



## CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE GRANITO RAIN FOREST PROVENIENTE DA SERRA DA MERUOCA (CE) VISANDO SEU APROVEITAMENTO COMO MATÉRIA PRIMA CERÂMICA

R. Argonz<sup>(1)</sup>, R. E. F. Q. Nogueira<sup>(1)</sup>, J.M. Sasaki<sup>(2)</sup>, I. C. Mattos<sup>(3)</sup>, F. F. P. Santos<sup>(1)</sup>, C. M. Araújo<sup>(1)</sup>

(1) Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici, Bloco 714, Caixa Postal 12144, CEP 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brasil. [argonz@ufc.br](mailto:argonz@ufc.br)

(2) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física

(3) Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI-CE

### RESUMO

*Na exploração de granito na região da Serra da Meruoca (CE) é gerada uma grande quantidade de resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Para dar uma utilidade a esses resíduos selecionou-se um granito explorado em grande volume (Rain Forest). Os resíduos, em forma de pó, foram submetidos a um processo simples de beneficiamento, moagem e peneiramento, sendo caracterizados por difração de raios-X. Esses pós foram prensados em forma de pastilhas e queimados a 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C e 1250 °C. As peças foram novamente avaliadas por difração de raios-X, verificando-se algumas modificações de fases, e por MEV, sendo constatada a sinterização com fase líquida nas amostras a partir de 1150 °C. Foi determinada a curva de gresificação do material. Considerando os resultados obtidos este material poderia ser utilizado como matéria-prima para revestimentos cerâmicos.*

Palavras-chave: resíduos de granito, meio ambiente, sinterização, curva de gresificação, difração de raios-X, MEV.

### INTRODUÇÃO

As rochas ornamentais e de revestimento possuem grande campo de aplicação e valor comercial elevado se comparado com outras matérias-primas minerais que são utilizadas em diversos setores produtivos, como o de edificações, mais especificamente em revestimento interno e externo de paredes, pisos, pilares e colunas.

O Estado do Ceará destaca-se por ser o sexto maior produtor de rochas ornamentais e de revestimento do país, com 44 teares, sendo que 85% dessa exploração refere-se ao granito. Em 2000 foi estimada uma produção de 153.000 toneladas de granito no Estado<sup>(1)</sup>.



Um dos principais fatores limitantes presentes na indústria granítica e a quantidade de rejeitos produzidos durante a extração e processamento da rocha. Segundo Felix<sup>(2)</sup>, aproximadamente 60% do material se perde durante o processamento.

Além do fator econômico, a presença de resíduos sólidos gera outro sério problema e que diz respeito à questão ambiental. Para a maioria das empresas que atuam neste ramo, córregos, ravinas, lagos naturais e artificiais e até rios são utilizados como depósitos destes rejeitos<sup>(3)</sup>.

Existem alguns trabalhos sobre aproveitamento de pós residuais de rochas como o de Catarino et al<sup>(4)</sup> que desenvolveram uma técnica para o aproveitamento de ardósia que é uma rocha de grande abundância em Portugal. Os pós residuais resultantes das operações de corte e usinagem da ardósia foram processados por prensagem e sinterização e utilizados para fabricar produtos cerâmicos tais como revestimento para pisos e telhas.

Outros trabalhos como os de Vieira et al<sup>(5)</sup> e Souza et al<sup>(6)</sup> estudaram a utilização de argilas em massas cerâmicas para telhas com a adição de diferentes proporções de granito contribuindo este último para o aumento da densidade em seco, redução de plasticidade e retração linear de secagem e redução dos valores de absorção de água e retração linear.

Na Serra da Meruoca (região de Sobral, Ceará) existem cerca de 10 jazidas de extração, com produção que varia de 200 a 1.000 m<sup>3</sup>/mês. Cerca de 70% dessa produção são considerados rejeitos de granito de diferentes tamanhos, desde blocos chegando até a granulometria de pó.<sup>(7)</sup>

Nesta pesquisa foi investigado o pó de granito comercialmente conhecido como Rain Forest, proveniente da Serra da Meruoca (CE) para se avaliar a factibilidade de ser utilizado na fabricação de revestimento cerâmico para paredes e pisos. O pó de granito, depois de moído e peneirado, foi prensado uniaxialmente na forma de pastilhas que foram sinterizadas a diferentes temperaturas. Estas amostras foram avaliadas por difração de raios X e por MEV. Também foi determinada a curva de gresificação do material, que permite classificar o tipo de produto obtido.



## MATERIAIS E MÉTODOS

### Moagem

O material recolhido na jazida foi moído por via úmida durante 8 horas em moinho de bolas, em jarras cerâmicas de 5l, a fim de reduzir sua granulometria.

### Peneiramento

Após o processo de moagem, os pós foram então classificados por peneiramento utilizando-se a granulometria de 200 mesh. Foi necessário fazer a secagem do material em estufa a 150 °C durante 5 horas para facilitar o peneiramento.

### Produção de peças

As peças foram confeccionadas através do processo de prensagem uniaxial utilizando um molde de aço de 19,4 mm de diâmetro. O pó foi umedecido e submetido a uma pressão de 1500 Kg/cm<sup>2</sup>, produzindo assim as amostras que seriam sinterizadas.

### Sinterização

As peças prensadas foram submetidas a queima em forno mufla à atmosfera ambiente, sendo sinterizadas durante 1 hora às temperaturas de 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C e 1250 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até a temperatura desejada.

### Difração de Raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados num difratômetro Rigaku modelo DMAXB operado com uma potência de 40 KV/25mA com radiação incidente CuK<sub>α</sub>.



## Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram avaliadas com um aparelho Philips XL-30 equipado com microsonda (EDS).

## Absorção de água

O ensaio foi conduzido de acordo com a norma ABTN NBR 15270-3:2005.

O índice de absorção de água (AA) de cada corpo de prova é determinado pela expressão (A)

$$AA (\%) = 100 \times (m_u - m_s) / m_s \quad (A)$$

Onde  $m_u$  e  $m_s$  representam a massa úmida e a massa seca da cada corpo de prova, respectivamente, expressas em gramas.

## Contração linear

O ensaio de contração térmica linear está fundamentado na variação de volume da peça quando submetida à sinterização. Esta contração embora se manifeste de uma forma tridimensional é medida linearmente e expressa em forma de um coeficiente. A contração linear das peças sinterizadas foi determinada baseando-se na norma ABNT NBR 9623 MB 2882 através da equação (B)

$$\Delta L/L_0 = 100 \cdot (L_s - L_0)/L_0 \quad (B)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de granito Rain Forest, depois de moídos e peneirados foram submetidos a ensaio de difração de raios X e analisados pelo método Rietveld obtendo-se como resultado 27% de quartzo, 44% de albita e 29% de microclinio.

O estudo de sinterização de pós depende de fatores físicos e químicos. Os fatores físicos são: tamanho e forma da partícula, composição, homogeneidade,



densidade a verde. Dependendo destes fatores há uma grande variedade de respostas aos ciclos térmicos<sup>(8)</sup>.

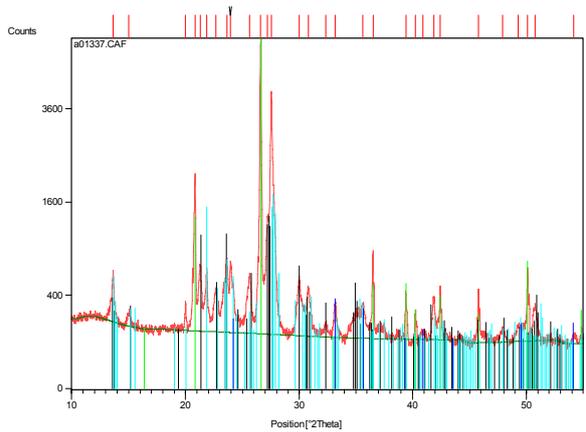
O granito é formado por três componentes principais: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). O quartzo tem uma temperatura de fusão de  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto que as temperaturas de fusão da albita e do microclínio estão na faixa de  $1120\text{-}1140\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>(9)</sup>.

A Figura 1 mostra a evolução das amostras quando submetidas às diferentes temperaturas.

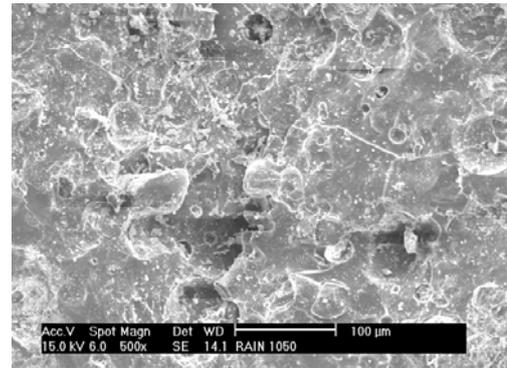


Figura 1: da esquerda para a direita: amostra a verde, sinterizada a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  e a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  (pó de granito Rain Forest)<sup>(10)</sup>

Nas amostras aquecidas a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  o difratograma de raios-X (Figura 2 A) mostra a presença de quartzo, albita, microcline e uma nova fase, a hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que não aparece no difratograma dos pós. As amostras apresentam estruturas cristalinas não se manifestando, ainda, a presença de estruturas amorfas. Para esta temperatura, durante o aquecimento, há um começo de sinterização em estado sólido, em parte conduzida pelo gradiente de concentração química na microestrutura (Figura 2B).



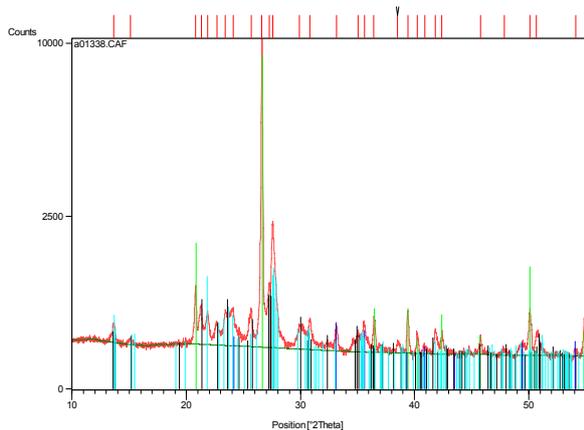
(A)



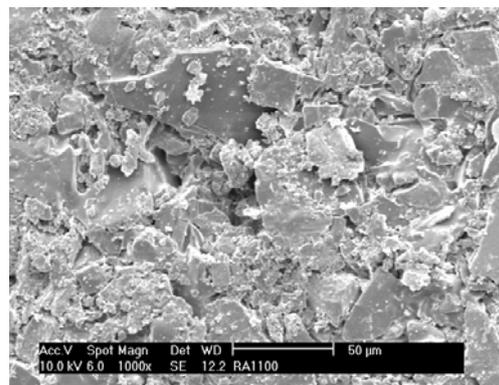
(B)

Figura 2. (A) Difratoograma de Raios-X da amostra sinterizada a 1050 °C (B) Microestrutura da amostra sinterizada a 1050 °C.

No caso das amostras tratadas termicamente a 1100 °C o difratograma de raios-X (Figura 3 A) apresenta as mesmas características que para as amostras a 1050 °C. Na micrografia para esta temperatura pode-se apreciar claramente a formação dos pescoços entre partículas, característicos da sinterização. Em muitos sistemas a difusão no estado sólido resulta em considerável densificação antes da formação do primeiro líquido. A densificação posterior depende da quantidade de fase líquida.(Figura 3B)



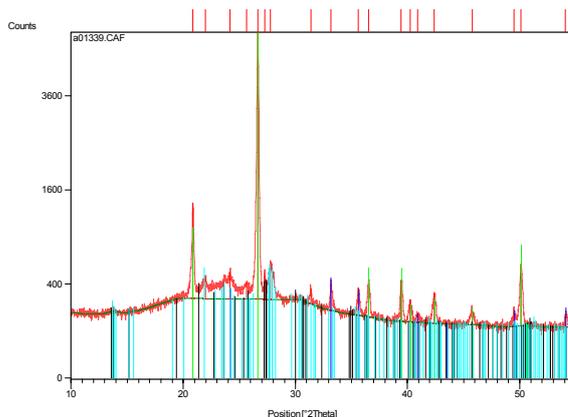
(A)



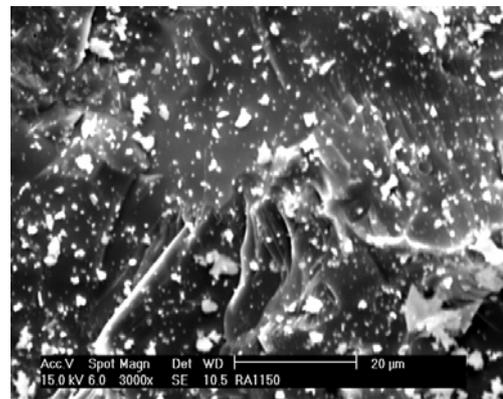
(B)

Figura 3. (A) Difratoograma de raios X da amostra sinterizada a 1100 °C; (B) Microestrutura da amostra sinterizada a 1100 °C.

Para a temperatura de queima de 1150 °C o difratograma de raios-X mostra o começo de uma vitrificação (Figura 4 A). A micrografia (Figura 4 B) mostra uma peça totalmente vitrificada, onde aconteceu uma sinterização com fase líquida. A sinterização com fase líquida começa com uma condição de não equilíbrio envolvendo uma mistura de pós de diferentes composições. No processo clássico de sinterização com fase líquida, o sólido é solúvel no líquido, mas ao contrário, a solubilidade do líquido no sólido é baixa. Isto garante que o líquido não seja transitório. Os compactos densificam a partir da densidade a verde durante o aquecimento, por difusão em estado líquido. Durante a formação do líquido há uma súbita densificação por rearranjo seguida por solução e re-precipitação com conseqüente crescimento de grão e acomodação da forma do grão. Havendo uma grande quantidade de líquido, altas densidades podem ser alcançadas via rearranjo de grãos, coincidindo com a formação do líquido. O estágio final da sinterização com fase líquida é controlado pela densificação da estrutura sólida. A densificação é lenta devido à rigidez do esqueleto no contato dos grãos sólidos <sup>(8)</sup>.



(A)



(B)

Figura 4. (A) Difratograma de Raios-X da amostra sinterizada a 1150 °C; (B) Micrografia da amostra sinterizada a 1150 °C.

A amostra sinterizada à temperatura de 1250 °C apresenta um difratograma de raios-X no qual aparece uma fase amorfa devido à fusão dos feldspatos (albita e microcline), conservando-se em estado cristalino somente a sílica (SiO<sub>2</sub>) e a hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4 A). A microestrutura da amostra sinterizada a 1250 °C (Figura 4 B) apresenta uma superfície de fratura com grandes poros visíveis a olho nu e uma superfície totalmente vitrificada. Esta amostra poderia conter gases

aprisionados, o que provocou o “inchaço” da mesma: as propriedades dos materiais que sofrem este fenômeno ficam prejudicadas.

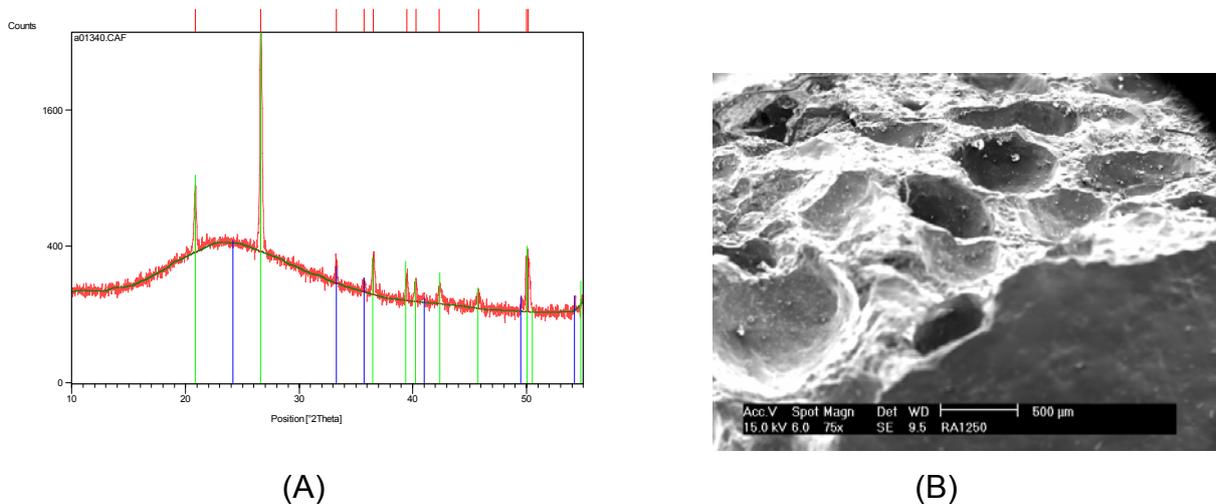


Figura 5 (A) Difratoograma de raios X da amostra sinterizada a 1250 °C; (B) Microestrutura da amostra sinterizada a 1250 °C.

Durante o processo de queima de cerâmicas tradicionais, parte da massa se transforma em um líquido viscoso que escorre e ocupa os espaços vazios entre as partículas mais refratárias e reduz a porosidade, produzindo-se uma retração linear. Estas duas variações sofridas durante a queima podem ser caracterizadas pela absorção de água (AA) (redução da porosidade) e pela medição da retração linear (RL). Estes dados podem ser representados graficamente por meio da curva de gresificação, como função da temperatura de sinterização. Tendo-se estabelecido a faixa de AA desejada e a variação de tamanho admissível no produto final pode-se usar a curva de gresificação para identificar a temperatura em que essas características são alcançadas <sup>(11)</sup>.

A partir da curva de gresificação (Figura 6) pode-se ver que a máxima contração linear para o granito Rain Forest é ao redor de 10% e que ocorre uma absorção de água zero para uma temperatura de sinterização de 1250 °C. Pode-se ver que, para 1200 °C, a absorção de água é de 2,5 %, o que faz este material viável para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

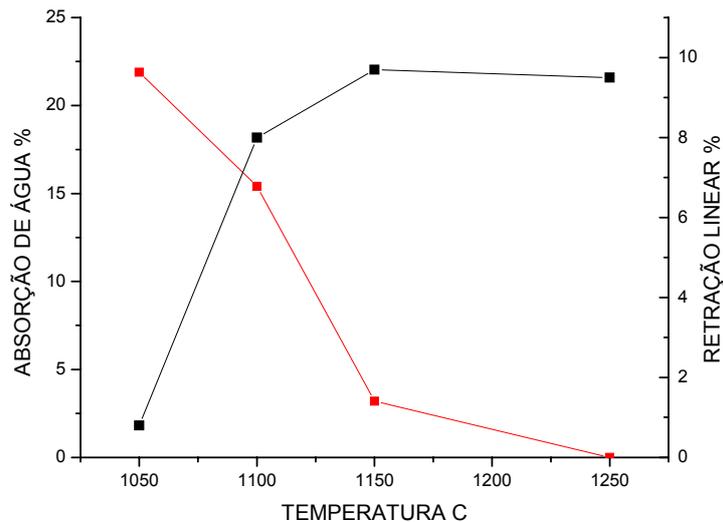


Figura 6. Curva de gresificação do granito Rain Forest.

## CONCLUSÕES

Foi realizado um estudo de sinterização do granito Rain Forest para encontrar alguma aplicação para este material. O estudo revelou que as temperaturas ótimas de sinterização estão entre os 1150 °C e os 1200 °C. Realizando-se a queima a 1250 °C, ocorre um crescimento exagerado de grãos e grande deformação da peça (“inchaço”), o que a tornaria inviável para a produção de artefatos. A curva de gresificação mostra uma retração linear máxima de 10% e uma absorção de água de 2,5 % para amostras sinterizadas a 1200 °C. Nessas condições, o material se converte numa alternativa interessante para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FUNCAP (Estado do Ceará) pelo apoio financeiro.



## REFERÊNCIAS

1. C.Chiodi Filho, Simpósio Brasileiro de Rochas Ornamentais, Seminário de Rochas Ornamentais do Nordeste, Salvador, (2001), p 2.
2. P. C. G. Felix. Estudo da viabilidade técnica da moldagem por injeção a baixas pressões de pó residual de granito. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, (2001), p 77.
3. G. A. Neves. Reciclagem de resíduos de serragem de granitos para uso como matéria-prima cerâmica. Tese de doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campina Grande, (2002), 242 p.
4. L. Catarino, J. Sousa, I. M. Martins, M. T. Vieira and M. M. Oliveira. Journal of the Materials Processing Technology. 143-144 (2003) 843.
5. C. M. F. Vieira, M. T. Soares, S. N. Monteiro. Cerâmica Industrial 9, 1, (2004), 28.
6. E. T. A. Souza, S. N. Monteiro. Cerâmica 50 (2004) 122.
7. J. A. Nogueira Neto, I. C. Mattos, W. M. Sauerbronn, A. H. M. Fernandes, E. R. Cordeiro, R. E. F. Q. Nogueira, A. A. Catayi, A. C. Artur, J.M. Sasaki. Anais do III Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife, PE, 2003.
8. R. M. German. Sintering Theory and Practice. John Willey & Sons, New York, EUA, 1996, 550 p.
9. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> Edition, John Willey & Sons, New York, EUA. 1975, p 1032.
10. R. E. F. Q. Nogueira, R. Argonz, I. C. Mattos, E. R. Cordeiro, A. T. F. S. Araújo, Anais do 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu, PR, Novembro 2006, CD Rom.
11. F. G. Melchiades, E. Quinteiro, A. O. Boschi. Cerâmica Industrial, 01 (04/05) Agosto/ Dezembro, (1996), 30.

CARACTERIZATION OF GRANITE RESIDUES ('RAINFOREST GRANITE') FROM SERRA DA MERUOCA (CE) AIMING AT ITS UTILIZATION AS A CERAMIC RAW-MATERIAL

ABSTRACT



During the quarrying of granite in Serra da Meruoca (CE) a vast amount of residues is generated, which is potentially hazardous to the environment. In an attempt to find a practical use for these residues, a commercially exploited granite (Rain Forest) was chosen and its residues were then investigated. Residues in the form of powder were submitted to a simple procedure comprising of milling and sieving operations. Afterwards, the fines (mesh 200) were characterized by x-ray diffraction and scanning electron microscopy. Powder compacts were pressed in the shape of 19mm Ø disks and sintered at various temperatures (1050 °C, 1100 °C, 1150 °C and 1250 °C). After sintering, the parts were also characterized by x-ray diffraction and SEM. Phase transformations were detected and liquid-phase sintering was observed for those samples sintered at temperatures higher than 1150 °C. The gresification curve for these parts was determined. Considering the results obtained it is concluded that the residues of the material investigated show a good potential as raw-material for the fabrication of ceramic tiles.

Keywords: granite residues, environment, sintering, gresification curve, x-ray diffraction, SEM.