

## **INFLUÊNCIA NA APLICAÇÃO DE DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE CAREPA (RESÍDUO) DE LAMINAÇÃO EM MASSA CERÂMICA VERMELHA**

A.B.C Arnt, M.R. Rocha, J.G. Meller.  
Engenharia de Materiais e Química- Universidade do Extremo Sul  
Catarinense - Av. Universitário, 1105 – Universitário – Caixa Postal 3467 -  
CEP 88806-000 – Criciúma – SC – joana.gmeller@gmail.com  
Laboratório de Fenômenos de Superfícies e Tratamentos Térmicos – LFSTT

### **RESUMO**

*Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da granulometria da carepa, quando adicionado a uma massa de cerâmica. Este resíduo rico em óxidos de ferro poderia ser utilizado como pigmento no setor cerâmico. A utilização de pigmentos em produtos cerâmicos esta relacionado às características de não toxicidade, estabilidade química e fixação da tonalidade. A tendência do pigmento a solubilizar-se, depende da área superficial específica. O resíduo em estudo foi inicialmente submetido à caracterização física e química e adicionado na proporção de 5% a uma massa cerâmica comercial de queima branca, com diferentes granulometrias. Ambas as formulações foram sinterizadas à temperatura de 950°C e avaliadas quanto à: perda ao fogo, retração linear de queima, absorção de água, resistência à flexão em 3 pontos e diferença de tonalidade. As amostras com menor granulometria da carepa 0, 038  $\mu$  apresentaram maior resistência mecânica com valores na ordem de 18 MPa.*

Palavras chaves: carepa, cerâmica vermelha, granulometria.

### **INTRODUÇÃO**

Cresce cada vez mais a necessidade de fomentar pesquisas com o intuito de atender questões técnicas que busquem soluções na conciliação quanto à disposição, tratamentos, tipos e processos de utilização de resíduos.

A área metalúrgica gera em todas as etapas de seus processos resíduos que devem ser tratados de acordo com normas ambientais específicas. <sup>[1,2]</sup> Estes resíduos em grande parte apresentam alto valor agregado quanto a propriedades químicas e metalúrgicas, o que pode viabilizar a sua utilização como matéria-prima

para outro sistema produtivo. A carepa, resíduo do processo de laminação a quente de aço, é constituída basicamente de óxidos de ferro, e poderia ser utilizada no setor cerâmico na forma de pigmento. [3,4] O uso de pigmentos à base de óxidos de ferro neste setor produtivo está baseado nas características de não-toxicidade, estabilidade química, durabilidade, baixo custo e estabilidade de coloração. O elemento ferro presente nestes óxidos age como elemento de absorção de cor, conferindo ao material cerâmico coloração. [5,6,7,8]

Define-se como pigmento um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este. A tendência de um pigmento a solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende da área superficial específica, e, portanto da distribuição granulométrica. Quanto mais fino é o grão maior será a tendência a solubilizar-se na matriz. A determinação da distribuição granulométrica torna-se, portanto um compromisso entre as considerações de velocidade de dissolução e capacidade pigmentante. Para a maior parte das aplicações industriais, as partículas de pigmentos devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$ . A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra dispersos. Um pigmento com partículas de dimensões compreendidas entre 0,16 e 0,28  $\mu\text{m}$  produz a máxima dispersão da luz visível. Os pigmentos cerâmicos, em adição, devem ter um índice de refração que se diferencie apreciavelmente daquele da matriz de modo a aumentar o grau de opacidade. O índice de refração de muitos esmaltes varia de 1,5 a 1,6 e, portanto o índice de refração do opacificante deve ser significativamente maior ou menor que esses valores. [9,10,11]

Como uma alternativa de utilização do resíduo/sub-produto do processo de laminação, neste trabalho será estudada a viabilidade de incorporação de carepa de laminação com diferentes granulometrias, à uma massa de cerâmica vermelha (composição comercial) por meio das propriedades de resistência e uniformidade de tonalidade.

## METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foi utilizado carepa como resíduo de adição à uma massa cerâmica vermelha comercial de queima branca. A massa cerâmica foi primeiramente seca em estufa (Servitech, mod.CT 242), à 100°C por 24h, desaglomerada, e moída em moinho de bolas (Servitech, modelo CT24m), em 200 rpm por 1 hora. Após, foi peneirada a 1 mm (18 mesh ABNT). A composição química da massa cerâmica utilizada esta representada na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise química semi-quantitativa da massa cerâmica

Composição	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	P.F
%	18,20	0,13	2,73	0,39	0,40	69,88	1,62	6,62

A carepa utilizada foi proveniente do processo de laminação de chapas de aço carbono. Foi submetida à caracterização por difração de raios-X (Shimadzu, modelo XRD 6000), quanto a sua forma e cristalografia e; via fluorescência de raios-X (Philips, modelo PW 24000), para identificação de sua composição química (semi-quantitativo). A carepa foi seca em estufa (Servitech, mod.CT 242), em 100°C por 24h e desaglomerada. Posteriormente foi moída em moinho de bolas (Servitech, modelo CT24m), em diferentes tempos. Por uma (1) hora, peneirada até a malha 18 mesh ABNT (1000 µ), e por 3 horas, em malha 400 mesh ABNT (0,038 µ), em ambas a rotação foi de 200rpm.

Para avaliar o efeito da granulometria do material de adição nas propriedades do sinterizado, foram preparados 12 corpos de prova com adição de 5% de carepa à massa cerâmica, para cada granulometria. Cada mistura foi obtida com 500g e homogeneizada em moinho de bolas com 30% em volume de água, por 24 horas. Após a constituição, cada mistura foi peneirada (18 mesh) e prensada (prensa hidráulica) com força de 30 MPa, obtendo corpos de prova nas dimensões de 120 mm x 20mm x 6mm. Os corpos de prova foram submetidos à secagem por 24 horas à 100°C em estufa e sinterizadas à 950°C por 5 horas (forno muflado Jung, Mod. 0913) com taxa de aquecimento de 3°C/min. Paralelamente foram confeccionados 12 corpos de prova sem adição de carepa, submetidos aos mesmos procedimentos, e utilizados como referência. Todas as formulações foram caracterizadas quanto à perda ao fogo, retração linear de queima, absorção de água (ABNT NBR

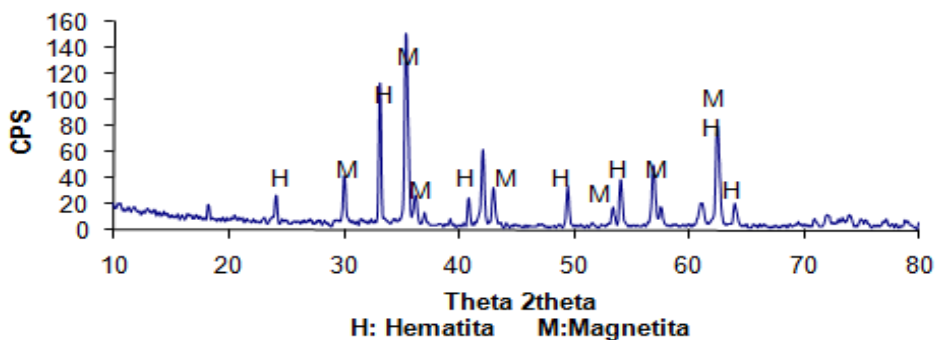
15310:2005), flexão em três pontos (ABNT 1587) e variação de tonalidade (ABNT 153100).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estudarmos a viabilidade de utilização de carepa de laminação como pigmento na massa de cerâmica vermelha de queima branca, foi realizada uma análise química semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (Espectrômetro Philips PW 2400), no qual mostrou a presença de 94,4% de óxido de ferro, traços de sílica, alumina e óxido de manganês.

Na Figura 1 está representado o difratograma da carepa, processado na temperatura igual a 900°C, onde mostra a presença dos óxidos de ferro, com predominância de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). A temperatura na qual a carepa foi tratada é próxima àquela utilizada na queima de massas cerâmicas.

Figura 1 - Difratograma de raios-X a 900° C da carepa utilizada na massa cerâmica.



Na Tabela 2 e Figura 2 são apresentados os resultados obtidos a partir da caracterização colorimétrica das amostras com e sem a adição de carepa.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2 e Figura 2, pode-se observar que as amostras após sinterizadas com adição de 5% de carepa e granulometria de  $0,038\mu$  são escuras ( $dL^*=-17,28$ ), menos vermelhas ( $da^*=-6,87$ ) e muito menos amarelas ( $db^*=-18,11$ ), com variação de tonalidade muito visível ( $dE_{CMC}=25,96$ ). Para as amostras constituídas com granulometria de  $1000\mu$ , observa-se o mesmo comportamento, excetuando-se quanto a intensidade da cor amarela ( $db^*=-6,11$ ) e com menor variação de tonalidade ( $dE_{CMC}=19,86$ ).

Tabela 2 – Resultados colorimétricos obtidos após a sinterização das amostras cerâmicas em diferentes temperaturas com e sem adição de carepa.

Amostra	L*	a*	b*	G	dL*	da*	db*	dE <sub>CMC</sub>	dG
0% Carepa	79,51	14,83	26,61	1,8					
5% Carepa (1000 $\mu$ )	57,90	11,23	19,30	1,1	-17,45	-7,26	-6,11	19,86	-0,8
5% Carepa (0,038 $\mu$ )	62,23	7,96	8,50	1,6	-17,28	-6,87	-18,11	25,96	-0,2

As diferenças observadas na reflectância das amostras queimadas em diferentes granulometrias à 950°C são significativas. Tanto nas coordenadas (os  $d$ 's ou deltas em relação aos padrões) como nos espectros, a adição da carepa alterou significativamente a cor. Todas as amostras (com 1000 $\mu$  e 0,038 $\mu$ ) ficaram mais escuras, menos vermelhas, e menos amarelas que aquela sem carepa. Ou seja, a adição de carepa modificou acentuadamente a cor das amostras.

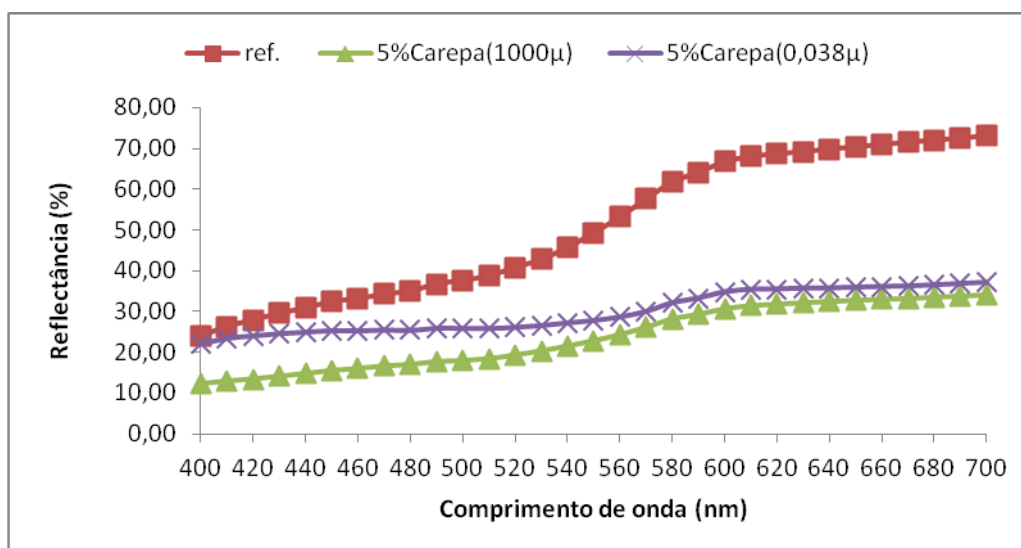


Figura 2 – Representação do ensaio de colorimetria em função da temperatura de queima.

Para as amostras sem adição de carepa, percebe-se uma inflexão para os grandes comprimentos de onda, mostrando que estas amostras são mais coloridas, com tons de vermelho e amarelo, o que não ocorre para as amostras com adição de carepa. Ou seja, a adição de carepa alterou a tonalidade das amostras, deixando-as mais escuras. Neste caso não há efeito de tonalidade (cor), apenas uma variação na luminosidade das amostras. Reflexões próximas a 100% resultariam em alta luminosidade, como verificadas em amostras brancas; reflexões próximas a 0% resultam em baixa luminosidade (amostras pretas) e; as intermediárias apresentariam coloração cinza.

Com relação ao ensaio de perda ao fogo, as amostras com a menor granulometria de adição apresentaram maior perda ao fogo, na ordem de 63%, quando comparamos com as amostras de 1000 $\mu$ . Este comportamento pode ser relacionado ao teor de matéria orgânica da massa padrão, pode-se perceber que a referência, amostra sem carepa, apresenta elevada perda ao fogo, o que pode ser explicado pela transformação da hematita contida na matéria-prima in natura da composição da massa cerâmica padrão para magnetita, com perda de O<sub>2</sub>. Deve ser ressaltado que a redução da hematita para magnetita causa o escurecimento das amostras, pois a hematita, vermelha, torna-se preta quando da formação da magnetita, observado na Figura 2.

O comportamento das amostras no ensaio de perda ao fogo esta representado na Figura 3.

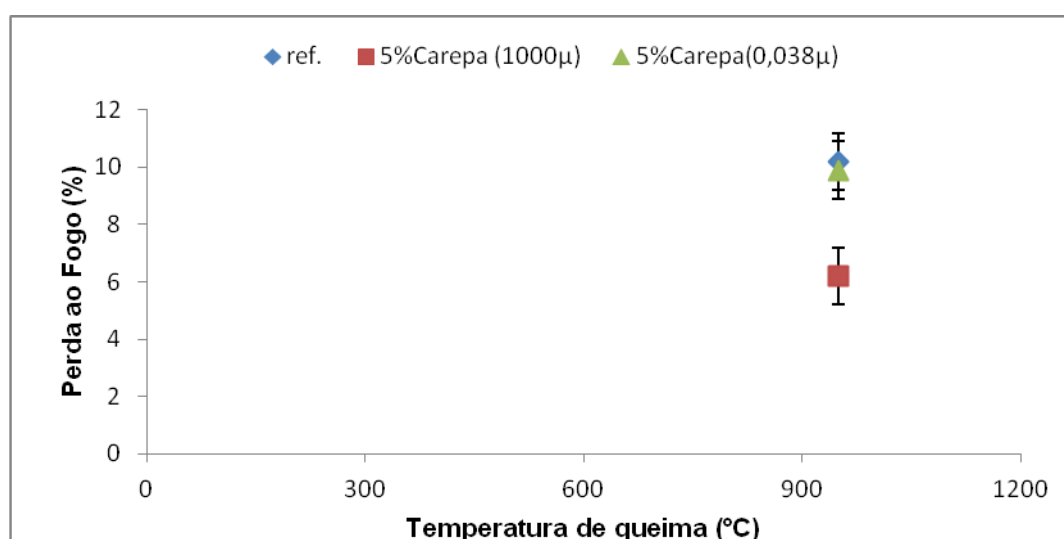


Figura 3 – Representação do ensaio de perda ao fogo em função da temperatura de queima.

Com relação à retração de queima, representada na Figura 4, tanto a referência, quanto às amostras com adição de 5% de carepa queimadas nas mesmas condições, apresentam comportamento semelhante em relação à alteração nas dimensões lineares após queima.

Ocorre à retração de queima associada com a sinterização das partículas que compõem a massa cerâmica das composições de referência e com adição de 5% de carepa em ambas as granulometrias, o que acontece normalmente em cerâmicas que contêm óxido de ferro na forma de hematita. O que pode resultar em porosidade secundária e diminuição da retração de queima, ou mesmo, em alguns casos, com

forte expansão das amostras. Neste caso a adição da carepa não alterou o comportamento de retração de queima da massa de referência, o que indicaria maior presença de magnetita ou wüstita (FeO) na composição da carepa.

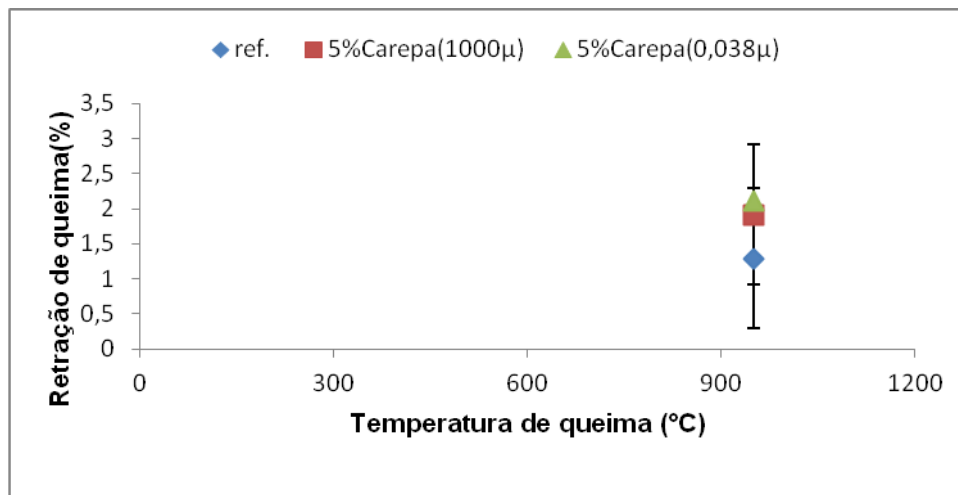


Figura 4 – Representação do ensaio de retração linear em função da temperatura de queima.

Com relação à absorção de água, representada na Figura 5, não houve muita alteração em relação à queima da massa padrão de referência com adição de 5% de carepa em ambas as granulometrias. Todas as amostras apresentam elevada absorção de água na temperatura de queima de 950°C. O que pode ser característico da composição química da massa padrão aliada a temperatura de queima.

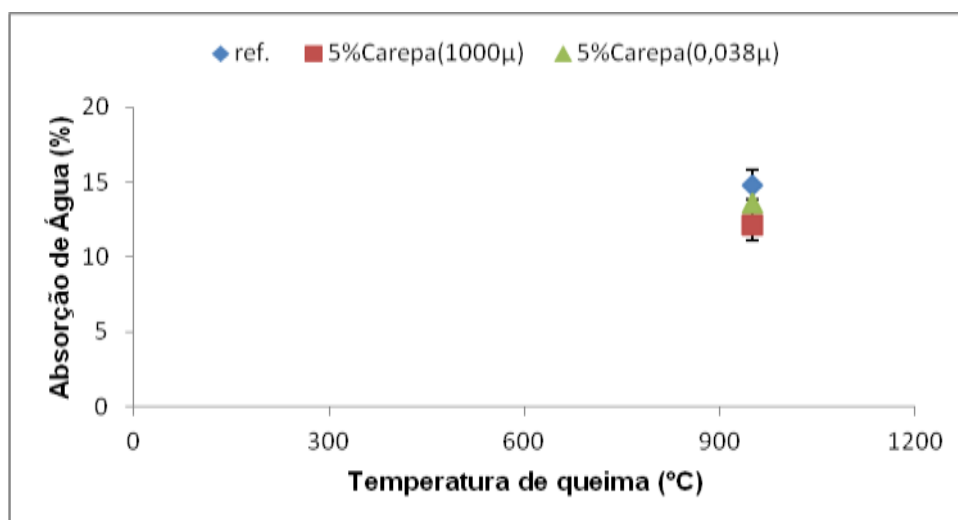


Figura 5 – Representação do ensaio de absorção de água em função da temperatura de queima.

Os ensaios de resistência mecânica das amostras sinterizadas mostraram que a menor granulometria da carepa influenciou de maneira significativa os resultados obtidos. Obteve-se valores na ordem de 18,36 MPa para uma resistência de 6 MPa com a granulometria de 1000 $\mu$ . Porém, ambos os valores atendem à norma brasileira para resistência à compressão de blocos cerâmicos estruturais.

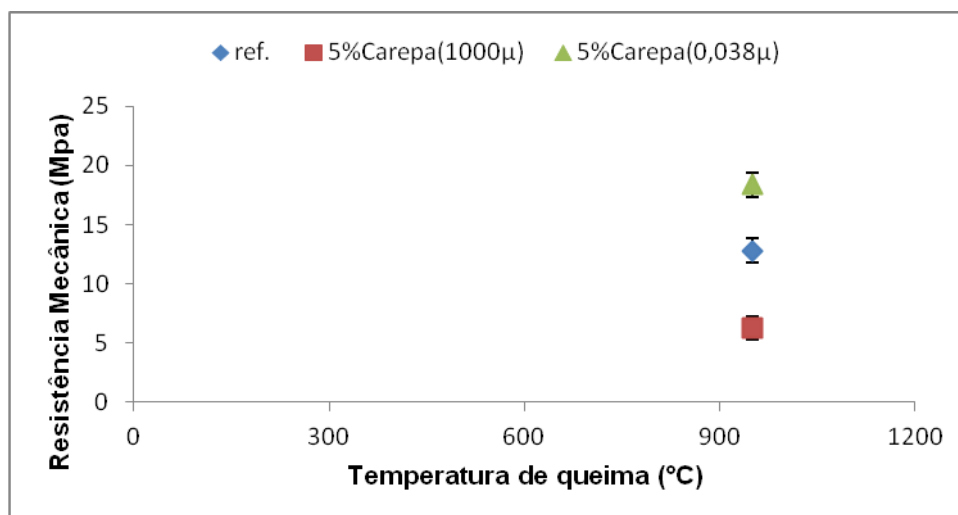


Figura 6 – Representação do ensaio de resistência mecânica em função da temperatura de queima.

## CONCLUSÃO

A adição de carepa em massa cerâmica comercial após sinterização alterou de maneira significativa a tonalidade das peças. As diferentes granulometrias utilizadas resultaram em amostras com tonalidade vermelha mais escura. Quanto à resposta das propriedades mecânicas, valores na ordem de 19 MPa foram obtidos com a granulometria de 0,038 $\mu$ . O que pode viabilizar o uso deste resíduo na fabricação de peças estruturais.

## AGRADECIMENTOS

À Cerâmica Ouro Preto Ltda. e a Metalúrgica Spillere Ltda. pela disponibilidade dos materiais ensaiados e à Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

## REFERÊNCIAS



- (1) CUNHA ET all. **Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos.** METALURGIA & MATERIAIS. Março, 2006. p.111-116.
- (2) NASCIMENTO, T.C.F.; MOTHÉ, C.G. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais.** Revista ANALYTICA. Fevereiro/março, no 27.p.36-48.
- (3) SCHAEFFER, L. **Conformação Mecânica.** 2ª ed. Porto Alegre: Imprensa Livre. 1999.
- (4) CUNHA ET ALL. **Aspectos técnicos da carepa gerada em processos siderúrgicos e tratada por degradação ultra-sônica.**TECNOLOGIA EM METALURGIA E MATERIAIS. São Paulo, v.3.n.2. out-dec, 2006. p.1-5
- (5) VIEIRA, C.M.F.; SOARES, T.M.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S.N. **Incorporation of granite waste in red ceramics.** MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A373, 2004.p.115-121.
- (6) VIEIRA et all. **Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic.** MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A427, 2006. p.142-147.
- (7) LEGONI, M.A.; WALL, D. de. **The preparation of magnwtite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste.** Dyes and pigments, (74) 2006. p. 161-168.
- (8) ARNT, A.B.C.; ROCHA, M.R.; BERNARDIN, A.M.; MELLER, J.G. **Influência da temperatura de sinterização em massa de cerâmica vermelha com adição de carepa/resíduo de laminação.** In. 19 CBECimat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010. Campos do Jordão, SP.
- (9) ARNT, A.B.C.; ROCHA, M.R.; BERNARDIN, A.M.; MELLER, J.G. **Influência da temperatura de sinterização em massa de cerâmica vermelha com adição de carepa/resíduo de laminação.** In. 19 CBECimat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010. Campos do Jordão, SP.
- (10) ARNT, A.B.C.; ROCHA, M.R.; MELLER, J.G. P.S. Peruzzo. **Avaliação do comportamento de massa cerâmica com a adição de carepa de laminação.** In. 55 CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011. Porto de Galinhas, SP.
- (11) Bonamartini Corradi, A.; Ferrari, A.M.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; and Pellacani, G.C. **Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry, New Compounds and Materials,** Vol. 6, p. 145-51, S. Daolio, E.Tondello and P. A. Vigato Ed., Padova, 1996.
- (12) SPINELLI, A. **Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro.** 2002. 75f.Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

## **EFFECTS OF THE APPLICATION DIFFERENT PARTICLE SIZES OF MILL SCALE (RESIDUE) IN MASS RED CERAMIC**

### **ABSTRACT**

This study aims to evaluate the influence of particle size of mill scale, residue, when added to a mass ceramic. This residue rich in iron oxide may be used as pigment in the ceramics industry. The use of pigments in ceramic products is related to the characteristics of non-toxicity, chemical stability and determination of tone. The tendency to solubilize the pigment depends on the specific surface area. The residue study was initially subjected to physical and chemical characterization and added in a proportion of 5% at a commercial ceramic white burning, with different particle sizes. Both formulations were sintered at a temperature of 950 ° C and evaluated for: loss on ignition, firing linear shrinkage, water absorption, flexural strength and difference of tone. Samples with finer particles of mill scale 0.038  $\mu$  showed higher mechanical strength values in the order of 18 MPa.

Keywords: mill scale, red ceramic, grain size.