que favorece o aumento da porosidade do sistema. Assim, acreditasse que a utilização de um ciclo de queima rápida é fundamental para a reciclagem do resíduo na própria massa de porcelanato, já que o rápido aquecimento possibilita que haja a formação do CO_2 sem a presença de elevada quantidade de fase vítrea, e que a utilização da quantidade ideal de resíduo também é de suma importância a fim de adicionar uma quantidade adequada de fase vítrea e

fundentes que favoreça uma rápida redução da absorção do sistema, mas sem introduzir elevada quantidade de carbetos.

Com base nos resultados obtidos observa-se o grande potencial de reciclagem do resíduo do polimento de porcelanato através de sua incorporação na própria massa do porcelanato. Um procedimento que além de minimizar um problema ambiental, agrega valor ao resíduo e pode reduzir custos de produção, com um menor consumo de energia durante a queima, vindo totalmente ao encontro das diretrizes do desenvolvimento sustentável.

4. Conclusões

Este trabalho teve por objetivo caracterizar o resíduo do polimento de porcelanato e analisar a viabilidade de sua incorporação em massa cerâmica comercial. Com base nos resultados obtidos pode-se chegar as seguintes conclusões:

- o resíduo é constituído predominantemente por sílica, alumina e óxido de magnésio, sendo a sílica o constituinte principal;
- as fases cristalinas presentes no resíduo são quartzo, mulita, periclase e carbetos de silício;
- o resíduo apresenta uma distribuição granulométrica semelhante a das matérias-primas friáveis convencionais utilizadas na produção de porcelanatos;
- a adição de 3 e 5% de resíduo em formulação comercial para produção de porcelanato reduz a temperatura ótima de queima em 25 e 50°C, respectivamente e provoca um leve aumento na densidade aparente dos corpos de prova.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (471414/04-9) e à FAPESQ/MCT/CNPq (Projeto DCR 001/06) pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Bernardin, A. M.; Silva, M. J., Carvalho, E. F. U. C.; Riella, H. G., Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento; *Cerâmica Industrial*, v. 12, n. 1/2, p. 31-35, 2007.
- [2] Rosso, J.; Cunha, E. S.; Rojas-Ramírez, R. A., Características técnicas e polimento de porcelanatos, *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 4, p. 11-14, 2005.
- [3] Bernardin, A. M.; Silva, M. J.; Riella, H. G., Characterization of cellular ceramics made by porcelain tile residues. *Materials Science & Engineering A*, v. 437, p. 222-225, 2006.
- [4] Bernardin, A. M.; Felisberto, D. S.; Daros, M. T.; Riella, H. G., Reaproveitamento de resíduos de polimento e de esmaltação para obtenção de cerâmica celular, *Cerâmica Industrial*, v. 11, n. 5/6, p. 31-34, 2006.
- [5] Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, *Revista Brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 6, n. 2, 303-313, 2002.
- [6] Menezes, R. R.; Almeida, R. R.; Santana, L. N. L.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos, *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 226 – 236, 2007.
- [7] Andreola, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I.; Manfredini, T., Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 1457-1462, 2002.
- [8] Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Ferreira, H. C., Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas, *Cerâmica*, v. 48, p. 1-9, 2002.

- [9] Torres, P.; Fernandes, H. R.; Agathopoulos, S.; Tulyaganov, D. U.; Ferreira, J. M. F., Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 3177-3181, 2004.
- [10] Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C., Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 1149-1155, 2005.
- [11] Dana, K.; Dey, J.; Das, S. K., Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles, *Ceramics International*, v. 31, p. 147-152, 2005.
- [12] Pinatti, D. G.; Conte, R. A.; Borlini, M. C.; Santos, B. C.; Oliveira, I.; Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N., Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 3, 305-312, 2005.