

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE ALTERNATIVAS PARA O
APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DAS INDÚSTRIAS DE REVESTIMENTOS
CERÂMICOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

FÁBIO JOSÉ PINHEIRO SOUSA

FLORIANÓPOLIS, 28 DE FEVEREIRO DE 2003

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE ALTERNATIVAS PARA O
APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DAS INDÚSTRIAS DE REVESTIMENTOS
CERÂMICOS**

FÁBIO JOSÉ PINHEIRO SOUSA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, NA ÁREA DE
MATERIAIS PARTICULADOS.**

PROF. DR. ORESTES ESTEVAM ALARCON – ORIENTADOR

PROF. DR. ALEXANDRE LAGO – COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. ALOÍSIO NELMO KLEIN

PROF. DR. DACHAMIR HOTZA

PROF. DR. HAZIM ALI AL-QURESHI

Dedico todo o meu esforço e aprendizado ao meu pai,
José Bertoldi de Sousa, e a minha mãe, Juscelina
Pinheiro de Sousa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por cada inspiração que me foi concedido captar, e por existirem tantas maravilhas ao alcance dos homens.

Meu sincero agradecimento ao Professor Orestes Estevam Alarcon, pela proposição do tema e pela orientação.

Agradeço também aos Professores Aloíso Nelmo Klein, Dachamir Hotza, e Hazim Ali Al-Qureshi, pela participação na banca examinadora, e em especial aos dois primeiros, pelas discussões e sugestões apresentadas no decorrer deste trabalho.

Quero e devo expressar minha gratidão a todos os amigos e colegas do Labmat: Davi Fusão, Carlos Eurico Collares, Henrique César Pavanati, Cesarino Severino da Nóbrega Neto, Jorge Magner Lourenço, Roberto Marchiori, Cláudia Lira, Antônio Cobos, Geraldo Martins, Armando Sarmiento dos Santos, Eiji harima, Alexandre Müller, e muitos outros que me ajudaram com correções, sugestões, e companheirismo.

Ainda no Labmat, agradeço aos bolsistas e graduandos Daniel, Vitor, Borin, André, Misleine, Carol, Alan, Priscila e Rafael, pela costumeira presteza para com todos.

Em Criciúma, agradeço à equipe técnica do Centro de Tecnologia em Cerâmica – CTC, e a Portinari, grupo Cecrisa S.A., nas pessoas de Wenceslau Fernandes das Neves e de José Manoel de Souza, pelo interesse e atitude da empresa no desenvolvimento de produtos ecologicamente corretos.

Sou também muito grato à Cynthia Morais Gomes, por sua atenciosa revisão, à CAPES, pelo suporte financeiro, e às entidades ELETROSUL e CELESC, representadas pelos engenheiros Valci, Josélia, e Adolfo, pelo suporte técnico e realização dos ensaios de rigidez dielétrica.

Finalmente, serei eternamente grato aos meus tios João Félix Sobrinho e Marilene Montanha, por me acolherem em sua casa e, principalmente, por me enriquecerem tanto durante esse tempo.

Muito obrigado!

“A busca da verdade deve ser o objetivo de nossa atividade; é o único fim digno dela. Não há dúvida de que devemos nos esforçar por aliviar os sofrimentos humanos, mas por quê? Não sofrer é um ideal negativo que seria atingido mais seguramente com o aniquilamento do mundo. Se cada vez mais queremos libertar o homem das preocupações materiais, é para que ele possa empregar no estudo e na contemplação da verdade sua liberdade reconquistada”.

HENRY POINCARÉ

O valor da ciência. Rio de Janeiro: Contraponto, 1995. p. 8.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	3
1.1.1 – Geral	3
1.1.2 – Específicos	3
1.2 – Apresentação do Trabalho	4
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Introdução	5
2.2 – Produção de Cerâmicas de Revestimento	5
2.2.1 – Dosagem das Matérias-Primas	6
2.2.2 – Preparação da Massa	6
2.2.3 – Conformação	7
2.2.4 – Secagem	7
2.2.5 – Esmaltação	7
2.2.6 – Queima	9
2.3 – Geração de Resíduos	11
2.4 – Resíduos Gerais	12
2.5 – Reaproveitamento	13
2.6 – Esmaltes cerâmicos	14
2.6.1 – Composição dos esmaltes	18
2.6.2 – Propriedades dos esmaltes	20
2.7 – Massa Plástica	22
2.7.1 – Processos de conformação	25
2.7.2 – Secagem	27
2.8 – Isoladores Elétricos	29

3 – MÉTODO	31
3.1 – Considerações Gerais	31
3.2 – Beneficiamento e Separação do Resíduo Bruto	31
3.3 – Preparação do Resíduo	33
3.3.1 – Para Caracterização.....	33
3.3.2 – Para Esmaltação	33
3.3.3 – Para Obtenção de Isoladores Elétricos	34
3.4 – Caracterização do Resíduo	35
3.5 – Alternativas de Aproveitamento	39
3.5.1 – Concepção	39
3.5.2 – Utilização do Resíduo como Esmalte.....	39
3.5.3 – Utilização do Resíduo Como Isolador	43
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 – Considerações Iniciais	49
4.2 – Resultados Gerais	49
4.3 – Resíduo como Esmalte.....	55
4.3.1 – Esmaltação Por Dupla Compactação.....	56
4.3.2 – Esmaltação Por Duplo Carregamento.....	61
4.4 – Resíduo como Isolador	63
4.4.1 – Medidas de Plasticidade	64
4.4.2 – Secagem das Amostras	67
4.4.3 – Comparação com Isolador Comercial	71
4.4.4 – Isoladores Obtidos	72
4.4.5 – Medidas de Rigidez Dielétrica	73
5 – CONCLUSÃO	74
5.1 – Resíduo como Esmalte.....	74
5.2 – Resíduo como Isolador	75
5.3 – Sugestões para Estudos Futuros.....	76
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estimativa expedita de propriedades mecânicas.....	21
Tabela 3.1 – Formulações adotadas	44
Tabela 3.2 – Formulações submetidas ao ensaio de rigidez dielétrica	48
Tabela 4.1 – Resultados de análises químicas em resíduos de esmaltação	50
Tabela 4.2 – Densidade real dos materiais usados.....	54
Tabela 4.3 – Resultados obtidos usando patamar de queima de 5min.....	57
Tabela 4.4 – Resultados obtidos com patamar de 10 minutos.....	58
Tabela 4.5 – Resultados do delineamento fatorial	59
Tabela 4.6 – Resultados de esclerometria	61
Tabela 4.7 – Resultados das amostras obtidas por duplo carregamento.....	61
Tabela 4.8 – Densidade das formulações adotadas	63
Tabela 4.9 – Empacotamento das partículas	64
Tabela 4.10 – Medidas de plasticidade	65
Tabela 4.11 – Freqüência de sucesso durante a secagem.....	68
Tabela 4.12 – Composição química do resíduo e de um isolador comercial	71
Tabela 4.13 – Formulações submetidas ao ensaio de rigidez dielétrica	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma de fabricação de revestimentos cerâmicos	6
Figura 2.2 – Curva de queima	10
Figura 2.3 – (a) Dilatação térmica ¹ (b) Região entre átomos ¹	16
Figura 2.4 – Tetraedro geral para esmaltes cerâmicos	19
Figura 2.5 – Localização dos limites de Atterberg	23
Figura 2.6 – Representação microscópica da secagem.....	24
Figura 2.7 – Trabalhabilidade de uma argila em diferentes teores de umidade	24
Figura 2.8 – Gradientes de pressão: (a) prensa simples; (b) prensa de duplo efeito ...	26
Figura 2.9 – Torno e chapelona em acrílico	27
Figura 2.10 – Diminuição da viscosidade da água com aumento da temperatura	29
Figura 2.11 – Isolador elétrico em serviço.....	30
Figura 3.1 – Separação do resíduo	32
Figura 3.2 – Resumo da preparação do resíduo para cada aplicação	35
Figura 3.3 – Matriz para confecção dos corpos-de-prova	40
Figura 3.5 – Secagem acelerada	45
Figura 3.6 – Curva programada para queima dos isoladores	46
Figura 3.7 – (a) Aparelho de Casagrande; (b) obtenção do limite de plasticidade	47
Figura 4.1 – Curva de gresificação do resíduo.....	49
Figura 4.2 – Difratograma do resíduo beneficiado	51
Figura 4.3 – Difratograma do resíduo queimado a 1150 °C	52
Figura 4.4 – Curvas termodiferencial e termogravimétrica do resíduo	53
Figura 4.5 – Granulometria do resíduo em diferentes condições de moagem	54
Figura 4.6 – Distribuição granulométrica das matérias-primas comerciais	55

Figura 4.7 – Curva de gresificação para o conjunto resíduo/porcelanato	56
Figura 4.8 – Defeito de interface esmalte/substrato	57
Figura 4.9 – Esquema do delineamento fatorial de dois fatores em dois níveis.....	58
Figura 4.10 – Risco produzido por esclerometria.....	60
Figura 4.11 – Porosidade superficial do esmalte.....	60
Figura 4.13 – Empenamento do corpo-de-prova após a queima	62
Figura 4.12 – Limites de Atterberg obtidos para o resíduo.....	65
Figura 4.14 – Limites de Atterberg para as diversas formulações.....	66
Figura 4.15 – Variação dimensional em função da umidade para as formulações	67
Figura 4.16 – Evolução da secagem de amostras da formulação 1	68
Figura 4.17 – Limites de contração das formulações usadas nas peças trincadas.....	69
Figura 4.18 – Efeitos da alumina e do feldspato no LC e no IP	69
Figura 4.19 – (a) Secagem das amostras; (b) trinca de secagem.....	70
Figura 4.20 – Mudança do aspecto visual da peça durante a secagem.....	70
Figura 4.21 – Fases presentes no isolador comercial	72
Figura 4.22 – Difractogramas do resíduo sinterizado e de um isolador comercial.....	72
Figura 4.23 – Isoladores obtidos a partir do resíduo	72
Figura 4.24 – Isolador comercial e protótipo obtido.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_c - Propriedade a ser estimada pela regra da adição
- a_i - Coeficiente parcial de um determinado componente de uma mistura
- c - Concentração de um determinado componente em uma mistura
- PsiO_2 - Percentagem de sílica de um material
- PCO - Percentagem de cada óxido
- $\text{Mol}_{\text{SiO}_2}$ - Peso molecular da sílica
- MolCO - Peso molecular de cada óxido
- NO - Número de oxigênio em um dado óxido
- T_v - Temperatura de transição vítrea
- T_F - Temperatura de fusão
- Z - Número quântico principal
- CN - Número de coordenação
- R - Razão entre o número de oxigênio e de silício
- R^{\cdot} - Átomo monovalente
- $R^{\cdot\cdot}$ - Átomo bivalente
- LL - Limite de liquidez
- LP - Limite de plasticidade
- LC - Limite de contração
- IP - Índice de plasticidade
- C - Gradiente de concentração da água a ser removida para durante a secagem
- L - Distância a ser percorrida pela água durante a secagem
- η - Viscosidade da água
- dv/dt - Taxa de remoção de água em um componente
- ϕ - Tamanho de partícula

RESUMO

Atualmente um dos maiores problemas da sociedade é gerir racionalmente os resíduos provenientes das diversas atividades humanas, tendo em vista o próprio bem-estar. Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma alternativa inovadora para o aproveitamento do resíduo de esmaltação da empresa Portinari, grupo Cecrisa S.A. Neste sentido foram estudadas duas aplicações para o resíduo: como esmalte em revestimentos cerâmicos, e como principal componente em massas cerâmicas para obtenção de isoladores elétricos tipo roldana. Para isto fez-se o preparação e a caracterização do resíduo, obtendo-se a composição química, mineralógica e o comportamento térmico do mesmo. Na alternativa de aproveitamento como esmalte adotaram-se dois tipos de processos de esmaltação a seco. No primeiro o esmalte é granulado e colocado sobre o substrato em um segundo carregamento de pó na cavidade da prensa (duplo carregamento). O segundo inclui uma compactação prévia do substrato (dupla compactação). As esmaltações obtidas foram avaliadas com base em ensaios de absorção de água e de resistência à flexão, os quais atestaram a viabilidade do uso de esmaltação a seco, e em ensaios de resistência à abrasão tipo PEI, e dureza ao risco, por esclerometria, os quais revelaram uma grande deficiência do resíduo para uso como esmalte. Quanto à obtenção de isoladores elétricos, foram estudadas formulações contendo no mínimo 50% de resíduo, e diferentes quantidades das matérias-primas comerciais: alumina, feldspato potássico e quartzo. A trabalhabilidade das massas cerâmicas estudadas foi avaliada usando-se os limites de Atterberg. Adotou-se o processo de conformação plástica por torneamento para a fabricação das amostras a verde, as quais foram posteriormente submetidas a uma etapa de secagem acelerada, com duração de seis dias, constatando-se uma grande viabilidade de produção. Após a queima os protótipos foram ensaiados quanto à rigidez dielétrica, cujos resultados indicaram a compatibilidade técnica dos mesmos considerando o uso como isolador.

Palavras-Chave → Reaproveitamento, Esmaltação via seco, Resíduo de Esmaltação, Resíduos industriais, Revestimentos cerâmicos.

ABSTRACT

Nowadays one of the most important problems of the society is to manage the wastes proceeding from the several human activities, looking after their own welfare. The main objective of this work is to develop an innovative choice to reuse the industrial waste of the Portinari Company, of the Cecrisa S.A group. In this way, two applications for the waste were studied: as enamel on ceramic tiles, and as major component in ceramic masses in order to attain electric insulators. The waste was treated and characterized, in chemical and mineralogical composition, and in the thermal behavior. In the enamel alternative two types of dry enameling processes was adopted. In the first one, the enamel is granulated and deposited onto the substrate by a second powder charge into the cavity of the press (two-charge pressing). The later process comprises a previous compaction of the substrate (two-pressing process). The obtained enamels were appraised by results of water absorption and four point bending tests, where both confirmed the technical viability of using dry enamelling process, and tests of PEI abrasive resistance and sclerometric hardness, which showed a deficiency serious enough to quite about using the waste as enamel. Regarding the manufacturing of electric insulators, studies were made using formulations with at least 50% of waste, in weight, and different amounts of the following commercial raw materials: alumina, potassic feldspar and quartz. The plasticity of the studied ceramic masses was appraised by Atterberg limits. For the production of the green samples the process of plastic molding was adopted, aided with a lathe. These samples had undergone an accelerated drying process, which took six days long, revealing a potencious manufacturing process. After firing, it was measured the dielectric strength of the material, which suggest the technical viability of using it as electric insulators.

Keywords → Recycling, two-charge pressing, glazing wastes, industrial waste, ceramic tiles.

1 – INTRODUÇÃO

Nos anos 70, em decorrência de uma crise energética, as indústrias brasileiras passaram a se preocupar constantemente com o desperdício de energia e insumos durante da produção.

Atualmente, além de uma concorrência mais acirrada, o setor industrial tem se deparado com maiores responsabilidades sociais, tanto com relação à qualidade dos seus produtos quanto em questões ambientais. Por conseqüência, houve uma intensa modernização das indústrias, surgiu o conceito de produção limpa, e cada vez mais a simples eliminação do resíduo não representa uma solução definitiva.

As alternativas de aproveitamento dos resíduos industriais, quando viáveis, são seguramente bons exemplos de preocupação com o meio-ambiente, uma vez que causam um efeito duplo: proporcionam um fim racional para esses materiais e, ao mesmo tempo, diminuem a exploração dos recursos naturais usuais.

O presente trabalho concentra-se no estudo de um resíduo industrial da unidade VI do grupo Cecrisa S.A., empresa Portinari. Trata-se de uma empresa que mensalmente produz em torno de um milhão de metros quadrados de pisos e azulejos, juntamente com cinco toneladas de resíduos industriais.

Esse resíduo é proveniente da limpeza de equipamentos e instalações, e das diversas etapas de produção, sendo majoritariamente originado na esmaltação. Atualmente a maior parte desse resíduo é acondicionada em lagoas de decantação.

A indústria cerâmica é tida como grande consumidora de água, matérias-primas e energia. Apenas no setor de revestimentos, sabe-se que a produção anual brasileira está em torno de 400 milhões de m², consumindo cerca de 280 mil toneladas de esmaltes. Admitindo uma perda de 5% no consumo brasileiro de esmaltes, geram-se anualmente 14 mil toneladas de resíduos considerados perigosos, com custo agregado, e provavelmente com algum potencial a ser verificado (ROSA, 2002, p. 12).

Uma vez que o acondicionamento correto desses resíduos é responsabilidade legal das próprias indústrias geradoras, o simples acúmulo do material gerado torna-se com o tempo um problema econômico.

Desse modo, além da contribuição para a manutenção de um ambiente saudável, um reaproveitamento tecnicamente viável certamente implica, por si só, em ganhos diretos para a indústria, seja ao evitar gastos de acondicionamento, ou na melhor das hipóteses, ao transformar o resíduo em um subproduto a ser comercializado.

Quanto à representatividade das indústrias brasileiras no setor de revestimentos cerâmicos, LIRA (1997, p. 1) ressalta que a qualidade dos produtos brasileiros é reconhecida internacionalmente, e segundo ESTRELLA (1996, p. 85), apenas o grupo Cecrisa produz cerca de 33 milhões de m² por ano, com 2.200 funcionários, compondo o maior complexo cerâmico do mundo, e exportando para mais de 60 países.

Assim, além de ganhos diretos, o desenvolvimento de alternativas para o reaproveitamento do resíduo de esmaltação pode promover uma melhora da imagem das empresas do setor não só perante a sociedade brasileira, mas também ao mercado internacional.

Historicamente a indústria de revestimentos cerâmicos vem apresentando uma expressiva capacidade de absorver subprodutos das mais diversas atividades industriais. ROSA (2002, p. 19) cita vários exemplos neste sentido, inclusive um estudo desenvolvido por NAVARRO (1998), propondo a alternativa de adição de até 1% desse resíduo na composição das próprias peças de revestimentos, sem haver perdas de qualidade significativas.

Esse procedimento foi adotado pela empresa Cecrisa S.A., a partir de 1997. Segundo a revista Expressão (2001, n.º. 115), foram aproveitadas respectivamente 646 e 832 toneladas de resíduo nos dois primeiros anos de implantação.

Contudo, quando se leva em conta o baixo preço da massa cerâmica em relação ao do esmalte, alternativas de aproveitamento como a citada acima, embora viáveis, ainda são consideradas pouco atrativas economicamente.

Assim, a idéia deste trabalho foi estudar o resíduo em questão, em termos de constituição e de propriedades, a fim de verificar alguma potencialidade do mesmo e, baseado nisto, desenvolver uma ou mais alternativas inovadoras para o aproveitamento desse resíduo, diversificando as alternativas existentes e com isso favorecendo um maior aproveitamento.

Como exemplo bem sucedido de uma solução inovadora pode-se citar o trabalho de YALÇIN e VAHDETTIN (2000, p. 493), relatando o sucesso obtido com o uso de até 37% de resíduo proveniente da extração da bauxita (red mud), na composição de esmaltes para a aplicação em isoladores elétricos de porcelana.

Por outro lado, a alternativa nada original de usar o resíduo de esmaltação como esmalte é economicamente atraente. Deste modo, esta foi uma das alternativas abordadas neste trabalho, procurando-se, contudo, uma inovação pelo uso de esmaltação via seco.

A segunda alternativa estudada foi a obtenção de isoladores elétricos de distribuição a partir do resíduo de esmaltação. Em ambos os casos, a viabilidade de aproveitamento foi indicada por meio de medidas de desempenho e pela conformidade com as normas técnicas pertinentes.

1.1 – Objetivos

1.1.1 – Geral

O intuito maior desta pesquisa é desenvolver uma aplicação para resíduos de indústrias de revestimentos cerâmicos, por meio da concepção de um produto ou destino comercial que venha a consumir estes resíduos como matéria-prima.

1.1.2 – Específicos

Como objetivos específicos, pretende-se:

- Apresentar alternativas inovadoras para o aproveitamento do resíduo industrial da empresa Portinari, unidade VI, grupo Cocrisa S.A.;
- Incrementar, em número e diversidade, as possíveis aplicações para esse resíduo, promovendo um maior índice de reaproveitamento, e a substituição, ao menos parcial, do uso de matérias-primas virgens por um subproduto.

1.2 – Apresentação do Trabalho

Conforme mencionado no final da introdução, este trabalho compreende o estudo de duas alternativas de naturezas diferentes para o aproveitamento de resíduos de esmaltação. Deste modo, todos os capítulos subseqüentes dividem-se, em certo momento, no estudo de cada alternativa de aproveitamento em particular: como esmalte, ou como matéria-prima para obtenção de isoladores elétricos de distribuição.

O capítulo dois fornece uma revisão bibliográfica dos principais conceitos utilizados ao longo do trabalho, a partir do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.

No capítulo três descreve-se o método adotado para a execução de cada etapa deste estudo. São especificados os parâmetros usados e as normas consultadas, bem como as hipóteses admitidas.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo quatro. Em certos momentos foram feitas algumas suplementações teóricas e referências adicionais em relação ao conteúdo apresentado na revisão bibliográfica.

Por fim, o capítulo cinco expõe as conclusões obtidas neste trabalho, a partir dos experimentos realizados, e apresenta algumas sugestões para estudos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Introdução

STEFANOV e BATSCHWAROV (1991, p. 14) consideram que a produção de materiais cerâmicos marcou, de certa forma, o início da engenharia de materiais, pois revelou ao homem que era possível se obter um material com propriedades bem diferentes daqueles disponíveis na natureza.

Partindo de vasos e pequenos utensílios domésticos, há mais de dez mil anos, diversos tipos de materiais cerâmicos foram sendo produzidos ao longo da história. Este trabalho concentra-se apenas em dois tipos: nas cerâmicas utilizadas como revestimentos, e nas usadas para a obtenção de isoladores elétricos.

Nesta revisão serão apresentadas as etapas de produção de revestimentos cerâmicos, os tipos de resíduos gerados nestas etapas, e algumas informações gerais sobre resíduos e reaproveitamento. Também foram abordados os principais conceitos sobre esmaltes cerâmicos, sobre sistemas formados por água e pós-cerâmicos, incluindo as principais técnicas de conformação, e por fim, sobre isoladores elétricos de distribuição.

2.2 – Produção de Cerâmicas de Revestimento

A fabricação de placas para revestimentos cerâmicos compreende diversas etapas, as quais requerem um rigoroso controle das variáveis envolvidas, a fim de se obter produtos de acordo com as especificações técnicas do mercado.

A seqüência normal para a fabricação de revestimentos cerâmicos consiste basicamente em: dosagem, preparação da massa, conformação, secagem, esmaltação e queima. Um fluxograma mais abrangente é apresentado na Figura 2.1.

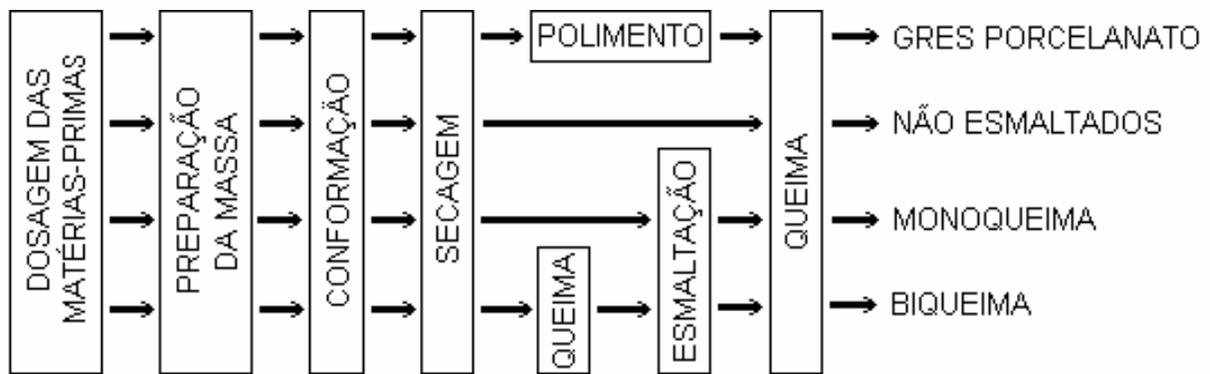


Figura 2.1 – Fluxograma de fabricação de revestimentos cerâmicos

2.2.1 – Dosagem das Matérias-Primas

Para qualquer um dos produtos finais obtidos após a queima, a produção se inicia com a seleção das matérias-primas. Após serem caracterizadas e aceitas, as matérias-primas são trazidas das jazidas naturais, e em seguida armazenadas dentro das instalações da indústria. A dosagem consiste na obtenção de uma formulação pré-estabelecida, variando para cada aplicação, por meio da mistura de porções bem definidas das diferentes matérias-primas.

2.2.2 – Preparação da Massa

Nesta etapa, a formulação obtida é moída para uma melhor homogeneização, e para obtenção de uma granulometria adequada, conforme o tipo de produto final (ROSA, 2002, p. 14). Dependendo do método de moagem a ser utilizado pela indústria, o material resultante pode ser umidificado e granulado (processo via seco), ou atomizado (processo via úmido).

A atomização é amplamente utilizada nas indústrias e trata-se de um processo no qual um material em suspensão é pulverizado e suas gotículas são secadas em queda livre para obtenção de grânulos com formato praticamente esféricos e, portanto, com alta escoabilidade.

2.2.3 – Conformação

No caso de revestimentos cerâmicos, devido à geometria propícia das peças e pela alta produtividade requerida, a conformação é feita predominantemente por prensagem.

Nesse processo, o pó granulado ou atomizado da formulação adotada preenche a cavidade de uma prensa, onde é em seguida compactado, formando um suporte cerâmico, ou substrato, comumente chamado de biscoito. A conformação por prensagem será um pouco mais detalhada em um item próprio.

2.2.4 – Secagem

Depois de conformadas, as placas a cru são encaminhadas para secagem. Esta etapa visa conferir à peça uma maior resistência a verde, melhores condições para a etapa seguinte, de esmaltação, e em alguns casos, reduzir a umidade remanescente da prensagem, diminuindo com isso a duração do ciclo de queima.

2.2.5 – Esmaltação

Para os tipos esmaltados, o processo de esmaltação consiste na sobreposição de uma fina camada de esmalte sobre a superfície do suporte cerâmico. Esta será a superfície a ser vista após o assentamento da peça, susceptível ao ataque de diversos produtos químicos, e ao desgaste quando se tratar de um piso.

Diante disso, a função da camada de esmalte é conferir ao revestimento cerâmico propriedades como: dureza, resistência ao desgaste e ao manchamento, impermeabilidade, facilidade de limpeza e, além disso, apelo estético. Este último muitas vezes requer etapas extras de decoração e de queima, exclusivamente visando a obtenção de efeitos artísticos.

Um requisito importante para a escolha de um esmalte é a compatibilidade dilatométrica do mesmo com o material do substrato. Isto devido ao aparecimento de tensões residuais na peça, causando empenamento das mesmas.(CANTAVELLA, 2000, p. 312)

A aplicação da camada de esmalte geralmente é feita por meio de linhas de esmaltação. Estas consistem de um conjunto de correias sobre as quais as peças secadas são enfileiradas e conduzidas até um dispositivo de aplicação do esmalte, que pode ser, por exemplo, um véu contínuo de barbotina. Por barbotina entende-se uma suspensão cuidadosamente preparada com o objetivo de transportar pós cerâmicos.

O esmalte pode também ser aplicado por via seca sobre a peça. Um exemplo é a técnica de duplo carregamento, utilizando o esmalte na forma de grânulos. Nesta técnica são usados dois carregamentos de material granulado para o preenchimento da cavidade da prensa. Formam-se, portanto, duas camadas diretamente ligadas entre si: uma com grânulos de esmalte, obtidos por atomização, por exemplo, e outra com grânulos da massa. Ambas as camadas são compactadas juntas, permanecendo mecanicamente aderidas após a extração da prensa.

Segundo AMORÓS ([1990], p. 146), o uso de duplo carregamento iniciou-se na década de 70, mas, provavelmente em virtude da limitada diversidade de efeitos estéticos oferecida, foi pouco divulgado desde então. Além disso, a prensa para este tipo de operação requer dispositivos extras, visto que serão executados dois carregamentos e ambos requerendo um preenchimento homogêneo.

Entretanto, segundo CANTAVELLA (2000, p. 310), a obtenção de porcelanatos com o uso combinado de carregamentos sucessivos para a obtenção de efeitos estéticos vem ampliando, há cerca de dez anos, as opções do mercado espanhol.

Além de efeitos decorativos, o duplo carregamento pode ser usado para economizar massas mais nobres, resultando em um porcelanato estratificado, onde a camada inferior é formada por uma massa sem quaisquer pigmentos e, portanto, mais barata.

Deve-se ressaltar que o aumento da espessura da peça a ser compactada, devido à adição da segunda camada de material, pode causar gradientes significativos de pressão no interior da mesma. Uma idéia da magnitude desses gradientes será apresentada na figura 3.8 do item sobre prensagem.

Uma variante da técnica de duplo carregamento é uso de dupla compactação. Esta consiste em compactar primeiro os grânulos do substrato, obtendo-se com isso um volume livre na prensa, e em seguida completar esse volume com o esmalte granulado. Por fim, ambas as camadas são compactadas com pressão total de compactação.

Nesse caso, para uma prensa com profundidade fixa da cavidade, a espessura da camada de esmalte é governada pela pressão usada na primeira compactação. Quanto mais compactado for o substrato, maior é a altura disponível para o segundo carregamento e, por conseqüência, uma quantidade maior de esmalte é necessária para se preencher a matriz.

Deve ser mencionado que em ambos os métodos, em especial na dupla compactação, há uma menor produtividade em relação ao uso da esmaltação por via úmida.

Há, porém, importantes compensações com a eliminação das linhas de esmaltação (AMORÓS, [1990?], p. 143). Estas requerem consideráveis espaços físicos e regulagens freqüentes, além da adaptação completa de correias, sensores e dispositivos diversos a cada produção de um lote ligeiramente diferente.

2.2.6 – Queima

Após a esmaltação da peça secada, a próxima etapa para a fabricação de revestimentos cerâmicos é o processamento térmico, comumente chamado de queima, a despeito do balanço energético predominantemente endotérmico. O uso do termo sinterização, por outro lado, não informa quanto ao fenômeno de combustão dos materiais orgânicos presentes na massa. Nesta etapa, as peças a verde passam por diversas transformações físico-químicas até adquirirem suas propriedades finais.

Dentre essas transformações, enumera-se a seguir as principais, em ordem crescente de temperatura:

- 1) $<200^{\circ}\text{C}$ – eliminação de água livre absorvida;
- 2) 300 a 650°C – combustão de matérias orgânicas, decomposição de hidróxidos e desidrolização de minerais argilosos;
- 3) 573°C – transformação alotrópica do quartzo, de α em β ;
- 4) 800 a 950°C – decomposição de carbonatos de cálcio e magnésio, combustão de restos carbonosos, formação de fases cristalinas e vítreas;
- 5) 1100°C – decomposição de sulfatos e incremento de fases vítreas.

Os limitantes de um rápido ciclo de queima são: teor de matéria orgânica, condutividade térmica da peça, reações de decomposição, transformações de fases e alotrópicas, e compatibilidade termo-mecânica entre esmalte e suporte.

Segundo ROSA (2002, p. 16) os fatores acima podem ser otimizados trabalhando-se apenas com a composição da massa, o que ressalta a importância da seleção criteriosa e da pureza das matérias-primas utilizadas.

Os parâmetros de um ciclo de queima normalmente são: taxas de aquecimento e de resfriamento, atmosfera do forno, temperatura e tempo de patamar. A Figura 2.2 é um exemplo de uma curva de queima típica.

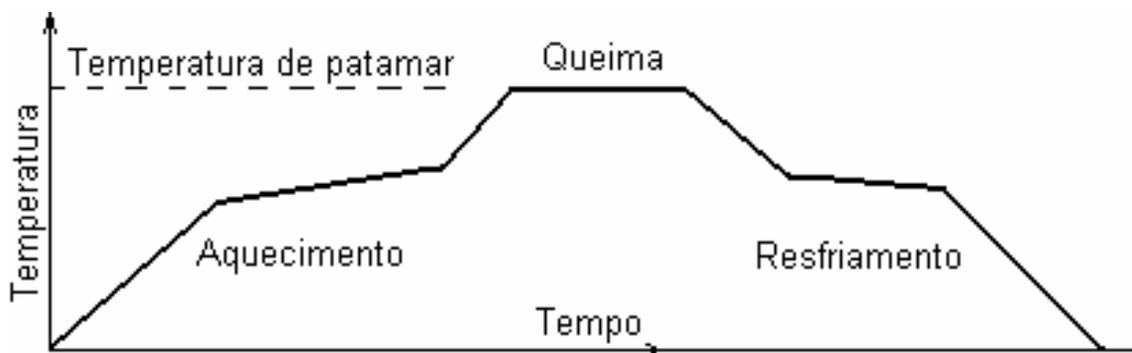


Figura 2.2 – Curva de queima

2.3 – Geração de Resíduos

Na indústria de revestimentos cerâmicos os resíduos podem ser gerados já na manipulação das matérias-primas, estágio inicial da produção, ou até durante a classificação dos produtos finais a serem estocados. Os principais tipos de resíduos gerados, segundo ROSA (2002, p.11), são:

- Resíduos crus → Restos de matérias-primas, aditivos ou peças ainda cruas;
- Resíduos queimados → Produtos acabados que foram descartados por apresentarem algum defeito ou estarem fora de especificação;
- Resíduos de polimento → Pós originados durante o polimento de gres porcelanatos;
- Resíduos de esmaltação → Também chamada de lama de esmaltação, são geradas durante a lavagem de moinhos de esmalte ou durante a própria esmaltação. Assim, geralmente apresentam uma composição semelhante aos esmaltes usados na própria indústria, mas com variações significativas conforme o quadro produtivo.

Apesar da composição química similar à de um esmalte, o resíduo de esmaltação é na grande maioria das vezes aproveitado como constituinte da massa, ou no máximo como engobe¹. Isto se deve, entre outros fatores, às diversas exigências para a obtenção de barbotinas adequadas ao uso nas linhas de esmaltação.

Para uma aplicação correta do esmalte, além do uso de barbotinas em condições reológicas bem definidas e mantidas constantes ao longo da esmaltação, o método via úmido ainda requer certas condições por parte do substrato, como velocidade adequada de sucção de água (AMORÓS, [1990?], p. 143). O autor ainda relata que na esmaltação por duplo carregamento tem-se, naturalmente, uma menor geração de resíduos, além de um maior controle e automatização do processo.

Os critérios de classificação, alguns aspectos legais, e demais conceitos básicos sobre resíduos são revisados a seguir.

¹ Camada intermediária entre esmalte e substrato, usada para promover um melhor acordo dilatométrico ou um ajuste de coloração entre as mesmas.

2.4 – Resíduos Gerais

Segundo MAËS¹, citado por MARQUES (1986, p. 8), resíduo é todo bem móvel material que em determinado tempo e espaço é abandonado por seu responsável. No entanto, uma definição mais atual pode ser obtida a partir do seguinte conceito: “lixo é matéria-prima fora de lugar.” (MINC, C. in GRIPPI, S., 2001, prefácio)

Conforme a procedência um resíduo pode ser classificado em: domiciliar, industrial, hospitalar, etc. Os dois primeiros tipos são, segundo OLIVEIRA (1998, p. 9), os maiores poluidores do meio ambiente.

Uma importante diferença entre o resíduo doméstico ou urbano e o resíduo industrial, além obviamente da origem e da composição, é que a destinação do primeiro é de incumbência do município, enquanto que o segundo é de responsabilidade da própria indústria que o produziu (ESTRELA, 1996, p. 4).

Conforme o grau crescente de insalubridade, a NBR 10004 classifica os resíduos em:

- Inertes e essencialmente insolúveis – classe III;
- Não perigosos e não inertes – classe II e,
- Perigosos – classe I.

Os resíduos perigosos são aqueles cujo manuseio inadequado pode causar sérios danos à saúde pública ou ao meio ambiente, em virtude de serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.

Descartada a periculosidade de um resíduo, este somente será considerado inerte e essencialmente insolúvel (classe III) se, após contato com água destilada ou deionizada, não se solubilizar a ponto de exceder a padrões de potabilidade. Do contrário o resíduo é classificado como classe II. A NBR 10006² define os parâmetros pertinentes à realização deste ensaio.

¹ MAËS, M. La maîtrise des déchets industriels. Paris: Johannot, 1986. 453p.

² Norma definida pelo Conselho Nacional do Meio-Ambiente – CONAMA

No caso da indústria de revestimento cerâmico, o resíduo proveniente do substrato ou sem esmaltação é tido como inerte, o resíduo contendo fritas¹ é considerado da classe II, e o resíduo de esmaltação, em virtude dos corantes freqüentemente usados, é classificado como perigoso.

A destinação adequada de um resíduo leva em conta diversos fatores, como o estado físico, a presença de metais pesados², e restrições ambientais. De qualquer forma, a alternativa de aproveitamento de qualquer tipo de resíduo, quando viável, é seguramente a solução mais racional a ser tomada.

Basicamente, um resíduo pode ser aproveitado como fonte energética, ou como matéria-prima. Neste último caso, adotado neste estudo, o resíduo pode ser criteriosamente introduzido no mesmo processo produtivo que o gerou, como ocorre na reciclagem, ou inserido em um outro processo produtivo. O item a seguir revisa alguns aspectos históricos sobre o reaproveitamento de matérias-primas.

2.5 – Reaproveitamento

Até meados do século XX a indústria mundial dispunha de matéria-prima em abundância. Salvo alguns poucos casos, como a indústria do marfim, não havia necessidade de se investir no desenvolvimento de materiais alternativos.

Nas últimas décadas, porém, o setor industrial deparou-se com leis ambientais e incumbências sociais mais conscientes, e isto aliado à crescente escassez de matérias-primas propiciaram a percepção de que grande parte dos resíduos é susceptível à um novo uso, seja como matéria-prima ou como fonte energética.

No Brasil, o planejamento e a fiscalização do uso racional dos recursos naturais tornou-se obrigação a partir de 31 de agosto de 1981, com a implantação da lei n^o. 6.938. A idéia era fomentar pesquisas que contribuíssem para gestão do meio-ambiente e assim manter um equilíbrio ecológico propício à vida (ROSA, 2002, p. 4).

¹ Vidros obtidos pelo resfriamento brusco em água, de uma mistura de matérias-primas fundidas à alta temperatura (DONEDA, 1997, p. 9).

² Elementos químicos que apresentam densidade maior que 5 g/cm³ à temperatura ambiente

A aplicação de resíduos industriais em aglomerantes hidráulicos (cimento, asfalto, etc.) e em peças cerâmicas é um exemplo de valorização do resíduo e de preocupação com o meio ambiente. Entretanto, aproveitamentos como estes ainda não atingiram níveis expressivos, mesmo sendo claramente viáveis técnica e economicamente.

ROSA (2002, p. 6) comenta que apenas 14,2% das 1,875 milhões de toneladas de vidro produzidas no Brasil acabam sendo reaproveitadas por meio de reciclagem, apesar da grande economia de combustível e de tempo oferecida por esse processo.

Tais exemplos devem-se ao fato de que além de conhecimentos técnicos, o reaproveitamento requer interesse direto tanto do governo quanto das indústrias, manifestando-se com investimentos em implantação, pré-tratamento (separação, moagem, fluidificação), pesquisas, entre outros. Em linhas gerais, as vantagens do aproveitamento de resíduos são:

- disponibilidade de recursos,
- desenvolvimento de materiais alternativos,
- resgate do investimento contido no próprio resíduo e,
- melhora da imagem da empresa perante seu público alvo ou a sociedade.

O resíduo de interesse neste trabalho é predominantemente constituído por resíduo de esmaltação, fazendo-se necessária uma revisão dos principais conceitos sobre esmaltes cerâmicos.

2.6 – Esmaltes cerâmicos

Entende-se por esmalte cerâmico, ou vidrado, a camada vítrea formada pela fusão de determinadas misturas de óxidos sobre um substrato cerâmico, mediante um processamento térmico.

Um importante papel histórico dos esmaltes, além da utilidade direta, foi de oferecer aos antigos ceramistas a oportunidade de se aperfeiçoarem na estética e na arte. Isto em virtude da grande variedade de cor oferecida, além da possibilidade do uso de alto relevo e da obtenção de brilho (STEFANOV e BATSCWAROV, 1991, p. 14).

As primeiras informações escritas sobre uso de esmaltes datam do século XVIII a.C., encontradas na cidade iraquiana de Telmar, em tabuletas de argila. Acredita-se, porém, que seu uso seja tão antigo quanto a própria cerâmica. MODESTO e BARBOSA Jr. (2001, p. 1) comentam o uso de cerâmica esmaltada já em 4000 a.c., pelos assírios.

O primeiro esmalte obtido pelos artesões provavelmente se originou do contato das peças cerâmicas com as cinzas da própria queima, resultando em manchas que apresentavam propriedades bem convenientes, como impermeabilidade à água, cor diferenciada e aspecto brilhoso.

O passo seguinte foi adicionar outras misturas, tais como óxido de estanho, que resulta em um esmalte opaco, e o feldspato. Este último foi usado pelos chineses já no século III d.C., como fundente para a obtenção da porcelana (STEFANOV; BATSCHEWAROV, 1991, p. 14).

Os primeiros pesquisadores a estudar o processo de vitrificação com base na química moderna estrutural foram Goldschmidt nos anos 20 e Zachariasen alguns anos depois (STEFANOV; BATSCHEWAROV 1991, p.16).

Hoje se sabe que os materiais vítreos apresentam um estado peculiar no qual os átomos dispõem-se de modo ordenado apenas a curto alcance, cerca de alguns poucos nanômetros. Por conseqüência, trata-se de materiais macroscopicamente isotrópicos, de composição não estequiométrica e que apresentam ruptura conchoidal, devido à ausência de planos de clivagem (CAMARGO et al., [1980?], p. 5)

Outra característica importante dos materiais vítreos é ilustrada na Figura 2.3a. Acima de uma certa temperatura T_v , chamada de temperatura de transição vítrea, os vidros comportam-se como um líquido verdadeiro, expandindo-se linearmente mediante aumento de temperatura. Verifica-se, porém, que os vidros não apresentam um valor de temperatura de fusão, T_F , bem definido como ocorre nos cristais, de modo que a transição da fase líquida para a sólida ocorre gradualmente.

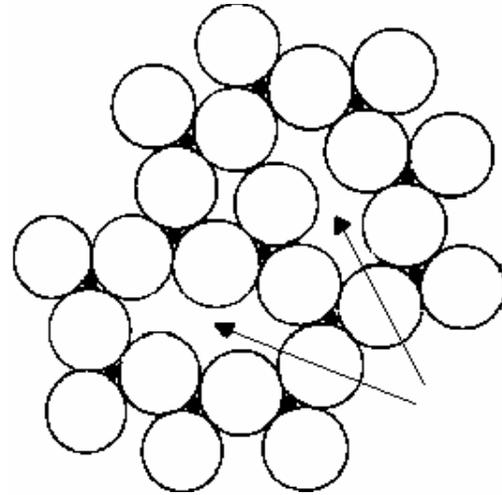
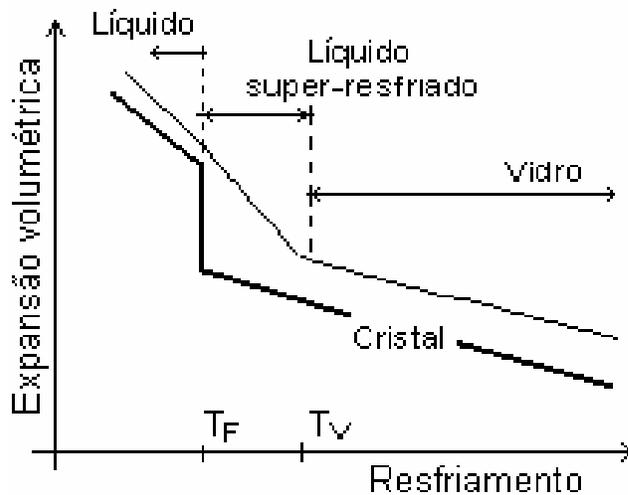


Figura 2.3 – (a) Dilatação térmica¹

(b) região entre átomos¹

Ao se resfriar um vidro, a retração volumétrica observada em temperaturas inferiores a T_V se deve ao estreitamento de regiões como as indicadas na Figura 2.3b. Após atingir T_V esse estreitamento deixa de ser possível e a retração posterior está associada aos movimentos vibratórios dos átomos, como ocorre nos cristais (VAN VLACK, 1984, p. 147).

Os vidros não apresentam uma temperatura de fusão definida por possuírem ligações polares e apolares de modo irregular, fazendo com que essas ligações não se rompam simultaneamente, mas sim dentro de uma larga faixa de temperatura. (DONEDA, 1993, p.9)

Apesar do grande avanço tecnológico experimentado nas últimas décadas, a indústria cerâmica ainda não dispõe de um fundamento científico muito aprofundado. STEFANOV e BATSCWAROV (1991, p. 14) atribuem este fato às altas temperaturas envolvidas, por vezes superiores à 1500°C , e a grande diversidade de matérias-primas, as quais requerem muitos dados termodinâmicos ainda inexistentes.

Os materiais vítreos comumente são obtidos resfriando-se rapidamente um material fundido até a solidificação do mesmo, de modo a evitar a cristalização. Os autores supracitados complementam que em temperaturas elevadas, o material fundido possui viscosidade muito baixa, e com o resfriamento rápido essa viscosidade aumenta a ponto de impedir que o mesmo se cristalize.

¹ Fonte: VAN VLACK, 1984, p. 147.

Termodinamicamente, contudo, quase todos os materiais vítreos tendem a se cristalizar caso haja tratamento térmico adequado. Neste caso, a tendência dos íons a se orientarem seria superior à resistência imposta pela viscosidade do material fundido.

Para fins de estudo, e uso de expressões gerais, a constituição dos materiais vítreos é apresentada na forma de óxidos. Estes, conforme a tendência de vitrificação do elemento catiônico ligado ao oxigênio, podem ou não formar vidro por si só. Este fato permite a classificação dos cátions em: formadores de vidro, modificadores e intermediários.

O primeiro tipo compreende elementos de raio atômico pequeno, de cargas altas (B^{+3} , Si^{+4} , P^{+5} , Be^{+2}), e com número de coordenação menor que o do oxigênio (3 ou 4), de modo que cada ânion se ligue a no máximo dois cátions.

Átomos com essas características tendem a formar grupos estruturais, principalmente tetraédricos (SiO_4 , BO_4 , PO_4 , BeF_4), onde as ligações entre tetraedros vizinhos limitam-se, estatisticamente, a um ou dois dos seus vértices. Sem muitas ligações de face inteira entre grupos estruturais adjacentes a ordenação estrutural acaba não se propagando.

Os cátions modificadores, como os alcalinos e os alcalinos terrosos, são aqueles que não são capazes de formar um vidro, mas preenchem os espaços entre grupos e modificam a estrutura do material. Os cátions intermediários, ou anfóteros, (Al_2O_3 , ZnO , PbO e TiO_2) são aqueles que conforme a composição da mistura podem atuar ora como modificadores, ora como formadores.

Atualmente se verificou que a tendência a vitrificação é influenciada por muitos outros fatores: a razão entre a carga Z e o número de coordenação CN do elemento, a intensidade do seu campo catiônico, e até a configuração eletrônica (DONEDA, 1993, pg. 14).

Maiores detalhes sobre a influência de cada um destes fatores, bem como aspectos químicos e termodinâmicos, transcendem ao escopo deste trabalho.

2.6.1 – Composição dos esmaltes

Uma idéia da grande variedade composicional dos materiais vítreos é dada por STEFANOV e BATSCHWAROV (1991, p. 16). Segundo os autores, há cerca de 2.270 sistemas ternários (formados por três óxidos distintos) com potencial para a obtenção de vários tipos de vidros. Deste total, apenas uma pequena parte encontra-se satisfatoriamente estudada.

A maioria dos esmaltes usuais é formada por vítro-silicatos¹ associados a outros componentes, num total de 4 ou mais óxidos distintos (sistemas policomponentes). Conseqüentemente, os esmaltes possuem uma composição mais complicada que a dos demais materiais vítreos, como os vidros domésticos.

Contudo, atualmente há vidros das mais diferentes composições, como, por exemplo, os vidros obtidos a partir de sais: Ti_2SO_4 , BeF_2 , $AgBr$, AgI , $PbCl_2$, CS_2 , Ga_2S_3 , GeS_2 , etc. Embora os vidros domésticos sejam considerados mais simples, segundo CAMARGO et al. (ca 1980, p. 1), muito tempo decorreu até se conseguir, graças aos egípcios, alterar deliberadamente a cor do vidro a ser obtido, até então governada pelas impurezas. Isto foi inicialmente feito por meio de aditivos, de modo que a composição básica do vidro persistiu até o século XVI.

O uso da fração molar de óxidos distintos (ex: % SiO_2 , % Al_2O_3 , TiO_2 , etc.) para expressar a composição de um esmalte é de grande auxílio para se acompanhar e entender as diversas reações químicas envolvidas nos processamentos cerâmicos.

Nesse sentido outro recurso extremamente funcional é indicar a composição dos esmaltes utilizando-se tetraedros, ou um de seus quatro lados triangulares, como diagramas composicionais. Cada vértice desse tetraedro representa um determinado componente, na forma de óxido.

Permite-se, assim, associar a composição do esmalte com uma região específica do poliedro. Havendo mais de quatro componentes, usa-se tomar um dos vértices para representar a soma de óxidos experimentalmente semelhantes, como alcalinos e alcalino terrosos (STEFANOV; BATSCHWAROV, 1991, p. 30).

¹ Materiais amorfos cuja unidade estrutural básica é o tetraedro SiO_4 (sílica).

Tratando-se de esmaltes, o tetraedro pode ser padronizado conforme observado na Figura 2.4, onde se admitiu por vértices os componentes: SiO_2 , Al_2O_3 , RO e $\text{R}'_2\text{O}$.

O balanceamento eletrônico revela que R' é um átomo monovalente, enquanto R'' , bivalente. No caso de porcelana, R pode indicar apenas Ca, a soma $\text{Ca} + \text{Mg}$, ou a soma $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{ZnO}$, enquanto R' representa K, Na, ou ambos.

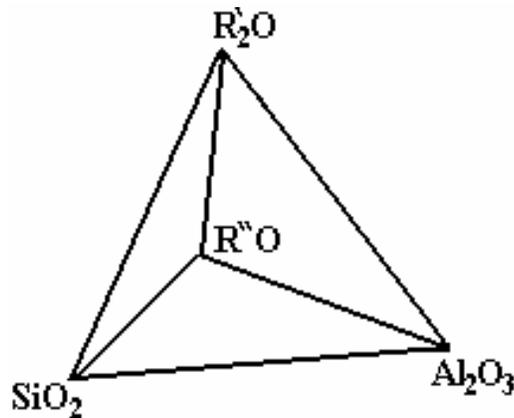


Figura 2.4 – Tetraedro geral para esmaltes cerâmicos

Graças à pesquisa de Huggins e Stevels, citada em CAMARGO et al. ([1980?], p. 7), a composição em termos de óxidos permite ainda estimar o grau de fundência de um material vítreo. Esta fundência informa quanto à formação de fase líquida em baixas temperaturas, e é indiretamente estimada por meio da expressão 1, a qual indica a proporção de átomos de oxigênio em relação aos átomos de silício, designada por R.

O valor de R, chamado de grau de polimerização do material vítreo, representa a quantidade de oxigênios interligando cada átomo de silício numa ligação forte. Por consequência, para um valor de R grande tem-se um alto valor de T_v , e um baixo coeficiente de dilatação térmica, α (CAMARGO et al., ca 1980, p. 8).

$$1/R = \text{Si} : \text{O} = \frac{\text{PSiO}_2}{\text{Mol}_{\text{SiO}_2} \times \sum (\text{PCO} \times \frac{\text{NO}}{\text{Mol}_{\text{CO}}})} \quad (1),$$

Onde: PSiO_2 é a porcentagem de sílica no material; $\text{Mol}_{\text{SiO}_2}$ é o peso molecular da sílica (60,06g); PCO é porcentagem de cada óxido, incluindo a sílica; Mol_{CO} é o peso molecular de cada óxido, e NO o número de oxigênios no mesmo.

No quartzo fundido (SiO_2 puro), vidro de maior resistência térmica conhecido, o valor de R encontra-se pouco acima de dois. A adição de óxidos modificadores aumenta esse valor, pois tende a enfraquecer a estrutura. Nos vidrados, devido à compensações de cargas, R geralmente varia entre 2 a 4 (STEFANOV; BATSCHWAROV, 1991, p. 18).

2.6.2 – Propriedades dos esmaltes

Os esmaltes cerâmicos constituem uma camada muito fina em relação à espessura das peças cerâmicas e, no entanto, promovem grandes melhoras na absorção, na durabilidade e no aspecto estético das mesmas. Isto devido essencialmente às propriedades do próprio esmalte.

Muitas dessas propriedades podem ser estimadas com precisão satisfatória por meio de regras de adição, como a equação 2, principalmente se não houver variação substancial de volume durante as reações.

Como exemplo pode-se citar o índice de refração, o coeficiente de dilatação térmica, o calor específico e a condutibilidade térmica (YALÇIN; SEVINÇ, 2000, P. 488). O valor da propriedade a ser estimada, a_c , é dado por:

$$a_c = a_1 \times c_1 + a_2 \times c_2 + \dots = \sum a_i c_i \quad (2),$$

onde a_i é o coeficiente parcial do componente 1, alguns deles listados na tabela 1, e c é a concentração do mesmo na mistura, medida em fração de massa.

Outras propriedades, como a viscosidade, a tensão superficial e as propriedades elétricas são difíceis de se prever analiticamente, pois são governadas pela força das ligações no retículo, e variam exponencialmente com a temperatura e a composição.

A resistência à flexão, por sua vez, ainda está sujeita à presença de defeitos superficiais e/ou trincas. As trincas são inerentes ao processo de fabricação e muitas vezes causam uma grande dispersão nas medidas obtidas experimentalmente. Para aplicações práticas, porém, a resistência pode ser estimada pelo uso da equação 2, tomando-se por coeficientes parciais (a_i) os valores indicados na Tabela 2.1.

A mesma tabela, baseada em STEFANOV e BATSCHWAROV (1991, p. 25) permite ainda se estimar o módulo de elasticidade do material.

Tabela 2.1 – Estimativa expedita de propriedades mecânicas

Óxidos	Coeficientes Parciais		
	Resist. à Tração (MPa)	Resist. à Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
SiO ₂	0,9	12,3	650 - 715
Al ₂ O ₃	0,5	10	1140
CaO	2	2	1115
MgO	0,1	11	920
BaO	1,5	6	600
PbO	0,25	4,8	430
B ₂ O ₃	0,65	9	100-1800
Na ₂ O	0,2	6	595
K ₂ O	0,1	0,5	410

O coeficiente de dilatação térmica, α , dos vidrados encontra-se geralmente na faixa de 3 a $7 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ e, conforme já citado, trata-se de uma propriedade aditiva, podendo ser estimada a partir da equação 2 (STEFANOV; BATSCHWAROV, 1991, p. 25).

Durante a etapa de queima, ao se trabalhar com o esmalte fundido, a molhabilidade, a tensão superficial e a viscosidade adquirem uma importância essencial. Estas últimas, em particular a viscosidade, têm grande influência na grande maioria das etapas produtivas, em função de defeitos como bolhas, que desclassificam o produto final.

A viscosidade representa o grau de fricção interna de um fluido, enquanto a tensão superficial corresponde ao trabalho necessário para aumentar a superfície desse fluido em uma área unitária (CAMARGO et al., ca 1980, p. 25).

A variação da viscosidade de um esmalte em função da sua composição ocorre de modo pouco previsível. Sabe-se, no entanto, que esta propriedade aumenta juntamente com a concentração de SiO₂, em virtude do maior número de ligações pontes O – Si, expresso pelo R citado anteriormente. A adição de óxidos alcalinos e de elementos de transição ao esmalte geralmente alarga os espaçamentos da rede, reduzindo a viscosidade do fundente.

Os efeitos da tensão superficial também variam em função da viscosidade e ambos afetam a molhabilidade do fundente, de modo que a interação entre esses fatores é extremamente complexa, não cabendo aqui um estudo mais detalhado (STEFANOV e BATSCHWAROV, 1991, p. 23).

Devido ao grande número de atributos exigidos a todos os esmaltes, a composição resultante é muitas vezes extremamente prejudicial ao meio ambiente. Deste modo os resíduos gerados na esmaltação, já descritos anteriormente, não podem ser simplesmente descartados.

2.7 – Massa Plástica

Em termos de tecnologia cerâmica, NORTON (1973, p.115) define por massa plástica um sistema constituído por água e argila. Considerando-se que o quartzo, mineral não-argiloso, é capaz de apresentar plasticidade quando suficientemente moído, adotou-se aqui uma definição ligeiramente mais abrangente para massa plástica, admitindo-se por constituinte sólido qualquer pó cerâmico fino, desde que seja possível a utilização de técnicas usuais de medição de plasticidade.

Uma dessas técnicas, utilizada no durante a realização deste trabalho, será mais detalhada no capítulo de método.

Ainda não há um método quantitativo reconhecidamente preciso para se determinar o quanto uma massa é plástica. Contudo, os limites de Atterberg são amplamente utilizados, sendo, por exemplo, adotados no dimensionamento de pavimentos, de fundações e de diversas obras de grande responsabilidade civil.

Por volta de 1911, ao analisar os possíveis estados aparentes de uma argila, o agrônomo sueco Atterberg identificou três valores de umidades limites, ilustrados pela Figura 2.5. (ORTIGÃO, 1995, p.14).

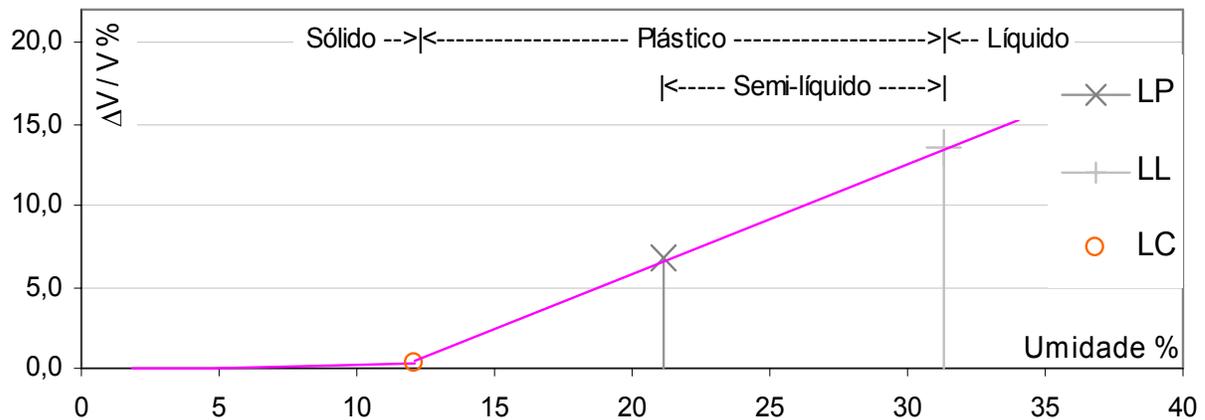


Figura 2.5 – Localização dos limites de Atterberg

O limite de contração, LC, corresponde à umidade de transição entre os estados sólido e plástico. Conforme pode ser visto na Figura 2.5, no estado sólido a variação do teor de umidade não altera o volume do material, enquanto que no estado plástico, há uma relação linear positiva entre volume e umidade.

A inclinação da reta obtida está associada ao tamanho do pó cerâmico. Quanto menor o tamanho médio de partícula, maior é a superfície específica a ser envolvida por uma película de água, de modo que para uma mesma quantidade de água adicionada, massas cerâmicas com pós muito finos apresentam menores incrementos de espessura na película envolvente

Aumentando-se continuamente o teor de umidade, o material passa a perder consistência até que não mais pode ser considerado plástico, e então é classificado como líquido. A umidade correspondente é chamada de limite de liquidez, LL.

Nota-se ainda na Figura 2.5 que não há mudança aparente no comportamento do material, isto é, a transição de plástico para líquido não ocorre de modo nítido, e o valor LL é definido por uma convenção a ser detalhada mais adiante.

Abaixo de um certo valor de umidade, chamado de limite de contração, LC, as partículas praticamente se encontram em contato direto umas com as outras. A água livre limita-se aos espaços vazios remanescentes, de modo que qualquer secagem posterior não diminui, significativamente, o volume aparente da peça. A seqüência mostrada na Figura 2.6 ilustra este fenômeno.

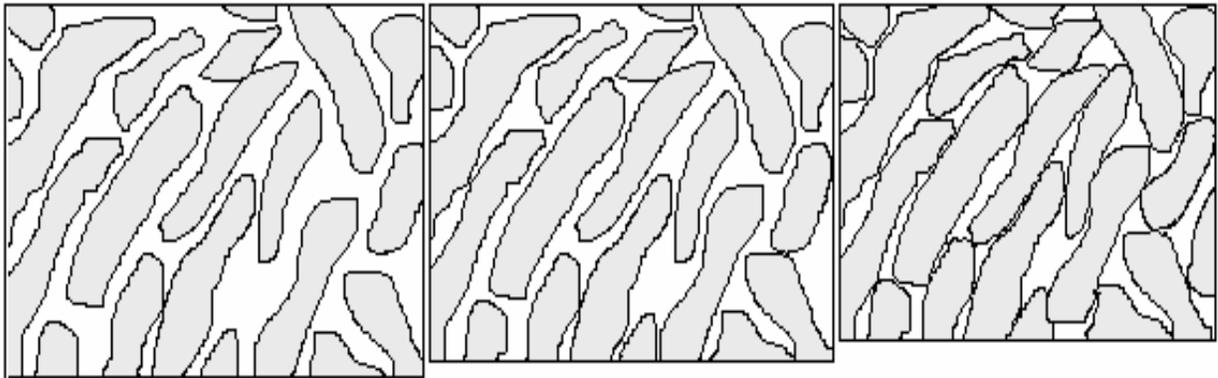


Figura 2.6 – Representação microscópica da secagem

Segundo NORTON (1973, p. 104), a trabalhabilidade de uma massa plástica é definida por meio de dois fatores: a tensão de escoamento e o alongamento de ruptura do material. Ambos os fatores devem possuir valores elevados. No primeiro caso para evitar qualquer deformação acidental na peça durante o manuseio, e no segundo para se obter grandes deformações com o mínimo de operação.

Entretanto, variando-se a umidade de uma pasta cerâmica esses fatores mostram-se concorrentes entre si. Para umidades próximas ao LC, tem-se uma alta tensão de escoamento, mas um alongamento de ruptura pequeno. De modo análogo, na vizinhança de LL permite-se grandes deformações, porém a tensão de escoamento é extremamente baixa.

Assim, NORTON (1973, p. 105) recomenda o uso de gráficos como o da Figura 2.7, para se estimar a trabalhabilidade de uma argila a partir do produto entre a tensão de escoamento e o alongamento de ruptura.

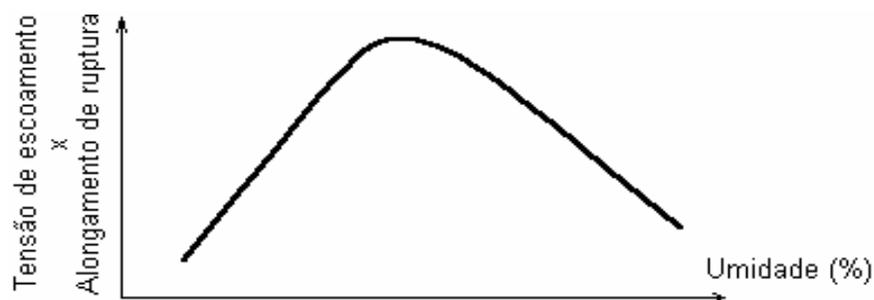


Figura 2.7 – Trabalhabilidade de uma argila em diferentes teores de umidade

Um indicativo de trabalhabilidade menos preciso, porém mais simples e também sugerido por Atterberg, pode ser obtido a partir da amplitude do intervalo de umidade no qual uma argila é dada como semi-líquida (ORTIGÃO, 1995, p. 14). Este estado, já indicado na Figura 2.5, é delimitado pelo limite de liquidez e por um outro valor de umidade, chamado limite de plasticidade (LP). Ambos obtidos empiricamente.

Assim, a amplitude referida anteriormente, também chamada de índice de plasticidade, é obtida diretamente pela diferença entre os limites de liquidez (LL) e de plasticidade, tal que:

$$IP = LL - LP \quad (3)$$

A obtenção dos valores de LL e LP encontra-se descrita no capítulo de método.

2.7.1 – Processos de conformação

Conforme a geometria da peça a ser produzida, a escala e homogeneidade da produção, há basicamente quatro métodos de conformação para o sistema água-pós, são eles: prensagem, extrusão, moldagem plástica, e colagem, em ordem crescente de umidade (NORTON, 1973, p. 131).

Prensagem

A prensagem geralmente trabalha com teores de umidade variando entre 5 e 15%. A mistura granulada é colocada em um molde e em seguida compactada por um ou dois êmbolos, sob pressões da ordem de dezenas de MPa.

A prensagem limita-se, portanto, à fabricação de peças com pouca complexidade geométrica, tais como pisos, ladrilhos, refratários, e até mesmo pequenos isoladores elétricos.

Um dos pontos críticos desse método são os gradientes de pressão que surgem no interior da peça durante a prensagem. Esses gradientes, mostrados na Figura 2.8, acarretam uma densidade não uniforme na peça compactada, podendo resultar em empenamentos ou trincas.

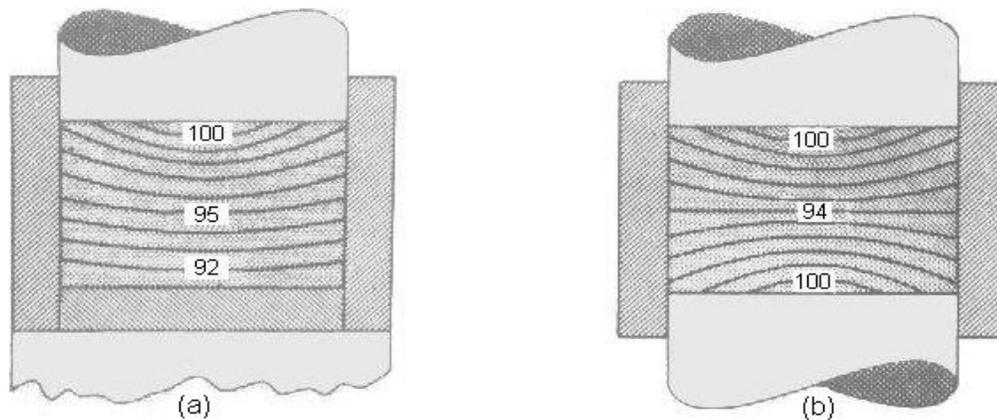


Figura 2.8 – Gradientes de pressão¹: (a) prensa simples; (b) prensa de duplo efeito

Além disso, a compactação insuficiente de algumas regiões da peça prejudica as propriedades de resistência e a absorção da mesma. O problema pode ser minimizado com o uso de lubrificantes e/ou de prensas de duplo efeito, ou seja, usando dois êmbolos.

Extrusão

O método de extrusão consiste em forçar uma pasta cerâmica relativamente rígida, a passar por um bocal, a fim de que este defina continuamente a seção transversal da mesma. Deste modo forma-se uma peça contínua a ser cortada, ainda úmida, no comprimento desejado. Evidentemente, este método se aplica apenas à produção de peças com perfil constante.

Moldagem Plástica

A conformação por moldagem plástica é o método mais antigo, podendo ser feita de modo completamente manual ou com o auxílio de formas ou de tornos. O uso do torno provoca uma orientação preferencial das partículas superficiais da peça moldada. Este efeito é considerado benéfico visto que confere um aspecto mais liso à peça.

A Figura 2.9 mostra o torno usado para a conformação dos isoladores, juntamente com a chapelona, ferramenta usada para definir o perfil da peça.

¹ Fonte – NORTON, 1973, p. 132



Figura 2.9 – Torno e chapelona em acrílico

Colagem

A colagem é empregada na produção dos mais diversos tipos de peças cerâmicas, incluindo desde louças domésticas a peças sanitárias e de encanamento. Este método usa o sistema água-pós na forma de barbotina, e consiste em verter essa barbotina dentro de um molde poroso, de modo que a água excedente vai sendo removida enquanto as partículas sólidas vão se acomodando e adquirindo o formato do molde.

2.7.2 – Secagem

Em termos de tecnologia cerâmica, a secagem de uma peça moldada consiste na remoção do líquido, geralmente água, que anteriormente conferia a trabalhabilidade necessária à peça (KHALFI e BLANCHART, 1999 p. 409).

Trata-se de uma etapa decisiva, na qual a retração volumétrica que ocorre simultaneamente à perda de água requer uma série de cuidados para evitar que ainda nesta etapa apareçam trincas irreversíveis nas peças moldadas.

O quanto uma peça retrai na secagem depende de parâmetros como o tamanho das partículas e a composição mineralógica dos constituintes adotados na massa. Quando úmida, essa massa pode ser entendida como uma coleção de partículas onde todas são envolvidas por uma película de água. Fenomenologicamente, durante a secagem essa película afina-se gradualmente, causando a retração (CORREIA, 1996, p. 11).

Em termos absolutos, a intensidade da retração também dependerá evidentemente das dimensões da peça úmida e da umidade durante a conformação. NORTON (1973, p. 144) relata uso de torneamento em massa cerâmica semi-seca, a fim de minimizar a retração, na fabricação de isoladores elétricos.

Assim, ao se elaborar uma massa plástica para fins de conformação a úmido, deve-se levar em conta a retração esperada ao final da secagem. Uma grande retração requer invariavelmente um longo tempo de secagem, o que pode acarretar um sério gargalo produtivo.

O ambiente de secagem tem um duplo papel durante a mesma. O primeiro é absorver os vapores formados a medida em que a água deixa a superfície da peça, e o segundo é fornecer o calor necessário para compensar o calor consumido pela evaporação, fenômeno endotérmico (NORTON, 1973, pg.148).

Para a secagem de um lote de produtos no menor tempo possível, sem que ocorram trincas, devem ser analisados os parâmetros que governam a velocidade de remoção de água através de uma peça cerâmica, relacionados pela equação 4:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{C P}{\eta L} \quad (4)$$

onde dv/dt é a taxa de escoamento, C é o gradiente de concentração de água, ou a força motriz da secagem, L é o comprimento de percurso, P é a permeabilidade da peça e η é a viscosidade da água.

Assim, depois de definido o formato da peça, pode-se acelerar a secagem por meio da permeabilidade, do gradiente de concentração e da viscosidade da água. O primeiro é inerente ao material adotado, enquanto que os demais se referem ao ambiente de secagem, dependendo respectivamente da umidade do ar e da temperatura da peça.

Considerando apenas as duas últimas variáveis, NORTON (1973, p. 153) exemplifica uma rotina de otimização para o processo de secagem, aproveitando-se do expressivo abaixamento da viscosidade da água com o aumento da temperatura, conforme ilustra a Figura 2.10.

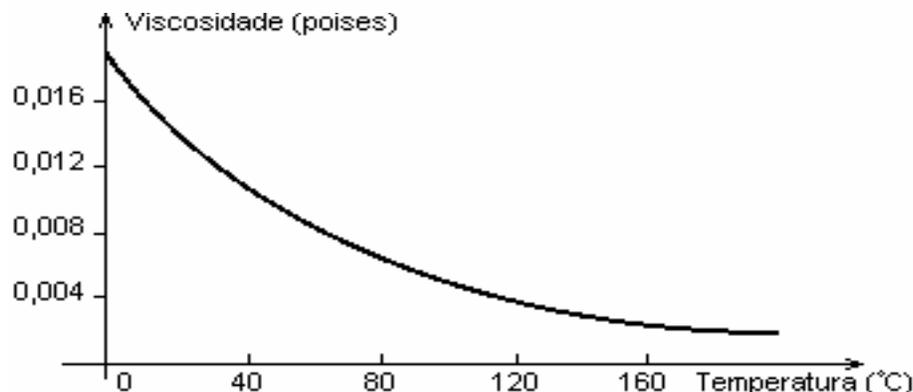


Figura 2.10 – Diminuição da viscosidade da água com aumento da temperatura

Na rotina de secagem acelerada, a peça é aquecida em atmosfera saturada, para não causar trincas pela remoção brusca de água. Em seguida, após o esfriamento do conjunto peça e recipiente o ambiente é secado e novamente aquecido, repetindo-se o ciclo até a secagem completa da peça. Há, portanto, a necessidade de algum conhecimento prévio sobre o nível de progresso permitido a cada etapa, o que pode ser obtido por meio de tentativas.

2.8 – Isoladores Elétricos

Um isolador elétrico é um dispositivo utilizado para garantir o isolamento de fios ou cabos energizados, com seus pontos de sustentação adjacentes. Exige-se, portanto, que o isolador possua uma grande capacidade de se opor à passagem de corrente elétrica, além de elevadas propriedades mecânicas (SARAIVA, 1988, p. 105).

Considerou-se neste trabalho apenas os isoladores de baixa tensão, tipo olhal e roldana, em virtude do menor controle requerido no processo de fabricação, de especificações técnicas mais tolerantes, e do menor rigor estabelecido para os ensaios de recebimento das Centrais Elétricas de Santa Catarina - CELESC, grande consumidora desses produtos.

Existem várias maneiras de se identificar um material isolante, tais como o critério das cargas livres, ou das bandas de energia. No entanto, devido à complexidade do assunto, e aos poucos resultados experimentais obtidos, esta revisão se limitará a uma abordagem superficial das propriedades elétricas, incluindo apenas as propriedades de resistividade e a rigidez dielétrica.

A resistividade pode ser definida pelo grau de oposição que o material oferece à passagem de corrente elétrica, enquanto rigidez dielétrica, segundo SARAIVA (1988, P. 101), é a propriedade do material se opor à descarga elétrica através de sua estrutura. A diferença entre elas é que na primeira o material permanece intacto, pois há apenas uma simples passagem de uma corrente elétrica, enquanto na segunda há uma descarga elétrica que prejudica a integridade estrutural da peça.

Segundo SCHMIDT (1979, p. 115), e SOUZA SANTOS (1975, p. 374) as matérias-primas mais importantes na fabricação de isoladores elétricos de distribuição são: quartzo, feldspato, caulim e argila. NORTON (1973, pg.159) ainda cita quantias aproximadas de 28%, 20, 32% e 20% para essas respectivas matérias-primas.

SCHMIDT (1979, p. 116) afirma ainda que as propriedades elétricas do isolador, tais como a rigidez dielétrica e o fator de perdas, é tributado ao feldspato, enquanto as propriedades mecânicas são atribuídas ao caulim e à argila presentes.

A Figura 2.11 mostra um isolador elétrico de distribuição secundária em condição de serviço.



Figura 2.11 – Isolador elétrico em serviço

3.1 – Considerações Gerais

O resíduo utilizado neste trabalho provém das etapas de produção das peças cerâmicas e da lavagem de equipamentos e instalações. Desta forma, trata-se de um material constituído por matérias-primas cruas, peças queimadas e, principalmente, por resíduo de esmaltação.

Embora a composição e a quantidade do resíduo varie a cada adequação da empresa ao mercado consumidor, admitiu-se que estas variações não causem modificações consideráveis na composição do resíduo final. Isto devido ao grande volume de resíduo em constante geração e em estoque.

O trabalho a ser realizado compreende as etapas de beneficiamento e caracterização do resíduo, concepção do produto ou destino comercial, estudos das alternativas concebidas e medidas de desempenho do produto final. Estas etapas são descritas a seguir.

3.2 – Beneficiamento e Separação do Resíduo Bruto

Cerca de 50 kg de resíduo bruto foram coletados nas lagoas de decantação da empresa Portinari, unidade industrial VI do grupo Cecrisa S.A, e entregues pela própria empresa no Laboratório de Materiais – LabMat – do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em novembro de 2001.

A cada demanda de material para estudo, eram tomados 6 kg de resíduo bruto, com umidade em torno de 11% massa úmida, para serem beneficiados. Ao longo deste trabalho, foram realizados oito beneficiamentos, os quais consumiram praticamente todo o resíduo disponibilizado.

O beneficiamento consistiu na desagregação manual de torrões, e na retirada de materiais orgânicos leves, pedras grandes e demais objetos considerados estranhos ao resíduo, tais como pregos e pedaços de concreto.

Para uma melhor manipulação e homogeneização durante o beneficiamento, os 6 kg de resíduo eram diluídos em cerca de 10 litros de água, e posteriormente submetidos à um peneiramento grosso, em malha de 2 mm.

O resíduo diluído e peneirado era então posto a decantar por 72 horas. Depois da decantação, cerca de oito litros da água em excesso eram removidos por sifonamento, sempre com o cuidado de não ocorrer perda de partículas finas. Depois de completado o beneficiamento, o material resultante, com cerca de 30% de umidade massa úmida, era armazenado em recipiente tampado.

Da primeira leva de resíduo beneficiado, retirou-se aproximadamente 1 kg para fins de caracterização, e 1 kg para o estudo da alternativa de utilização do resíduo como esmalte.

O restante do material beneficiado, incluindo os provenientes de levadas de beneficiamento posteriores, foram utilizados no estudo da obtenção de isoladores elétricos, devido à quantidade de material requerido para a conformação dos mesmos em tamanho real. A Figura 3.1 resume o processo de separação adotado.

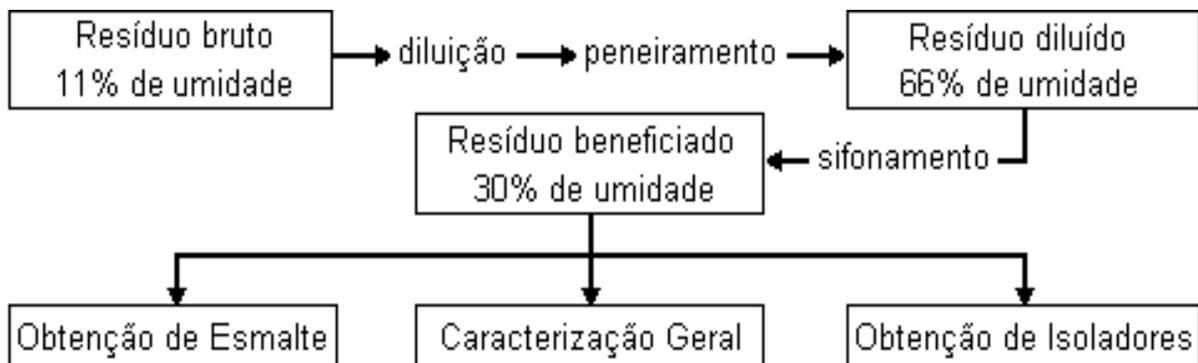


Figura 3.1 – Separação do resíduo

3.3 – Preparação do Resíduo

Adotou-se um procedimento diferente de preparação do resíduo para cada uma das finalidades: caracterização, esmaltação e obtenção de isoladores, detalhadas nos itens a seguir. Vale lembrar que a grande maioria do resíduo, cerca de 46 kg contra 2 kg, foi submetida ao procedimento reservado aos isoladores.

A diferença básica entre os procedimentos citados é o tipo de moagem adotada. A esmaltação e principalmente a caracterização requerem granulometrias mais finas e controladas, as quais foram obtidas por moagem a seco. O grande volume de material destinado à obtenção de isoladores exigiu o uso de moagem via úmido.

3.3.1 – Para Caracterização

Primeiramente, partindo-se de 1 kg do resíduo beneficiado, fez-se uma secagem à 60°C, até o mesmo adquirir uma consistência sólida, com cerca de 20% de umidade. Para a secagem usou-se um forno elétrico residencial comum, marca Fisher. Em seguida, o resíduo foi homogeneizado e quarteado.

Uma das partes resultantes, com pouco mais de 200 g, foi enviada ao CTC¹ para a realização de análise química, enquanto as partes restantes foram misturadas, homogeneizadas e novamente quarteadas. Desta vez, uma das partes foi secada à 110°C até massa constante, moída em almofariz até a passagem completa em peneira 45 µm, marca Bronzinox e destinada às demais técnicas de caracterização. As demais partes foram armazenadas, visto que já haviam sido beneficiadas.

3.3.2 – Para Esmaltação

Tendo em vista a opção por esmaltação a seco, a preparação do resíduo consiste na obtenção de grânulos uniformes, os quais serão posteriormente colocados na cavidade da prensa.

¹ Centro de Tecnologia em Cerâmica - CTC

Cerca de 1 kg do resíduo beneficiado foi secado a 110°C até massa constante, e posteriormente moído em almofariz até passagem completa em peneira com malha de 77 µm. Em seguida o pó resultante foi espalhado, umedecido em 6%, e por fim granulado manualmente.

Foram obtidos cerca de 650 g de grânulos a serem usados como esmalte em aplicação a seco. Este material foi mantido por 48 horas em saco plástico fechado, para a homogeneização da umidade.

3.3.3 – Para Obtenção de Isoladores Elétricos

Além da melhora na homogeneização do resíduo beneficiado, a moagem neste caso visa a promover um aumento da plasticidade do mesmo em função da diminuição das partículas existentes.

A cada moagem 2 kg de material beneficiado eram colocados em moinhos de bolas com 5 litros de capacidade, juntamente com 80 esferas de alumina grandes (29 mm de diâmetro) e 160 pequenas (19 mm), e 2,5 litros de água. Usou-se uma rotação de 28 rpm, e tempo de moagem de 24 horas.

Após cada moagem o resíduo era colocado em recipiente aberto para secagem ao ar livre. Ao longo da secagem freqüentemente eram feitas homogeneizações no resíduo, visando uma secagem mais uniforme.

Paralelamente era feito um acompanhamento da consistência da pasta cerâmica obtida até esta adquirir um comportamento de massa plástica. Este comportamento era avaliado por meio de simples manuseamento.

Os procedimentos anteriormente descritos sobre a preparação do resíduo para cada finalidade distinta, encontram-se resumidos na Figura 3.2, a qual pode ser vista como um detalhamento da Figura 3.1.

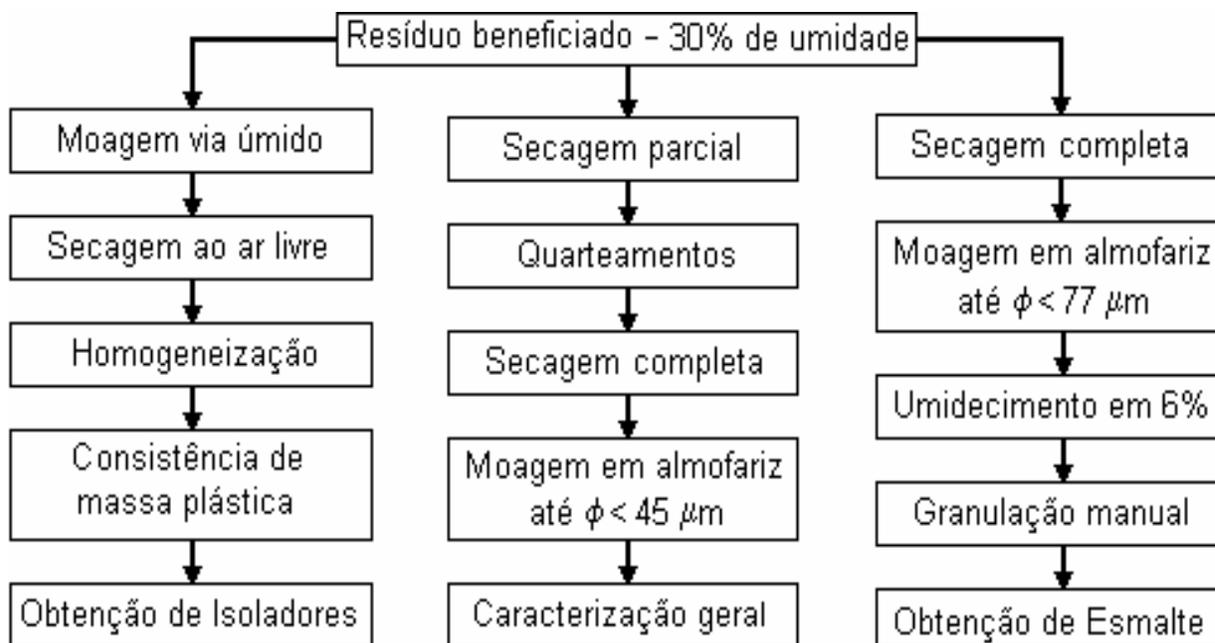


Figura 3.2 – Resumo da preparação do resíduo para cada aplicação

3.4 – Caracterização do Resíduo

Em virtude da divisão deste trabalho em duas alternativas de aplicação de natureza bastante diferente: esmalte e isolador, a etapa de caracterização apresenta-se subdividida em ensaios de caracterização geral, e ensaios específicos, ou seja, pertinentes a cada estudo em particular. Os ensaios específicos estão descritos no item reservado para a respectiva alternativa, enquanto os ensaios gerais são apresentados a seguir.

Caracterização Geral

Admitiram-se como propriedades de interesse geral a densidade real, algumas propriedades térmicas, e a composição química e mineralógica. Estas características são tratadas a seguir, citando-se as técnicas e parâmetros experimentais adotados.

Análise Química e Mineralógica

A amostra de material enviada ao CTC foi analisada por meio de fluorescência de raios-x, por um equipamento marca Philips, modelo PW 2400. Esta técnica detecta e quantifica a presença de até 10 ppm dos elementos químicos com $Z > 5$ na amostra.

O resultado qualitativo revela os elementos presentes na amostra, e o resultado quantitativo indica as respectivas percentagens, tomando como referência o óxido mais estável de cada elemento.

Para a análise mineralógica, e uma complementação da análise química, usou-se a técnica de difração de raios-x, tomando-se a amostra de resíduo na forma de pó, com diâmetro de partícula, ou simplesmente ϕ , menor que $45 \mu\text{m}$.

Adotou-se inicialmente faixa de varredura de 5° a 70° para 2θ , tamanho de passo de $0,05^\circ$ com permanência de 1 s, e amostra orientada em água. Na análise de um isolador elétrico comercial, e do resíduo após a queima, a faixa de varredura e a permanência em cada passo foram de 5° a 80° e de 2 s respectivamente.

A interpretação dos resultados foi auxiliada pelo programa PC – IDENTIFY®, versão 1.0e da Philips, e pelo próprio resultado da análise química por fluorescência, visto que permitiu uma grande restrição do número de possíveis elementos na amostra, além da identificação de fases realmente significativas em termos de composição.

Análise Térmica Diferencial (ATD)

Esta técnica registra a variação energética associada a cada transformação físico-química ocorrida na amostra, durante um aquecimento controlado. Essas transformações compreendem fenômenos como perda de água livre e quimicamente ligada, combustão de matéria orgânica, transformações de fase, e outros.

As variações energéticas podem ser endo ou exotérmicas, e juntamente com a temperatura registrada nesses eventos, caracterizam o comportamento da amostra quando aquecida. Usou-se um aparelho marca Netzsch, modelo STA409EP, taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e faixa de temperatura de 25 a 1400°C .

As análises térmica diferencial e gravimétrica foram realizadas no CTC, em um mesmo ensaio, enquanto a análise dilatométrica foi realizada nos laboratórios da indústria Portinari.

Análise Termogravimétrica (ATG)

Nesta técnica são registradas as variações de peso da amostra durante o aquecimento. Essas variações, geralmente negativas, indicam fenômenos como a perda de massa da amostra devido à eliminação de gases, permitindo, por exemplo, a quantificação da perda ao fogo, etc

As condições de ensaio são as mesmas usadas na ATD e, visto que muitos fenômenos causam variações de energia e de massa ao mesmo tempo, os resultados dessas técnicas reforçaram-se mutuamente.

Análise Dilatométrica

A dilatometria monitora as variações de comprimento da amostra submetida a elevação de temperatura, permitindo-se assim obter, entre outros, o coeficiente de dilatação térmica linear e o ponto de amolecimento do material da amostra.

Este trabalho, contudo, limitou-se na determinação dos coeficientes de dilatação do resíduo e do material adotado para substrato, a fim de detectar alguma incompatibilidade dilatométrica. Os ensaios dilatométricos foram realizados pela Portinari, usando intervalo de temperatura de 25 a 300°C.

Densidade de Massa

Nos materiais cerâmicos processados a partir de pós, a comparação entre a densidade real e densidade aparente da peça a verde permite informar quanto ao nível de empacotamento das partículas presentes na peça.

Para a determinação de densidade real utilizou-se um picnômetro a gás, modelo Multipycnometer, marca QuantaCrhome. A amostra foi ensaiada na forma de pó, com $\phi < 45 \mu\text{m}$, e com uso de hélio.

Quanto à densidade aparente, as amostras ensaiadas foram conformadas por extrusão, usando-se uma seringa de plástico com aproximadamente 4 mm de diâmetro interno.

Devido à permeabilidade do hélio no interior das peças conformadas, a densidade aparente foi obtida por meio de imersão em mercúrio, tomando-se a média de cinco medidas consecutivas.

Curva de Gresificação

A fim de se obter a temperatura de patamar mais adequada para o ciclo de queima, elaborou-se a curva de gresificação do resíduo. Para isto usou-se um forno gradiente da marca Nanneti, taxa de aquecimento de 15°C/min. e tempo de patamar de 15 minutos.

A curva foi traçada com base em 10 diferentes temperaturas de patamar, obtidas de modo alternado em dois ciclos de queimas. Os resultados de retração linear foram complementados por ensaios de absorção de água, feitos conforme a NBR 13818. Cada resultado representa a média de dois corpos-de-prova.

Tamanho de Partículas

Fizeram-se ensaios de granulometria a fim de se conhecer a distribuição de tamanho das partículas apresentadas pelo resíduo após os diferentes procedimentos de moagem adotados. Utilizou-se um granulômetro a laser, marca Sympatech Helos, modelo C260, e com faixa de operação entre 0,1 a 175 µm.

Também foram obtidas a granulometria das matérias-primas comerciais: alumina, quartzo e feldspato potássico, adicionadas nas formulações para obtenção de isoladores. A primeira matéria-prima foi fornecida pela empresa Alcoa, e as demais, pela Colorminas.

3.5 – Alternativas de Aproveitamento

3.5.1 – Concepção

A fim de reunir um grande número de aplicações possíveis para o resíduo, fez-se um levantamento do uso de produtos vítreos em geral, considerando-se diversas fontes de literatura.

SOUZA SANTOS (1989, p. 374) e SCHMIDT (1979, p. 115) relataram que a cerâmica empregada para isoladores na distribuição de eletricidade é composta por caulim, argila, quartzo e feldspato. Uma vez que esses componentes poderiam perfeitamente estar presentes no resíduo estudado, ou serem inseridos no mesmo, decidiu-se analisar mais detalhadamente esta alternativa.

Considerou-se apenas a obtenção de isoladores de distribuição secundária, em virtude do menor controle requerido no processo de fabricação, e de especificações técnicas mais tolerantes.

A decisão por investigar o uso do resíduo como esmalte deu-se em função da semelhança entre as composições químicas desses materiais, da grande economia a ser gerada pelo aproveitamento de esmalte, e da ausência de relatos quanto ao uso de esmaltação a seco para este fim.

Assim, conforme citado desde a introdução, o presente trabalho consiste na análise de duas alternativas de aproveitamento para o resíduo em questão, representadas pelos produtos: esmalte e isolador elétrico de distribuição.

3.5.2 – Utilização do Resíduo como Esmalte

Investigou-se o uso de dupla compactação e de duplo carregamento. Em ambos os casos pretende-se atestar a esmaltação de peças via seco, além de estudar o efeito da pressão de primeira compactação na aderência do esmalte ao substrato.

Para substrato adotou-se uma massa tipo porcelanato, fornecida na forma atomizada pela Portinari. A pressão de compactação usada industrialmente é de 31 MPa.

Confecção das Amostras

Os corpos-de-prova foram confeccionados em uma prensa hidráulica manual, usando uma matriz metálica de 40 mm de altura e com cavidade retangular de dimensões indicadas na figura 3.3.

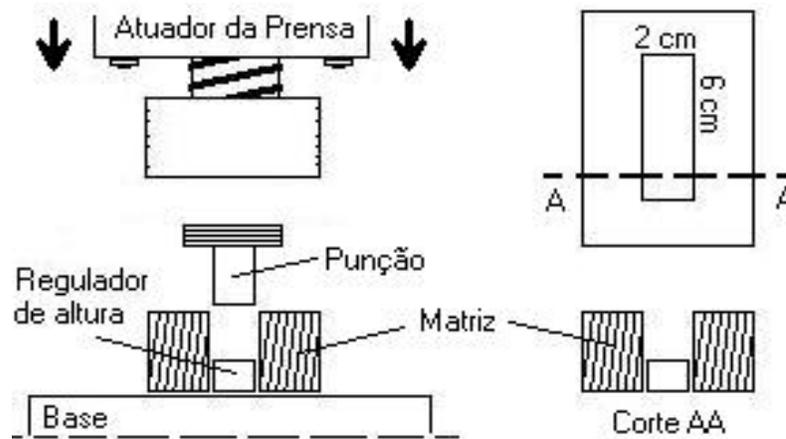


Figura 3.3 – Matriz para confecção dos corpos-de-prova

Foram confeccionados seis corpos-de-prova usando esmaltação por duplo carregamento, e trinta por dupla compactação: seis para cada condição de compactação e queima.

Duplo Carregamento

Na esmaltação por duplo carregamento, exposta no item 2.2.5 da revisão bibliográfica, substrato e esmalte são colocados separadamente na cavidade da matriz, em camadas distintas, e em seguida prensados para solidarização mecânica.

A colocação separada do substrato e do esmalte foi feita por meio de um regulador de altura. Primeiramente eram colocados os grânulos do substrato até o nível máximo da matriz, removendo-se o excesso com uma régua.

Em seguida a matriz era cuidadosamente levantada e mantida cerca de 4 mm acima com o uso de um calço. Os grânulos do substrato então se acomodavam novamente na cavidade, deixando espaço para o esmalte granulado. A cada compactação eram consumidos aproximadamente 4 g de esmalte e 20 g de substrato.

Dupla Compactação

Conforme visto, na esmaltação por duplo carregamento o substrato é previamente compactado a fim de deixar espaço disponível na cavidade da matriz, dispensando qualquer mecanismo para regulagem de altura. O espaço livre é preenchido com esmalte granulado e por fim, aplica-se a pressão final de compactação.

Foram considerados três níveis de pressão de primeira compactação: 1/3, 1/2 e 2/3 da pressão final, correspondendo, portanto, a 10, 15 e 20 MPa. Vale lembrar que a quantidade de esmalte consumido, e por conseqüência a espessura da amostra, aumenta conforme a compactação prévia do substrato.

Curva de Gresificação

Para a obtenção da curva de gresificação para o conjunto esmalte/substrato, usaram-se os mesmos parâmetros adotados na caracterização do resíduo beneficiado. Para a complementação do ciclo de queima a ser adotado, foram testados dois tempos de patamar 5 e 10 minutos.

Ensaio de Flexão

A opção por ensaio de resistência à flexão de quatro pontos deu-se principalmente pelo fato desta técnica não introduzir tensões cisalhantes na região de ruptura. Além disto, um maior volume de amostra é solicitado, produzindo resultados mais conservadores, porém mais uniformes.

Esclerometria

O ensaio de esclerometria fornece a dureza ao risco do material. Consiste basicamente em provocar um risco na superfície esmaltada da peça, com carga e velocidade controlada, e com base na largura média desse risco se obter um valor de dureza imbuído de efeitos dinâmicos. Usou-se indentador piramidal de diamante, carga de 0,5 N, velocidade de riscamento de 1 mm/s e risco com 6 mm de comprimento.

Este ensaio foi realizado em apenas um corpo-de-prova, tomado ao acaso entre as amostras do lote cuja condição de compactação e queima apresentou menor absorção de água e maior resistência à flexão.

A largura média de risco foi calculada com base em imagens de microscopia eletrônica de varredura. Consideraram-se apenas os trechos que apresentaram risco dúctil, tomando-se a média de dez medidas de largura, em pontos aleatoriamente escolhidos.

Queima dos Lotes de Amostras

A queima dos corpos-de-prova foi realizada em um forno elétrico de ciclo rápido, marca Shaly, com temperatura de patamar de 1200 °C, e permanências de 5 e 10 min. A rampa de aquecimento usada é mostrada na figura 3.4.

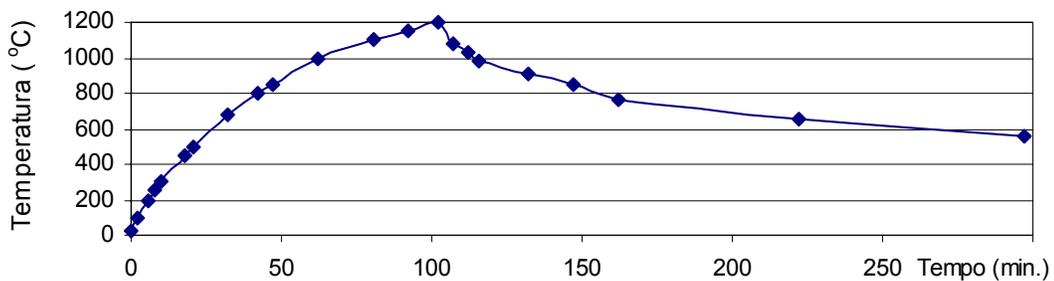


Figura 3.4 – Rampa de aquecimento do forno Shaly

Fez-se um posicionamento aleatório das amostras no interior do forno, visando distribuir os efeitos de gradientes térmicos e, ao mesmo tempo, garantir um importante requisito para o posterior uso de testes estatísticos: a aleatoriedade das variáveis.

Análise dos Resultados

O estudo consistiu basicamente na comparação de desempenho de lotes produzidos sob diferentes condições de compactação e queima, visando identificar aquela condição que conferiu o melhor desempenho ao produto final.

A viabilidade do uso de resíduo em esmaltação a seco foi avaliada comparando-se esse desempenho com o esperado pela NBR13818, quanto à absorção de água e resistência à flexão.

A comparação de resultados entre diferentes lotes se deu por meio de testes estatísticos de delineamento fatorial, feitos para cada propriedade, absorção e resistência, separadamente.

Dessa forma, procurou-se confirmar, com um nível de confiança de 5%, a superioridade de um lote em relação ao outro. Os testes permitem ainda se obter um indicativo da interação entre as variáveis estudadas.

Outros requisitos para os testes estatísticos adotados são: amostras que possuam distribuição normal e a homogeneidade entre variâncias. Este último refere-se ao uso de variâncias com a mesma ordem de grandeza, e foi prontamente atendido.

Quanto a distribuição apresentada por cada lote de amostras, a normalidade foi representada pelo coeficiente de correlação R^2 dos respectivos desvios, de modo que quanto mais próximo da unidade for o valor de R^2 , maior é a aplicabilidade de cada teste.

3.5.3 – Utilização do Resíduo Como Isolador

As exigências para a aceitação de isoladores de porcelana a serem usados no sistema de distribuição de energia elétrica da CELESC são especificadas em um manual especial, sob título “Isoladores de Porcelana”, e sob o código E-313.0011, o qual prevaleceria sobre o recomendado pelas normas técnicas da ABNT.

Contudo, o item 5.2 desse manual estabelece que as especificações contidas no mesmo aplicam-se apenas aos isoladores fabricados a partir de materiais já conhecidos. Para casos isoladores com tensões de serviço inferiores a 1 kV, como os usados na rede distribuição secundária, desenvolvidos a partir de outros materiais, o mesmo item recomenda consultar diretamente a CELESC. Esta consulta não foi agendada durante este trabalho em virtude da grande variabilidade nas dimensões das peças e da pequena escala de produção atingida até o presente momento.

A caracterização das massas plásticas adotadas deu-se por meio de medidas do empacotamento das partículas e da trabalhabilidade das mesmas, representada pelo índice de plasticidade, IP. Após a produção de três isoladores sem defeitos aparentes, independentemente da formulação da massa plástica usada, estes foram caracterizados quanto à rigidez dielétrica.

Formulações Adotadas

Visando maior consumo de resíduo, e menor preço final do isolador, considerou-se primeiramente o uso de resíduo sem a adição de qualquer matéria-prima comercial.

Contudo, após se constatar a inviabilidade técnica do uso de apenas resíduo, devido ao grande controle requerido na secagem, decidiu-se pela adição de diferentes quantidades de alumina, quartzo e feldspato potássico, mantendo-se no mínimo 50% de resíduo.

A opção por essas matérias-primas baseou-se na diferença entre a composição química do resíduo e a de um isolador comercial padrão, igualmente submetido à análise de fluorescência de raios-x. Além disso, NORTON (1973, p. 148) relata que a maneira mais comum de se evitar problemas causados pela retração de secagem é a adição de matérias-primas não-plásticas.

As formulações adotadas encontram-se na Tabela 3.1. Os valores percentuais, em peso, de cada matéria-prima foram adotados a fim de se estudar o efeito das mesmas na plasticidade da massa cerâmica, e ao mesmo tempo manter alguma proximidade com a composição química apresentada pelo isolador comercial. A formulação nº 4 foi definida exclusivamente definida por este último critério, sendo portanto, a que mais se assemelha ao isolador comercial em termos quantitativos.

Tabela 3.1 – Formulações adotadas

Nº	Resíduo	Feldspato	Quartzo	Alumina
1	100	-	-	-
2	85	15	-	-
3	90	10	-	-
4	50	17,3	22,7	10
5	80	-	-	20
6	90	-	-	10
7	50	20	20	10
8	50	15	20	15
9	50	10	20	20
10	50	12,5	30	7,5
11	50	10	30	10
12	50	7,5	30	12,5

Não obstante, uma vantagem do uso de outras matérias-primas é a diminuição do efeito das variações de composição do resíduo no produto final, obtendo-se lotes mais uniformes e, conseqüentemente, requerendo menos amostras para caracterização.

Conformação das Amostras

Optou-se pela fabricação de isoladores do tipo roldana, visto que apresentam simetria radial e assim podem ser conformados por torneamento, com auxílio de uma chapelona, de modo relativamente fácil e contando com os equipamentos disponíveis no LabMat.

A chapelona foi obtida a partir de uma placa em acrílico, usando-se um equipamento de corte a laser desenvolvido no próprio LabMat. Tomou-se por referência o desenho especificado pelo manual da CELESC.

Secagem

Depois de torneadas, as peças foram deixadas ao ar livre por 48 h, a fim de adquirirem consistência suficiente para manipulação. Em seguida visando acelerar a secagem, as peças eram colocadas em recipiente fechado, detalhado na Figura 3.5, e lentamente aquecidas até 60 °C, permanecendo nesta temperatura por cerca de três horas.

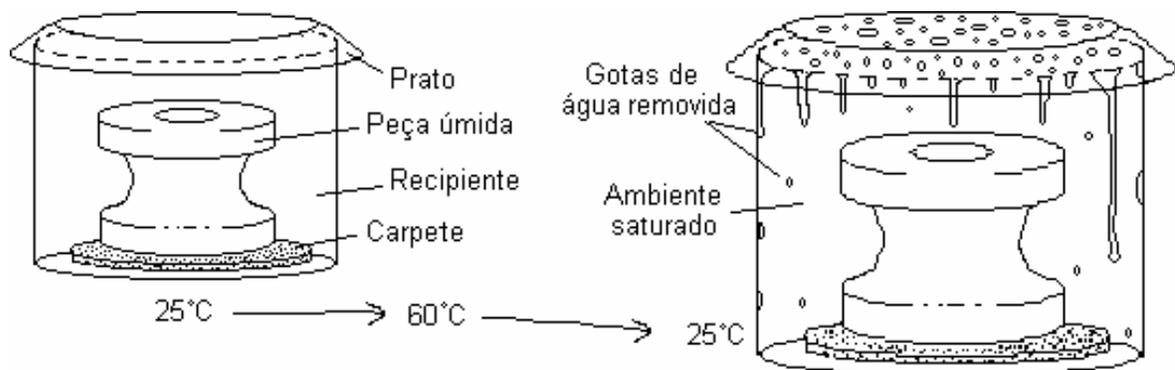


Figura 3.5 – Secagem acelerada

O recipiente então deixado a esfriar naturalmente. Em seguida a água condensada, proveniente da peça era removida, e este processo de aquecimento e esfriamento era repetido por mais duas vezes, em dias consecutivos. No sexto dia de secagem a peça era colocada diretamente ao forno, aquecida a 60 °C por 3 horas, e depois a 110 °C, até a secagem completa.

Queima

Imediatamente após a secagem completa das peças, estas eram colocadas em um forno elétrico de ciclo rápido, marca Shaly, e submetidas à queima. Devido à grande quantidade de quartzo presente na peça, usou-se uma pequena taxa de aquecimento nas proximidades da temperatura de inversão do quartzo, a 573°C . As peças eram mantidas no interior do forno até a temperatura ambiente, resfriando-se naturalmente.

O ciclo térmico programado para a queima de todas as peças é apresentado na Figura 3.6. Usou-se temperatura de patamar de 1160 C , baseada na curva de gresificação obtida apenas para o resíduo, e tempo em patamar de 30 minutos.

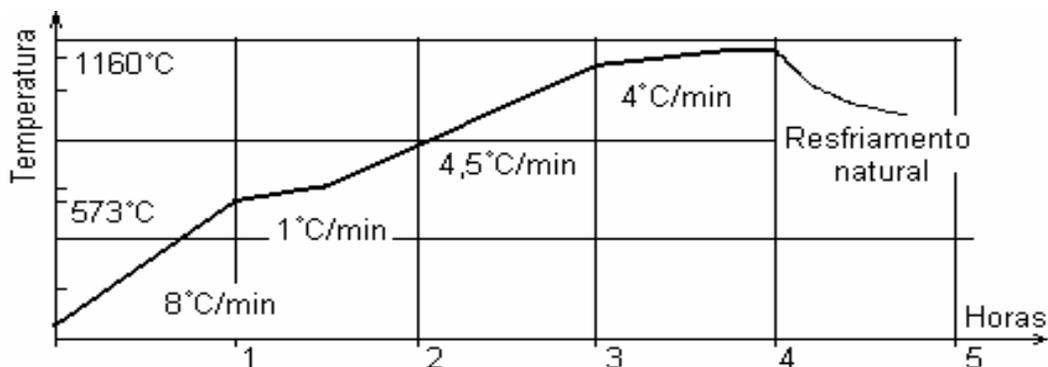


Figura 3.6 – Curva programada para queima dos isoladores

Em algumas ocasiões, contudo, o ciclo de queima efetivo apresentou taxas de aquecimento ligeiramente menores, resultando em ciclos com duração de até cinco horas. Os efeitos dessa perturbação foram desconsiderados devido ao tempo de permanência em altas temperaturas, acima de 1000°C , ter sido praticamente o mesmo.

Medidas de Plasticidade

Conforme apresentado na revisão, equação 4, o índice de plasticidade de uma massa cerâmica é dado diretamente pela diferença entre os limites de liquidez, LL, e o limite de plasticidade, LP, da mesma.

Para a obtenção do LL usou-se o método de Casagrande, padronizado no Brasil pela NBR 6459. Basicamente o método consiste em medir a umidade na qual ocorre o fechamento de um sulco padronizado, feito na amostra, após esta receber 25 quedas a partir de uma altura normalizada.

A Figura 3.7a ilustra um aparelho de Casagrande, projetado especificamente para este tipo de ensaio.

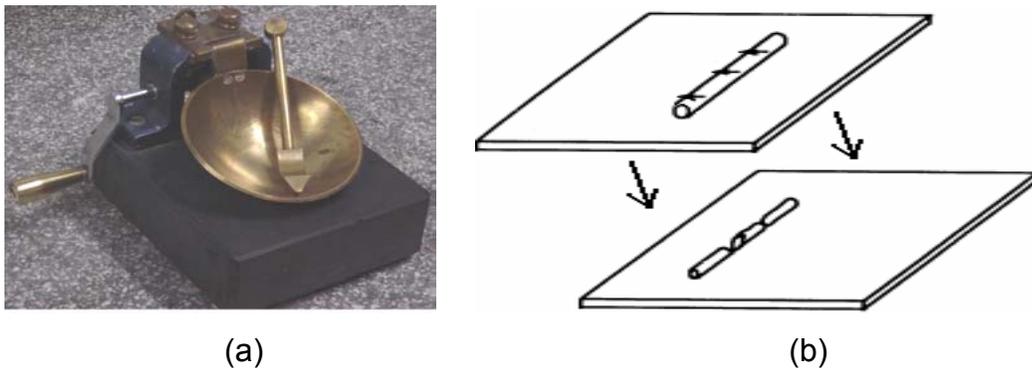


Figura 3.7 – (a) Aparelho de Casagrande; (b) obtenção do limite de plasticidade

O limite de plasticidade foi obtido segundo a NBR 7180. O valor do LP corresponde a umidade na qual um cilindro de 3 mm, feito a partir da amostra, começa a apresentar trincas enquanto é forçado a rolar por uma superfície de vidro fosco. Esse procedimento é mostrado na Figura 3.6b.

Além do índice de plasticidade foram obtidas as curvas completas do comportamento de cada formulação quando submetidas à secagem, sendo incluídos o limite de contração, IC, e a inclinação da reta referente ao trecho plástico, ou seja, onde há variação do volume em função da umidade.

Para tanto foram extrudadas duas amostras cilíndricas, com cerca de 5 mm de diâmetro e 25 mm de altura, para cada formulação. Em seguida fez-se um acompanhamento da altura e da massa desses cilindros enquanto os mesmos eram secados ao ar livre. Usou-se uma balança digital com resolução de 0,0001 g, e um paquímetro digital com resolução de 0,001 mm. Para cada medida da altura do cilindro tomou-se a média de três leituras no paquímetro, nas direções radiais à 60°.

Medidas de Empacotamento

O valor do limite de contração está associado ao número de poros interconectados existentes na massa cerâmica. Esta porosidade por sua vez está relacionada com o grau de empacotamento das partículas que constituem a massa.

Portanto, as formulações com melhores níveis de empacotamento devem apresentar menores limites de contração e, visando confirmar isto, o empacotamento de cada formulação foi estimado por meio da razão entre as densidades real e aparente das peças extrudadas.

Medidas de Rigidez Dielétrica

Os ensaios de rigidez dielétrica foram realizados nas instalações da Eletrosul S.A. Foram tomadas as três primeiras amostras de isoladores produzidas a partir de resíduo e livres de defeitos aparentes. Essas amostras foram obtidas antes de serem adotadas as formulações descritas na Tabela 3.1, e possuíam outras formulações, mostradas na Tabela 3.2. Estas formulações serviram apenas de indicativo, sendo em seguida descartadas na expectativa de obter formulações com tempos de secagem menores.

Tabela 3.2 – Formulações submetidas ao ensaio de rigidez dielétrica

Amostras	Resíduo	Argila	Feldspato	Quartzo	Alumina
1	50	20	20	10	-
2	50	-	17,5	22,5	10
3	50	-	17,5	22,5	10

Simulando-se a condição de uso observada nas redes elétricas de distribuição secundárias, as amostras foram arranjadas de modo a isolar um cabo energizado envolto na amostra, de um terminal neutro colocado no interior da mesma. A Figura 3.8 mostra um esquema do ensaio realizado. A tensão aplicada foi sendo aumentada até ocorrer a ruptura dielétrica do material, por uma entre as duas trajetórias possíveis.

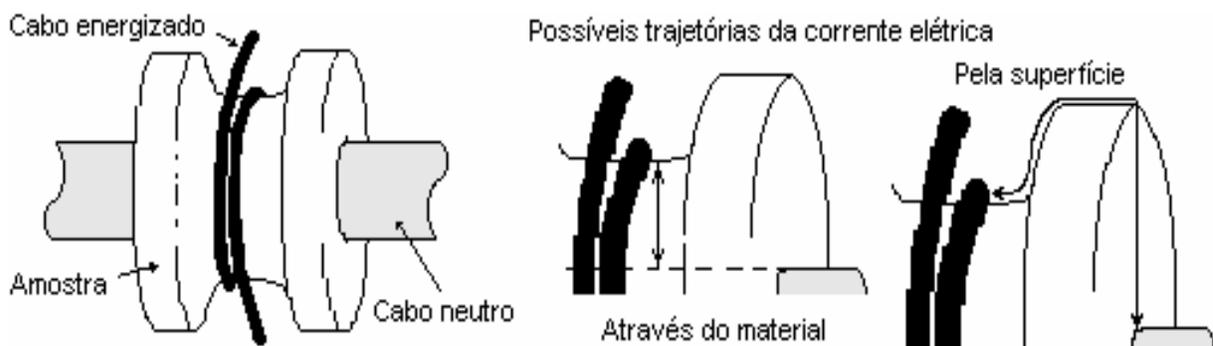


Figura 3.8 – Esquema de ensaio para medição da rigidez dielétrica

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Considerações Iniciais

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho encontram-se separados em resultados gerais, compreendendo algumas propriedades do resíduo, e resultados quanto ao uso do resíduo como esmalte e como isolador.

4.2 – Resultados Gerais

Admitiram-se como resultados gerais a composição química e mineralógica, a densidade real, e algumas propriedades termomecânicas do resíduo.

A Figura 4.1 apresenta a gresificação obtida usando o resíduo de esmalte com $\phi < 45 \mu\text{m}$, representada pelas curvas de retração e de absorção de água. Foram tomadas a média de dois corpos-de-prova para cada ponto da curva.

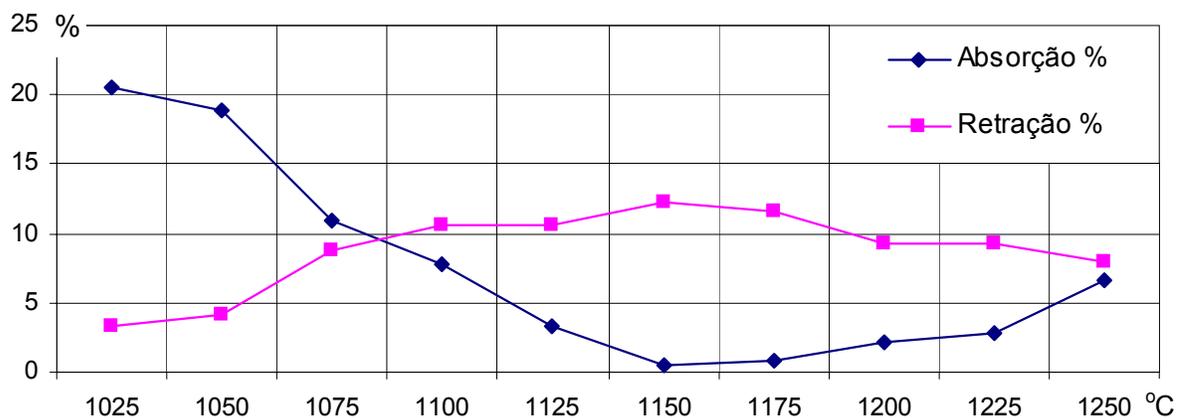


Figura 4.1 – Curva de gresificação do resíduo

O comportamento de ambas as curvas acima é dado em função da porosidade da peça. A acentuada retração linear e diminuição da absorção de água a partir de 1050°C devem-se provavelmente à formação de fase vítrea. A inflexão presente nas duas curvas em temperaturas superiores a 1150°C indica a eliminação de gases, que por sua vez produzem aumento de porosidade.

Análise Química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados quantitativos obtidos por análise de fluorescência de raios-x, realizada pelo CTC. Os resultados de uma análise semelhante obtidos na literatura (ROSA, 2002, p. 12), encontram-se na última coluna.

Tabela 4.1 – Resultados de análises químicas em resíduos de esmaltação

Óxidos mais estáveis	Resíduo (%)	Literatura (%)
SiO ₂	56,95	40,0 - 60,0
Al ₂ O ₃	15,05	5,0 - 15,0
B ₂ O ₃	-	0,0 - 10,0
Fe ₂ O ₃	1,89	0,1 - 5,0
CaO	4,89	5,0 - 15,0
Na ₂ O	1,03	0,5 - 3,0
K ₂ O	2,22	0,5 - 3,0
MnO	0,03	-
TiO ₂	0,60	0,0 - 0,7
MgO	1,79	0,5 - 3,0
P ₂ O ₅	0,19	-
ZnO	3,32	1,0 - 8,0
PbO	-	0,1 - 15,0
BaO	-	0,1 - 0,8
ZrO ₂	4,01	1,0 - 15,0
P. ao fogo	8,03	1,0 - 12,0

As largas faixas de concentração citadas na literatura se devem à grande variabilidade de composição química normalmente apresentada por esse tipo de resíduo. Para a grande maioria dos óxidos os resultados da análise química estão de acordo com a literatura.

A técnica usada quantifica a presença de até 10 ppm dos elementos químicos com $Z > 5$ na amostra. Desta forma, o elemento boro não pode ser detectado pelo seu pequeno peso atômico ($Z=3$). Por outro lado, a ausência de chumbo e bário sugere uma preocupação das grandes indústrias quanto ao uso de matérias-primas tóxicas.

Análise Mineralógica

Os difratogramas obtidos para o resíduo nas condições beneficiado e queimado a 1150°C são apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3 respectivamente.

Complementarmente foi ensaiada uma amostra de resíduo, entre 5 e 15°, orientada e calcinada a 550 °C, unicamente para se confirmar a presença de caulinita por meio do desaparecimento do pico próximo a doze graus (SOUZA SANTOS, 1989, p.267).

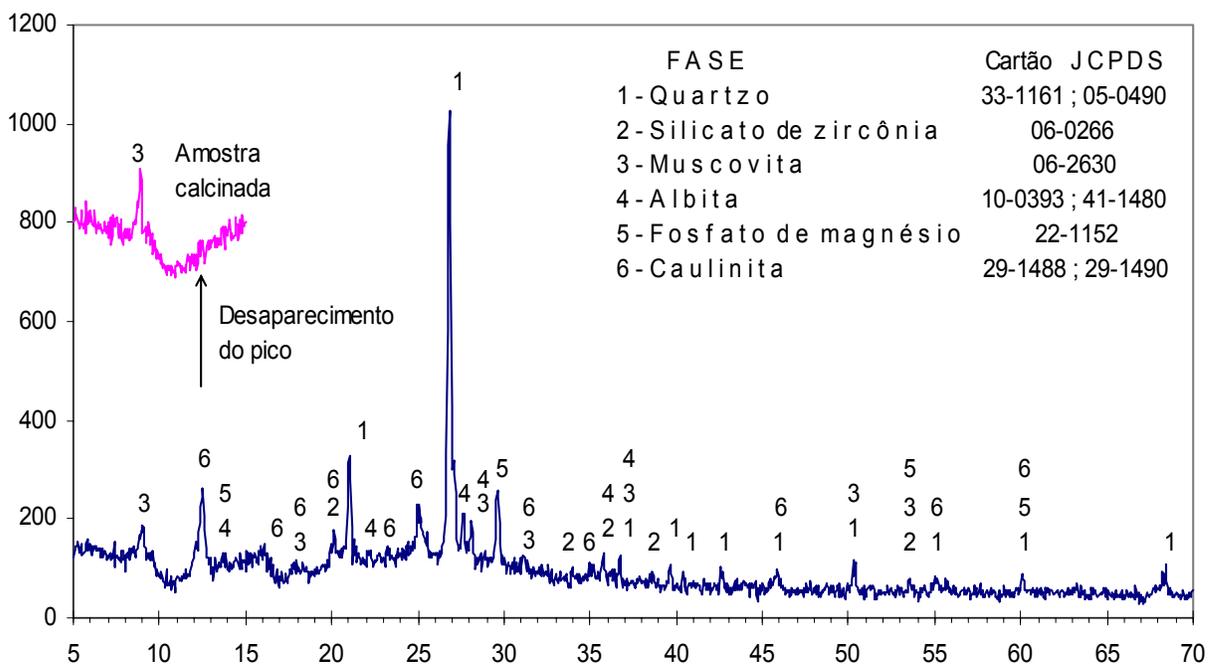


Figura 4.2 – Difratograma do resíduo beneficiado

A presença de quartzo [SiO_2] e caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] em resíduos de esmaltação é citada por ROSA (2002, p. 41). No entanto, além destas fases, o autor comenta sobre a presença de calcita, cujos picos não foram observados no resíduo da Portinari.

O silicato de zircônia [ZrSiO_4] é geralmente utilizado em fritas (ROSSINI, 1992, p. 104). As demais fases presentes: muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], fosfato de magnésio [$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$] e albita [$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$] são provavelmente inerentes ao próprio processo produtivo da Portinari.

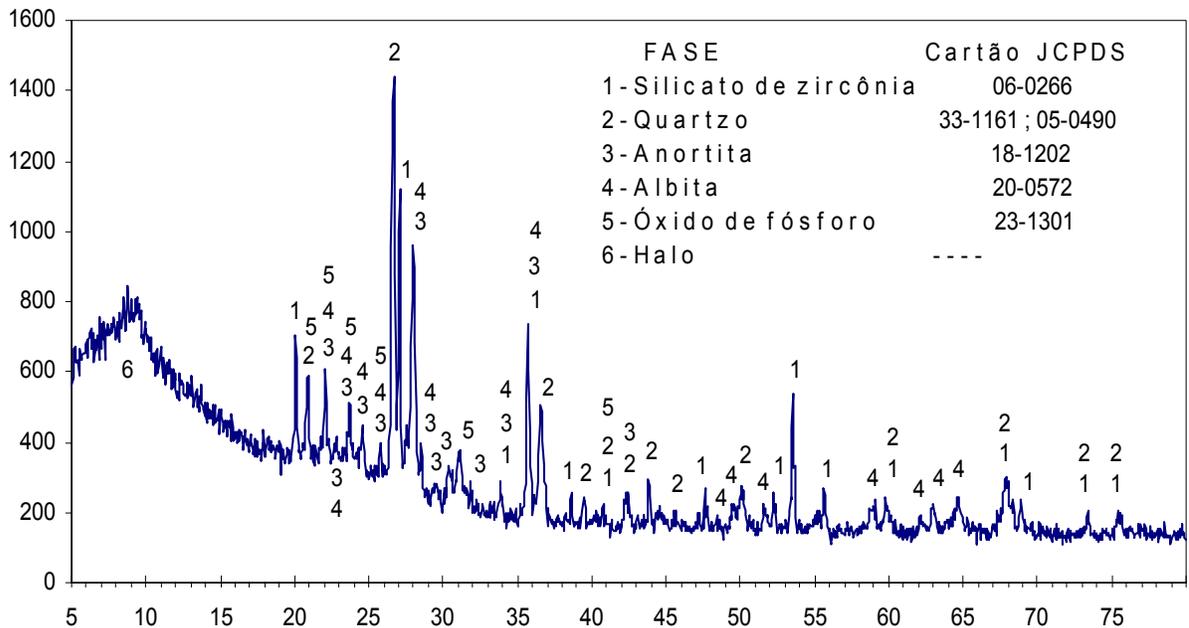


Figura 4.3 – Difratoograma do resíduo queimado a 1150 °C

Nota-se que as fases cristalinas: quartzo, silicato de zircônia e albita continuaram presentes no resíduo após a queima.

A ocorrência de um halo indica a fundência de algum material seguida pela formação de fase vítrea, responsável pelo comportamento apresentado na curva de gresificação do resíduo.

Além da formação de anortita $[(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8]$, verificou-se que o elemento fósforo passou a se ligar na forma do seu óxido mais estável (P_2O_5). Este óxido é classificado como formador de rede (VAN VLACK, 1973, p. 61), isto é, tem grande tendência a formar vidro, e o fato dos picos evidenciarem fase cristalina deve-se provavelmente à lenta condição de resfriamento, uma vez que as amostras foram mantidas dentro do forno, esfriado naturalmente.

Análise Térmica (ATD e ATG)

O comportamento térmico do resíduo submetido à análise térmica diferencial e gravimétrica, simultaneamente, é mostrado na Figura 4.4.

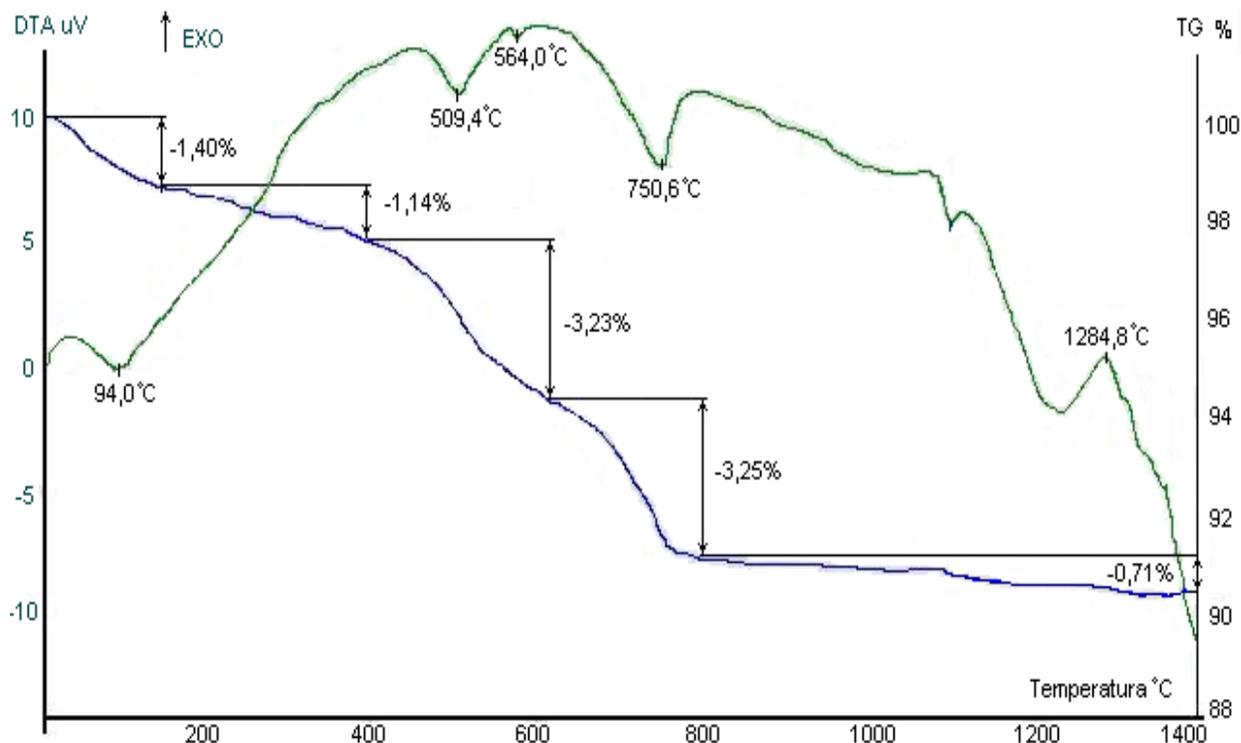


Figura 4.4 – Curvas termodiferencial e termogravimétrica do resíduo

Da temperatura ambiente até 150°C ocorreu um pico endotérmico e uma perda de massa de 1,40%, devido à saída de água adsorvida. Entre 150°C e 400°C aconteceram fenômenos de desidroxilação e/ou decomposição de matéria orgânica, causando uma perda de massa de 1,14%.

A 509,4°C ocorreu um pico endotérmico e uma perda de massa de 3,23% devido a desidroxilação da caulinita, cuja presença foi detectada pela difração de raios-x. Não foi observado, contudo, um pico exotérmico entre 990°C e 1000°C relativo à nucleação de mulita. Possivelmente isto se deve à alta taxa de aquecimento usada: 20°C/min.

A presença de quartzo foi indicada pelo pequeno pico endotérmico à 564,0°C. Entre 600°C e 800°C, aproximadamente, ocorreu uma perda de massa de 3,25%, juntamente com um pico endotérmico a 750,6°C, este possivelmente devido à decomposição de carbonatos.

Entre 800°C e 1400°C houve uma perda de massa de 0,71%, e a 1284,8°C ocorreu um pico exotérmico, provavelmente devido à formação de mulita a partir de caulinita (LIRA, 1997, p. 8; SOUZA SANTOS, 1989, p. 283).

Densidade de massa

A densidade real do resíduo, bem como das matérias-primas utilizadas, são apresentadas na Tabela 4.2. Os resultados obtidos pela picnometria a hélio condizem com os valores das matérias-primas fornecidos pela literatura (STEFANOV; BATSCHWAROV, 1991, p. 51).

Tabela 4.2 – Densidade real dos materiais usados

Material	Densidade real g/cm ³	Densidade citada na literatura g/cm ³
Resíduo	2,710	
Quartzo	2,699	2,6 – 2,65
Feldspato	2,657	2,56 – 2,58
Alumina	4,000	3,99

Distribuição Granulométrica

A Figura 4.5 mostra a distribuição do tamanho das partículas do resíduo após este ser submetido aos procedimentos de moagem adotados para caracterização, esmaltação e obtenção de isoladores. A ordenada representa o valor cumulativo de finos.

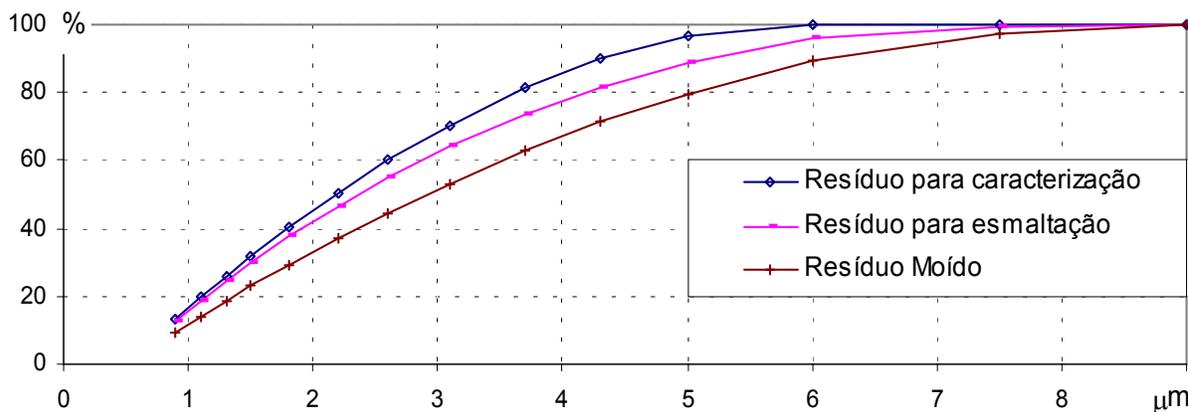


Figura 4.5 – Granulometria do resíduo em diferentes condições de moagem

Cabe lembrar que o resíduo foi moído em almofariz até $\phi < 45 \mu\text{m}$ para a caracterização e até $\phi < 77 \mu\text{m}$ para esmaltação. Para obtenção de isoladores usou-se moinho de bolas durante 24 horas.

Considerando que para os dois primeiros casos o tamanho correspondente aos nonagésimos quantis são respectivamente 4,32 μm e 5,19 μm , estes valores são muito menores que a malha das peneiras usadas.

Isto pode ser explicado admitindo-se que o resíduo de esmaltação já esteja com uma granulometria extremamente fina. ROSA (2002, p. 41) comenta que o resíduo esmaltação normalmente se apresenta na forma de suspensão, possuindo apenas em torno de 5,3% de fração retida em malha 45 μm .

Embora praticamente desnecessária, a moagem por almofariz promoveu uma redução significativa no tamanho máximo das partículas e, conseqüentemente, melhores resultados de caracterização e de homogeneização.

A caracterização granulométrica das matérias-primas comerciais encontra-se na Figura 4.6.

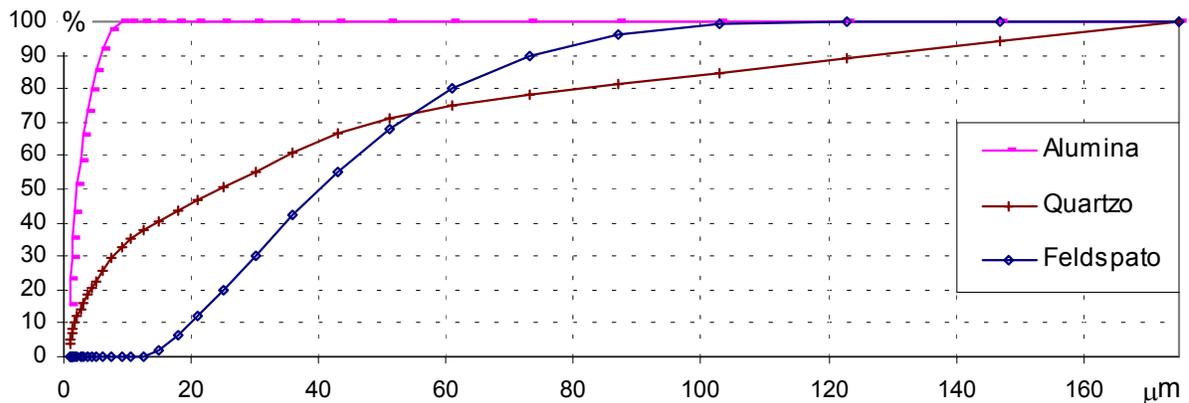


Figura 4.6 – Distribuição granulométrica das matérias-primas comerciais

4.3 – Resíduo como Esmalte

A curva de gresificação dos corpos-de-prova esmaltados por dupla compactação é apresentada na Figura 4.7. Cada ponto representa a média de dois resultados, considerando-se a absorção de água e a retração observada em cada peça.

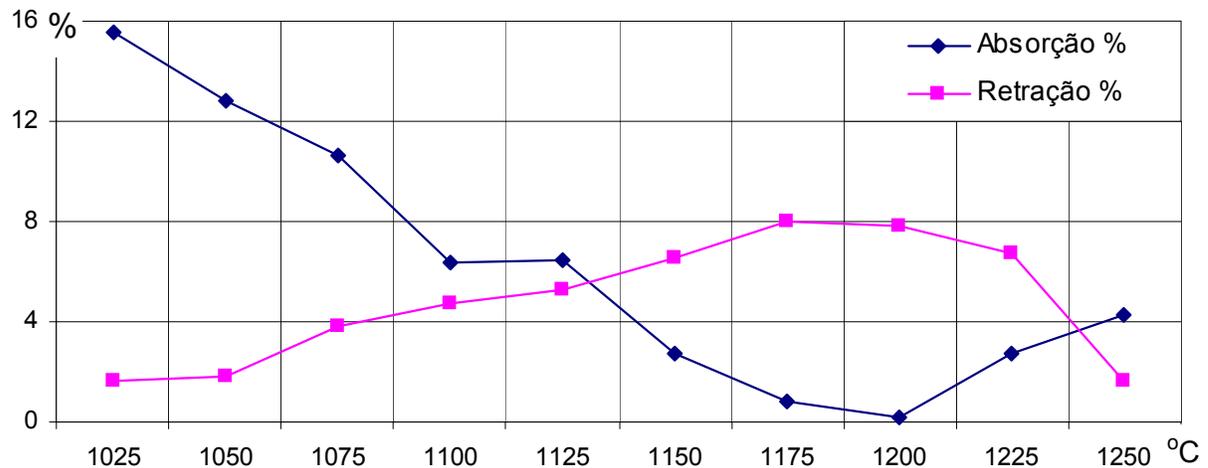


Figura 4.7 – Curva de gresificação para o conjunto esmalte/substrato

Nota-se que a temperatura mais adequada para a queima dos corpos-de-prova é 1200°C, tendo em vista a maior retração da peça e, simultaneamente, a menor absorção de água.

Esta temperatura provavelmente foi definida pelo material do substrato, visto que é o material predominante na amostra. Além disso, a temperatura sugerida para a queima coincide com a usada industrialmente para a queima do mesmo.

Vale lembrar que foram investigados dois métodos de esmaltação a seco já revisados: por dupla compactação e por duplo carregamento, sendo adotada a mesma temperatura de queima, 1200°C, em ambos os casos.

4.3.1 – Esmaltação Por Dupla Compactação

A Tabela 4.3 apresenta os resultados individuais de cada corpo-de-prova, considerando diferentes pressões de primeira compactação, e usando tempo de permanência em patamar de 5 minutos. As amostras que apresentaram defeito visualmente constatável estão indicadas pelo símbolo “✓”.

Na mesma tabela encontram-se ainda alguns parâmetros representativos do lote: média \bar{x} , desvio padrão σ , coeficiente de variação c e coeficiente de correlação R^2 .

Tabela 4.3 – Resultados obtidos usando patamar de queima de 5min.

Amostra	10 MPa			15 MPa			20 MPa		
	Abs. (%)	Res. (MPa)	Defeito	Abs. (%)	Res. (MPa)	Defeito	Abs. (%)	Res. (MPa)	Defeito
1	0,31	42,02		0,14	42,54		0,82	37,94	✓
2	0,17	34,29		0,26	38,74		0,30	35,04	✓
3	0,09	32,01		0,30	38,79		0,34	38,86	✓
4	0,26	38,70		0,30	40,13		0,38	38,88	✓
5	0,33	34,75		0,39	36,33		0,09	40,77	
6	0,43	43,80		0,74	32,24	✓	0,86	38,56	✓
\bar{x}	0,26	37,59		0,28	39,31		0,47	38,34	
σ	0,12	4,68		0,09	2,27		0,28	1,71	
C	45,72	12,45		32,58	5,77		60,26	4,46	
R^2	0,98	0,98		0,83	0,83		0,91	0,86	

A frequência de defeitos no lote com pressão de primeira compactação de 20MPa indica que esta é uma pressão demasiadamente alta. O defeito ocorre pelo fato do excesso de compactação prévia do substrato não permitir uma penetração suficiente das partículas de esmalte na superfície do mesmo. Desta forma, deve-se optar pelo uso de pressões menores.

Os demais lotes atenderam aos requisitos da norma pertinente, a NBR13813, visto que apresentaram absorção de água menor que 0,5%, resistência média a flexão superior a 35 MPa, e menor valor obtido superior a 32 MPa.

A Figura 4.8 exemplifica um defeito visualmente constatável na interface entre o esmalte e o substrato, ocorrido devido à excessiva compactação prévia do substrato.

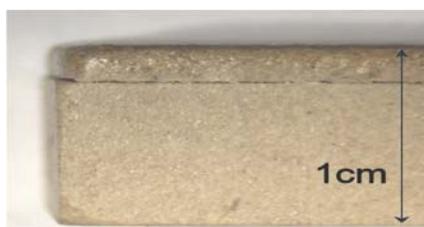


Figura 4.8 – Defeito de interface esmalte/substrato

Os resultados obtidos considerando-se apenas os dois primeiros níveis de pressão de primeira compactação, porém com um tempo de patamar de 10 minutos, são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos com patamar de 10 minutos.

Amostra	10 MPa			15 MPa		
	Abs. (%)	Res. (MPa)	Defeito	Abs. (%)	Res. (MPa)	Defeito
1	0,09	44,75		0,17	41,65	
2	0,14	43,99		0,99	38,84	✓
3	0,18	40,71		0,39	41,29	
4	0,18	43,58		0,21	33,91	
5	0,18	44,55		0,38	43,40	
6	0,13	46,25		0,21	38,49	
\bar{X}	0,15	43,97		0,27	39,75	
σ	0,04	1,84		0,10	3,71	
C	25,00	4,18		38,24	9,33	
R^2	0,83	0,87		0,87	0,86	

Todos os lotes com pressão de compactação de 10 e 15 MPa apresentaram medidas tecnicamente aceitáveis de resistência e absorção. No entanto, ambos os lotes com 15 MPa de compactação prévia apresentaram uma peça com defeito. Os valores obtidos para essas peças, apenas, não foram computados nos dos cálculos da média e dos demais parâmetros estatísticos.

Nota-se que as peças com defeitos na interface podem ser perfeitamente indicadas por meio da absorção de água. Por outro lado, essas peças não apresentam valores inferiores de resistência à flexão. Isto se deve ao fato da ruptura em um ensaio de quatro pontos ocorrer em uma região de momento constante, onde não há tensões cisalhantes de modo que a aderência da interface não é solicitada.

A Figura 4.9 esquematiza o delineamento fatorial usado para a comparação dos lotes submetidos às diferentes condições de compactação e queima.



Figura 4.9 – Esquema do delineamento fatorial de dois fatores em dois níveis

A Tabela 4.5 apresenta os resultados do delineamento fatorial feito a partir das medidas de absorção e de resistência à flexão, considerando o efeito da pressão de primeira compactação e do tempo de patamar.

Tabela 4.5 – Resultados do delineamento fatorial

Absorção %	Variável	SQ	GL	SQ/GL	F _{calc.}	Valor-p	Resistência MPa	Variável	SQ	GL	SQ/GL	F _{calc.}	Valor-p
	Pressão	0,026	1	0,026	4,344	0,0517		Pressão	8,585	1	8,585	1,298	0,2695
	Patamar	0,024	1	0,024	4,085	0,0584		Patamar	74,47	1	74,47	11,26	0,0035
	Interação	0,067	1	0,067	11,266	0,0035		Interação	131	1	131	19,82	0,0004
Erro	0,106	18	0,006			Erro	119	18	6,613				

Os valores contidos na coluna valor-p foram obtidos em uma curva de teste F, e neste caso representam a probabilidade de se cometer um erro ao afirmar que a variável tem efeito na propriedade considerada. No caso da interação, um p-value pequeno implica ocorrência de interação entre as duas variáveis.

A obtenção da soma dos quadrados (SQ), dos graus de liberdade (GL) e dos valores de F_{calc} deu-se com auxílio dos programas *Microsoft* © *Excel* e *Estatística* ©, de maneira que o desenvolvimento algébrico ficou suprimido.

Comparando-se o nível de significância adotado (0,05) com o valor-p correspondente para cada caso, verifica-se que a pressão de primeira compactação e o tempo de patamar, sozinhos, não produziram efeito na absorção de água das peças.

No entanto, devido a uma interação entre estas variáveis, o uso de menor pressão e de maior tempo de patamar forneceu peças com níveis de absorção menores. Esta interação também produziu efeito na resistência das amostras, mas neste caso o tempo de patamar sozinho influenciou positivamente nas medidas.

Com base na análise estatística anterior, tomou-se uma amostra do lote com 10 MPa de compactação prévia e submetido ao tempo de patamar de 10 minutos para a determinação de dureza ao risco, por esclerometria.

Os riscos provocados no esmalte são mostrados nas Figuras 4.10 e 4.11. Ambas as micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Nessa última figura pode-se observar ainda a alta porosidade superficial do esmalte.

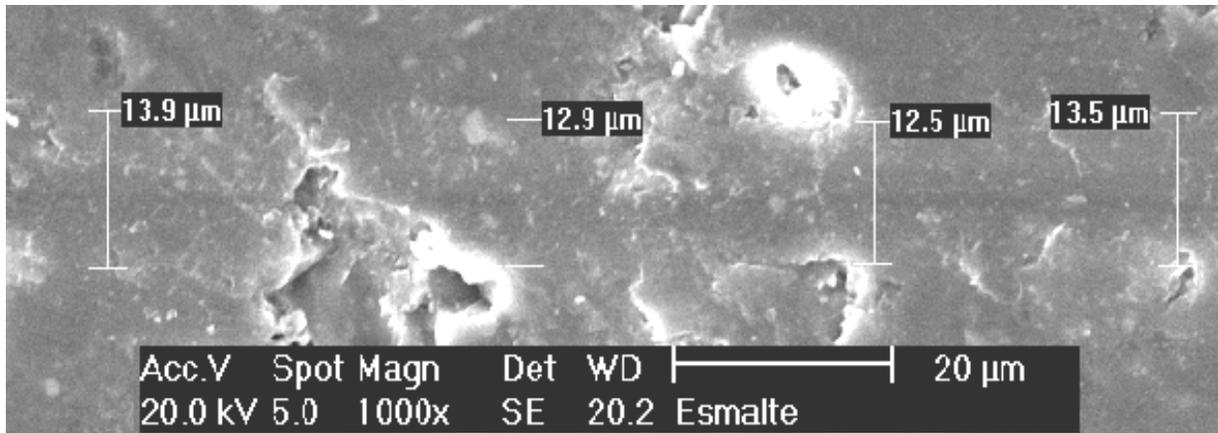


Figura 4.10 – Risco produzido por esclerometria

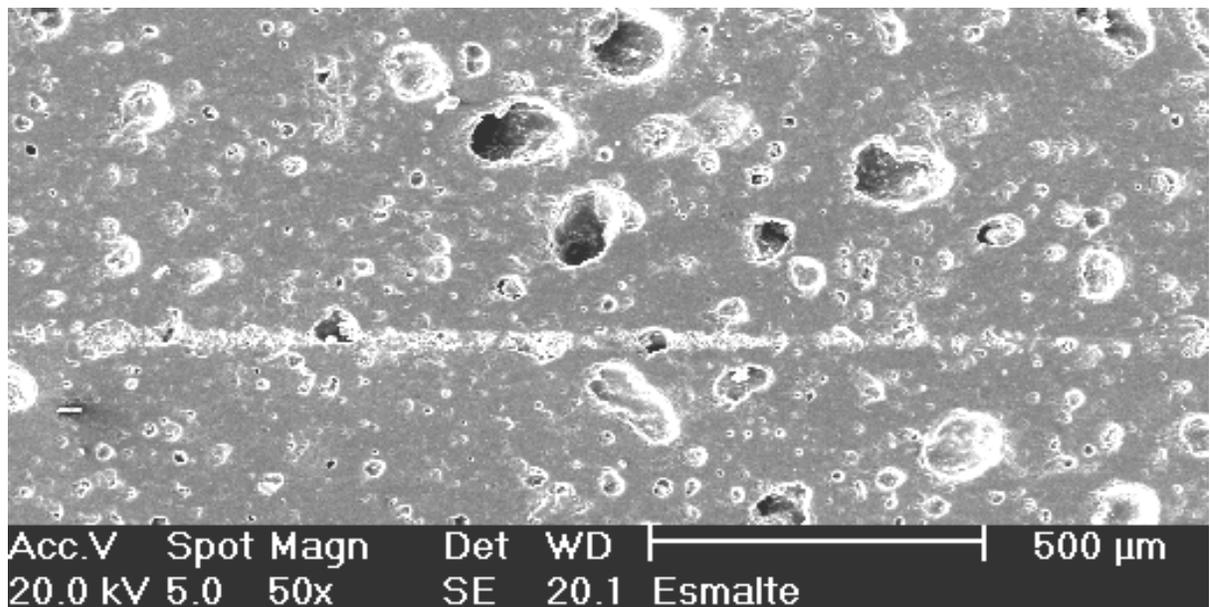


Figura 4.11 – Porosidade superficial do esmalte

A obtenção de riscos predominantemente dúcteis, indispensável para a obtenção da dureza ao risco, só foi possível com a aplicação de uma força normal extremamente baixa, em torno de 0,5 N. Este fato prejudicou a comparação de resultados com outros produtos já existentes no mercado, uma vez que o uso de cargas maiores tende a produzir resultados de dureza ao risco significativamente menores.

A Tabela 4.6 compara os resultados para o esmalte a partir do resíduo e para outros produtos comerciais.

Tabela 4.6 – Resultados de esclerometria

Material	Força normal aplicada (N)	Dureza ao risco (GPa)
Resíduo	0,455	10,005
Porcelanato 3 Mohs	1,078	24,742
Porcelanato 4 Mohs	1,01	40,400
Vidro comercial	0,477	19,710

Apesar da baixa carga normal aplicada, o resíduo usado como esmalte apresentou dureza ao risco muito inferior à dos produtos comerciais. Em um ensaio tipo PEI¹, realizado pela Portinari, usando uma amostra esmaltada nas mesmas condições da amostra usada para o ensaio esclerométrico, classificou o resíduo como PEI 2 e, portanto, abaixo dos padrões de qualidade da empresa.

4.3.2 – Esmaltação Por Duplo Carregamento

Os principais resultados obtidos usando-se esmaltação por duplo carregamento estão resumidos na Tabela 4.7. Os altos valores de absorção e de retração devem-se principalmente ao formato dos corpos-de-prova prensados, no qual a altura extra promovida pelo esmalte torna impróprio o uso de compactação simples, em virtude dos gradientes de densidade gerados. O tempo de patamar adotado foi de 10 minutos.

Tabela 4.7 – Resultados das amostras obtidas por duplo carregamento

	Massa a verde (g)	Perda de massa (%)	Absorção (%)	Retração (%)	Resistência à flexão (MPa)
1	26,65	8,14	0,74	9,11	43,29
2	26,57	8,09	0,82	8,98	43,01
3	26,19	8,44	0,67	8,66	39,43
4	25,46	8,48	0,52	8,98	38,57
5	24,45	8,26	0,36	8,47	32,78
6	25,17	8,07	0,43	8,68	38,72
\bar{x}	25,75	8,25	0,59	8,81	39,30
σ	0,87	0,18	0,18	0,25	3,82

¹ Porcelain Enamel Institute – EN 154 (ROSSINI, 1992, p. 34)

O efeito da altura extra do esmalte nas propriedades finais dos corpos-de-prova pode ser indiretamente confirmado por meio de correlações entre essas propriedades e a massa a verde das amostras, uma vez que quanto maior a compactação, menor a absorção, maior a resistência e a retração na queima.

Os índices de correlação obtidos foram aproximadamente 0,94 para a resistência, 0,97 para a absorção e 0,75 para a retração. Isto sugere que o uso de uma matriz com uma menor razão altura/base produziria amostras com melhor desempenho.

Desta forma, usando-se uma matriz com $5 \times 12 \text{ cm}^2$ de área, outros seis corpos-de-prova foram compactados mantendo-se as mesmas condições usadas na esmaltação por duplo carregamento. Conforme o esperado, a média de absorção foi de 0,24%, bem abaixo dos corpos-de-prova ensaiados anteriormente.

O novo formato evidenciou ainda um ligeiro empenamento das amostras, mostrado na Figura 4.12, tendendo a tracionar o esmalte, de modo que as amostras não puderam ser ensaiadas à flexão. Os coeficientes de dilatação térmica α do esmalte e do substrato são respectivamente $5,45 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ e $6,46 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Estes valores foram obtidos por ensaios dilatométricos realizados pela Portinari, usando-se amostras pré-sinterizadas, para cada material separadamente.

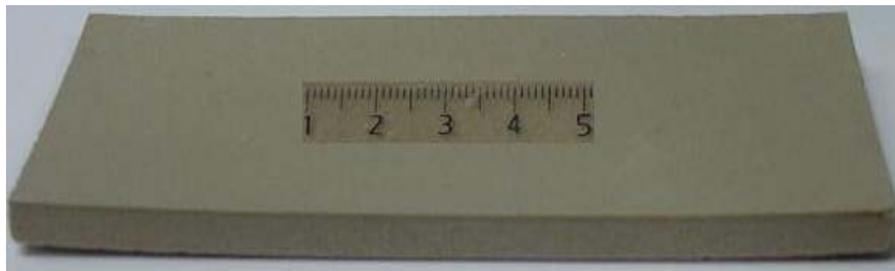


Figura 4.12 – Empenamento do corpo-de-prova após a queima

O valor ligeiramente menor do coeficiente de dilatação do esmalte em relação ao substrato indica que o empenamento não ocorreu devido a uma maior retração do esmalte sobre o substrato durante o resfriamento da peça.

Há, portanto, outros fenômenos cuja investigação requer ensaios completos de dilatometria, os quais provavelmente indicariam como solução a adição de matérias-primas comerciais ao resíduo, transcendendo a este estudo.

A aparência mate, ou seja, sem brilho, do esmalte pode ser atribuída à cristalinidade presente no mesmo (ROSSINI, 1992, p. 13).

O empenamento da peça, a baixa dureza ao risco e resistência à abrasão, juntamente com a alta porosidade superficial apresentada pelo esmalte inviabilizam a aplicação comercial desse material sem a adição de outras matérias-primas.

Por outro lado, o uso de esmaltação a seco, por duplo carregamento e por dupla compactação, mostrou-se tecnicamente viável tendo em vista os resultados satisfatórios de resistência e de absorção obtidos.

4.4 – Resíduo como Isolador

A Tabela 4.8 apresenta os valores de densidade de corpos-de-prova a verde, moldados por extrusão, para cada formulação. Estes valores são comparado com os valores ponderados a partir da fração e densidade das matérias-primas adotadas. Nota-se uma boa aproximação entre as medidas de densidade e os valores previstos, o que indica a homogenização das misturas. A correlação entre as densidades reais e ponderadas, excluindo o caso com 100% de resíduo, foi de 0,86.

Tabela 4.8 – Densidade das formulações adotadas

Formulação	Densidade (g/cm ³)		Diferença (%)	Percentuais de cada material			
	Ponderada	Real		Resíduo	Feldspato	Quartzo	Alumina
1	2,710	2,710	0,0	100	-	-	-
2	2,702	2,708	0,2	85	15	-	-
3	2,705	2,716	0,4	90	10	-	-
4	2,827	2,756	-2,5	50	17,3	22,7	10
5	2,968	2,892	-2,6	80	-	-	20
6	2,839	2,866	1,0	90	-	-	10
7	2,826	2,787	-1,4	50	20	20	10
8	2,893	2,824	-2,4	50	15	20	15
9	2,960	2,857	-4,3	50	10	20	20
10	2,797	2,736	-2,2	50	12,5	30	7,5
11	2,830	2,735	-3,4	50	10	30	10
12	2,864	2,832	-1,1	50	7,5	30	12,5

O fator de empacotamento das amostras extrudadas e ainda a verde, para cada formulação, encontra-se na Tabela 4.9. ROSA (2002, p. 36) obteve 1,75 g/cm³ para a densidade aparente a seco do resíduo de esmaltação, em amostras prensadas. Além evidentemente da compactação a diferença pode ser atribuída ao uso de granulometrias diferentes. Os melhores empacotamentos ocorreram nas formulações com maior número de materiais adicionados na mistura, devido à maior diversidade de tamanho das partículas.

Tabela 4.9 – Empacotamento das partículas

Formulação	Densidade de massa (g/cm ³)		Fator de empacotamento
	Aparente	Real	
1	1,548	2,710	0,57
2	1,609	2,708	0,59
3	1,613	2,716	0,59
4	1,677	2,756	0,61
5	1,658	2,892	0,57
6	1,612	2,866	0,56
7	1,696	2,787	0,61
8	1,726	2,824	0,61
9	1,727	2,857	0,60
10	1,721	2,736	0,63
11	1,706	2,735	0,62
12	1,710	2,832	0,60

Um melhor empacotamento tende a diminuir o limite de contração da peça, uma vez que há menor quantidade de poros capazes de armazenar água no interior da mesma e, portanto, a água adicionada é logo destinada a espessar a película que envolve as partículas, causando o aumento nas dimensões da peça.

4.4.1 – Medidas de Plasticidade

Os limites de Atterberg obtidos para cada formulação, bem como os respectivos índices de plasticidade, estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Medidas de plasticidade

Formulação	Limite de Plasticidade (LP)	Limite de Liquidez (LL)	Limite de Contração (LC)	Índice de Plasticidade (IP)
1	31,0	52,2	29,6	21,1
2	22,6	41,0	17,0	18,4
3	20,2	36,4	15,8	16,2
4	19,3	29,2	13,7	9,9
5	22,6	41,4	16,4	18,8
6	27,8	44,6	18,1	16,8
7	21,4	29,1	13,5	7,7
8	21,4	29,7	11,7	8,2
9	21,2	31,3	12,1	10,1
10	21,8	29,5	10,4	7,7
11	19,0	30,0	11,5	11,0
12	27,6	31,0	9,0	3,4

Esses valores podem ser visualizados nas Figuras 4.13 e 4.14. Os resultados referentes à formulação 9 encontram-se na figura 2.5, no capítulo de revisão.

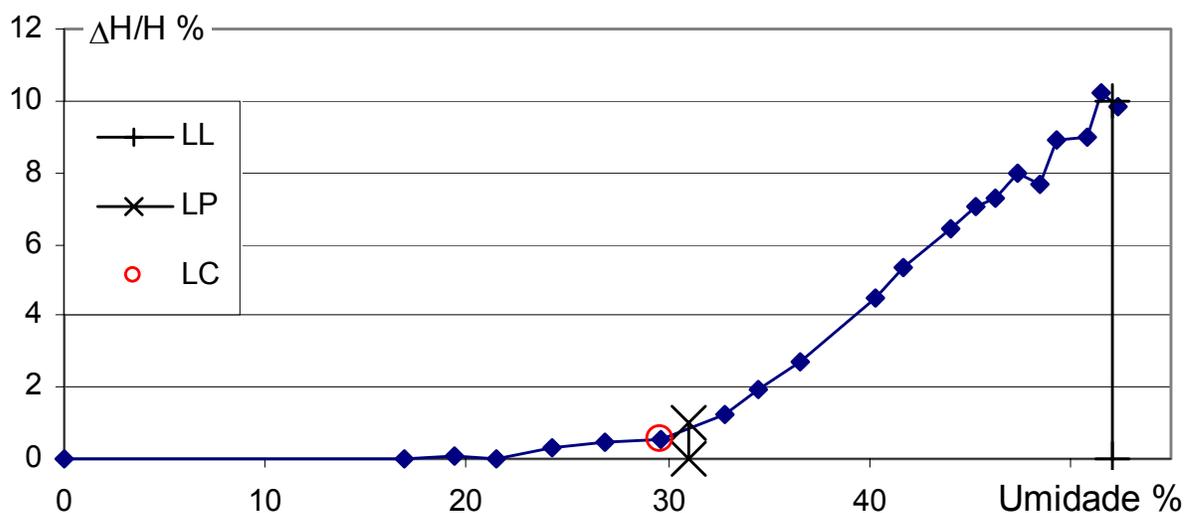


Figura 4.13 – Limites de Atterberg obtidos para o resíduo

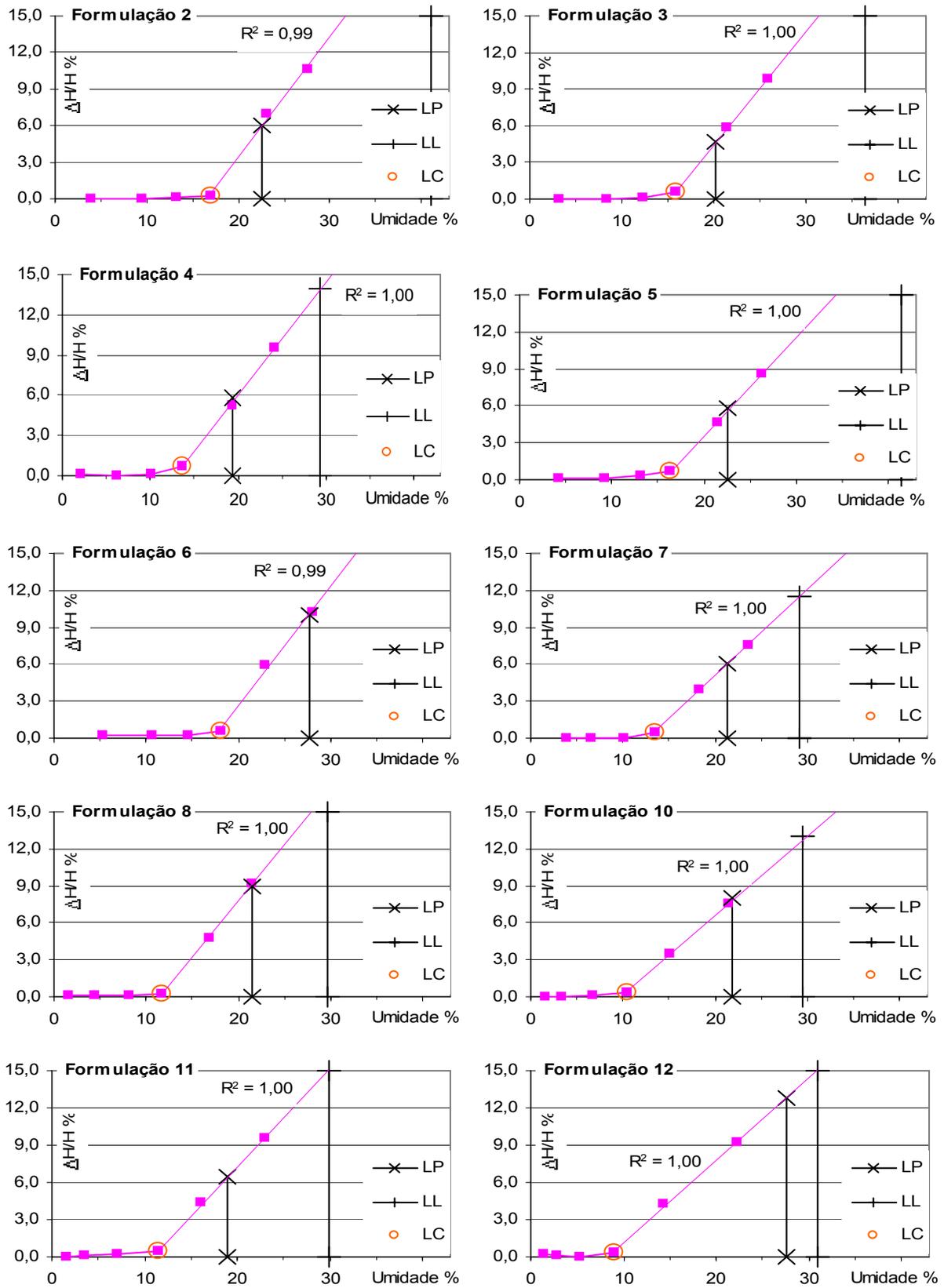


Figura 4.14 – Limites de Atterberg para as diversas formulações

A Figura 4.15 resume o comportamento apresentado pelas formulações estudadas. Nota-se o grande efeito promovido pela adição de apenas 10% de matéria-prima não plástica. Além disso, há uma pequena separação entre as formulações que contêm entre 80% e 90% das que contêm 50%.

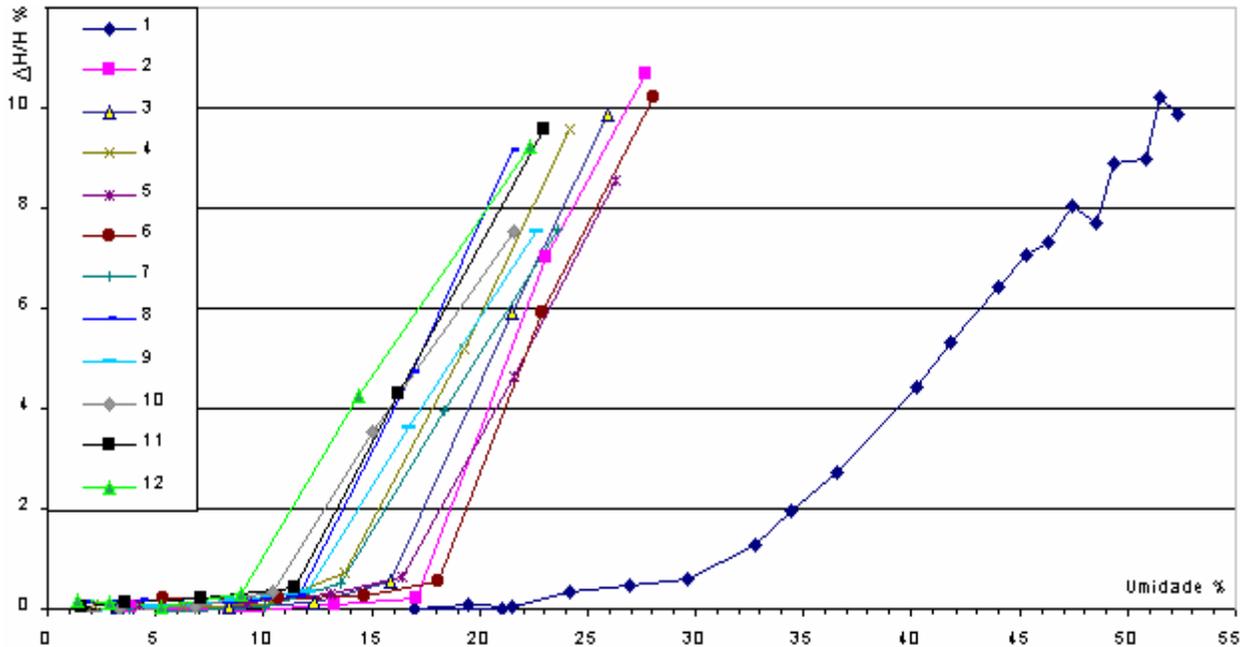


Figura 4.15 – Variação dimensional em função da umidade para as formulações

Assim como o ocorrido para o fator de empacotamento, os menores limites de contração e índices de plasticidade foram obtidos para as formulações compostas por apenas 50% de resíduo.

O coeficiente de correlação entre fator de empacotamento e limite de contração foi 0,71. Este valor é menor do que o esperado, o que sugere a influência de outros fatores, além do grau de empacotamento das partículas, na diminuição do LC.

4.4.2 – Secagem das Amostras

A evolução da secagem ao ar de 12 amostras a verde constituídas apenas de resíduo moído, ou seja, da formulação 1, é apresentada na Figura 4.16. Dessas amostras, oito trincaram no oitavo dia de secagem, e quatro no nono dia. As amostras eram pesadas separadamente, de modo que a diferença de comportamento durante a secagem pode ser observada em curvas separadas.

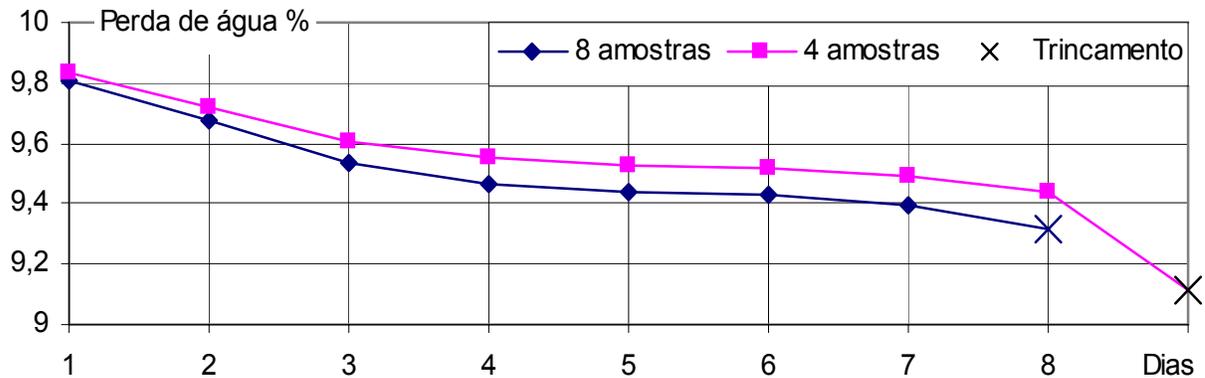


Figura 4.16 – Evolução da secagem de amostras da formulação 1

Nota-se uma certa diferença na velocidade de secagem das amostras. As primeiras a apresentarem trincas foram aquelas que perderam água mas rapidamente. Isto pode ser atribuído a uma pequena diferença de umidade durante a conformação, visto que, conforme mostrou a equação 4, quanto maior o gradiente de umidade, maior a velocidade de secagem

A tabela 4.10 apresenta o número de amostras a verde que resistiram ao processo de secagem acelerada por meio de ciclos diários de aquecimento e esfriamento em ambiente saturado. Verifica-se que todas as amostras com 50% de resíduo resistiram até a secagem completa ao final do sexto dia.

Tabela 4.10 – Número de sucessos durante a etapa de secagem

Formulação	1º dia	2º dia	3º dia	3º dia	5º dia	Secagem
1	2	-	-	-	-	-
2	2	-	-	-	-	-
3	2	1	-	-	-	-
4	2	2	2	2	2	2
5	2	-	-	-	-	-
6	2	-	-	-	-	-
7	2	2	2	2	2	2
8	2	2	2	2	2	2
9	2	2	2	2	2	2
10	2	2	2	2	2	2
11	2	2	2	2	2	2
12	2	2	2	2	2	2

A Figura 4.17 aponta os limites de contração apresentados pelas amostras que trincaram já a partir do segundo dia. Por razões de escala a formulação 1 não está incluída na figura.

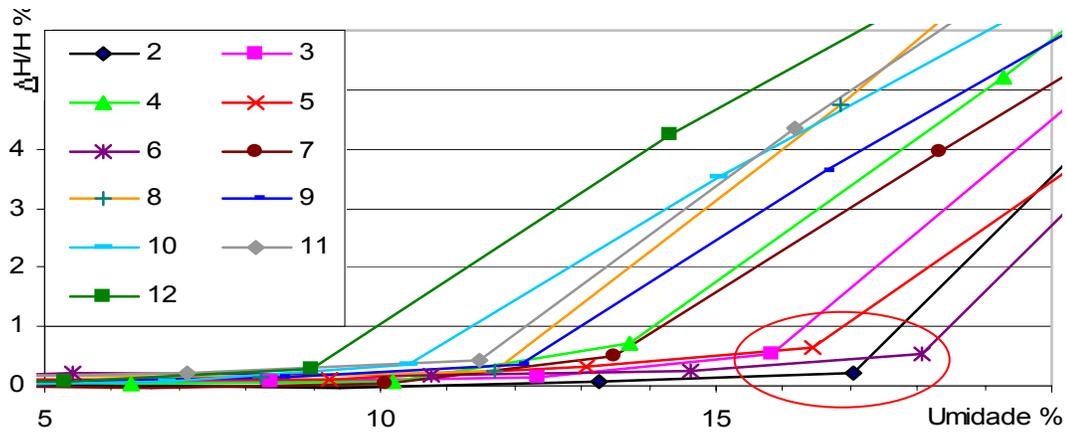


Figura 4.17 – Limites de contração das formulações usadas nas peças trincadas

Verifica-se que não ocorreram trincas nas peças cujas formulações apresentaram limites de contração inferiores a cerca de 13%, e índices de plasticidade inferiores a 16%.

A Figura 4.18 permite uma análise do efeito das matérias-primas adotadas.

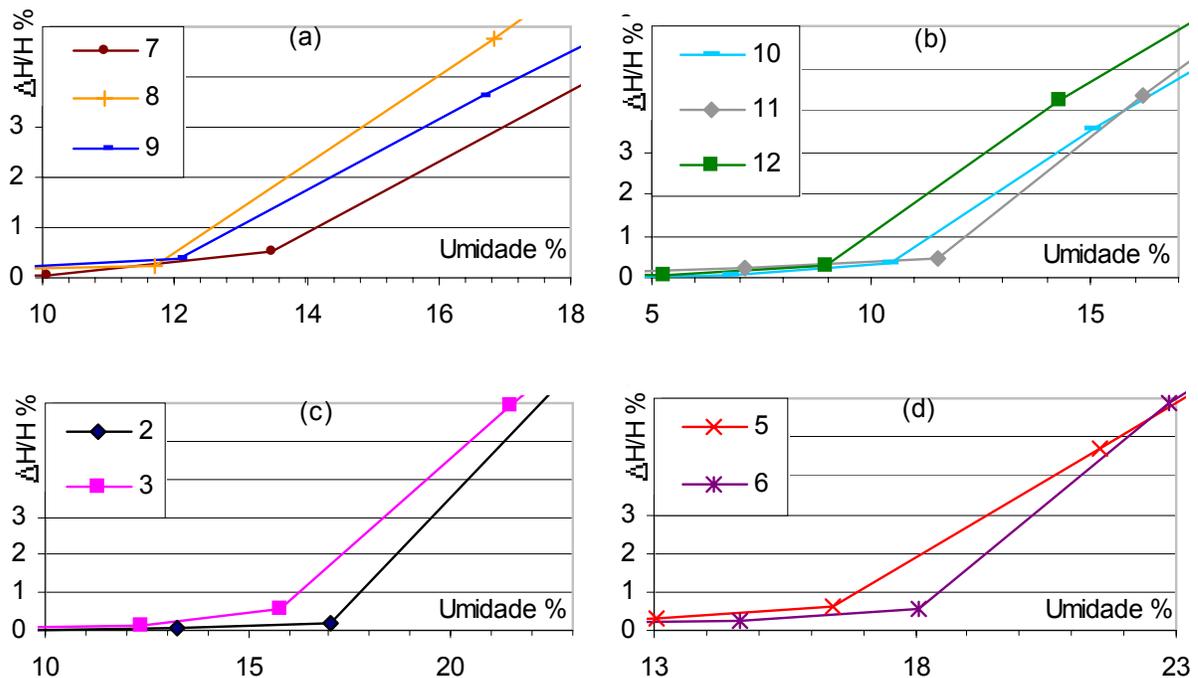


Figura 4.18 – Efeitos da alumina e do feldspato no LC e no IP

Desconsiderando alguma eventual interação entre as matérias-primas comerciais, com base nos gráficos (a), (b) nota-se que os menores valores do limite de contração são apresentados pelas formulações com maior quantidade de quartzo. Quanto à alumina e ao feldspato, os gráficos (c) e (d) indicam que ambos diminuem o limite de contração e o índice de plasticidade da formulação. No entanto, os três primeiros gráficos revelam que a alumina tem um efeito maior que o feldspato.

A secagem das amostras é ilustrada pela Figura 4.19a, enquanto a Figura 4.19b mostra uma trinca ocorrida em uma amostra durante este processo.



Figura 4.19 – (a) Secagem das amostras; (b) trinca de secagem

A mudança no aspecto visual da peça durante a secagem, após ser atingido o limite de contração, é apresentada na Figura 4.20. A aparência de peça seca deve-se a eliminação da película de água que envolvia as partículas.



Figura 4.20 – Mudança do aspecto visual da peça durante a secagem

4.4.3 – Comparação com Isolador Comercial

A Tabela 4.11 compara as composições químicas de um isolador comercial de baixa tensão e do resíduo beneficiado. Não foi realizada a análise química do resíduo sinterizado. Pode-se, contudo, observar que há basicamente os mesmos elementos químicos nesses materiais. Cabe lembrar que haveria uma maior aproximação entre as composições químicas ao se desconsiderar a perda ao fogo.

Tabela 4.11 – Composição química do resíduo e de um isolador comercial

Óxido	Isolador comercial	Resíduo beneficiado
SiO ₂	73,13	56,95
Al ₂ O ₃	19,78	15,05
Fe ₂ O ₃	0,55	1,89
CaO	0,11	4,89
Na ₂ O	0,89	1,03
K ₂ O	3,98	2,22
MnO	0,01	0,03
TiO ₂	0,33	0,60
MgO	0,79	1,79
P ₂ O ₅	0,15	0,19
ZnO	-	3,32
ZrO ₂	-	4,01
Perda ao fogo	0,28	8,03

O difratograma obtido para o isolador comercial é apresentado na Figura 4.21. Pôde ser constatada a presença de quartzo, mulita [Al₆Si₂O₁₃] e de fase vítrea.

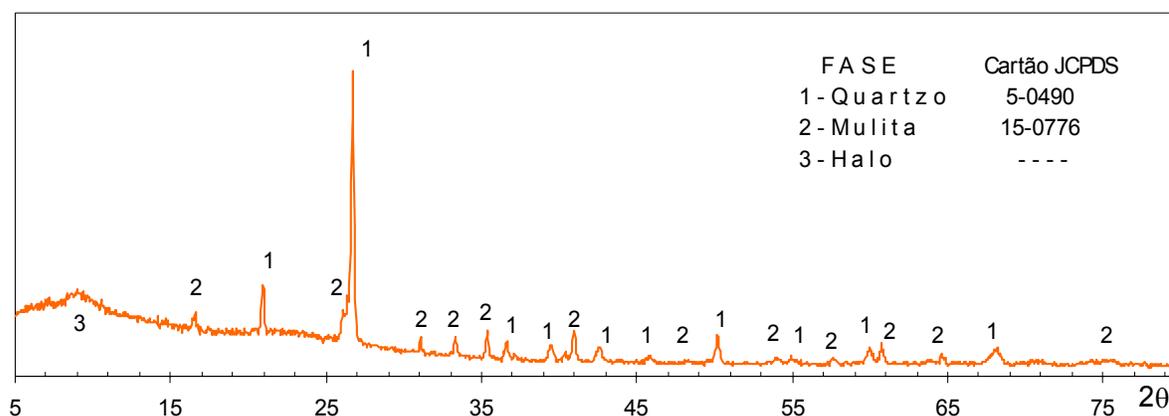


Figura 4.21 – Fases presentes no isolador comercial

A Figura 4.22 compara os difratogramas relativos ao resíduo e ao isolador comercial. Nota-se uma boa semelhança entre as fases vítreas dos mesmos.

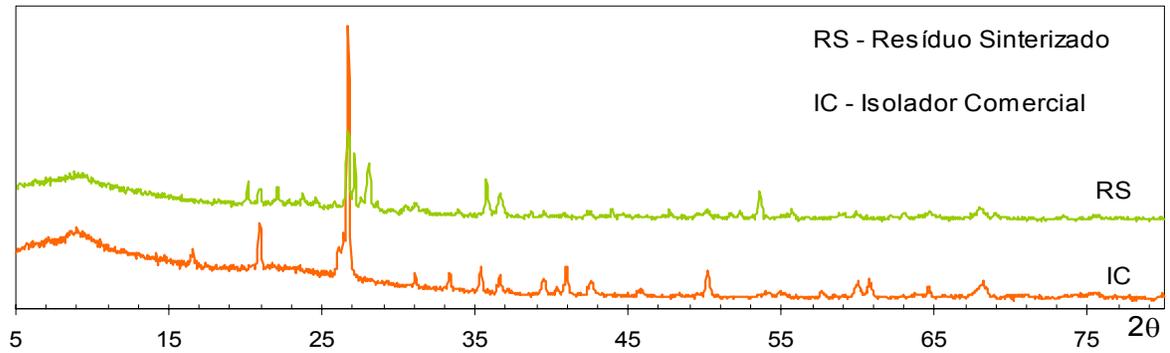


Figura 4.22 – Difratogramas do resíduo sinterizado e de um isolador comercial

4.4.4 – Isoladores Obtidos

Da esquerda para a direita, a Figura 4.23 mostra um exemplar de isolador comercial, à venda nas lojas de materiais de construção, e dois protótipos obtidos à partir de resíduo de esmlatação, sendo o último, com a inscrição PGMat, esmaltado com o uso de barbotina fornecida pela Portinari.



Figura 4.23 – Isoladores obtidos a partir do resíduo

A queima das amostras deu-se a 1150°C, e a esmaltação foi feita em ciclo de monoqueima.

A Figura 4.24 apresenta um modelo mais simples de isolador comercial, em marrom, e protótipo obtido, em branco.



Figura 4.24 – Isolador comercial e protótipo obtido

4.4.5 – Medidas de Rigidez Dielétrica

Os resultados dos ensaios de rigidez dielétrica são expostos na Tabela 4.12. As amostras ensaiadas não estavam esmaltadas, de maneira que o acabamento superficial foi conferido diretamente na conformação, pelo torneamento.

Tabela 4.12 – Formulações submetidas ao ensaio de rigidez dielétrica

Amostra	Rigidez Dielétrica	Resíduo	Argila	Feldspato	Quartzo	Alumina
1	25,8 kV	50	20	20	10	-
2	26,3 kV	50	-	17,5	22,5	10
3	26,3 kV	50	-	17,5	22,5	10

A ruptura dielétrica ocorreu pela superfície do material, de maneira que a aplicação de um esmalte adequado nas amostras certamente implicaria em maiores valores de rigidez dielétrica.

Apesar de serem necessários estudos mais detalhados, incluindo uma caracterização detalhada das propriedades mecânicas e elétricas dos protótipos, ao se considerar que a tensão de serviço para isoladores de baixa tensão é inferior a 1 kV, os resultados sugerem que o material obtido a partir do resíduo tem grande potencialidade para este fim.

5 – CONCLUSÃO

Considerando-se o principal objetivo deste trabalho, que é o desenvolvimento de uma aplicação comercial para o aproveitamento de resíduos de esmaltação, as conclusões obtidas podem ser divididas quanto ao uso do resíduo como esmalte e como isolador elétrico.

5.1 – Resíduo como Esmalte

O principal resultado obtido por este estudo é a constatação da inviabilidade técnica do uso de resíduo de esmaltação como matéria-prima única para a obtenção de esmaltes. Isto baseado na baixa resistência à abrasão e à dureza ao risco, na alta porosidade superficial e pela incompatibilidade dilatométrica evidenciada pelas amostras com dimensões semelhantes a uma placa.

Por outro lado, as propriedades acima dizem respeito apenas ao resíduo, de maneira que os métodos de esmaltação a seco mostraram-se tecnicamente viáveis, uma vez que puderam ser obtidos lotes de amostras sem defeitos na interface entre esmalte e substrato, e com níveis de absorção de água e de resistência à flexão dentro do exigido pelas especificações técnicas.

No caso da esmaltação por dupla compactação, conclui-se que o uso de uma alta compactação prévia prejudica a aderência do esmalte ao substrato, tendo em vista o grande número de defeitos verificados nos lotes de amostras confeccionados usando-se os níveis 1/2 e 1/3 da pressão final de compactação, conforme era esperado.

Além disso, verificou-se que a compactação prévia, em qualquer nível, não promoveu melhoras nos níveis de absorção e de resistência apresentados pelas amostras, de modo que o uso de duplo carregamento mostra-se preferível à dupla compactação, uma vez que o primeiro apresenta menor consumo energético e, principalmente, maior produtividade.

5.2 – Resíduo como Isolador

Neste caso as conclusões subdividem-se quanto à trabalhabilidade das formulações estudadas, representada pelo índice de plasticidade IP, quanto ao comportamento das mesmas na etapa de secagem e quanto a rigidez dielétrica dos produtos finais.

Primeiramente se conclui que o resíduo de esmaltação possui plasticidade suficiente para ser conformado por técnicas de moldagem plástica, apresentando cerca de 21% de índice de plasticidade. Contudo, esse material apresentou um limite de contração extremamente alto, com LC em torno de 29,6%, o que exige uma etapa de secagem bastante trabalhosa, a ponto de inviabilizar do uso desse resíduo como matéria-prima exclusiva.

Verificou-se que a adição das matérias-primas não plásticas: quartzo, feldspato potássico e alumina, mesmo em baixos teores, são capazes de produzir grandes reduções na plasticidade e principalmente no limite de contração apresentado pelas formulações. Neste sentido, dentro das condições granulométricas adotadas, conclui-se ainda que as matérias-primas com os maiores efeitos são, em ordem decrescente, o quartzo, a alumina e o feldspato.

Quanto ao comportamento de secagem, recomenda-se a adição de mais de 20% de matérias-primas não plásticas para a obtenção de uma secagem relativamente rápida e sem trincas. Uma secagem segura é obtida usando-se formulações com até 50% de matérias-primas não plásticas.

A ausência de trincas nas peças cujas formulações apresentaram $LC < 13\%$, e $IP < 16\%$, sugerem que estes valores podem ser usados como indicativo para o desenvolvimento de novas formulações.

Podem ser obtidas ainda algumas conclusões quanto a caracterização do resíduo, e quanto semelhança com relação ao material usado na fabricação de isoladores. Foram observados basicamente os mesmos elementos químicos nesses materiais, incluindo uma grande semelhança da fase vítrea.

Quanto a capacidade de isolamento dos protótipos obtidos, os resultados extremamente altos de rigidez dielétrica (maiores que 25 kV), juntamente com o fato da ruptura dielétrica não ter ocorrido através das amostras, indicam que o material usado é compatível com o uso em isoladores elétricos de distribuição secundária.

Além de se esperar maiores valores de rigidez dielétrica com o ensaio de protótipos esmaltados, a ocorrência de ruptura dielétrica superficial sugere uma tolerância em termos de composição do corpo cerâmico, o que poderia comportar as variações apresentadas pelo resíduo de esmaltação a cada nova produção.

5.3 – Sugestões para Estudos Futuros

Durante a realização deste trabalho foram concebidas as seguintes sugestões:

- Fazer novas coletas de resíduo bruto a fim de quantificar a variabilidade deste material.
- Tendo em vista o grande atributo da esmaltação via seco, que é a eliminação das extensas linhas de esmaltação via barbotina, novas formulações a partir do resíduo podem ser testadas de modo relativamente fácil após uma caracterização dilatométrica completa do material, corrigindo-se os problemas de incompatibilidade com o substrato. Essa correção também deve incluir componentes que aumentem a resistência à abrasão do produto final.
- Verificar a viabilidade da esmaltação por duplo carregamento usando esmaltes comerciais com propriedades já conhecidas, visando uma comparação abrangente com o método via úmido.
- Caracterizar detalhadamente as propriedades elétricas do resíduo sinterizado, com o objetivo de confirmar a viabilidade técnica desse material como isolador elétrico de distribuição secundária, ou até mesmo, eventualmente, de alta tensão, e assim incentivar pesquisas que resultem em um aproveitamento efetivo.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORÓS, J. L. *Vidrados para pavimentos y revestimientos cerámicos. evolución y perspectivas*. [S.I.], p. 103 – 157, [1990?]
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: *Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios*. Rio de Janeiro, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6459: *Solo – determinação do limite de liquidez*. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7180: *Solo – determinação do limite de plasticidade*. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9451: *Piso cerâmico – determinação de ruptura à flexão*. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9453: *Piso cerâmico vidrado – especificação*. Rio de Janeiro, 1986.
- CANTAVELLA, V.; SÀNCHEZ, E.; GARCÍA-TEM, J.; FELIU, C.; SÁNCHEZ, J.; SOLER, C.; PORTOLÉS, J.; SALES, J. Residual stresses in porcelain tiles formed by two-charge pressing. *Tile & Brick int*, v. 16, n. 5, p. 310 – 320, 2000.
- CORREIA, S. L. *Efeito de matérias-primas nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas para pavimento grês*. Florianópolis, 1996. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- CAMARGO et al. *Curso de esmaltes, fritas, corantes e reagentes para cerâmica*. [São Paulo]: [s.n.], [ca 1980]. 191 p. Apostila da Associação Brasileira de Cerâmica.
- DONEDA, C. *Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: Relação entre viscosidade, microestrutura e resistência à abrasão*. Florianópolis, 1993. 87 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- EMILIANI, G. P.; CORBARA, F. *Tecnologia Ceramica: Le materie prime*. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1999. 1 v.
- ESTRELLA, S. P. *Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina – Perspectivas de uso na construção civil*. Florianópolis, 1996. 123 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina.

FOLGUERAS, M. V. *Obtenção de vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias siderúrgicas e cinzas volantes*. Florianópolis, 2001. 144 f. Tese (Doutorado em Eng. Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

PAPARGYRIS, A. D.; BOTIS, A. I.; PAPAPOLYMEROU, G.; SPILIOTIS, X.; KASIDAKIS, D. Thermal analysis of brick clays. *American Ceramic Society Bulletin*. v. 73, n. 12, p. 53 – 55, december, 1994.

PADRÓS, P. D. Comportamiento térmico de las arcillas. *Técnica Cerâmica*. n. 225. p. 486 – 495.

KHALFI, A.; BLANCHART, P. Desorption of water during the drying of clay minerals: enthalpy and entropy variation. *Ceramics International*. Limoges: v. 25, may, 1999, p. 409 – 414.

LIRA, C. *Efeito de carbonatos de Ca, Mg, Lítio e do ciclo de queima na expansão por umidade de materiais cerâmicos porosos para revestimento*. Florianópolis, 1997. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; ROMAGNOLI, M.; PENNISI, L. Porcelainized stoneware tile. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 74, n. 5, p. 76 – 79, may 1995.

MARQUES, L. M. L. *Co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer - Aspectos do desempenho ambiental associados aos metais pesados*. Florianópolis, 2000. 122 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

MENEGAZZO, A. P. M.; LEMOS, F. L. N.; PASCHOAL, J. O. A.; GOUVÊA, D.; CARVALHO, J. C.; NÓBREGA, R. S. N. *Gres Porcelanato*. parte I: uma abordagem mercadológica. São Paulo, v. 5, p. 7 – 10 , setembro, 2000.

MINC, C. Prefácio. In:GRIPPI, S. *Lixo, reciclagem e sua história: Guia para as prefeituras brasileiras*. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. p. xiii – xiv.

MODESTO, C; BARBOSA Jr., J. C. *Material cerâmico*. [Criciúma]: Colégio Maximiliano Gaidzinski, 2001. 227 p. Apostila do curso técnico de cerâmica.

NORTON, F. H. *Introdução à tecnologia cerâmica*. Tradução de Jefferson Vieira de Souza. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.

OLIVEIRA, T. M. N. A reciclagem dos resíduos sólidos sob o prisma do desenvolvimento sustentável. *Revista Univille*. Joinville: v. 3, n. 2, setembro, 1998.

ORTIGÃO, J. A. R. Capítulo 1: Introdução à engenharia de solos. In: _____. *Introdução à mecânica dos solos dos estados críticos*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995. p. 1 – 19.

ROSA, F. G. *Estudo da viabilidade de obtenção de placas cerâmicas para revestimentos a partir de resíduos sólidos industriais e minerais*. Florianópolis, 2002. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

ROSSINI, M. A. A. *Resistência à abrasão de vidrados utilizados para revestimento de pisos porcelânicos*. Florianópolis, 1992. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

SANTA CATARINA. Celesc. *Isoladores de porcelana*. [S.l.:s.n.], [199-]. 20 f. Manual especial. Código E-313.0011.

SARAIVA, D. B. Isolantes e dielétricos. In: _____. *Materiais elétricos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988. p. 98 – 107.

SCHMIDT, W. *Materiais elétricos*. 2. ed. revista. São Paulo: Edgard Blücher, 1979. v. 2: Isolantes e magnéticos.

SINGER, F.; SINGER S. S. Ceramics in the electrical industry. In: _____. *Industrial Ceramics*. London: Chapman & Hall, 1963. p. 1170 – 1211.

SOUZA SANTOS, P. de. Argilas como matérias-primas cerâmicas. In: _____. *Tecnologia de argilas, aplicadas às argilas brasileiras*. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1975. v. 2, p. 374 - 378.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 2 v.

STEFANOV, S.; BATSCHWAROV, S. *Smalti ceramici*. Traduzioni di: Vittorio Emiliani. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1991.

YALÇIN, N.; SEVING, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramic International*. n. 26. p. 485 – 493, september, 2000.

VAN VLACK, L. H. *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*. 4. ed. Tradução de Edson Monteiro. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

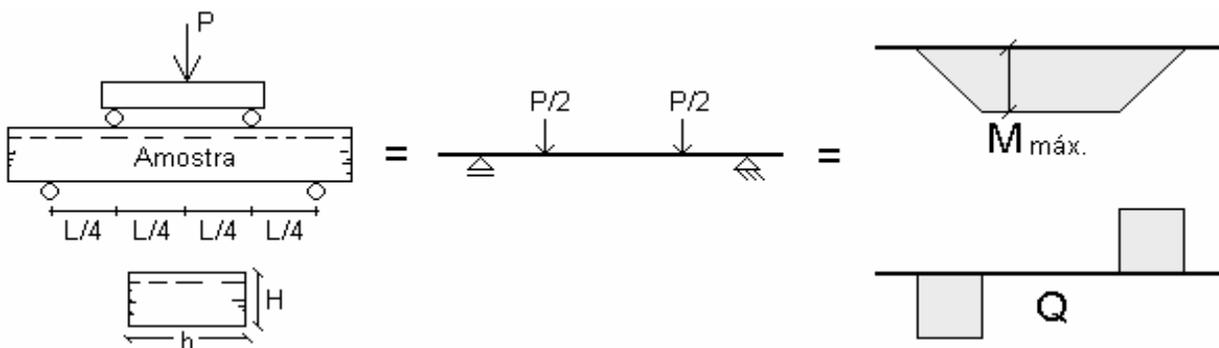
VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. Tradução de Cid Silveira. São Paulo: Edgard Blücher, 1973

Análise de Delineamento fatorial 2²

	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{calc}	Critério de Verificação do Efeito
Fator A	$\frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{i..}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$	a - 1	$\frac{SQA}{GLA}$	$\frac{MSA}{MSE}$	F _{calc} < Valor-p
Fator B	$\frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{.j.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$	b - 1	$\frac{SQB}{GLB}$	$\frac{MSB}{MSE}$	
Interação AB	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn} - SQA - SQB$	(a - 1)(b - 1)	$\frac{SQAB}{GLAB}$	$\frac{MSAB}{MSE}$	
Erro	SQT - SQA - SQB - SQAB	ab(n - 1)	$\frac{SQE}{GLE}$		
Total	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$				

O ponto substituindo um índice (i, j ou k) indica o uso da soma de todos os termos do mesmo. As letras a e b representam o número de amostras submetidas aos tratamentos A e B, e n é o número replicações em cada tratamento. (MONTGOMERY

Cálculo da resistência à flexão de quatro pontos



$$\text{Resistência à flexão} = \frac{M_{\text{máx.}}}{I} y = \frac{3}{4} \frac{PL}{bH^2}$$

Onde P = Carga; M_{máx.} = Momento máximo; L = Distância entre os apoios; b = Largura da amostra; H = Altura da amostra; Q = Esforço cortante; I = Momento de inércia da seção transversal da amostra e y = Distância da linha neutra à linha mais tracionada.