

Caracterização do Resíduo Proveniente do Beneficiamento do Granito Iberê Crema Bordeaux e sua Aplicação em Cerâmica Argilosa

Abiliane de Andrade Pazeto

Bolsista de Iniciação Científica, Tecnologia em Rochas Ornamentais, FACI

Mônica Castoldi Borlini

Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Adriano Caranassios

Co-orientador, Eng. de Minas, D. Sc.

Resumo

O Espírito Santo produz 152.199 m³ de resíduos de beneficiamento de rochas por ano, sendo que desse total mais de 80% são produzidos na cidade de Cachoeiro de Itapemirim. Uma das alternativas tecnológicas para se reduzir o impacto ambiental e reciclar esse tipo de resíduo é incorporá-lo em produtos cerâmicos argilosos. O objetivo desse trabalho é a caracterização do resíduo do granito conhecido comercialmente como Iberê Crema Bordeaux e a análise de sua incorporação em cerâmica. O resíduo foi caracterizado em termos de análise química, difração de raios-X, distribuição de tamanho de partícula e análise morfológica através de microscopia eletrônica de varredura. Foram formulados corpos de prova com até 30% em peso de resíduo na massa cerâmica. Os resultados mostraram que o resíduo possui teor relativamente elevado de óxidos fundentes, o que contribui para melhorar as propriedades de queima da cerâmica através da formação de fase líquida em reação com SiO₂ e Al₂O₃, também presentes na composição do resíduo.

1. Introdução

A produção brasileira de rochas ornamentais e de revestimento totalizou cerca de 8,0 milhões de toneladas no ano de 2007 (Abirochas, 2007). Desse total, o Espírito Santo responde por quase 40% da produção e concentra 60% da capacidade instalada de beneficiamento de blocos. O município de Cachoeiro de Itapemirim é conhecido pelo seu parque industrial de beneficiamento de rochas ornamentais, o maior do Estado e pioneiro nesse mercado em todo o país. Para se ter idéia da importância do pólo processador de Cachoeiro, dos 25 milhões de m² de rochas ornamentais que o Espírito Santo industrializa por ano, 70% é beneficiado em empresas cachoeirenses. Devido a esse volume de produção, Cachoeiro enfrenta uma problemática ambiental no que diz respeito à geração de resíduos industriais e sua destinação final. O Espírito Santo produz 152.199 m³ de resíduos de beneficiamento de rochas por ano (Sindirochas, 2007), sendo que, desse total, mais de 80% são produzidos em Cachoeiro de Itapemirim.

Uma das alternativas tecnológicas para se reduzir o impacto ambiental e reciclar esse tipo de resíduo é a sua incorporação em produtos cerâmicos argilosos (Segadães, et. al., 2005; Monteiro et al., 2004; Torres et. al. 2004). As indústrias de cerâmica tradicional utilizam massas cerâmicas muito heterogêneas, podendo, dessa forma, absorver uma grande variedade de materiais residuais, mesmo em altas porcentagens. A incorporação é

uma solução que pode, inclusive, causar melhorias nas propriedades desse material. Além disso, durante a fase da queima da cerâmica, a eliminação de metais potencialmente tóxicos, se existentes no resíduo, pode ser promovida por volatilização, mudanças químicas e estabilização na fase vítrea, formada pela participação de aluminossilicatos e fundentes (Pinatti et. al., 2006; Borlini et. al., 2005; Dondi et. al., 2002).

O granito Iberê Crema Bordeaux é um material muito bem aceito no mercado. Classificado petrograficamente como metagranito porfirítico, esse litotipo geralmente possui em sua composição expressivas quantidades de microclínio e oligoclásio, minerais feldspáticos com elevado potencial de atuação fundente. Os fundentes proporcionam à massa cerâmica maior formação de fase líquida, que podem preencher os seus poros, densificando-a e conferindo maior resistência mecânica ao produto final.

Baseando-se na necessidade de reaproveitar os subprodutos provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais, aliado ao seu potencial de atuação como fundente quando adicionado em massa cerâmica, o objetivo desse trabalho é caracterizar o resíduo do granito conhecido comercialmente como Iberê Crema Bordeaux e analisar seus efeitos, quando incorporado em massa cerâmica.

2. Experimental

As matérias primas utilizadas nessa investigação foram o resíduo do granito conhecido comercialmente como Iberê Crema Bordeaux e uma massa cerâmica empregada na fabricação de tijolos para construção civil. Ambas as matérias primas são provenientes da região de Cachoeiro de Itapemirim, sul do Estado do Espírito Santo. A Figura 1 mostra o granito, seguido respectivamente pelo seu resíduo na Figura 2. O resíduo de granito foi obtido sob a forma de lama que, em adição com o próprio pó da rocha e água, contém pequenas quantidades de granalha e cal, insumos utilizados no beneficiamento das rochas ornamentais. Esse resíduo foi coletado diretamente do poço do tear, durante o estágio de serragem.



Figura 1. Granito Iberê Crema Bordeaux.



Figura 2. Resíduo de granito.

Depois de coletadas, as matérias primas foram secas ao ar livre e em seguida, em estufa a 70°C. O resíduo foi destorroado manualmente em almofariz de porcelana e a argila foi desagregada em um britador de mandíbulas. A caracterização das matérias-primas foi feita através dos ensaios de difração de raios-X, realizado através de equipamento Bruker-D4 endeavor operando com radiação de Co-K α e um ângulo de varredura de 2 θ variando de 5 a 80°; composição química, determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando espectrômetro BRUKER-AXS modelo S4- Explorer, equipado com tubo de Rh. No resíduo de granito ainda foi analisada a distribuição do tamanho de partícula, obtida em equipamento Mastersizer 2000, acessório MU da

Malvern Instruments e análise morfológica, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), efetuada em equipamento LEO S440.

A massa cerâmica foi peneirada em malha 20 mesh (840 μm) e o resíduo em malha 40 mesh (420 μm). Foram preparadas composições com incorporações de 0, 10, 20 e 30% em peso de resíduo na massa cerâmica conforme descrito na Tabela 1. Espécimes retangulares de 114 x 24 mm foram preparadas por prensagem uniaxial a 20 MPa, secos a 110°C e queimados a temperaturas de 900 a 1200°C em forno elétrico, permanecendo na temperatura máxima de queima por 90 minutos, usando uma taxa de aquecimento de 4°C/min. As propriedades tecnológicas determinadas foram: retração linear e absorção de água.

Tabela 1. Composições estudadas (% em peso).

Matérias Primas	<i>C0R</i>	<i>C10R</i>	<i>C20R</i>	<i>C30R</i>
Massa cerâmica	100	90	80	70
Resíduo	0	10	20	30

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização das matérias-primas

A Tabela 2 apresenta a composição química das matérias primas. O resíduo de granito é basicamente constituído de SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ e óxidos alcalinos. A elevada quantidade de SiO₂ está associada com a fase cristalina do quartzo. Quando o resíduo é adicionado na argila, a grande quantidade de sílica livre contribui para modificar a plasticidade e facilitar a etapa de secagem da argila. No entanto, um excesso de quartzo pode dificultar a extrusão dos artefatos de cerâmica e reduzir a resistência mecânica. O Al₂O₃ está provavelmente associado com a SiO₂ e óxidos alcalinos e alcalinos terrosos para formar as fases feldspáticas. A grande quantidade de óxidos alcalinos, K₂O+Na₂O (~8%) confirma o potencial fundente do resíduo, o que pode melhorar o processo de sinterização através da formação de fase líquida (Kingery et al., 1975). Expressivas quantidades de CaO também podem atuar como fundentes. O alto teor de Fe₂O₃ é proveniente da granalha, insumo empregado no beneficiamento das rochas e será responsável pela coloração avermelhada dos produtos após a queima. Observou-se que a composição da massa cerâmica é típica da argila caulínica, contendo alto teor de alumina e pequenas quantidades de óxidos alcalinos. A alumina está em sua maior parte combinada, formando a estrutura dos aluminossilicatos como a caulinita e minerais micáceos. A alta perda ao fogo (PF) indica uma elevada fração de argilominerais (Vieira et al., 2003).

Tabela 2. Composição química das matérias primas (% em peso).

Matérias Primas	Composição (%)									
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	PF
Resíduo	12,3	4,3	6,9	4,1	0,0	0,1	3,7	66,7	0,0	1,8
Massa cerâmica	30,2	0,3	9,3	1,4	0,9	0,0	0,1	42,5	0,2	15,0

É interessante ressaltar que a incorporação do resíduo na massa cerâmica irá ocasionar um aumento dos óxidos fundentes e diminuição do teor de alumina nas composições.

A Figura 3 apresenta os resultados da difração de raios-X das matérias primas. A principal fase cristalina encontrada corresponde ao quartzo. O resíduo também apresenta picos de difração correspondentes a microclina, albita e biotita. Durante a queima, o quartzo atua como fase inerte e não-plástica. A microclina e a albita são benéficos para o processamento cerâmico, pois comportam-se como fundentes. O difratograma correspondente à massa cerâmica confirma a composição química, apresentando picos característicos do quartzo, caulinita, gibsita e muscovita. A caulinita é responsável pelo desenvolvimento da plasticidade em mistura com água e ainda apresenta comportamento refratário de queima. O quartzo é uma impureza natural das argilas e atua como um material não plástico no sistema água/argila. A gibsita é um mineral que contribui para aumentar a perda ao fogo e refratariedade das argilas (Vieira, et. al., 2003). Os picos em $d=14$ e 12 \AA podem corresponder à clorita, vermiculita ou a um mineral do grupo das smectitas.

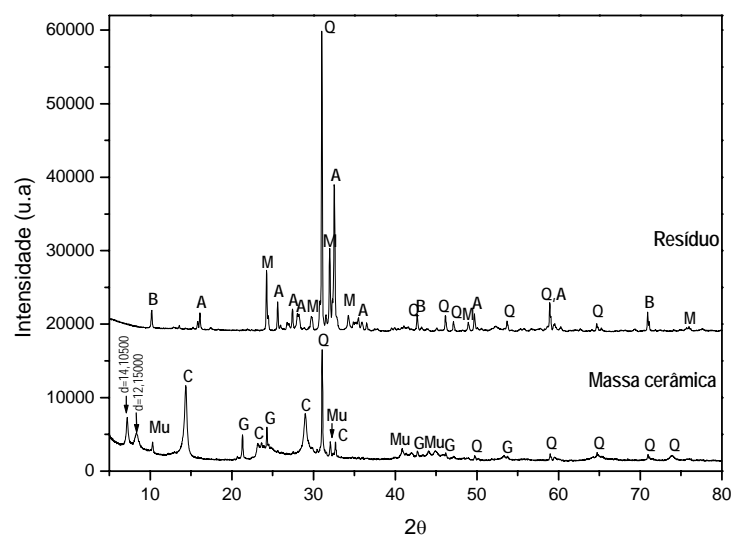


Figura 3. Difratograma de raios-X das matérias-primas. B= Biotita, A= Albita, M= Microclina, Q= Quartzo, Mu= Muscovita, G= Gibsita, C= Caulinita.

A Figura 4 ilustra a curva da distribuição do tamanho de partícula do resíduo. Foi verificado que 10% das partículas do resíduo possuem diâmetro inferior a $3,546 \mu\text{m}$, 50% das partículas do resíduo possuem diâmetro inferior a $22,644 \mu\text{m}$ e 90% das partículas do resíduo possuem diâmetro inferior a $93,201 \mu\text{m}$. É observado que o comportamento granulométrico do resíduo é apropriado para produção de massa cerâmica, o que pode ser confirmado em estudos de Nunes et al. (2003), dentre outros. Pequenas adições de rejeito implicariam num melhor empacotamento de partículas e provavelmente reduziria a retração na queima, quando comparado à argila pura. Aumentando-se a adição de rejeito, eventualmente a porosidade aumentaria (Acchar et. al., 2006).

A morfologia das partículas do resíduo é ilustrada na Figura 5. De uma forma geral, as micrografias apresentam partículas com ampla distribuição de tamanhos. A Figura 5(b) permite identificar partículas de quartzo bem delineadas, com morfologia irregular e arestas angulosas, além de aglomerados porosos. A representativa porcentagem de partículas finas contidas no resíduo pode contribuir para reduzir o aparecimento de trincas na cerâmica, através da redução de sua plasticidade, além de favorecer a dissolução de quartzo durante a etapa de queima (Monteiro et. al., 2004).

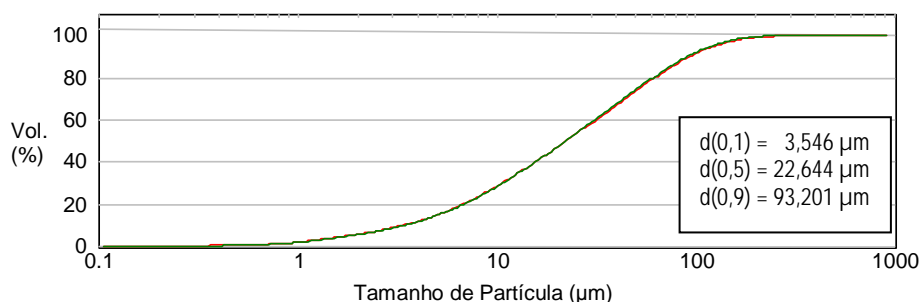


Figura 4. Curva de distribuição do tamanho de partículas do resíduo.

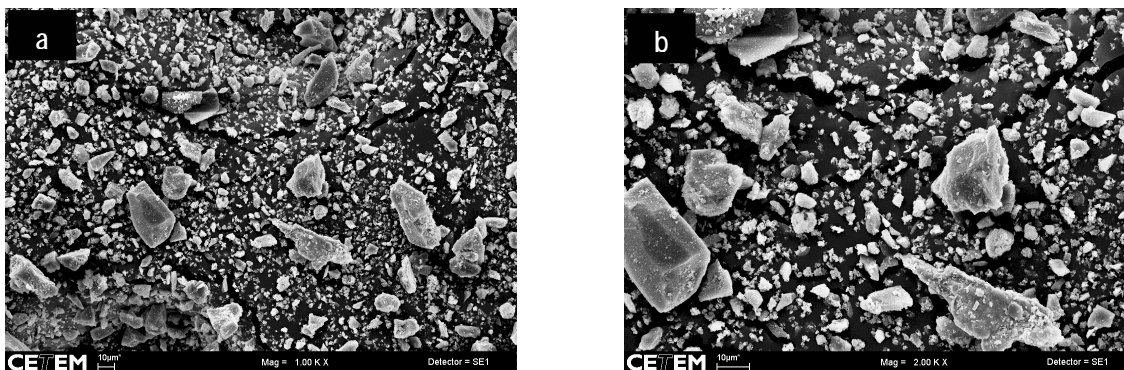


Figura 5. Micrografias do resíduo de granito, ampliadas (a) 1000 x e (b) 2000x.

3.2 Propriedades tecnológicas da cerâmica

A retração linear dos corpos de prova queimados é apresentada na Figura 6. De uma forma geral, pode-se observar que a retração aumenta com o aumento da temperatura. À 900°C, a retração diminuiu com o aumento da quantidade de resíduo incorporado na massa cerâmica. À 1000°C observou-se um ligeiro aumento da retração para a composição C10R, enquanto que para as composições C20R e C30R houve uma diminuição desse parâmetro em relação à massa cerâmica sem adição. Já à 1100°C houve diminuição significativa da retração para as composições C20R e C30R em relação à massa cerâmica pura. Finalmente, a 1200°C observou-se que a retração linear diminuiu com as incorporações de até 20% de resíduo. Para C30R houve maior retração que nas outras composições com resíduo, mas ligeiramente menor que na formulação sem incorporação. É interessante ressaltar que a densidade aparente a seco dos corpos de prova foi praticamente a mesma ($1,70 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$), portanto, as diferenças observadas nas propriedades tecnológicas das composições não foram influenciadas pela densidade a seco ou compactação da cerâmica.

A Figura 7 mostra a absorção de água para as composições estudadas. De forma generalizada, a absorção de água diminuiu com o aumento da temperatura. Pode ser visto que a 900°C, as incorporações de resíduo praticamente não influenciaram na absorção de água da massa cerâmica. Já a 1000°C, observa-se que a composição C10R apresentou menor absorção de água que a massa cerâmica sem resíduo. Para a temperatura de 1100°C, observou-se que a absorção de água aumentou com a incorporação de resíduo quando comparada à massa cerâmica sem incorporação. As composições queimadas a 1200°C apresentaram o menor valor de absorção de água, sendo que a composição C30R apresentou o menor valor dentre todas as composições

estudadas. Isso está associado à ação fundente do resíduo com a formação de fase líquida, preenchendo os poros e densificando o corpo cerâmico. Portanto, esse fato é uma indicação de que a quantidade de fase líquida formada contribuiu para reduzir a porosidade. (Vieira et. Al., 2004).

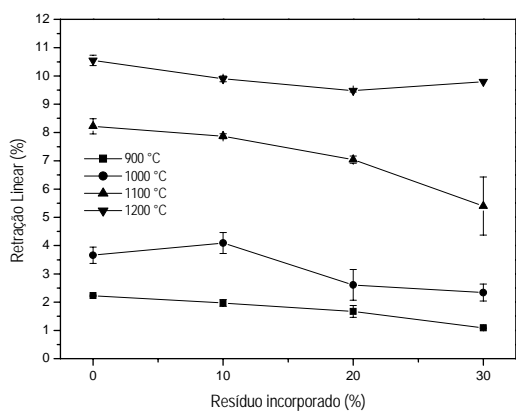


Figura 6. Retração linear dos corpos de prova em função da porcentagem de resíduo incorporado.

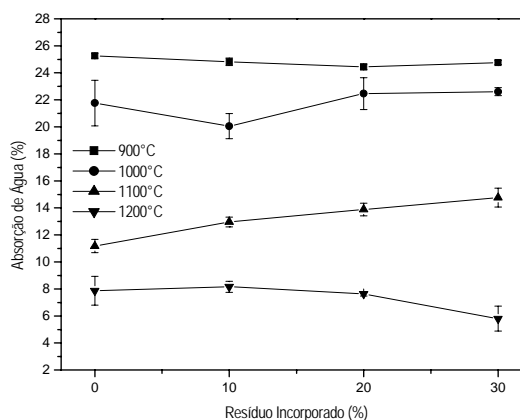


Figura 7. Absorção de água dos corpos de prova em função da porcentagem de resíduo incorporado.

4. Conclusões

O resíduo apresenta alta quantidade de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, o que favorece a formação de fase líquida durante a queima da cerâmica. Apresenta também baixa perda ao fogo, o que é benéfico para o processamento cerâmico. A argila é caulinitica, possuindo alto teor de alumina e alta perda ao fogo.

Em geral, a retração linear diminuiu com a incorporação de resíduo na massa cerâmica, exceto para a composição com 10% de resíduo queimada a 1000°C. A composição C10R queimada a 1000°C apresentou maior retração linear e menor absorção de água quando comparada a C0R (massa cerâmica sem resíduo). Nessa temperatura o resíduo atuou no sentido de fechar a porosidade aberta, contribuindo para o mecanismo de sinterização.

À 1200°C, a composição C30R apresentou menor valor de absorção de água que a C0R. Essa composição, C30R, apresentou maior formação de fase líquida e conseqüente redução da porosidade. À temperaturas mais altas os fundentes causam um aumento na formação de fase líquida, promovendo a densificação do material.

Como conclusão final, tem-se que o resíduo pode ser usado em cerâmica argilosa com grandes benefícios. Além de poder contribuir para a melhoria das propriedades tecnológicas após queima, a incorporação do resíduo em cerâmica traz grandes vantagens para o meio ambiente, pois é uma solução tecnológica para os problemas causados pela disposição indiscriminada do resíduo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM, ao CNPq pela bolsa concedida, à Pemagran Pedras Mármore e Granitos Ltda., na pessoa de Gelson Fernando Lima dos Reis, à Cerâmica Zamaco, à COAM/SCT, pelo suporte técnico, e ao LAMAV-UENF pela realização dos ensaios na cerâmica incorporada com resíduo.

6. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS-Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. "Situação Atual e Perspectivas Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais", Informe nº 02, 2008.

ACCHAR, W., VIEIRA, F. A., SEGADÃES, A.M. Using Ornamental Stone Cutting Rejects as Raw Materials For Red Clay Ceramic Products: Properties and Microstructure Development, **Materials Science and Engineering A**, v. 435–436, p. 606–610, 2006b.

BORLINI, M. C., SANTOS, B. C., CONTE, R. A., PINATTI, D. G., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. Influence of the granulometry of organic matter ashes from municipal solid waste on the properties of vitrified ceramics, **Materials Science Forum**, vols. 498-499, p. 552-557, 2005.

DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., RUFFINI, A. Orimulsion fly ash in clay bricks—part 3: chemical stability of ash-bearing products, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1749–1758, 2002.

KINGERY, W.D., BOWEN H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1975.

MONTEIRO, S. N., PEÇANHA, L. A., VIEIRA, C. M. F. Reformulation of Roofing Tiles Body With Addition of Granite Waste From Sawing Operations, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 305-310, 2004.

NUNES, R.L.S., FERREIRA, H.S., NEVES, G. A., SANTANA, L.N.L., FERREIRA, H.C. Reciclagem de Rejeitos de Mármore e Granitos Utilizados em Substituição a Matérias Primas Convencionais para Produção de Revestimentos Cerâmicos. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, Paraíba, 2003.

PINATTI, D. G., CONTE, R. A., BORLINI, M. C., SANTOS, B. C., OLIVEIRA, I., VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 305-310, 2006.

SEGADÃES, A. M., CARVALHO, M. A., ACCHAR, W. Using Marble and Granite Rejects to Enhance the Processing of Clay Products, **Applied Clay Science**, v. 30, p. 42-52, 2005.

SINDIROCHAS – Sindicato da Indústria de Rochas Ornamentais, Cal e Calcário do Estado do Espírito Santo. 2007. Disponível em: < <http://www.sindirochas.com.br/> >. Acesso em: 19 dez. 2007.

TORRES, P., FERNANDES, H.R., AGATHOPOULOS, S., TULYAGANOV, D.U., FERREIRA, J.M.F. Incorporation of Granite Cutting Sludge in Industrial Porcelain Tile Formulations, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3177–3185, 2004.

VIEIRA, C. M. F. & MONTEIRO, S. N. Influência da Temperatura de Queima na Microestrutura de Argilas de Campos dos Goytacazes-RJ, **Cerâmica**, v. 49, p. 6-10, 2003.

VIEIRA, C. M. F., SOARES, T. M., SÁNCHEZ R., MONTEIRO, S. N. Incorporation of granite waste in red ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, p.115-121, 2004.