

**APROVEITAMENTO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE CAULIM EM
CERÂMICA BRANCA**

Lana Lopes de Souza Nobre

Tecnóloga em Materiais pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte (2004) e Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2007). lanalopesrn@hotmail.com.

Wilson Acchar

Graduação em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1982), Mestrado em Ciências dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia (1985), Doutorado em Física dos Materiais - Werkstoffphysik - Technische Universität Hamburg Harburg (1993) na área de Materiais Cerâmicos e Pós-Doutorado na Universidade de Aveiro, Portugal área de Materiais.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar o rejeito de caulim proveniente de empresa de mineração localizada em Junco do Seridó – PB – Brasil. Foram analisados as suas propriedades físicas e químicas visando sua incorporação na composição de massas para a cerâmica branca.

PALAVRAS-CHAVE: Caulim, mineração, resíduos de caulim.

UTILIZATION OF TAILINGS FROM MINING KAOLIN IN WHITE CERAMIC

ABSTRACT

The present work aims to characterize the kaolin waste from mining in Junco do Seridó - PB – Brazil. Were analyzed their chemical and physical properties aiming its incorporation in the composition of masses for the white ceramic.

KEY-WORDS: Kaolin, mining, kaolin tailings.

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CAULIM EM CERÂMICA
BRANCA**

INTRODUÇÃO

O descarte de resíduos gerado pelas indústrias de beneficiamento de caulim entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba incidem negativamente sobre toda a sociedade. Na maioria das vezes esses resíduos são retirados e dispostos clandestinamente em locais como terrenos baldios, margens de rios e nas ruas das periferias das cidades. (CONAMA nº 307, 2002).

Em virtude de tal fato, é objetivo do presente trabalho estudar as propriedades dos rejeitos de caulim provenientes do município de Equador na divisa da Paraíba com o Rio Grande do Norte e verificar a sua aplicação na cerâmica branca.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No fluxograma abaixo está contido, de uma forma geral, o procedimento utilizado na metodologia.

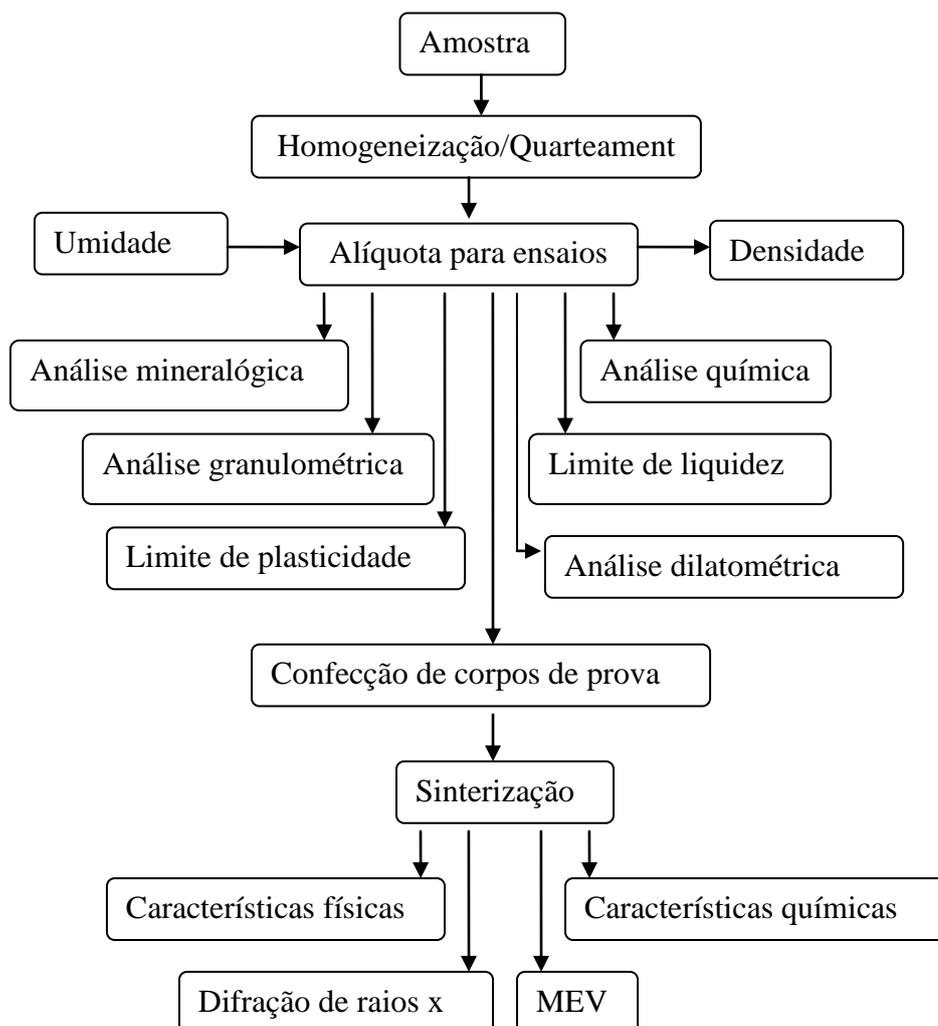


Figura 1: Fluxograma usado para a caracterização do caulim

A composição química e mineralógica da argila e do caulim foram determinadas por fluorescência de Raios-X (FRX) e por difração de Raio-X (DRX).

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 1.

$$IP = LL - LP$$

equação 1

onde: IP = Índice de plasticidade;

LL = Limite de Liquidez;

LP = Limite de Plasticidade

Tabela 1: Formulação das massas cerâmicas estudadas

Massa Cerâmica	Argila (g)	Rejeito de Caulim(g)	% de Argila adicionada ao Rejeito
1	60	140	30
2	70	130	35
3	92	108	46

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 3 (três) formulações como mostra a Tabela 1

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 de 20 MPa como também foi relatado por Santos (1989).

Depois da compactação, as amostras foram secas em uma estufa a 110°C por um período de 24h. A fim de determinar a retração linear de queima, foi realizada análise de dilatométrica sob gradiente de temperatura ideal para queima dos corpos-de-prova.

A etapa de sinterização dos corpos-de-prova foi realizada em um forno mufla, em atmosfera natural no patamar de 30 min e taxa de aquecimento de 10° C/min. Foram

empregadas as temperaturas de patamares: 1175, 1200, 1250 e 1300°C. O resfriamento ocorreu naturalmente com o forno desligado e fechado até temperatura ambiente.

Os corpos de provas foram medidos antes e após a queima e os dados obtidos foram inseridos na Equação 2 para determinar a retração linear de queima.

$$RLQ(\%) = \frac{CI - CQ}{CQ} \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

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

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

CQ = 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 massa específica aparente foi obtida pela Equação 3.

$$Mea = \frac{ms}{va(\frac{g}{cm^3})} \quad \text{equação (3)}$$

sendo: Mea = massa específica aparente (g/cm³);

MS = massa seca (g);

Va = volume aparente (cm³).

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 4.

$$AA = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad \text{equação(4)}$$

sendo: AA = absorção de água (%);

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

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

A porosidade aparente dos corpos-de-prova queimados foi determinada de acordo com a equação 5.

$$PA(\%) = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad \text{equação(5)}$$

sendo: PA = porosidade aparente (%);

MU = massa do corpo de prova úmido (g);

MS = massa do corpo de prova seco (g);

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

A tensão de ruptura à flexão é a resistência do material ao ensaio de flexão simples pelo método de três pontos. Fez-se uso da equação 6 para obter o resultado.

$$TRF \left(\frac{N}{mm^2} \right) = \frac{3xFL}{2xbxh} \quad \text{equação(6)}$$

sendo: TRF = Tensão de ruptura à flexão; (N/mm²)

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.

ANÁLISE QUÍMICA

As composições químicas das amostras de argila e do resíduo de caulim foram realizadas a partir das alíquotas dos mesmos e estão representados na Tabela 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2: Análise química da argila

ÓXIDOS PRESENTES	PROCENTAGEM
Al ₂ O ₃	49,23
SiO ₂	46,61
Fe ₂ O ₃	1,32
TiO ₂	1,22
K ₂ O	0,36
CaO	0,33
Na ₂ O	0,28
MgO	0,22
ZrO ₂	0,9
V ₂ O ₅	0,7
SO ₃	0,5
Outros	0,178

Tabela 3: Caracterização química do caulim

ÓXIDOS PRESENTES	PROCENTAGEM
Al ₂ O ₃	51,43
SiO ₂	45,08
K ₂ O	1,94
Fe ₂ O ₃	0,75
MgO	0,39
CaO	0,09
Outros	0,29

Nas Figuras 2 e 3 visualizamos as análises mineralógicas das matérias-primas utilizadas neste trabalho através dos seus respectivos difratogramas.

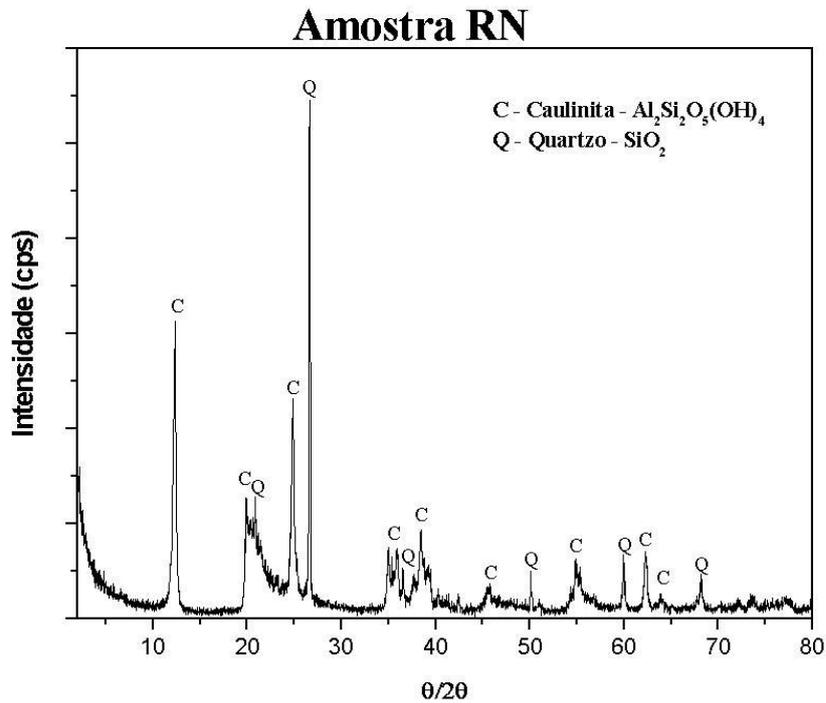


Figura 2: Difratograma de raios-X da argila

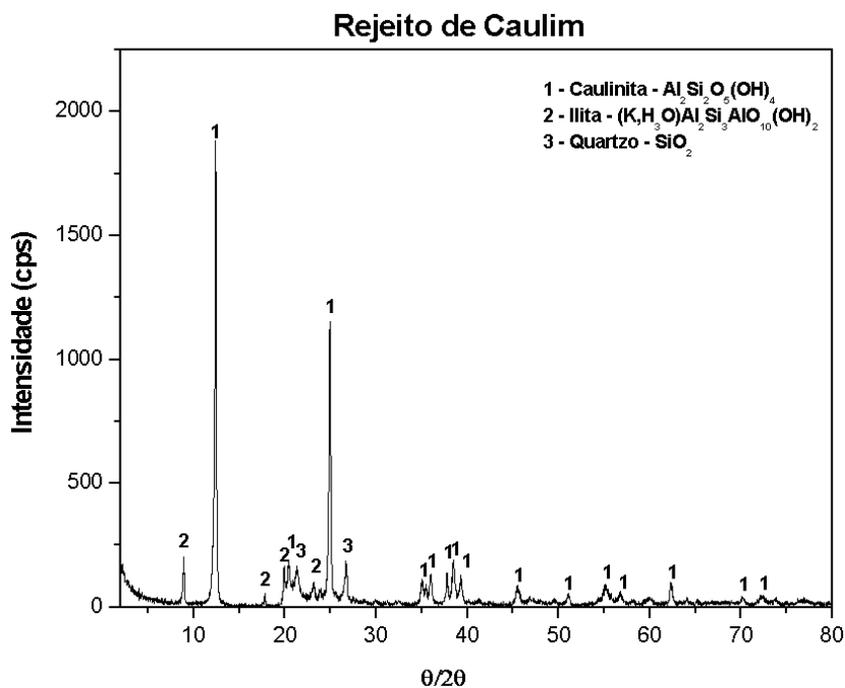


Figura 3: Difratograma de raios-X do resíduo de caulim

A Figura 4 mostra o resultado da análise granulométrica do rejeito de caulim.

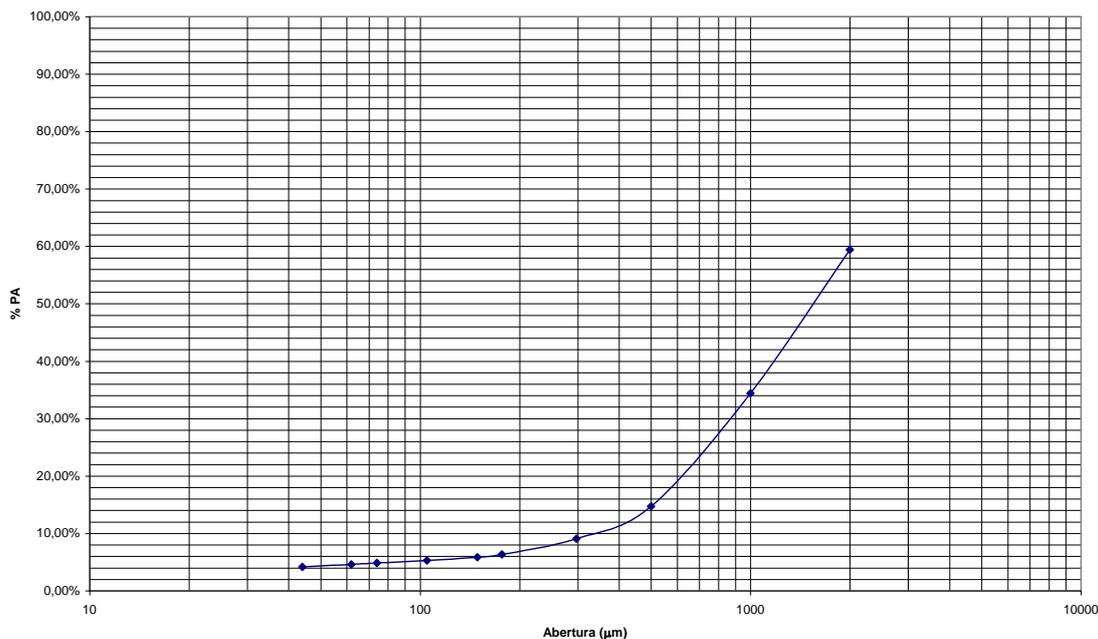


Figura 4: Análise granulométrica do rejeito de caulim

A análise mostra que 5% das partículas do rejeito apresentam diâmetro equivalente inferior a cerca de 325#.

A granulometria da argila, também, é de 325#

Os limites de plasticidade da argila e do resíduo de caulim estão representados na Tabela 4 e no diagrama de Casa Grande, exibido na Figura 5

Tabela 4: Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade da argila e do resíduo de caulim

Amostra	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)
Argila	48	35	13
Caulim	33	24	9

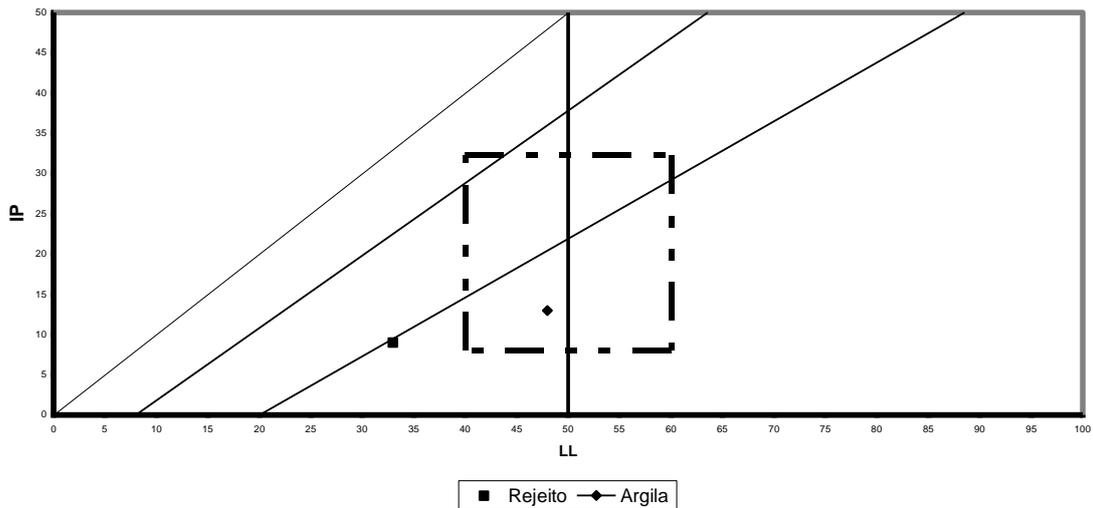


Figura 5: Limite de liquidez e plasticidade da argila e do resíduo de caulim

Com os dados da figura acima, é possível propor uma composição argila-caulim para que o resíduo venha a se posicionar dentro da zona de máxima trabalhabilidade como mostra a Figura 6

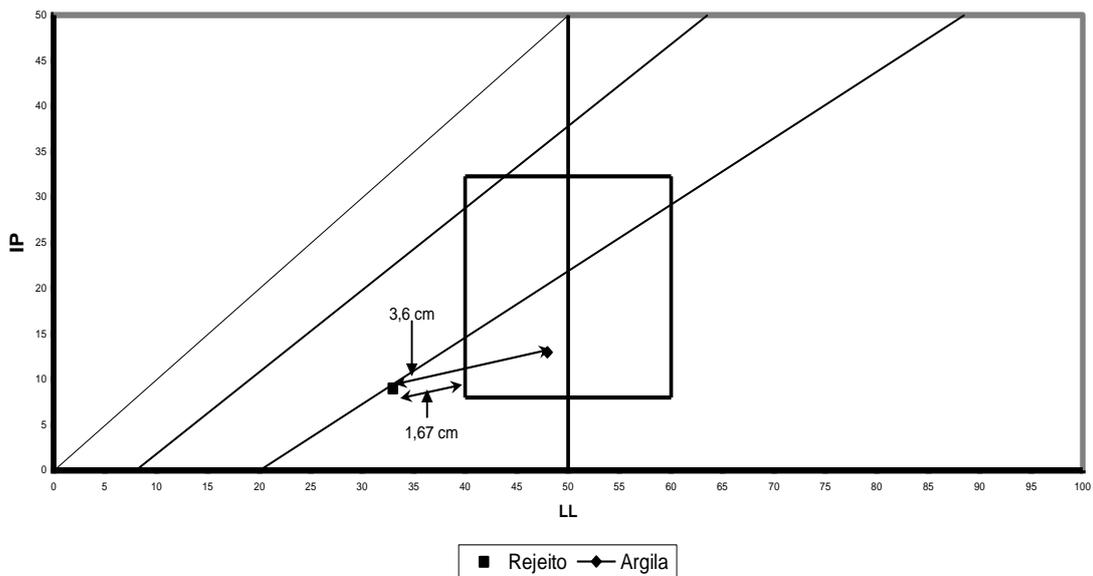
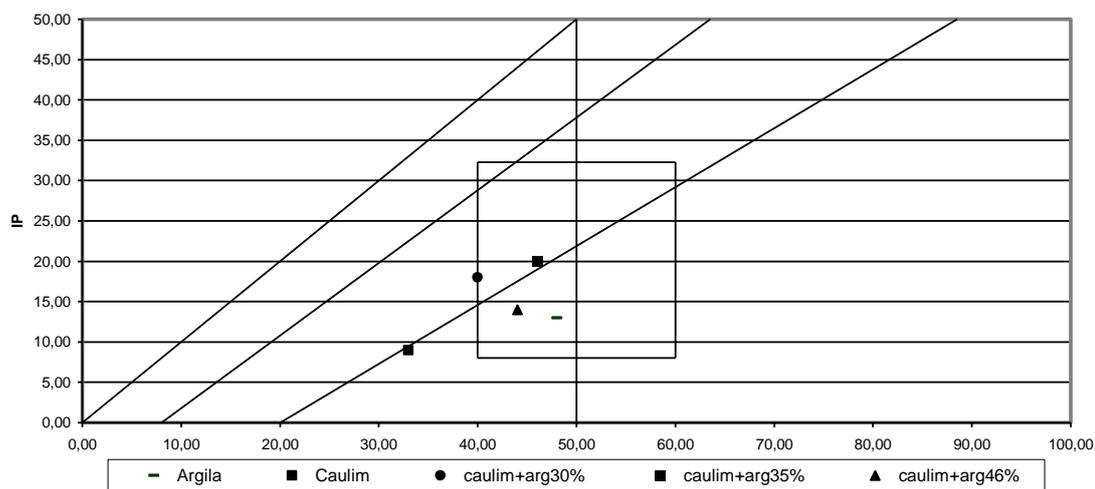


Figura 6: Proposição da mistura baseado no gráfico de Casagrande

Foram realizadas misturas de acordo com a Tabela 5 para verificar o comportamento do sistema argila - resíduo no Diagrama de Casagrande. Os resultados estão apresentados na Figura 7.

Tabela 5: Limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade das Misturas

Amostra	Limite de Liquidez	Limite de Plasticidade	Índice de Plasticidade
Rejeito + 30% de Argila	40	22	18
Rejeiro + 35% de Argila	46	26	20
Rejeito + 46% de Argila	44	24	14

**Figura 7: Diagrama de Casagrande para as misturas realizadas**

As Figuras 8 e 9 apresentam o comportamento termogravimétrico e termodiferencial, respectivamente da mistura argila-resíduo de caulim.

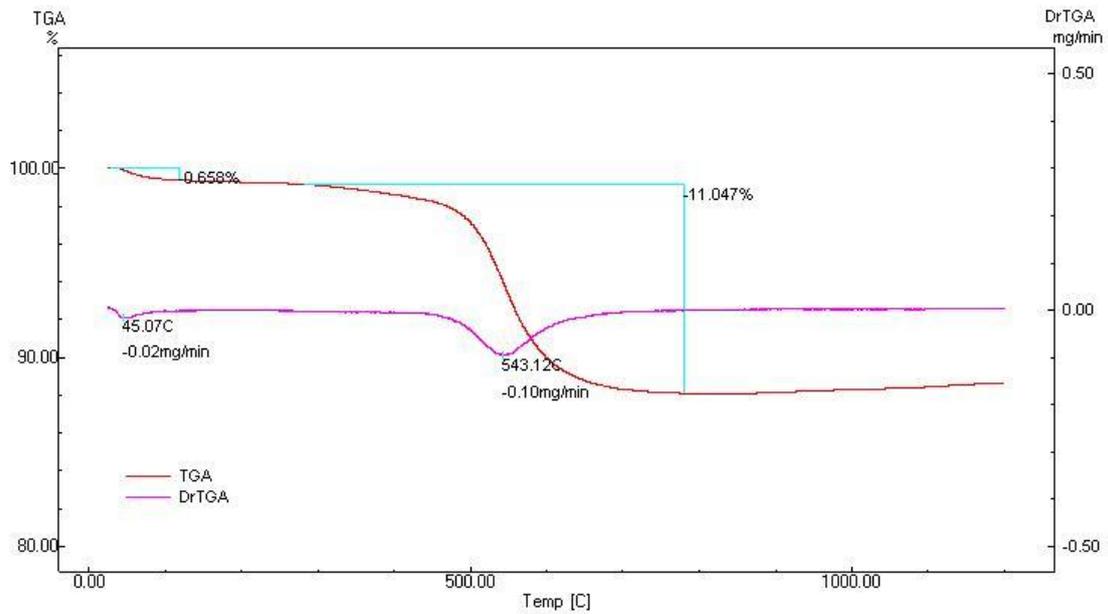


Figura 8: Curva Termogravimétrica (TG) com sua respectiva derivada (DrTG)

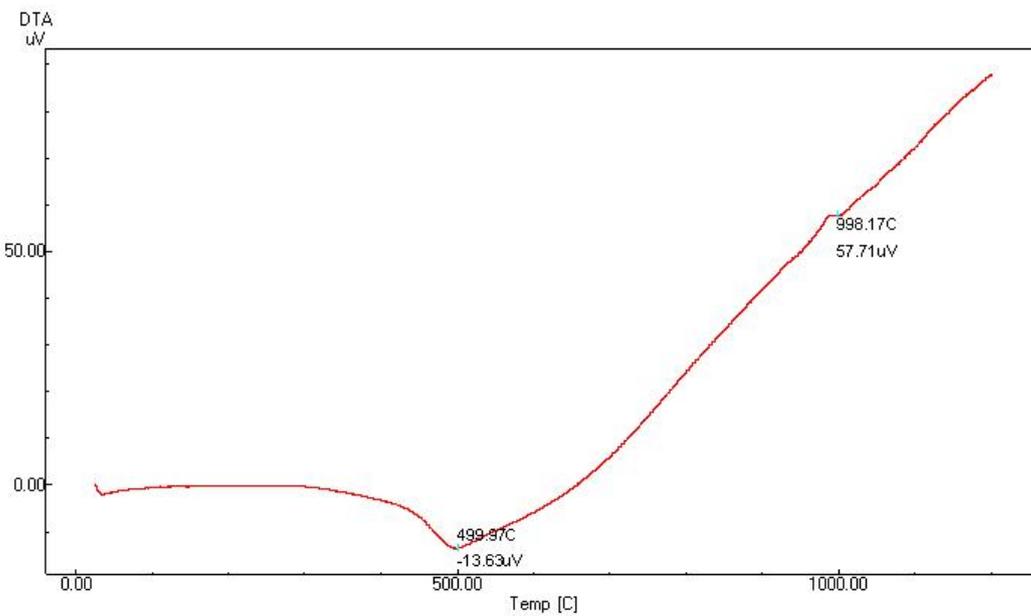


Figura 9: Curva Termodiferencial (DTA) da mistura argila-resíduo de caulim

A Figura 10 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de argila adicionada ao resíduo de caulim nas seguintes proporções: 35% de argila ao resíduo.

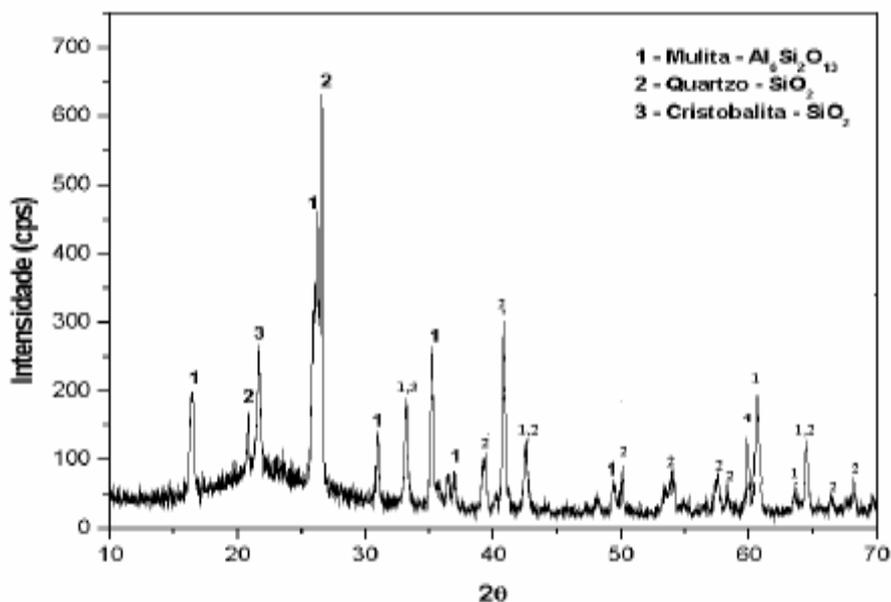


Figura 10: Difratoograma de raios-X da argila adicionada ao resíduo de caulim

A Tabela 6 e a Figura 11 apresentam o comportamento da absorção de água dos corpos-de-prova.

Tabela 6: Absorção de água em porcentagem para amostras sinterizadas em patamar de 30 min

Mistura	Absorção de água (%)			
	Patamar 30 min			
	1175°C	1200°C	1250°C	1300°C
30% de argila ao rejeito	18,9	15,3	10,6	8,5
35% de argila ao rejeito	16,6	14,4	10,9	6,4
46% de argila ao rejeito	15,7	12,3	9,8	6,3

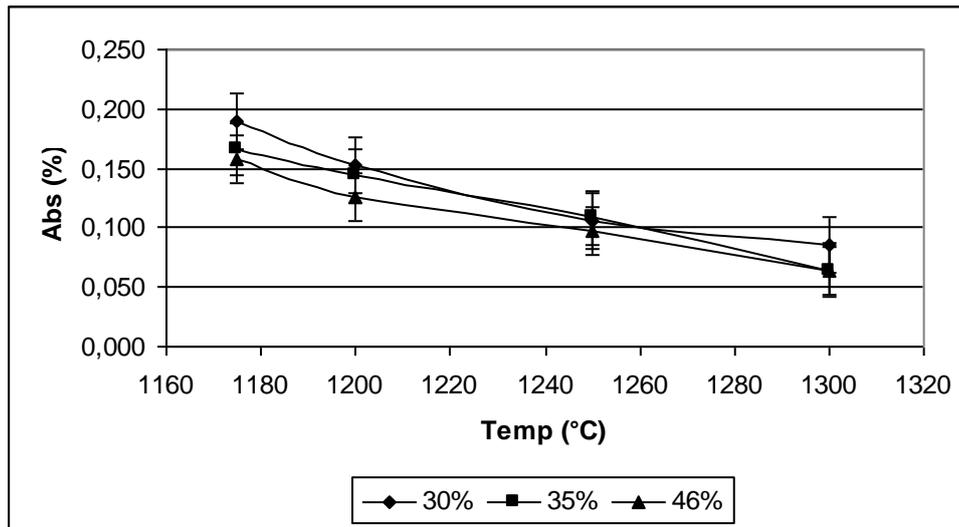


Figura 11: Absorção de água x temperatura para as misturas estudadas

A Tabela 7 e a Figura 12 apresentam o comportamento da retração linear dos corpos-de-prova.

Tabela 7: Retração Linear de Queima por percentagem para amostras sinterizadas em patamar de 30 min

Retração Linear de Queima (%)				
Mistura	Patamar 30 min			
	1175°C	1200°C	1250°C	1300°C
30% de argila ao rejeito	5,84	7,15	8,96	11,30
35% de argila ao rejeito	6,36	7,77	9,46	12,04
46% de argila ao rejeito	6,79	8,46	10,15	13,12

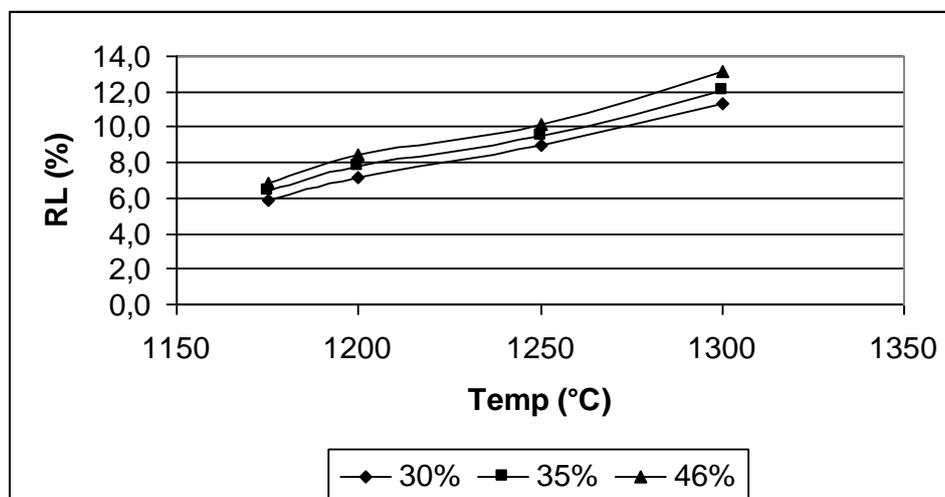


Figura 12: Retração Linear de queima para as misturas estudadas

Os resultados da porosidade aparente dos corpos cerâmicos do resíduo de caulim com argila são apresentados na Figura 13.

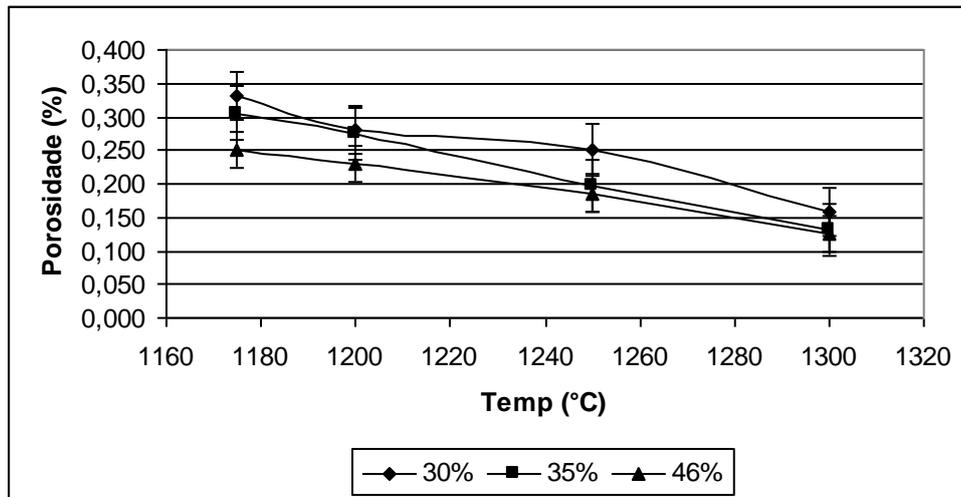


Figura 13: Porosidade Aparente em Função da Temperatura de Queima

A Figura 14 apresenta o comportamento da resistência mecânica sob flexão, dos corpos-de-prova em função da temperatura de sinterização estudadas.

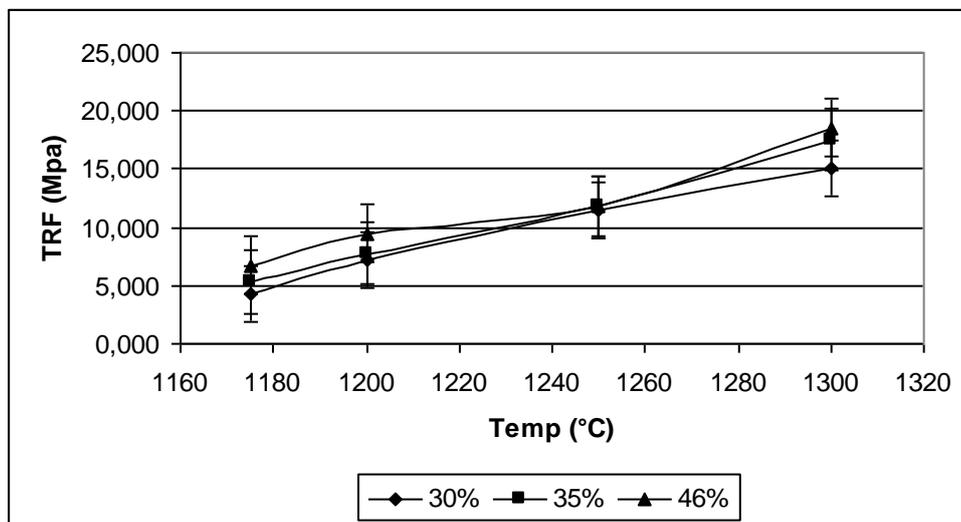
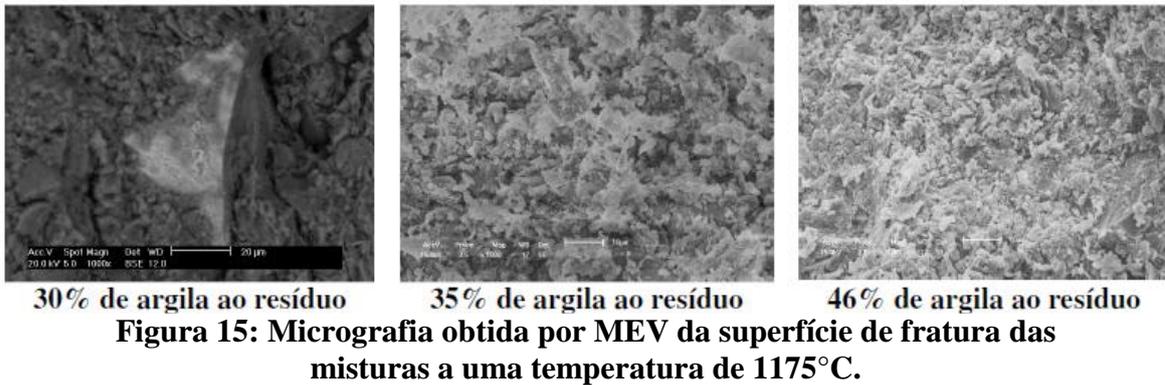


Figura 14: Resistência a Flexão em função da temperatura de queima

A Figura 15 exemplifica as micrografias da superfície de fratura das misturas de 30, 35 e 46% de argila ao resíduo de caulim, a uma temperatura de queima igual a 1175°C.



A figura 16 exemplifica as micrografias da superfície de fratura das misturas estudadas, a uma temperatura de queima igual a 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente com uma porcentagem de 46% de argila adicionada ao resíduo, essa porcentagem foi a escolhida devido ao comportamento da porosidade aparente do material com o incremento de argila ao resíduo.

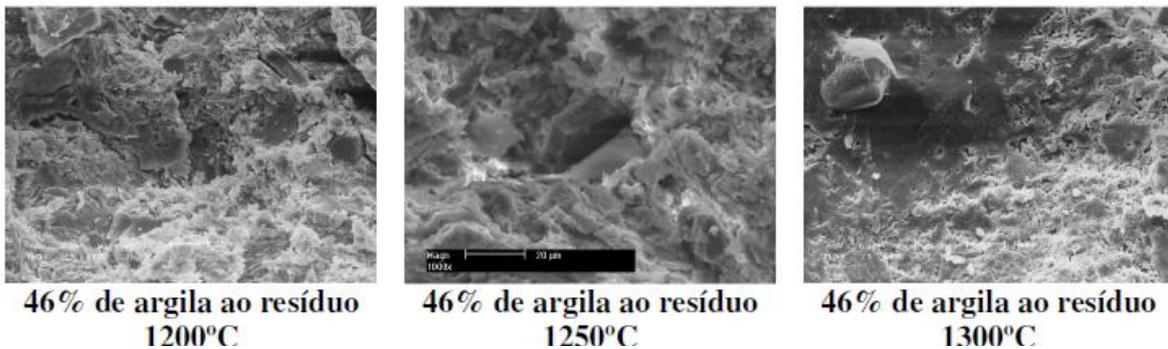


Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da mistura de 46% de argila ao resíduo nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C.

CONCLUSÕES

O rejeito de caulim utilizado no presente trabalho é composto por 5% de caulim e apresenta uma porcentagem de óxido ferro baixa o que confere aos corpos de prova após queima uma coloração branca;

A adição de argila ao rejeito de caulim contribuiu de forma significativa na melhoria das propriedades do rejeito, aumentando a sua plasticidade;

A argila apresenta um teor de Fe_2O_3 igual a 1,32% em massa, valor aceitável para queima branca;

Em todas as amostras queimadas, as propriedades se mostram melhores a temperatura de 1300°C com adição de 46% de argila ao rejeito, propriedades equivalentes a material semi-poroso;

O valor de ruptura a flexão foi equivalente a 18 Mpa a uma temperatura de 1300°C com adição de 46% de argila ao rejeito, mínimo recomendado para revestimento semi-poroso.

REFERÊNCIAS

1. MENEGAZZO, A.P.M. ; PASCHOAL, J.O.A. ; GOUVÊIA, D. ; CARVALHO, J.C. NÓBREGA, R.S.N. **Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito.** Cerâmica Industrial, 7 (24-32) Janeiro/Fevereiro, 2002.
2. RODRIGUEZ, Adriana Marin ; PIANARO, Sidnei Antônio ; BERG, Egon Antônio Torres ; Santos, Alessandro Hilário. **Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato.** Cerâmica Industrial, 9 (33-38) Janeiro/Fevereiro, 2004.
3. LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais**, pág 247-249, CETEM – MCT – Rio de Janeiro 2005.
4. LUZ, A. B.; CHAVES, A., P., **Tecnologia do Caulim: Ênfase Industrial de Papel – Série Rochas e Minerais Industriais.**
5. CALLISTER JUNIOR, Willian D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2002.
6. SANCHEZ, E., et al., **Efeito da compactação da matérias-primas empregadas na fabricação de gres porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final.** Cerâmica Industrial, 6 (5), 2003.
7. DNPM. **Sumário Mineral de Rochas Ornamentais e de Revestimento**, 2004
8. CONAMA: **Resoluções N 001, Ano 1986 – “ Disposições sobre Critérios básicos e Diretrizes Gerais para o Relatório de Impacto Ambiental – RIMA”** – Data da legislação: 23/01/1986 – Publicação DOU: 17/02/1986.L
9. MIRANDA , E. A. P.; NEVES, G. A., **Utilização de Resíduo de Caulim e Granito para Composição de Massas Plásticas na Confecção de Grés Cerâmico.** In ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFPB, 7, 2000, João Pessoa. Resumo. João Pessoa - PB, Pró-Reitoria Pós Graduação e Pesquisa, (2000), 158-158.