

Uso de Areia de Fundição como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais

K. B. Guerino^{a*}, J. Vicenzi^a, S. R. Bragança^a, C. P. Bergmann^a

^aLaboratório de Materiais Cerâmicos, Departamento de Materiais – DEMAT, Escola de Engenharia – EE, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Rua Osvaldo Aranha, 99/705, Centro, CEP 90035-190, Porto Alegre - RS, Brasil

*e-mail: karelineguerino@yahoo.com.br

Resumo: Neste trabalho, desenvolveu-se um cerâmico triaxial a partir de matérias-primas alternativas, visando o reaproveitamento de resíduos gerados na indústria. Para tanto, utilizou-se uma areia de moldes de fundição de ferro fundido em substituição a sílica, um fundente à base de silicatos em lugar do feldspato, além de uma argila de cor de queima branca. As massas formuladas foram conformadas por prensagem e queimadas em diferentes temperaturas (1100 a 1300 °C) em uma taxa de aquecimento de 150 K/h e patamar de 1 hora. Os corpos-de-prova foram caracterizados antes da queima quanto à densidade geométrica, e após quanto à resistência mecânica, retração linear, absorção de água e microestrutura. A partir destes resultados foram feitos testes quanto a possível liberação de compostos poluentes das peças cerâmicas produzidas, por meio de ensaios de lixiviação e solubilização, segundo as normas brasileiras. Além disso, avaliaram-se as emissões gasosas, analisando-se as emissões de gases poluentes durante a queima do produto cerâmico. Os resultados mostraram a possibilidade de obtenção de cerâmicas triaxiais a partir destas matérias-primas alternativas.

Palavras-chave: cerâmica triaxial, areia de fundição, resíduos.

1. Introdução

Cerâmicas triaxiais é o termo usado para se referir a produtos formados por três matérias-primas distintas (caulim, feldspato e sílica) e cada uma delas concede ao corpo cerâmico uma característica distinta⁷. O caulim é responsável pela plasticidade da massa, o feldspato atua como principal fundente e a sílica, na forma de quartzo, ocupa-se com a estrutura da peça. Estes materiais, usados em diferentes proporções, originam produtos diversos, classificados quanto à sua temperatura de queima, porosidade e absorção de água.

Os cerâmicos brancos triaxiais podem ser classificados em porcelana, grês e faiança. Segundo Motta (2001)⁵, porcelanas são produtos que possuem absorção de água próxima a zero, temperaturas de queima superior a 1250 °C e, portanto, uma maior resistência mecânica em relação aos demais produtos. Grês são os produtos cerâmicos triaxiais com baixíssima absorção, entre 0,5 e 3%, e com temperaturas de queima próximas a 1250 °C, tendo considerável resistência mecânica. Já as faianças são corpos mais porosos, com absorção de água superior a 3%, são queimadas em temperaturas inferiores, apresentando menor resistência mecânica que os demais.

Atualmente, o aumento das imposições da legislação ambiental, bem como as exigências do mercado quanto a produtos fabricados que não prejudiquem o meio ambiente, têm feito com que as empresas se voltem para estudos que venham a minimizar o impacto ambiental, diminuindo a quantidade de resíduos ou mesmo tratando aqueles que inevitavelmente sejam gerados. Outra razão para que cada vez mais a utilização de resíduos seja uma prática freqüente, é o alto custo de extração das matérias-primas e danos ambientais associados, além do esgotamento de reservas confiáveis e da conservação de fontes não-renováveis. É neste contexto que se insere a utilização do resíduo gerado na fabricação de peças metálicas pelo processo de fundição.

O processo de fundição em molde consiste em elevar a temperatura de um metal ou liga metálica até seu ponto de fusão e a partir daí vertê-lo no interior da cavidade de um molde que possui

a forma desejada. Este tipo de processo é utilizado quando a forma da peça é complexa de maneira que qualquer outro processo seja inviável, por exemplo, em peças que possuem cavidades internas, cuja solução por fundição é adicionar um macho para ter-se a parte vazia desejada.

A utilização do processo de fundição conduz a geração de resíduos, por exemplo, a areia utilizada em moldes e machos. Desta forma, a pesquisa para a reutilização desta areia vem crescendo, pois a geração do resíduo tem sido bastante significativa. Anualmente são descartadas, em média, cerca de dois milhões de toneladas deste material e seu descarte em aterros tem se tornado extremamente caro, cerca de R\$ 70,00 por tonelada. Além do impacto visual, outro problema decorrente do descarte da areia usada pelas fundições é que, com a provável contaminação com resinas fenólicas, metais e não metais, quando a mesma é submetida a intempéries esses componentes podem ser lixiviados vindo a atingir os lençóis freáticos.

A areia utilizada neste trabalho é proveniente de machos de fundição, com a utilização de resina fenólica. Portanto, no desenvolvimento de corpos cerâmicos triaxiais com esta areia, além da preocupação com as propriedades mecânicas do novo material, deve-se avaliar a questão ambiental. Ligantes orgânicos são mais temidos devido à toxicidade dos aromáticos usados em sua fabricação, porém este trabalho vem a demonstrar que embora estes compostos sejam volatilizados durante a queima, os níveis de emissões são baixos. O objetivo deste trabalho foi utilizar resíduos gerados na indústria como substituintes dos tradicionais materiais utilizados nas formulações de cerâmicas triaxiais. Utilizou-se um fundente à base de silicatos no lugar de feldspato, areia de moldes e machos de fundição de ferro em substituição ao quartzo e uma argila de cor de queima branca.

2. Material e Métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho, adotou-se a seguinte seqüência: preparação e caracterização das matérias-primas, formulação das massas cerâmicas, conformação de corpos-de-prova,

secagem e queima a diferentes temperaturas. Os corpos cerâmicos assim obtidos foram então caracterizados quanto às suas propriedades físicas e mecânicas. Além disso, foi avaliada a estabilidade de seus constituintes químicos em ensaios de lixiviação e solubilização de acordo com a norma brasileira. E, por fim, foram efetuados ensaios de medição de emissões gasosas, para verificar os teores de substâncias potencialmente poluidoras emitidas durante o processo de queima.

2.1. Matérias-primas

As matérias-primas foram preparadas através de um processo de moagem em moinho de bolas horizontal, na proporção de corpos moedores e material de 1:2. Após a moagem de 120 horas, estes materiais foram peneirados em peneira 270 ABNT (abertura de 53 µm). O objetivo desta etapa é a cominuição das matérias-primas, bem como a homogeneização da distribuição granulométrica dos materiais. A seguir, as matérias-primas foram caracterizadas através da análise mineralógica (difração de raios X), química (fluorescência de raios X) e granulométrica (difração de laser).

Argila São Simão: Esta argila é proveniente da região próxima de Mogi das Cruzes - SP e apresenta uma coloração cinza claro in natura. Este material foi utilizado nas massas cerâmicas testadas devido à sua elevada plasticidade, bem como sua cor de queima clara, indicada para cerâmicos triaxiais. A Tabela 1 apresenta a composição química desta matéria-prima.

A análise em difração de raios X mostrou que a argila São Simão é constituída, principalmente, por caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e haloisita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$), apresentando como contaminante o quartzo (SiO_2). A análise em granulômetro após moagem mostrou que a argila São Simão apresentou d_{90} de 28,2 µm e um diâmetro médio de partícula de, aproximadamente, 10,4 µm.

Fundente à base de silicatos: Este material é um resíduo proveniente de embalagens de vidro transparente, ou seja, um pó de vidro soda-cálcico que possui propriedade fundente. Conforme

a análise da Tabela 1, o fundente à base de silicatos apresenta como principais constituintes a sílica (72,1%), o óxido de sódio (13,7%) e o óxido de cálcio (11,6%). Na análise granulométrica, observou-se que o fundente a base de silicatos apresenta d_{90} de 59,1 µm e o diâmetro médio de partícula de aproximadamente 27,9 µm, de modo que esta matéria-prima é a mais grosseira na formulação.

Areia de fundição: Este material foi utilizado em substituição ao quartzo nas formulações de cerâmicos triaxiais. Por se tratar de um resíduo, além da caracterização da composição química (Tabela 1), mineralógica e distribuição granulométrica, avaliou-se o aspecto ambiental através da lixiviação⁶ e solubilização⁷ de amostras na forma de pó desagregado (Tabelas 2 e 3).

Através da análise da Tabela 1, constata-se que a areia de fundição revela como constituinte dominante a sílica (96,4%) e nenhum teor significativo de contaminante. A análise mineralógica da areia de fundição mostrou como única fase constituinte o quartzo (SiO_2). Quanto a composição granulométrica, este material apresentou d_{90} de 49,8 µm, e o diâmetro médio de partícula de, aproximadamente, 21,9 µm.

A partir dos resultados de lixiviação e solubilização da areia de fundição apresentadas nas Tabelas 2 e 3, pode-se classificar este resíduo como Classe II – não Inerte, pois o fenol apresenta um teor superior aos limites estabelecidos pela norma NBR 10004¹. Este fenol advém da resina utilizada para aglomeração da areia.

2.2. Métodos

Formulação: As massas cerâmicas formuladas são apresentadas na Tabela 4. A formulação FP foi elaborada utilizando-se como padrão o teor de constituintes utilizados para a fabricação de porcelana tradicional (50% caulim, 25% fundente, 25% quartzo), visando comparar os resultados à medida que se modifica os teores de fundente e de areia de fundição. As formulações foram homogeneizadas em moinho planetário, por cinco minutos. A seguir, foram umidificadas com água, utilizando-se PVA (10%) como ligante. Após, as massas foram granuladas em peneira 20 ABNT (abertura 850 µm) para serem conformadas.

Conformação, Secagem e Queima: As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial. As massas cerâmicas foram secas ao ar por 24 horas e após em estufa, na temperatura de 110 ± 5 °C, por mais 24 horas. Os corpos-de-prova foram queimados em forno elétrico, tipo mufla, nas temperaturas de 1100, 1150, 1200, 1250, 1275 e 1300 °C com taxa de aquecimento de 150 K/h e patamar de uma hora na temperatura máxima de queima.

Caracterização do produto final: Os corpos cerâmicos obtidos foram caracterizados segundo suas propriedades físicas (densidade, retração linear e absorção de água) e propriedades mecânicas (resistência à flexão a quatro pontos). Por fim, as formulações que apresentaram propriedades tecnológicas mais próximas a uma cerâmica triaxial do tipo porcelana, tiveram seu impacto ambiental avaliado através de ensaios de lixiviação (NBR – 10005)², solubilização (NBR – 10006)³ e ensaio de emissões gasosas.

Tabela 1. Composição química das matérias-primas.

Óxido	Argila (%)	Areia (%)	Fundente (%)
SiO ₂	66,41	96,37	72,12
Al ₂ O ₃	29,39	0,92	1,26
Na ₂ O	0,22	0,12	13,69
K ₂ O	1,12	1,66	0,88
Fe ₂ O ₃	0,57	0,28	0,07
CaO	0,46	0,27	11,61
MgO	0,12	0,04	0,26
TiO ₂	0,94	0,07	0,03
P ₂ O ₅	0,28	0,16	0,02
ZrO ₂	0,24	0,07	0,01
SO ₃	0,21	-	-
Total	99,9	99,9	100

Tabela 2. Lixiviação da areia de fundição como pó, segundo a norma NBR 10005.

Parâmetros analisados	Fluoreto	Bário	Cádmio	Chumbo	Cromo _{total}	Prata
NBR 10004 (mg.L ⁻¹)	150	100	0,5	5	5	5
AF (mg.L ⁻¹)	0,36	<0,5	<0,01	<0,05	<0,02	<0,01

Tabela 3. Solubilização da areia de fundição como pó, segundo a norma NBR10006.

Parâmetros analisados	Sódio	Alumínio	Ferro	Cromo _{total}	Dureza	Fenol
NBR 10004 (mg.L ⁻¹)	200	0,2	0,3	0,05	500	0,001
AF (mg.L ⁻¹)	1	<0,2	<0,03	<0,02	31	0,311

3. Resultados e Discussão

3.1. Curva de gresificação

A Figura 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 areia de fundição e fundente à base de silicatos em função da temperatura de queima.

Na análise da curva de gresificação (Figura 1), observa-se que com o aumento da temperatura de queima ocorre um decréscimo da absorção de água para todos os corpos cerâmicos das formulações testadas. Isto ocorre devido a densificação dos corpos cerâmicos com o incremento na temperatura de queima via sinterização por fase vítrea.

Os resultados obtidos indicam ainda que a incorporação de uma maior quantidade fundente à base de silicatos (35%) levou a valores menores de absorção de água (AA), quando comparados aos corpos cerâmicos da formulação padrões (FP) formulados com 25% de fundente na temperatura de 1200 °C, alcançando as especificações técnicas de uma porcelana (AA < 0,5%). De um modo geral, a gresificação ficou similar para as diferentes formulações, chegando

a valores próximos de absorção de água e retração para o intervalo de temperatura entre 1200-1250 °C. Destaca-se na temperatura de queima de 1200 °C a melhor gresificação para formulação de maior percentual de fundente (35F) e a pior gresificação para a formulação de menor quantidade de fundente (15F), evidenciando a importância deste. A variação de teor de areia de fundição não teve influência na gresificação, apresentando um comportamento próximo do da formulação padrão.

Com exceção da formulação 15F de menor teor de fundente, a temperatura máxima de queima foi de 1250 °C, acima da qual ocorre o inchamento da porosidade fechada (*bloating*) e as peças expandem.

3.2. Densidade e resistência mecânica

A Tabela 5 apresenta os dados de densidade para as formulações estudadas.

Em relação à variação de densidade das formulações em função do teor de areia de fundição, nota-se que é possível a inserção de até 45% de areia de fundição na massa cerâmica triaxial, sem que prejudique a densificação do produto final. Salienta-se ainda, que a maior densidade foi alcançada para o intervalo de queima de 1200 e 1250 °C, sendo mais importante a quantidade de fundente a qual foi a mesma para as três formulações (15AF, 35AF e 45AF) do que a variação do percentual de areia.

A partir do gráfico da Figura 2, constata-se que a resistência mecânica dos corpos cerâmicos cresce com a temperatura, até um limite, a partir do qual ocorre o decréscimo desta propriedade. Este limite de temperatura variou entre 1200 °C, para as formulações FP, 15F, 35F e 45AF e 1250 °C, para as formulações 15AF e 35AF. Observa-se que o comportamento das curvas de resistência mecânica aponta para uma densificação dos corpos cerâmicos até

Tabela 4. Formulações das massas cerâmicas triaxiais, a partir de argila, fundente e areia de fundição.

Formulação	FP	15F	35F	15AF	35AF	45AF
Argila	50	60	40	60	40	30
Fundente de silicatos	25	15	35	25	25	25
Areia de fundição	25	25	25	15	35	45

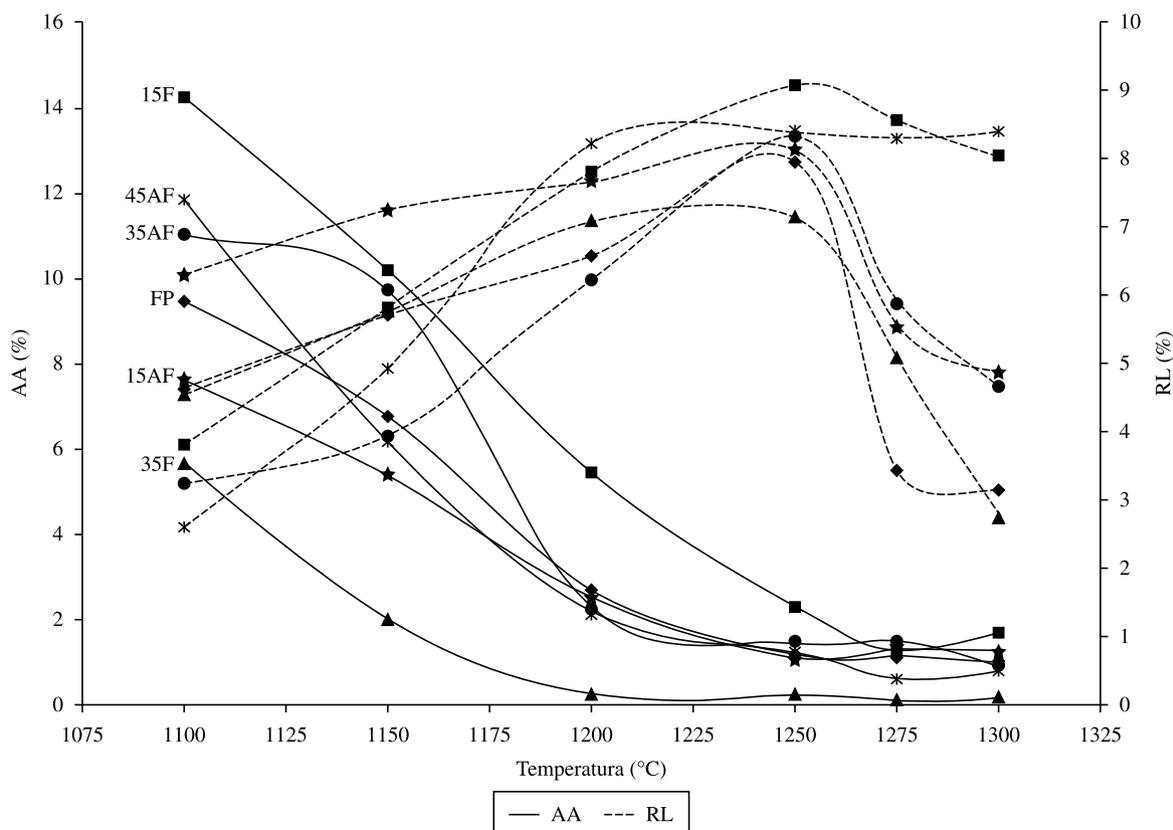


Figura 1. Curva de gresificação (absorção de água e retração linear em função da temperatura de queima) das diferentes formulações: FP, 15F, 35F, 15AF, 35AF e 45AF.

Tabela 5. Densidade dos corpos cerâmicos à verde e após queima.

Densidade Verde (g.cm ⁻³)	1100 (°C)	1150 (°C)	1200 (°C)	1250 (°C)	1275 (°C)	1300 (°C)
FP	1,83	1,94	1,99	2,08	2,19	1,59
15F	1,81	1,85	1,95	2,09	2,21	2,08
35F	1,82	1,96	2,05	2,17	2,08	1,76
15AF	1,81	1,99	2,07	2,08	2,13	1,63
35AF	1,83	1,89	1,93	2,10	2,22	1,87
45AF	1,79	1,84	1,98	2,19	2,19	2,10

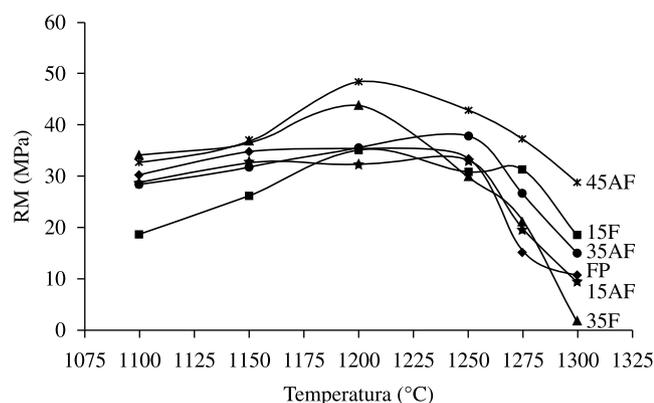


Figura 2. Resistência mecânica das formulações (FP, 15F, 35F, 15AF, 35AF e 45AF) em função das diferentes temperaturas de queima.

Tabela 6. Resistência mecânica para as temperaturas de queima 1200 e 1250 °C.

Resistência mecânica	1200 °C	1250 °C
FP	35,07 ^{4,34}	33,46 ^{3,92}
15F	30,18 ^{3,56}	28,88 ^{2,16}
35F	43,68 ^{1,01}	29,88 ^{3,79}
15AF	29,13 ^{4,87}	32,92 ^{3,07}
35AF	35,58 ^{2,03}	37,87 ^{4,03}
45AF	48,37 ^{7,45}	42,67 ^{3,11}

Nota: os números sobrescritos representam os respectivos desvios padrões para média de 7 amostras.

esta temperatura limite, em que se constata o acréscimo na densidade dos corpos cerâmicos (Tabela 5) e o decréscimo da absorção de água (Figura 1).

Analisando a resistência mecânica para as peças queimadas a 1200 e 1250 °C (Tabela 6), nota-se que as formulações apresentaram valores próximos ou superiores a 35 MPa, valor exigido para grês porcelanato⁴. Isto significa que, com pequenos ajustes na granulometria ou temperatura de queima, facilmente se obteria um produto que atende as normas de produto de alta qualificação como o grês porcelanato e porcelanas.

De um modo geral, a resistência mecânica é limitada pela presença de poros, trincas devido a presença de partículas grandes de quartzo, ou expansão da porosidade fechada⁶. Ou seja, algumas formulações precisariam de ajustes no ciclo de queima e/ou granulometria das matérias-primas. Isto ficou evidente na análise por microscopia eletrônica apresentada na Figura 3.

A análise por microsonda de raios X das fases identificadas durante a microscopia, e após, a análise por difração de raios X do corpo cerâmico, confirmou como principais fases o quartzo, a anortita e o predomínio da fase matriz vítrea formada por: O, Al, Si, Na e Ca.

3.3. Emissão de contaminantes

A fim de analisar o aspecto ambiental dos corpos cerâmicos das formulações 35F, queimada a 1200 °C e 45AF, queimada a 1250 °C foram avaliadas a emissão de contaminantes via lixiviação, solubilização. Este procedimento foi baseado em normas brasileiras. Os resultados apresentam-se nas Tabelas 7 e 8.

Analisando-se as Tabelas 7 e 8, constata-se que os corpos cerâmicos produzidos com fundente à base de silicatos e areia de fundição podem ser classificados como inerte, pois nenhum parâmetro foi excedido na lixiviação e solubilização.

Avaliaram-se também as taxas de emissões de gases durante o processo de queima, embora este ensaio não possua norma específica. Portanto, executou-se o mesmo ensaio em corpos cerâmicos de uma porcelana tradicional (PT) conformada com quartzo, feldspato e argila, para ser usado como referência das taxas de emissões. O ensaio consiste em lavar os gases da queima, visando-se analisar os elementos solubilizados.

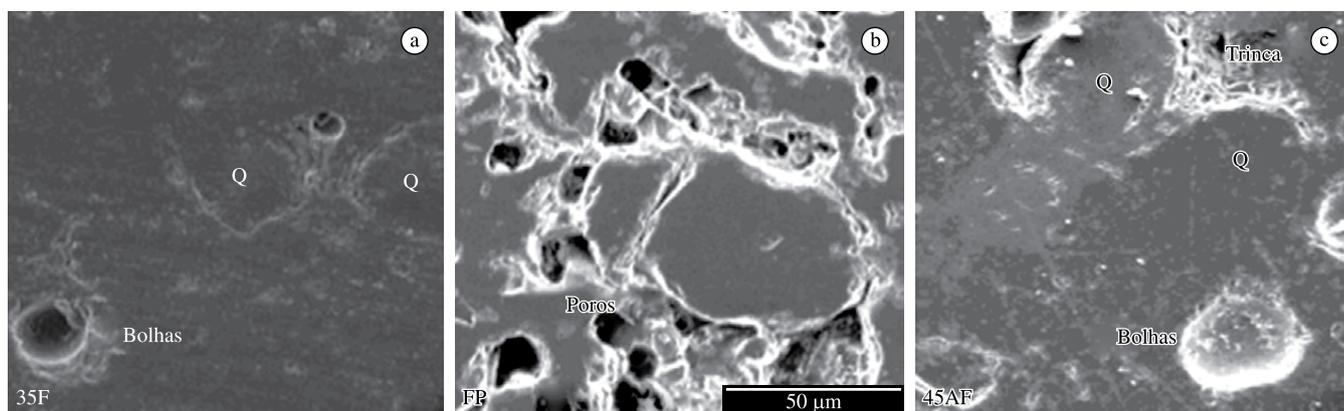


Figura 3. Micrografias das formulações a) FP queimada a 1200 °C; b) 35F queimada a 1200 °C; c) 45AF queimada a 1250 °C em um aumento de 400x.

Tabela 7. Lixiviação dos corpos cerâmicos das formulações 35F e 45AF segundo NBR-10005.

Parâmetros analisados	Fluoreto	Cádmio	Chumbo	Cromo	Bário	Prata
NBR-10004 (mg.L ⁻¹)	150	0,5	5	5	100	5
35F 1200 °C	0,14	<0,01	<0,05	<0,02	<0,05	<0,01
45AF 1250 °C	0,14	<0,01	<0,05	<0,02	<0,05	<0,01

Tabela 8. Solubilização dos corpos cerâmicos das formulações 35F e 45AF segundo NBR-10006.

Parâmetros analisados	Fenol
NBR-10004 (mg.L ⁻¹)	0,001
35F 1200 °C	<0,001
45AF 1250 °C	<0,001

Tabela 9. Taxas de emissões de gases dos corpos cerâmicos das formulações Tradicional, 35F e 45AF.

Parâmetros analisados	Fenol
PT (mg.L ⁻¹)	0,096
35F 1200 °C	0,155
45AF 1250 °C	0,826

A Tabela 9 mostra que os corpos cerâmicos produzidos com fundente à base de silicatos e areia de fundição aumentam a emissão de fenol, em relação à porcelana tradicional. Porém, como ainda não são estabelecidos limites de emissão deste gás e o resultado desta análise mostrou um baixo teor de emissão (<1 mg.L⁻¹), pode-se esperar a produção de corpos cerâmicos a partir deste resíduo.

4. Conclusões

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

- Foi possível a obtenção de corpos cerâmicos triaxiais utilizando-se uma argila plástica e dois resíduos, um de silicatos alcalinos e outro de areia de fundição. Os corpos cerâmicos conformados apresentaram qualidade para a produção de grês, faiança e porcelanas;
- Os corpos cerâmicos produzidos a partir das formulações 35F (queimados em 1200 °C) e 45AF (queimados em 1250 °C) avaliados segundo as normas NBR 10005 e 10006 foram considerados inertes, segundo os padrões estabelecidos pela NBR 10004;
- O acréscimo de maiores quantidades de fundente à base de silicatos levou a valores menores de absorção de água (AA),

quando comparados aos corpos cerâmicos da formulação padrão (FP) queimados na temperatura de 1200 °C, alcançando as especificações técnicas de uma porcelana;

- A variação de teor de areia de fundição não teve influência na gresificação, apresentando um comportamento próximo do da formulação padrão (FP);
- Não há variação significativa da densidade das formulações em função do teor de areia de fundição, podendo-se inserir até 45% de areia de fundição na massa cerâmica triaxial;
- Na densificação após queima, observou-se que a maior densidade foi alcançada para o intervalo de queima de 1200 e 1250 °C, sendo de significativa importância a quantidade de fundente adicionada que a variação do percentual de areia;
- A resistência mecânica dos corpos cerâmicos cresce com a temperatura, até um limite (1200 ou 1250 °C), aumentando a densificação; a partir daí ocorre o decréscimo desta propriedade devido a expansão dos corpos cerâmicos.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004** - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10005** - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial– Lixiviação de Resíduos- Procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10006** - Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Solubilização de Resíduos- Procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
4. BIFFI, G. **Il gres porcelanatto, manuale di fabbricazione e tecniche di impiego**. Faenza Editrice, 1997. 312 p.
5. MOTTA, J. F. et al. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 28-38, 2001.
6. ORAL, M. S. et al. Fracture-initiating flaws in whitewares containing quartz. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 82, p. 31-36, 1983.
7. SCHÜLLER, K. H. **Porcelain**. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics. Freiburg: Verlag Schmidt GmbH, 1979.