

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA BRANCA

**Antônio de Pádua Arlindo Dantas**

M. Sc. em Engenharia Mecânica

Bolsista DTI-3 – CNPq – Projeto Estruturante C&T Mineral do RN

paduadantas@gmail.com

**Wilson Acchar**

Prof. Universidade Federal do RN – Depto de Física

D. Ing. em Física dos Materiais

Acchar@dfte.ufrn.br

**J. Y. P. Leite**

Prof. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do RN - Lab. de Proc. Mineral

leite@cefetrn.br

**Francioli da Silva Dantas de Araújo**

Prof. M. Sc. em Engenharia de Materiais – Lab. Proc. Mineral - IFRN

franciolliaraujo@gmail.com

---

### RESUMO

O presente trabalho tem como propósito principal estudar a influência que o rejeito das rochas ornamentais exerce sobre as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica branca. Para isso, foram feitas as caracterizações das matérias-primas por fluorescência de Raios-X, difração de Raios-X, análise granulométrica, análise termogravimétrica e análise termodiferencial, elaborando-se cinco formulações que foram queimadas em três temperaturas: 1100°C e 1200°C. Após a queima, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios de absorção de água, retração linear, porosidade aparente, massa específica aparente, resistência à flexão, microscopia eletrônica de varredura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Rochas ornamentais. Argila caulinítica. Grês porcelanato.

### UTILISATION OF RESIDUE OF ORNAMENTAL ROCKS IN THE PORCELAINIZED STONEWARE.

The present work has as main purpose to study the influence that reject of the ornamental rocks on the physical and mechanical properties of white ceramics. X-Ray characterizations of raw materials by were performed X-Ray fluorescence, X-Ray diffraction, granulometric, thermogravimetric and thermodiferencial analysis, five formulations were made wich were burned at three temperatures: 1100°C and 1200°C. After sintering, the samples were submitted to different analyser absorption of water, linear retraction, apparent porosity, apparent specific mass, flexival stronght, and scanning were obtained microscopy.

**KEY WORD:** Ornamental rocks. Kaulinitic clay. Porcelainized stoneware.

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA BRANCA

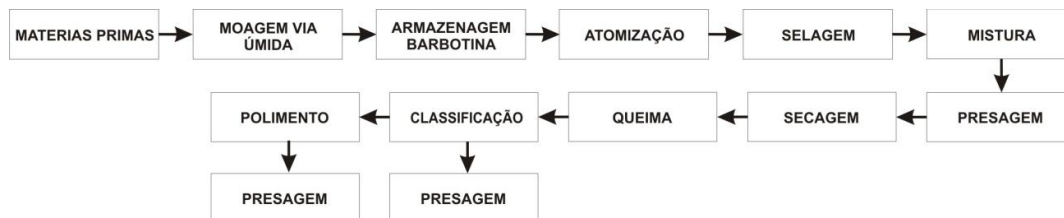
### INTRODUÇÃO

No século XX, acompanhando a revolução industrial, a indústria cerâmica adotou a produção em massa, para a qual são de fundamental importância o conhecimento e controle das matérias - primas, produtos e processos. As indústrias de beneficiamento de rochas ornamentais vêm preocupando os principais órgãos ambientais do governo e algumas ONG's pelos rejeitos sem nenhum tratamento que são lançados indiscriminadamente no meio ambiente.

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os porcelanatos que estão no mercado possuem uma absorção de água inferior a 0,5% e em muitos casos inferiores a 0,1% (BIFFI, 2002).

O processo utilizado para a fabricação do grês porcelanato é apresentado esquematicamente na Figura 1. (HOTZA, 2006).

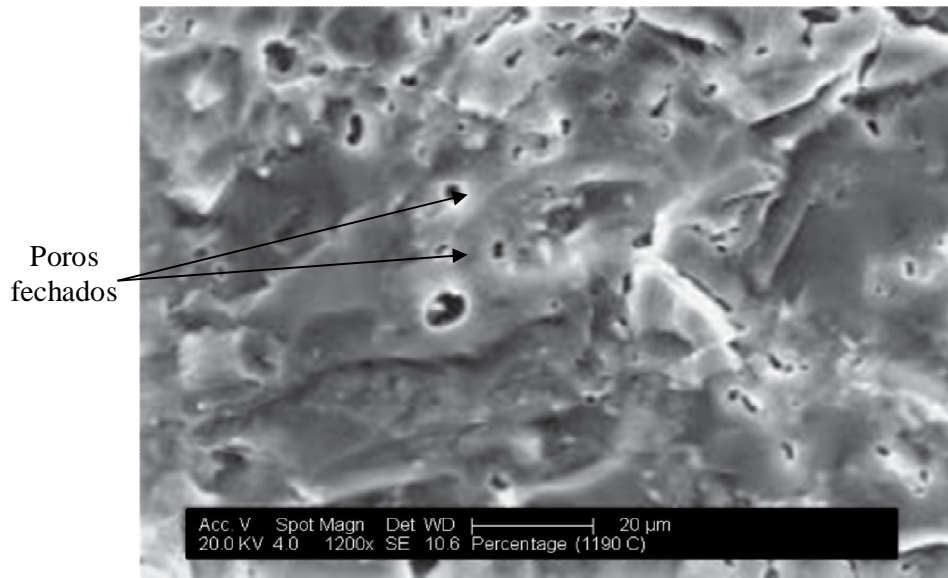


**Figura 1** - Representação esquemática do processo de fabricação do grês porcelanato. (Hotza, 2006).

Os valores absolutos de carga a ruptura, em torno de 200 – 250 kgf asseguram requisitos mecânicos mais que adequados mesmo em casos com solicitações mecânicas particulares.

De acordo com a Norma NBR 13818/ISO 13006, o grês porcelanato deve apresentar um módulo de resistência à flexão superior a 35 N/mm<sup>2</sup>, com um valor individual mínimo de 32 N/mm<sup>2</sup>, e carga de ruptura superior a 1300N (para produtos com espessura  $\geq 6,5$  mm) e de 700N (para espessuras  $\leq 7,5$  mm). (MENEGAZZO, 2002).

A Figura 2 apresenta uma visualização das microestruturas de um grês porcelanato sinterizadas a 1190 °C.



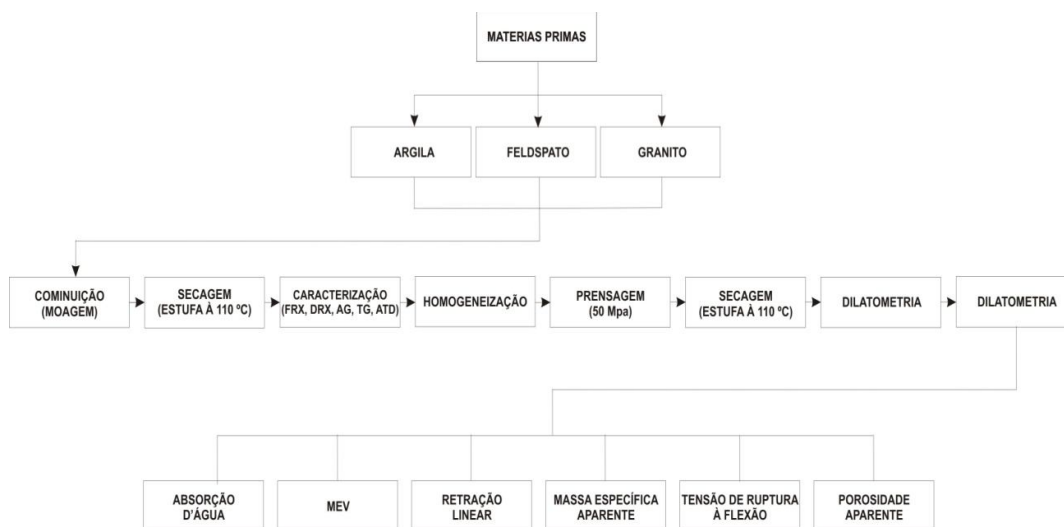
**Figura 2** – MEV de uma superfície de fratura de grês porcelanato, queimada a 1190 °C ampliada 1200x. (SANCHEZ, 2001).

## MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada neste trabalho foi coletada na região de Arês. O Feldspato foi oriundo da ARMIL MINERAÇÃO DO NORDESTE na região Seridó do estado. Já o resíduo de granito foi importada do estado de Pernambuco mais precisamente do município de Bom Jardim.

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O fluxograma mostrado na Figura 3 apresenta os procedimentos utilizados na metodologia experimental.



**Figura 3** - Fluxograma do procedimento experimental.

A composição química da argila e do granito foi determinada por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (FRX).

As amostras foram analisadas por DRX para determinação de sua composição mineralógica.

A análise termogravimétrica (TG) e a térmica diferencial (DTA) foram obtidas em equipamentos seguindo as técnicas para determinação.

Os limites de Atterberg das matérias-primas foram determinados de acordo com as normas vigente, e utilizando a Equação 3.1.

$$IP = LL - LP \quad (3.1)$$

onde: IP = Índice de plasticidade;  
LL = Limite de Liquidez;  
LP = Limite de Plasticidade.

A análise granulométrica foi processada através de duas técnicas: peneiramento e classificação de partículas por difração à laser.

Após a caracterização das matérias-primas iniciais, que foram passadas em peneiras, foram elaboradas as composições das massas cerâmicas. A homogeneização foi feita com a utilização de um moinho de bolas.

As massas cerâmicas foram preparadas a partir de 5 (cinco) formulações como podemos ver na Tabela 1.

**Tabela 1**– Composição das massas estudadas.

Formulações	Matérias-Primas (% em massa)		
	Argila	Feldspato	Granito
1	60	40	0
2	60	30	10
3	60	20	20
4	60	10	30
5	60	0	40

Para a conformação dos corpos-de-prova foi utilizada uma matriz retangular com punções inferior e superior, confeccionado em aço. A pressão de compactação utilizada foi como relatado por Santos (1989).

Depois de compactados, foram secos em uma estufa a 110°C por um período de 24h. Após a secagem, foram medidos.

Foi realizada a análise dilatométrica nas amostras das composições de 0% e 30% para determinar a faixa de temperatura ideal para a queima dos corpos-de-prova.

A etapa de sinterização dos corpos-de-prova foi realizada em um forno mufla, em atmosfera natural sob patamar de 30 min e taxa de aquecimento de 5° C/min.

Os corpos de provas foram medidos antes e após a queima com paquímetro digital e os dados obtidos foram inseridos na Equação 3.2 para determinar a retração linear de queima.

$$RLQ(\%) = \frac{C_I - C_Q}{C_Q} \times 100 \quad (3.2)$$

sendo: RLQ = retração linear de queima (%);

$C_I$  = comprimento inicial do corpo de prova seca (em mm);

$C_Q$  = comprimento do corpo de prova queimado (em mm).

A massa específica de um corpo de prova é calculada pela razão entre a porosidade aparente e a absorção de água. A MEA foi obtida pela Equação 3.3 a seguir.

$$Mea = \frac{m_s}{V_a (\text{g/cm}^3)} \quad (3.3)$$

sendo:  $M_{ea}$  = massa específica aparente ( $\text{g/cm}^3$ );

$M_s$  = massa seca (g);

$V_a$  = volume aparente ( $\text{cm}^3$ ).

O procedimento para obtenção do parâmetro de absorção de água consiste na imersão dos corpos-de-prova em água destilada por 24 horas depois de serem secos em uma estufa à temperatura de 110°C até atingirem uma massa constante. A absorção é calculada pela Equação 3.4.

$$AA = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100 \quad (3.4)$$

sendo: AA = absorção de água (%);

$M_U$  = massa do corpo – de – prova úmido (g);

$M_S$  = massa do corpo –de – prova seco (g).

A porosidade aparente dos corpos-de-prova queimados foi determinada de acordo com as normas existentes. Os dados foram inseridos na Equação 3.5.

$$PA(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \times 100 \quad (3.5)$$

sendo: PA = porosidade aparente (%);

$M_U$  = massa do corpo de prova úmido (g);

$M_S$  = massa do corpo de prova seco (g);

$M_I$  = massa do corpo de prova imerso em água (g).

De acordo com as normas existentes, a tensão de ruptura à flexão é a resistência do material ao ensaio de flexão simples pelo método de três pontos. Para realizar o cálculo, utilizou-se a Equação 3.6.

$$\text{TRF} \left( \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right) = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h} \quad (3.6)$$

sendo: TRF = Tensão de ruptura à flexão; (N/mm<sup>2</sup>)

F = força de ruptura (N);

L = distância entre as duas barras de apoio (mm);

b = largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após ensaio (mm);

h = altura do corpo de prova (mm).

A superfície dos corpos-de-prova pós-queima foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos com a Fluorescência de Raios – X, onde temos a composição química das matérias-primas em forma de óxidos, bem como o valor de perda ao fogo de cada uma delas.

**Tabela 2** – Composição química das matérias – primas.

Óxidos	Concentrações em Peso (%)		
	Argila	Feldspato	Granito
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,23	15,50	15,07
SiO <sub>2</sub>	46,61	66,69	42,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	0,16	14,42
TiO <sub>2</sub>	1,22	-	2,99
K <sub>2</sub> O	0,36	13,47	7,55
CaO	0,33	-	8,80
Na <sub>2</sub> O	0,28	3,09	3,53
MgO	0,22	-	3,02
ZrO <sub>2</sub>	0,09	-	0,27
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	-	0,51
P.F	15,86	0,45	0,40

Nas Figuras 5 a 7 visualizamos as análises mineralógicas das matérias-primas utilizadas neste trabalho através dos seus respectivos difratogramas.

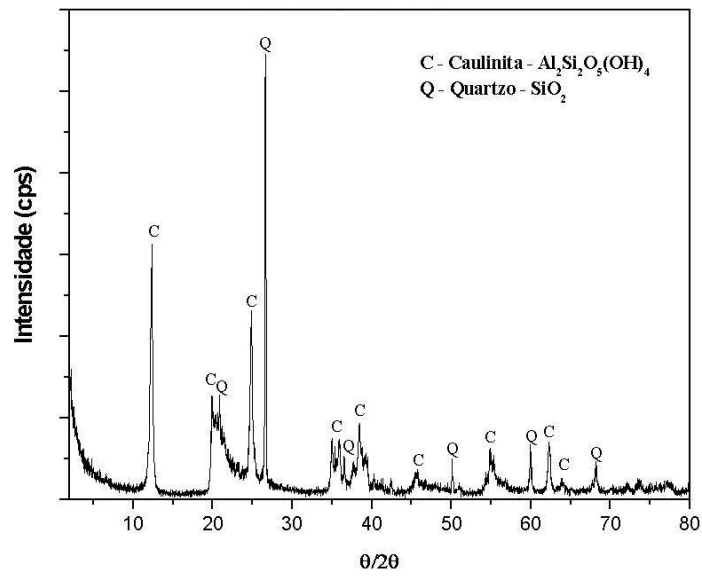


Figura 5 – Difratoograma da argila caulinítica proveniente de Arês/RN.

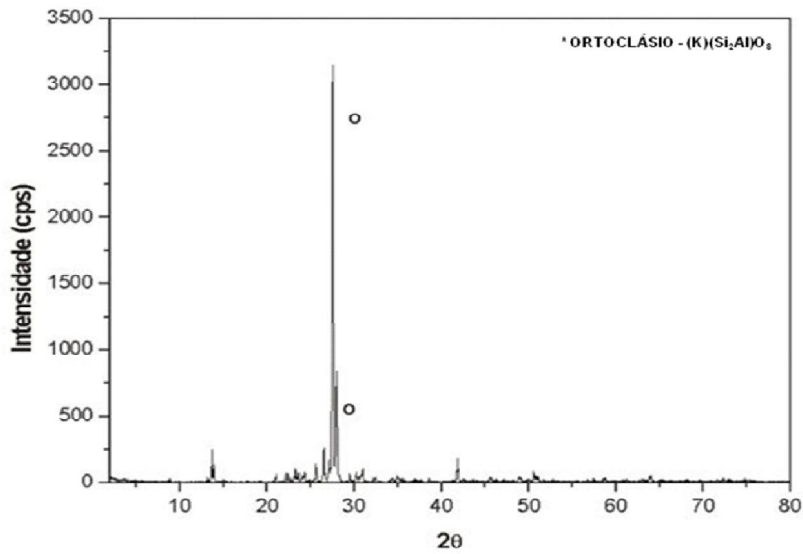
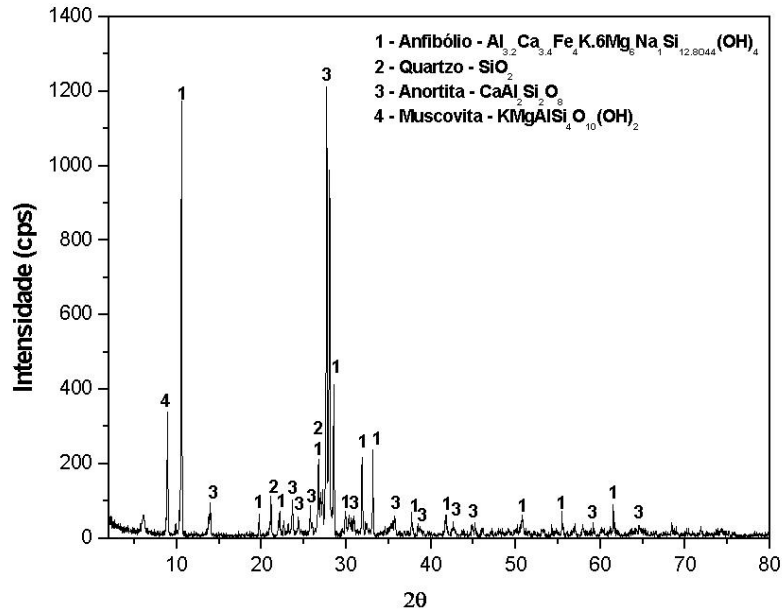
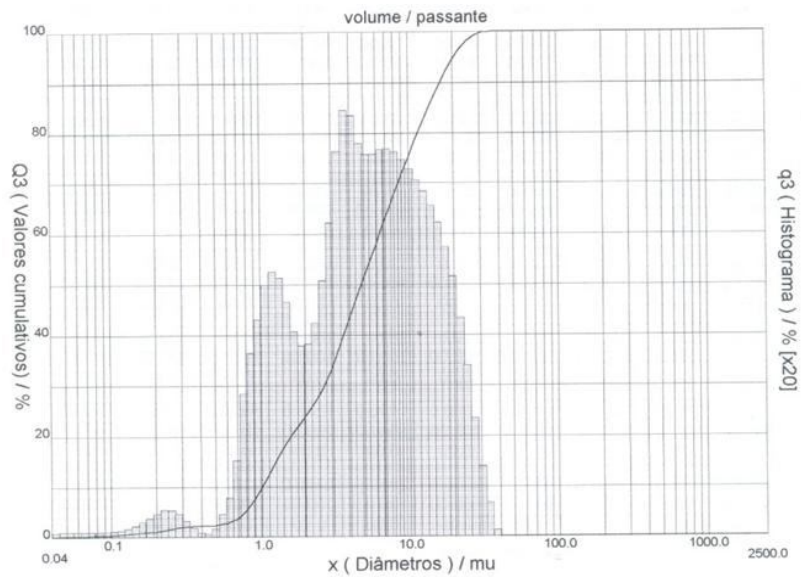


Figura 6 – Difratoograma da amostra de feldspato proveniente da ARMIL.



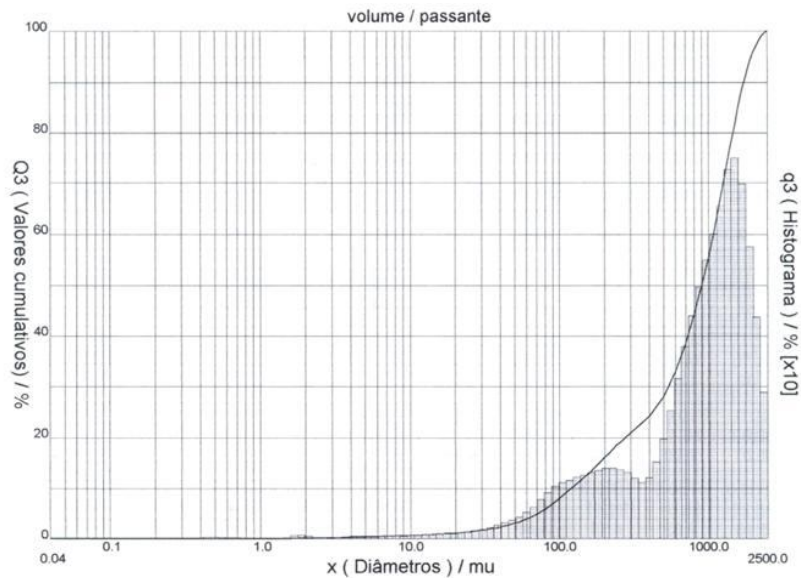
**Figura 7** – Difratoograma da amostra de granito proveniente da Mineração Bom Jardim - Pernambuco.

As Figuras 8 e 9 mostram os resultados das análises granulométricas da argila e granito a partir do ensaio de granulometria a laser.



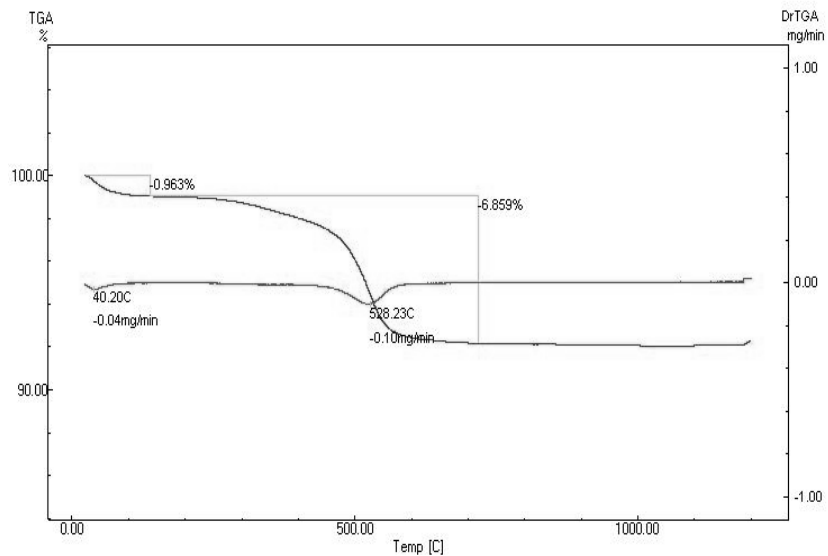
**Figura 8** – Distribuição granulométrica da argila.





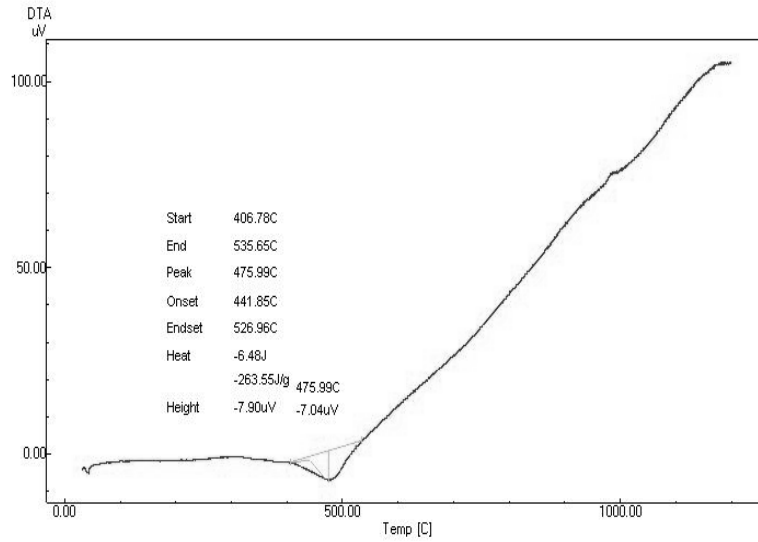
**Figura 9** – Distribuição granulométrica do granito.

As Figuras 10 e 11 mostram as curvas obtidas com as análises térmicas gravimétricas (TGA) e diferenciais (DTA) para a argila estudada.



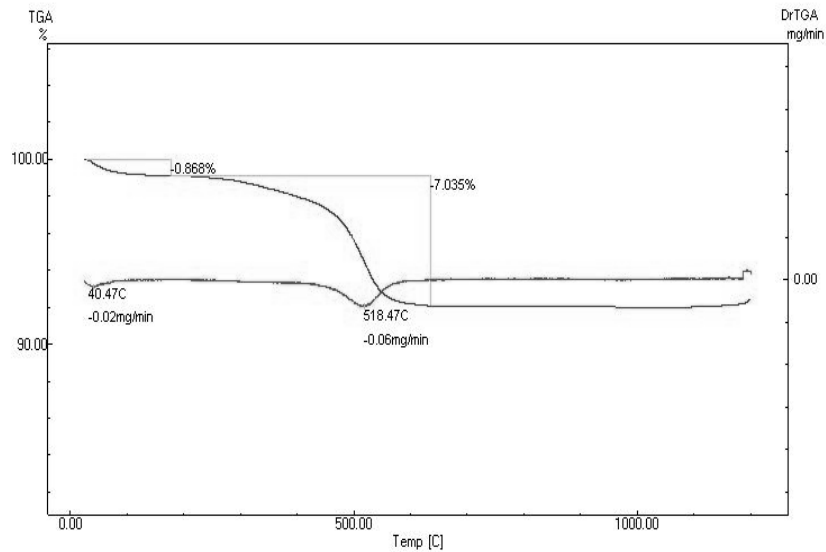
**Figura 10** – Curva termogravimétrica (TGA) com derivada (DrTGA) da composição com 0% de granito.

Na curva DTA, nota-se um pequeno pico endotérmico próximo a 50°C, e outro mais acentuado a 475,99°C, estes picos correspondem à eliminação de água livre.



**Figura 11** – Curva termodiferencial (DTA) da composição com 0% de granito.

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas Termogravimétricas (TGA) e Termodiferencial (DTA) respectivamente, da massa com composição com 30% de granito.



**Figura 12** – Curva termogravimétrica (TGA) com derivada (DrTGA) da composição com 30% de granito.

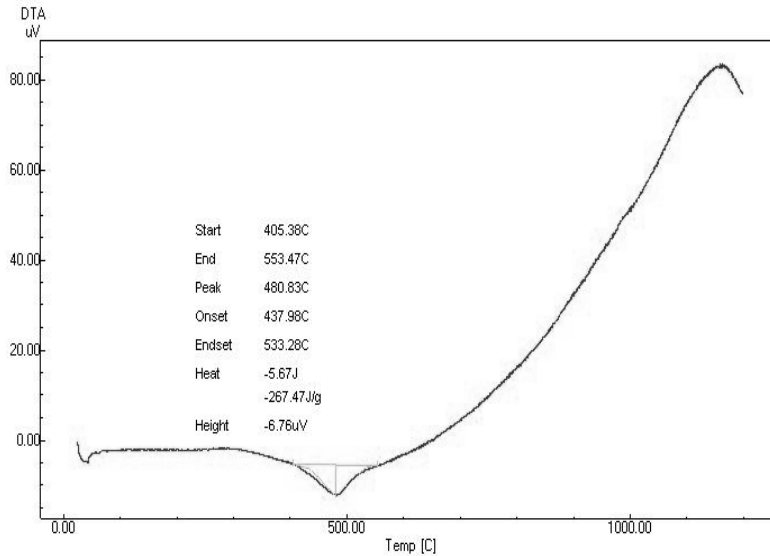


Figura 13 – Curva diferencial (DTA) com composição com 30% de granito.

Os limites de Atterberg da argila e do resíduo de granito estão representados na Tabela 3 e no diagrama de Casagrande, exibido na Figura 14.

Tabela 3 – Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade da argila e do resíduo de granito.

Amostras	Limite de liquidez (%)	Limite de plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
Argila	44	33	11
Granito	0	0	0

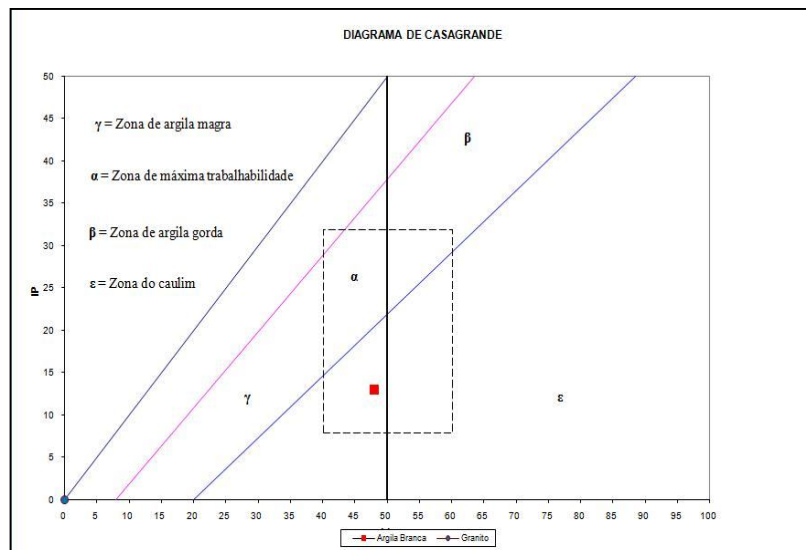
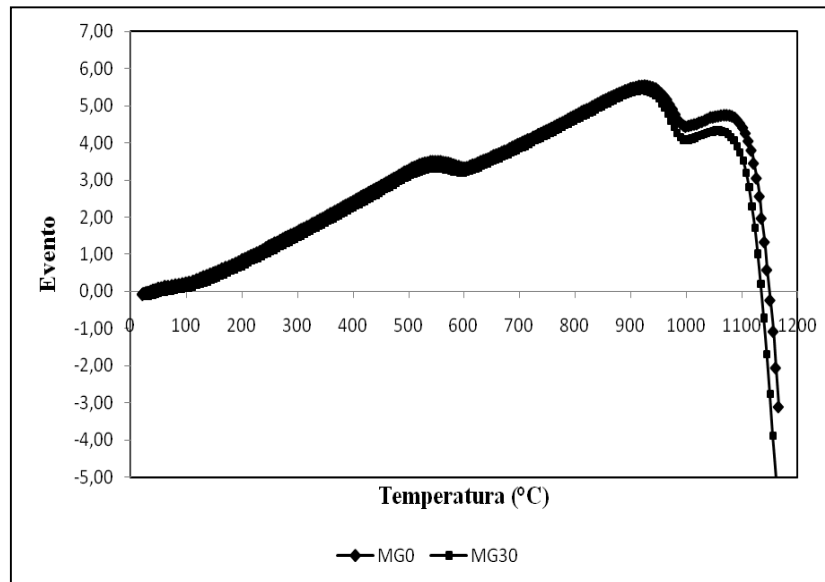


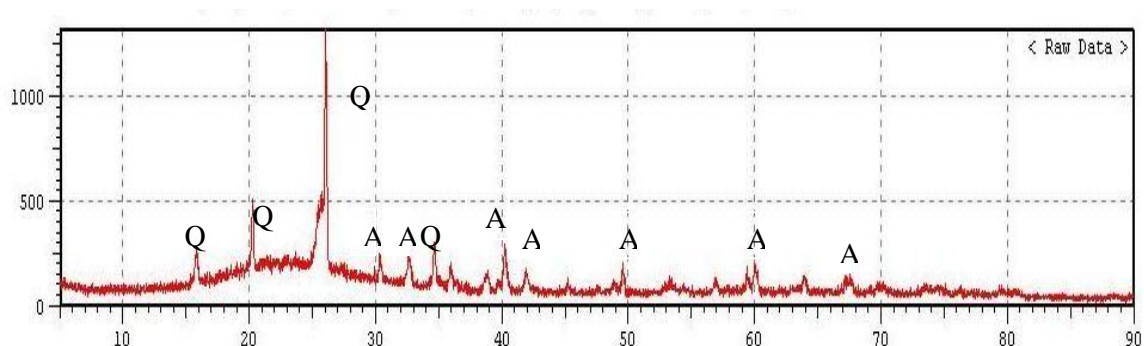
Figura 14 - Diagrama de Casagrande da argila e do resíduo de granito.

A Figura 15 nos apresenta as curvas dilatométricas das composições com 0%, e 30% de resíduo de granito, obtido através de análise por dilatômetro.



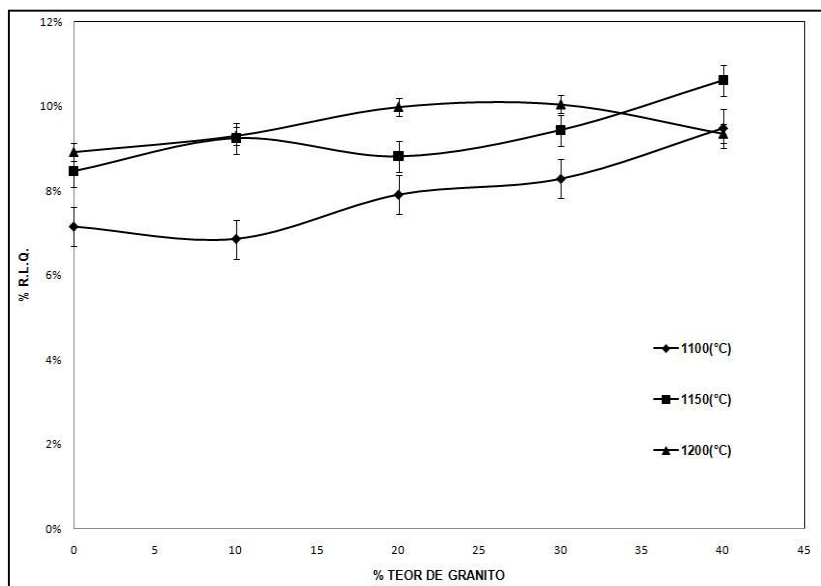
**Figura 15** – Curva dilatométricas para as composições de 0% e 30% de granito.

A Figura 16 apresenta o difratograma do corpo-de-prova obtido com argila caulinítica incorporada com 30% de resíduo de granito.



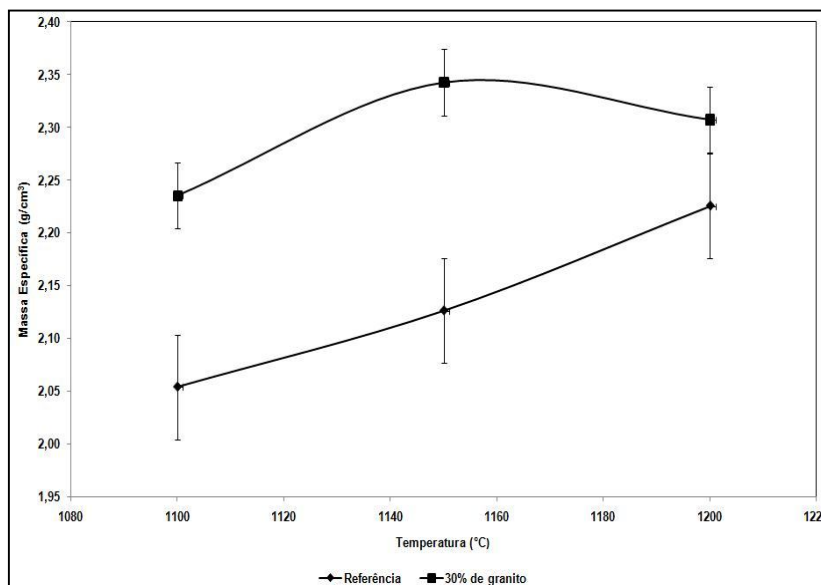
**Figura 16** - Difratograma de Raios-X da amostra de argila caulinítica com adição de 30% de resíduo de granito sinterizada a 1200°C.

A Figura 17 apresenta o comportamento da retração linear dos corpos-de-prova cerâmicos em função do percentual de resíduo de granito nas temperaturas de sinterização estudadas.



**Figura 17** – Retração linear de queima das composições sinterizadas.

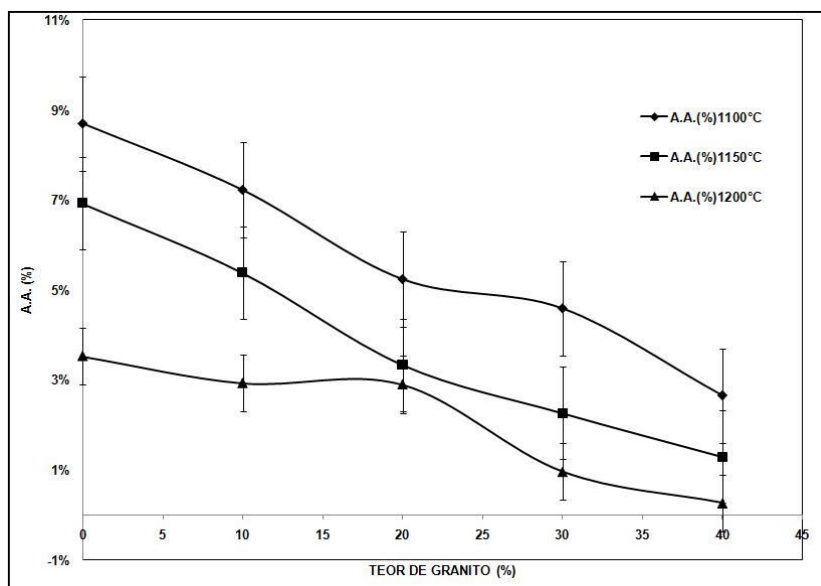
A Figura 18 apresenta o comportamento da massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados em função da temperatura de queima.



**Figura 18** – Massa específica aparente dos corpos-de-prova em função da temperatura.

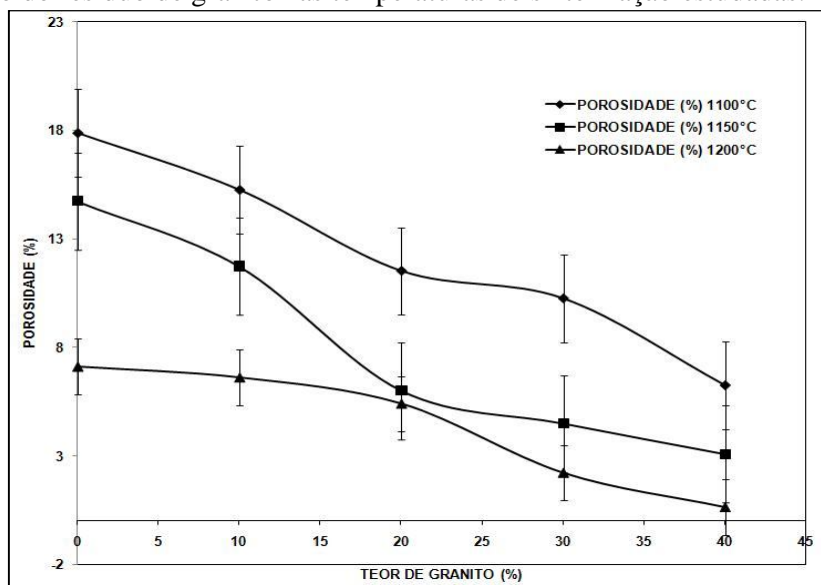
Na amostra de referência (0% de resíduo) notamos que, nas temperaturas estudadas, a variação de massa específica teve um aumento gradativo de seu valor, que quando relacionado com outros parâmetros como, absorção de água (Figura 19) e porosidade aparente, reforça a teoria da formação de poros fechados. Na amostra com 30% de resíduo de granito nota-se, que na temperatura de 1200°C o aumento da concentração de resíduo contribuiu para uma maior densificação do material.

A Figura 19 apresenta o comportamento da absorção de água dos corpos-de-prova cerâmicos, em função do percentual de resíduos de granito nas temperaturas de sinterização estudadas.



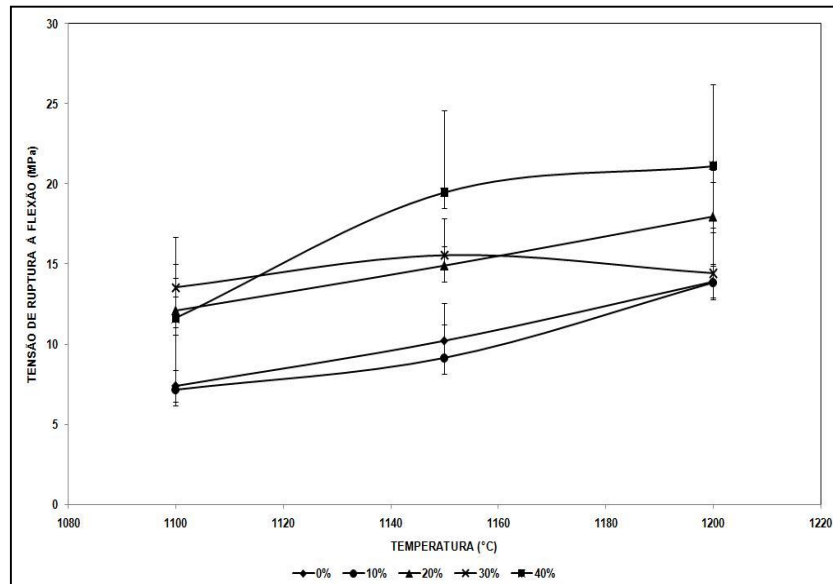
**Figura 19** – Absorção de água das composições sinterizadas.

A Figura 20 apresenta o comportamento da porosidade dos corpos-de-prova cerâmicos, em função do resíduo de granito nas temperaturas de sinterização estudadas.



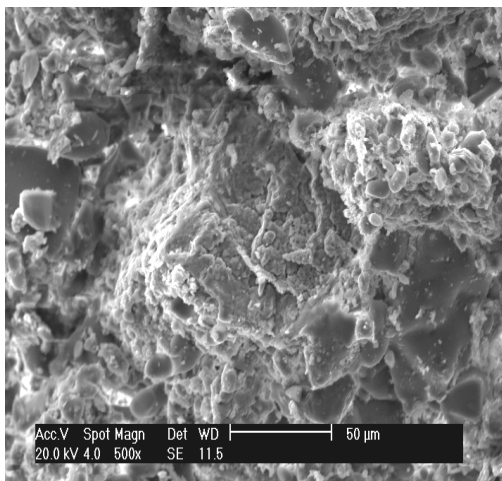
**Figura 20** – Porosidade aparente em função do teor de granito na massa.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) em função da temperatura de sinterização estudada.

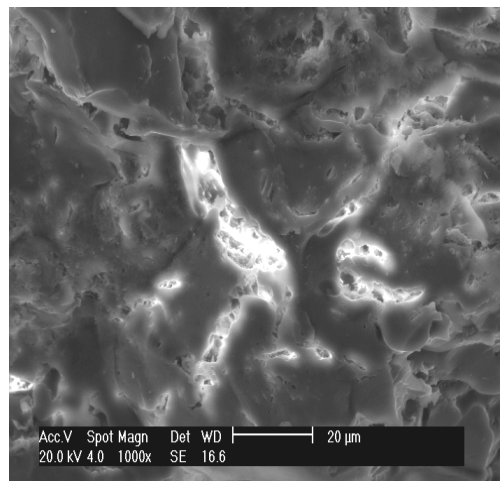


**Figura 21** – Gráfico geral com todas as Tensões de Ruptura á Flexão.

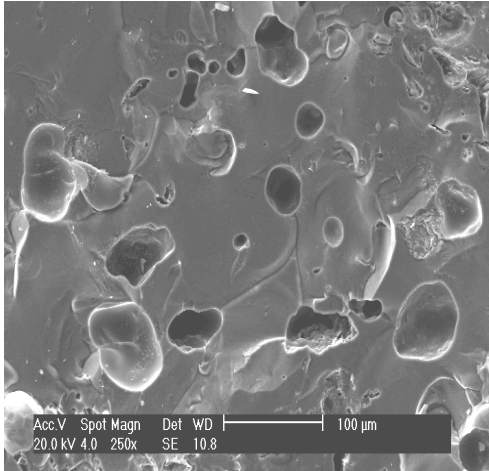
As Figuras de 22 a 25 apresentam as microestruturas das superfícies de fraturas dos corpos-de-prova com misturas 0% e 30% de grão sinterizados nas temperaturas de 1100°C e 1200°C.



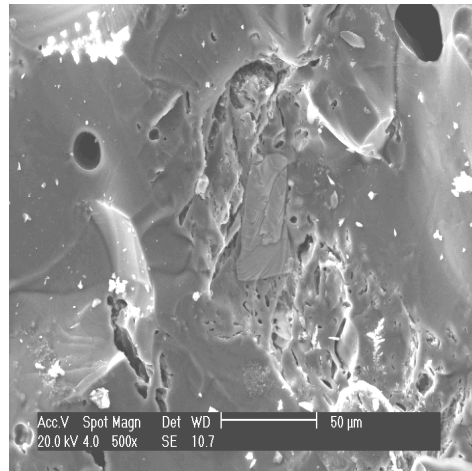
**Figura 22** – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição com 0% de grão sinterizada a 1100°C.



**Figura 23** – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição com 30% de grão sinterizada a 1100°C.



**Figura 24**– Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição com 0% de granito sinterizada a 1200°C.



**Figura 25** – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição com 30% de granito sinterizada a 1200°C.

## CONCLUSÕES

A argila estudada neste trabalho apresenta em sua composição, principalmente as fases cristalinas caulinita e quartzo, enquanto o resíduo de rocha ornamento é composto de minerais feldspato, quartzo e mica. Do ponto de vista tecnológico, a argila usada neste trabalho tem características impróprias para ser utilizada isoladamente na fabricação de produtos de cerâmica branca, tendo em vista que apresenta uma grande perda ao fogo (15,86%).

A introdução do resíduo de granito atenuou o problema de sinterização, quando da utilização da argila isoladamente.

As composições estudadas apresentam porosidade dentro dos valores aceitáveis para aplicação na fabricação de produtos de cerâmica branca. A adição de resíduo de granito a argila, propicia uma diminuição dos valores da porosidade dos corpos cerâmicos.

A incorporação de resíduo de granito apresentou melhores propriedades físicas, em praticamente todas as composições e temperaturas estudadas. A incorporação do resíduo de granito à argila contribuiu para o aumento da resistência a flexão dos corpos-de-prova nas temperaturas de 1100 a 1200°C.

## REFERÊNCIAS

1. BIFFI, G. **O grês porcelanato – manual de fabricação e técnicas de emprego**, 3ª Ed., São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, p. 32, 2002.
2. LEITE, J, Y. P. e ARAÚJO, R, C., **Reciclagem de rochas ornamentais e sua utilização na indústria cerâmica**. Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2002. Natal-RN-Brasil. Technomedia-tecnologia multimedia, 2002. CD-ROM.



3. LABRICHA, J. A., RAUPP-PEREIRA, F., HOTZA, D, SEGADÃES, A. M. **Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products.** Ceramic International 32 (2006) 173-179.
4. MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M.; CARVALHO, J. C.; GOUVÊA, D. **Avaliação da resistência mecânica e módulo de weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito.** Cerâmica Industrial, 7 (1) Janeiro/Fevereiro, 2002.
5. SANTOS P. S., **Ciência e Tecnologia da argilas.** 2 ad., Vol. 01. Edgar Blucher, São Paulo, 1989.