

EFEITOS DA CO-UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM E DA EXTRAÇÃO DO GRANITO RAIN FOREST PARA A PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM BAIXA ABSORÇÃO DE ÁGUA

H. P. Freires⁽¹⁾, R. Argonz⁽¹⁾, R. E. F. Q. Nogueira⁽¹⁾, J. M. Sasaki⁽²⁾, J. C. Sales⁽³⁾

(1) Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici, Bloco 729, Caixa Postal 12144, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil argonz@ufc.br

(2) Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física

(3) Universidade do Vale do Aracajú

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial do co-utilização dos resíduos do granito Rain Forest e do caulim, como matéria-prima para a fabricação de revestimento cerâmico de baixa absorção de água. Foi feita uma caracterização das matérias primas por difração de raios-X. Foi acrescentado resíduo de caulim ao resíduo de granito em proporções de 0, 10, 20, 30, 40 e 50%. Foram confeccionados corpos de prova por prensagem uniaxial e queimados a 1175, 1200 e 1225°C. Foram realizados estudos de retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão em três pontos. A temperatura de 1225°C possibilitou a utilização máxima dos resíduos obtendo-se os valores mínimos exigidos pela NBR 13818 para os ensaios de absorção de água, retração e densidade de cerâmicas para revestimento.

Palavras chaves: rejeito, granito, caulim, grês porcelanato

INTRODUÇÃO

A Região Nordeste do Brasil é uma área onde se concentram grandes quantidades de indústrias de beneficiamento de granito, responsáveis pela liberação de centenas de toneladas de resíduo por ano, no meio ambiente⁽¹⁾.

O Brasil ocupa a segunda posição no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, tanto na produção quanto no consumo⁽²⁾. O grês porcelanato é,

atualmente o produto mais avançado no mercado de pisos e revestimentos e sua produção vem aumentando, no Brasil e no exterior. Difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos pelo seu processo de produção, que se inicia com o alto nível de qualidade de suas matérias-primas⁽³⁾.

A utilização de resíduos oriundos da extração do caulim e do granito para a produção de revestimentos cerâmicos é uma alternativa que contribui para a redução dos impactos ambientais negativos, além de se constituir em uma nova fonte de matéria-prima para a fabricação desses produtos.

Até então, vários estudos têm sido realizados com o intuito do aproveitamento destes resíduos como matéria-prima na indústria cerâmica, sendo que a maioria destas pesquisas trabalhou com estes rejeitos separadamente. Alguns exemplos são: a) o trabalho de Cabral⁽⁴⁾ que analisou o uso dos rejeitos do granito Rain Forest para a produção de revestimentos cerâmicos com baixa absorção de água, b) Menezes et al.⁽⁵⁾ analisaram a co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos

O objetivo geral deste trabalho é o estudo da viabilidade do uso dos resíduos da exploração do granito e do caulim, visando a produção de revestimentos cerâmicos de baixa absorção de água com propriedades compatíveis com as normas da ABNT (NBR 13816⁽⁶⁾, 13817⁽⁷⁾ e 13818⁽⁸⁾).

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- A) Desenvolver misturas de resíduo de granito e resíduo de caulim adequadas para a fabricação de porcelanato, procurando aproveitar ao máximo essas matérias-primas.
- B) Realizar a caracterização química e mineralógica da matéria-prima e relacionar esta composição com as propriedades do material produzido.
- C) Determinar as propriedades físicas e mecânicas das peças sinterizadas e comparar com os valores exigidos pelas normas técnicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O rejeito do granito utilizado foi cedido pela empresa Granos Granitos S/A, localizada no município de Caucaia-Ce. Após recebimento, o pó de granito Rain Forest foi devidamente triturado e moído em moinho de bolas. Em seguida foi

secado em estufa a 110°C por 24 h e classificado por peneiramento para uma granulometria inferior a 200 mesh (75 µm).

Já o rejeito de caulim, gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves (UFCG) é oriundo da etapa de purificação do caulim (empresa Caulisa Indústria S/A, Juazeirinho (PB), através de processos de separação a úmido do caulim da ganga do minério. Este material também foi secado em estufa a 110°C por 24h e classificado por peneiramento para uma granulometria inferior a 200 mesh (75 µm).

O equipamento utilizado na difração de raios X é de fabricação da Rigaku, modelo DMAXB tendo como fonte de radiação $K_{\alpha 1\alpha 2}$ do elemento cobalto (Co), $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ a 40 kV e 25 mA. O intervalo utilizado (em 2Θ) foi de 15° a 65°, com uma velocidade de varredura de 0,5° / min e passo de 0,013° (2Θ).

A Tabela 1 contém as formulações estudadas, obtidas pela combinação de diferentes proporções do resíduo de granito e caulim, já moídos e devidamente peneirados até atingirem uma granulometria inferior de 200 mesh, totalizando um valor de 80 g para cada corpo de prova. Com o objetivo de melhorar as condições de processamento e consistência da massa, como também fornecer ao corpo verde uma suficiente resistência mecânica para o manuseio da peça, foi adicionada água (ligante) em proporção de 5% em peso.

Tabela 1. Formulações estudadas

Matérias-primas						
	M0	M10	M20	M30	M40	M50
Resíduo de granito (Rain Forest)	100	90	80	70	60	50
Resíduo de caulim	0	10	20	30	40	50

Após a adição do ligante, a pasta foi misturada manualmente até que toda a massa tivesse uma umidade uniforme em todo o volume. Em seguida as massas cerâmicas preparadas foram submetidas à compactação por pressão uniaxial de 30 MPa, utilizando uma matriz de aço de seção 116X25X12 mm. Após a compactação dos corpos de prova foram submetidos a secagem a 130°C por um período de 24h.

O processo de sinterização dos corpos de prova foi realizado em um forno câmara de pequeno porte, fabricante METALTREND, modelo KM 400 PD, para temperatura de trabalho de 1300°C, com e sem recirculação de ar.

Foram confeccionados um total de 30 corpos de prova, divididos em 6 conjuntos de 5. Cada conjunto foi submetido a 1 h de temperatura de queima de 1175°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min a partir da temperatura ambiente. O resfriamento foi realizado dentro do forno.

A temperatura inicial de queima foi estabelecida a partir dos resultados dos trabalhos de Nogueira⁽⁹⁾, Argonz⁽¹⁰⁾ e Cabral⁽⁴⁾. Essa temperatura foi variada posteriormente, quando os resultados obtidos com a adição do caulim mostraram a necessidade do emprego de temperaturas mais elevadas.

A retração linear das peças sinterizadas foi determinada baseando-se na norma NBR 9623⁽¹¹⁾. A fim de determinar a absorção de água dos corpos de prova produzidos, estes foram secos em estufa a 110°C por 24h e em seguida pesados. Após este procedimento os corpos de prova foram postos sob imersão num recipiente contendo água destilada por 24 h. Em seguida os corpos de prova foram enxutos suavemente com uma flanela ligeiramente úmida e logo em seguida pesados. Foi utilizada a norma NBR 13818. Utilizando a norma NBR 13818, também foi calculada a porosidade aparente e a massa específica aparente.

Para a determinação da resistência a flexão em 3 pontos utilizou-se uma máquina universal de ensaios, modelo DL 100T da EMIC. Os valores obtidos são resultados da média de 5 ensaios para cada mistura à temperatura de queima de 1175°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados para caracterização de matéria-prima e dos produtos finais obtidos após sinterização. Esses resultados são apresentados e discutidos em três grupos:

- a) Grupo I: Amostras M0, M10, M20, M30, M40, e M50 sinterizadas a 1175°C
- b) Grupo II: Amostras M30, M40, M50 sinterizadas a 1225°C
- c) Grupo III: comparação das amostras M50 sinterizadas a 1175, 1200 e 1225°C.

Os componentes principais do granito são o quartzo, que é a forma mais comum da sílica, a albita e o microclínio, que são feldspatos e desempenham a função de fundentes sendo, portanto, os componentes formadores da fase vítrea em corpos cerâmicos e esmaltes. Eles auxiliam o fechamento da porosidade entre as partículas, conferindo aumento da densidade relativa do material sinterizado.

Quanto ao resíduo de caulim, seus principais componentes são o quartzo, a caulinita e a mica muscovita. A caulinita é o argilomineral responsável pelo desenvolvimento de plasticidade, apresenta comportamento de queima refratário e elevada resistência mecânica a cru. Possui grande importância no desenvolvimento da microestrutura dos porcelanatos, pois a proporção de mulita cristalizada depende do teor de caulinita na massa. A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos como K_2O e Na_2O .

Para o grupo I os resultados do ensaio de absorção de água para os diversos corpos de prova obtidos após a queima em $1175^\circ C$ são mostrados na Figura 1.

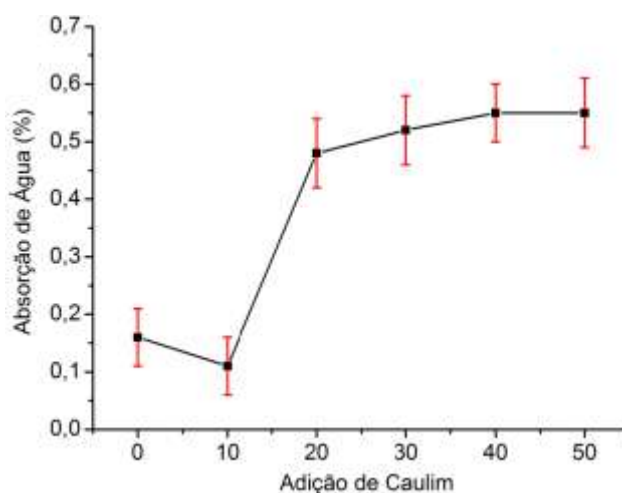


Figura 1. Absorção de água (Grupo I)

Os valores das amostras M0 e M10 são inferiores ao valor máximo para o grupo Bia (grés porcelanato) segundo a NBR 13818 ($Abs \leq 0,5\%$). Já as amostras

de M20 em diante apresentam valores de absorção de água superiores aos valores máximos para o grupo Bia (grés porcelanato), podendo ser classificados como grés.

Para o grupo II os resultados do ensaio de absorção de água para os corpos de prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225°C, mostram uma tendência de redução com o acréscimo do resíduo de caulim, chegando a um valor mínimo de 0.38%

Para o grupo III, os valores de absorção de água em percentagem das amostras M50 sinterizadas às temperaturas de 1175, 1200 e 1225°C. A absorção de água diminui com o aumento da temperatura chegando a um valor mínimo de 0.38% para a temperatura de 1225°C. Este valor é abaixo do valor máximo para o grupo Bia (grés porcelanato) segundo a NBR 13818 ($Abs \leq 0,5\%$).

A Figura 2 apresenta os resultados do ensaio de retração linear para os diversos corpos de prova obtidos após queima em 1175°C (Grupo I).

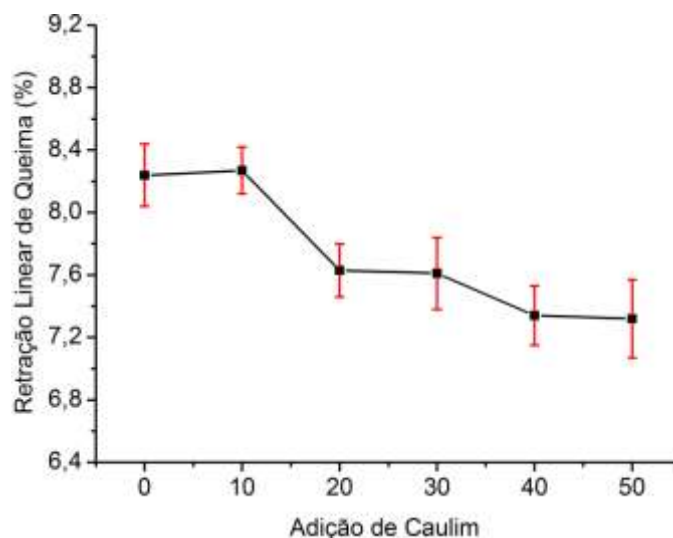


Figura 2. Retração linear de queima (Grupo I)

Para o grupo II os resultados do ensaio de retração linear para os corpos de prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225°C, apresentam uma tendência de aumento com o acréscimo do resíduo de caulim, chegando a um valor máximo de 7,6%

Para o grupo III, os valores de retração linear em percentagem das amostras M50 sinterizadas às temperaturas de 1175, 1200 e 1225°C, mostram que a retração

linear permanece aproximadamente constante com o aumento da temperatura, chegando a um valor de 7.6% para a temperatura de 1225°C.

A Figura 3 mostra a variação da porosidade com o aumento do teor de resíduo de caulim nas amostras sinterizadas a 1175°C (Grupo I).

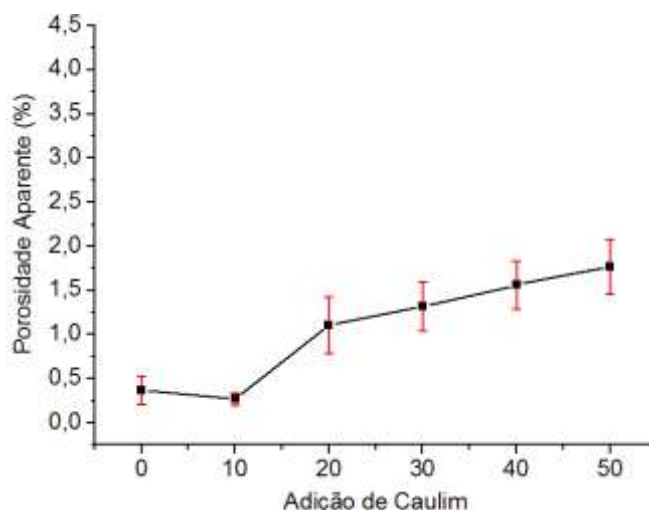


Figura 3. Porosidade aparente (Grupo I)

Para o grupo II (corpos de prova M30, M40 e M50, obtidos após queima em 1225°C), a porosidade aparente teve uma tendência de redução com o acréscimo do resíduo de caulim, chegando a um valor mínimo de 0.9%

Para o grupo III (amostras M50 sinterizadas às temperaturas de 1175, 1200 e 1225°C), a porosidade diminuiu com o aumento da temperatura chegando a um valor mínimo de 0.9% para a temperatura de 1225°C.

Pode-se observar que a porosidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura. Isto se deve a uma melhor evolução da sinterização, onde a fase vítrea formada reduziu o número de poros.

Para o grupo I, os resultados da análise da massa específica aparente também estão diretamente ligados à quantidade de poros existentes nos corpos cerâmicos sinterizados a 1175°C. Da análise da Figura 4 pode-se notar que embora haja uma tendência de redução da densificação com valores acima de 10% de resíduo de caulim, a diferença entre o maior e o menor resultado é pequena.

Esses resultados apresentam-se de acordo com a Norma Européia EN 87 que exige que a massa específica aparente seja maior de 2,30 g/cm³ para o grês porcelanato.

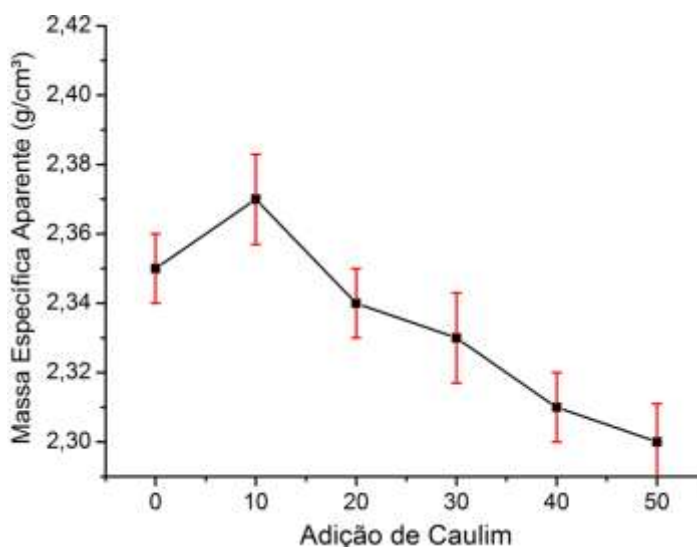


Figura 4. Massa específica aparente (Grupo I)

Para os corpos de prova do grupo II, a massa específica teve uma tendência de aumento com o acréscimo do resíduo de caulim, chegando a um valor máximo de $2,34 \text{ g/cm}^3$. Para o grupo, a massa específica aparente aumenta com o aumento da temperatura chegando a um valor máximo de $2,34 \text{ g/cm}^3$ para a temperatura de 1225°C . Para o grupo I foram realizados ensaios de resistência à flexão em cinco corpos de prova para cada proporção com acréscimo de resíduo de caulim (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%) queimada a 1175°C . Os resultados apresentados na Figura 5 correspondem a uma média aritmética dos valores obtidos.

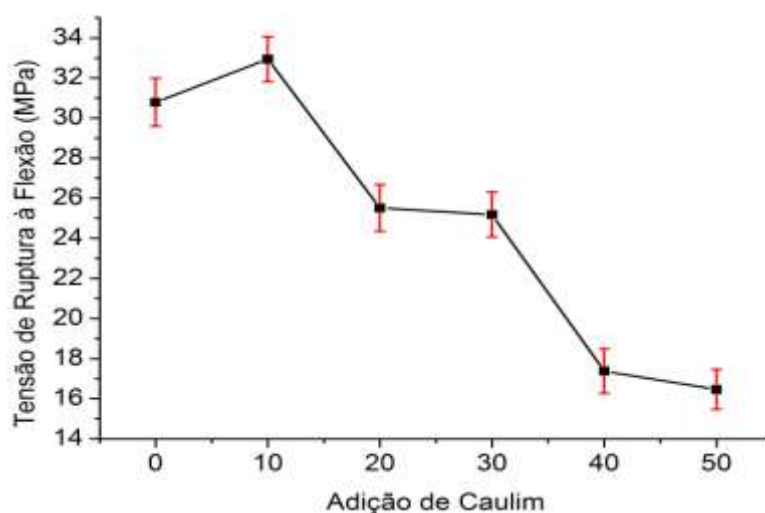


Figura 5. Resistência a flexão (Grupo I).

Comparando os valores apresentados com as especificações da NBR 13818, observa-se que o resultado dos corpos de prova M0 e M10 sinterizados a 1175°C podem ser classificados como o grupo Blb (grês) por apresentarem módulo de resistência à flexão entre 30MPa e 37 MPa. Esses valores, no entanto, são superiores ao especificado pela norma Européia EM 100, que exige um valor médio superior a 27 MPa para resistência à flexão do grês porcelanato.

Os corpos de prova M20 e M30, quando submetidos aos ensaios de flexão, apresentaram valores de módulo de ruptura à flexão de 22 MPa e 30 MPa, o que permite classificá-los no grupo BIIa (semi-grês) da NBR 13818. Finalmente as peças M40 e M50 classificam-se no grupo das cerâmicas semi-porosas, apresentando modulo de ruptura à flexão entre 16 MPa e 22 MPa.

Os difratogramas apresentados nas Figuras a seguir são referentes às amostras M0 e M50 sinterizadas a 1175°C.

A Figura 6, difratograma de raios X da amostra com 0% de resíduo de caulim apresenta picos onde são identificadas as fases correspondentes aos minerais de quartzo e albita. Com o acréscimo do resíduo de caulim surge uma nova fase correspondente ao mineral mulita e desaparecimento dos picos de albita (Figura 7)

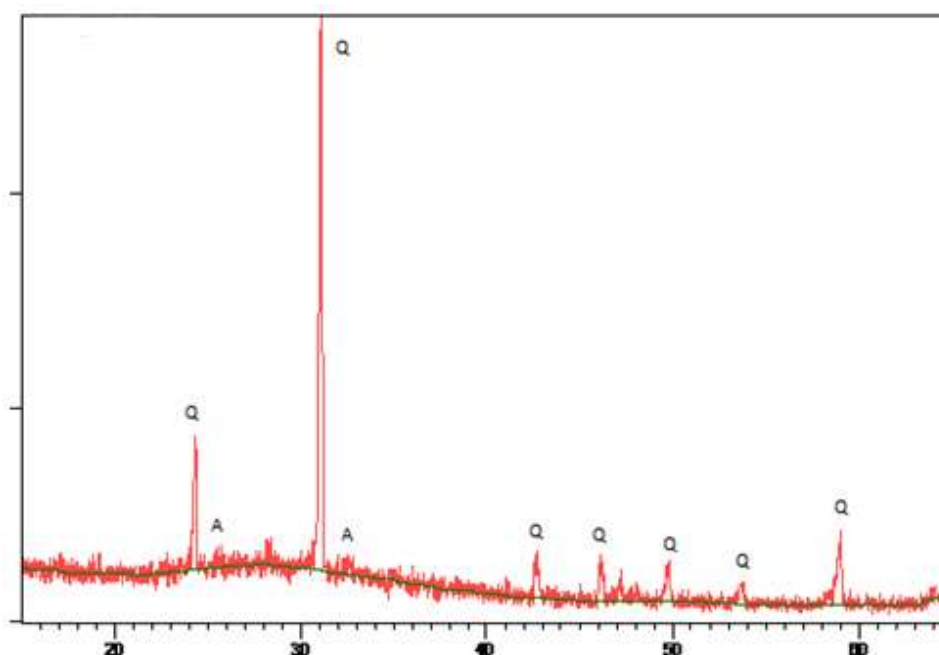


Figura 6. Difração de raios-X. Amostra M0

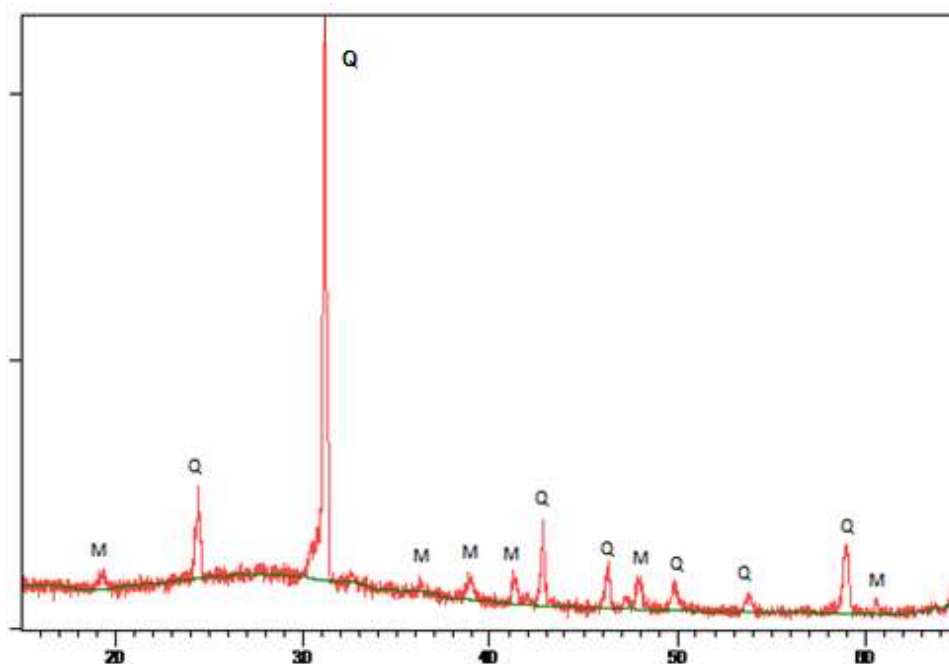


Figura 7. Difração de raios-X. Amostra M50

CONCLUSÕES

Após a caracterização química do material utilizado, verifica-se que o resíduo de granito Rain Forest é essencialmente composto por quartzo, albita e microclínio.

As amostras com adição do resíduo do caulim até teores de 20% alcançam uma baixa absorção de água (inferior a 0,5%) atendendo para este ensaio, o valor mínimo exigido pela NBR 13818 (1997), podendo ser classificados como grês porcelanato. Já que as amostras M30, M40 e M50 não conseguiram o mesmo desempenho, sendo classificadas como grês. Os ensaios de porosidade aparente, retração linear de queima e massa específica confirmaram, juntamente com o de absorção, os melhores resultados para a peça M10. O que também foi comprovado com o maior módulo de resistência à flexão (32 MPa) alcançado por esta amostra. Embora todos os resultados obtidos para o módulo de resistência à flexão tenham sido inferiores ao mínimo exigido pela NBR 13818, os corpos de prova M0 e M10 apresentaram módulo de resistência à flexão superior ao estabelecido pela norma Européia EM 100.

Com a temperatura de queima de 1225°C, o acréscimo do resíduo de caulim aumentou a estabilidade dimensional dos corpos de prova. Essa temperatura possibilitou uma maior sinterização do resíduo de caulim, o que permitiu a co-utilização máxima dos resíduos. Assim, a amostra M50 tornou-se compatível com os valores mínimos exigidos pela NBR 13818, para o ensaio de absorção de água, retração e densidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Capes e à Funcap (CE) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G de A. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica*. V. 48 (306), p 92-101, 2002.
2. Anfacer. Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. Disponível em [HTTP://www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br). Aceso em 19 de março de 2010.
3. Rodriguez, A. M.; Pianaro, S. A. Propriedades das matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. *Cerâmica Industrial*, 9 (1), 2004.
4. Cabral, D. H. P. Uso de rejeitos do granito Rain Forest para a produção de revestimento cerâmico com baixa absorção de água, 2009, Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
5. Menezes, R. R. ; Almeida, R..R. . Analise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para a produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica*. 53, p 192-199, 2007
6. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13816. Placas cerâmicas de revestimento. Terminologia. 1997.
7. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13817. Placas cerâmicas para revestimento. Classificação. 1997.

8. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento. Especificação e métodos de ensaios. 1997.
9. Nogueira, R. E. F. Q.; Argonz, R.. Caracterização de granitos provenientes da extração de granitos da Serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica. 17 CBECIMAT. Foz do Iguaçu. PR, 2006.
10. Argonz, R.; Nogueira, R. E. F. Q.. Caracterização de resíduos de granito Rain Forest proveniente da Serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica, 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvado, BA, 2007.

EFFECTS OF USING KAOLIN WASTE AND GRANITE WASTE AS RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF LOW - WATER ABSORPTION CERAMIC TILES

This study aims to evaluate the potential of co-use of granite waste (Rain Forest) and kaolin waste as raw material for the manufacture of ceramic coating of low water absorption. Raw materials were characterized by X-ray diffraction. Kaolin residue was added to the residue of granite in the following proportions (in wt%): 0, 10, 20, 30, 40 and 50%. Specimens were fabricated by uniaxial pressing and fired at 1175, 1200 and 1225°C. Studies of firing linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent density and tensile bending test (or rupture modulus) were conducted. The temperature of 1225°C allowed the use of a mixture of 50% granite residue and 50% kaolin residue. Ceramic parts made from that mixture exhibited the maximum values required by the Brazilian Standard NBR 13818 for water absorption, shrinkage and density.

Key words: residues, granite, kaolin, stoneware.