

PROPRIEDADES DE QUEIMA DE UMA MASSA CERÂMICA COM ADIÇÃO DE BLANDS DE RESÍDUO DE JABUTICABA E PÓ DE VIDRO DE EMBALAGENS

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/congea.14.23.III-017>

Geovana Carla Girondi Delaqua*, Matheus Marinho Cabral, Elvis Pantaleão Ferreira, Carlos Maurício Fontes Vieira

* Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

RESUMO

Como todo processo gera algum tipo de resíduo, o mercado de reciclagem vem crescendo, pois são necessárias formas de destinação ambientalmente correta. Diante do exposto, é fundamental encontrar formas de reaproveitamento dos resíduos, e uma alternativa seria a utilização na indústria cerâmica. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi adicionar blends de um resíduo dito combustível (casca de jabuticaba) e um resíduo fundente (vidro de embalagens) em uma massa cerâmica avaliando as propriedades das cerâmicas queimadas. A massa cerâmica e o vidro foram caracterizadas por fluorescência de raio X (FRX). As matérias-primas foram secas e peneiradas para que fossem feitas as formulações com diferentes percentuais e misturas dos resíduos. Foram produzidos corpos de prova com 114 X 25,0 X 11,0 mm com pressão de 10ton, e queimados nas temperaturas de 750 e 850°C. Após, foram avaliadas as propriedades de: absorção de água, retração linear, e tensão de ruptura à flexão por três pontos. O comportamento térmico das formulações foi avaliado por dilatométrica linear. Com os resultados obtidos observou-se que por se tratar de um resíduo com grande quantidade de matéria orgânica, sozinha a casca de jabuticaba prejudicaria as propriedades das cerâmicas, devendo apenas ser utilizada em quantidades pequenas. Quando foram feitos blends com os dois resíduos, mesmo queimando em temperaturas mais baixas, houve uma melhora nos resultados. Com isto, é possível concluir que a incorporação da mistura dos dois resíduos em cerâmica é uma alternativa muito vantajosa, tanto do ponto ambiental, para a destinação destes resíduos, quanto para a indústria cerâmica, onde além de melhoria da qualidade das peças, tem economia de energia no processo da queima.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de jabuticaba; Vidro de embalagem; Incorporação; Cerâmica

INTRODUÇÃO

O mercado da reciclagem vem crescendo, pois praticamente todo tipo de processo gera resíduo, conseqüentemente novas estratégias de tratamento, incorporação e inertização são necessárias [1]. Em 2010, no Brasil, foi criada a Lei nº 12.305/10 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que são diretrizes relacionadas à gestão, bem como a responsabilidade na destinação adequada dos resíduos, dos diversos setores da sociedade. Aterros, embora apresentem uma concepção ambiental correta, não resolvem a questão, sendo a opção menos favorável na pirâmide de priorização do gerenciamento de resíduos sólidos [2].

O vidro é um material 100% reciclável, que pode ser reutilizado infinitas vezes sem mudar sua composição inicial, ou também aplicado em outros materiais. A reutilização de embalagens pode contribuir diretamente para a preservação do meio ambiente, pois além de consumir menos matéria-prima e energia, evita a emissão de CO₂ [3].

Outro caso é a casca de jabuticaba, que apresenta grande potencial econômico, onde além de ser consumida in natura, é extraída a polpa para produção de vinho, licor, geleia ou suco. Por ser altamente perecível, a jabuticaba deve ser consumida rapidamente, devido a uma alteração na aparência do produto, onde ocorre perda de água, acarretando então em deterioração e fermentação da polpa, o que pode provocar perdas excessivas do produto. Como no processo de extração é utilizando apenas a polpa da jabuticaba, as cascas e as sementes, que representam cerca de 50% da massa da fruta, normalmente são descartadas, precisando de alternativas para destinação deste produto.

Diante do exposto, é fundamental encontrar formas de reaproveitamento destes dois resíduos, e uma alternativa seria a incorporação na indústria cerâmica. Devido às características das argilas, a incorporação de resíduos de atividades industriais e agrícola em produtos cerâmicos, além de reduzir impactos ambientais gerados pela utilização de recursos naturais [4], pode ter um reaproveitamento de resíduos como matéria-prima, proporcionando melhorias nas propriedades das peças. Alguns resíduos incorporados em cerâmicas atuam de modo a introduzir elementos não plásticos, ou inertes, ao material, enquanto outros atuam na redução do gasto energético da etapa de queima, que pode ser pelo fornecimento de energia (reações exotérmicas) [4], ou através da redução de temperatura de queima de materiais cerâmicos.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo fazer um blend utilizando diferentes percentuais de resíduo de vidro de embalagens e resíduo de casca de jabuticaba e incorporar esta mistura em uma massa de cerâmica vermelha tradicional, avaliando a influência nas propriedades das peças queimadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas como matérias-primas: uma massa argilosa, resíduo de casca de jabuticaba, e pó de vidro de embalagens. A massa cerâmica estudada, cuja formulação foi elaborada empiricamente pela Cerâmica Sardinha, é constituída por 60% de argila cinza (Forte), 10% de argila carolinho (Fraca), e 30% de areia fina, ambos de Campos dos Goytacazes - RJ. A casca de jabuticaba foi doada por uma cooperativa na região de Santa Tereza, norte do Espírito Santo – ES. Os vidros de embalagens utilizadas foram coletados no setor de coleta seletiva na UENF.

2.2. Métodos

2.2.1 Beneficiamento das matérias-primas

Após coletadas as matérias-primas foram encaminhadas para o Laboratório de Materiais Avançados da UENF, onde passaram por beneficiamento. Inicialmente a massa argilosa foi seca em estufa 110°C por aproximadamente 24h para retirar a umidade do material. A fim de diminuir o tamanho das partículas, foi desagregada com o auxílio de um triturador de mandíbula, e então com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana, até passagem completa em peneira granulométrica de 40#.

O resíduo de jabuticaba inicialmente foi seco em temperatura ambiente para a eliminação do excesso de umidade por aproximadamente 72h. Após, foram secos em estufa com circulação de ar em temperatura de 70°C até obter massa constante. Após a secagem, foram moídas utilizando um moinho de facas até passagem completa em peneira de 40 mesh (abertura de 420 µm).

As embalagens de vidro foram limpas, secas e foram retirados os rótulos. Após, foram separadas em parte iguais (1:1:1) de embalagens nas cores verde, âmbar e branca, que inicialmente foram quebradas com o auxílio de um triturador de mandíbula, e então foram levadas a um moinho de bolas para diminuição do tamanho de partículas, até passagem completa em peneira granulométrica de 100#.

2.2.2. Caracterização das matérias-primas

2.2.2.1. Análise Química - Fluorescência de Raios X (FRX)

Através desta técnica, foi realizada a análise química semi-quantitativa, da massa cerâmica e do vidro de embalagens. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X da marca UNICAM, modelo Solar 969, do SENAI - Unidade de Criciúma/SC - Centro de Tecnologia em Materiais - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. A perda ao fogo foi determinada através da obtenção do peso das massas antes e depois.

2.2.3. Preparo das composições

Depois de peneiradas as matérias-primas, foram preparadas formulações contendo a massa cerâmica, vidro de embalagens, e resíduo de jabuticaba, que para uma melhor homogeneidade das massas, foram misturadas a seco por 20 minutos em um moinho, para posterior umidificação da massa. Uma formulação contendo apenas a matéria-prima argilosa foi utilizada como referência.

2.2.4. Dilatometria linear

A determinação do coeficiente de dilatação linear é caracterizada pelo aumento ou retração do comprimento de um corpo ao ser submetido a um aumento de temperatura. Para isso, foram preparados corpos de prova cilíndricos com 2 g de material, o que resultou em um corpo de aproximadamente 10mm de altura, das formulações estudadas. Para isto, foi utilizado um dilatômetro da marca NETZSCH - Modelo DIL 402, no Laboratório de Materiais Avançados- LAMAV, da UENF.

2.2.5. Processamento dos corpos de prova

Depois do preparo das composições contendo diferentes percentuais da misturas dos resíduos, as massas foram umedecidas com spray de água com 8% da massa, de modo a possibilitar a conformação. Após, para uma melhor uniformidade da umidade, as massas foram novamente passadas em peneira 40 mesh, e acondicionadas em sacos plásticos por um período de 24 h. Na Tabela 1 são apresentadas as formulações estudadas neste trabalho.

Tabela 1: Formulações estudadas (em %).

Formulações	Massa cerâmica	Vidro de embalagens	Casca de jaboticaba
M1	100	0	0
M2	95	0	5
M3	85	5	10
M4	90	5	5
M5	85	10	5
M6	80	10	10

Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial, utilizando uma matriz de aço retangular com dimensões 114 X 25,0 X 11,0 mm, utilizando uma pressão de compactação de 35 MPa. Após a conformação, as dimensões e massas dos corpos de prova foram medidas utilizando-se um paquímetro digital da marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01\text{mm}$), e balança digital INSTRUTHERM, modelo Bd-600 (precisão 0,1g), respectivamente. Para a perda da água adsorvida, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas até peso constante. Após a secagem, os corpos de prova foram queimados em forno laboratorial tipo mufla, com taxa de aquecimento de 3°C/min, até atingir a temperatura de patamar (750 e 850°C), onde foram mantidos na temperatura por 180 min. O resfriamento foi por convecção natural, desligamento do forno, até atingir a temperatura ambiente. Quando retirados do forno, os corpos de prova foram novamente medidos e pesados, utilizando a mesma balança e paquímetro já citados, para a determinação das características físicas e mecânicas das amostras.

2.2.6. Determinação das propriedades físicas e mecânicas

Após a sinterização, os corpos de prova das composições elaboradas foram submetidos à determinação de propriedades físicas e mecânicas como: retração linear, absorção de água e resistência à flexão uniaxial por três pontos.

2.2.6.1. Retração Linear de Queima (RLq)

Para a determinação da retração linear, neste trabalho foi de acordo com a norma ASTM C326 – 09 (2018) [5], onde os corpos de prova tiveram suas dimensões medidas antes e após a queima, utilizando-se um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01\text{mm}$). Posteriormente, foi avaliada a variação da retração linear.

2.2.6.2. Absorção de Água (AA)

Os corpos de prova foram imersos em um recipiente contendo água deionizada, e mantidos em ebulição por 2 horas. Em seguida, foram resfriados e submersos em água corrente até que entrem em equilíbrio. Com uma flanela ligeiramente úmida, a água superficial de cada peça foi retirada e as massas registradas. Este ensaio foi executado de acordo com a NBR 15270/17 [7].

2.2.6.3. Tensão de ruptura à flexão

Para a determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão por três pontos foi de acordo com a norma ASTM C674-77 [8], utilizando uma máquina universal de ensaios de marca Instron e modelo 5582. A distância entre os cutelos de apoio foi de 90 mm, aplicando uma carga pelo cutelo superior com velocidade de 1 mm/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a análise química da matéria-prima argilosa e do vidro utilizados neste trabalho. Sobre a massa cerâmica, verificou-se a predominância de óxidos de SiO_2 e Al_2O_3 , típico das argilas dessa região que apresentam elevados teores de minerais de caulinita e quartzo [9]. Também foi possível detectar a presença de Fe_2O_3 (3,46%), responsável pela coloração avermelhada pós-queima, a presença de óxidos fundentes, como K_2O , Na_2O e TiO_2 , que totalizam 1,88%, um percentual baixo, tendo em vista que esses materiais atuam na formação de fase líquida, principal mecanismo de resistência em materiais cerâmicos. Sobre a composição química do resíduo vidro, verifica-se principalmente a presença de SiO_2 , seguido de Na_2O e CaO , e outros óxidos importantes, como K_2O e Al_2O_3 , intensificando a formação de fase líquido [4,9]. Destaca-se também que, o resíduo apresenta uma perda ao fogo menor do que a massa argilosa estudada, o que é importante para não ocorrência de patologias quando os materiais produzidos se encontram em serviço, durante sua vida útil.



Tabela 2: Composição química das matérias-primas (%).

Elementos	Matérias-Primas	
	Massa Cerâmica	Vidro de embalagens
Al ₂ O ₃	28,07	1,81
CaO	0,30	9,31
Fe ₂ O ₃	3,46	0,25
K ₂ O	1,31	2,23
MgO	0,64	0,37
MnO	<0,05	0,013
Na ₂ O	0,37	14,49
SiO ₂	52,20	69,34
P ₂ O ₅	0,11	-
TiO ₂	1,20	0,04
SO ₃	-	0,43
Cr ₂ O ₃	-	0,070
SrO	-	0,042
Rb ₂ O	-	0,018
ZrO ₂	-	0,014
CuO	-	0,011
PbO	-	<0,005
ZnO	-	<0,004
Perda ao Fogo	12,33	3,55

Nas imagens da Figura 1 (A,B,C,D,E) são apresentadas as dilatométricas das formulações estudadas nesta pesquisa. É possível observar que inicialmente, até por volta de 150°C as curvas representam perda de umidade das amostras. Após, cada formulação teve um comportamento diferente, que variou tanto pelo percentual de resíduo, e o tipo. Por volta de 250°C a massa referência (M1) apresenta uma ligeira expansão, que está relacionada ao início da combustão da matéria orgânica associada a uma liberação de calor, o que pode ser percebido com maior intensidade nas formulações M2 e M3, que apresentam maiores percentuais de resíduo adicionado, levando à uma expansão de 0,30 e 0,84%, respectivamente. As massas M4, M5 e M6, que em sua formulação tem percentuais iguais de resíduos, ou o maior percentual é representado por material fundente, os comportamentos das curvas foram semelhantes entre elas. Após este evento, todas as curvas tiveram comportamentos similares, até aproximadamente 500°C.

É possível observar que em aproximadamente 550°C ocorre uma retração nas curvas, que está relacionada à desidroxilação da caulinita, que quando aquecida a altas temperaturas, se transforma em uma forma não cristalina, que é chamada de metacaulinita, ocorrendo então uma reação exotérmica.

Por volta de 600°C a taxa de retração nesta curva sofre uma redução, isto se deve ao fenômeno nesta faixa de temperatura, que é a transformação alotrópica do quartzo, responsável pelo aumento volumétrico desta estrutura [10], e também pode ser devido a gases da combustão de matéria orgânica aprisionados. A partir desta temperatura a estrutura experimental constante retração até aproximadamente 900°C, logo após, ocorre brusca queda na curva, possivelmente responsável pela sinterização por formação de fase líquida, levando à intensificação da densificação do corpo cerâmico [11]. Este evento provoca a aproximação das partículas o que resulta em uma retração bem significativa. Isto significa que o resíduo de vidro entrou no estado viscoso passando a atuar no fechamento dos poros. No caso das amostras com resíduo, a retração ocorre em temperatura mais baixa, mostrando que o resíduo do vidro atua como material fundente, diminuindo a temperatura de sinterização.

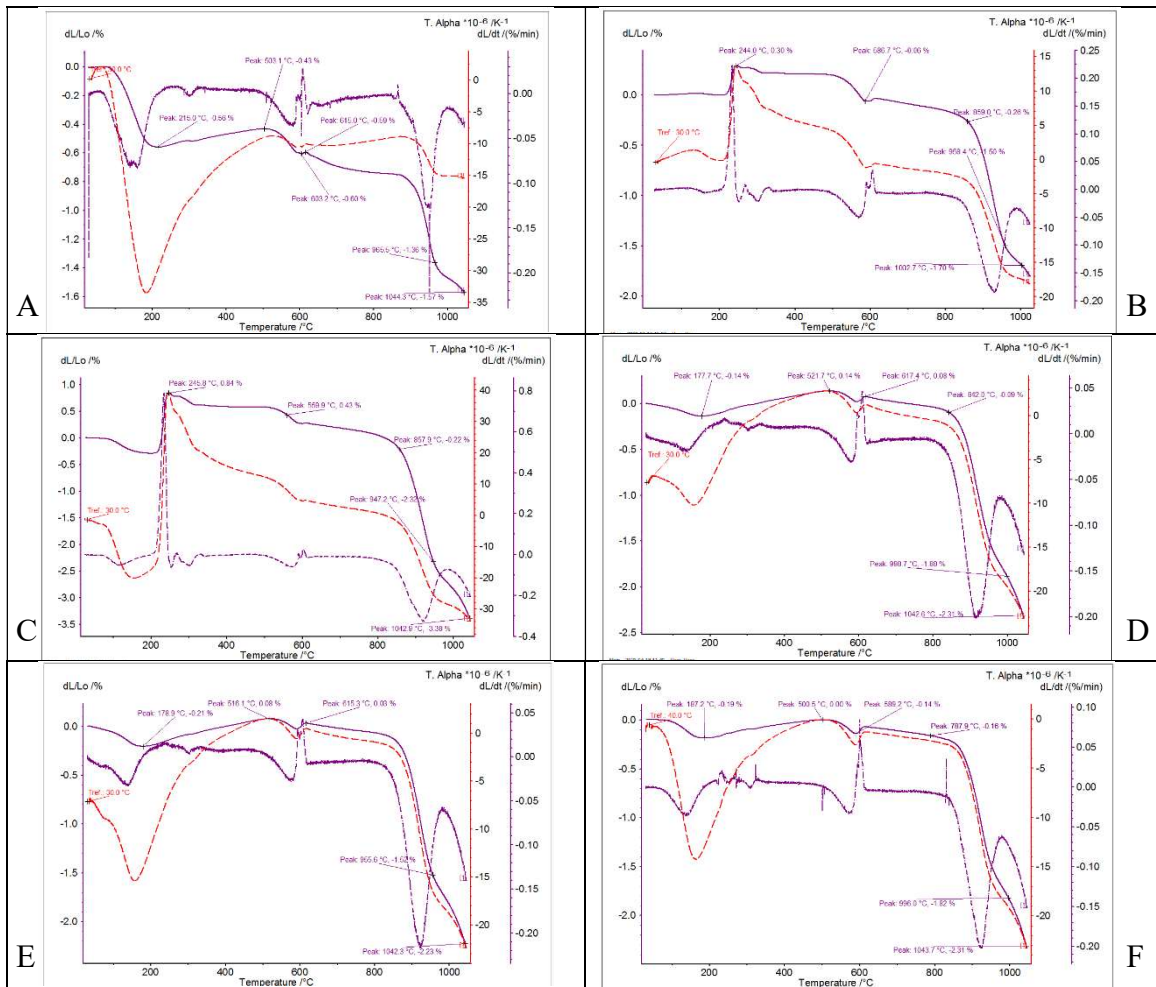


Figura 2: Dilatometria linear das formulações estudadas (M1,M2,M3,M4,M5 e M6)

A Figura 2 apresenta os resultados de retração linear das formulações e temperaturas estudadas. Analisando esta figura, é possível observar que houve um aumento na retração com o aumento dos resíduos adicionado, sendo mais perceptível nas formulações com maiores percentuais (M3, M5 e M6).

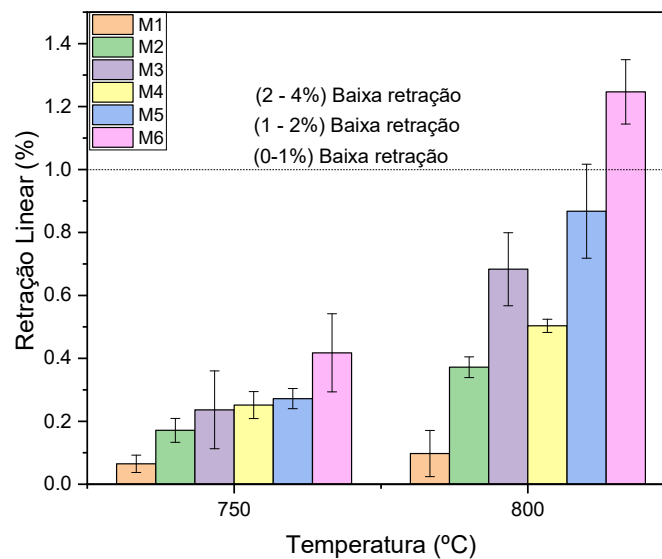


Figura 2: Retração linear de queima das formulações estudadas.

Outro ponto importante foi o aumento da temperatura, que fez com que houvesse um aumento na retração. Más (2000) [12] recomenda que os valores da retração das cerâmicas não sejam superiores a 2%, para não provocar defeitos nas peças. Avaliando os resultados, mesmo que o efeito da temperatura tenha provocado um aumento da retração, nesta pesquisa todas as formulações estariam abaixo do valor.

Na Figura 3 são apresentados os resultados de absorção de água dos corpos de prova. É possível observar que os corpos de prova da massa referência (M1) apresentaram uma menor absorção, na faixa de 18%, e as formulações contendo apenas resíduo de uva, ou maior percentual deste resíduo (M2, M3 e M6) os valores de absorção de água tiveram um aumento. Isto já era esperado, pois o resíduo na etapa da queima deixa porosidade na peça, ocorrendo então um aumento nos resultados de absorção de água. Quando foi feita uma mistura dos resíduos de vidro e de jabuticaba em quantidades iguais ou maior percentual de vidro (M4, M5 e M6), houve uma redução na absorção de água, mas ainda assim ficaram acima da massa referência. A NBR 15270/2017 [7] estipula que os valores de absorção de água para produtos cerâmicos não sejam inferiores a 8%, nem superiores a 25%, mostrando então, que apenas as formulações M3 e M6 não atenderiam à NBR. As temperaturas de queima investigadas para esta propriedade, não tiveram variação significativa entre si, onde para cada massa estudada, considerando a barra de erro foram estatisticamente semelhantes.

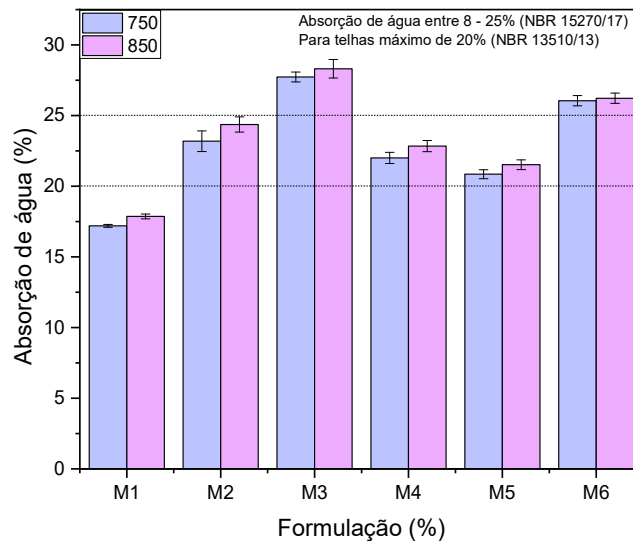


Figura 3: Absorção de água das formulações estudadas.

Na Figura 4 são apresentados os resultados da tensão de ruptura à flexão por três pontos dos corpos de prova das formulações estudadas em função da temperatura (750 e 850°C). É possível observar que em comparação com a massa de referência, a incorporação do resíduo combustível prejudicou a resistência mecânica das peças. A absorção de água e a resistência mecânica são duas propriedades que estão diretamente ligadas. A queima da matéria orgânica causa porosidade nas peças, com isto aumentando os valores de absorção de água, e inversamente reduzindo a resistência das peças.

Quando foi adicionado o resíduo de vidro de embalagens à massa, é possível observar um aumento nos valores de resistência das peças com o aumento da temperatura, mas ainda assim ficariam abaixo da massa referência. Isto por que nesta faixa de temperatura a formação de fase líquida ainda é baixa, o que pode ser comprovado com a mudança de temperatura. Santos (1989) [6] recomenda que os valores da resistência para produção de tijolos cerâmicos não sejam inferiores a 2MPa. É possível observar que quando queimados em 750°C as massas M2, M3 e M6 não atenderiam esta recomendação, onde estes valores mudaram quando foram queimados em 850, mostrando a influência positiva do resíduo de vidro. O mesmo autor ainda recomenda que os valores para a produção de blocos e telhas sejam de 5,5 e 6,5Mpa, respectivamente. É possível observar que nenhuma formulação estudada para esta faixa de temperatura atenderia esta recomendação para produção de blocos e telhas.

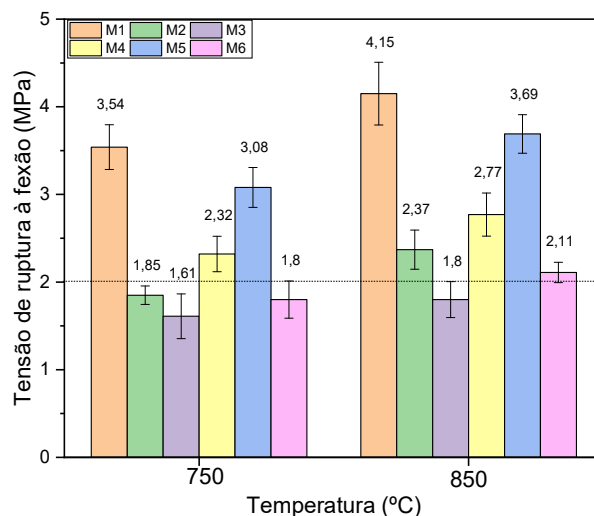


Figura 4: Tensão de ruptura à flexão das formulações estudadas.

4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos é possível concluir que a incorporação dos resíduos de vidro e de jabuticaba na produção de cerâmica vermelha é uma alternativa como um destino sustentável e de possível realização. Por se tratar de um resíduo com alto teor de matéria orgânica, o resíduo de jabuticaba, em quantidades maiores prejudicou as peças cerâmicas, mas sendo adicionado em blends com um resíduo fundente seria de possível utilização, quando queimados em temperaturas que facilitem a formação de fase líquida, contribuindo para melhores propriedades.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UENF, a CAPES, ao CNPq proc. nº 302976/2022-1, a FAPERJ proc. nº E-26/200.847/2021 pelo apoio financeiro, e a Arte Cerâmica Sardinha pela doação da matéria-prima argilosa utilizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Nicolite M., Delaqua GCG, Marvila MT et al. Reuse of wastes from the production of electrofused alumina in red ceramics. *Environ Dev Sustain* 25, 669–685 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10668-021-02075-8>
2. BRASIL. Lei 12.305, de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS
3. ABIVIDRO – Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. Vidros. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br/biblioteca.php>> Acesso em: 10/03/2023.
4. Vieira CMF & Monteiro SN, Firing behavior of the clay fraction of a natural kaolinitic clay: Are they different?, *Mater. Res.* (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0172>.
5. ASTM - American Society For Testing And Materials C326 -18 - Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays, 2018.
6. Santos, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. 408.91p.
7. ABNT NBR 15270. Componentes cerâmicos - Blocos e tijolos para alvenaria – Parte 1 : Requisitos, 2017.
8. ASTM - American Society For Testing And Materials C674-77. Flexural properties of ceramic whiteware materials, 1977.
9. Delaqua, G.C.G., Ferreira, M. N., Amaral, L. F., Rodríguez, R.S.J., Carvalho, E. A., Vieira, C. M. F., Incorporation of sludge from effluent treatment plant of an industrial laundry into heavy Clay ceramics, *Journal of Building Engineering*. Volume 47, 2022
10. CARGNIN, M., DE SOUZA, S. M. A. G. U., DE SOUZA, A. A. U., DE NONI JR, A. (2011). Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa (Determination of kinetic parameters of sintering of ceramic type BIIa single firing). *Cerâmica*, 57(344), 461-466.
11. Norton, F. H. Introdução à tecnologia cerâmica. São Paulo: Edgard Blücher, 1973, 325p
12. Más, E. Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha. São Paulo: Editora Pólo Produções Ltda, 2002