

Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina² Marilena Valadares Folgueras³ Wanessa Rejane Knop⁴ Simone Claudiano Semptikovski⁵

ANAIS

PROCEEDINGS

ISSN 1516-392X

Resumo

O trabalho avalia a possibilidade do emprego do pó de exaustão proveniente do processo de fundição em massa cerâmica atomizada tipo semi-grês. Este resíduo foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), análise térmica e termogravimétrica (DSC e TG). Foram desenvolvidas formulações com diferentes teores deste resíduo. Este material foi sinterizado entre 1000 e 1200 °C. Os resultados obtidos da análise mi croestrutural utilizando MEV e da caracterização das propriedades tecnológicas (absorção de água, retração linear e densidade aparente) demonstraram a viabilidade do emprego deste resíduo. Através de experimentos observou-se que o pó de exaustão promoveu um incremento no grau de sinterização, e elevados teores deste aumentam a formação de porosidade e intensificam a cor do novo material. Ou seja, é possível incorporar pequenas quantidades do pó de exaustão em substituição a matérias primas de origem natural.

Palavras-chave: Pó de exaustão; Fundição; Materiais cerâmicos.

EXPLOITATION OF THE RESIDUE OF FOUNDRY EXHAUSTER POWDER IN CERAMICS FOR COVERING

Abstract

The work evaluates the possibility of the use the exhauster powder generated in the foundry process in ceramic mass atomized semigre type. This residue was characterized by scanning electron microscopy, x-ray difratometry and thermal analysis (DSC, TG). Formulations were prepared with different exhauster powder content. The sintered materials between 1000°C at 1 200°C. The results showed of the scanning electron microscopy and the characterization of the technological properties (water absorption, linear shrinkage and apparent density) had demonstrated the viability of the use of this residue. Through experiments it was observed that the exhauster powder promoted an increment in the sintering degree, and raised texts of this they increase of the porosity and intensification in the color of the new material. That is, it is possible to incorporate small amounts of the exhauster powder in substitution the substances cousins of natural origin.

Key words: Exhauster powder; Foundry; Ceramic material.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

 ² Doutor, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais -UDESC, IST/SOCIESC.

³ Doutora, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –UDESC.

⁴ Mestre, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –UDESC.

 ⁵ Acadêmica, Departamento de Engenharia Mecânica-UDESC.



1 INTRODUÇÃO

Os processos das indústrias de fundição são grandes geradores de resíduos sólidos e consumidores de matérias-primas, segundo dados de uma empresa de fundição de Joinville/SC para cada tonelada de ferro fundido são produzidos aproximadamente 1,2 toneladas de resíduos. Portanto, existe uma grande necessidade de desenvolver aplicações ou destinação dos subprodutos gerados neste tipo de indústria. Os subprodutos gerados pela fundição são provenientes dos processos de moldagem ou de outros relacionados ao mesmo, como por exemplo, escória de fundição, areia de machos e moldes, sucata de ferro, material particulado, pós de exaustão e vapores dos fornos e resíduos líquidos.⁽¹⁾

Muitos destes resíduos apresentam em sua composição elementos presentes em matérias primas cerâmicas, como óxidos de silício e ferro, alem de carbonatos. Este fato incentiva a busca do setor cerâmico como alternativa para o uso destes subprodutos. Como as matérias-primas utilizadas na fabricação de materiais cerâmicos são de origem natural, se torna importante a utilização de materiais alternativos, diminuindo assim a demanda de elementos retirados da natureza. Um dos setores de materiais cerâmicos mais utilizados para absorver resíduos sólidos é o da construção civil, especificamente para a fabricação, tijolos, cimentos e revestimentos cerâmicos.

Neste contexto este trabalho propõe-se desenvolver um novo material incorporando o subproduto sólido pó de exaustão proveniente de uma fundição de Joinville como matéria-prima alternativa em cerâmica de revestimento.⁽²⁾ Este pó de exaustão é originado no processo de fabricação dos moldes de areia, quando é misturado a bentonita (argila), carvão mineral e areia silicosa na confecção de areia verde para a produção de peças metálicas. Estes componentes passam por uma esteira vibratória onde serão retirados os finos desta mistura que não fará parte da confecção dos moldes. Estes finos retirados neste processo são denominados pós de exaustão, que têm diâmetro reduzido e devido a isto prejudicam a fabricação das peças metálicas, pois eles restringem a saída dos gases contidos nos ferros fundidos, ocorrendo bolhas nas peças.⁽³⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas empregadas foram massa atomizada tipo semi-grês empregada para fabricação de revestimento cerâmico proveniente de uma indústria da região de Tijucas - SC e o subproduto pó de exaustão fornecido por uma indústria de fundição de Joinville. O intuito foi de avaliação da viabilidade da incorporação deste material em massa cerâmica.⁽³⁾ As matérias primas foram caracterizadas através de Difração de Raios-X (DRX), análise térmica (DSC) e termogravimétrica (TG). Posteriormente os ensaios de análise térmica foram realizados empregando taxa de aquecimento de 10°.C/min e atmosfera oxidante e/ou inerte.Corpos-de-prova foram produzidos contendo diferentes teores de subproduto até o limite de 30% em massa, com o intuito de verificar o limite máximo de adição de subproduto. Para a análise foi utilizada a avaliação de propriedades tecnológicas (absorção de água, retração linear, densidade aparente) e análise microestrutural (MEV), em função da temperatura de sinterização.

ANAIS

PROCEEDINGS





3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de análises térmica exploratória (DSC) e termogravimétrica (TG) do subproduto (Figura 1) mostram que, no caso do subproduto ocorre perda de massa quando o ensaio é realizado em atmosfera oxidante. Esta se acentua no intervalo de temperatura entre 350℃ e 600°C com perda de 18,15%, e está associada a um evento exotérmico. Em atmosfera inerte, observa-se que esta perda de massa é pequena e não ocorreu em uma temperatura específica. Desta forma, pode-se afirmar que a maior perda de massa deste material está associada à decomposição de constituintes do pó de exaustão, justificada pela sua composição (carvão + areia + bentonita) que apresenta grande quantidade de matéria orgânica.



Figura 1 Curvas de análise térmica do subproduto, em atmosfera oxidante e em atmosfera inerte.

Através da difração de raios-x do subproduto *in natura* foram identificadas as seguintes fases cristalinas: Argilomineral do grupo da vermiculita, Argilomineral do grupo da Montmorilonita, Quartzo – SiO_2 , Albita (Figura 2). Observa-se que a presença de Montmorilonita está associada à bentonita presente no subproduto enquanto a presença de carvão não apareceu no raios-x devido provavelmente a quantidade presente ser menor no subproduto e ser amorfo. A albita e quartzo estão presentes também na massa.

Já para o subproduto submetido a tratamento térmico a 600°.C e 1.000°.C (Figura 3) por uma hora, mostrou que o aumento da temperatura favorece a decomposição do argilomineral e a transformação do quartzo para cristobalita, além de evidenciar a presença de outras fases que poderiam estar presentes em quantidades minoritárias no material original.











Figura 3. Difratograma do subproduto pó de exaustão com tratamento térmico de 600°C e 1.000 °C.

Para a massa atomizada a curva de análise termogravimétrica (Figura 4) apresenta três intervalos associados à perda de massa e é característico de massas argilosas de aplicação comercial. O primeiro está vinculado à perda de água livre, sendo que isto aconteceu próximo a 100°C, essa perda, da ordem de 1%, refere-se à umidade resultante de processamento e condições de armazenamento. Já entre 100°C e 500°C ocorrem às reações de oxidação da matéria orgânica e no intervalo de 500°C e 800°C ocorrem às reações de decomposição dos Argilominerais, com uma perda de massa de aproximadamente 2,97%. A análise de difração de Raios-x da massa in

ANAIS

PROCEEDINGS





natura (Figura 5), mostra que esta é constituída por quartzo, albita e mica (argilomineral), fases características de massas cerâmicas.





Com o intuito de avaliar a interação da massa com o subproduto realizou-se análise termogravimétrica e raios-X da combinação de 30% pó de exaustão e massa atomizada e somente da massa. Através da curva de análise termogravimétrica (Figura 6) é possível observar que a adição do subproduto aumentou a perda de massa de aproximadamente 8% em comparação com a massa sem o referido subproduto com cerca de 2,97% que pode estar associada à decomposição de constituintes do pó de exaustão. Pela curva de DSC observa-se que para a mistura



existem dois pontos exotérmicos entre 450°C e 600°C e no subproduto conforme Figura 2 existe um ponto exotérmico que ocorre à 430°C indicando serem fenômenos diferentes, sendo possível observar que ocorreu uma interação entre a massa e o subproduto.



Figura 6. Análise térmica da massa atomizada e da combinação de 30% do subproduto pó de exaustão adicionado a esta massa.

Na Figura 7 apresenta a difração de raios-x para a incorporação de 30% do subproduto em massa *in natura* e com tratamento térmico de 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C, nas quais foram identificadas as fases Quartzo, Albita, Mulita e Hematita. A partir da temperatura de 1.000°C, ocorre a decomposição dos componentes argilosos, explicando a presença do hallo amorfo e a redução da intensidade dos picos característicos da presença de fases cristalinas. Observa-se também que a identificação da presença da hematita, existente no subproduto, foi dificultada em função desta apresentar-se em menor teor por estar diluída no material. A partir de 1.000°C é possível identificar a presença de mulita, sendo que a definição do pico em 16° é nítida para o material sinterizado a 1.200°C.

Constata-se que através das análises de raios-x observou-se que a incorporação do subproduto na massa favoreceu a formação de hematita, mas como este subproduto está em menor quantidade acredita-se não interferir nas propriedades da massa.

Com a adição de subproduto aumenta a perda de massa devido a presença de matéria orgânica ser maior do que comparado com as amostras somente com massa, isso deve ser refletido nas propriedades analisadas de caracterizações físicas.

ANAIS

PROCEEDINGS



Figura 7. Difratograma da mistura de 30% de subproduto em massa in natura e com tratamento térmico de 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C.

Estas propriedades são importantes para auxiliar na compreensão das transformações que ocorrem antes e durante a sinterização de cada composição das massas cerâmicas estudadas e do comportamento da densificação dos corposde-prova. Para propiciar melhor compreensão e visualização destas propriedades foram construídos gráficos nas Figuras 8 a 10.

A figura 8 apresenta os resultados obtidos no ensaio de absorção de água dos corpos-de-prova sinterizados nas temperaturas de 1.000°C, 1.100°C e 1.200 °C. É possível verificar que o aumento da temperatura de sinterização reduz a porosidade aberta dos corpos cerâmicos, isto ocorre devido ao processo de sinterização e é acentuada pela presença de fase líquida que preenche a porosidade aberta, que resultou na redução da absorção de água. Entretanto, a absorção de água dos três materiais, tanto em valores como em tendência de comportamento em relação à temperatura de 1.100°C, pode ser considerada semelhante indicando que a introdução do subproduto não influi na formação de poros abertos (A porosidade aberta é formada por espaços irregulares intercomunicados, que em seção aparecem como poros irregulares). Na temperatura de 1.100°C a absorção de água é da ordem de 5% e a 1.200°C os valores alcançados são inferiores a 2%.

Para materiais sinterizados em temperaturas menores (1.000°C) a absorção de água aumenta com a incorporação de subproduto. Em 1.100°C e 1.200°C as amostras apresentaram semelhança de comportamento com 30% e 15% de subproduto e com menores valores de absorção para somente a massa. Para a massa o valor mínimo exigido pela norma ISO 13006 para absorção de água (AA) deve estar entre 3% á 6%, observando que os materiais sinterizados nas temperaturas acima de 1.100°C estão dentro destes valores.

Os valores de retração linear, apresentado na figura 9, mostram que existe uma diferença de comportamento entre os materiais estudados. Para a temperatura de 1.000°C o subproduto não interferiu na dimensão, pois os valores foram muito próximos. Na temperatura de 1.100°C ocorreu uma discrepância entre os valores mostrando que aumentando a quantidade de subproduto reflete na diminuição do controle dimensional nesta temperatura. Existe, para algumas composições uma

ANAIS

PROCEEDINGS



tendência de expansão para temperaturas de sinterização superiores a 1.100°.C, como é o caso da amostra com a incorporação de 15% de subproduto que retraiu menos que amostra com 30% de subproduto em massa isso pode ter ocorrido devido aos corpos-de-prova depois da sinterização não apresentarem simétricos em todos os lados. No caso da amostra com 15% de subproduto em massa expandiu provavelmente onde foi feita a medição. O processo de expansão em altas temperaturas pode estar associado a transformações de fase, formação de fase líquida ou decomposição acompanhada de formação de voláteis. Em todas as composições acredita-se que ocorreu a formação de fase líquida, em função da temperatura e principalmente em vista dos baixos valores de absorção de água observados. Para materiais sinterizados na temperatura de 1.200°C influenciaram em retrações superiores para as amostras com a incorporação de subproduto em massa.



Figura 8. Variação de absorção de água dos corpos-de-prova nas três temperaturas de 1.000℃, 1.100℃ e 1.200 °C.

De acordo com o gráfico da Figura 10 que apresenta os valores de densidade aparente das amostras com 15% e 30% de subproduto em massa e somente da massa em três temperaturas 1.000°C, 1.100°C e 1.200 °C, é possível observar que, com o aumento do teor de subproduto diminui o valor de densidade aparente nas três temperaturas analisadas. Materiais sinterizados na temperatura 1.000°C não tem interferência significativa na densidade aparente dos materiais analisados. Já na temperatura de 1.100°C observou-se maior diferença entre os resultados obtidos e 1.200°C essa diferença diminuiu. A amostra contendo adição de 15% de subproduto em massa apresenta a menor alteração nos valores referentes à densidade aparente em relação aos valores respectivos a massa. De uma forma geral, quanto maior o teor de subproduto adicionado menor a densidade aparente do material. Segundo Pinheiro e Holanda⁽⁴⁾ a redução nos valores de densidade aparente pode estar relacionada ao aumento de porosidade fechada nas peças cerâmicas devido

ANAIS

PROCEEDINGS



ao aumento do conteúdo do subproduto adicionado, uma vez que este subproduto possui em sua composição grande quantidade de matéria orgânica que auxiliam na formação de porosidade pela eliminação de voláteis. Esta formação de porosidade pode ser melhor visualizada através das micrografias das amostras sem e com adição de 15% e 30% de subproduto da Figura 11.



Figura 9. Variação da retraçao linear dos corpos-de-prova nas três temperaturas de 1.000℃, 1.100℃ e 1.200 °C.

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras com e sem a incorporação de subproduto pó de exaustão.

A Figura 11 apresenta as micrografias da superfície polida dos materiais cerâmicos obtidos sem e com adição de 15% e 30% do subproduto pó de exaustão em massa, sinterizadas a 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C. Verifica -se claramente a evolução da microestrutura das peças sendo que à medida que aumenta a temperatura de sinterização aumenta o contato entre as partículas formando uma matriz contínua onde a porosidade evolui de porosidade contínua e aberta até porosidade fechada e com poros arredondados. A micrografia 11a apresenta uma superfície rugosa, isso é esperado para materiais argilosos sinterizados a essa temperatura, na qual a quantidade de fase líquida não foi suficiente para fechar a porosidade aberta. Na micrografia 11c observa-se maior formação de poros arredondados e isolados, sendo que o tamanho do poro aumenta com o aumento do teor de subproduto (Figuras 11 f e 11 i). Esta porosidade é resultante da emissão de gases formados em decorrência da decomposição de componentes presentes no resíduo. As evoluções da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização e com a incorporação de subproduto podem ser vistas nas micrografias (c, f e i) da Figura 11. A amostra com 15% de subproduto 11d sinterizados na temperatura de 1.000°C apresenta-se com maior homogeneidade nos tamanhos das partículas e estas estão mais unidas que na amostra sem subproduto sinterizado na mesma temperatura (Figura 11^a), observa-se que há diferença de morfologia em relação à amostra com a

ANAIS

PROCEEDINGS



adição do subproduto pó de exaustão mostrando as diferentes formas e tamanhos dos grãos (Figura 11d).



Figura 10. Variação da densidade aparente dos corpos-de-prova nas três temperaturas de 1.000 $^{\circ}$ C, 1.100 $^{\circ}$ C e 1.200 $^{\circ}$ C.



Figura 11. Micrografias dos materiais cerâmicos sem e com adição 15% e 30% do subproduto pó de exaustão em massa nas três temperaturas de 1.000°C, 1.100°C e 1.200°C.

ANAIS

PROCEEDINGS



Com a incorporação do subproduto na massa aumenta a formação de porosidade, estes resultados confirmam as conclusões de Pinheiro e Holanda⁽⁴⁾ e Teixeira et al.,⁽⁵⁾ com a adição dos subprodutos de petróleo adicionado em cerâmica de revestimento e a adição de 10% do resíduo oleoso do setor petrolífero à massa cerâmica respectivamente.

Outro estudo que obteve resultados similares foi Monteiro et al.⁽⁶⁾ que comprovaram através das microestrutura da cerâmica sinterizada que incorporações acima de 5% em peso de lodo provocaram um aumento na porosidade da cerâmica.

Vieira et al.,⁽⁷⁾ constataram que na incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha aumentam a porosidade da cerâmica após a sinterização, pelos resultados deve ser incorporado percentuais abaixo de 5% em peso para não influenciar nas caracteristicas cerâmicas.

Em geral para as características de absorção de água e densidade aparente ocorre semelhança entre as curvas. A absorção de água apresentou maiores valores para na temperatura de 1.000°C, a amostra com 15% de subproduto em massa na temperatura de 1.100°C apresentou valores próximos da massa para a densidade aparente e a melhor temperatura de sinterização é 1.100°C visto que em temperaturas superiores gerou deformação em alguns corpos-de-prova. Para os resultados de retração verifica-se maior interferência no comportamento com a incorporação de subproduto em relação aos valores correspondentes ao comportamento da massa na temperatura de 1.100°C.

4 CONCLUSÃO

O estudo foi baseado na caracterização do subproduto pó de exaustão originário do processo de fundição. Através das análises de raios-x observou-se que a incorporação do subproduto na massa não favoreceu a formação de novas fases cristalinas. Em função das características morfológicas da microestrutura formada é possível afirmar que este subproduto promoveu um incremento na taxa de sinterização do sistema. Entretanto gerou também grande quantidade de poros de dimensões exageradas, que pode ser observada pela microestrutura da amostra. Esse fator não é favorável para cerâmica de revestimento, por isso torna-se necessária a incorporação de percentuais menores que 15% de subproduto para amenizar este fato. Observou-se que devido a este fato na formulação das futuras composições deve-se adicionar quantidades até 10% do subproduto. O que possibilita a obtenção de produtos com menor porosidade. Outro efeito verificado para os materiais obtidos neste trabalho foi o efeito do subproduto no aumento da intensidade da cor do novo produto. Pelo exposto, é possível incorporar pequenas quantidades do pó de exaustão em substituição a matérias primas de origem natural.

REFERÊNCIAS

- 1 ZANETTI, Maria Chiara; Fiore, Silvia. Foundry processes: the recovery of green moulding sands for core operations. Resources, Conservation and Recycling 38 (2002), 243/254, 18 October 2002.
- 2 KNOP, Wanessa Rejane. Estudo da Viabilização da Incorporação do Pó de Exaustão em Massa Cerâmica. Dissertação de mestrado. Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Santa Catarina-UDESC, Joinville, 2009.

ANAIS

PROCEEDINGS



- 3 RIBEIRO, Ricardo Augusto Cruz. Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos. Dissertação de mestrado. Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do setor de tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- 4 PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J.N.F. Caracterização De Corpos Cerâmicos Vitrificados Incorporados Com Resíduo De Petróleo. Laboratório de Materiais Avançados – Setor de Materiais e Meio Ambiente. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Disponível em:<www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/113-065.doc>. Acessado em: 13 fev. 2009.
- 5 TEIXEIRA S.S. *et al.* Influência da incorporação de resíduo oleoso do setor petrolífero na microestrutura da cerâmica argilosa. In: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciêcia dos materiais, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná, trabalho completo. Laboratório de Materiais Avançados–LAMAV. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF. Disponível em:<htp://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-102-130.pdf>. Acessado em: 13 de junho de 2009.
- 6 MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R. M.; SÀNCHEZ, R. J. Avaliação do comportamento e da microestrutura de uma cerâmica vermelha incorporada com lodo gerado na indústria de papel. Laboratório de Materiais Avançados LAMAV. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro UENF.Disponível em:<http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/113-020.doc>. Acessado em: 13 maio de 2009.
- 7 VIEIRA C. M. F. *et al.* Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha. In: 51° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007, Bahia, Salvador, trabalho completo. Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF. Disponível em:< http://www.metallum.com.br/51cbc/Trabalhos_Completos/3-03.pdf>. Acessado em: 13 de junho de 2009.

ANAIS

PROCEEDINGS