

Reformulação de um Esmalte Cerâmico Industrial Utilizando Resíduos Beneficiados em Substituição de Fritas e Matérias-primas Naturais

Luciana Maccarini Schabbach^{a,b*}, Márcio C. Fredel^a, Orestes E. Alarcon^a,

Fernanda Andreola^b, Isabella Lancellotti^b, Luisa Barbieri^b

^aNúcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos – CERMAT,
Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC,
Florianópolis, SC, Brasil

^bUniversità degli Studi di Modena e Reggio Emilia – UNIMORE, Modena – Itália

*e-mail: lumaccarini@gmail.com

Resumo: Um esmalte cerâmico industrial usado em revestimentos tipo “cotto” composto por olivina (silicato de magnésio e ferro $(Mg,Fe)_2SiO_4$) e fritas comerciais ricas em chumbo foi reformulado usando resíduos beneficiados (escórias de incineração e vidro cone de cinescópio). Tais resíduos foram previamente caracterizados e, com base nos resultados obtidos a olivina foi substituída pela escória de incineração e as fritas foram totalmente substituídas pelo vidro cone de cinescópio. Os esmaltes foram obtidos por moagem via úmida em laboratório industrial e suas propriedades técnicas e estéticas confrontadas com o padrão industrial. As formulações com resíduos apresentaram coeficiente de expansão térmica linear similar ao esmalte industrial, melhor resistência ao ataque ácido, características estéticas comparáveis e leve diminuição na resistência à manchas. O teste de lixiviação demonstrou que o percentual de liberação de óxido de chumbo é significativamente menor nos esmaltes reformulados com os resíduos quando comparados com o padrão industrial. Portanto, benefícios ambientais podem ser obtidos pela reformulação devido à redução do uso de matérias-primas naturais, fritas e elementos perigosos na formulação.

Palavras-chave: vidro de cinescópio (CRT), escórias de incineração, esmaltes cerâmicos.

1. Introdução

Em 2010 a geração de resíduos sólidos urbanos na Itália foi de 32,5 milhões de toneladas e a quantidade incinerada foi de 5,2 milhões de toneladas¹. Nesse país a quantidade de resíduos sólidos submetidos à incineração vem crescendo nos últimos anos devido ao alto custo de depósito em aterros sanitários e a escassa disponibilidade de espaço para estes. O processo de incineração por sua vez, produz resíduos sólidos: cinzas volantes e cinzas pesadas, também chamadas de escórias. No caso da incineração de resíduos sólidos urbanos, as cinzas volantes ou escórias leves representam em peso 3-5% da quantidade original de material incinerado e as cinzas pesadas ou escórias pesadas 20-35% da quantidade original de material incinerado^{2,3}. As cinzas volantes (recolhidas nos filtros na parte superior (chaminé) do incinerador são nocivas e representam perigo a saúde porque contêm altas concentrações de metais pesados como chumbo, cádmio, cobre e zinco, bem como pequenas quantidades de dioxinas e furanos⁴. Já as cinzas pesadas (recolhidas na saída da câmara de incineração) raramente contêm níveis significativos de metais pesados. Enquanto as cinzas volantes são sempre consideradas resíduos perigosos, as escórias pesadas são geralmente consideradas seguras para aterros sanitários após um certo nível de testes definidos pela legislação local⁵. Muitos esforços têm sido feitos para minimizar o efeito nocivo desses resíduos provenientes da incineração e para reciclar ou reutilizar uma parte destes. A recuperação de resíduos que são destinados ao aterro permite salvaguardar o ambiente e reduzir a necessidade de matérias primas naturais. Nos últimos anos na Itália foram criadas algumas empresas especializadas no tratamento de escórias de incineração, com o objetivo de minimizar a produção de resíduos, transformando-o em matéria-prima secundária ou alternativa. O tratamento começa a partir de um rigoroso processo de seleção e tratamento físico/mecânico (envelhecimento, peneiramento e lavagem) das escórias. Os

materiais obtidos nesse processo, embora provenientes de operações de recuperação de resíduos, são classificados como matérias-primas secundárias (MPS), e são usados como substitutos de matérias-primas naturais extraídas principalmente para a indústria cimenteira.

Outra categoria importante são os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) e a Comunidade Europeia classifica os REEE como resíduos perigosos. 80% destes resíduos são constituídos por televisores e monitores. Estima-se que aproximadamente 65% do peso de um aparelho de televisão ou um monitor de computador é constituído por vidros do tubo de raios catódicos (CRT). Na Itália, em 2010, a quantidade de REEE produzidos foi de 845 mil toneladas, com um percentual de reciclo/recuperação de metais e compostos metálicos limitados a 28%¹. Os CRTs (Figura 1) são normalmente feitos de vários componentes de vidro divididos em quatro tipologias (tela ou painel, cone ou funil, pescoço e frita de junção), cada um deles com uma composição química e propriedades diferentes⁶. Vidros cone contêm principalmente chumbo, enquanto o vidro da tela tem outros metais perigosos como bário e estrôncio. Por estas razões, há uma urgência crescente em desenvolver novas aplicações para o vidro CRT de acordo com os Decretos Legislativos relativos à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos (RoHS), e 2002/96/CE e 2003/108/CE na gestão dos WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment).

Muitas investigações foram realizadas pelos autores com relação à valorização de resíduos⁷⁻¹³, em especial no setor de cerâmico, que consome grandes quantidades de matérias-primas. No presente trabalho, os autores têm focado a sua atenção na reformulação de um esmalte cerâmico industrial usando vidro CRT (cone) e escórias pesadas de incineração, ambos pré-tratados, a fim de valorizar

algumas características dessas matérias-primas secundárias para a obtenção de benefícios ambientais.

Os esmaltes cerâmicos podem ser definidos como camadas que têm essencialmente duas funções: técnica e estética. A função técnica é render a superfície dos revestimentos cerâmicos completamente à prova d'água, tornando mais fácil a remoção de qualquer substância susceptível de causar sujeira ou manchas. A função estética dos vidrados é dar ao produto cerâmico uma superfície brilhante, colorida, com decorações variadas¹⁴. Suspensões de esmalte são compostas de diferentes tipos de matérias-primas: óxidos, pigmentos, feldspatos e fritas. As fritas (fração vítrea) são obtidas a partir de misturas de silicatos e carbonatos que são fundidos e rapidamente resfriados em água.

2. Materiais e Procedimento Experimental

2.1. Matérias-primas secundárias (MPS)

Neste estudo as matérias-primas secundárias utilizadas para a reformulação do esmalte industrial foram escórias pesadas provenientes da incineração (após tratamento) recebidas em duas frações: grossa (GL) com diâmetro de cerca de 2-8 mm e fina (F) com diâmetro de cerca de 0-2 mm. Também foi usado o vidro CRT cone descontaminado (diâmetro de cerca de 5-7 mm). As escórias contêm ferro (cerca de 10% e 4% nas frações fina e grossa, respectivamente), cálcio, alumínio e óxidos de silício (variável em função do tamanho das partículas), como mostra a Figura 2; enquanto o vidro CRT cone tem um elevado teor de sílica (em torno de 58%) e óxido de chumbo (cerca de 17%). O esmalte industrial escolhido para a reformulação contém olivina um mineral a base de silicato de magnésio e ferro ((Mg,Fe)₂SiO₄) que confere a cor ocre, sendo chamado por esse motivo de “esmalte couro”. Este esmalte é utilizado para a produção de revestimentos cerâmicos do tipo “Cotto” e é preparado com fritas ricas em chumbo para realçar a sua cor (quantidades de óxido de chumbo cerca de 30% em peso). Tendo em vista a presença de elementos cromóforos nas escórias (em particular, ferro) e a presença de chumbo no vidro cone, estas duas MPS foram utilizadas como substitutas das fritas ricas em chumbo e da olivina, respectivamente, como indicado na Figura 2.

2.2. Preparação dos esmaltes

Foram preparadas composições de esmalte com escórias (22-32% em peso) de ambas as frações (fina e grossa) e vidro cone (29-33%

em peso) juntamente com outras matérias-primas típicas por moagem a úmido (35% de água, 40 min.) utilizando um moinho de bolas de laboratório. Após a moagem, a densidade do esmalte foi controlada por picnometria e, em seguida, foi realizada a aplicação a binil sobre um suporte cerâmico (porcelanato). A queima foi efetuada num forno elétrico a rolos semi-industrial a 1170 °C durante 40 minutos. Após alguns testes preliminares verificou-se a necessidade de adição de talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) para equilibrar a razão de Fe/Mg das escórias e fazer com que esta caísse dentro da faixa de composição da olivina. Dois esmaltes com escórias finas (denominados A e B) foram selecionados para a caracterização. A formulação A contém 22% de escória fina e 32% de vidro cone, enquanto a formulação B contém 32% de escória fina e 29% de vidro cone. A Tabela 1 mostra a composição química em óxidos das duas formulações selecionadas com MPS (A e B) e do esmalte de referência.

2.3. Caracterização dos esmaltes

O aspecto estético (cor) dos esmaltes após a queima (sistema CIELab) foi medido usando um espectrofotômetro (COROB - Color Engineering) com iluminante D65 e observador 10°. Foram medidos os seguintes parâmetros: L* (luminosidade) do branco absoluto L* = 100 a preto L* = 0, a* (vermelho-verde), b* (amarelo-azul) a partir do espectro visível.

Os testes de resistência química (com HCl 3% em peso) e de resistência à manchas também foram realizados nos esmaltes de acordo com a normas UNI EN ISO 10.545,13 e UNI EN ISO 10.545,14, respectivamente¹⁵. No ensaio de resistência a manchas foi utilizado um agente manchador verde (pasta preparada com 40% em peso de Cr₂O₃ e óleo leve). A classificação (segundo a norma) foi feita por inspeção visível após o procedimento de limpeza.



Figura 1. Componentes de um televisor CRT.

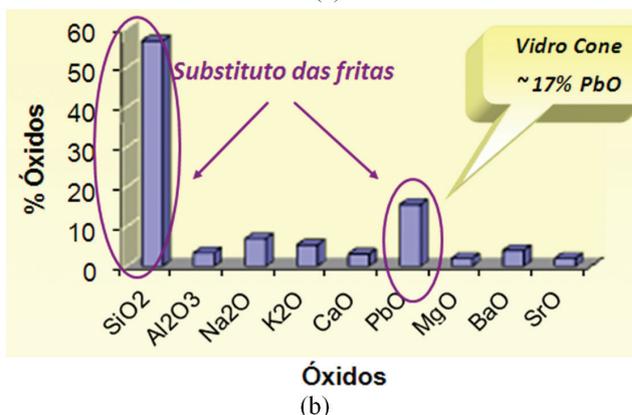
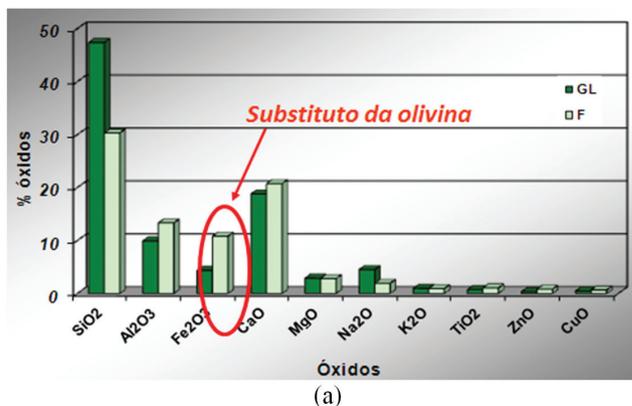


Figura 2. Representação da composição química em óxidos das MPS usadas. (a) escórias de incineração grossa (GL) e fina (F), (b) vidro cone.

Para verificar as características ambientais dos esmaltes estudados, o ensaio de lixiviação foi realizado seguindo a norma UNI EN ISO 10.545,15¹⁵. Amostras cúbicas dos esmaltes foram imersas em solução de ácido acético (4% vol) por 24 h. A concentração de chumbo libertada foi medida por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP- Varian Liberty 200).

O coeficiente de expansão térmica dos esmaltes foi medido com um Dilatômetro ótico (modelo Misura 3, Expert System) no range de 50-400 °C. Medições de difração de raios-X foram também realizadas na superfície dos esmaltes no range 5-70° 2θ, utilizando um difratômetro para camadas finas (X-Pert Philips, filtro de Ni, radiação Cu Kα, com suporte de amostras MPSS) a fim de identificar as fases cristalinas desenvolvidas.

Tabela 1. Composição química em % óxidos do esmalte de referência e das formulações A e B com matérias-primas secundárias (MPS).

Óxido	Esmalte Referência	A	B
SiO ₂	31,46	42,64	41,29
Al ₂ O ₃	2,43	4,33	5,41
Fe ₂ O ₃	0,92	2,64	3,62
ZrO ₂	19,62	18,45	16,31
CaO	0,85	5,92	7,70
MgO	4,27	5,26	4,99
Na ₂ O	0,55	2,72	2,63
K ₂ O	0,49	2,02	1,90
TiO ₂	1,94	2,60	2,43
ZnO	1,98	0,26	0,33
PbO	30,44	5,13	4,58
BaO	-	1,32	1,18
SrO	-	0,64	0,57
B ₂ O ₃	3,36	0,07	0,10
SnO ₂	1,00	1,18	1,05
Outros	-	1,31	1,71
P.F.	0,68	3,48	4,16
Total	99,99	99,97	99,96

3. Resultados e Discussão

O esmalte industrial usado neste estudo contém olivina (cerca de 20 %) um silicato de ferro de magnésio (Mg,Fe)₂SiO₄ que confere a cor e particular efeito superficial (maciez). A olivina é uma mistura dos isomorfos fosterite (Mg₂SiO₄) e faialite (Fe₂SiO₄), ambos solúveis em todas as proporções, onde os íons Mg²⁺ e Fe²⁺ podem ser substituídos dentro da rede cristalina. O efeito cromático é devido os íons dissolvidos no vidro (frita), e nesse caso o vidro cone CRT foi usado como agente fundente para melhorar a dissolução dos íons Mg²⁺ e Fe²⁺.

Testes preliminares mostraram que as formulações com a escória grossa não desenvolveram a coloração desejada (ficaram esverdeadas, como indicado na Figura 3) e, portanto, tais formulações não foram caracterizadas. Já as formulações com a escória fina forneceram bons resultados, mas a adição de talco é necessária para obter a tonalidade desejada (próxima do esmalte industrial de partida). O “esmalte couro” industrial pode apresentar várias tonalidades, como mostra a Figura 3, onde é evidenciado no sistema CIELab a região coberta pelas diversas tonalidades do esmalte industrial e das formulações A e B com a escória fina. As formulações A e B estão dentro da região delimitada pelo esmalte industrial, ao contrário das formulações com escória grossa que estão localizadas fora (na região da cor verde). Em relação aos valores L*, é possível notar que as composições A e B mostram menor luminosidade (cor mais intensa) do que as do esmalte industrial, enquanto as composições com escórias grossas apresentam alta luminosidade (cor mais clara).

Os resultados dos testes de resistência química e de resistência a manchas são apresentados na Tabela 2. Com relação ao teste de resistência a ácidos os esmaltes com MPS não apresentam qualquer alteração no aspecto visível, enquanto o esmalte industrial apresentou uma leve mudança no aspecto visual. No teste de resistência a manchas, a mancha foi eliminada com água no esmalte industrial e para as composições A e B as manchas foram eliminados com agente detergente leve e forte, respectivamente. Tal comportamento deve-se provavelmente às características da superfície das amostras com MPS (rugosidade porosidade, etc.) que podem ainda ser melhoradas.

As novas formulações têm conteúdos de óxido de chumbo significativamente diferentes em relação ao esmalte industrial. No esmalte industrial a quantidade de óxido de chumbo está em torno a 30% em peso, enquanto que nas formulações A e B está presente em

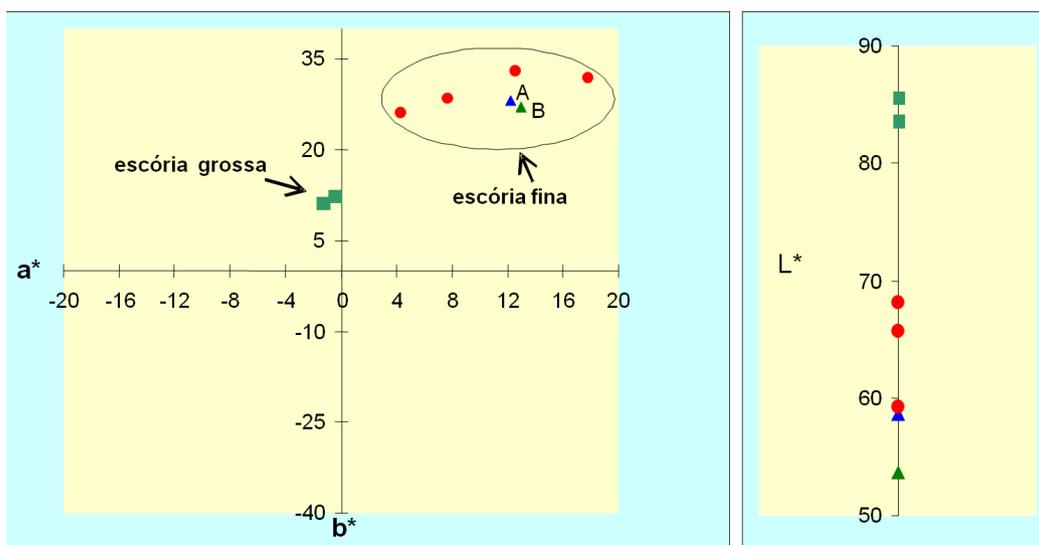


Figura 3. Coordenadas do sistema CIELab para o esmalte industrial nas diversas tonalidades (esferas) e para as formulações preparadas com MPS (triângulos: escórias finas; quadrados: escórias grossas).

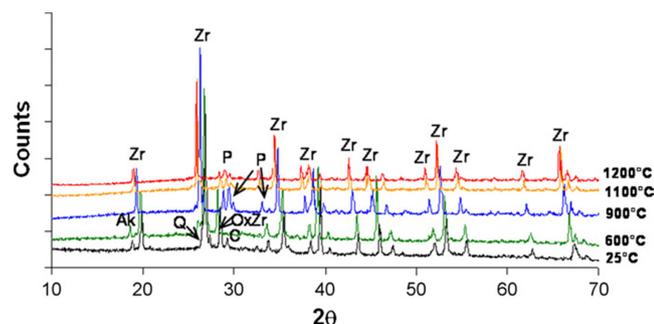
Tabela 2. Testes de resistência a ácidos e resistência à manchas para os esmaltes estudados.

Amostra	Classe de Resistência a Ácidos*	Classe de Resistência à Manchas**
Esmalte Industrial	B	5
Esmalte A	A	4
Esmalte B	A	3

*A = nenhum efeito visível, B = leve mudança no aspecto; C = efeito visível e material removido. **5 = mancha removida com água, 4 = mancha removida com detergente leve, 3 = mancha removida com agente forte, 2 = mancha removida após imersão em acetona, 1 = mancha não removida.

Tabela 3. Concentração de chumbo na solução do teste de lixiviação e percentual de chumbo lixiviado para os esmaltes estudados.

Amostra	Pb (ppm)	% Pb lixiviado
Esmalte Industrial	50,6600	0,167
Esmalte A	0,6762	0,013
Esmalte B	1,5104	0,033

**Figura 4.** Difração de raios X do esmalte A a diferentes temperaturas. Q= quartzo, Ak= akermanita. C=calcita, P= piroxênio e Zr= silicato de zircônio.**Figura 5.** Protótipos semi-industriais obtidos com os esmaltes reformulados com MPS.

torno de 5% em peso. Na Tabela 3 são apresentados os resultados do teste de lixiviação (concentração de chumbo medida na solução e respectivo percentual de lixiviação). Os percentuais de chumbo lixiviado para os esmaltes A e B são em torno de 13 e 5 vezes menor do que o apresentado pelo esmalte industrial.

Na análise de difração de raios X foram identificadas as seguintes fases cristalinas para o esmalte industrial: silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), olivina ($Mg_{1,77}Fe_{0,23}(SiO_4)$) e rutilo (TiO_2). Já nas formulações A e B estão presentes silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) e piroxênio (solução sólida de diopsídio ($CaMgSi_2O_6$) e augita ($Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$)) de acordo com a composição química das escórias adicionadas que são ricas em cálcio e ferro. Os difratogramas do esmalte A a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4. Observa-se que a 900 °C

o piroxênio já está presente, permanecendo até 1200 °C. É esta fase cristalina responsável pela coloração dos esmaltes reformulados com MPS, como mostra a Figura 5.

Apesar das diferentes fases cristalinas, os esmaltes A e B têm um coeficiente de dilatação térmica similar ao esmalte industrial ($65 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), o que assegura a mesma aplicabilidade e compatibilidade com o suporte do produto industrial de referência.

4. Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram a possibilidade de reformular um esmalte industrial com as matérias-primas secundárias (MPS) escória de incineração e vidro CTR cone. Em particular, os esmaltes reformulados apresentaram melhor resistência a ácidos e características estéticas semelhantes. A porcentagem de óxido de chumbo nas formulações propostas é significativamente menor do que no esmalte industrial, assim como a porcentagem lixiviada. Os resultados interessantes obtidos encorajam um aprofundamento do estudo a nível industrial pelos bons resultados tecnológicos e as vantagens ambientais oferecidas. A valorização das MPS selecionadas na aplicação estudada implica: redução do uso de matérias-primas naturais, economia de energia (evitando o uso de fritas comerciais) e redução de chumbo na composição de acordo com a diretiva REACH europeia. Além disso, considerando a alta porcentagem (50-60%), de MPS utilizadas nestas formulações, boas oportunidades para o LEED (Leadership in Energy and Environmental Design) são previstas.

Referências

1. ISTITUTO SUPERIORE PER LA PROTEZIONE E LA RICERCA AMBIENTALE – ISPRA. **Waste Report**. 2012. Disponível em: <<http://www.isprambiente.gov.it/files/publicazioni/rapporti/rifiuti2012/rapporto-rifiuti-2012-estratto.pdf>>.
2. EUROPEAN COMMISSION. Directorate-General. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies (Seville). Technologies for Sustainable Development European IPPC Bureau. **Integrated Pollution Prevention and Control Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration**. Draft March, 2004.
3. LAPA, N. et al. Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. **Waste Manage.** v. 22, p. 583-593, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00009-0)
4. CHAN, C. C. **Behavior of metals in MSW fly ash during roasting with chlorinating agents**. 1997. Thesis (Doctorate)-Chemical Engineering Department at University of Toronto, Toronto, 1997.
5. ENVIRONMENTAL and Health Risks Associated with the Use of Processed Incinerator Bottom Ash in Road Construction. BREWEB, Oct 2003. Report AEAT/ENV/R/0716.
6. ANDREOLA, F. et al. CRT glass state of the art. A case of study: recycling in ceramic glazes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1623-1629, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.009>
7. ANDREOLA, F. et al. Glass ceramics obtained by the recycling of end life cathode ray tubes glasses. **Waste Manage.** v. 25, p. 183-189, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.007>
8. ANDREOLA, F. et al. Reutilization of waste inert glass from the disposal of polluted dredging spoils by the obtainment of ceramic products for tiles applications. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 19, p. 5259-5264, 2005. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-4421-2>

9. ANDREOLA, F. et al. Industrial wastes recycling in bricks manufacture, 1st part. **Materiales de Construcción**, v. 55, n. 280, p. 5-16, 2005.
10. ANDREOLA, F. et al. Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. **Ceramic International**, v. 34, p. 1289-1295, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.03.013>
11. SCHABBACH, L. M. et al. Minimization of Pb content in a ceramic glaze by reformulation the composition with secondary raw materials. **Ceramics International**, v. 37, p. 1367-1375, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.12.009>
12. SCHABBACH, L. M. et al. Valorization of MSWI bottom ash through ceramic glazing process: a new technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 23, p. 147-157, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.029>
13. SCHABBACH, L. M. et al. Post-treated incinerator bottom ash as alternative raw material for ceramic manufacturing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2843-2852, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.020>
14. GLAZING and Decoration of Ceramic Tiles. ACIMAC, 2000.
15. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **EN ISO Norms for Ceramic Tiles – Testing Methods**. ISO. EN ISO 10545 part 13; EN ISO 10545 part 14 and EN ISO 10545 part 15.