Cerâmica Industrial

QUALICer'14

http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2015.008

Seleção de Aditivos para Redução da Toxicidade do Quartzo em Formulações Cerâmicas

A. Escrig[a], M. J. Ibáñez[a], E. Monfort[a]*, G. Bonvicini[b], A. Salomoni[b], O. Creutzenberg[c], C. Ziemann[c]

[a] *Instituto de Tecnología Cerámica – ITC, Universitat Jaume I, Castellón, Espanha*

[b] *Centro Ceramico di Bologna – CCB, Bologna, Itália*

[c] *Fraunhofer Institute for Toxicology and Experimental Medicine – ITEM, Hannover, Alemanha*

**e-mail: eliseo.monfort@itc.uji.es*

Resumo

O ambiente de trabalho das indústrias cerâmicas tradicionais contém grande quantidade de quartzo A inalação de sílica cristalina, na forma de quartzo, pode produzir a silicose. Porém, a substituição de quartzo nas formulações cerâmicas não é possível devido à função que este desempenha no processo cerâmico. A toxicidade do quartzo está condicionada à química da superfície de suas partículas devido à presença dos grupos silanol (Si-OH). O bloqueio destes grupos para que não ajam sobre as membranas celulares pode reduzir ou mesmo eliminar totalmente seu efeito tóxico. Desta forma, neste trabalho é estudada a incorporação, em formulações cerâmicas, de aditivos para recobrir a superfície do quartzo, reduzindo assim sua toxicidade. Os aditivos selecionados foram nano alumina, lactato de alumínio e organossilanos. Estes compostos foram adicionados às suspensões de formulações do substrato de revestimento poroso, porcelana sanitária e porcelana de mesa e no vidrado para porcelana de mesa. O tratamento do quartzo consistiu de hidrólise, dispersão do aditivo, adição do quartzo e filtração e lavação da suspensão obtida. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica (MEV), termogravimetria (TG), potencial zeta, espectrometria de fotoelétrons (XPS), viscosimetria (Gallenkamp) e comportamento durante processamento (viscosidade aparente, densidade aparente e resistência mecânica). Os resultados mostraram que a incorporação de aditivos em formulações cerâmicas com objetivo de reduzir a toxicidade do quartzo parece ser tecnicamente viável. O uso destes aditivos produz o recobrimento das partículas de quartzo, efeito necessário para a redução de sua toxicidade.

Palavras-chave: quartzo; silicose; tratamento superficial; toxicidade.

1. Introdução

A inalação prolongada de partículas de sílica cristalina pode causar a reação patológica bem conhecida, denominada silicose. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) em 1997 classificou a sílica cristalina respirável (SCR), nas formas de quartzo e cristobalita, como carcinogênicos para os humanos (classe 1)[1]. As indústrias cerâmicas poderiam ser afetadas por estas circunstâncias, pois vários de seus produtos (tijolos e telhas, placas, sanitários, louças) são fabricados com matérias-primas que contêm quartzo, tais como argilas, areias ou o próprio quartzo.

Consequentemente, nos ambientes de trabalho destes tipos de empresas podem existir grandes quantidades deste contaminante. A substituição de quartzo nas formulações cerâmicas não é possível devido ao importante papel que este desempenha no processo cerâmico. A toxicidade dos agentes particulados, ao contrário daquela dos moleculares, não é totalmente determinada por sua fórmula química, mas sua reatividade depende muito de outros fatores, como a história química, térmica e mecânica das partículas.

Apesar das evidências para a classificação do quartzo, a IARC reconhece que a silicose pare ser um precursor necessário para o aumento do risco de câncer do pulmão. Além disto, o aumento do risco não é detectado em todos os ambientes industriais e parece depender das características inerentes à própria sílica e a fatores externos[1]. O fato da toxicidade da SCR estar condicionada a "fatores externos" sugere duas possibilidades: que a SCR não é tóxica por ela mesma, mas que deve ser ativada por outra substância ou, mais provavelmente, que outras substâncias que acompanham a SCR podem inibir sua toxicidade[2]. Em qualquer caso, na prática isto significa que podem haver dois agentes químicos com a mesma composição nominal (SiO_2), mas com uma toxicidade radicalmente oposta.

Estudos[1,2] sugerem que a toxicidade do quartzo está condicionada à química de superfície de suas partículas e, concretamente, pela densidade e abundância dos grupos silanol. Teoricamente, o bloqueio destes grupos para que não interatuem com as membranas celulares poderia reduzir ou mesmo eliminar totalmente o efeito tóxico, o que foi comprovado por diversos pesquisadores[3-14] pelo tratamento do quartzo com diversas substâncias, reduzindo assim sua toxicidade. O mecanismo pelo qual atuam estas substâncias consiste em formar um recobrimento superficial sobre o quartzo, para que seus grupos silanois não sejam acessíveis para interatuar com os meios biológicos.

Schlipköter e Brockhaus[3] postularam que precisamente os grupos silanol (Si-OH) na superfície do quartzo são os mediadores do efeito patológico da SCR e que, o que é mais notável, deveria ser possível neutralizar estes centros ativos por moléculas que sejam adsorvidas fortemente a eles. O óxido N de polivinilpiridina (PVPNO) possui esta característica. O grupo O- deste composto forma pontes de hidrogênio com os silanois, produzindo um recobrimento sobre as partículas de SCR. O tratamento de SCR com PVPNO reduz a hemólise, a cito toxicidade e o dano sobre os macrófagos[4]. Outra substância com capacidade para a inibição da toxicidade do quartzo é o lactato de alumínio[5-7]. O lactato de alumínio tem uma eficácia comparável à do PVPNO[8]. Seu efeito é tão evidente que é utilizado para distinguir a toxicidade específica do quartzo em misturas de pós[9].

Também foram obtidos excelentes resultados com o uso de organossilanos[10-12]. Ao contrário do PVPNO, que forma pontes de hidrogênio com o quartzo, os organossilanos reagem quimicamente com os grupos silanol da superfície do quartzo. Desta forma, é obtido um recobrimento que pode resistir ao processamento dado ao pó tratado, bem como aos fluidos biológicos. Os organossilanos são utilizados comumente para o tratamento (funcionalização) de superfícies silícicas[13].

Por fim, certos autores[14] demonstraram que os ácidos fortes de Lewis, como o $AlCl_3$ e o $FeCl_3$, também são capazes de modular a ação lesiva da SCR. Além disto, estes autores comprovaram que a quantidade necessária para produzir a máxima inibição coincide precisamente com a requerida para tornar o quartzo isoelétrico, o que comprova a hipótese do mecanismo baseado nos silanois.

Deve-se salientar que, apesar desta linha de pesquisa ter sido iniciada nos anos 1960, aparentemente nenhuma destas substâncias foi utilizada para estes fins em escala industrial. Seguramente, o baixo valor agregado do quartzo como matéria-prima influenciou neste sentido. No entanto, pela ampla variedade dos compostos disponíveis e pelo potencial benéfico em termos de proteção à saúde dos trabalhadores, acredita-se ser conveniente explorar esta possibilidade para os setores cerâmicos tradicionais.

Neste trabalho foram identificados os compostos mais econômicos e que são adequados para serem integrados mais facilmente ao processo cerâmico. Foi estudada a possibilidade de recobrir o quartzo presente em formulações cerâmicas tradicionais com os compostos selecionados, de modo que não alterem significativamente o processo. Mesmo assim, foi comprovado se efetivamente o quartzo resulta recoberto adequadamente pelo composto utilizado. Em próximos trabalhos será determinada a redução da toxicidade associada ao uso destes recobrimentos.

Foi estudada a incorporação, nas formulações cerâmicas, de certos aditivos para recobrir a superfície do quartzo, reduzindo assim sua toxicidade. As substâncias selecionadas foram nano alumina, lactato de alumínio e organossilanos. Os últimos são uma família muito grande de compostos que permitem, além de reduzir a toxicidade do quartzo, funcionalizar sua superfície, conferindo a esta diversas propriedades. A adição destes compostos foi projetada para não ser necessária uma alteração significativa do processo cerâmico. Foram selecionados os compostos que não tiveram comportamento negativo durante o processo.

2. Metodologia

2.1. Seleção das formulações e etapas de processo para incorporação do recobrimento

O presente trabalho trata dos produtos cerâmicos tradicionais fabricados por via úmida. Os motivos para a restrição do campo de aplicação da tecnologia de recobrimentos são muitos, dentre eles podem ser destacados:

- Os produtos cerâmicos fabricados por via seca (principalmente tijolos e telhas) normalmente apresentam um valor agregado por unidade de massa muito reduzido, o que dificulta a viabilidade econômica do processo de recobrimento;
- As suspensões aquosas são o meio adequado para dispersar os aditivos e para que ocorram as reações químicas e/ou processos coloidais pelos quais se produz o recobrimento;
- Alguns produtos fabricados por via úmida incorporam quartzo beneficiado em suas formulações. O quartzo livre é mais ativo biologicamente que aquele que se encontra integrado nas argilas, por exemplo[9].

Os setores cerâmicos considerados são: placas cerâmicas, sanitários e porcelana de mesa. Quatro formulações foram selecionadas para representar as distintas etapas que ocorrem nestes processos:

- Substrato de placas de revestimento poroso de queima vermelha;
- Substrato de porcelana de mesa moldado por prensagem isostática;
- Substrato de porcelana sanitária;
- Vidrado não fritado para porcelana de mesa.

A primeira composição não incluía quartzo livre, pois este se encontrava integrado com as argilas, embora nas outras três formulações o quartzo fosse um componente separado (livre).

Com relação à etapa do processo para incorporação dos aditivos, a preparação das suspensões aquosas foi considerada a mais adequada pelas razões técnicas e econômicas já citadas. As formulações de revestimento poroso e de vidrado para louça foram submetidas a um processo de moagem via úmida em moinhos de bolas, enquanto as suspensões das formulações restantes foram preparadas por diluição.

2.2. Seleção preliminar dos aditivos e preparação das amostras

Como já indicado, há uma ampla variedade de aditivos que podem ser utilizados para a redução da toxicidade do quartzo presente nas formulações cerâmicas. Com objetivo

de estabelecer uma primeira seleção dos mesmos, foram adotados os seguintes critérios:

- Que fosse disponível em quantidades industriais. O PVPNO, por exemplo, é usado somente em escala de laboratório;
- Que o preço para grandes quantidades não superasse 5 €/kg, para que uma dosagem razoável do composto não resultasse em custos desproporcionais;
- Que não apresentasse efeitos negativos previsíveis sobre o processo. Por exemplo, o efeito floculante do $AlCl_3$ é bem conhecido.

Com base nestes critérios, dos compostos citados anteriormente foram selecionados o lactato de alumínio e vários organossilanos com vários grupos funcionais. Embora não existam estudos na bibliografia, também foi considerada a nano alumina como um possível aditivo para a redução da toxicidade do quartzo.

Como consequência da presença de grupos silanol em sua superfície, o quartzo apresenta um ponto isoelétrico – valor para o qual o potencial zeta (ζ) é zero – extremamente baixo, próximo a 2. Ao contrário, o ponto isoelétrico da alumina é próximo a 9[15]. Isto significa que, em um intervalo relativamente amplo de pH, o quartzo e a nano alumina terão cargas superficiais opostas, produzindo-se deste modo o recobrimento por mecanismos eletrostáticos.

O quartzo utilizado na composição de sanitários foi escolhido para definir o procedimento de recobrimento e assim comprovar que este efetivamente ocorre. Porém, também foram realizadas provas pontuais com outros tipos de quartzo para verificar a representatividade dos resultados.

O tratamento do quartzo, em geral, consistiu das seguintes etapas:

1. Hidrólise. Uma hidrólise prévia era necessária para alguns organossilanos, para que seus grupos alcóxi fossem dissociados, resultando nos grupos silanol. Como a hidrólise ocorre mais rapidamente em meio ácido, esta etapa foi realizada adicionando-se HCl 0,01 M ao aditivo, agitando-se a mistura até se obter um líquido homogêneo.
2. Dispersão do aditivo em água. Ao aditivo foi adicionada a quantidade de água necessária à fórmula. Para o caso da nano alumina, a agitação foi mantida durante 30 minutos para favorecer sua adequada dispersão.
3. Adição do quartzo. A suspensão resultante foi mantida em agitação durante o tempo de reação correspondente.
4. Filtração da suspensão e lavagem com etanol. Passado o tempo de reação, a suspensão foi filtrada em um frasco Kitasato e o pó resultante foi lavado repetidamente com etanol para eliminar qualquer excesso de aditivo.

2.3. Efetividade dos recobrimentos

Dependendo da natureza do recobrimento, várias técnicas instrumentais foram utilizadas para comprovar a eficiência da formação de um recobrimento sobre as partículas de quartzo.

As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas de nano alumina recobrindo o quartzo podem ser observadas diretamente com esta técnica. Ao contrário, os recobrimentos orgânicos formam uma camada fina dificilmente detectada por MEV. Nestes casos, o MEV permite verificar que as amostras não contêm agregados de aditivo sem reagir.

A termogravimetria (TG) tem sido empregada na bibliografia para a caracterização de recobrimentos de organossilanos sobre partículas de sílica[16]. Esta técnica permite avaliar a estabilidade do recobrimento em função da temperatura e também quantificar a quantidade presente na amostra.

O potencial ζ do quartzo em suspensão aquosa é uma medida de sua carga elétrica superficial. Desta forma, o recobrimento do quartzo com aditivos com carga positiva deveria aumentar o potencial ζ deste, que é negativo sob pH > 2. Este efeito foi observado em tratamentos com $AlCl_3$[14], bem como com silanos com grupos amino[17]. A nano alumina deveria produzir um efeito similar, como comentado previamente. Desta forma, para determinados compostos foi possível avaliar o recobrimento pela determinação do potencial ζ.

A espectrometria de fotoelétrons (XPS) permite analisar a camada superficial das amostras com aproximadamente 10 nm. Esta técnica foi utilizada para quantificar a presença de elementos que identificassem os recobrimentos sobre a superfície do quartzo.

2.4. Comportamento durante o processamento

O estudo da capacidade de recobrimento do quartzo pelos aditivos selecionados permitiu identificar os mais efetivos, bem como as dosagens e tempos de reação mais adequados. Para o lactato de alumínio não foi necessário realizar este estudo prévio, pois este composto foi empregado nos ensaios toxicológicos para diferenciar a toxicidade específica do quartzo[9], sendo possível determinar, deste modo, a dosagem mínima necessária para produzir a inibição.

As formulações utilizadas para o estudo do comportamento durante o processamento foram preparadas do modo mais similar possível ao procedimento empregado no estudo da efetividade dos aditivos:

- Para as formulações do substrato (corpo) de sanitários e porcelana de mesa o quartzo foi tratado da maneira descrita, com exceção da filtração do pó, e em seguida foram adicionados os componentes restantes da maneira usual.
- Para a composição de revestimento, por não conter quartzo livre, o tratamento foi realizado sobre o conjunto da composição.

- O vidrado para louça foi submetido a uma moagem enérgica (70 h), o que poderia degradar o aditivo e que dificilmente é reprodutível em laboratório. Por esta razão, para este caso o aditivo foi adicionado a uma suspensão de vidrado preparada industrialmente.

Dependendo do produto fabricado, distintos controles foram aplicados sobre as formulações tratadas. As suspensões das formulações de substrato para placas e louça foram secas por atomização. A viscosidade e a tixotropia que estas suspensões apresentam após o tratamento foram controladas com um viscosímetro de fio de torsão tipo Gallenkamp. As suspensões foram atomizadas em um atomizador semi industrial e com o grânulo (pó) atomizado foram obtidos os diagramas de compactação e foi determinada a resistência mecânica a seco das peças conformadas. Adicionalmente, para a composição das placas foi determinada sua tendência à formação de coração negro. Os procedimentos utilizados são descritos na referência[18].

As suspensões da composição de sanitário foram submetidas a um processo de conformação por colagem. Para esta composição a influência dos aditivos sobre o comportamento reológico das suspensões tratadas foi estudada com um viscosímetro rotacional. Além disto, a velocidade de colagem foi determinada com um procedimento que registra o tempo de colagem de volumes crescentes de suspensão.

O efeito do uso dos aditivos sobre a suspensão de vidrado para louça também foi estudado com um viscosímetro rotacional.

3. Resultados

3.1. Efetividade dos recobrimentos

Nesta seção são apresentados somente os resultados obtidos com os aditivos que mostraram o comportamento mais promissor, que foram:

Propiltrimetoxisilano (PTMO). Trata-se de um organossilano relativamente simples que conta com três grupos metóxi e um grupo funcional propílico.

SIVO160. É um aminossilano polimérico comercial empregado para recobrimento de superfícies tanto silícicas quanto metálicas.

Nano alumina. Por razões de custo, facilidade de dispersão e prevenção de riscos, optou-se por empregar nano partículas de alumina estabilizadas em suspensão aquosa.

O PTMO foi hidrolisado com HCl 0,01 M em uma relação em massa de 2,5:1 entre PTMO:HCl. Não foi necessária hidrólise prévia para o SIVO160, que continha uma quantidade desconhecida de água. O teor de sólidos da suspensão de nano alumina utilizada era de 30% em massa. Todas as dosagens indicadas a seguir referem-se à massa do composto diluído (em HCl ou em água) em relação à massa do quartzo.

A Figura 1 mostra os resultados obtidos para a TG das amostras tratadas com diferentes dosagens de PTMO, mas mantendo-se um tempo de reação de 3 h para todas as amostras. A 570 °C surge, para todas as amostras, um pico característico que não estava presente na amostra inicial de quartzo. Este pico foi atribuído à decomposição do recobrimento. Apesar do pico relativo à perda de massa para a dosagem de 0,1% ser maior que aquele relativo à dosagem de 0,5%, há uma tendência que aponta uma maior quantidade de recobrimento (maiores picos e maiores perdas de massa) à medida que se aumenta a dosagem de PTMO.

Também foi estudada a influência do tempo de reação do PTMO com o quartzo. A Figura 2 mostra os resultados obtidos por TG para as amostras tratadas empregando-se diversos tempos de reação. Novamente, a tendência parece indicar que, quando se aumenta o tempo de reação, uma maior quantidade de PTMO reage.

Ao contrário, as amostras de quartzo tratadas com SIVO160 não mostraram um pico característico para a TG (Figura 3). No entanto, este composto possui grupos amino que, ao recobrirem o quartzo, deveriam conferir-lhe carga superficial positiva. De fato, foi comprovado que o tratamento com quantidades crescentes de SIVO160 modificava o potencial ζ do quartzo até torna-lo claramente positivo (Figura 4). Para outros aminossilanos, como o aminopropiltrimetoxissilano, foram obtidos resultados similares. Uma possível explicação

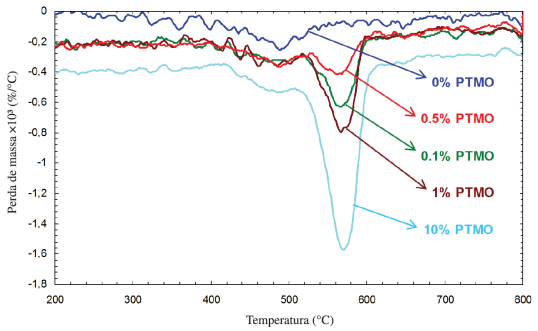

Figura 1. Influência da dosagem de PTMO sobre as perdas de massa do quartzo tratado. Para todas as amostras foi empregado um tempo de reação de 3 h.

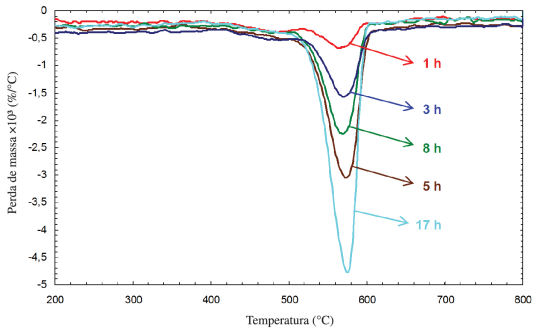

Figura 2. Influência do tempo de reação sobre as perdas de massa do quartzo tratado com PTMO. Para todas as amostras foi empregada uma dosagem de PTMO de 10%.

seria que estes compostos tem tendência a formar um recobrimento fino não detectado pela TG.

O recobrimento de quartzo com nano alumina também pode ser avaliado pela determinação do potencial ζ, como citado anteriormente. A Figura 5 mostra a variação do potencial ζ do quartzo tratado com distintas adições de nano alumina. Também neste caso percebe-se que é possível modificar a carga superficial do quartzo, embora de um modo menos efetivo que com o uso de SIVO160.

Ao contrário dos organossilanos, o recobrimento de quartzo com nano alumina pode ser observado por MEV. A Figura 6 mostra a aparência da superfície do quartzo antes e depois do tratamento com nano alumina. Há uma distribuição relativamente uniforme de pequenas partículas aderidas sobre a superfície das partículas tratadas. A microanálise mostra ser efetivamente alumina.

Devido aos resultados obtidos, foram definidos tempos de reação e dosagens mais adequados à qualidade do recobrimento e ao custo e facilidade de implantação na indústria. Foram preparadas amostras de quartzo tratadas nestas condições. Sua toxicidade será determinada em trabalhos futuros. Adicionalmente, a composição superficial destas amostras foi estudada por XPS.

A Tabela 1 mostra os tratamentos selecionados e os resultados da análise por XPS. Para o caso da amostra tratada com nano alumina, percebe-se um claro enriquecimento em Al em relação à amostra inicial. Por outro lado, o maior teor de carbono para as amostras tratadas com organossilanos pode ser atribuído à presença destes sobre a superfície do quartzo, embora a existência de material carbonoso adsorvido sobre a amostra inicial possa desvirtuar um pouco este resultado.

3.2. Comportamento durante processamento das formulações tratadas

Uma vez verificada a efetividade dos recobrimentos, foi comprovada a viabilidade da integração destes tratamentos aos processos cerâmicos selecionados. Para os casos com proposição de várias dosagens foi selecionada aquela intermediária. Os tratamentos ensaiados são mostrados na Tabela 2. Como indicado anteriormente, não foi necessário realizar um estudo preliminar para o lactato de alumínio, pois durante os ensaios toxicológicos prévios foi possível

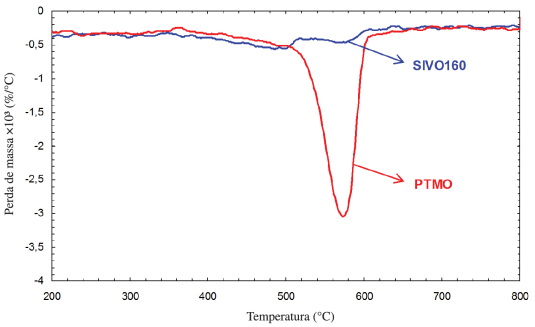

Figura 3. Comparação das perdas de massa para o quartzo tratado com PTMO e SIVO160. Em ambos os casos a dosagem foi de 10% em massa e o tempo de reação foi de 5 h.

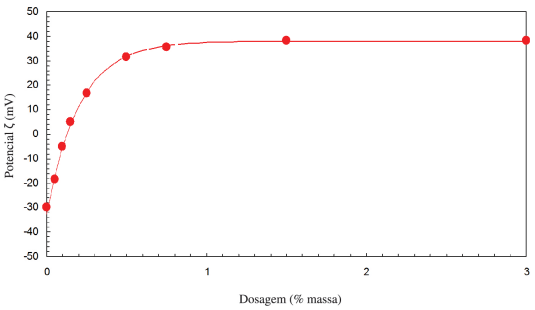

Figura 4. Variação do potencial ζ de uma suspensão de quartzo tratado com distintas dosagens de SIVO 160.

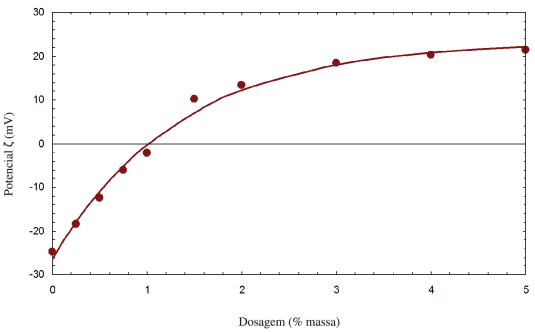

Figura 5. Variação do potencial ζ de uma suspensão de quartzo tratado com distintas dosagens de nano alumina.

Tabela 1. Composição elementar da superfície do quartzo tratado nas condições selecionadas.

Aditivo	Tempo de reação (h)	Dosagem (% massa)	Composição superficial (% atômico)			
			Si	O	C	Al
Sem aditivo	3[(1)(2)]	0,0	32,0	59,5	8,0	0,4
PTMO	3	0,1	32,0	60,0	7,4	0,6
		0,5	32,6	57,7	9,0	0,7
		1,4	33,1	57,0	9,3	0,6
SIVO160	2	0,2	32,4	57,6	9,6	0,3
		0,4	31,6	57,6	10,0	0,8
		1,0	31,7	57,5	10,2	0,6
Nano alumina	1[(2)]	1,5	24,5	58,3	8,0	9,2

[(1)]Amostra submetida a uma preparação análoga, mas sem adição de qualquer tipo de aditivo. [(2)]Neste caso o tempo de reação refere-se ao período de agitação.

determinar a quantidade necessária para se produzir a inibição da toxicidade.

O comportamento durante processamento das formulações tratadas foi comparado, para todos os casos, com o da composição industrial sem tratamento. A denominação genérica "STD" é usada para esta composição de referência, independente do setor considerado em cada caso. As formulações foram preparadas com base na fórmula industrial, tanto no que se refere às matérias-primas principais, quanto aos aditivos empregados (defloculantes, ligantes e plastificantes).

O lactato de alumínio floculou as suspensões, não sendo possível a realização das condições industriais de preparação das mesmas, provavelmente em decorrência do aporte de íons trivalentes de alumínio. Por esta razão, não foi realizado o estudo completo para este aditivo.

As Tabelas 3 e 4 mostram os resultados obtidos para as formulações de revestimento poroso e porcelana de mesa, processados por atomização. Os dados incluem a viscosidade aparente das soluções tratadas, a pressão de prensagem determinada a partir do diagrama de compactação, a densidade aparente associada a esta pressão de prensagem e a resistência mecânica a seco das amostras prensadas na pressão de prensagem utilizada.

Os tratamentos do quartzo com PTMO, SIVO160 e nano alumina para estas formulações tiveram um efeito moderado, e as suspensões obtidas resultaram processáveis. Entre eles, o tratamento com PTMO mostrou alguns resultados que podem ser considerados negativos, como o grande aumento da viscosidade da suspensão para a composição de louça, e uma pequena diminuição da resistência mecânica a seco das amostras de revestimento poroso. Mesmo assim, estes efeitos são considerados toleráveis. Foi comprovado que estes compostos não

Tabela 2. Condições de tratamento selecionadas para o estudo do comportamento durante o processamento.

Aditivo	Tempo de reação (h)	Dosagem (% em massa)
PTMO	3	0,5
SIVO160	2	0,4
Nano alumina	1	1,5
Lactato de alumínio	1	0,75[(1)]

[(1)]Dosagem da dissolução contendo 30% em massa para o sal usado.

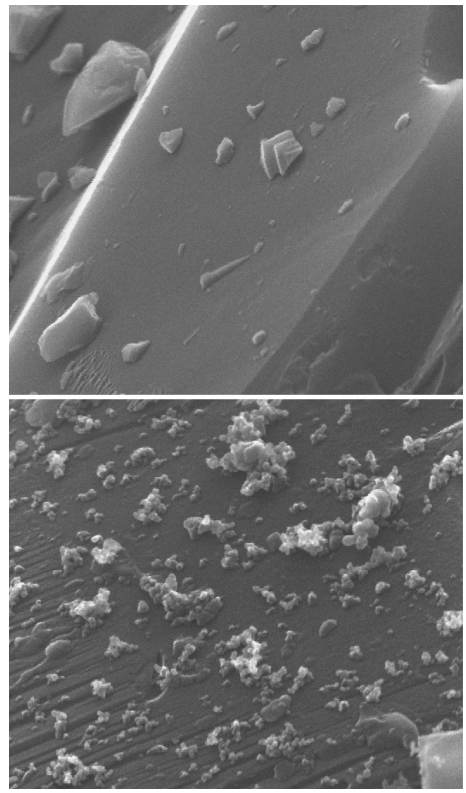

Figura 6. Morfologia da superfície das partículas de quartzo antes (esquerda) e depois (direita) do tratamento com 1,5% em massa de nano alumina.

Tabela 3. Variáveis de processamento estudadas para a composição do substrato de porcelana de mesa.

Aditivo	Dosagem (% massa)	Viscosidade aparente (cP)	Pressão de prensagem (kgf/cm²)	Densidade aparente (g/cm³)	Resistência mecânica (kgf/cm²)
STD	0,0	1120	280	1,775	20
PTMO	0,5	1520	270	1,767	19
SIVO160	0,4	1240	270	1,769	19
Nano alumina	1,5	1280	280	1,771	20

Tabela 4. Variáveis de processamento estudadas para a composição de revestimento poroso.

Aditivo	Dosagem (% massa)	Viscosidade aparente (cP)	Pressão de prensagem (kgf/cm²)	Densidade aparente (g/cm³)	Resistência mecânica (kgf/cm²)
STD	0,0	345	250	1,986	42
PTMO	0,5	260	220	1,985	37
SIVO160	0,4	360	230	1,982	41
Nano alumina	1,5	300	240	1,982	41

aumentam significativamente a tendência da composição de revestimento à formação de coração negro.

A Figura 7 mostra as curvas de escoamento (tensão × taxa de deformação) para as suspensões da composição de porcelana sanitária. A adição de nano alumina resulta em um pequeno aumento da viscosidade da suspensão. Ao contrário, tanto o PTMO quanto o SIVO160 reduziram a viscosidade. Esta mesma tendência ocorreu para a cinética de colagem destas suspensões (Figura 8), onde se percebe que para as suspensões mais viscosas (mais floculadas) a formação da parede é mais rápida. O tratamento com PTMO também reduziu a tixotropia e a tensão limite para escoamento da suspensão. De qualquer modo, o uso destes aditivos não parece interferir muito no processamento, até mesmo reduzindo a quantidade necessária de defloculante.

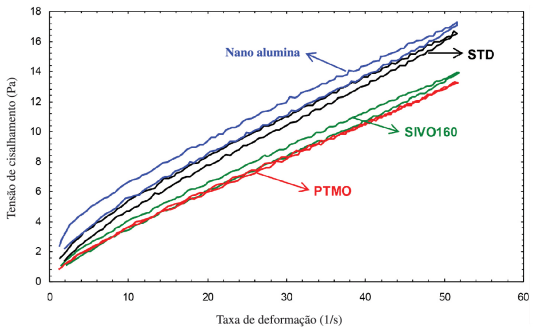

Figura 7. Curvas de escoamento da suspensão de porcelana sanitária incorporando o tratamento do quartzo com diferentes aditivos.

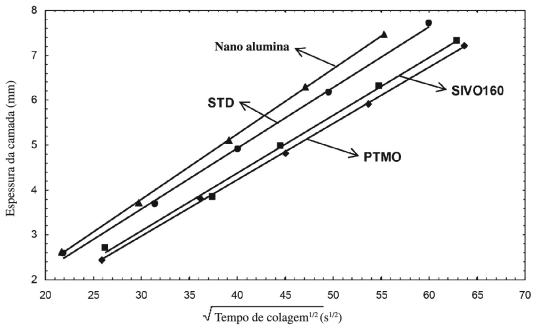

Figura 8. Cinética de colagem da composição de porcelana sanitária após o tratamento com os aditivos indicados.

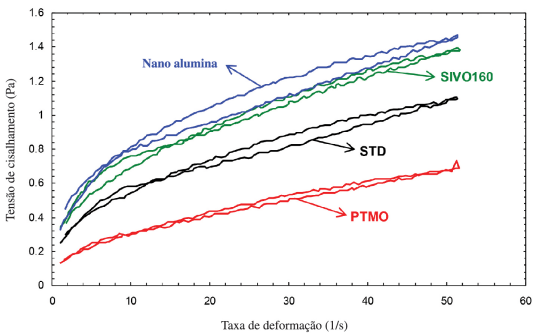

Figura 9. Curvas de escoamento da suspensão de vidrado para louça incorporando o tratamento do quartzo com diferentes aditivos.

As curvas de escoamento obtidas para as suspensões da composição de vidrado para louça são mostradas na Figura 9. Os aditivos tiveram uma influência similar àquela obtida para a composição de louça sanitária embora, neste caso, o SIVO160 aumentou a viscosidade da suspensão em relação à da composição STD.

4. Conclusões

Este trabalho mostra que a incorporação de aditivos em formulações cerâmicas com objetivo de reduzir a toxicidade do quartzo parece ser tecnicamente viável, pelo menos no que se refere às variáveis de processamento mais suscetíveis de serem afetadas. Nas próximas etapas do estudo serão verificadas se as propriedades do produto acabado (cor, resistência mecânica, etc.) podem ser comprometidas ou não.

Os resultados das análises e ensaios realizados sugerem que o uso destes aditivos produz o recobrimento das partículas de quartzo, efeito necessário para a redução de sua toxicidade. A validação será realizada por ensaios toxicológicos. Estes resultados poderão estabelecer a viabilidade econômica do tratamento.

Agradecimentos

O presente trabalho é parte do projeto Silicoat, financiado pelo Sétimo Programa Marco da União Europeia (FP7/2007-2013), acordo de subvenção n° 285787. Os autores expressam seu agradecimento às empresas e associações empresariais participantes do projeto: APICER (Portugal), Atomizadora, Porvasal e ASCER, (Espanha), Flaminia (Itália), Walküre, Ziegel e BVKI (Alemanha).

Referências

1. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. *Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils*. Lyon: IARC, 1997. p. 41-240. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, v. 68.
2. FUBINI, B. Surface chemistry and quartz hazard. *The Annals of Occupational Hygiene*, v. 42, n. 8, p. 521-530, 1998. PMid:9838865.
3. SCHLIPKÖTER, H. W.; BROCKHAUS, A. Die Hemmung der experimentellen Silikose durch subkutane Verabreichung von Polyvinylpyridin-N-Oxyd. *Journal of Molecular Medicine*, v. 39, n. 22, p. 1182-1189, 1961.
4. CASTRANOVA, V. Suppression of the cytotoxicity and fibrogenicity of silica with PVPNO. In: CASTRANOVA, V.; VALLYATHAN, V.; WALLACE, W. E. *Silica and silica-induced lung diseases*. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 293-298.
5. BÉGIN, R. et al. Aluminum lactate treatment alters the lung biological activity of quartz. *Experimental Lung Research*, v. 10, n. 4, p. 385-399, 1986. http://dx.doi.org/10.3109/01902148609058289. PMid:3013607.
6. BROWN, G. M.; DONALDSON, K.; BROWN, D. M. Bronchoalveolar leukocyte response in experimental silicosis: modulation by a soluble aluminum compound. *Toxicology and*

Applied Pharmacology, v. 101, n. 1, p. 95-105, 1989. http://dx.doi.org/10.1016/0041-008X(89)90215-9. PMid:2552617.

7. DUFFIN, R. et al. Aluminium lactate treatment of DQ12 quartz inhibits its ability to cause inflammation, chemokine expression, and nuclear factor-kappaB activation. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 176, n. 1, p. 10-17, 2001. http://dx.doi.org/10.1006/taap.2001.9268. PMid:11578144.
8. ALBRECHT, C. et al. The crucial role of particle surface reactivity in respirable quartz-induced reactive oxygen/nitrogen species formation and APE/Ref-1 induction in rat lung. *Respiratory Research*, v. 6, p. 129, 2005. http://dx.doi.org/10.1186/1465-9921-6-129. PMid:16266428.
9. MONFORT, E. et al. Respirable crystalline silica in the ceramic industries. Sampling, exposure and toxicology. cfi/Ber. *DKG*, v. 85, n. 12, p. 36-42, 2008.
10. WIESSNER, J. H. et al. The effect of chemical modification of quartz surfaces on particulate-induced pulmonary inflammation and fibrosis in the mouse. *The American Review of Respiratory Disease*, v. 141, n. 1, p. 111-116, 1990. http://dx.doi.org/10.1164/ajrccm/141.1.111. PMid:2153350.
11. VALLYATHAN, V.; CASTRANOVA, V.; DALAL, N. S.; VAN DIKE, K. Prevention of the acute cytotoxicity associated with silica containing minerals. US Patent 5096733, 1992.
12. CASTRANOVA, V. et al. Suppression of silica-induced toxicity with organosilane surface coating. In: CASTRANOVA, V.; VALLYATHAN, V.; WALLACE W. E. *Silica and silica-induced lung diseases*. Boca Raton: CRC Press, p. 283-291, 1996.
13. PLUEDDEMANN, E. P. *Silane coupling agents*. Nova York: Plenum Press, 1991.
14. NOLAN, R. P. et al. Quartz hemolysis as related to its surface functionalities. *Environmental Research*, v. 26, n. 2, p. 503-520, 1981. http://dx.doi.org/10.1016/0013-9351(81)90226-7. PMid:6274633.
15. GULICOVSKI, J. J.; CEROVIC, L. S.; MILONJIC, S. K. Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 23, n. 6, p. 615-619, 2008. http://dx.doi.org/10.1080/10426910802160668.
16. STOJANOVIC, D. et al. Preparation of MEMO silane-coated SiO2 nanoparticles under high pressure of carbon dioxide and ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 52, n. 3, p. 276-284, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2010.02.004.
17. JESIONOWSKI, T., CIESIELCZYK, F., KRYSZTAFKIEWICZ, A. Influence of selected alkoxysilanes on dispersive properties and surface chemistry of spherical silica precipitated in emulsion media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, n. 1/2, 65-74, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.034.
18. AMORÓS, J. L. et al. *Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1998.