



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ALDEMIRO JOSÉ ROCHA PALMA

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CERÂMICA COMPOSTA DE ALUMINA E BETA
ALUMINA SÓDICA UTILIZANDO-SE RESÍDUO CERÂMICO DE VELAS DE
IGNIÇÃO E PÓ QUÍMICO DE EXTINTORES DE INCÊNDIO

TESE DE DOUTORADO

Tese n° XXX – PPGCEM

Natal – RN

2015

ALDEMIRO JOSÉ ROCHA PALMA

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CERÂMICA COMPOSTA DE ALUMINA E BETA
ALUMINA SÓDICA UTILIZANDO-SE RESÍDUO CERÂMICO DE VELAS DE
IGNIÇÃO E PÓ QUÍMICO DE EXTINTORES DE INCÊNDIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais como parte
dos requisitos necessários para obtenção do título
de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Cerâmicos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Co-orientador: Prof. Dr. George Santos Marinho

Natal – RN

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CERÂMICA COMPOSTA DE ALUMINA E BETA
ALUMINA SÓDICA UTILIZANDO-SE RESÍDUO CERÂMICO DE VELAS DE
IGNIÇÃO E PÓ QUÍMICO DE EXTINTORES DE INCÊNDIO

ALDEMIRO JOSÉ ROCHA PALMA

BANCA EXAMINADORA

Prof.Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Orientador e Presidente da Banca

Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento
Examinador Interno

Prof. Dr. George Santos Marinho
Examinador Interno

Prof. Dr. Daniel Araújo de Macêdo
Examinador Externo

Prof. Dr. Eduardo Jorge Vidal Dultra
Examinador Externo

Dedico este trabalho à minha família:
Joana, minha inseparável esposa; minha
mãe, fonte de fé; meus filhos e netos
Jamille, Júnior, Miguel e Lucas, meu
eterno pai Victorino e tio Walmir (*in
memorian*).

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Alberto Pasckocimas, fonte de sabedoria, obrigado pela orientação, confiança e ensinamentos que me conduziram a realização desse trabalho.

Ao professor Rubens Maribondo, coordenador do PPGCEM, pelo meu acolhimento e de todos os docentes do IFBA.

Ao professor Dr. George Marinho, amigo e coorientador, obrigado pelo apoio e incentivo para o meu crescimento e ampliação da minha visão científica.

À minha querida esposa, amiga e companheira Joana, por nossos 45 anos juntos, sem a qual não conseguiria persistir e acreditar na concretização dos meus sonhos.

A minha mãe, fonte de fé e resignação de vida.

Ao meu pai e ao meu tio Walmir (*in memoriam*), pelos ensinamentos e exemplos de postura, caráter e honestidade.

Aos meus filhos Jamille e Júnior, netos Miguel e Lucas e genro Marcus, que promovem a continuidade da minha família e existência de vida.

A toda a minha família, pelo amor, carinho e aceitação a mim dedicados.

Aos professores e Eduardo Vidal, pelas valiosas contribuições no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

Aos colegas do doutorado, em especial Alexandre, Brito, Carlos, Ednaldo, Eduardo, Joel e Paranhos, pelo apoio, momentos comuns de estudos e alegrias.

Aos colaboradores Aventino, Judicaé, Karina e Samara, pelas contribuições técnicas para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao mestre dos mestres Jesus, o “Cientista do Universo”.

SUMÁRIO

1 –	INTRODUÇÃO	14
2 –	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 –	Materiais cerâmicos	18
2.2 –	Processamento de materiais cerâmicos.....	19
2.2.1 –	Dosagem e moagem.....	20
2.2.2 –	Atomização	21
2.2.3 –	Prensagem.....	21
2.2.4 –	Secagem	22
2.2.5 –	Sinterização	22
2.3 –	Resíduos industriais e reciclagem	24
2.4 –	Velas de ignição.....	28
2.5 –	Extintores de incêndio.....	31
2.6 –	Cerâmicas refratárias	33
2.7 –	Cerâmicas de alumina	34
2.7.1 –	Alfa alumina (α -Al ₂ O ₃)	34
2.8 –	Beta alumina sódica (Na- β -Al ₂ O ₃).....	37
3 –	MATERIAL E PROCEDIMENTOS.....	40
3.1 –	Matérias-primas	41
3.1.1 –	Obtenção do chamote do isolador cerâmico das velas de ignição	41
3.1.2 –	Obtenção do pó do resíduo de extintores de incêndio.....	41
3.2 –	Caracterização das matérias-primas	42
3.2.1 –	Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	42
3.2.2 –	Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)	42
3.2.3 –	Análises Térmicas: Termogravimetria (ATG) e Termodiferencial (ATD)	42
3.2.4 –	Análise Granulométrica (AG).....	43
3.2.5 –	Densidade absoluta	43
3.3 –	Formulações	43
3.4 –	Preparação das massas cerâmicas	44
3.4.1 –	Mistura e homogeneização	44
3.4.2 –	Prensagem.....	45
3.4.3 –	Sinterização	45

3.5 – Caracterização dos corpos-de-prova sinterizados	46
3.5.1 – Absorção de água (AA)	46
3.5.2 – Porosidade aparente (PA)	47
3.5.3 – Retração linear de queima (RLq)	47
3.5.4 – Massa específica aparente (MEA)	48
3.5.5 – Dilatometria.....	48
3.5.6 – Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)	48
3.5.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 – Matérias-primas	50
4.1.1 – Fluorescência de raios X (FRX).....	50
4.1.2 – Difração de raios X (DRX).....	51
4.1.3 – Análises Térmicas	57
4.1.4 – Análise granulométrica (AG)	60
4.2 – Caracterização dos corpos-de-prova a verde.....	64
4.2.1 – Densidade e compacidade	64
4.2.2 – Análise dilatométrica.....	65
4.3 – Caracterização dos corpos-de-prova após a queima	66
4.3.1 – Absorção de água (AA)	66
4.3.2 – Porosidade (PA)	67
4.3.3 – Retração linear de queima (RLq)	67
4.3.4 – Massa específica aparente (MEA), massa específica real (MER) e compacidade dos corpos-de-prova sinterizados.....	68
4.3.5 – Difração de raios X (DRX).....	68
4.3.6 – Microestrutura dos corpos de prova sinterizados	71
5 – CONCLUSÕES.....	77
REFERÊNCIAS.....	79
ANEXOS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Curva padrão de aquecimento do isolador cerâmico da vela de ignição.....	24
Figura 2.2 – Modelo convencional de uma vela de ignição.....	29
Figura 2.3 – Componentes de uma vela de ignição.	30
Figura 2.4 – Tipos de extintores de pó químico seco.	31
Figura 2.5 – Transformações de fase da alumina.....	35
Figura 2.6 – Processos de obtenção da α -alumina.	36
Figura 2.7 – Estrutura cristalina da α -Al ₂ O ₃	36
Figura 2.8 – Estrutura da beta alumina sódica Na- β -Al ₂ O ₃	37
Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio Na ₂ O/Al ₂ O ₃	38
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental	40
Figura 3.2 – Modelo de cadinho de zircônia	45
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da alumina	52
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da calcita.....	52
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do caulim	53
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X do talco	53
Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da massa padrão.....	54
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X do chamote da vela.....	56
Figura 4.7 – Difratoograma de raios X do pó de extintor	56
Figura 4.8 – Análise térmica TG/DTG do pó de chamote de velas.....	57
Figura 4.9 – Análise térmica TG/DTG da massa padrão de um fabricante.....	58
Figura 4.10 – Curva Termodiferencial (ADT) do Chamote	59
Figura 4.11 – Curva Termodiferencial (ADT) da massa padrão de um fabricante de velas de ignição	60
Figura 4.12 – Distribuição granulométrica cumulativa do pó de chamote de velas de ignição.....	61
Figura 4.13 – Distribuição granulométrica cumulativa do pó de extintor	61

Figura 4.14 – Distribuição granulométrica cumulativa da massa M1:9.....	62
Figura 4.15 – Distribuição granulométrica cumulativa da massa M1:10.....	62
Figura 4.16 – Distribuição granulométrica cumulativa da massa M1:11.....	63
Figura 4.17 – Análise dilatométrica das massas formuladas M1:9, M1:10 e M1:11.....	65
Figura 4.18 – DRX do pó do corpo-de-prova M1:9, 1200 °C, 2 h.....	69
Figura 4.19 – DRX do pó do corpo-de-prova M1:10, 1200 °C, 2 h.....	69
Figura 4.20 – DRX do pó do corpo-de-prova M1:11, 1200 °C, 2h.....	70
Figura 4.21 – MEV da amostra M1:9 sinterizada a 1200 °C, 2h.....	72
Figura 4.22 – MEV da amostra M1:10 sinterizada a 1200 °C, por 2h.....	73
Figura 4.23 – MEV da amostra M1:11 sinterizada a 1200 °C, por 2h.....	74
Figura 4.24 – EDS do ponto assinalado “A” da amostra M1:9, 1200 °C, 2h.....	75
Figura 4.25 – EDS do ponto assinalado “B” da amostra M1:10, 1200 °C, 2h.....	76
Figura 4.26 – EDS do ponto assinalado “C” da amostra M1:11, 1200 °C, 2h.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Formulação das massas cerâmicas	44
Tabela 4.1– Composição química das materiais primas	50
Tabela 4.2 – Comparação das composições químicas da massa padrão e do chamote.....	55
Tabela 4.3 – Distribuição granulométrica das primas e massas formuladas (μm)	63
Tabela 4.4 – Propriedades físicas dos corpos verdes	64
Tabela 4.5 – Absorção de água dos corpos-de-prova sinterizados.....	67
Tabela 4.6 – Porosidade aparente dos corpos-de-prova sinterizados	67
Tabela 4.7 – Retração Linear dos corpos-de-prova sinterizados.....	67
Tabela 4.8 – Propriedades físicas dos corpos sinterizados.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Análise granulométrica
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy dispersive system
FRX	Fluorescência de raios X
HV	Análise de microdureza Vickers
ICDD	Internacional Centre for Diffraction Data
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Massa-padrão
M10	Formulação da massa com 10% de adição de chamote
M20	Formulação da massa com 20% de adição de chamote
M30	Formulação da massa com 30% de adição de chamote
NBR	Norma brasileira
PA	Porosidade aparente
PF	Perda de massa ao fogo
RLq	Retração linear de queima
TMA	Análise termomecânica
TRF	Tensão de ruptura à flexão

RESUMO

Materiais cerâmicos à base de alumina encontram grandes aplicações industriais. São requeridas para esses produtos, características específicas obtidas seguindo-se rigorosamente critérios durante o processo de fabricação. Contudo, após a vida útil, nem sempre esses produtos são reaproveitados por um processo de gerenciamento de resíduos adequado. No contexto ceramista, avançam as pesquisas direcionadas ao reaproveitamento de resíduos objetivando obtenção de cerâmicas e materiais compósitos, com acentuada redução de matérias-primas convencionais. Objetivando gerar contribuição científica, tecnológica e ambiental, nesse trabalho estudou-se a obtenção de uma cerâmica composta de alumina (Al_2O_3) e beta alumina sódica ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), tendo como materiais de partida o resíduo do isolador cerâmico de velas de ignição, como fonte de alumina (Al_2O_3), e o pó químico inservível de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) de extintores de incêndio, como fonte de óxido de sódio (Na_2O). O produto cerâmico final foi obtido a partir de mistura convencional dos óxidos de alumínio e sódio em proporções molares adequadas. Foram obtidas amostras de velas de ignição, descartadas pelo tempo de vida útil, específicas de um fabricante, as quais, após passarem por choques mecânicos (trituração, purificação magnética, lavagem, secagem e moagem a alta energia), resultaram no pó do resíduo cerâmico com teor de 84,34 % de alumina (Al_2O_3), constatado por análise química FRX, e das fases presentes, identificadas por DRX. O pó químico de extintores de incêndio, à base de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), com validade vencida, foi obtido por meio de coleta direta do resíduo gerado durante a manutenção. Submetido ao tratamento térmico a 120 °C, o pó de NaHCO_3 foi decomposto no óxido de sódio (Na_2O), o qual, submetido às análises química (FRX) e mineralógica (DRX), revelou um teor de 86,62 % de óxido de sódio (Na_2O). Nas etapas seguintes do procedimento experimental, foram efetuadas formulações químicas em base molar dos materiais de partida (1:9; 1:10 e 1:11 de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), inclusão de aditivos, parâmetros de moagem, análise granulométrica, dilatometria, conformação dos corpos de prova, sinterização em patamares de queima a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, com permanências variando de 30, 60 a 120 minutos em cada um dos patamares. A caracterização do produto final foi feita por meio das seguintes análises físicas: absorção de água, porosidade aparente, retração linear, análise mineralógica por DRX e análise microestrutural por MEV. Observou-se maior formação da fase beta alumina sódica ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) nos corpos de prova sinterizados nos patamares de 1.200 °C e 120 minutos, apesar da coexistência predominante da fase alfa alumina (Al_2O_3). A partir dos resultados obtidos, abrem-se perspectivas para o reaproveitamento dos resíduos estudados nesse trabalho, no contexto ceramista e em outras áreas tecnológicas.

Palavras-chave: Vela de ignição; Alumina; Beta alumina sódica; Extintor de pó químico; Reaproveitamento.

ABSTRACT

Ceramic materials the alumina base are large industrial applications. They are required for these products, specific characteristics obtained by following strict criteria during the manufacturing process. However, after life, not always these products are reused by a suitable waste management process. In ceramic context, advance research aimed at the reuse of waste aimed at obtaining ceramics and composite materials, with marked reduction of conventional raw materials. Aiming to generate scientific, technological and environmental contribution, this work studied to obtain a composite of alumina ceramic (Al_2O_3) and sodium beta alumina ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), and as starting materials the residue of the ceramic insulator of spark plugs, as a source alumina (Al_2O_3) powder and unusable sodium bicarbonate (NaHCO_3) of fire extinguishers, as a source of sodium oxide (Na_2O). The final ceramic product was obtained from a conventional mixture of sodium aluminum oxide in appropriate molar proportions. Sample spark plugs were obtained, discarded by lifetime, specific to a manufacturer, which, after passing through mechanical stress (grinding, magnetic purification, washing, drying and grinding the high energy), which resulted in residue powder with ceramic content of 84.34 % alumina (Al_2O_3), found by FRX chemical analysis, the phases present and identified by DRX. The dry chemical fire extinguisher, baking soda-based (NaHCO_3) with expired, was obtained through direct collection of the waste generated during maintenance. Subjected to heat treatment at $120\text{ }^\circ\text{C}$, the NaHCO_3 powder was decomposed in sodium oxide (Na_2O), which, subjected to chemical analysis (FRX) and mineralogical (DRX) revealed a content of 86.62 % sodium oxide (Na_2O). In the following steps the experimental procedure, chemical formulations were made on a molar basis of the starting material (1:9, 1:10 and 1:11 de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) inclusion of additives, milling parameters, sieve analysis, dilatometry, conformation of specimens, sintering in firing steps at $800\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ and $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ with varying stays 30, 60 and 120 minutes in each of the levels. The characterization of the final product was made by the following physical tests: water absorption, porosity, linear shrinkage, mineralogical analysis by DRX and microstructural analysis by MEV. A higher formation of sodium beta alumina ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), in sintered specimens in levels of $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ and 120 minutes, despite the prevailing coexistence of alpha phase alumina (Al_2O_3). From the results obtained opens up prospects for the reuse of waste studied in this work, the potter context and in other technological areas.

Keywords: Sparkplug; alumina; Sodium beta alumina; Drychemical extinguisher; Reuse.

1 – INTRODUÇÃO

Do ponto de vista das Ciências dos Materiais, define-se cerâmica como sendo um produto artificial obtido pelo processo de moldagem, secagem e queima de argilas ou misturas das mesmas. Pela sua grande diversidade na Terra, no processamento são obtidos produtos com as mais diversas características tecnológicas, compreendendo: tijolos e telhas rústicos, porcelanas de fino acabamento, velas de filtros, louças sanitárias, refratários, isoladores elétricos e supercondutores, entre outros.

Nas últimas décadas, houve um aumento de interesse por parte da Engenharia pelos materiais cerâmicos avançados utilizados na produção de energia, na indústria aeroespacial, automobilística, química, petroquímica, metalúrgica e bioengenharia entre outras aplicações, justificando-se tal interesse em decorrência de serem esses materiais detentores de propriedades bastante estáveis em serviço, tais como: estabilidade química, alta dureza, resistência a altas temperaturas e biocompatibilidade.

As cerâmicas de alumina destacam-se numa ampla escala de aplicações industriais. O pó de alumina calcinada consiste na maior matéria-prima utilizada na indústria cerâmica para aplicações de Engenharia. Através de controle de processo, uma grande quantidade de graduações é alcançada com finalidade de atender especificações tecnológicas de variados produtos.

Uma das maiores aplicações das cerâmicas de alumina é a fabricação do isolador cerâmico das velas de ignição, O motor em funcionamento gera uma alta quantidade de energia térmica e parte dela é absorvida pelas velas de ignição.

Para atenda as especificações tecnológicas desejadas do isolador cerâmico das velas de ignição, são utilizadas matérias-primas com altos graus de purezas. A alumina, seu principal constituinte, entra na composição em percentuais superiores a 90% e apresenta, em geral, grau de pureza da ordem de 95%.

Após seu ciclo de vida útil, as velas de ignição são descartadas, geralmente, sem nenhum critério de gerenciamento de resíduo, o que se caracteriza como um desperdício de material e efeito de impacto para o meio ambiente.

De forma similar, o pó de bicarbonato de sódio gerado como resíduo inservível dentro do processo de recarga e manutenção de extintores de incêndio,

em sua quase totalidade, é descartado através de diluição em efluentes líquidos ou em aterros sanitários sem nenhum tratamento, causando impactos negativos de alta magnitude poluidora. Tal produto, também de elevado padrão tecnológico e de pureza, pode ser reaproveitado como fonte de matéria-prima de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e seu correspondente óxido (Na_2O) para diversos fins, como por exemplo na indústria ceramista e têxtil.

A vantagem mais significativa do reaproveitamento de materiais dessa natureza é a contribuição ambiental, com a redução no consumo de recursos naturais e mitigação de poluentes, associando-se tal procedimento a um melhor conhecimento do produto, através da caracterização e análise do seu comportamento físico e tecnológico no processo produtivo.

A indústria ceramista tem buscado a reutilização de materiais provenientes dos rejeitos de processos, denominados de “chamotes”. Assim, foi possível diminuir perdas e, conseqüentemente, reduzir custos.

Devido à heterogeneidade dos produtos cerâmicos, estes permitem a incorporação de uma quantidade razoável de resíduos, geralmente sem comprometer as propriedades de interesse dos produtos finais.

Palma (2010), estudando a adição de chamote do isolador cerâmico de velas de ignição inservíveis na formulação de massas cerâmicas de queima branca à base de alumina, obteve bons resultados nas propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova formulados em sua pesquisa. O trabalho levou o autor a novas pesquisas, visando reaproveitamento desse material, antes considerado “inservível”, mas que se revelou uma boa fonte de alumina.

Hasegawa (2007) desenvolveu trabalho para obtenção de sensores cerâmicos de beta alumina sódica e beta alumina lantânica ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), visando monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica. Tendo como produtos de partida os óxidos PA (padrão analítico) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na_2O e La_2O_3 , através da mistura convencional dos mesmos em proporções molares específicas, seguida de duas formas distintas de conformação: prensagem e colagem, obteve após sinterização em diferentes temperaturas, produtos bifásicos de beta e alfa alumina com propriedades mecânicas e elétricas desejadas para construção de sensores cerâmicos de enxofre.

Diante do exposto, teve-se por objetivo principal nesta pesquisa o estudo do processo de obtenção de uma cerâmica composta de alumina e beta alumina sódica, a partir do resíduo do isolador cerâmico de velas de ignição e do resíduo de pó químico de bicarbonato de sódio gerado no processo de manutenção de extintores de incêndio, ambos considerados inservíveis. São objetivos específicos desse trabalho:

- Estudar a viabilidade técnica do reaproveitamento do isolador cerâmico de velas de ignição inservíveis e do resíduo de bicarbonato de sódio oriundo recarga de extintores de incêndio submetidos à manutenção periódica;
- Caracterizar, por meio de ensaios físicos, químicos e mineralógicos, os resíduos cerâmicos de velas de ignição e do pó químico de bicarbonato de sódio de extintores de incêndio, objetivando evidenciar a viabilidade técnica dos mesmos como matérias primas para obtenção de cerâmicas avançadas a base de alumina;
- Realizar os ensaios por DRX, AG, ATD e ATG para analisar o comportamento das matérias primas e perda de massa;
- Obter corpos de prova com formulações específicas em bases molares de $Al_2O_3/NaOH$ a partir do processamento das matérias primas de partida;
- Realizar tratamentos térmicos (sinterização)
- Sinterizar os corpos de provas analisando as variações de temperatura, tempos de patamar e em função das proporções molares das matérias-primas de partida;
- Realizar ensaios de absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), massa específica aparente (MEA), análise mineralógica (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova sinterizados;
- Prever, a partir dos resultados obtidos em escala laboratorial, a utilização de resíduos do isolador cerâmico de velas de ignição e do pó de bicarbonato de sódio de extintores de incêndio, ambos considerados inservíveis, como matérias primas para a produção de cerâmicas a base de alumina.

Como caráter de ineditismo, destaca-se o reaproveitamento dos resíduos oriundo do isolador cerâmico das velas de ignição e do pó químico bicarbonato de sódio dos extintores de incêndio, ambos considerados como inservíveis, nos processos manutenção desses elementos, como fontes de matérias primas de alumina e sódio, na obtenção de cerâmicas a base de alumina (α -Al₂O₃) e beta alumina sódica (Na- β -Al₂O₃).

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico serão apresentadas diversas fontes bibliográficas que contextualizaram e serviram de fundamentação teórica para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

2.1 – Materiais cerâmicos

Os materiais conhecidos como “cerâmicos”, em um passado não muito distante, eram aqueles em que a principal matéria-prima empregada para a sua fabricação era a argila. Nesta perspectiva, a área cerâmica ficou, por muito tempo, resumida apenas aos produtos argilosos. Com o passar do tempo, uma nova geração de materiais cerâmicos passou a integrar o universo das indústrias de componentes eletrônicos, de computadores, de comunicação, das indústrias aeroespaciais e de uma infinidade de outras indústrias que dependem do uso destes materiais. Eles são fabricados a partir de matérias-primas que incluem: matérias-primas naturais: argilas, quartzitos, caulins, feldspatos, Magnesita, cromita, etc; matérias-primas sintéticas: carbetto de silício (SiC), coríndon (Al_2O_3), titanato de bário, etc. (JORDÃO, 1988).

A Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2014) define os materiais cerâmicos como “todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas”.

De acordo com SCHWARTZ (1992), os materiais cerâmicos possuem propriedades muito desejáveis em aplicações estruturais como a dureza, elevado ponto de fusão, estabilidade química e a resistência à abrasão, podendo ser empregados em ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários especiais, biocerâmicas para implantes ósseos entre outras aplicações, isso ocorre pela natureza de suas ligações atômicas, de caráter iônico e/ou covalente. Simultaneamente, as fortes energias de ligação que mantêm os átomos coesos, também são responsáveis pelo caráter frágil do comportamento mecânico das cerâmicas, sendo que sua resistência mecânica está relacionada à sua tenacidade, bem como às falhas estruturais presentes. Estes tipos de falhas nas

cerâmicas são provenientes de defeitos na sua microestrutura como poros, microtrincas, segundas fases mais frágeis, ou seja, defeitos que diminuem os valores dos parâmetros das propriedades mecânicas esperados para o material sinterizado.

As cerâmicas tradicionais são produzidas a partir de três componentes básicos: argila, sílica e feldspato. A argila consiste essencialmente em aluminossilicatos hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com pequenas quantidades de outros óxidos, tais como TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O e K_2O , e fornece as propriedades plásticas ao material antes do endurecimento por sinterização, e de constituir o principal componente da massa. (SMITH, 1998).

As cerâmicas brancas são produtos obtidos através da utilização de argilas quase isentas de óxido de ferro, apresentando cor branca, rósea ou creme claro quando queimadas a temperaturas usuais de 950 °C ou 1250 °C. A massa é do tipo composta, constituída de argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzos e fundentes, notadamente o feldspato, filito, rochas feldspáticas ou carbonatos (MOTA et al., 2001).

Segundo SANTOS (2007), com o advento dos conhecimentos da Ciência dos Materiais, os materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelos chamados segmentos cerâmicos de alta tecnologia ou cerâmica avançada.

2.2 – Processamento de materiais cerâmicos

A alumina, assim como grande parte das matérias-primas aplicadas no desenvolvimento de materiais cerâmicos, é submetida a uma seqüência de etapas que levam ao desenvolvimento dos componentes cerâmicos. Entre estas etapas, pode-se destacar a formulação e mistura de matérias-primas, a conformação e a sinterização. Essa última é uma das etapas mais importantes do processo de obtenção de componentes cerâmicos, pois é através dela que podemos controlar parâmetros microestruturais de extrema importância para o comportamento dos

materiais, como tamanho de grão, volume de poros e características de forma como formato dos poros e distribuição e formato de grãos (CASTRO, 2005).

2.2.1 – Dosagem e moagem

De acordo com SILVA (2001) apud BARBOSA (2008) a dosagem é efetuada no momento em que se prepara a carga para moagem. Para obter o produto desejado, a dosagem é realizada com base nas provas, obtidas na formulação desenvolvida pelo laboratório.

Na moagem ocorre a diminuição do tamanho das partículas das matérias-primas. O resultado dessa etapa do processamento cerâmico influencia não somente as propriedades e o comportamento da massa nas etapas seguintes do processo de fabricação, como também a qualidade do produto final, após queima, devido ao estreito vínculo com a sinterabilidade da massa cerâmica. Para tanto, são usados moinhos de bolas que, de acordo com RIBEIRO (2001), são moinhos constituídos de um cilindro oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é imposto um movimento de rotação, onde, em seu interior, forrado com um material duro ou com borracha, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a ser moído.

Segundo BIFFI (2002), a granulometria da massa cerâmica moída assume uma notável importância pela influência que exerce nas reações de vitrificação e densificação na queima. A distribuição granulométrica das matérias-primas especifica a proporção e o tamanho das bolas no moinho. O volume das bolas é controlado pela adição das bolas grandes e médias com base nas medições de seu nível cada mês. Esse nível é medido indiretamente como a diferença entre o diâmetro do moinho e a altura do espaço vazio. A verificação da eficiência da moagem é realizada, em geral, após 5 horas do início de produção do lote, através de peneiramento de amostras retiradas do moinho, e dependem das medições do percentual de resíduo na peneira, densidade aparente e tempo de escoamento (BARBOSA, 2008).

2.2.2 – Atomização

Por atomização entende-se a transformação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas (barbotina) em partículas secas, processo feito pela pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida (atomizador), resultando em um pó, grânulos ou aglomerados de grânulos menores. Nesse processo, bombeia-se a barbotina para um sistema dispersor, que fica no interior de uma câmara de secagem ventilada com ar previamente aquecido, e finamente dividida num elevado número de pequenas gotículas, as quais adquirem uma forma esférica por ação da forte pressurização exercida e pela tensão superficial, sofrendo uma rápida evaporação de água. Os granulados secos resultantes são separados do ar quente e úmido para posterior utilização (RIBEIRO, VENTURA; LABRINCHA, 2001).

2.2.3 – Prensagem

Segundo MARUCHIN (2007), essa etapa do processo visa garantir a distribuição uniforme do atomizado no molde e a adequada aplicação de uma pressão suficientemente elevada que confira à peça características de compactação uniforme e resistência mecânica a cru, buscando-se uma redução da porosidade interna do material. A compactação do material é feita por prensagem uniaxial diferenciada de duplo efeito. Conforme NEGRE et al. (2000), a compactação das peças prensadas sofre influência de duas principais variáveis, a saber: aquelas associadas ao pó atomizado e as relacionadas com a própria operação de prensagem. No primeiro caso, encontram-se fatores ligados às matérias-primas, à composição e às características físico-morfológicas do granulado (tamanho, forma, umidade, fluidez, etc.). Quando o granulado apresenta excelência em suas características, tem-se uma maior uniformidade na compactação a cru das peças conformadas.

2.2.4 – Secagem

Após a etapa de prensagem, segue-se o processo de secagem das peças cerâmicas ainda verdes, objetivando-se reduzir a umidade que se encontra em torno de 5,4% a 6% para valores inferiores a 0,5%, ou até mesmo ao índice de 0,1% em alguns casos. A importância desse processo reside na necessidade de evitar aparecimento de trincas, empenos e bolhas na superfície do corpo cerâmica proveniente da acelerada perda de água durante a posterior sinterização forno (BARBOSA *et al.*, 2008).

2.2.5 – Sinterização

A força motriz para a sinterização é a redução da energia total do sistema de partículas com a diminuição da área superficial total, que ocorre com o aumento do tamanho de grão, a eliminação da interface sólido/vapor, a criação de contatos entre grãos, a formação de contornos de grão e a redução do volume e tamanho de poros. (CALLISTER, 2002; BARSOUM, 1997).

De acordo com RANDALL (1985), o processo de densificação de um material monofásico, sem formação de fase líquida, se dá pela diminuição da sua energia, através da redução de sua área superficial, com a criação de um contato entre as partículas, chamado pescoço. A criação destes pescoços nos contatos entre as partículas torna a estrutura interconectada e mais rígida, e a tendência é que toda a superfície interna da peça desapareça e ela se torne completamente densa.

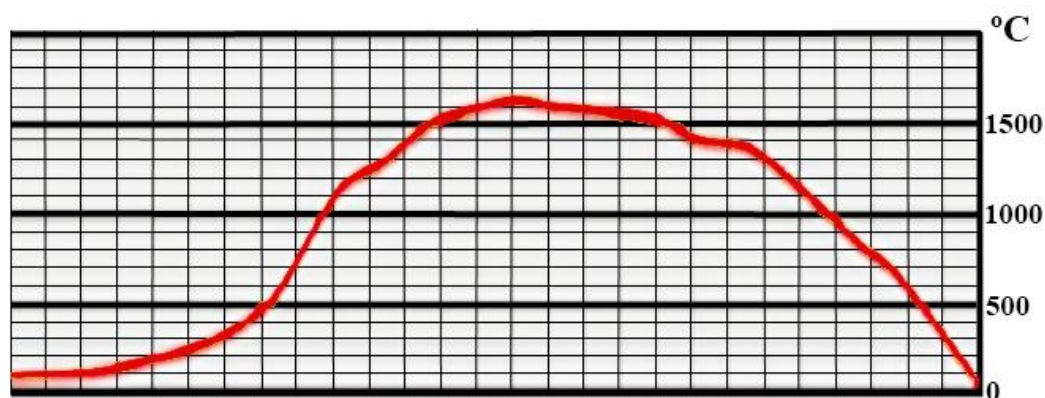
Na presença de fase líquida o processo de sinterização pode ser acelerado, permitindo a redução da temperatura e o tempo necessário para a efetiva densificação dos materiais. A mesma envolve a coexistência de líquido transitório e partículas sólidas durante algum período do ciclo térmico, e pode ser promovida pelo uso de misturas de pós de diferentes características químicas ou pela interação de dois pós que levam a formação de fase líquida durante a sinterização. A molhabilidade entre fase líquida e fase sólida atua favorecendo a aproximação entre as partículas, eliminando boa parte da porosidade e, conseqüentemente, reduzindo a área superficial e aumentando desta forma a densidade do material. O rearranjo

das partículas proporciona uma densificação de até 74% da densidade teórica, para isto a quantidade de líquido não deve exceder 26% em volume para que se obtenha a densidade total, uma vez que o contato das partículas durante a compactação ou sinterização do estado sólido, pode muitas vezes inibir o rearranjo (RANDALL, 1996).

Pode-se considerar que existe uma grande diversidade de materiais que são obtidos por processos de sinterização, sendo que a microestrutura destes pode fornecer informações preciosas sobre as condições de sinterização e sobre os mecanismos envolvidos na mesma. Alguns parâmetros de microestruturas que podem ser avaliados são:

- volume de cada fase presente: a formação de microestrutura de um material tem como base a possibilidade de coexistência de três fases durante a sinterização, o sólido, o líquido e o poro (considerado como uma fase). Para que a sinterização por fase líquida ocorra de maneira efetiva, diversas variáveis devem ser consideradas, incluindo: a relação entre sólido e líquido, a possibilidade de reatividade entre sólido e líquido, a solubilidade entre as fases;
- volume, formato e disposição de poros na microestrutura: a presença de poros é uma característica microestrutural do material cerâmico e sua origem pode estar associada a diferentes fatores ligados às etapas do processamento dos materiais.

Essa porosidade pode ser resultante de sinterização incompleta, quando a temperatura ou o tempo de permanência são inferiores aos necessários para a completa densificação. Os poros podem ser classificados em poros abertos e poros fechados, sendo que os tipos de porosidade, além do tamanho, posição e formato são fundamentais para definir propriedades tais como resistência: química, resistência à fratura e resistência ao choque térmico. (BERGERON, 1984). Na figura 2.1 ilustra-se a curva típica do isolador cerâmico da vela de ignição, durante o tempo de 24h, na qual visualiza-se os trechos correspondentes ao aquecimento, o patamar de sinterização e resfriamento.

Figura 2.1 – Curva padrão de aquecimento do isolador cerâmico da vela de ignição.

Fonte: Boch, 2008.

2.3 – Resíduos industriais e reciclagem

A publicação do Instituto de Tecnologia de Massachussetes (MIT) “Os Limites do crescimento” (*The Limits of Growth*) apontava, para o aumento da população, da poluição e o esgotamento de recursos. Esses fatos provocaram inúmeros encontros entre os países, onde se debatia sua gravidade e a busca por soluções. Dentre outros: a conferência de Estocolmo, em 1972, onde Maurice Strong introduz o conceito de eco-desenvolvimento, a criação da Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) pela Assembléia Geral das Nações Unidas, em 1983, o relatório de Brundtland, em 1987, que trouxe os conceitos para desenvolvimento sustentável, e a Conferência das Nações Unidas para a meio ambiente (ECO 92) realizada no Brasil (OKIDA, 2006).

O crescimento econômico e demográfico, com a adoção de padrões de vida cada vez mais altos e saudáveis, demanda uma atividade industrial contínua. Tal atividade acarreta dois problemas ambientais: em primeiro lugar, está o consumo de recursos não renováveis, tornando-os cada vez mais escassos, e levando-os eventualmente à extinção; e em segundo lugar, um aumento na quantidade de resíduos, que são cada vez mais difíceis de serem descartados. Desse modo, a indústria enfrenta duas novas preocupações: as matérias-primas naturais que estão ficando cada vez mais caras, e os resíduos estão se tornando um fardo com os custos do descarte cada vez mais elevados. De uma maneira geral, todos os tipos de indústrias já começaram a procurar soluções alternativas e menos onerosas às

matérias-primas naturais, e também já otimizaram seus processos para confeccionar seus produtos o máximo possível, com a vantagem simultânea de produzir menos resíduo (SEGADÃES, 2006).

Segundo LUSTOSA et. al (2003), “muitas vezes os recursos naturais utilizados nos processos industriais são finitos, a utilização deve ser racional a fim de que o mesmo recurso possa servir para a produção atual e também para as gerações futuras – esse é o princípio do desenvolvimento sustentável”.

Com a mudança brusca na industrialização e o crescimento da população, aumentou-se a quantidade gerada e os tipos de resíduos tanto os inertes quanto os perigosos, biodegradáveis ao não biodegradável, recalcitrantes ou xenobióticos. (BIDONE, 1999).

Segundo a NBR 10004/2004 da ABNT, são resíduos sólidos aqueles relacionados com as atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle a poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. São classificados em:

- Resíduos classe I - perigosos – aqueles que apresentam periculosidade com risco a saúde pública ou riscos ao meio ambiente, que apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, nas condições em que estão estabelecidas na norma ou que estão relacionadas em tabelas contendo a relação de resíduos perigosos de fontes não específicas e a relação de resíduos perigosos de fontes específicas;
- Resíduos classe II - não perigosos, estes são subdivididos em: classe II A (não-inertes) e classe II B (inertes).

A geração de resíduos sólidos perigosos no Brasil é estimada em 3 milhões de toneladas por ano (FURTADO, 2003).

Reciclar ou refazer o ciclo permite retomar a origem, na forma de matérias-primas, dos materiais que não se degradam facilmente e que podem ser reprocessados, mantendo suas características básicas (VALLE, 2002).

Segundo TEIXEIRA & ZANIN (1999), a matéria-prima pode ser reaproveitada ou para um mesmo tipo de produto ou diferente, o que Teixeira e Zanin (1999) classificam como reciclagem primária (reciclagem interna) e reciclagem secundária respectivamente.

A reciclagem proporciona economia de matéria-prima, seu processamento geralmente exige menos insumos quando comparados ao processamento para obtenção de materiais originais, reduz a necessidade de espaços destinados a resíduos industriais (BELLO, 1998).

Algumas desvantagens da reciclagem são citadas por alguns autores:

- A complexidade e os custos envolvidos para sua coleta e seleção tornam certos produtos mais adequados que outros. O volume disponível deve ser compatível com os custos envolvidos (BELLO, 1998).
- Passo a passo perde-se a capacidade de reelaboração de produtos resultantes de materiais reprocessados. Apresentando geralmente qualidade inferior ao da primeira transformação, presta-se aos reciclados usos considerados menos nobres e de menor valor (MONTIBELLER-FILHO, 2001).
- Um dos problemas técnicos à reciclagem é a contaminação por outros produtos, principalmente dos que não são passíveis de remoção durante o pré-tratamento e as operações de processamento. Geralmente os resíduos heterogêneos são tecnicamente mais difíceis de reciclar. Igualmente uma reciclagem ou uma reutilização economicamente viável e segura para a saúde pública implica em uma não mistura de resíduos e sua utilização no mesmo setor de origem (FORMOSINHO et al., 2000).
- A reciclagem é um excelente método de poupança de recursos quando não for possível assegurar a reutilização dos produtos, ou evitar a produção de resíduo.

Os limites estão relacionados a uma quantidade suficiente de resíduos a reciclar, aos mecanismos de recolhimento e de transporte, as operações de processamento dos resíduos em materiais ou produtos úteis e a existência de um mercado para produtos reciclados (GASCOINE & OGILVIE, 1995 apud FORMOSINHO et al., 2000).

No Brasil, a lei Nº 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS que, entre outras exigências, estabelece que a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, por meio de uma ‘responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos’, seja implantada, abrange os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos.

Dentre outras diretrizes da PNRS, o reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável, o incentivo e apoio a pesquisa científica e tecnológica e o Programa de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS), merecem ser destacadas.

Para a utilização de resíduos na indústria, a quantidade produzida desses resíduos tem que ser significativa, pois a baixa quantidade de resíduos gerados limita as opções comerciais da reciclagem que exigem processamento industrial, sempre sensível à escala (Rocha e John, 2003).

De acordo com JUNKES (2011), a reciclagem de resíduos industriais como matéria-prima no desenvolvimento de produtos no setor cerâmico envolve:

- Identificação e quantificação dos resíduos disponíveis;
- Caracterização físico-química e de microestrutura do resíduo, incluindo o seu risco ambiental;
- Busca de possíveis aplicações dentro do setor cerâmico, considerando as características do resíduo;
- Análise de custos associados ao resíduo;
- Desenvolvimento de diferentes aplicações, incluindo seu processo de produção;
- Análise de desempenho frente às diferentes necessidades dos usuários para cada aplicação específica;

- Análise do impacto ambiental do novo produto, em uma abordagem que necessariamente deve envolver avaliação de riscos à saúde dos trabalhadores e usuários.

A utilização de resíduos industriais em produtos cerâmicos, ou outro tipo de material pode constituir uma solução interessante, seja do ponto de vista ambiental ou econômico, pois, a utilização de resíduos acarreta em redução do uso de recursos naturais, a não utilização de aterros e redução dos custos com transporte.

2.4 – Velas de ignição

Uma das maiores aplicações das cerâmicas de alumina é na fabricação do isolador cerâmico das velas de ignição. A função da vela de ignição é conduzir a alta voltagem elétrica para o interior da câmara de combustão, convertendo-a em faísca para inflamar a mistura ar/combustível. Apesar de sua aparência simples, é uma peça que requer para sua concepção a aplicação de tecnologia sofisticada, pois o seu perfeito desempenho está diretamente ligado ao rendimento do motor, os níveis de consumo de combustível, a maior ou a menor carga de poluentes nos gases expelidos pelo escape.

Para a obtenção do isolador cerâmico que atenda as especificações tecnológicas desejadas, são utilizadas para a formulação da massa cerâmica, matérias-primas (alumina, caulim, carbonato de cálcio e talco) em altos graus de purezas. A alumina que entra na composição da cerâmica em percentuais superiores a 90% apresenta, em geral, grau de pureza da ordem de 95%, fornecida por fabricantes conceituados no mercado internacional, como por exemplo, a Alcoa Alumina LLC, Gebruder Dornier GmbH & Co.

A Bosch chegou em 2007 à marca de 10 bilhões de velas de ignição produzidas, consolidando-se como o maior fabricante deste componente no mundo. A maioria das peças (8 bilhões) foi feita na planta de Bamberg (Alemanha), inaugurada em 1939. Para termos uma ideia da marca histórica, se enfileiradas, as velas somariam 560 mil quilômetros, o que corresponde a 14 voltas ao redor da

Terra. A figura 2.2, ilustra um modelo de vela de ignição convencional (BOSCH, 2008).

Figura 2.2 – Modelo convencional de uma vela de ignição.



Fonte: BOSCH, 2008.

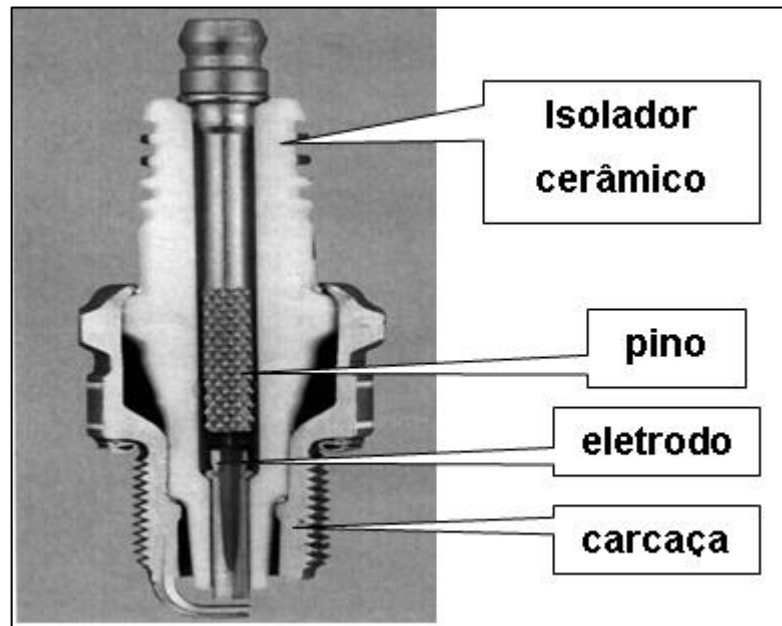
A vela de ignição utilizada para ignição de motor de combustão interna, geralmente é dotada de estrutura em que no lado interior do castelo metálico está disposto o isolador composto de cerâmica de alta alumina. Durante certas condições de operação da vela de ignição, pode ocorrer descarga no intervalo entre o terminal metálico e o castelo metálico através da superfície da camada do esmalte do isolador, fenômeno chamado "*flash over*", que subtrai o desempenho da vela no funcionamento normal, cuja causa pode ser atribuída pela deficiência da performance de isolação no meio em que predomina umidade relativa elevada, alta temperatura relativa e impregnação de corpos estranhos na superfície esmaltada ou pela própria característica de isolação do esmalte do isolador da vela de ignição ou ainda pela, isolação inadequada do isolador da vela de ignição (BOSCH, 2008).

Na figura 2.3, ilustra-se os componentes de uma vela de ignição, destacando-se o conjunto isolador de cerâmica de alumina (BOSCH, 2008).

O aspecto da vela, mais precisamente do eletrodo, pode determinar a condição de trabalho do motor. A aparência é considerada normal quando a ponta da vela apresentar uma coloração de tom marrom, marrom claro, cinza ou cinza clara. Dentro dessas características significa que o motor está em boas condições e a vela desempenhando sua função normalmente. A recomendação da revisão da

vela de ignição está entre 10 mil e 15 mil quilômetros e a troca deve ser feita conforme manual do proprietário. Porém, existem velas especiais, com eletrodos de prata que podem durar até 30 mil quilômetros. O mesmo é indicado para as velas com eletrodos múltiplos. Mas vale lembrar que a durabilidade da vela vai depender do combustível utilizado e das condições de uso (BOSCH, 2008).

Figura 2.3 – Componentes de uma vela de ignição.



Fonte: BOSCH, 2008.

Após seu ciclo de vida útil, as velas de ignição inservíveis são descartadas, geralmente, sem nenhum critério pelos diversos segmentos automotivos: assistência técnica de revendedores, oficinas e proprietários de automóveis. São descartadas como lixo comum para os aterros sanitários, abandonadas no meio ambiente sem nenhum critério, ou recolhidas como sucata metálica e destinadas à fundição de ferro.

Pelo exposto, fica a indagação de que não estamos reaproveitando e nem reciclando de forma eficaz um produto considerado inservível para qual foi concebido, mas que, em decorrência do seu alto padrão tecnológico de fabricação, qualidade, composição e pureza dos seus constituintes, podemos reaproveitá-lo para fins mais nobres.

2.5 – Extintores de incêndio

Extintores de incêndio são equipamentos destinados a combater os princípios de incêndio. Dentre os seus diversos tipos, destacamos os de pó químico seco (PQS), com carga de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), encontrados em ambientes industriais, urbanos e, até recentemente, presente na frota de veículos automotivos. A figura 2.4 ilustra alguns tipos de extintores de pó químico seco.

Figura 2.4 – Tipos de extintores de pó químico seco.



Fonte: SEINCOL, 2014.

Os pós-químicos secos são constituídos por partículas finamente trituradas, tratadas para resistir à embalagem e à absorção de umidade mantendo boas características de fluxo.

Há uma série de teorias propostas ao longo dos anos sobre a forma como produtos químicos secos extinguem o fogo. A teoria aceita atualmente, e que explica a eficácia do pó químico seco, indica que a interrupção da reação química em cadeia é o principal método de extinção. Quando um combustível queima (oxida), componentes essenciais para a reação química, radicais livres. Com a propulsão do pó químico sobre as chamas, tais radicais são atraídos pelas finas partículas do pó, interrompendo-se a reação em cadeia e por consequência, a extinção das chamas (RISCO, 2009).

Quanto menor a partícula de pó químico seco, mais eficaz é o agente, porque a superfície total capaz de reagir com os radicais livres é ampliada. No entanto, se todas as partículas do agente são muito pequenas, o alcance da descarga é diminuído. Portanto, quando o pó químico é fabricado, uma distribuição granulométrica é mantida para assegurar o máximo alcance e eficácia de extinção. Todos os agentes apresentam a capacidade de suprimir um incêndio.

Todos os pós-químicos secos e todos os extintores são concebidos para fluidificar os materiais compactados e descarregar um mínimo de 85% do conteúdo do extintor. Os ingredientes ativos de todos os pós-químicos secos são solúveis na água, razão pela qual a sua exposição à umidade deve ser minimizada. Os fabricantes fazem um tratamento com agentes repelentes de água para evitar a absorção de umidade nas manipulações normais, tais como enchimento ou manutenção. A exposição prolongada da substância química seca à água fará com que o agente empedre. Evidentemente, pó químico empedrado em um extintor o tornaria um aparelho inutilizável, bloqueando o fluxo de agente, daí a necessidade do seu descarte (RISCO, 2009).

Os materiais utilizados nos pós-químicos não são tóxicos, mas considerados como "poeiras incômodas". Eles são rotulados como sendo "levemente perigosos". Todos os fabricantes fornecem as correspondentes folhas de características técnicas de seus agentes.

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3), "regular" ou "comum" usado em incêndios da Classe B e C, foi o primeiro pó químico desenvolvido. Quimicamente o mesmo se enquadra como um sal, não inflamável, não tóxico, não explosivo, mas pode contaminar cursos de água, tornando-os concentrados em sódio (RESIL, 2004).

Segundo a NBR 12962/1998 da ABNT, os extintores de incêndio à base de pó devem ser substituídos no período máximo definido pelo seu fabricante; o pó para extinção de incêndio não pode ser secado, pois é termodegradável, nem peneirado, pois é importante a manutenção da distribuição granulométrica original; caso ele apresente grumos ou torrões, ou qualquer evidência de absorção de umidade, o mesmo deve ser substituído não pode ser reutilizado para o fim que se destina; sempre que o extintor for aberto, devem ser observadas as condições ideais de

temperatura ambiente (mínimo: 18°C; máximo: 30°C), umidade relativa do ar (máximo: 55%), bem como a ausência de correntes de ar que provoquem perda de partículas finas e os pós para extinção de incêndio não podem ser misturados quanto à sua origem, tipo e composição.

Diante do exposto, o reaproveitamento do pó inservível dos extintores torna-se evidente. Além do que, com a publicação da Resolução 333/2009 do CONTRAN, a qual determina que a partir de 1º de janeiro de 2015, todos os veículos automotores só poderão circular equipados com extintores de incêndio com carga pó ABC (monofosfato de amônio); a substituição dos antigos extintores BC (carga de bicarbonato de sódio) resultará em um passivo ambiental muito mais significativo do que o atual oriundo dos processos de recarga e manutenção deste tipo de extintor.

2.6 – Cerâmicas refratárias

Os integrantes principais das argilas refratárias são aquelas de alta pureza, misturas de alumina e sílica contendo entre 25 e 45% em peso de alumina, até temperaturas de 1587 °C, sem que ocorra a formação da fase líquida. Abaixo dessa temperatura, as fases em equilíbrio que estão presentes são a mulita e a sílica (cristobalita). Durante o uso em serviços refratários, a presença da fase líquida pode ser permitida sem que haja um comprometimento da integridade mecânica. Acima de 1587 °C, a fração de fase líquida presente dependerá da composição do refratário. O aumento do teor de alumina irá aumentar a temperatura máxima de serviço, permitindo a formação de uma pequena quantidade de líquido (CALLISTER, 2011).

O integrante principal dos refratários à base de sílica, algumas vezes chamados de refratários ácidos, é a sílica. Esses materiais, bastante conhecidos pela sua capacidade de suportar cargas a altas temperaturas, são comumente utilizados nos tetos em arco de fornos para fabricação de aços e vidros. O teor de alumina presente nesses refratários deve ser mantido em um mínimo possível, normalmente até entre 0,2 e 1,0% em peso.

Os refratários básicos, ricos em periclásio, ou magnesita (MgO), são chamados de refratários básicos; eles podem conter também compostos de cálcio,

cromo e ferro. Os refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escórias, que contêm concentrações elevadas de MgO e CaO, e encontram uma extensa aplicação em alguns fornos de soleira aberta usados para fabricação de aço.

Existem ainda outros materiais cerâmicos que são usados em aplicações refratárias consideradas especiais. Alguns desses materiais consistem em óxidos com pureza relativamente alta, muitos dos quais podem ser produzidos com muito pouca porosidade. Incluídos nesse grupo estão a alumina, sílica, magnesita, berília (BeO), zircônia (ZrO₂) e mulita (3Al₂O₃-2SiO₂). Outros materiais incluem compostos à base de carvão, além do carbono e grafite (CALLISTER, 2011).

2.7 – Cerâmicas de alumina

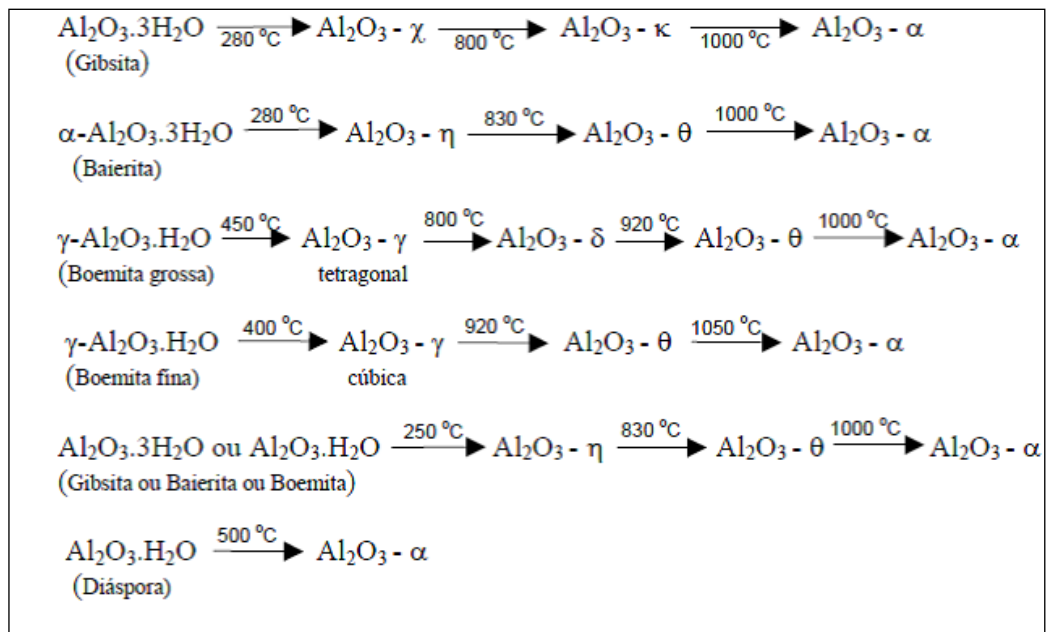
2.7.1 – Alfa alumina (α -Al₂O₃)

A alumina pura é um dos representantes mais destacados do grupo de materiais cerâmicos especiais. Apresenta uma série de propriedades favoráveis, tais como: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação, e boa estabilidade térmica, permitindo sua aplicação em materiais abrasivos, revestimento de fornos, componentes para implante ortopédico e odontológico, aplicações na indústria automotiva, espaciais e aeroespaciais. Na escala nanométrica, seu pó visa atender às solicitações do crescente mercado de cerâmicas porosas, membranas, suporte de catalisadores, etc. Nestas aplicações, a alumina na fase cristalina alfa (α -Al₂O₃) é a preferida, uma vez que este material é muito mais resistente que outras fases de transição da alumina (KRELL, 1999).

A alumina apresenta fases cristalinas diferentes que são variantes estruturais, também chamadas aluminas de transição. Na figura 2.5 apresentam-se as transformações de fases em função da temperatura para a alumina, onde podemos verificar que realmente a fase cristalina estável é a alfa alumina. Estas sequências de transformações estruturais podem variar em função do precursor, do tamanho de partículas do material original, da presença de impurezas, da história e condições de temperatura de sinterização (tempo e temperatura) que afetam notadamente a

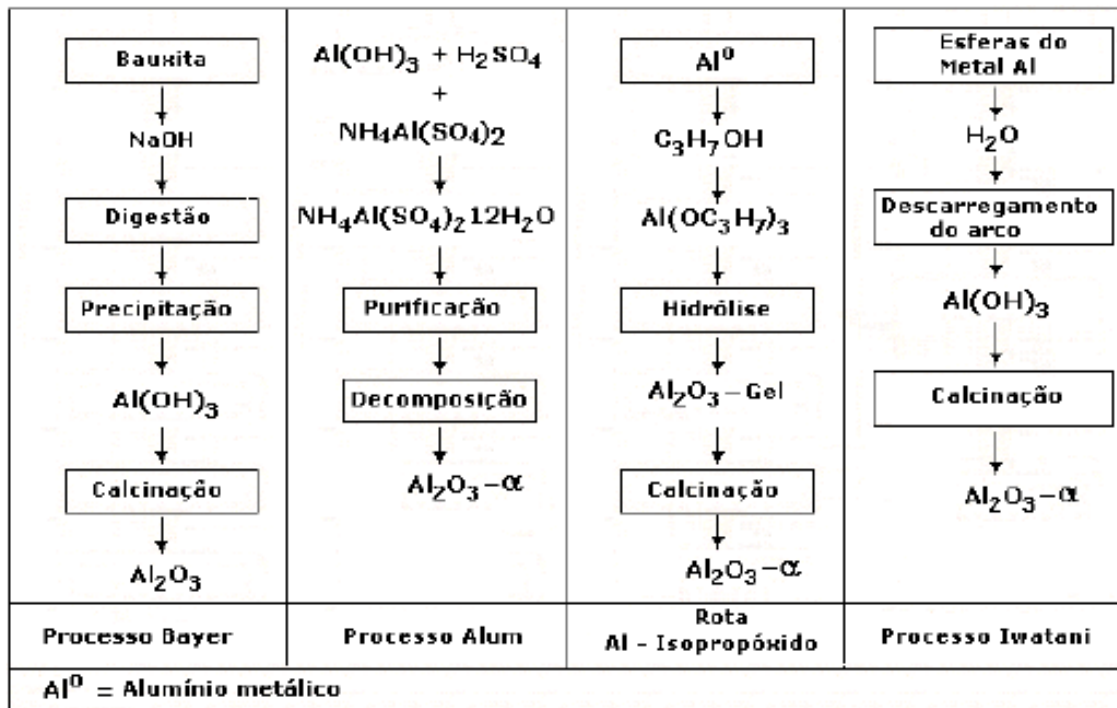
temperatura na qual ocorre cada transformação, o estado de aglomeração e/ou agregação das partículas e os tamanhos destes (nano, meso ou micropartículas (DENG et al., 2001).

Figura 2.5 – Transformações de fase da alumina.



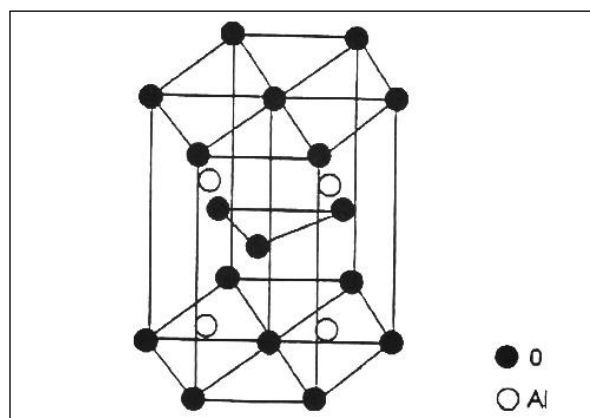
Fonte: DENG et al., 2001.

Segundo BROWN et al. (1991), a alumina é encontrada na crosta terrestre como um componente em minerais de aluminossilicatos como a bauxita em diferentes estados de pureza. Na Figura 2.6, ilustra-se quatro processos de obtenção da alumina, no entanto, o mais utilizado é o processo Bayer (SAMPAIO et al., 2005).

Figura 2.6 – Processos de obtenção da α -alumina.

Fonte: HIGH-TECH, 1988.

A alumina alfa é a mais comum e termodinamicamente estável. Esta fase se destaca pela elevada resistência ao calor, à corrosão e resistência mecânica. A figura 2.7, ilustra a estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CASTRO, 2005).

Figura 2.7 – Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: CASTRO, 2005.

A estrutura pode ser descrita como uma estrutura hexagonal densa de íons de oxigênio, na qual 2/3 dos vazios octaédricos são ocupados por cátions Al^{+3} . O caráter iônico da alumina é segundo Pauling, 46%. (ACCHAR, 2000).

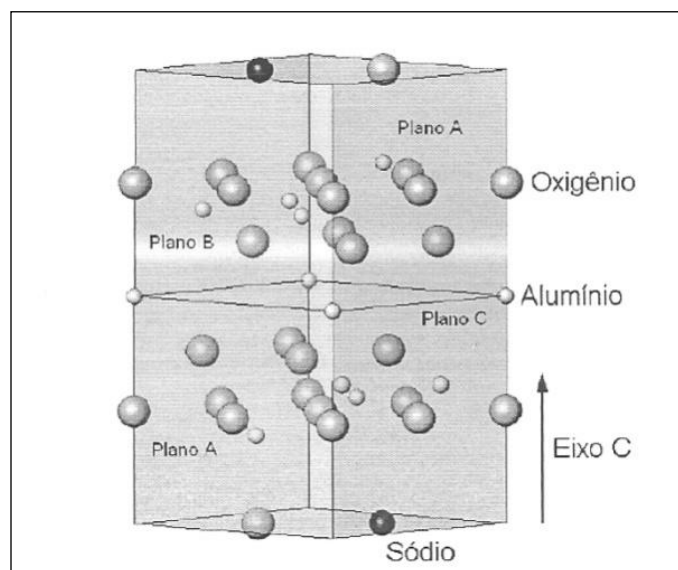
Segundo o mesmo autor, os produtos de alumina sinterizada podem ser classificados segundo o teor em peso de Al_2O_3 nos produtos: maior que 99% - alumina de alto teor de pureza (*high purity alumina ceramics*), maior que 95% - cerâmicas de alto teor de alumina (*high alumina ceramics*) e cerâmicas de alumina (*alumina ceramics*).

2.8 – Beta alumina sódica ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Segundo HASEGAWA (2007), a beta alumina sódica foi descoberta em 1916 como um subproduto do processo Bayer. As principais características deste material foram determinadas por estudos baseados na técnica de difração por raios X. O cristal é formado por camadas paralelas e finas de alumina separadas por um plano, no qual o íon sódio está confinado. A estrutura e a configuração cristalina da $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram reveladas pela primeira vez pelos pesquisadores Beevers e Ross no ano de 1937.

Segundo KIM, 1997, a sua estrutura é similar a de um espinélio ($\text{Mg}\cdot\text{Al}_2\text{O}_4$), formado por blocos de Al^{3+} e O^{2-} , numa estrutura hexagonal, com eixos helicoidais duplos, sendo sua fórmula estequiométrica ideal dada por: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($2\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$). A figura 2.8 ilustra a estrutura da $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 2.8 – Estrutura da beta alumina sódica $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$



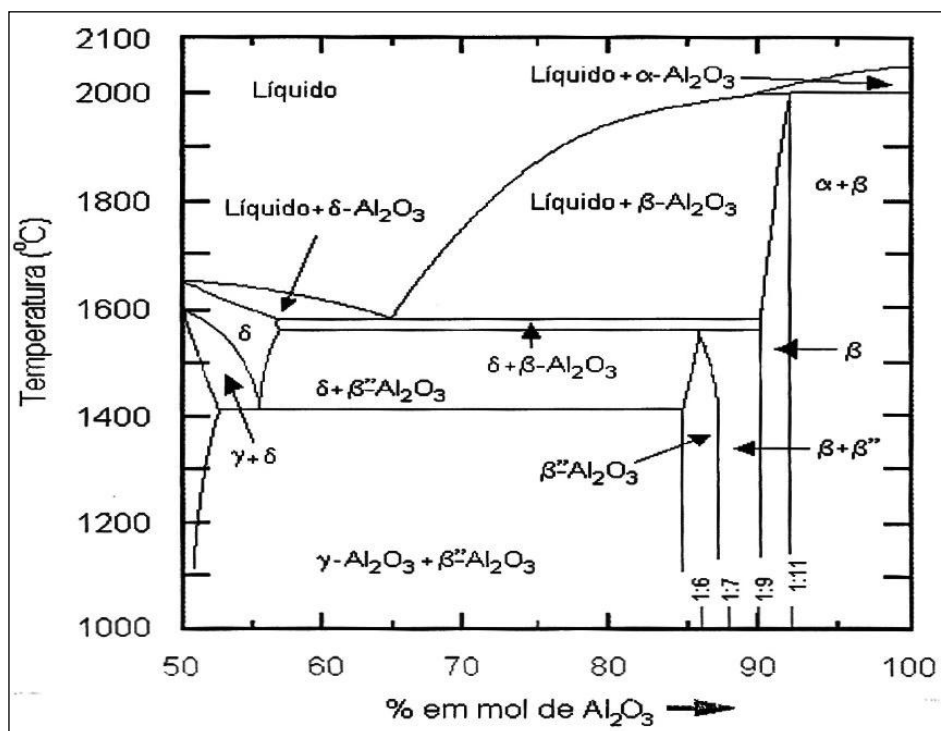
Fonte: KIM, 1997.

Na figura podemos observar as prováveis posições dos íons Na^+ , representados por círculos escuros de tamanho médio, e os íons O^{2-} , círculos claros, maiores e íons Al^{3+} , círculos claros menores. O plano de condução, perpendicular ao eixo "c", ocorre pela movimentação de íons Na^+ , o qual pode ser substituído por outros íons do tipo lítio, prata, potássio, lantânio, entre outros.

Outra possível fase existente é a $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, descoberta em experimentos laboratoriais. Sua estrutura é romboédrica com eixos helicoidais triplos, com fórmula estequiométrica ideal $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5,33\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo que o plano condutor não se encontra em um plano do tipo espelho, mas de forma desalinhada. Sua condutividade pode ser até cinco vezes superior à $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. (SHQAU, 2003).

Na figura 2.9 ilustra-se o diagrama de equilíbrio da $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde podemos evidenciar as fronteiras das diversas variedades alotrópicas da alumina.

Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: VANDECRUYS, 1997.

Conforme o diagrama, evidenciamos que as fases β -alumina e β'' -alumina podem ser alcançadas em temperaturas superiores a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$, através da mistura

convencional de óxidos Na_2O e Al_2O_3 em proporções adequadas, compreendidas entre 1:6 a 1:11 e no caso específico da β -alumina, de 1:9 a 1:11.

Contudo, tornam-se necessários certos cuidados para sinterizar estes materiais, uma vez que a taxa de evaporação dos íons alcalinos (Na^+ e K^+), presentes na estrutura das betas aluminas pode favorecer alterações na estequiometria final do corpo sinterizado. Este fator possui maior importância para a fase β'' -alumina, pois a mesma possui quantidade maior de óxido de sódio em sua estrutura fazendo com que ela tenda a ser metaestável e coexistir como defeito da β -alumina, ao invés de se separar em duas fases distintas. (VANDECRUYS, ET. AL, 2000).

Segundo KATO (2001), a adição de pequenas quantidades de óxido de lítio ou óxido de magnésio (em torno de 0,7 a 0,8%, em peso, na composição) aumenta a estabilidade da β'' -alumina, evitando que esta se difunda em uma fase dupla formada por aluminato de sódio e β -alumina. Já a presença de outros componentes, tais como óxido de cálcio, óxido de silício e o próprio aluminato de cálcio, tendem a migrar para o contorno de grão na forma de fase líquida, induzindo o crescimento excessivo dos grãos, prejudicando a condutividade iônica e mecânica.

Até o final da década de 1960, a β -alumina foi pesquisada e estudada apenas pelos cristalógrafos e por alguns ceramistas que construíram fornos industriais.

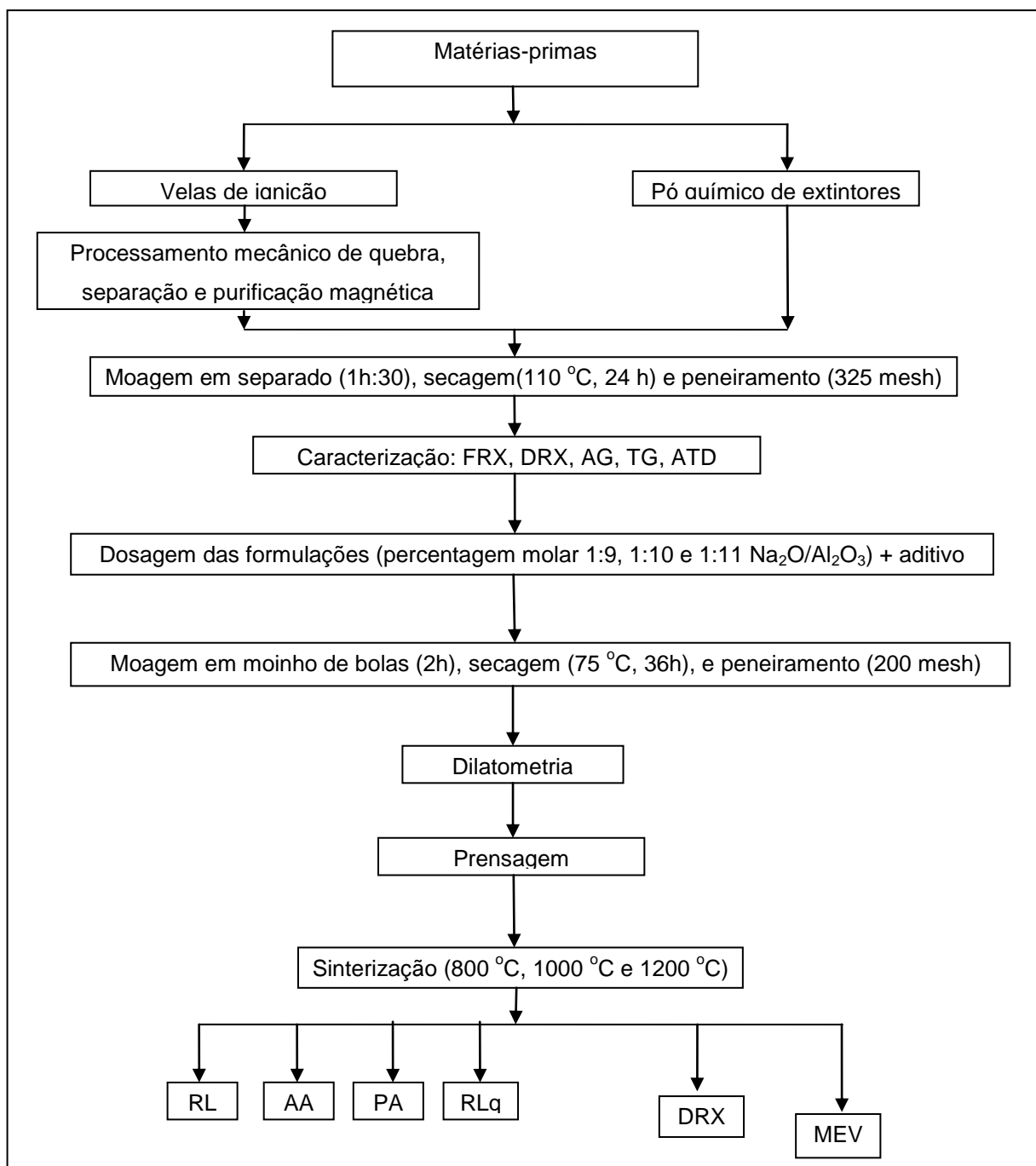
Porém, uma idéia proposta em 1967 pelos pesquisadores Yao, Kummer e Weber, da Ford Motor Company, para a criação de uma pilha eletroquímica, impulsionou as pesquisas e o desenvolvimento de produtos baseados em eletrólitos de beta alumina. A proposta baseava-se na reação do sódio com o enxofre para a produção de automóveis elétricos em substituição aos de motores de combustão (KOIZUMI, 1999).

Segundo PARK, et al. (2005), atualmente, não existe uma grande expectativa comercial para a β -alumina, como ocorreu na década de 1970. No entanto, devido à preocupação com o monitoramento dos elementos nocivos ao meio ambiente, a β -alumina volta a despertar grande interesse comercial e científico, principalmente na área de sensores para monitoramento de gás de enxofre e elementos alcalinos.

3 – MATERIAL E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados, a metodologia dos ensaios e técnicas de caracterização dos materiais. No fluxograma da figura 3.1, apresenta-se os procedimentos experimentais.

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

3.1 – Matérias-primas

3.1.1 – Obtenção do chamote do isolador cerâmico das velas de ignição

As velas de ignição inservíveis foram coletadas em oficinas automotivas da região metropolitana de Salvador-BA. As mesmas foram lavadas, secadas e submetidas a golpes mecânicos para a separação das partes constituintes: carcaça, pino, cabeçote, eletrodo e isolador cerâmico. Os fragmentos cerâmicos foram coletados e moídos em pilão de aço inox.

O pó grosseiro foi processado em moinho de alta energia, modelo Pulverisette 7 Friitsch, contendo esferas de aço, com rotação de 220 rpm, durante 1h:30. O pó fino obtido foi passado em peneira 325 mesh e secado em estufa a 110 °C, por 24 horas.

Finalmente, o pó obtido foi submetido à purificação magnética para retirada de impurezas de óxido de ferro resultantes do processamento e armazenado em um recipiente hermético.

3.1.2 – Obtenção do pó do resíduo de extintores de incêndio

O pó de bicarbonato de sódio foi coletado em uma empresa de recarga e manutenção de extintores de incêndio, localizada na região metropolitana de Salvador-BA. O mesmo foi processado em moinho de alta energia, modelo Pulverisette 7 Friitsch, contendo esferas de aço, com rotação de 220 rpm, durante 1h:30. O pó fino obtido foi passado em peneira 325 mesh e secado em estufa numa temperatura de 110 °C, por 24 horas, para em seguida ser armazenado em um recipiente hermético.

3.2 – Caracterização das matérias-primas

3.2.1 – Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

As composições químicas dos materiais de partida foram determinadas através da análise de FRX através da energia dispersiva.

As amostras do pó do chamote do isolador cerâmico e do pó de extintores, devidamente preparadas, foram analisadas através do equipamento espectrômetro de raios X, modelo EDX-700/Shimadzu, em uma atmosfera a vácuo, empregando-se o método semiquantitativo para a determinação dos elementos químicos presentes (na forma de óxidos).

3.2.2 – Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

As caracterizações mineralógicas foram realizadas no mesmo laboratório do PPGCEM, através do difratômetro de raios X, modelo XRD-6000/Shimadzu, com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), sob 40 kV, corrente de 30 mA, varredura de 5° a 80° para 2θ , velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A identificação das fases foi obtida por comparação entre os picos gerados no difratograma com as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.2.3 – Análises Térmicas: Termogravimetria (ATG) e Termodiferencial (ATD)

As análises térmicas foram realizadas utilizando-se o analisador térmico modelo TGA-60 da Shimadzu, do laboratório do PPGCEM, com peso da amostra de aproximadamente 15,0 mg, taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em uma atmosfera a vácuo, com vazão de 50 ml/min, atingindo a temperatura final de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise dos resultados foi efetuada utilizando o *software* TA-60, fornecido pela Shimadzu.

3.2.4 – Análise Granulométrica (AG)

Após processadas em peneira 325 mesh, as amostras dos materiais de partida foram submetidas análise granulométrica através da técnica de classificação por difração por laser no Granulômetro 1180 CILAS, locado no Laboratório de Cerâmica e Metais Especiais da UFRN. As amostras utilizadas foram de 2 g dissolvidas em 2 mL de detergente neutro com 10 mL de água destilada e tempo de dispersão de 60 segundos em ultrassom. Utilizou-se para análise dos resultados o software *The Particie Expert*, que forneceu os diâmetros médios das partículas retidas e as curvas de distribuição granulométrica para cada amostra analisada.

3.2.5 – Densidade absoluta

Para determinação das densidades absolutas, foi utilizada a técnica com o uso de um picnômetro de 50 ml, contendo uma massa em torno de 6 g de amostra seca em estufa a 110 °C, durante 24 h, determinadas através de pesagem direta numa balança analítica digital (precisão de 0,1m g), modelo Mettler Toledo.

Através da determinação das massas do picnômetro vazio, cheio com água destilada, cheio com água e a massa da amostra; determinamos a densidade absoluta ρ , através da expressão:

$$\rho = K \cdot (m / [(m_a + m) - m_c]) \quad (3.1)$$

onde: ρ é a densidade absoluta da amostra, K é o coeficiente da densidade em função da temperatura, m, m_a e m_c , são respectivamente, a massa da amostra, a massa do picnômetro com água e a massa do picnômetro mais a amostra.

3.3 – Formulações

Tendo sido efetuadas a caracterização dos materiais de partida, foram efetuadas formulações em base molar de 1:9, 1:10 e 1:11 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), levando-se

em consideração os percentuais dos respectivos óxidos presentes nas amostras dos materiais de partida. Tais formulações foram escolhidas conforme estudos efetuados anteriormente por HASEGAWA (2007), em trabalhos com sensores cerâmicos de gás. Para medidas das massas, foi utilizada uma balança analítica digital, modelo Mettler Toledo, com precisão de 0,1 mg, pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais da UFRN. Na tabela 3.1, apresentam-se as formulações obtidas:

Tabela 3.1 – Formulação das massas cerâmicas

Massas em % molares (Na ₂ O/Al ₂ O ₃)	Massas (g)	
	Chamote	Pó extintor
M (1:9)	171,4600	15,6800
M (1:10)	171,4600	14,1100
M (1:11)	171,4600	12,8300

Fonte: Elaborado pelo autor, 2015.

3.4 – Preparação das massas cerâmicas

3.4.1 – Mistura e homogeneização

Obtidas as formulações das massas cerâmicas, adicionou-se uma quantidade de um poliálcool (8% em peso) para propiciar uma melhor lubrificação, homogeneidade da massa e resistência na prensagem dos corpos-de-prova verde.

Em seguida as massas formuladas foram colocadas separadamente num moinho de bolas rotatório, com esferas de alumina na proporção de 3:1 em volume esferas/barbotina. Durante 2 h o material foi processado para uma perfeita mistura e homogeneização. Depois de processada, a barbotina foi separada das esferas, sendo o material colocado em estufa a 75 °C, durante 36 h. O material seco foi desaglomerado cuidadosamente e peneirado a 200 mesh e armazenado para posterior sinterização.

3.4.2 – Prensagem

A conformação dos corpos-de-prova foi realizada com a utilização de uma matriz de aço SAE 1045, cilíndrica, de diâmetro interno de 10,0 mm e espessura de 4,0 mm, com carga uniaxial aplicada de 250 MPa, durante um intervalo de 2 minutos.

3.4.3 – Sinterização

A sinterização dos corpos-de-prova foi realizada em forno elétrico tubular programável, em três temperaturas de queimas de patamares distintos 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, mantidos durante 2 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 3 °C/min. O processo de aquecimento foi programado em subpatamares de 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C, durante 30 minutos para cada patamar. O resfriamento ocorreu numa taxa de 30 °C/min, com as amostras dentro do forno até atingirem a temperatura ambiente. As amostras dos corpos de prova foram colocadas em dois cadinhos de zircônia de alta pureza, tipo barco, sobrepostos e hermeticamente fechados com pasta de alumina ativa, para evitar a evaporação do íon Na⁺ para a câmara do forno, além de alterar a composição das amostras. A figura 3.11 ilustra o tipo de cadinho utilizado nesse experimento para evitar a vaporização do íon sódio.

Figura 3.2 – Modelo de cadinho de zircônia



Fonte: Spanish.alibaba.com

3.5 – Caracterização dos corpos-de-prova sinterizados

As propriedades tecnológicas dos corpos-de-prova sinterizados foram determinadas experimentalmente através dos ensaios de: Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Retração Linear de Queima (RLq) e Massa Específica Aparente (MEA), conforme norma NBR 13818 da ABNT. Também, foram realizadas análises dilatométrica (DIL), mineralógica por difração de raios X (DRX) e microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.5.1 – Absorção de água (AA)

A absorção de água e a propriedade que representa a percentagem em peso de água absorvida pelo corpo-de-prova após sinterização. Esta determina sua resistência ao gelo, grau de porosidade e é inversamente proporcional ao grau de compactação.

Após secos em estufa a 110 °C por 24 horas, o corpos-de-prova foram pesados à temperatura ambiente numa balança digital da marca Mettler Toledo, com precisão de 1 mg, obtendo-se os valores das massas secas (M_s). Em seguida os mesmos foram submersos em água destilada durante 24 horas. Após essa imersão, o excesso de água de superfície foi removido com papel de filtro e os mesmos foram novamente pesados, obtendo-se desta forma os valores das massas úmidas (M_u). A partir dos valores encontrados, foram determinados os percentuais de absorção de água dos corpos de prova, por meio da equação (3.2):

$$AA (\%) = [(M_u - M_s) \times 100] / M_s \quad (3.2)$$

sendo AA(%) a absorção de água em percentagem, M_u a massa do corpo-de-prova úmido e M_s a massa do corpo-de-prova seco, massas essas expressas em g.

3.5.2 – Porosidade aparente (PA).

A porosidade aparente (PA), dada em percentagem, é a medida do volume total de poros em relação ao volume total do corpo-de-prova. O procedimento foi feito simultaneamente com o de absorção de água, consistindo na obtenção das massas totalmente imersas em água (M_i), dos corpos-de-prova, utilizando-se o método da balança hidrostática, ou método de Arquimedes, após 24 horas de imersão. O valor da porosidade aparente (PA) é obtido por meio da equação (3.3):

$$PA(\%) = [(M_u - M_s) \times 100] / (M_u - M_i) \quad (3.3)$$

sendo: PA(%) a porosidade aparente percentual; M_u a massa do corpo-de-prova úmido, M_s a do corpo-de-prova seco e M_i a massa do corpo-de-prova totalmente imerso em água, massas essas expressas em gramas.

3.5.3 – Retração linear de queima (RLq)

A Retração Linear de Queima (RLq) é a medida da variação da dimensional linear do corpo-de-prova, tomando-se como base suas dimensões antes e depois da queima, representando o grau de densificação da mistura (massa) nestas condições (MELO, 2006).

Para obtenção da medida linear, utilizou-se um paquímetro analógico Starret com resolução de 0,05 mm e a retração linear de queima foi determinada segundo a expressão:

$$RLq (\%) = [(D_o - D_f) \times 100] / D_o \quad (3.4)$$

sendo RLq(%) a retração linear de queima percentual, D_o o diâmetro inicial (em mm) do corpo-de-prova à verde e após a secagem e D_f o comprimento final (em mm) do mesmo após a queima. As medidas antes e depois da queima foram feitas com o corpo-de-prova na temperatura ambiente.

3.5.4 – Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é a razão entre a massa do corpo-de-prova e seu volume, determinada por meio da equação (3.4):

$$\text{MEA}(\text{g}/\text{cm}^3) = \text{PA} / \text{AA} = \text{Ms} / (\text{Mu} - \text{Mi}) \quad (3.4)$$

onde MEA é a massa específica aparente em g/cm^3 , Ms a massa do corpo-de-prova após secagem em estufa por 24 horas, Mu, a massa do corpo-de-prova úmido, após imersão em água por 24 horas e Mi a massa do corpo-de-prova imerso em água.

3.5.5 – Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram executados em um dilatômetro modelo BP 3000 da BP Engenharia[®], com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. A variação do comprimento da amostra (Δl) é expressa conforme a seguinte relação:

$$\Delta l = (L_T - L_0) / L_0 \quad (3.5)$$

sendo Δl , a variação do comprimento da amostra, L_0 , seu comprimento inicial e L_T , o comprimento na temperatura final.

3.5.6 – Análise mineralógica por difração de raios X (DRX)

As caracterizações mineralógicas dos corpos sinterizados foram realizadas no laboratório do PPGCEM, através do difratômetro de raios X, modelo XRD-6000/Shimadzu, com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), sob 40 kV , corrente de 30 mA , varredura de 5° a 80° para 2θ , velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A identificação das fases foi obtida por comparação entre os picos gerados no

difratograma com as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.5.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura nos fornece, entre outras propriedades, evidências das transformações de fase ocorridas na sinterização e identificação das porosidades existentes nos corpos-de-prova.

Os corpos-de-prova após sinterização foram analisados por um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, do Laboratório de Caracterização do IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, em Salvador-BA, utilizando voltagem de aceleração de elétrons de 20KV. O objetivo da análise foi acompanhar as mudanças microestruturais e morfológicas das amostras nas temperaturas e formulações estipuladas. As amostras foram atacadas com HF (ácido fluorídrico) a 2% com o intuito de provocar pequena corrosão da fase vítrea e, com isso, expor ao campo visual os cristais de alumina.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo tem por objetivo apresentar e discutir, à luz da teoria, os resultados obtidos na caracterização dos materiais de partida utilizados como matérias-primas e as propriedades físicas e tecnológicas dos corpos-de-prova após processo de sinterização.

4.1 – Matérias-primas

4.1.1 – Fluorescência de raios X (FRX)

Na tabela 4.1 apresentam-se as concentrações químicas em forma de óxidos das matérias-primas (materiais de partida):

Tabela 4.1– Composição química das materiais primas

Óxidos Presentes	Concentração em peso (%)	
	Chamote de velas	Pó de extintor
Al ₂ O ₃	80,34	0,41
SiO ₂	6,11	11,53
CaO	3,00	0,51
Fe ₂ O ₃	1,18	-
ZnO	0,64	-
Na ₂ O	0,47	86,62
MgO	0,45	0,92
K ₂ O	0,35	-
CuO	0,32	-
TiO ₂	0,32	-
PbO	0,17	-
SO ₃	0,13	-
MoO ₃	0,05	-
Sb ₂ O ₃	0,05	-
Nb ₂ O ₅	0,05	-
ZrO ₂	0,04	-
P ₂ O ₅	0,04	-
SrO	0,01	-

O pó do chamote das velas de ignição apresentou basicamente na sua composição os óxidos de alumínio e de Silício. O óxido ferro (provavelmente contaminante do processo de obtenção do chamote) e o óxido de titânio,

apresentam um somatório percentual abaixo do limite recomendado para cerâmicas de queima clara. A presença da alumina e sílica estão bem propícios para conferir à cerâmica boas propriedades refratárias e de dureza, conforme o Catálogo de matérias-primas (CBPM-IPT, 2006; CALLISTER, 2002).

No pó de extintor os resultados revelam um grande percentual de óxido de sódio (Na_2O), como era esperado, pois a carga extintora é formada basicamente de bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

Evidencia-se diante da composição dos pós das matérias-primas que, seguindo as recomendações técnicas para formulação, prensagem e sinterização, descritas anteriormente na fundamentação teórica, materiais e métodos, é possível se obter a β -alumina sódica a partir dessas matérias-primas.

4.1.2 – Difração de raios X (DRX)

A caracterização mineralógica é realizada através da comparação do espectro obtido no ensaio, com cartas padrões preestabelecidas. Os picos obtidos na difração estão relacionados com os planos cristalinos (h, k, l) dos respectivos materiais. As análises dos resultados obtidos são comparadas com as cartas padrões JCPDF cadastradas no ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

As análises de raios X das matérias-primas utilizadas na formulação da massa padrão para obtenção do isolador cerâmico de um fabricante de velas são mostrados nas figuras 4.1 a 4.5.

Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da alumina

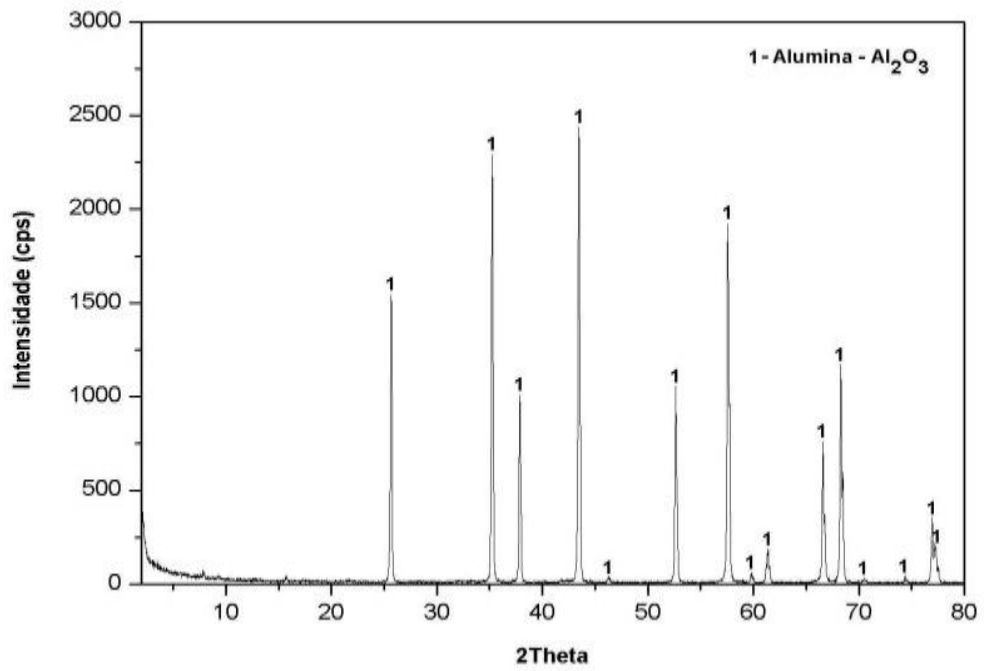


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da calcita

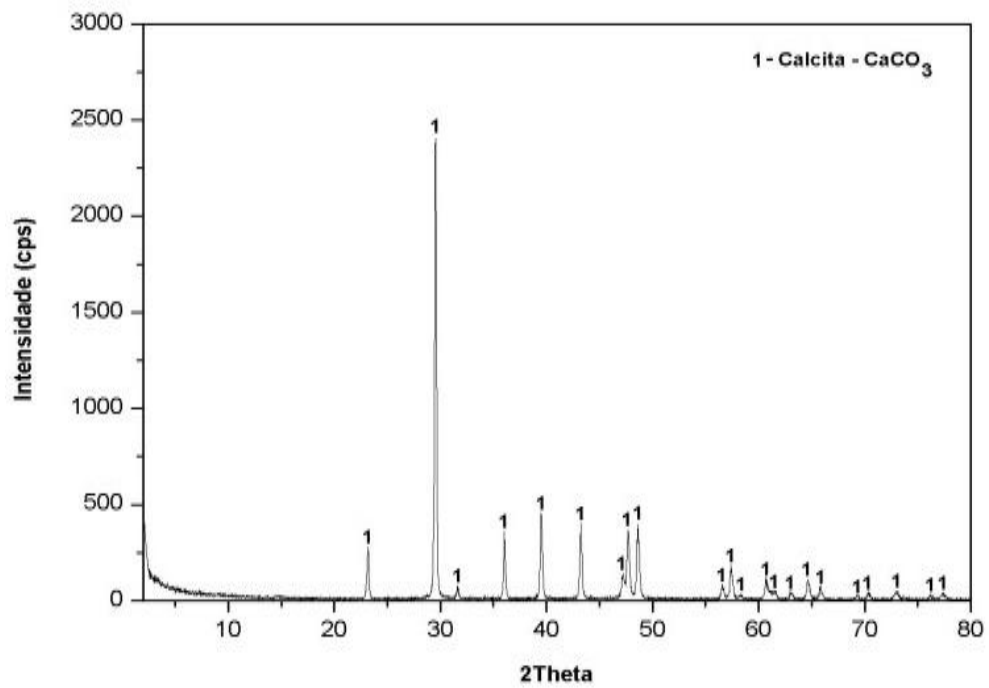


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do caulim

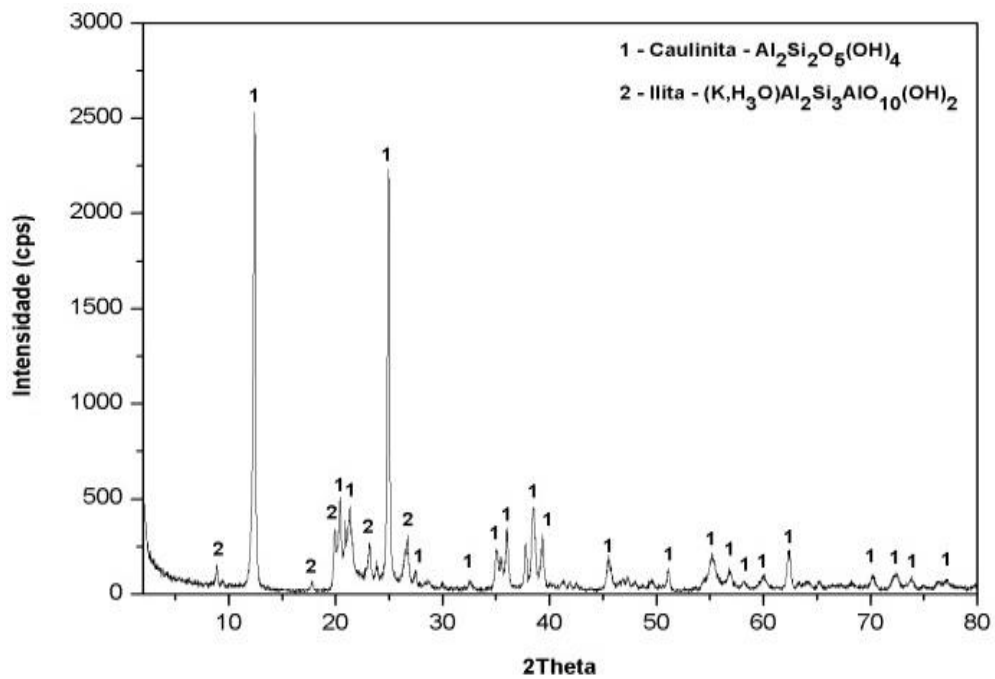
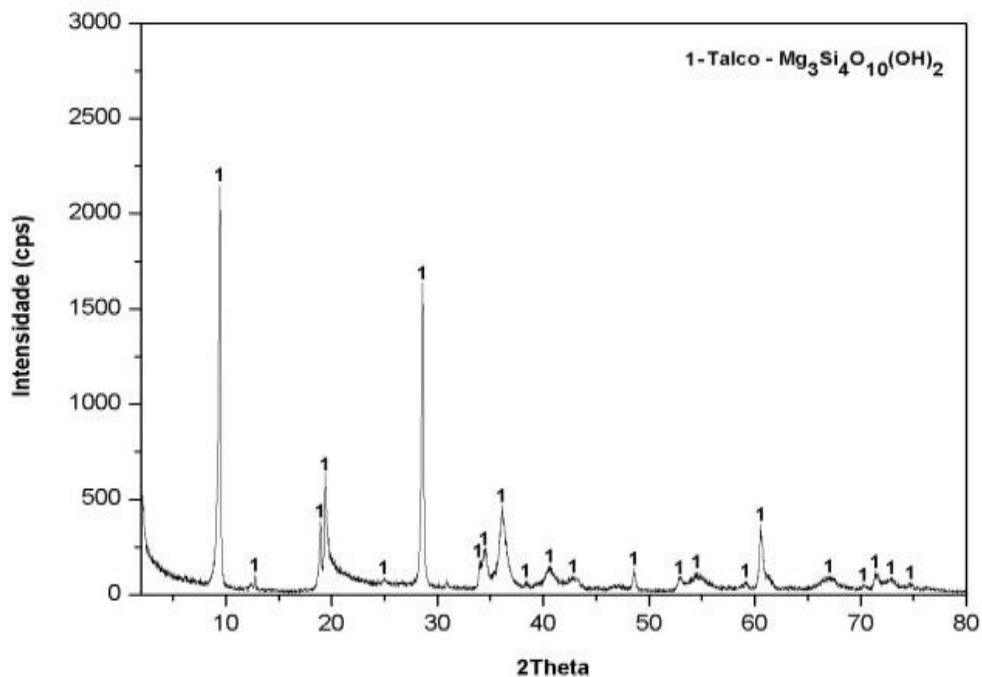


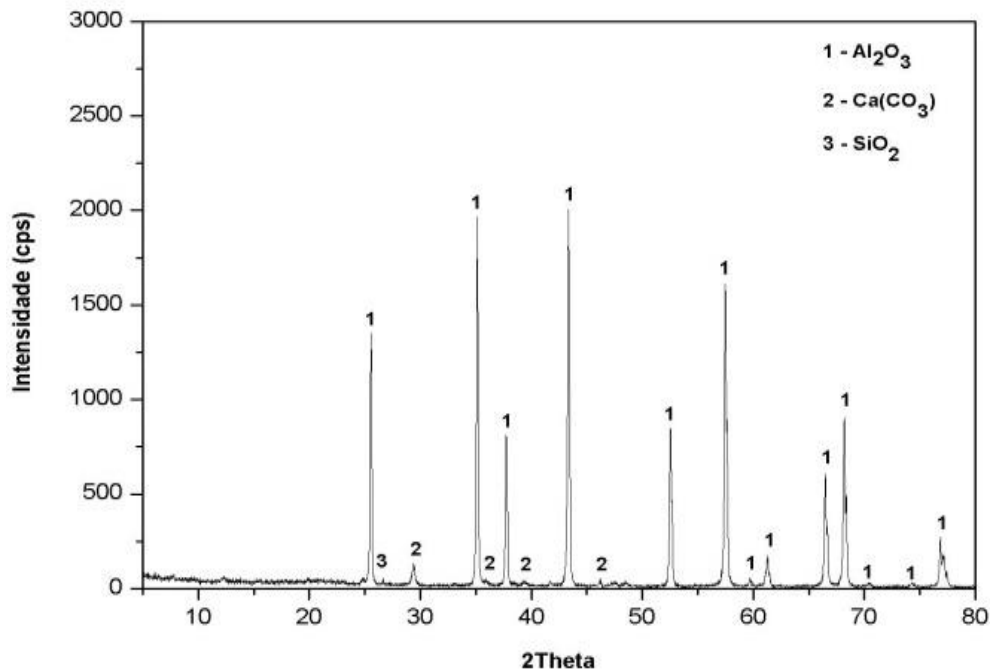
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X do talco



Segundo esse mesmo fabricante, para a formulação da massa padrão utilizada para obtenção do isolador cerâmico, é utilizada a seguinte proporção de matérias-primas: 91.0% de alumina, 4.8% de caulim, 3.5% de carbonato de cálcio e 0.7% de talco.

A partir dessa formulação, é obtida a massa padrão Bosch, cujo DRX é representado na figura 4.5.

Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da massa padrão



Através da análise do difratograma de raios X acima, conclui-se que a massa padrão utilizada tem predominância da alumina, o que confirma os dados obtidos na análise química, conforme FRX mostrado na tabela 4.1 (Composição química das materiais primas).

O chamote obtido do isolador cerâmico das velas de ignição inservíveis utilizadas nesse trabalho foi obtido com velas exclusivamente da Bosch e apresentou na sua composição química uma grande semelhança com a massa padrão, conforme os dados da tabela 4.1.

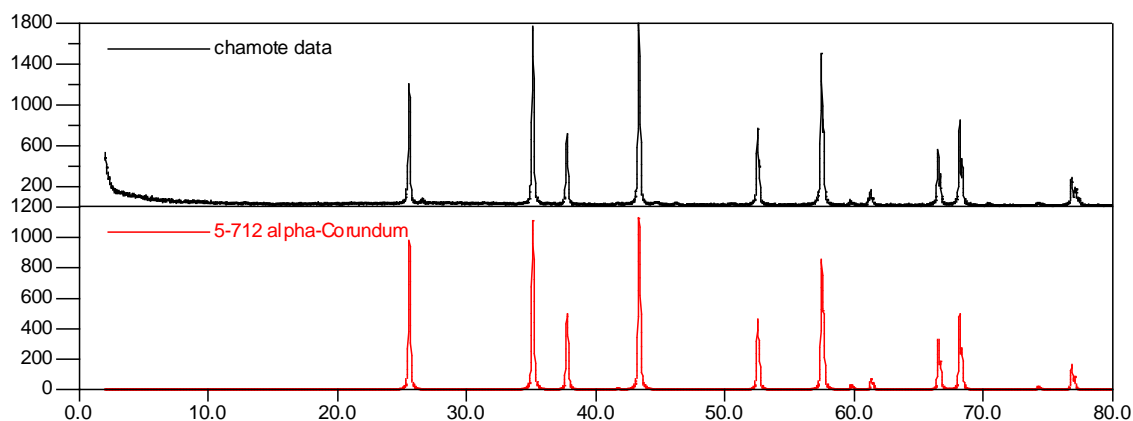
Tabela 4.2 – Comparação das composições químicas da massa padrão e do chamote

Óxidos Presentes	Concentração em peso (%)	
	Chamote de velas	Massa-Padrão(*)
Al ₂ O ₃	80,34	80,40
SiO ₂	6,11	4,80
CaO	3,00	4,53
Fe ₂ O ₃	1,18	0,13
ZnO	0,64	0,03
Na ₂ O	0,47	-
MgO	0,45	0,62
K ₂ O	0,35	0,16
CuO	0,32	0,03
TiO ₂	0,32	0,08
PbO	0,17	-
SO ₃	0,13	0,09
MoO ₃	0,05	-
Sb ₂ O ₃	0,05	-
Nb ₂ O ₅	0,05	-
ZrO ₂	0,04	-
P ₂ O ₅	0,04	0,03
SrO	0,01	0,02

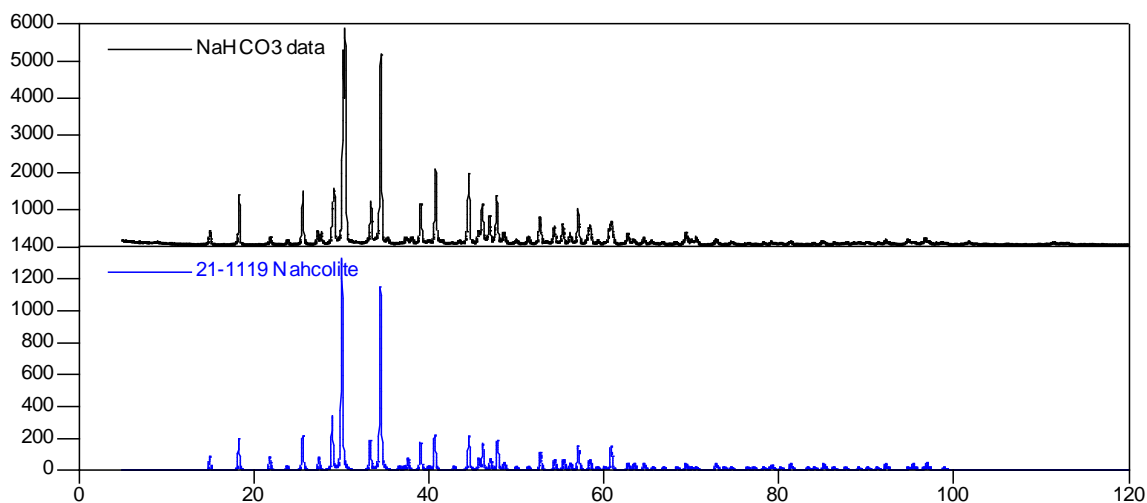
(*) 91.0% de alumina, 4.8% de caulim, 3.5% de carbonato de cálcio e 0.7% de talco.

Pela análise dos resultados, verifica-se que o percentual da alumina no chamote e na massa padrão é praticamente o mesmo, além do que massa padrão é isenta de Na₂O, enquanto o chamote apresentou um percentual de 0,47%, provavelmente oriundo de contaminação durante o processamento para obtenção do mesmo.

Na figura 4.6 apresenta-se o difratograma de raios x do chamote, o qual confirma os dados obtidos na tabela 4.2. onde a composição do chamote da vela de ignição, matéria-prima de maior atenção deste trabalho, é composto na sua quase totalidade de alfa alumina (α -Al₂O₃).

Figura 4.6 – Difratoograma de raios X do chamote da vela.

Na figura 4.7 é ilustrado o difratograma de raios X do pó de extintor, onde se confirma um alto percentual de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em comparação com os dados fornecidos na tabela 4.1, fonte de íons Na^+ necessária para a transformação de fase da alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) em beta alumina sódica ($\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), objeto de estudo deste trabalho.

Figura 4.7 – Difratoograma de raios X do pó de extintor

4.1.3 – Análises Térmicas

Segundo ACCHAR (2006), nesse ensaio obtém-se uma curva acumulativa da perda de peso com o aumento da temperatura, que representa a variação total do peso que ocorre na amostra até a temperatura vigente. Ainda seguindo o mesmo autor, essas perdas são atribuídas à saída de água livre (em torno de 100 °C), água estrutural (entre 400° e 550 °C), perda de CO₂ decorrente da queima de materiais orgânicos presentes na amostra e decomposição dos carbonatos de cálcio (CaCO₃-calcita) etc.

É registrada a diferença de temperatura e, conseqüentemente, de energia entre um material que se pretende investigar e o material de referência inerte (ACCHAR, 2006).

Nas figuras de 4.8 a 4.11 apresentam-se os resultados das análises termogravimétricas do pó de chamote de velas e de uma massa padrão utilizada pelo fabricante de velas de ignição Bosch.

Figura 4.8 – Análise térmica TG/DTG do pó de chamote de velas

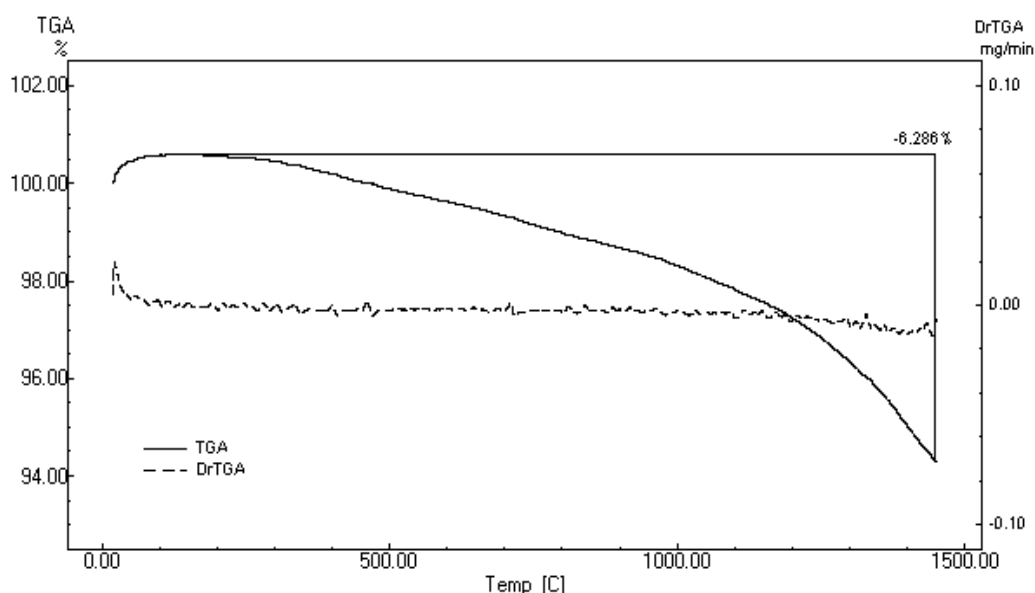
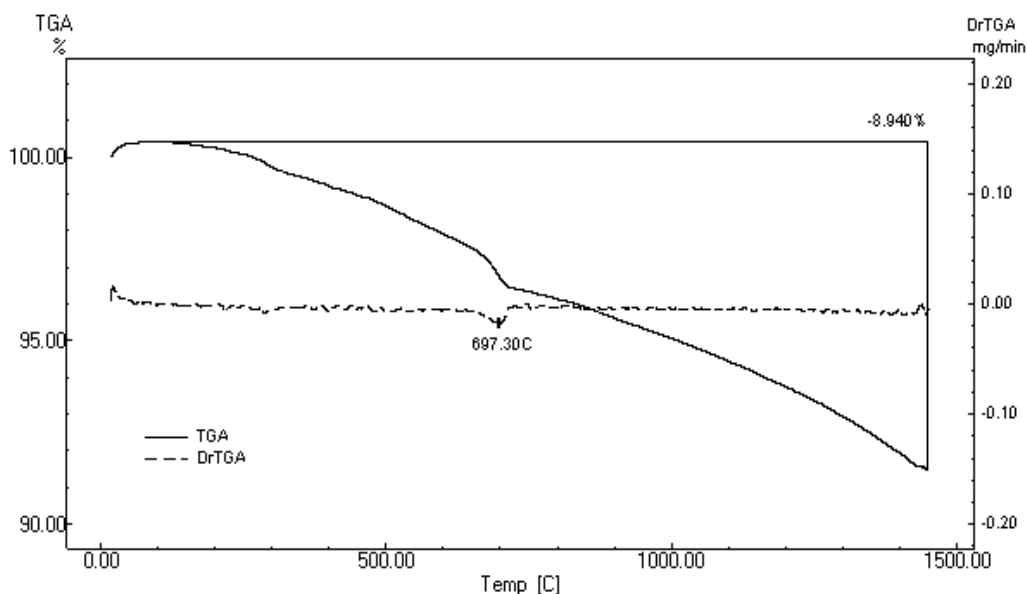


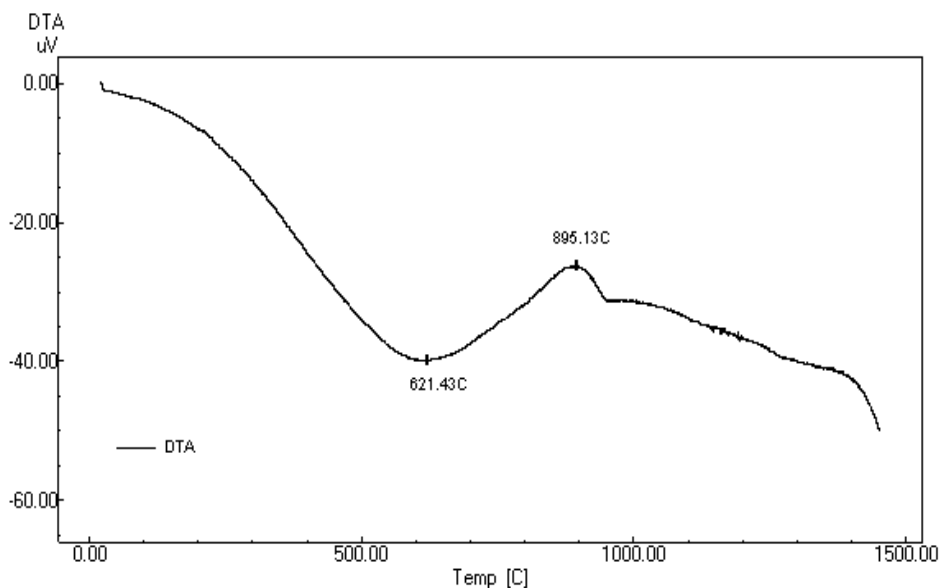
Figura 4.9 – Análise térmica TG/DTG da massa padrão de um fabricante de velas de ignição



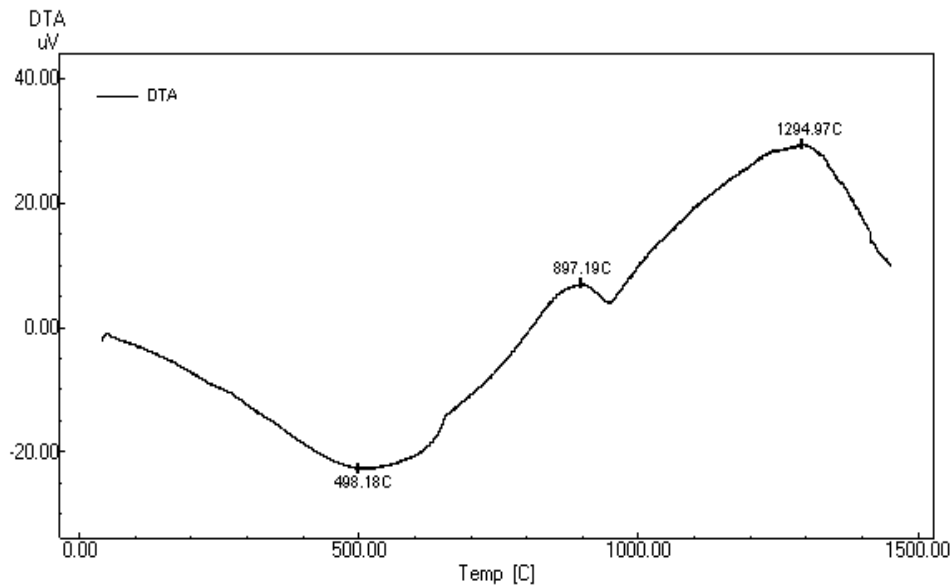
Comparando-se as figuras 4.8 e 4.9, verifica-se que a perda percentual de peso do chamote foi de 6,286%, inferior ao da massa padrão, que foi de 8,940 %.

Essa diferença de valor se deve ao fato de que o chamote é um produto já queimado, obtido da sinterização da massa padrão do isolador cerâmico da vela de ignição, onde já ocorreram diversas perdas de massa dos argilominerais presentes, tais como: perdas de água e gás carbônico associados à calcita, desidratação do caulim $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e do talco $3\text{MgO}_4\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})$ entre outros.

Analisando-se a figura 4.10 (ADT do chamote), infere-se que ocorram transformações similares abaixo da temperatura em torno de 1050 °C. Contudo, por ser um produto inerte, queimado a temperaturas muito superiores a 1000 °C (no processo de fabricação em torno de 1550 a 1650 °C), não existirão transformações de estruturas cristalinas da alumina na sua fase mais estável, a alumina- α , não o pico acima de 1000 °C.

Figura 4.10 – Curva Termodiferencial (ADT) do Chamote

Analisando-se a figura 4.11 (ATD da massa padrão utilizada na fabricação do isolador cerâmico de velas. A faixa compreendida no entorno do pico endotérmico (498,18 $^{\circ}\text{C}$), pode estar associada às perdas de água de retículo (água constitucional) e de CO_2 dos argilominerais presentes na mesma. O pico exotérmico (897,19 $^{\circ}\text{C}$), evidencia possíveis transformações de fase da alumina, seguida de um novo pico endotérmico (980 $^{\circ}\text{C}$), associado a novas prováveis transformações de fases intermediárias e, finalmente, no pico exotérmico (1.294,97 $^{\circ}\text{C}$) todas as fases transitórias da alumina se transformam da forma mais estável da alumina, a alfa. Estas sequências de transformações de estruturas cristalinas podem variar em função de diversos fatores: tamanho das partículas, presença de impurezas, histórico e condições de temperatura de sinterização (tempo e temperatura) que afetam notadamente a temperatura na qual ocorre cada transformação.

Figura 4.11 – Curva Termodiferencial (ADT) da massa padrão de um fabricante de velas de ignição

4.1.4 – Análise granulométrica (AG)

O tamanho das partículas tem importância significativa na obtenção de produtos cerâmicos de boa qualidade técnica, pois o mesmo influencia diretamente nas reações de vitrificação e densificação na queima.

Nas figuras de 4.12 e 4.16 apresentam-se os resultados da análise granulométrica cumulativa das matérias-primas e das massas formuladas, em composições de base molar ($\text{NaHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Figura 4.12 – Distribuição granulométrica cumulativa do pó de chamote de velas de ignição

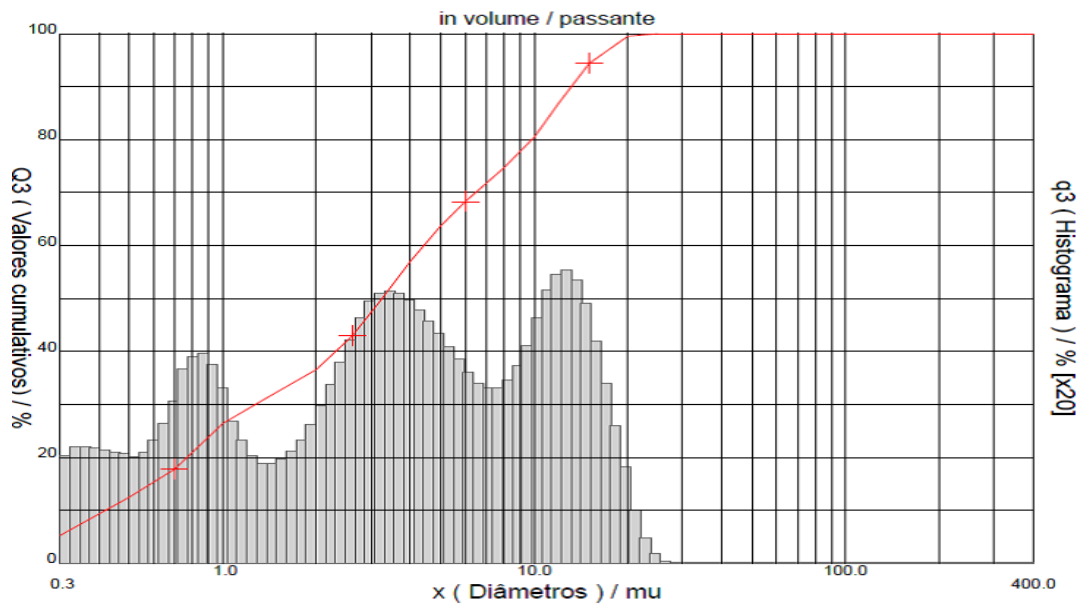


Figura 4.13 – Distribuição granulométrica cumulativa do pó de extintor

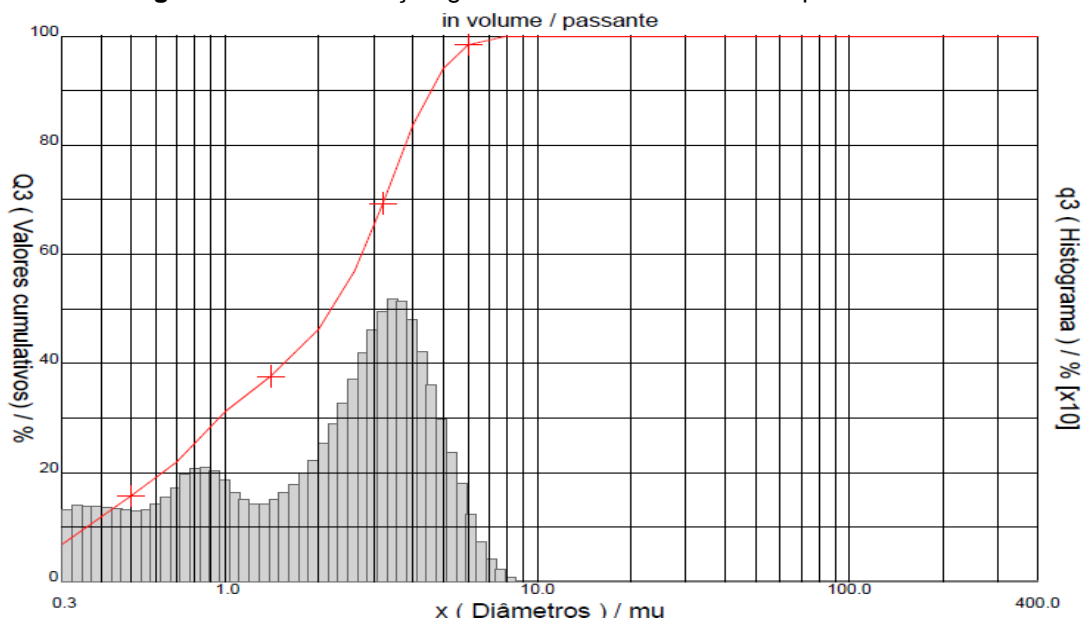


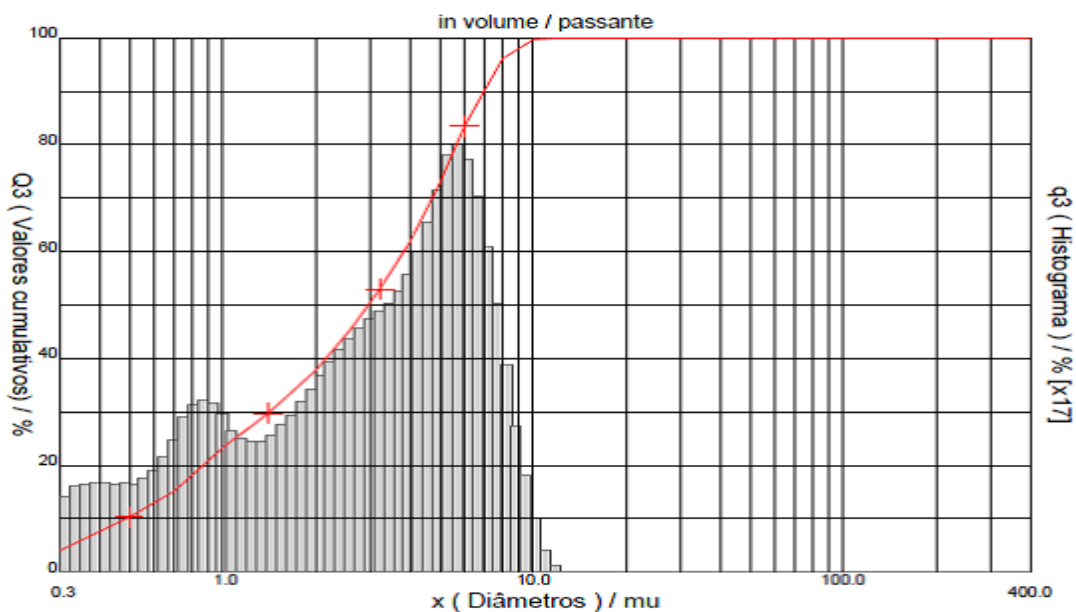
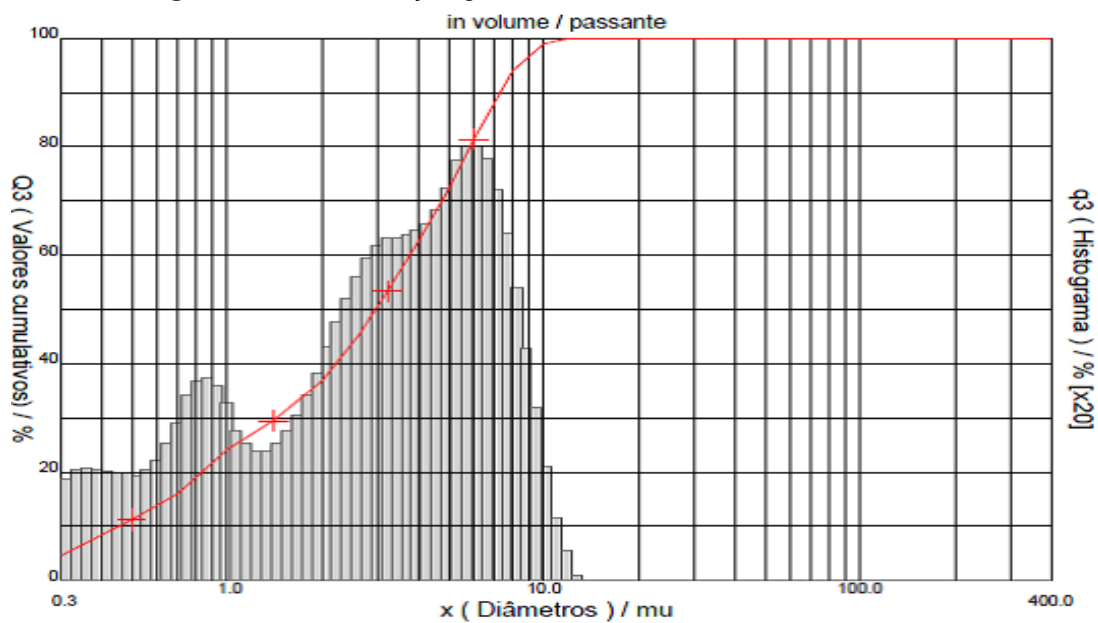
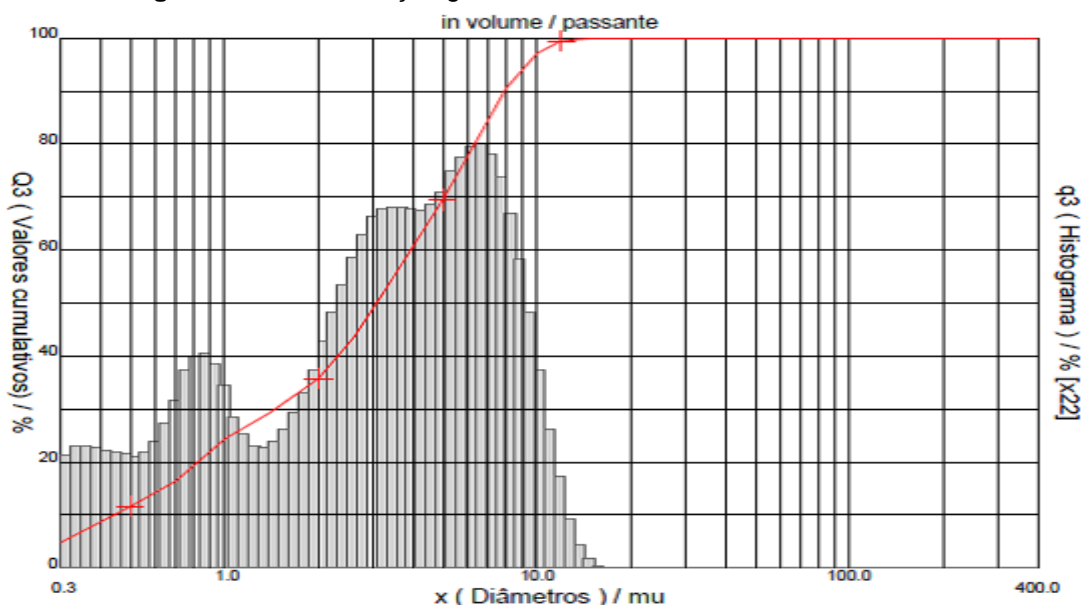
Figura 4.14 – Distribuição granulométrica cumulativa da massa M1:9**Figura 4.15** – Distribuição granulométrica cumulativa da massa M1:10

Figura 4.16 – Distribuição granulométrica cumulativa da massa M1:11

Na tabela 4.3 mostram-se, de forma resumida, os resultados das análises granulométricas das partículas constituintes das matérias-primas e das massas cerâmicas formuladas.

Tabela 4.3 – Distribuição granulométrica das primas e massas formuladas (μm)

Massas Cerâmicas	Valor Médio	Distribuição granulométrica cumulativa (%)		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Chamote de velas	5,16	0,42	3,24	13,19
Pó de extintor	2,33	0,36	2,19	4,58
Formulação M1:9	3,38	0,49	2,94	6,96
Formulação M1:10	3,47	0,45	2,94	7,31
Formulação M1:11	3,71	0,44	3,07	7,91

Pela análise dos resultados, verifica-se que o chamote de velas de apresentou um valor de tamanho médio de partículas igual a 5,16 μm , fato esse justificado por se tratar de um material sinterizado a altas temperaturas (superiores a 1500 °C) que apresenta elevada dureza e resistência à moagem.

Já o pó de extintor apresentou um valor de tamanho médio de 2,33 μm , dentro do que era esperado para esse tipo de material utilizado como pó para extinção de princípios de incêndios, através da formação de uma nuvem sobre as chamas (NBR 12962/1998 da ABNT).

Os valores de tamanho médio das formulações (M1:9, M1:10 e M1:11) foram bem próximos entre si (3,38; 3,47 e 3,71 μm), estando de acordo com as proporções molares ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) equivalentes, utilizadas nas suas respectivas formulações, através da mistura e moagem dos pós de chamote e de extintor, com maior quantidade do primeiro.

4.2 – Caracterização dos corpos-de-prova a verde

Neste subitem serão apresentados os resultados das análises físicas realizadas nos corpos-de-prova a verde.

4.2.1 – Densidade e compactidade

O comportamento da massa cerâmica a ser queimada depende, dentre outras propriedades, da sua compactidade a verde, entendida essa como a relação entre a densidade aparente e a densidade absoluta; sendo essa razão um valor compreendido entre 0 e 1, indicando o grau de empacotamento das partículas no corpo verde prensado.

Os resultados da densidade aparente (MEA), densidade absoluta (MER) e da compactidade a verde são indicados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Propriedades físicas dos corpos verdes

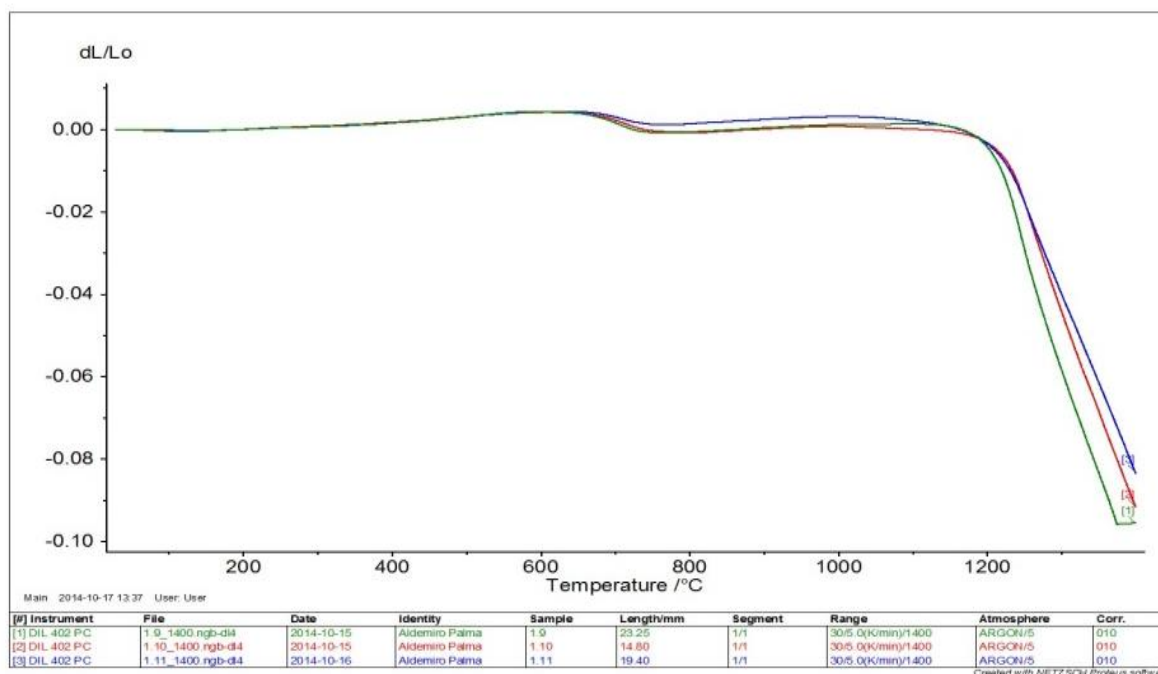
Massas	MEA (g/cm^3)	MER (g/cm^3)	Compactidade (%)
MA1:9	2,19	2,78	0,79
MA1:10	2,16	2,78	0,78
MA1:11	2,17	2,79	0,78

De acordo com os valores encontrados, pode se afirmar que os empacotamentos das massas a verde não ficaram comprometidos, o que possibilita uma queima dos corpos controlada.

4.2.2 – Análise dilatométrica

A dilatometria é a técnica que mede a mudança nas dimensões de uma amostra em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma quantidade de calor com programação controlada. A expansão térmica de uma substância é geralmente medida pelo acompanhamento da mudança do comprimento em uma dada direção em função da temperatura, sendo que isto é experimentalmente mais simples do que acompanhar a mudança no volume da amostra (WENDHAUSEN, 2004). Para massas cerâmicas, a principal resposta obtida nesse ensaio é a temperatura onde começa a acontecer a sinterização, evidenciada no gráfico da dilatometria pela brusca contração volumétrica, conforme observa-se na figura 4.17, onde são mostradas as curvas dilatométricas das massas formuladas com as matérias-primas constituídas do pó do chamote de velas de ignição e do pó de extintores.

Figura 4.17 – Análise dilatométrica das massas formuladas M1:9, M1:10 e M1:11



As curvas se apresentam muito semelhantes. Não há praticamente variações dimensionais das amostras até próximo de 650 °C, onde se verifica uma leve contração, provavelmente decorrente da decomposição térmica do carbonato de

sódio presente. Em torno da temperatura de 1200 °C evidencia-se a brusca contração, caracterizando o início do processo de sinterização. Em comparação à temperatura de sinterização do isolador cerâmico da vela de ignição (1550 °C, Fig. 2.1), verifica-se uma diminuição na temperatura. Tal diminuição justifica-se pelo fato do chamote do resíduo ser um material mais inerte do que sua massa cerâmica original e também, pela presença do óxido de sódio proveniente do pó de extintor (fundente que reduz a temperatura de sinterização).

4.3 – Caracterização dos corpos-de-prova após a queima

Neste subitem apresentam-se os resultados das análises físicas realizadas nos corpos-de-prova em função das temperaturas de queimas: 800 °C, 1.000 °C e 1.200 °C e as formulação das massas cerâmicas M1:9, M1:10 e M1:11 em proporções molares de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.3.1 – Absorção de água (AA)

Conforme valores da tabela 4.5, verifica-se que a absorção de água dos corpos de prova após a queima decresce com o aumento da temperatura do patamar de sinterização. A contribuição da temperatura na redução da absorção de água é decorrente do fechamento dos poros provocados pela fusão dos elementos com características fundentes existentes no material (VIEIRA et al., 2007). De acordo com a literatura, o limite de absorção de água ideal para cerâmicas deve ser inferior a 5% (NBR 13817,1997). Os corpos-de-prova tiveram valores de absorção de água inferiores ao recomendado.

Tabela 4.5 – Absorção de água dos corpos-de-prova sinterizados

Temperatura de queima (°C)	Absorção de água (%)		
	M1:9	M1:10	M1:11
800	2.92	2.82	2.86
1000	2.45	2,42	2,50
1200	2.11	2.12	2.12

4.3.2 – Porosidade (PA)

Na tabela 4.6 apresentam-se os resultados obtidos na análise da porosidade aparente. Os valores apresentam uma coerente relação com a absorção de água.

Tabela 4.6 – Porosidade aparente dos corpos-de-prova sinterizados

Temperatura queima (°C)	Porosidade aparente (%)		
	M1:9	M1:10	M1:11
800	5,36	5,34	5,34
1000	1,67	1,45	1,45
1200	0,99	0,84	0,83

4.3.3 – Retração linear de queima (RLq)

Na tabela 4.7, apresentam-se os resultados obtidos na análise da retração linear de queima. O aumento da temperatura elevou a retração linear.

Tabela 4.7 – Retração Linear dos corpos-de-prova sinterizados

Temperatura queima (°C)	Retração linear (%)		
	M1:9	M1:10	M1:11
800	8,06	8,07	8,07
1000	8,30	8,32	8,30
1200	8.67	8,66	8,33

4.3.4 – Massa específica aparente (MEA), massa específica real (MER) e compacidade dos corpos-de-prova sinterizados.

Na tabela 4.8 apresentam-se os resultados das propriedades físicas: massa específica aparente (MEA), real (MER) e compacidade dos corpos-de-prova sinterizados.

Tabela 4.8 – Propriedades físicas dos corpos sinterizados

T(°C)	Massas	MEA (%)	MER (%)	Compacidade
800	MA1:9	2,05	2,59	0,79
	MA1:10	2,07	2,62	0,79
	MA1:11	2,07	2,65	0,78
1000	MA1:9	2,40	2,69	0,89
	MA1:10	2,40	3,72	0,88
	MA1:11	2,49	2,86	0,87
1200	MA1:9	2,50	2,84	0,88
	MA1:10	2,52	2,83	0,89
	MA1:11	2,52	2,83	0,89

Os dados obtidos nos mostram que a compacidade teve um aumento com o aumento da temperatura e com poucas variações nas temperaturas de 1000 °C e 1200 °C. Os maiores valores obtidos para a MEA (2,52) são aqueles na temperatura de sinterização de 1200 °C, valores esses que estão de acordo com os menores valores de absorção de água (AA), encontrados na tabela 4.5 e de porosidade aparente (PA), encontrados na tabela 4.6.

4.3.5 – Difração de raios X (DRX)

Os materiais cristalinos são identificados a partir da comparação do espectro de difração obtido no ensaio com padrões preestabelecidos. Os picos de difração obtidos na análise de difração de raios-x deverão estar relacionados com planos cristalinos (h, k, l) de determinado material cristalino (ACCHAR, 2006).

Os resultados dos DRX de alguns corpos-de-prova sinterizados nas diferentes temperaturas de patamares de queima e intervalo de tempo de permanência, nas diversas formulações propostas, são apresentados nas figuras de 4.18 a 4.20.

Figura 4.18 – DRX do pó do corpo-de-prova M1:9, 1200 °C, 2 h

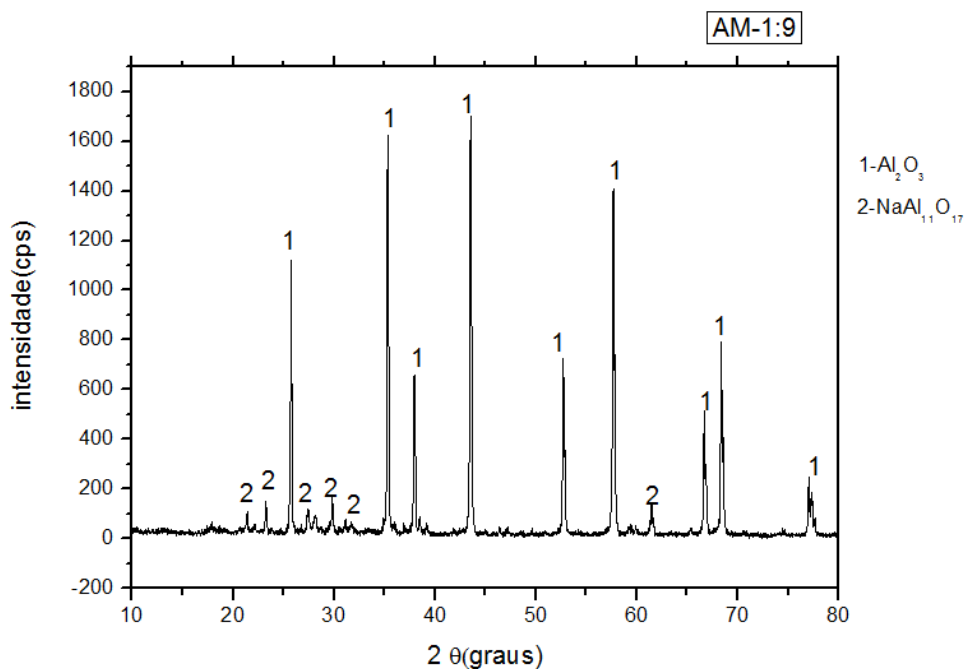


Figura 4.19 – DRX do pó do corpo-de-prova M1:10, 1200 °C, 2 h

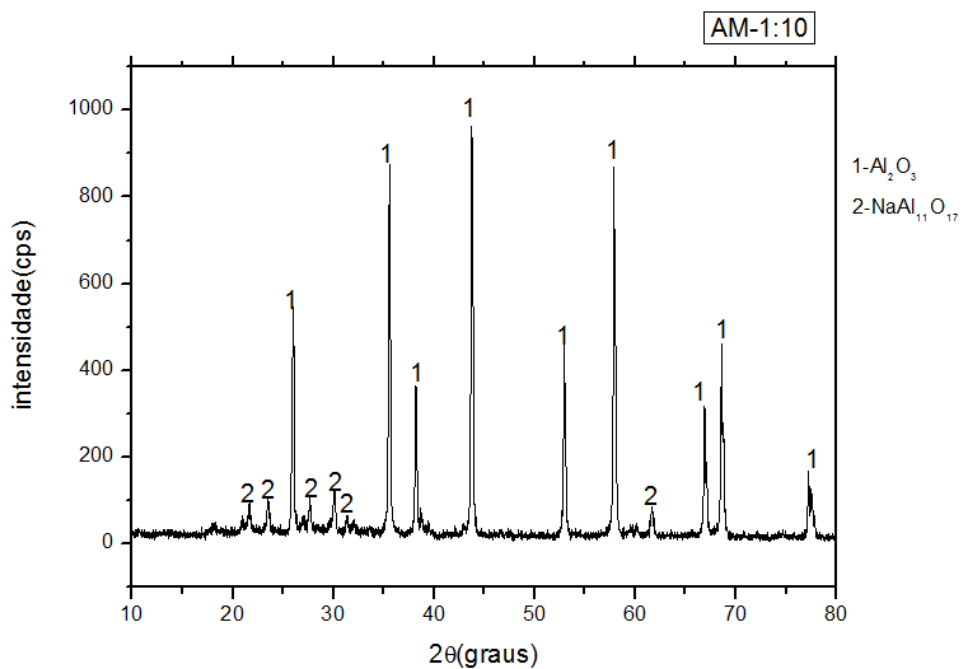
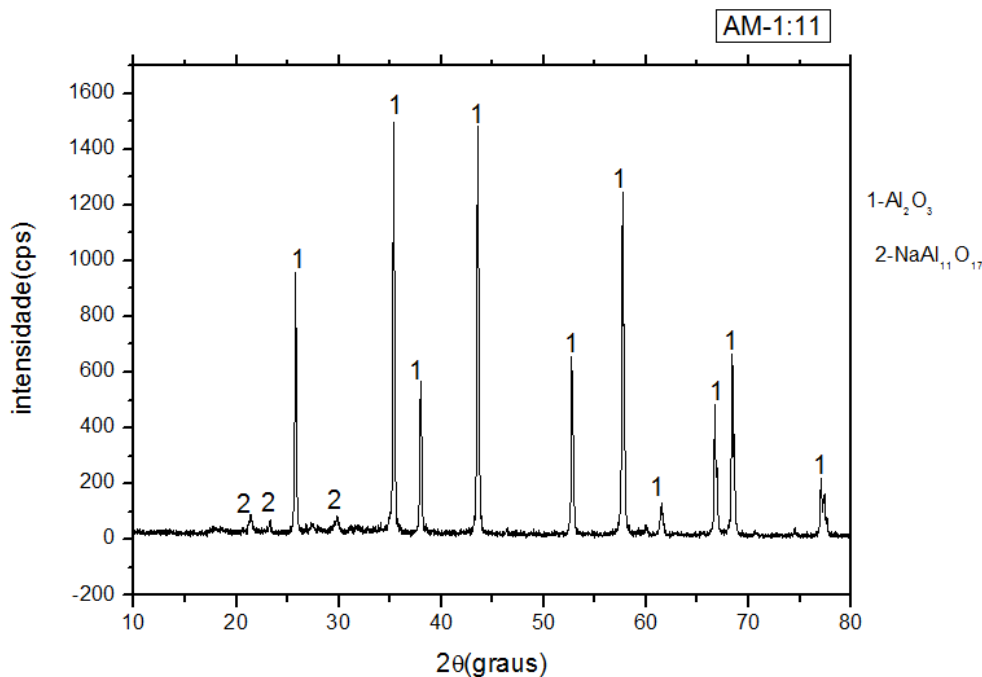


Figura 4.20 – DRX do pó do corpo-de-prova M1:11, 1200 °C, 2h



Os difratogramas mostram a prevalência da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a qual, sendo termodinamicamente mais estável que a fase $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, permaneceu quase que na sua totalidade inalterada. As pequenas frações da $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ que aparecem como traços se confundem com a linha de base. É provável que, pelo fato do pó de chamote ser um material inerte e reaproveitado (com possíveis impurezas presentes), tenha influenciado na reatividade com o óxido de sódio oriundo do pó de bicarbonato de sódio dos extintores (resíduo higroscópico e também com possíveis impurezas), fatos esses que podem ter alterado as quantidades dos materiais de partida para a formulação das massas, que tiveram sua base em proporções molares, nas quais exigem uma precisão elevada.

Em um trabalho similar, HASEGAVA (2007), obteve melhores resultados nas transformações de fase, utilizando para tal propósito a mistura de óxidos de sódio e alumina com altos padrões de pureza, além disso, utilizou o carbonato de lítio (Li_2O_3), em proporção molar de 0,3%, com a finalidade de controlar as transformações de fases paralelas, como por exemplo: a difusão da β'' -alumina numa fase dupla de aluminato de sódio e de beta alumina.

Outro fator determinante foram os patamares de queima utilizados. Conforme representado no diagrama da figura 2.9 (diagrama de equilíbrio $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), é

provável que, em temperaturas mais elevadas (acima de 1200 °C), a fase beta seja formada com maior intensidade.

Finalmente, após a queima dos corpos à verde nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, depois de resfriados e abertos os cadinhos, foi constatada a presença de minúsculos pontos de coloração branca nas paredes internas dos mesmos, provavelmente gerados pela vaporização dos íons Na⁺ durante a sinterização, que é prevista para temperaturas iguais ou superiores a 892 °C. Esse fator deve ter influenciado também na redução de obtenção da fase desejada de beta alumina sódica.

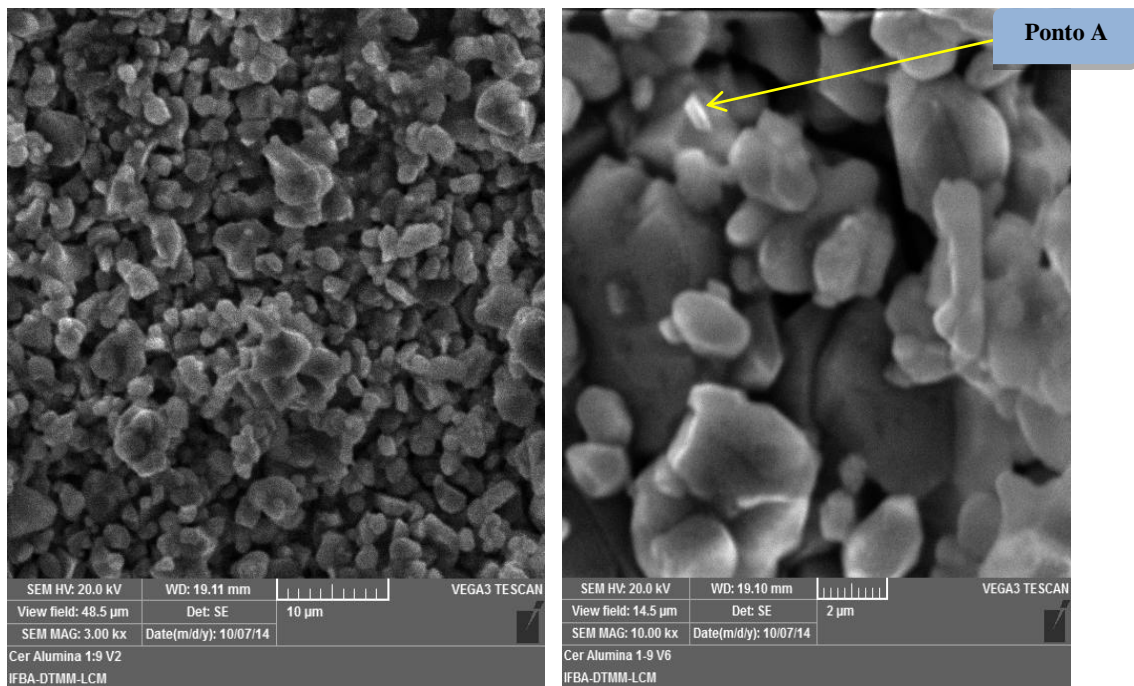
4.3.6 – Microestrutura dos corpos de prova sinterizados

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos.

Como o nome sugere, análise por MEV nos fornece a microestrutura com informações importantes da estrutura das cerâmicas. Através da mesma podemos identificar fases cristalinas, matriz vítrea e poros.

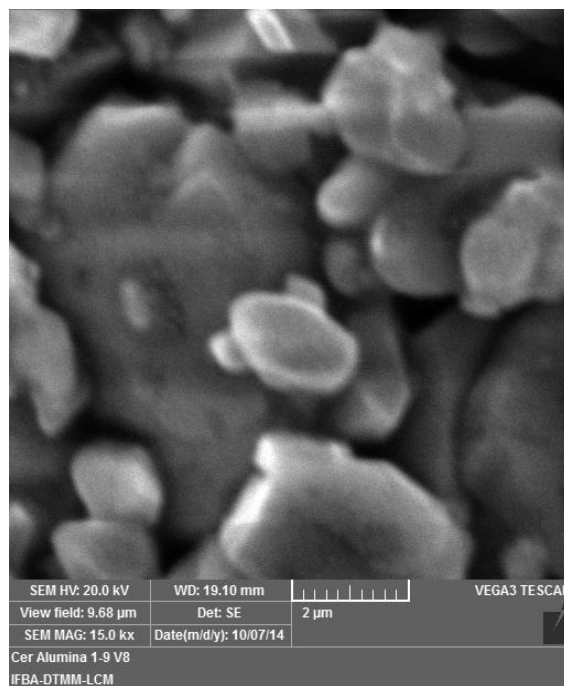
Nas figuras de 4.21 (a), (b) e (c); 4.22 (a), (b) e (c) e; 4.23 (a) (b) e (c), mostram-se as micrografias das fraturas obtidas via MEV, das amostras M1:9, M1:10 e M1:11, sinterizadas no patamar queima de 1200 °C e durante 2 horas.

Figura 4.21 – MEV da amostra M1:9 sinterizada a 1200 °C, 2h



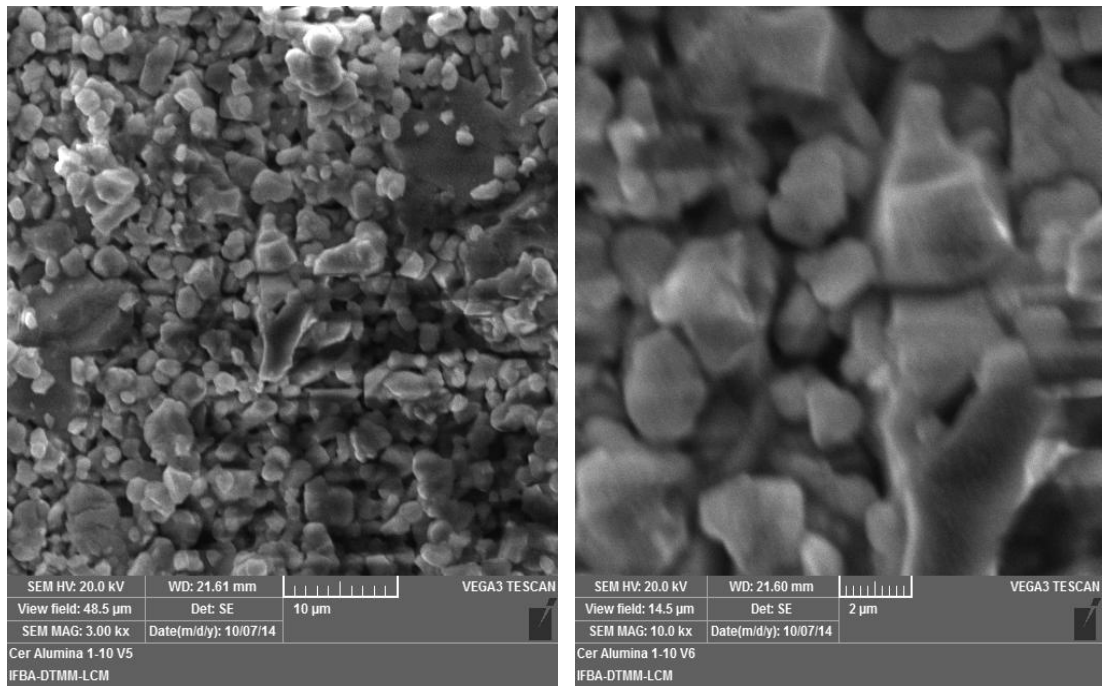
(a)

(b)



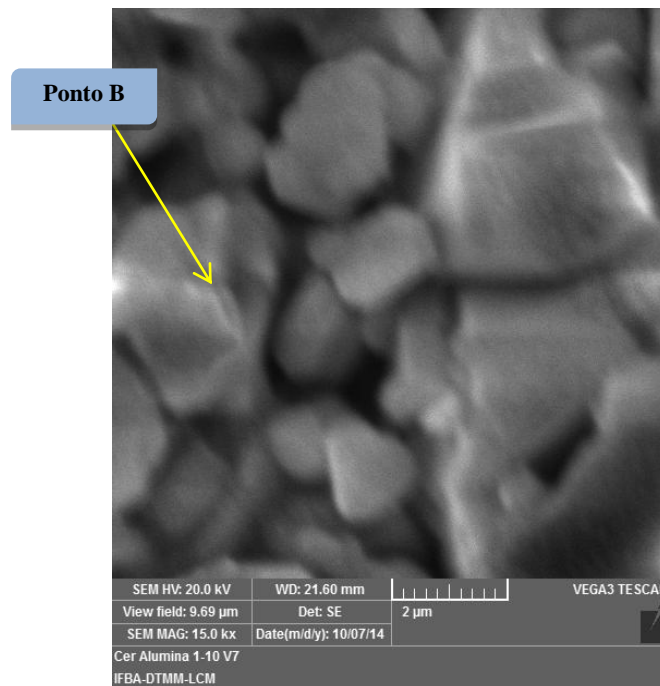
(c)

Figura 4.22 – MEV da amostra M1:10 sinterizada a 1200 °C, por 2h



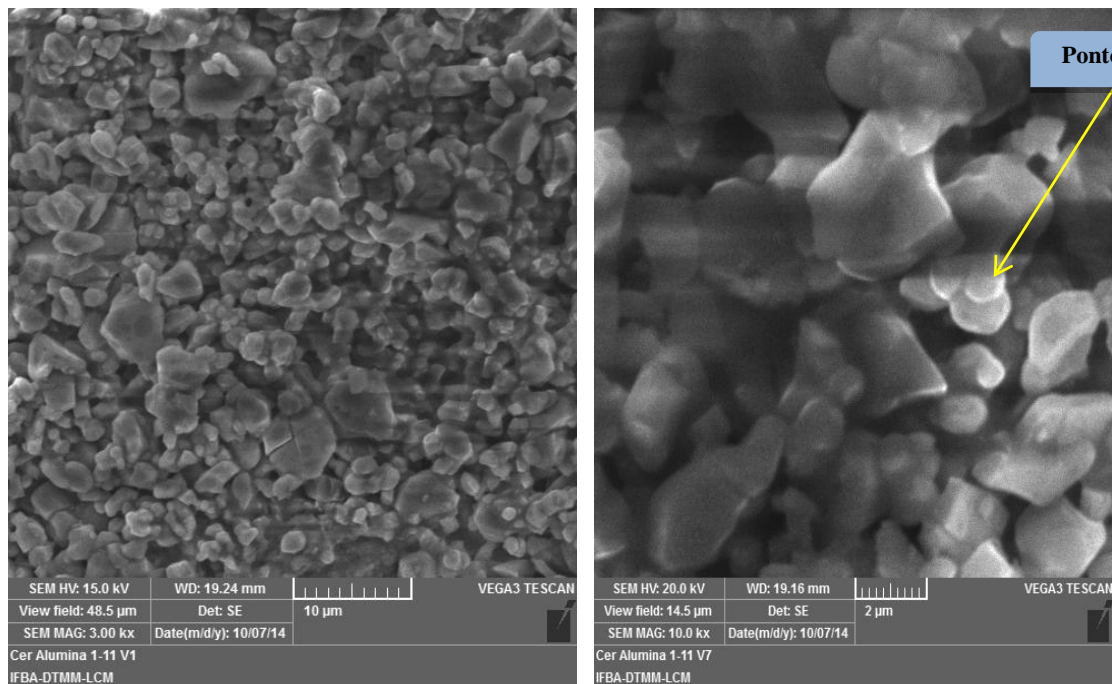
(a)

(b)



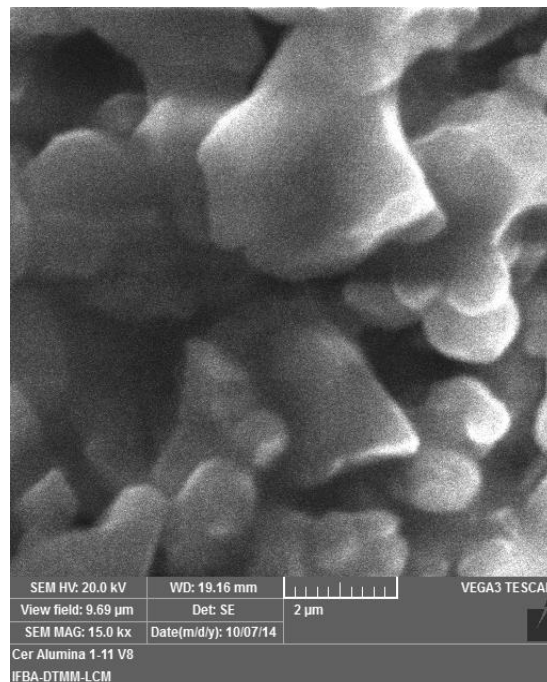
(c)

Figura 4.23 – MEV da amostra M1:11 sinterizada a 1200 °C, por 2h



(a)

(b)



(c)

Genericamente, podemos evidenciar pela análise dos MEV das amostras que existe realmente a prevalência da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em relação à $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, confirmadas pelas análises de DRX já descritas anteriormente. É provável que os grãos mais

arredondados sejam da alfa alumina que possuem predominância quase que total em relação aos mais alongados, finos e mais claros.

Os EDS correspondentes às amostras, apresentados nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26; demonstram, igualmente, picos acentuados de alumínio, silício e magnésio e reduzidos de sódio e cálcio, repetindo-se tal fato em todas as demais formulações.

Embora não quantitativa, a análise por EDS comprova mais uma vez os fatos conclusivos descritos anteriormente: a acentuada presença de alumínio (provavelmente na fase α -Al₂O₃), silício, magnésio e cálcio em fases secundárias (provavelmente, vítrea e amorfa) e a reduzida de sódio, provavelmente na Na- β -Al₂O₃. Tais evidências estão em conformidade com as análises químicas por FRX, apresentadas na tabela 4.2 (composição química das materiais primas).

Nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26, apresentam-se os EDS dos pontos assinalados nas figuras 4.21(b), 4.22(c) e 4.23(b) obtidos dos corpos-de-prova com formulações M1:09; M1:10 e M1:11, respectivamente, sinterizados no patamar de 1200 °C no tempo de permanência de duas horas.

Figura 4.24 – EDS do ponto assinalado “A” da amostra M1:9, 1200 °C, 2h

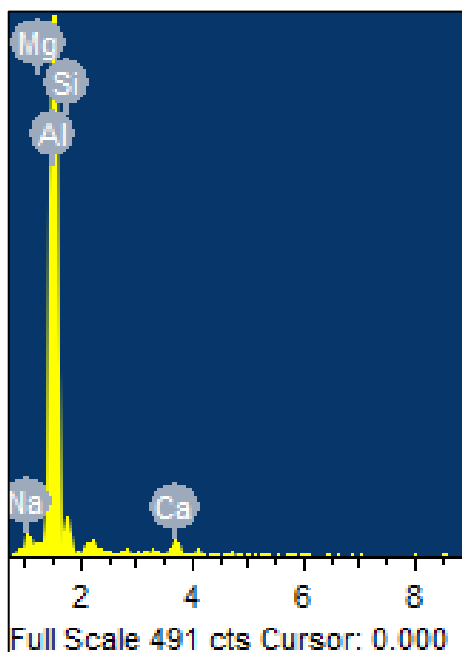


Figura 4.25 – EDS do ponto assinalado “B” da amostra M1:10, 1200 °C, 2h

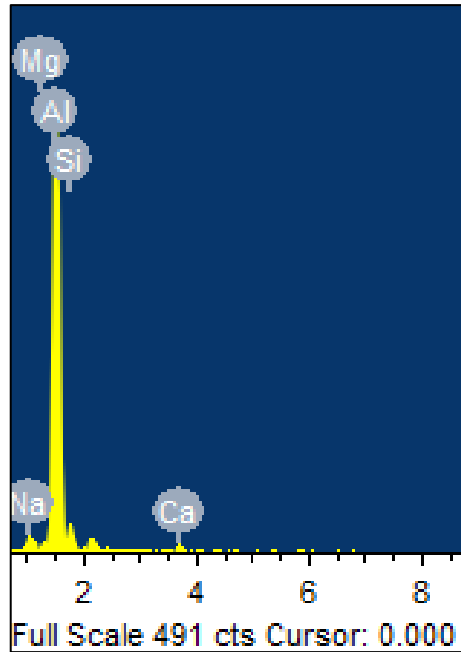
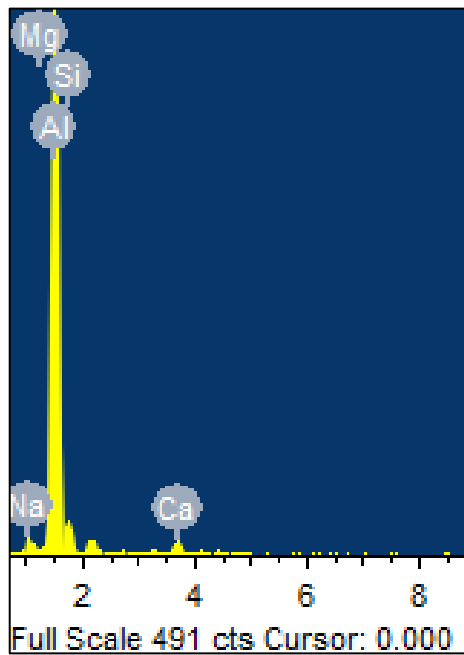


Figura 4.26 – EDS do ponto assinalado “C” da amostra M1:11, 1200 °C, 2h



5 – CONCLUSÕES

Fundamentando-se no conjunto de resultados apresentados e discutidos neste trabalho, referente às propriedades físicas, químicas e tecnológicas, conclui-se que:

- Em todos os patamares de queima (800 °C, 1000 °C e 1200 °C), há constatação da prevalência da fase alfa alumina (Al_2O_3) em comparação com a beta alumina sódica ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), sendo que no patamar de queima de 1200 °C e permanência de 120 minutos, evidenciou-se uma maior presença da fase de beta alumina sódica;
- O caráter inerte da alfa alumina (Al_2O_3), obtida pelo reaproveitamento do resíduo do isolador cerâmico das velas de ignição, produto sinterizado a altas temperaturas, e a vaporização do íon sódio metálico (Na^+) durante o processo de queima, foram fatores determinantes para o baixo rendimento de obtenção da beta alumina sódica ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$);
- O aumento da temperatura de queima incrementou a compactidade e a retração linear de queima, diminuindo a absorção de água e porosidade aparente dos corpos sinterizados nos patamares de queima considerados na pesquisa; e
- Pela análise e interpretação dos resultados obtidos, ficou evidente a viabilidade de utilização dos resíduos obtidos a partir do isolador cerâmico das velas de ignição e do pó químico inservível de extintores de incêndio, respectivamente, como fonte de alfa alumina (Al_2O_3) e óxido de sódio (Na_2O) em processos cerâmicos, necessitando-se apenas de melhorias no tratamento e controle das variáveis que exercem influência direta no rendimento dos resultados pretendidos.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

No início dos trabalhos de pesquisa, buscou-se o reaproveitamento do isolador cerâmico das velas de ignição e do pó residual de extintores submetidos à manutenção, por se tratarem de passivos ambientais de grande montante.

Diante dos resultados obtidos em escala laboratorial, foi possível prever a utilização de tais resíduos em processos cerâmicos, para tanto, sugere-se que:

- Sejam estudados outros processos de síntese com a utilização desses resíduos, tais como precipitação e sol-gel, nos quais é possível um maior controle de parâmetros estequiométricos e térmicos;
- Utilizar o processo de prensagem isostática do pó cerâmico e reduzir o diâmetro médio de partículas para valores inferiores a 0,5 μm , podendo isso ser feito por meio de um moinho vibratório, para promoção de uma maior densificação na sinterização;
- Viabilizar o uso do resíduo do isolador cerâmico de velas de ignição para outros fins, tais como: cimentos, carga para materiais compósitos, cacinhos cerâmicos, entre outros;
- Viabilizar o uso do pó químico de extintores para outros fins, tais como: processamento de fibras sintéticas, obtenção de corretivos de solo, entre outros.
- Por fim, viabilizar tecnicamente o reaproveitamento dos resíduos metálicos oriundos das velas de ignição, para fins de obtenção de ligas metálicas.

REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W. **Materiais cerâmicos**: caracterização e aplicações . Natal-RN: Ed. UFRN, 2006.
- ACCHAR, W. **Materiais cerâmicos**: ciência e tecnologia. Natal-RN: Ed. UFRN, 2000.
- Associação Brasileira de Cerâmicas. **Informações Técnicas - Definição e Classificação**. 2014.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Implantes para Cirurgia: materiais cerâmicos à base de alumina de alta pureza**. NBR ISO-6474/ 1998.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Placas cerâmicas para revestimento-especificação e métodos de ensaios**. ABNT-NBR 13.818/1997.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos sólidos**: classificações. NBR ISO 10004, 2 ed., 2000.
- BACK, N. E. **Metodologia de produtos industriais**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1983.
- BAGWELL, R. B., MESSING, G. L. **Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina**. Key Engineering Materials, v. 115, pp 45-63, 1996
- BARBOSA, D.S., SILVA, J.E., MACHADO, R.A.F., HOTZA, D.. **Controle e automação na indústria cerâmica: estudo de caso na fabricação de porcelanato no Brasil**. Revista Cerâmica Industrial, v.13 (4), pp. 23-30, 2008.
- BARSOUM, G. R. Active materials and adaptive structures. **Smart Materials and Structures**. v. 6, USA, 1997.
- BELLO, C. V. V. **Zeri: uma proposta para o desenvolvimento sustentável, com enfoque na qualidade ambiental voltada ao setor industrial**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1998. Disponível em <http://www.eps.ufsc.br/disserta98/bello/#A>. Acesso em 12/12/2009.
- BERGERON, C. G., S.H. RISBUD, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, American Ceramic Society, 1984.
- BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3 ed. São Paulo, Ed. Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002, 262 p.
- BOSCH. **Revista Bosch**. Disponível em <http://www.bosch.com.br/br>. Acesso em 20/11/2008.
- BRASIL, Departamento Nacional do Trânsito. Disponível em www.denatran.gov.br. Acesso em 05/01/2010.

- BROWN, A. J., BULTITUDE, J., J. M. WINBOW, H. D., WITEK, S. **Raw materials**. Engineered Materials Handbook Ceramics and Glasses, v. 4 pp. 43-51, 1991.
- CALLISTER Jr., W. D., *Materials Science & Engineering. An Introduction*. Third Edition. Editora John Wiley & Sons, 1994.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed. Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro-RJ, 2002. 589p.
- CASAGRANDE, M. N. **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2002. 84 p.
- CASTRO, R. R., **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2005.
- CHIH, H. W., DENG, F L., PEN, C. C., **Utilization of sludge as brick materials**. Advances in environmental research. v. 7 pp. 679-685, 2003.
- Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, **Catálogo de matérias-primas da Bahia**. 2 ed. Salvador-ba, CBPM : IPT, 2006, 142p.
- DENG, Z. Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $Al(OH)_3$. Journal American Ceramic
- FORMOSINHO, **Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos**. 2000. Disponível em <http://paginas.fe.up.pt/~jotace/cci/Relatorio/Rcom.pdf>. Acesso em 20/12/2009.
- FURTADO, M. R. **Resíduos industriais**. Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 415, mai. 2003.
- GIARDULO, P. **O nosso livro de cerâmica**. Ed. Pólo Produções, São Paulo, 2005.
- HASEGAWA H. L. **Desenvolvimento de sensor baseado em eletrólito sólido de β -alumina para monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, 2007, 150 p.
- International Organization for Standardization – ISO. **Ceramic tiles - Part 4: Determination of modulus of rupture and breaking strength - ISO 10545-4**. German version, 1995.
- JONES J. T.; BERARD M. F., CERAMIC, **Industrial Processing and Testing**. Library of Congress, Ames, Iowa-USA, 1985.
- JORDÃO, M. A. P. **Curso internacional de treinamento em grupo em tecnologia cerâmica**. IPT/JICA, 1988.
- KATO M., Method for firing β -alumina tube, JP. Pat. 200125378, 18 Sep., 2001, 4p.

KOIZUMI, M., YANAGIDA, H., **Fine Ceramics**, v.2, Tokyo: Ohm Publishing Co., 1999, p.81-104.

KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum – Advanced synthesis and processing. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, nov. 1999.

LUSTOSA, M. C. **Política ambiental em economia do meio ambiente: teoria e prática**. Rio de Janeiro-RJ: Ed. Elsevier, 2003.

McCORMICK, P. G.; PÍCARO, T. e SMITH, P. A. I. **Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime**. *Minerals Engineering*, v. 15 pp. 211-214, 2000.

MELO, M. M. **Formulação e caracterização de massa de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte e com adição de chamote de telhas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006, 136 p.

MOTTA, J. F. M. **As matérias-primas cerâmicas: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos**. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2 pp 28-39, 2001.

NGK. **Histórico**. Disponível em <http://www.ngkntk.com.br/empresa/historico.html>. Acesso em 25/11/2008.

OKIDA, J. R. **Estudo para minimização e reaproveitamento de resíduos sólidos de fundição**. Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica do Paraná, Ponta Grossa-PR, 2006, 83 p.

PALMA, A. J. R. **Adição de chamote de velas de ignição inservíveis na obtenção de cerâmica branca a base de alumina**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010, 91 p.

PARK, J. S., PARK, C.O, KIM H.J, MIURA, N., Low temperature oxygen sensor using YSZ/ β - alumina bi-electrolyte, **Solid State Ionic**, 176, p. 1371-1375, 2005.

PINHEIRO, A. S. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima de gás natural**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. 2006, 115 p.

PIORINO, F.N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1990. 153 p.

PRINCE, A., *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier Publishing Company, 1966.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Marcel Dekker, New York, p. 333, 1995.

RANDALL, T. **Energy and Environment in Architecture: A technical design guide**. Ed. E&FN Spon, London, 1996.

REED S. J., **Principles of ceramics processing**. 2 ed. John Wiley & Sons, New York-USA, 1995.

RESIL, **Extintores de Incêndio**. Disponível em: <http://www.resil.com.br/> Acesso em 12.08.2014.

RIBEIRO, J.M.P.M., ABRANTES, J.C.C.. **Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo**. Revista Cerâmica Industrial, v.6 (2), pp. 7-11, 2001.

RIBEIRO, M.J., VENTURA, J.M., LABRINCHA, J.A.. **A Atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica**. Revista Cerâmica Industrial, v.6 (5), pp.34-40, 2001 .

RICHERSON D. W. **Modern ceramic engineering**, Ed. Marcel Dekker, New York-USA, 1982.

RICHERSON, D. W., *Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design*. Segunda Edição. Editora Marcel Dekker. 1992.

RISCO, **Combate ao fogo usando pó químico como meio extintor através de sistemas de extinção**. Conselho Editorial do Site RISCO. 05 de Agosto de 2009. Disponível em: http://www.risco.com.br/NL/MOL/13/Sistema_de_combate_com_po-quimico.htm. Acesso em 12.08.2014.

SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C., DUTRA, A. J. B. **Comunicação técnica CT2005-131-00 elaborada para edição do livro rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Ministério de Ciências e Tecnologia. Rio de Janeiro-RJ. pp 279-304, 2005.

SANCHEZ-MUNÓZ L ., CAVA S. D. S., PASKOCIMAS C. A, CERISUELO E., LONGO, E., CARGA J. B. **Modelagem do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento**, Revista Cerâmica, v. 48 p. 308, 2002.

SANTOS, O. C., NASCIMENTO, R. M. **Influência da adição de rejeitos cerâmicos nas propriedades de cerâmica vermelha da região do recôncavo baiano**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. V. 1, 2 ed. Ed. Edgard Blucher, São Paulo-SP, 1989, 408 p.

SCHWARTZ, H. **Application for ceramic materials and processes. Structural Ceramics**, v.14, n.8 pp. 81- 85, 1992.

SEGADÃES, A. M., *Diagramas de Equilíbrio de Fases: Teoria e Aplicações em Cerâmicas*, Edgard Blücher, Lda, São Paulo, 1987.

SEVRYUKOV, N.; KUZMIN, B. e CHELISHCHEV, Y. **General metallurgy**, Ed. Peace Publishers. Moscow, 1950. 545 p.

- SHIPWAY, P. H., HUTCHINGS, I. M. The role of particle properties in the erosion of brittle materials. *Wear*, v. 193, pp 105-113, 1996.
- SHQAU, K. **Determination of the p-electronic conduction parameter of NASICON by potentiometric measurements.** *Electrochimica Acta*, 49[16], 2691-96 (2003).
- SILVEIRA, J. S. C. **Apostila da disciplina de resíduos sólidos.** Curso de Pós-Graduação em gerenciamento e Tecnologia Ambientais no Processo Produtivo. Escola Politécnica da UFBA, Salvador-BA, 2003
- SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais.** Ed. 3. Ed. Lisboa McGraw-Hill de Portugal Lda, 1998, 892p.
- SOUZA, L. L., **Aproveitamento de Resíduos de Caulim em Cerâmica Branca.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.
- TEIXEIRA, B. A. N., ZANIN, M. **Reciclagem e reutilização de embalagens: metodologia e técnicas de minimização, reciclagens e reutilização de resíduos sólidos urbanos.** Rio de Janeiro-RJ Ed. ABES, 1999.
- VALLE, C. E. **Qualidade Ambiental: ISO 14000.** São Paulo-SP, Ed. SENAC, 2002.
- VAN VLACK, L. H., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos.** Editora da Universidade de São Paulo, 1973.
- VANDECRUYS, F., STEPHEN R., DE SCHUTTER F., VANGRUNDERBEK J., A. H₂S sensor based on Na-β-alumina as solid electrolyte and Na₂S Auxiliary electrode, *Sensor and Actuator*, B43, p.230-234, 1997.
- VANDECRUYS, F., VANGRUNDERBEEK, J., BRAUNS, E., KUMAR, R. V., Thermodynamic activity of Na₂O in Na-β-alumina, *Materials Research Bulletin*, 35, p.1153-1166, 2000.
- VIEIRA, C. M. F., TERRONES, L. A., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S. N. **Características e efeito da fração granulométrica < 2 μm no comportamento de queima de uma argila.** *Cerâmica*, V. 53, pp 249-254, 2007.

ANEXOS

ANEXO I

