

# CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DE RESÍDUO DE POLIMENTO DE PORCELANATO: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

A.F. Guimarães<sup>a</sup>, C.C. Zanelatto<sup>a</sup>, E. Uggioni<sup>a</sup>, A.M. Bernardin<sup>a,b</sup>

[amb@unesc.net](mailto:amb@unesc.net)

<sup>a</sup>Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Avenida Universitária 1105, Bairro Universitário, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brazil

<sup>b</sup>Tecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Rodovia BR 101 km 163, Centro, Tijucas, Santa Catarina, 88020-000, Brazil

*Este trabalho trata da caracterização física, microestrutural e mecânica de cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento de revestimentos porcelânicos, que foram expandidos pela técnica de formação de bolha durante processo de sinterização. A microestrutura (MEV), expansão linear, densidade aparente (imersão em mercúrio) e comportamento mecânico (resistência à compressão) foram determinados para caracterizar a espuma vítrea obtida. Além disso, o resíduo porcelânico foi caracterizado quanto a sua composição química (FRX), de fases (DRX), tamanho de partículas (difração laser) e comportamento térmico (ATD). Como resultado, quanto maior o tempo de patamar durante o tratamento térmico a 1200°C menor a densidade obtida para a cerâmica celular devido à expansão do CO<sub>2</sub>, e menor a resistência mecânica das amostras. A microestrutura revela células esféricas e completamente fechadas, resultando em uma forma barata de se obter materiais de baixíssima densidade com resistência mecânica adequada, evitando o descarte de resíduos da indústria cerâmica.*

Palavras-chave: cerâmicas celulares, resíduos vítreos, reciclagem.

## 1. Introdução

Cerâmicas celulares são materiais porosos, com porosidade variando de 70% a 90%, e densidade volumétrica de 0,3 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>. Apresentam uma estrutura tridimensional de poros interligados ou isolados (ZHANG et al., 2006). Devido às suas muitas vantagens, tais como baixa densidade, alta porosidade, baixa taxa de transferência de calor, alta resistência à temperatura, resistência à corrosão e excelentes propriedades acústicas, os materiais celulares são aplicados em uma variedade de aplicações industriais, tais como filtragem, isolamento térmico, isolamento sonoro, catalisadores, estendendo-se às áreas da eletrônica, ótica e bioquímica ao longo da última década (GÓMEZ DE SALAZAR et al., 2006; RICHARDSON et al., 2003; ATWOOD et al., 2004; KISHIMOTO et al., 2007).

As técnicas de fabricação de espumas cerâmicas com células fechadas podem ser classificadas em três categorias gerais: replicação de esponja, adição de agente espumante e enchimento orgânico. A replicação de esponja foi inicialmente desenvolvida no início dos anos 1960's. Ela usa uma esponja natural ou espuma de poliuretano como uma pré-forma, que é infiltrada com uma suspensão cerâmica. A suspensão cerâmica é então queimada para formar uma espuma cerâmica. Por sua vez, a técnica de adição de agente espumante é baseada na formação de bolhas de gás presentes em uma pré-forma cerâmica, na qual são adicionados componentes que evoluem gás durante o processamento. As bolhas geradas formam a espuma. A uniformidade da espuma e a geometria celular podem ser ajustadas por criteriosa seleção de tensoativos e agentes espumantes (RUL et al., 2003; COSTA OLIVEIRA et al., 2006; MAIRE et al., 2007; ZHANG, 2004; SHARAFAT et al., 2006). Finalmente, a técnica de enchimento orgânico baseia-se no conceito de um "portador de forma", ou seja, uma espuma de poliuretano é infiltrada com suspensão cerâmica que é seca e densificada à temperatura ambiente.

As espumas cerâmicas desenvolvidas neste trabalho foram feitas pela técnica de formação de bolha: o carbeto de silício presente nos resíduos de polimento oxida-se em temperaturas superiores a 1000°C na presença de oxigênio. Sua oxidação resulta em sílica e dióxido de carbono segundo a reação simplificada:  $\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SiO}_2$ . Portanto, a mistura de um material vítreo que amolece na mesma temperatura de oxidação do SiC pode resultar em um material cerâmico celular devido à formação e expansão de gás, no presente caso, dióxido de carbono (BERNARDIN et al., 2006a; BERNARDIN et al., 2006b).

## 2. Procedimento Experimental

O resíduo de polimento de porcelanato foi submetido à caracterização físico-química para determinar a sua composição química, de fases e de tamanho de partículas. Além disso, uma análise térmica foi realizada. A análise química foi realizada por fluorescência de raios X (Philips PW2400, amostra fundida) e a de fases por difração de raios X (Philips PW1830,  $\text{CuK}\alpha$  (1,5418Å), operando a 30kV e 15mA, com intervalo  $2\theta$  entre  $0^\circ$  e  $75^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de leitura de 1s). A distribuição de tamanho das partículas foi determinada por difração a laser (CILAS 1064, 10s de tempo de leitura). Por último, a análise térmica foi determinada por análise térmica diferencial (NETZSCH 409,  $20^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , ar ambiente).

Após caracterização, amostras do resíduo de polimento foram secas ( $110^\circ\text{C}$ , 24h), granuladas com 6% de água e prensadas ( $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) em corpos-de-prova cilíndricos (5cm de diâmetro por 1cm de altura). Os compactos foram sinterizados durante 5min, 10min, 15min e 20min à máxima temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  e resfriados em forno de laboratório (JUNG).

Após tratamento térmico a expansão das amostras em cada tempo de sinterização foi analisada quanto à expansão linear, densidade volumétrica e resistência mecânica. A densidade foi determinada por imersão em mercúrio e a resistência mecânica foi determinada pelo teste de compressão diametral (EMIC DL 10000, 1mm/min, ASTM C496). A microestrutura foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30, 10kV).

## 3. Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta a análise química do resíduo utilizado neste estudo; a figura 1 mostra a análise de fases. Conforme pode ser observado, o resíduo é constituído por quartzo, albita e zircônia, as principais fases de um revestimento porcelânico. A quantidade de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos presentes no resíduo (11,7% em massa) mostra uma boa tendência à vitrificação deste sistema. Não foi possível identificar o carbeto de silício (SiC), devido ao procedimento utilizado para analisar as amostras de resíduos: as amostras foram calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$  durante 3h, causando total oxidação do SiC presentes nas amostras.

Tabela 1. Análise química do resíduo porcelânico

Composição (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Zr	Na <sub>2</sub> O	PF
Resíduo	63,1	16,7	0,6	0,3	1,3	6,1	2,3	1,7	2,0	5,7

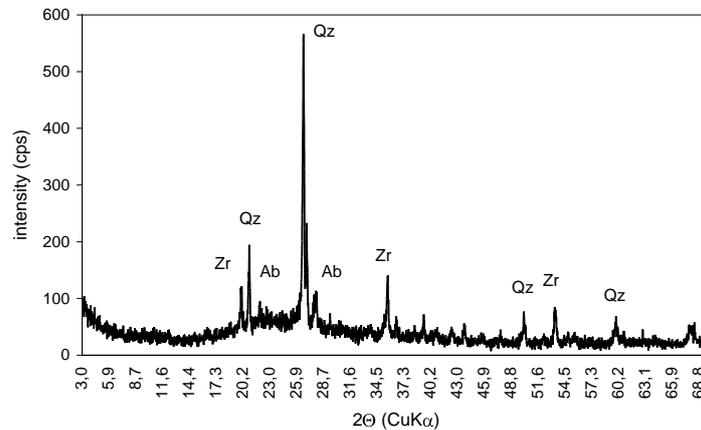


Figura 1. DRX padrão da amostra de resíduo (Qz=quartzo; Zr=zircônia; Ab=albita)

A análise térmica do resíduo (figura 2) mostra um pico endotérmico em aproximadamente 400°C, provavelmente devido à decomposição térmica da matéria orgânica presente no resíduo obtido a partir de uma estação de tratamento de efluentes. Em aproximadamente 1100°C existe outro pico endotérmico relacionado com o início da transição vítrea do resíduo (T<sub>g</sub>).

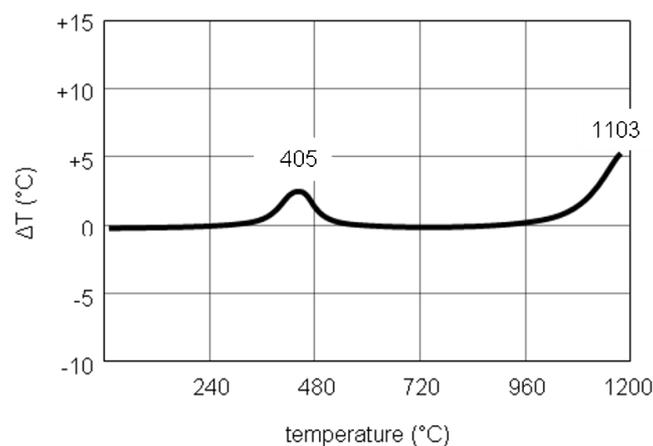


Figura 2. Análise térmica diferencial do resíduo

A figura 3 mostra a distribuição de tamanho de partículas do resíduo de polimento. O resíduo tem distribuição 100% inferior a 75 $\mu$ m, com uma dimensão média das partículas de 10 $\mu$ m.

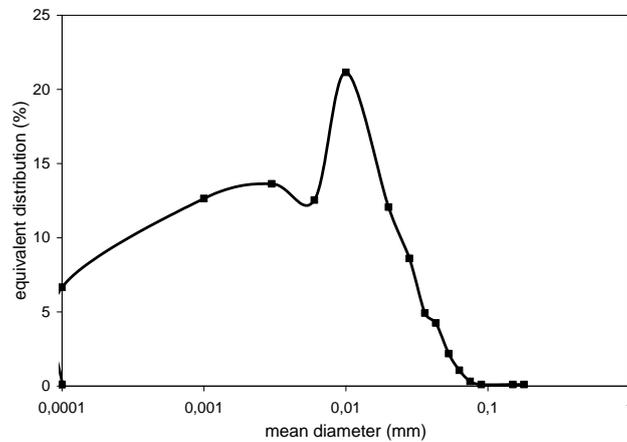


Figura 3. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de polimento

No que diz respeito à densidade aparente dos materiais sinterizados, um aumento do tempo de patamar provoca uma diminuição na densidade da cerâmica celular, figura 4. Com 5min de patamar a expansão promovida pela oxidação do carbetto de silício presente no resíduo de polimento forma poros grandes e arredondados no produto final. A baixa densidade média observada (0,55g/cm<sup>3</sup> a 0,75g/cm<sup>3</sup>) permite o uso da cerâmica como um material acústico ou um isolante térmico.

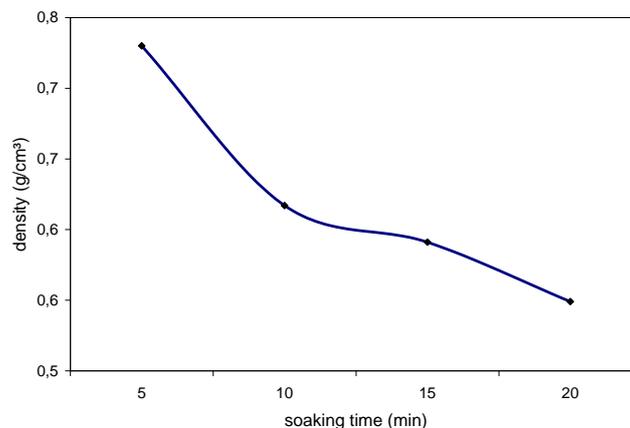


Figura 4. Evolução da densidade aparente da cerâmica celular devido ao tempo de tratamento

Um aumento no tempo de tratamento causa, como esperado, uma redução na resistência mecânica da cerâmica celular obtida, figura 5. Existe uma grande redução na resistência à compressão das amostras a partir dos 5min de tempo de patamar devido à quantidade e tamanho dos poros formados. Apesar da redução de resistência mecânica com o tempo de tratamento, o produto apresenta uma resistência mecânica aceitável, adequada para diversos usos, principalmente para a indústria da construção civil, como um substituto de concreto celular ou de poliestireno expandido.

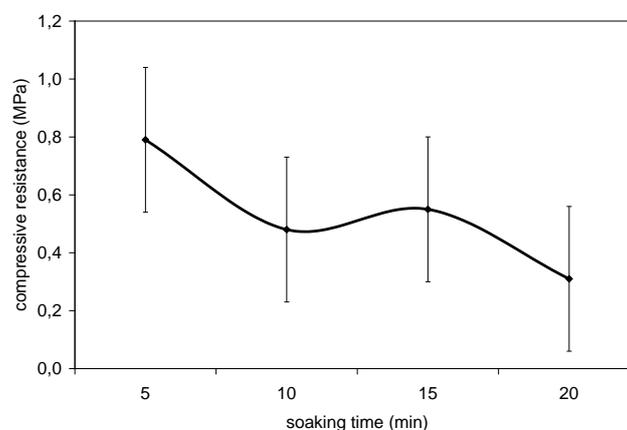


Figura 5. Evolução da resistência à compressão da cerâmica celular devido ao tempo de tratamento

Após sinterização, as amostras apresentaram uma grande e gradual expansão com o tempo de tratamento. É evidente a relação entre o tempo de patamar e a expansão, figura 6.

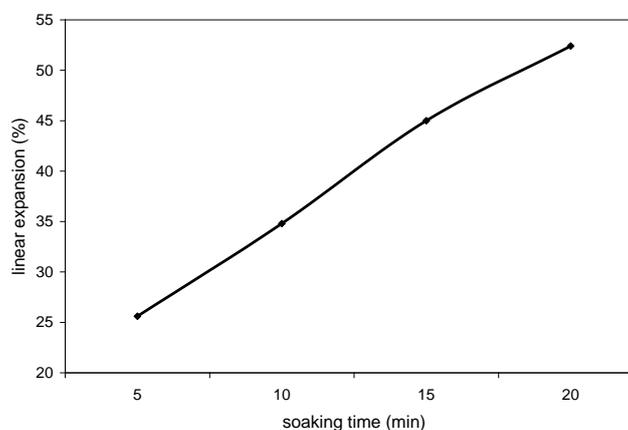


Figura 6. Evolução da expansão linear da cerâmica celular devido ao tempo de tratamento

A expansão é devida à presença de partículas de SiC incorporadas ao resíduo durante o processo de polimento, o que não permite a utilização deste tipo de resíduo em formulações cerâmicas para placas muito densas, como porcelanato ou mesmo grés. Muitas tentativas para adicionar resíduos de polimento de estações de tratamento de efluentes em materiais densos falharam devido à grande porosidade dos produtos após a queima.

Finalmente, na figura 7 observam-se as microestruturas das amostras tratadas a 1200°C durante 5min e 20min. Os poros são grandes, fechados e arredondados, o que pode explicar a boa resistência mecânica, além da elevada porosidade observadas nesses produtos. Parece que o produto pode apresentar bom isolamento térmico e acústico, mas estas propriedades não foram analisadas neste estudo.

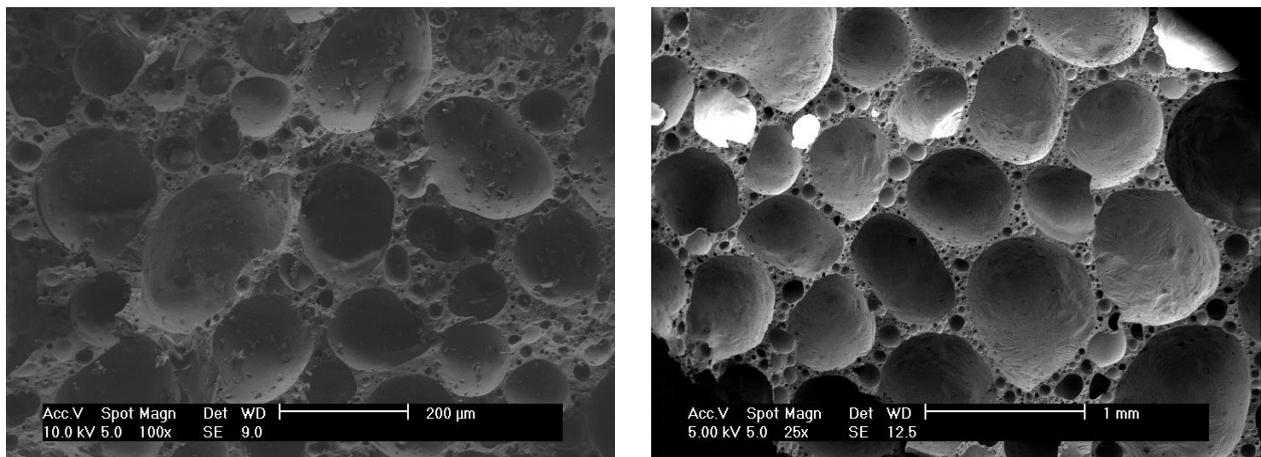


Figura 7. Microestrutura após sinterização por 5min e 20min

#### 4. Conclusão

É possível utilizar resíduos no processamento cerâmico. Resíduos do processo de polimento e sobras de abrasivos de carbetto de silício podem ser utilizados em conjunto para formar cerâmicas celulares com baixa densidade. As cerâmicas celulares podem ser utilizadas na indústria da construção civil como substitutos para o concreto celular, devido à sua baixa densidade, resultando em estruturas leves

com resistência mecânica aceitável. Parece que o produto tem um bom isolamento térmico e acústico e poderia ser utilizado como substituto de madeira e polímeros em paredes internas e forros, mas estas propriedades não foram determinadas neste momento.

A redução da densidade aparente está relacionada à presença de partículas de SiC. A expansão do produto (e conseqüente redução da densidade) ocorre pela presença de poros fechados na microestrutura das amostras. A resistência mecânica do produto é reduzida com o tempo de patamar térmico devido ao aumento da porosidade. Além da quantidade de poros presentes nas amostras, observou-se boa resistência à compressão (0,7MPa), o que mostra que o produto poderia ser utilizado como material de construção. A resistência mecânica deve-se à forma arredondada dos poros presentes nas amostras; esses poros redistribuem as tensões aplicadas sobre o produto, evitando a sua concentração.

Por último, a expansão ocorre devido ao processo de oxidação do carbetto de silício simultaneamente à formação de vidro durante a sinterização. O amolecimento do resíduo vítreo simultâneo à oxidação do SiC resulta em um produto que aprisiona gás quando em estado plástico viscoso, produzindo bolhas que durante o resfriamento formam os poros observados na microestrutura do material. A quantidade, o tamanho e a distribuição das partículas abrasivo presentes no resíduo porcelânico resultam na forma, tamanho e distribuição dos poros no produto final.

## 5. Referências

ZHANG, J.-Y.; FU, Y.-M.; ZENG, X.-M. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v.16, p.453-457, 2006.

GÓMEZ DE SALAZAR, J.M.; BARRENA, M.I.; MORALES, G.; MATESANZ, L.; MERINO, N. *Materials Letters*, v.60, p.1687-1692, 2006.

RICHARDSON, J.T.; REMUE, D.; HUNG, J.-K. *Applied Catalysis A: General*, v.250, p.319-329, 2003.

ATWOOD, R.C.; JONES, J.R.; LEE, P.D.; HENCH, L.L. *Scripta Materialia*, v.51, p.1029-1033, 2004.

KISHIMOTO, A.; OBATA, M.; ASAOKA, H.; HAYASHI, H. *Journal of the European Ceramic Society*, v.27, p.41-45, 2007.

RUL, S.; LAURENT, CH.; PEIGNEY, A.; ROUSSET, A. Journal of the European Ceramic Society, v.23, p.1233-1241, 2003.

COSTA OLIVEIRA, F.A.; DIAS, S.; FÁTIMA VAZ, M.; CRUZ FERNANDES, J. Journal of the European Ceramic Society, v.26, p.179-186, 2006.

MAIRE, E.; COLOMBO, P.; ADRIEN, J.; BABOUT, L.; BIASETTO, L. Journal of the European Ceramic Society, v.27, p.1973-1981, 2007.

ZHANG, Y. Materials Research Bulletin, v.39, p.755-761, 2004.

SHARAFAT, S.; GHONIEM, N.; SAWAN, M.; YING, A.; WILLIAMS, B. Fusion Engineering and Design, v.81, p.455-460, 2006.

BERNARDIN, A.M.; FELISBERTO, D.S.; DAROS, M.T.; RIELLA, H.G. Cerâmica Industrial, v.11, p.31-34, 2006.

BERNARDIN, A.M.; SILVA, M.J.; RIELLA, H.G. Materials Science & Engineering A, v.437, p.222-225, 2006.

## CELLULAR CERAMICS MADE FROM PORCELAIN TILE POLISHING WASTES: INFLUENCE OF SINTERING TIME

### ABSTRACT

*This paper deals with the physical, microstructural and mechanical characterization of cellular ceramics made from porcelain polishing wastes, which were expanded by the bubble formation technique during the sintering process. The microstructure (SEM), linear expansion, bulk density (mercury immersion) and mechanical behavior (compressive strength) were determined to characterize the glass foam obtained. Moreover, the porcellaneous residue was characterized by chemical (FRX) and phase (XRD) analyses, particle size (laser diffraction) and thermal behavior (DTA). As a result, the higher the soaking time during heat treatment at 1200°C the lower the density obtained for the cellular ceramic due to CO<sub>2</sub> expansion, and lower the mechanical strength of the samples. The microstructure shows spherical cells and completely closed pores, resulting in a cheap way to obtain low density material with adequate mechanical strength, avoiding the disposal of wastes from the ceramic industry.*

Keywords: cellular ceramic, vitreous waste, recycling.