

INFLUÊNCIA DO RESÍDUO DE ALUMINA ELETROFUNDIDA NAS PROPRIEDADES DA CERÂMICA VERMELHA*

Micaela Nicolite¹

Lucas Fonseca Amaral²

Geovana Carla Girondi Delaqua³

Fernando Vernilli Junior⁴

Sérgio Neves Monteiro⁵

Carlos Maurício Fontes Vieira⁶

Resumo

A introdução de resíduos em outros ciclos produtivos vem surgindo como a melhor alternativa econômica e ambiental. Este trabalho objetivou incorporar o resíduo gerado na etapa de eletrofusão da alumina em cerâmica vermelha. Para isso, as matérias-primas foram caracterizadas quimicamente e determinada sua distribuição granulométrica. Foram confeccionados corpos de prova laboratorialmente por extrusão e sinterizados a 850, 950 e 1050 °C. Após, as peças cerâmicas foram submetidas aos ensaios de densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e tensão de ruptura a flexão. Apesar do efeito deletério do resíduo, foi demonstrada a viabilidade em sua utilização como matéria-prima para a indústria cerâmica, visto que as propriedades situaram-se dentro dos limites e recomendações para produtos de cerâmica vermelha.

Palavras-chave: Incorporação; Reciclagem; Abrasivos.

INFLUENCE OF ELETROFUNDED ALUMINA RESIDUE ON RED CERAMIC PROPERTIES

Abstract

The introduction of waste in other production process has emerged as the best economic and environmental alternative. This work aimed to incorporate the residue generated in the electrofusion step of alumina in red ceramics production. For this, the raw materials were chemically characterized and their granulometric distribution determined. Laboratory specimens were made by extrusion and sintered at 850, 950 and 1050 °C. Afterwards, the ceramic products were submitted to the tests of apparent density, water absorption, apparent porosity, firing linear shrinkage and rupture stress. Despite the deleterious effect of the residue, it was demonstrated the viability in its use as raw material for the ceramic industry, since the properties were within the limits and recommendations for red ceramic products.

Keywords: Incorporation; Recycling; Abrasives.

¹ *Bióloga, Doutora, LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.*

² *Engenheiro Industrial Madeireiro, Mestre, LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.*

³ *Bióloga, Mestra, LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.*

⁴ *Engenheiro Químico, Doutor, Professor, Universidade de São Paulo, SP – Brasil.*

⁵ *Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Professor, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil.*

⁶ *Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.*

1 INTRODUÇÃO

A bauxita de uso metalúrgico com teor superior a 40% de óxido de alumínio, também denominado alumina (Al_2O_3) é universalmente utilizada para fabricação do alumínio primário (metal), tendo como produto intermediário na cadeia produtiva, a alumina [1]. A produção de alumina é dominada pela China, com quase 50% da produção mundial, seguida pela Austrália, Brasil e Índia [2]. No Brasil, o beneficiamento da bauxita chegou a 35,7 milhões de toneladas no ano de 2015 [3] e segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) a produção de alumínio somou mais de 792.000 toneladas no mesmo ano [4].

Além de precursora do alumínio metal (uso metalúrgico), a alumina é também destinada ao uso não metalúrgico, subsidiando as indústrias de abrasivos, refratários, cimentos e química [5], sendo amplamente utilizada como revestimentos cerâmicos, partes de fornos, como ferramenta de cortes, em componentes médicos e dentários, além do seu uso como biomaterial [6].

De maneira geral, as atividades de extração e beneficiamento mineral produzem riquezas para os países, contudo diariamente milhões de toneladas de resíduos são gerados em todo o mundo. Os destinos ecologicamente toleráveis mais comuns para esses resíduos são os aterros industriais, que por sua vez, tendem a elevar os custos da produção. Na tentativa de driblar os altos custos com a destinação adequada, muitas empresas no Brasil descartam seus resíduos diretamente no ambiente, sem qualquer tratamento, acarretando sérios prejuízos ao meio [7].

A indústria de grãos abrasivos utiliza a bauxita como principal matéria-prima para obtenção de alumina eletrofundida. O sistema de exaustão utilizado nestes fornos de eletrofusão captam as partículas finas geradas na etapa de alimentação das matérias-primas. Logo, em função do pequeno tamanho de partículas, o pó gerado nesta etapa não pode ser reinserido no processamento, devendo, portanto, sofrer o descarte.

Neste cenário, os resíduos industriais têm se mostrado uma fonte alternativa e abundante de matéria-prima, trazendo benefícios tanto para as indústrias geradoras quanto para as recicladoras. Sendo assim, a viabilidade técnica da incorporação deste resíduo no ciclo produtivo da cerâmica vermelha torna-se um fator decisivo no desenvolvimento sustentável, podendo ainda gerar benefícios econômicos para ambas as empresas.

Portanto, este trabalho objetiva avaliar as alterações no processamento e nas propriedades físicas e químicas de cerâmicas incorporadas com resíduo oriundo da etapa de eletrofusão da alumina utilizada na fabricação de grãos abrasivos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e métodos

As matérias-primas utilizadas foram uma massa argilosa industrial, para produção de cerâmica vermelha, e um resíduo gerado na produção de alumina eletrofundida, proveniente de uma empresa de fabricação de grãos abrasivos localizada no estado de São Paulo. Após a coleta, as matérias-primas foram secas em estufa de laboratório a 110°C e posteriormente foram desagregadas até passagem completa em peneira de 40 mesh.

Foram determinadas as caracterizações químicas, granulométricas, tanto do resíduo quanto da massa cerâmica. Para determinação da composição química utilizou-se o

método de espectroscopia de fluorescência de Raios X, enquanto a distribuição de tamanho de partícula foi determinada pelo método combinado de peneiramento e sedimentação [8].

Foram preparadas formulações contendo 0 e 10% de resíduo incorporado na massa cerâmica. Logo após, foi verificado os limites de Atterberg para avaliação da tolerância plástica da massa [9,10]. Os corpos de provas foram conformados utilizando-se uma extrusora laboratorial, marca Verdés, provida de bomba para vácuo, em que para cada formulação foram preparadas 17 corpos de prova. Após a secagem, os corpos de prova foram sinterizados em forno laboratorial tipo mufla, com taxa de aquecimento de 2°C por minuto, até atingirem a temperatura de 950°C, onde foram mantidos nesta temperatura por 180 min. O resfriamento foi dado por convecção natural após o desligamento do forno, até atingir a temperatura ambiente. Para avaliação da influência exercida pelo resíduo nas propriedades físicas e mecânicas das peças cerâmicas, foram avaliadas a densidade aparente e porosidade aparente [11]; retração linear de queima; absorção de água [11]; e tensão de ruptura à flexão por três pontos [12].

2.2 Resultados e discussões

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química, da perda de massa ao fogo e o teor de matéria orgânica da massa argilosa e do resíduo estudados. Esta análise indica que ambos os materiais são compostos principalmente de SiO₂ e Al₂O₃. A relação SiO₂/Al₂O₃ para a massa argilosa é 1,86, sendo que para a caulinita teórica o valor dessa relação é de 1,18. Portanto, em argilas caulíníficas, quanto mais próximo deste valor, maior será o teor deste argilomineral.

A presença de SiO₂, K₂O, TiO₂ e Fe₂O₃ está associada às impurezas presentes nas matérias-primas empregadas para produção de alumina eletrofundida. A literatura [13] reporta que os principais minerais encontrados neste resíduo são o corindum, hematita, mulita e alumina, estando condizente, portanto, com a composição química.

Adicionalmente, verifica-se o maior percentual de perda ao fogo (PF), bem como de matéria orgânica (MO), presente para a massa argilosa. A perda ao fogo nestes materiais está associada, principalmente, à desodroxilação da caulinita para a argila, e aos hidróxidos de alumínio (gibbsita) em ambos materiais.

Tabela 1. Composição química das matérias primas

Elementos químicos	Massa cerâmica (%)	Resíduo (%)
SiO ₂	52,20	33,53
Al ₂ O ₃	28,07	53,04
Fe ₂ O ₃	3,46	4,30
K ₂ O	1,31	3,65
TiO ₂	1,20	1,58
MgO	0,64	----
Na ₂ O	0,37	----
CaO	0,30	0,72
P ₂ O ₅	0,11	----
MnO	<0,05	0,84
Demais óxidos	----	0,58
Perda ao fogo	12,33	2,25
Matéria orgânica	1,74	

A Figura 1 apresenta resultados da distribuição de tamanho das partículas das amostras estudadas. De acordo com a classificação apresentada por Santos (1989) [14] os percentuais de partículas com diâmetro esférico equivalente menor que 2 μm são conferidos à fração argila, o percentual situado na faixa entre 2 – 20 μm corresponde ao silte e a fração areia corresponde às partículas maiores que 20 μm . Constatou-se, portanto, que tanto a massa argilosa quanto o resíduo são constituídos por argila, silte e areia.

O resíduo apresenta uma distribuição granulométrica que, para cerâmica vermelha, pode ser considerada adequada. Assim, cem por cento do material possui tamanho de partícula inferior a 0,5 mm, tendo 48% das partículas situadas na faixa correspondente à fração areia e 26,33% das partículas com diâmetro inferior a 0,002 mm, correspondendo à fração argila.

Ou seja, devido à granulometria fina do resíduo, não há a necessidade de processamentos mecânicos prévios para cominuição do material, podendo ser diretamente empregado como matéria-prima.

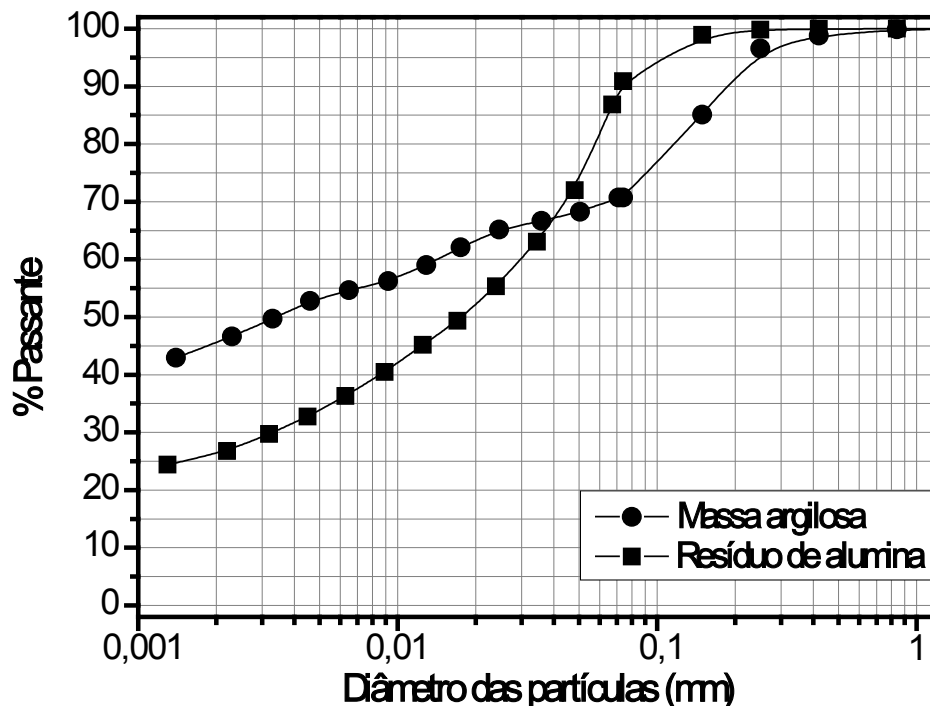


Figura 1. Distribuição granulométrica da massa argilosa e do resíduo.

A Figura 2 apresenta o posicionamento, da massa argilosa e da composição contendo 10% de resíduo, no gráfico de prognóstico de extrusão a partir dos resultados do LP e do IP, no qual pode-se obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão [15]. É possível notar que a adição do resíduo deslocou a massa cerâmica para o limítrofe da região ótima de extrusão, no entanto, a nível industrial, esse deslocamento pode ser considerado aceitável.

Valores do LP entre 18-25% são considerados ótimos para conformação por extrusão [16]. O limite de liquidez indica a quantidade máxima de água que o material suporta sem alterar seu estado plástico, ou seja, corresponde à máxima quantidade de água que pode ser adicionada à massa cerâmica para ainda ser moldável. O índice de plasticidade IP se define como a diferença entre o LL e LP.

Considera-se na literatura que as massas argilosas devem apresentar um IP mínimo de 10% [17].

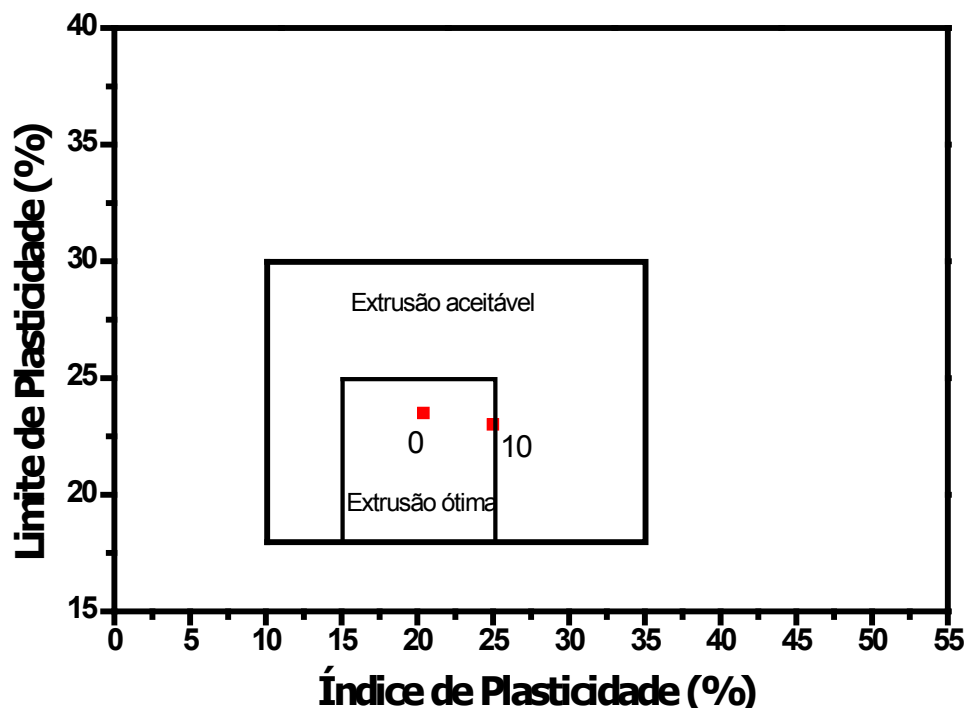


Figura 2. Prognóstico de extrusão para as massas cerâmicas contendo 0 e 10% de resíduo.

A Tabela 2 apresenta os valores médios da densidade aparente (DA) a seco, bem como a densidade real dos grãos (D_{real}) e a densidade relativa (DR) a seco das peças conformadas. A densidade real dos grãos do resíduo é mais elevada que a da massa argilosa, $2,93 \text{ g/cm}^3$ e $2,54 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Verifica-se que a adição do resíduo promove a redução da densidade relativa, indicando que esta composição granulométrica não otimiza o empacotamento do sistema.

Esta propriedade tem relação direta com a absorção de água e resistência mecânica, em que, de forma geral, o aumento da porosidade (aberta e fechada) acarreta no aumento da absorção de água (porosidade aberta) e queda da resistência mecânica.

Além disso, devido à natureza não plástica do resíduo, observa-se uma necessidade de maior adição de água para conformar a peça. Isto pode resultar em aumento da retração linear de secagem, prevendo o controle a nível industrial mais rigoroso nesta etapa.

Tabela 2. Densidade aparente (DA) e relativa (DR) das massas cerâmicas e densidade real dos grãos

Formulações	Água de conformação (%)	DA a seco (g/cm^3)	DR a seco (%)	D_{real} (g/cm^3)
0%	23,8	$1,86 \pm 0,02$	0,73	2,54
10%	26,1	$1,80 \pm 0,02$	0,70	2,58
Resíduo	-----	-----	-----	2,93

A porosidade aparente (PA) determina o volume de poros abertos, em termos percentuais, presentes na amostra. Os valores obtidos com o ensaio constam na

Figura 3. Os dados revelam que a adição de resíduo acarreta o aumento da porosidade, corroborando com o resultado da densidade relativa, demonstrando maior porosidade para as amostras contendo resíduo. De forma geral o aumento da temperatura causa uma redução na porosidade. Essa redução chega a 35% e 26% na massa sem resíduo e com resíduo adicionado, respectivamente.

Na indústria cerâmica a porosidade permite avaliar a qualidade do produto final, visto que peças que possuam menor porosidade, em regra, apresentarão melhores propriedades técnicas. A porosidade aberta afeta diversas propriedades, tais como resistência mecânica, capacidade de isolamento térmico e acústico, resistência à geada e permeabilidade [18].

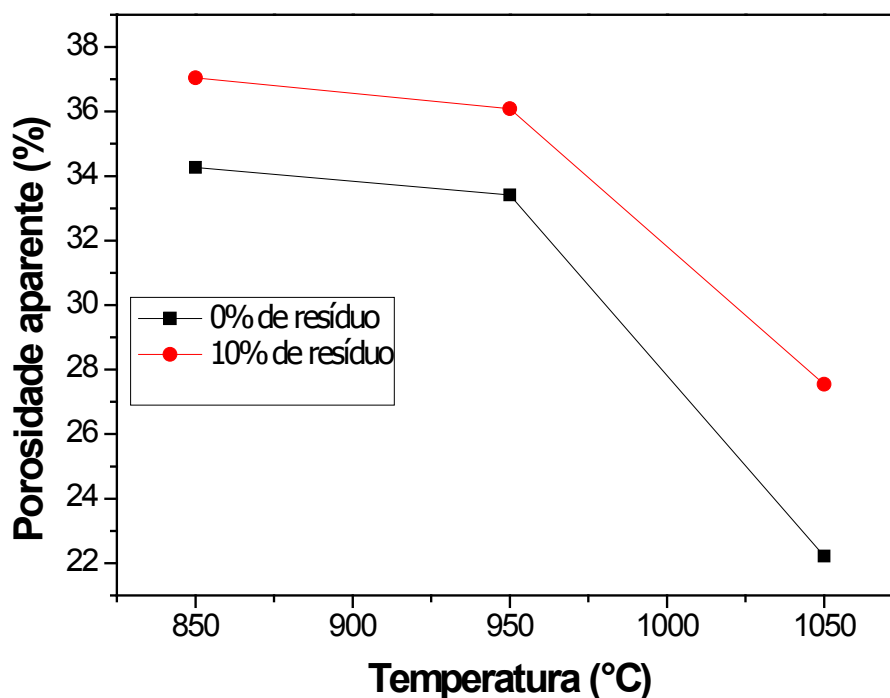


Figura 3. Porosidade aparente (%) das formulações contendo 0% e 10% de resíduo adicionado em função da temperatura de queima.

Estão representados na Figura 4, a retração linear de queima, assim como faixas de pouco, média e alta variação segundo recomendado por MÁ S (2002) [19]. Nota-se que para as temperaturas mais baixas (850 e 950 °C) pouca variação é experimentada pelas peças, indicando baixo nível de sinterização nessas temperaturas. Em contrapartida, para a temperatura de 1050 °C há aumento considerável da retração de queima, indicando que a partir dessa temperatura a sinterização ocorre de forma mais eficiente.

Apesar de haver uma tendência de redução da retração de queima em função da incorporação do resíduo devido ao seu caráter inerte, observa-se que efetivamente pouca variação ocorreu entre as formulações. Os mecanismos associados à retração de queima se devem, principalmente, à aproximação e difusão entre as partículas, bem como à perda ao fogo experimentada pelos argilominerais e hidróxidos (gibbsita). Assim, quanto maior o teor destes componentes, maior a retração linear de queima da estrutura.

Dessa forma, a incorporação do resíduo pode contribuir com o controle dimensional das peças cerâmicas, principalmente para os produtos que utilizam as argilas da região de Campos dos Goytacazes. Visto que essas argilas são reconhecidas pelo

alto teor de argilominerais (caulinita), e por consequência, ao elevado percentual de retração de queima percebida nos produtos que utilizam essa matéria-prima. Assim, a utilização do resíduo atua de forma a reduzir proporcionalmente o teor de argilomineral presente na massa formulada.

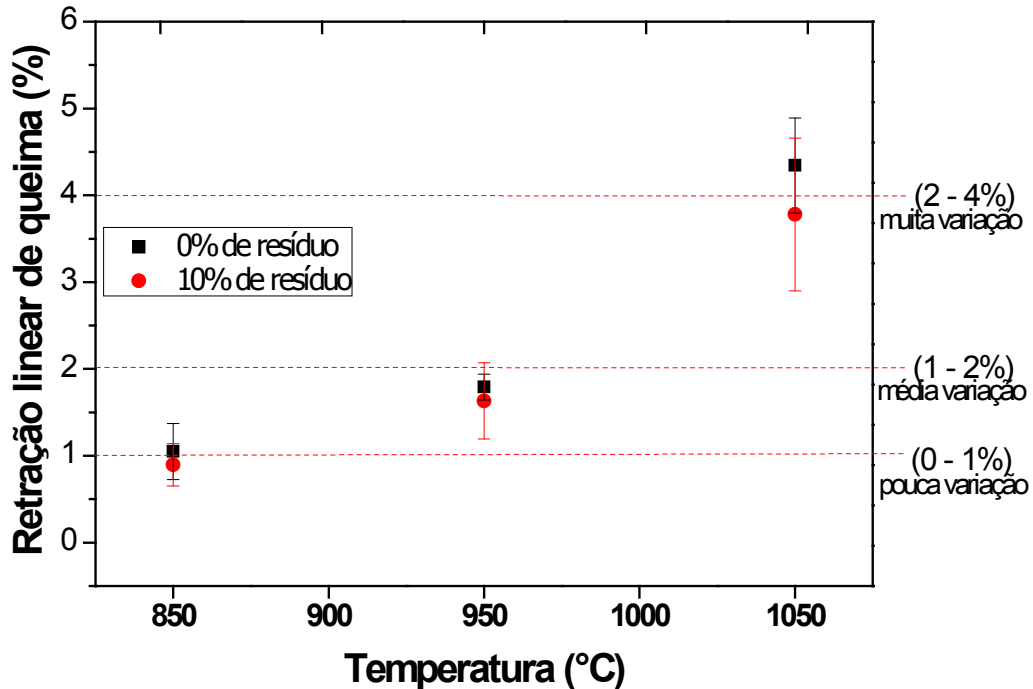


Figura 4. Retração linear de queima (%) das formulações contendo 0% e 10% de resíduo adicionado em função da temperatura de queima.

Na Figura 5 estão representados os resultados da absorção de água das formulações em função da temperatura de sinterização. É notável que independentemente da temperatura de queima, houve uma tendência de aumento da absorção de água em função da incorporação de resíduo.

Na formulação sem adição de resíduo, na temperatura de 850°C, a absorção atingiu 20,27% e ao adicionar 10% de resíduo na mesma temperatura de queima, o valor subiu para 22,42%. Este aumento de 10,6% foi suficiente para ultrapassar os valores estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para fabricação de blocos de vedação qual restringe a 22% o limite de absorção de água [20]. Para confecção de telhas, as normas são ainda mais restritivas, limitando o valor máximo de 20% de absorção de água.

Essa redução da absorção de água com a incorporação do resíduo pode ser explicada em função da menor densidade relativa a seco e também pelo caráter inerte do resíduo. Como visto, a incorporação do resíduo à massa cerâmica prejudicou a densidade relativa, e como consequência, promoveu o aumento da porosidade. Além disso, provavelmente, o caráter inerte do resíduo reduziu a formação de fase líquida, prejudicando a sinterização e o preenchimento da porosidade das peças.

No entanto, variáveis no sistema produtivo podem ser alteradas de forma a aumentar o empacotamento do produto conformado, como por exemplo, o aumento da pressão de extrusão por meio da redução da água adicionada para conformação.

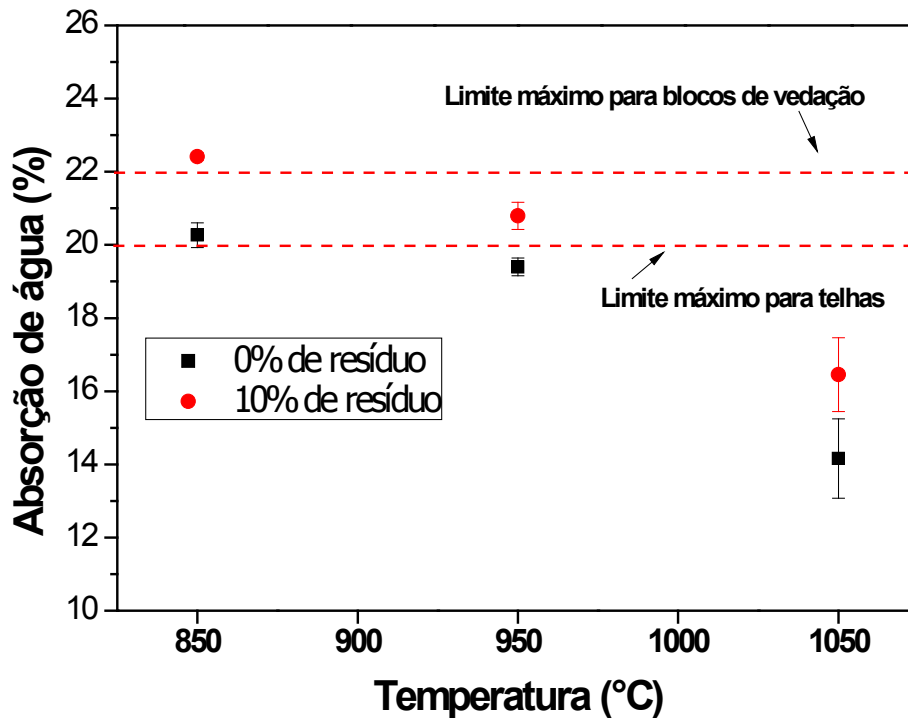


Figura 5. Absorção de água (%) das formulações contendo 0% e 10% de resíduo adicionado em função da temperatura de queima.

Na Figura 6 estão contidos os valores para a resistência mecânica dos corpos cerâmicos com as formulações estudadas em função das temperaturas de sinterização, avaliados por meio da resistência à flexão por três pontos. Como era de se esperar, para ambas as formulações, a resistência mecânica aumentou com o incremento da temperatura, principalmente em 1050°C, devido ao aumento da cinética das reações de sinterização.

Os resultados da resistência mecânica correspondem com aqueles encontrados para absorção de água, em que a maior absorção de água corresponde à menor resistência mecânica. Estas duas propriedades tendem a se correlacionar negativamente, por consequência, quanto maior a absorção de água, menor a resistência mecânica. A absorção de água está relacionada com a porosidade aberta, como visto, quanto maior a porosidade, menor são os pontos de contato da estrutura, logo, menor a resistência mecânica. Além disso, o aumento da porosidade pode acarretar em pontos de concentração, quais contribuem, também, significativamente para a redução da resistência mecânica.

É possível notar que a adição de resíduo acarretou uma pequena redução da resistência mecânica, em todas as temperaturas avaliadas. Isto é consequência do caráter inerte do resíduo, o qual não contribui de forma efetiva para a sinterização e consolidação do corpo cerâmico. Além disso, foi visto que a adição do resíduo prejudicou a densidade relativa das peças, como consequência, há redução dos pontos de contato, acarretando na redução da resistência mecânica.

No entanto, é nítido que, mesmo com a redução da resistência mecânica devido à incorporação do resíduo, todas as formulações enquadraram-se, neste quesito, segundo recomendações para fabricação de telhas cerâmicas (6,5 MPa), tijolos furados (5,5 MPa) e tijolos de alvenaria (2 MPa) [14]. Não sendo, portanto, a resistência mecânica a principal propriedade limitadora do percentual de incorporação do resíduo, e sim, a absorção de água.

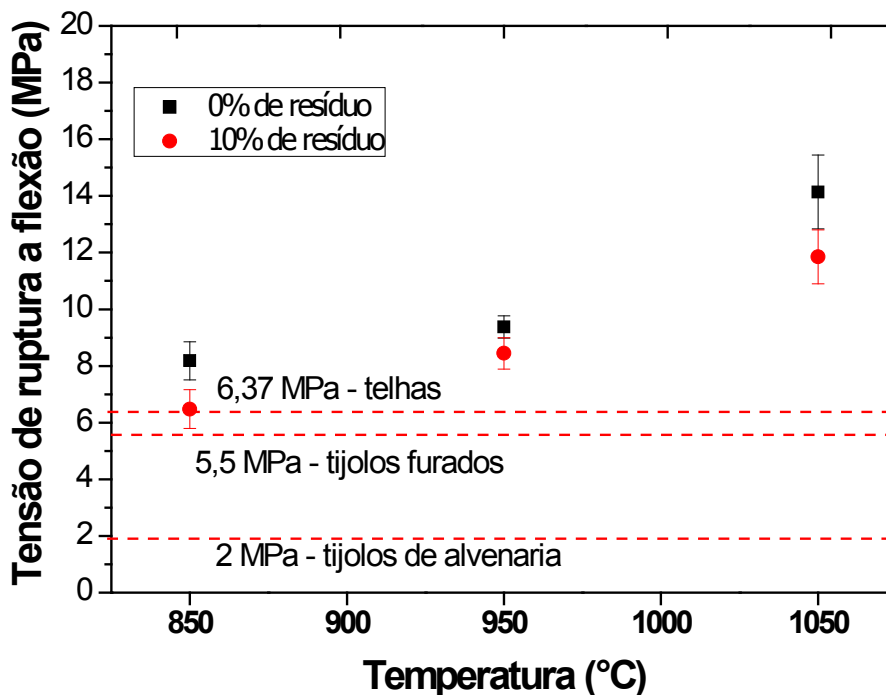


Figura 6. Tensão de ruptura à flexão (MPa) das formulações contendo 0% e 10% de resíduo adicionado em função da temperatura de queima.

3 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados apresentados, foi demonstrada a viabilidade técnica do resíduo oriundo do exaustor do forno de eletrofusão da alumina para utilização como matéria-prima para a indústria cerâmica. Foi verificado que o resíduo prejudicou a densidade relativa das peças, por possuir uma distribuição granulométrica desfavorável, impactando nas demais propriedades. Apesar disso, foi constatada a possibilidade da fabricação de cerâmica vermelha considerando as normas e recomendações existentes na literatura. Promovendo, desta forma, uma alternativa para melhor destino ambiental e econômico para o resíduo em questão.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras CNPq (processo n° 392930/2014-0) e FAPERJ (processo n° E-26/202.773/2017) pelo suporte financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 MME - Ministério de Minas e Energia. Perfil da Mineração de Bauxita. Relatório Técnico 22. Projeto Estal. (2009a).
- 2 Bray E. Bauxite and Alumina. Mineral Commodity Summaries. Washington - EUA : U.S Geological Survey. 2017.
- 3 DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas. Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília. 31 p. 2016.
- 4 ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Mercado Brasileiro de Alumínio 1º Trimestre de 2017. 2017.

- 5 Sampaio JA, Andrade MC, Dutra AJ. B. Bauxita. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. CETEM.2005.; 13: 279-304.
- 6 Godoy ALE, Bressiani JC, Bressiani AHA. Influence of Addition of Polysiloxane on Sintering of Al₂O₃. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. 2013: 4188-4198.
- 7 ABETRE – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. Panorama das Estimativas de Geração de Resíduos Industriais. Relatório Final. 2003.
- 8 ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da Análise Granulométrica dos solos, NBR – 7181. 1984.
- 9 ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do Limite de Plasticidade, NBR – 7180.1984.
- 10 ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do Limite de Liqueidez. NBR – 6459. 1984.
- 11 ASTM - American Society Technology Materials. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. C 373. 1977.
- 12 ASTM - American Society Technology Materials. Standard Test Method for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. ASTM C 674. 1977.
- 13 Silvério GR. Aglomeração de finos gerados em fornos de eletrofusão de alumina. Monografia. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo. 2017.
- 14 Santos PS. Ciência e Tecnologia das Argilas. 3ª edição. Edgard Blücher. 1992.
- 15 Dondi M, Marsigli M, Fabbri B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A review. Tile & Bricks International. 1997; 13(3):218-225.
- 16 Pinheiro RM, Vieira CMF. Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. Cerâmica. 2011; 57:319-323.
- 17 Abajo MF. Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos. Ed. Beralmar S.A. Espanha. 2000.
- 18 Holanda JNF, Saleiro GT. Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. Revista Cerâmica Industrial. 2012; 58:393-399.
- 19 Más E. Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha. Editora Polo Produções Ltda, São Paulo. 2002.
- 20 ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Componentes cerâmicos. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação — Terminologia e requisitos. NBR15270-1. 2005.