

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE CALCÁRIO DA REGIÃO DE IRECÊ-BA PARA PRODUÇÃO DE PISOS CERÂMICOS

Igor Souza da Rocha Araújo, igor.souza.araujo@gmail.com¹

Tércio Graciliano Machado, gracianomil@hotmail.com²

Talita Fernanda Carvalho Gentil, talitafernandac@hotmail.com³

Patrícia Neves de Medeiros, patricianmedeiros@gmail.com⁴

Raimison Bezerra de Assis, raimisondeassis@hotmail.com⁵

¹⁻⁵Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia/ Campus Jacobina. Av. Centenário, 500 - Nazaré, Jacobina - BA, 44700-000.

Resumo: O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de calcário, tanto na forma de blocos como em produtos acabados, dessa maneira se formam resíduos em pó sendo cerca de 20% e 25% em massa, do total beneficiado, o que intensifica a quantidade de resíduos gerados e os danos ao meio ambiente. Além disso, comumente os resíduos do beneficiamento de calcário são descartados em córregos, ravinas, lagos e rios, tendo também a formação de grandes depósitos a céu aberto, inclusive na região nordeste por ter uma grande produção desta rocha. Este trabalho tem como objetivo avaliar o aproveitamento de resíduos de calcário como matéria-prima na formulação de massas cerâmicas para produção de pisos. Para o procedimento experimental foram preparadas quatro formulações de massas cerâmicas, variando o percentual de resíduos de calcário (0%, 10%, 20% e 30%). Inicialmente as matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios x (DRX). Os corpos de prova foram obtidos a partir da prensagem uniaxial e com dimensões 60x20x5 mm, sendo realizados posteriormente os ensaios tecnológicos. Os resultados foram satisfatórios para a produção de revestimentos cerâmicos, dessa forma, minimizando os impactos ambientais pelo descarte indevido destes resíduos, bem como, diversificando os produtos cerâmicos de menor custo e valor agregado.

Palavras-chave: Resíduos de calcário, cerâmica de revestimento, sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

O potencial de incorporação de resíduos nas formulações de cerâmicas tradicionais, aliado às elevadas quantidades de recursos naturais consumidos a cada dia por esse segmento industrial, ressalta a importância da reutilização de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas, racionalizando o uso dos recursos naturais. As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes (Menezes, 2007). Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas matérias-primas cerâmicas, têm sido objeto de pesquisas em diversas instituições. Com grande destaque, encontram-se os resíduos de calcário, já tendo sido verificada sua aplicabilidade na produção de cimentos, papel, plásticos, tintas, cal virgem e na confecção de argamassas (Menezes, 2005). O principal constituinte mineralógico do calcário é a calcita (carbonato de cálcio – CaCO_3), que pode conter menores quantidades de carbonato de magnésio, sílica, argila e outros minerais. As rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são o calcário e a dolomito. As dolomitas são rochas sedimentares de composição $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, mas o calcário apresenta maior valor econômico. Em geral, resíduos de calcário apresentam um comportamento não plástico e, tal como a grande maioria dos materiais cerâmicos tradicionais, seus constituintes químicos majoritários, expressos na forma de óxidos (Sampaio, 2009). O cenário mais próximo deste caso é a região de Irecê-BA, no qual se encontram diversas indústrias de beneficiamento de calcário e que essas descartam os resíduos em céu aberto. Nos últimos anos várias pesquisas têm sido dedicadas ao estudo da reutilização de resíduos da indústria da mineração e beneficiamento de minérios, como matérias-primas alternativas para a indústria de cerâmicas tradicionais.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na preparação das massas cerâmicas foram preparadas quatro formulações, variando o percentual dos resíduos de calcário, Tab. 1. Inicialmente as matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios x (DRX) e posteriormente misturadas e moídas via seca em um moinho de bolas e peneiradas na malha 100 mesh. Em seguida foram umidificadas com $\pm 10\%$ de água destilada e peneiradas em malha de 20 mesh para sua granulação.

Tabela 1. Formulações para produção de pisos cerâmicos.

	FI	FII	FIII	FIV
Resíduos de Calcário	0%	10%	20%	30%
Argila	80%	70%	60%	50%
Quartzo	10%	10%	10%	10%
Feldspato	10%	10%	10%	10%

Os corpos de provas foram confeccionados por prensagem uniaxial com pressão de 25 MPa. Na sequência, os mesmos foram sinterizados nas temperaturas 1050°C e 1150°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com patamar de sinterização (queima) de 60 minutos, conforme Fig. 1. Após a sinterização foram realizados os ensaios tecnológicos (retração linear (RL), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente (MEA)) de acordo com a norma ABNT NBR 13.818/1997. Por esse processo obtêm-se os pisos cerâmicos não-vidrados.

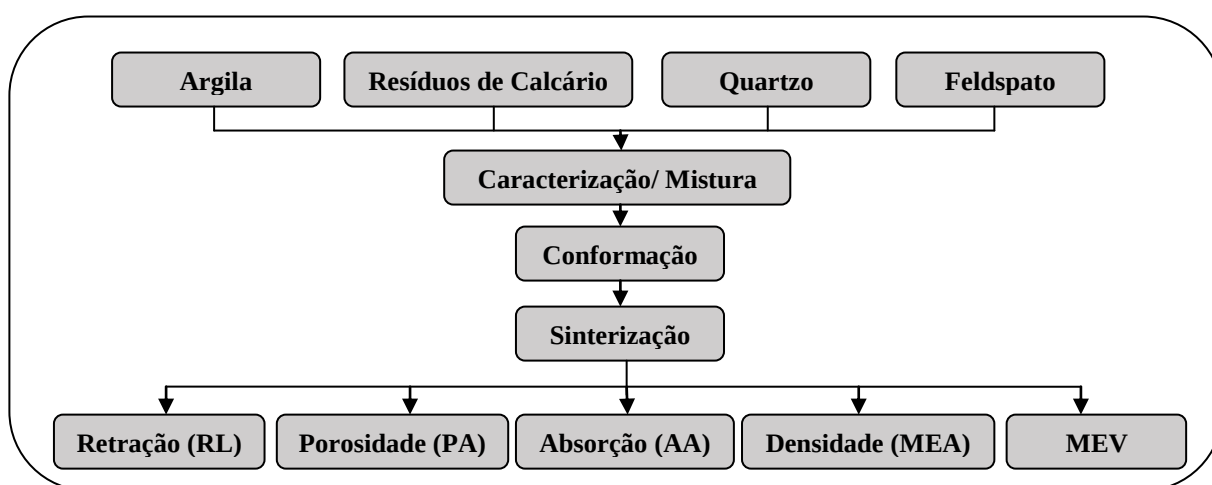


Figura 1. Procedimento experimental adotado.

Ao fim da produção do material cerâmico com resíduos do calcário foram feitas análises para interpretar as alterações na microestrutura do material, desenvolvido e comparado ao material sem resíduos de calcário. Essas análises foram feitas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Os resultados da análise química por fluorescência por raios X (FRX) das matérias-primas cerâmicas estão apresentados na Tab. 2. Os resultados obtidos apresentam como composto majoritário o SiO_2 nas matérias-primas: resíduos de calcário (36,65%), argila (56,14%), quartzo (95,4%) e feldspato (72,14%), identificando minerais do grupo aluminossilicatos em suas composições. A análise por FRX mostra o SiO_2 como material predominante, indicando a formação de quartzo em todas as matérias-primas. Em geral, teores elevados de SiO_2 e Al_2O_3 indicam se tratar de composição química de materiais primários (quartzo, feldspato e minerais do grupo mica). Os óxidos de cálcio (CaO) e potássio (K_2O) presentes nos resíduos de calcário, bem como nas outras matérias-prima, podem ser provenientes dos minerais feldspato e da mica, sendo considerados agentes fundentes, atuando no processo de sinterização, preenchendo os poros (vazios) nos corpos cerâmicos. Observa-se a presença de materiais fundentes nas demais matérias-primas (argila, quartzo e feldspato), materiais que apresentam ponto de fusão em temperaturas relativamente baixas, como o MgO e Fe_2O_3 . A presença do CaO e do Fe_2O_3 encontrados nas amostras são oriundos principalmente da granalha e cal utilizados como abrasivos e lubrificantes, respectivamente (Moraes, 2007). Percentuais abaixo de 1% são considerados impurezas.

A Figura 2 apresenta os resultados da difração de raios X (DRX) das matérias-primas argila e resíduos de calcário. A argila é constituída basicamente por caulinita e quartzo. O quartzo combinado com os óxidos de cálcio e potássio contribui para a diminuição da porosidade aparente, já que este funciona como “esqueleto” na sinterização por fase líquida. O quartzo possui uma estrutura cristalina trigonal e hexagonal composta por tetraedros de sílica. A caulinita e os óxidos de ferro determinam, normalmente, a cor e influenciam à estrutura, consistência, infiltração e retenção de

água e reações de troca iônica dos solos. A Muscovita caracteriza-se pela clivagem basal bem marcada, e de acordo com as impurezas presentes, a mesma pode ser incolor (mais comum), marrom ou rósea.

Tabela 2. Análise química por fluorescência de raios X (FRX) das matérias-primas.

Óxidos (%)	Resíduos de Calcário	Argila	Quartzo	Feldspato
SiO ₂	36,65 %	56,14 %	95,4 %	72,14 %
Al ₂ O ₃	10,07 %	32,33 %	0,56 %	16,63 %
MgO	9,8 %	1,4 %	-	-
P ₂ O ₅	0,41 %	0,07 %	-	-
SO ₃	0,76 %	0,22 %	-	-
K ₂ O	1,79 %	1,76 %	3,34 %	6,03 %
CaO	35,51 %	0,38 %	0,16 %	0,32 %
TiO ₂	0,60 %	0,96 %	-	-
MnO	0,05 %	-	0,09 %	-
Fe ₂ O ₃	4,05 %	6,41 %	-	0,17 %
SrO	0,07 %	-	0,10 %	-
BaO	0,12 %	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	4,6 %
Rb ₂ O	-	-	0,09 %	0,08 %
ZrO ₂	-	-	0,18 %	-
Cl	-	0,07 %	-	-

Os resultados das caracterizações induzem a viabilidade técnica do aproveitamento de resíduos de calcário em massas cerâmicas para a produção de pisos, devido às características físico-químicas dos resíduos se assemelharem a das matérias-primas convencionais, ou seja, apresentarem aluminossilicatos e carbonatos na composição, sendo possível substituir a matéria-prima argila.

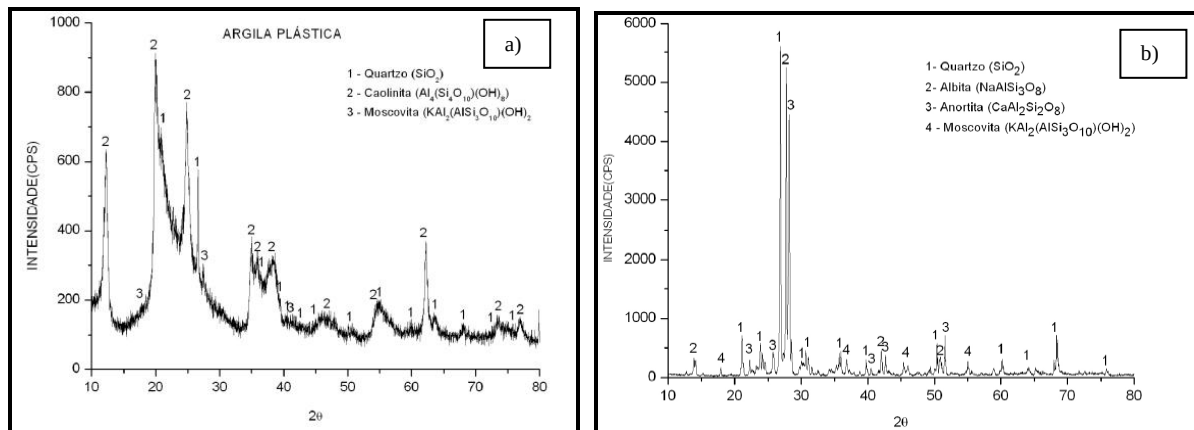


Figura 2. Caracterização por Difração de Raios X (DRX) da (a) Argila e do (b) Resíduo de Calcário.

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios tecnológicos de propriedades físico-mecânicas, tais como, retração linear de queima (RL), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente (MEA) das formulações FI, FII, FIII e FIV, com percentual de resíduo de 0% a 30%, respectivamente. No resultado de retração linear (RL), Fig. 3.(a), os corpos de prova sinterizados a 1050°C apresentaram retração de 1,13% (FIV – 30% de resíduo) a 3,91% (FI – 0% de resíduo). Por outro lado, a 1150°C, os corpos apresentaram retração de 3,61% (FIV – 30% de resíduo) a 7,31% (FI – 0% de resíduo), sendo justificado pela temperatura de processamento, bem como, as composições de fundentes nas massas cerâmicas. Observa-se que quanto maior a temperatura de sinterização, maior a retração linear, devido ao efeito da expansão/retração térmica durante a queima, estando de acordo com a literatura (Vieira, 2007). No entanto, percebe-se que quanto maior o percentual de resíduos nas massas cerâmicas, menor é a retração linear, requisito importante na especificação de produtos cerâmicos (pisos entre outros). A retração linear dos corpos cerâmicos em ambas as temperaturas, se apresentou de forma decrescente e uniforme para todas as formulações, mostrando homogeneidade da massa cerâmica com a incorporação de resíduos de calcário.

No resultado de porosidade aparente (PA), Fig. 3.(b), os corpos de prova sinterizados a 1050°C apresentaram porosidade aparente de 22,04% (FI – 0% de resíduo) a 29,63% (FIV – 30% de resíduo). Em contrapartida, a 1150°C, os corpos apresentaram porosidade de 7,33% (FII – 10% de resíduo) a 10,84% (FI – 0% de resíduo). Observa-se que quanto maior a temperatura de sinterização, menor é a porosidade aparente, sendo coerente com os trabalhos reportados

pela literatura de massas cerâmicas com incorporação de resíduos, no entanto, verifica-se uma redução significativa do percentual de porosidade das amostras sinterizadas a 1150°C. Com o aumento da temperatura de queima de 1050°C para 1150°C, os agentes fundentes, responsáveis pela redução do ponto de fusão das massas, em estado líquido, preenchem os poros (vazios) dos corpos cerâmicos por capilaridade, bem como, diminui a porosidade aparente dos mesmos, e que por outro lado, contribuem no processo de densificação dos mesmos.

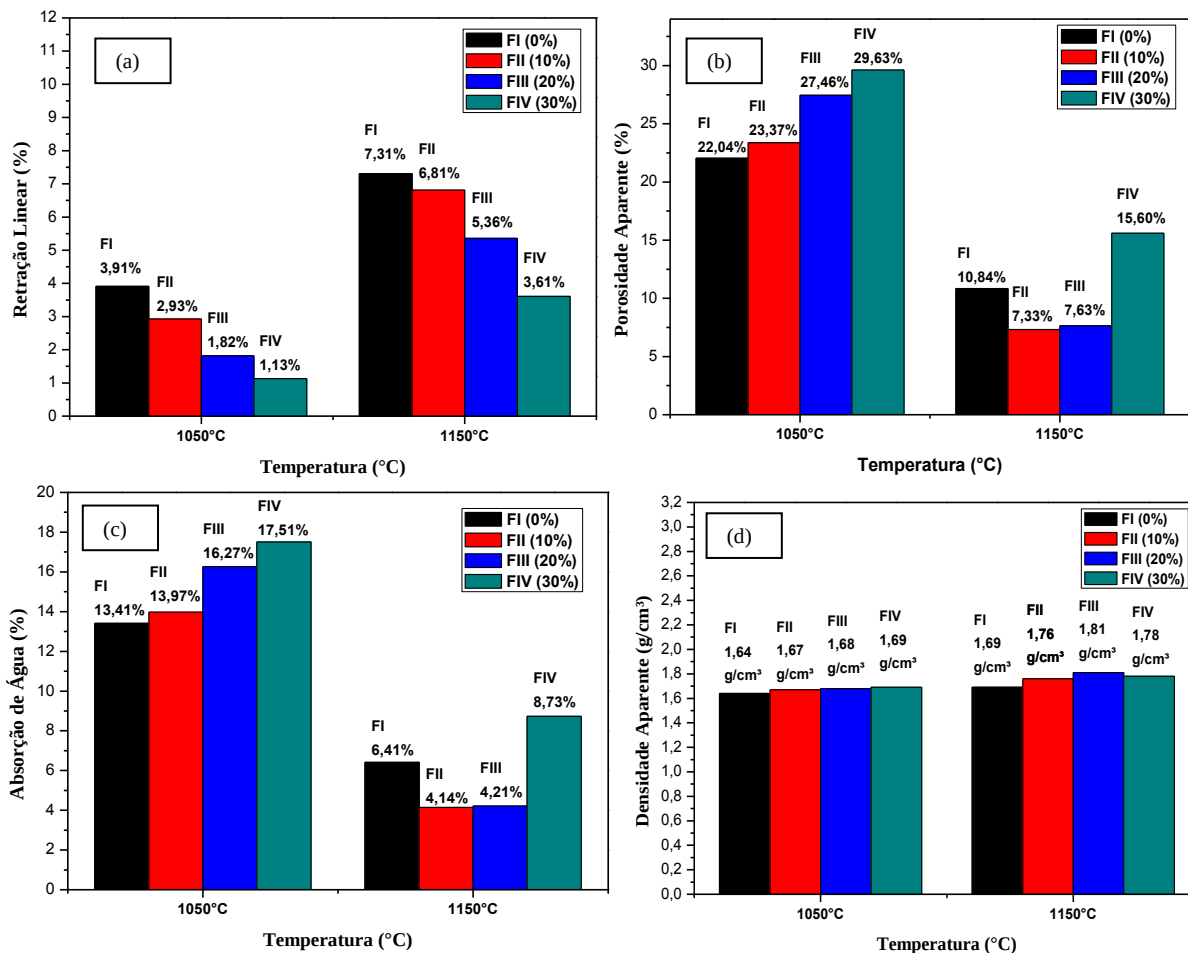


Figura 3. Ensaio tecnológicos de propriedades físico-mecânicas das formulações FI, FII, FIII e FIV sinterizadas a 1050°C e 1150°C por: (a) Retração linear; (b) Porosidade aparente; (c) Absorção de água e (d) Densidade aparente.

Os resultados de Absorção de água (AA) estão apresentados na Fig. 3. (c). Os corpos de prova sinterizados a 1050°C apresentaram absorção de água de 13,41% (FI – 0% de resíduo) a 17,51% (FIV – 30% de resíduo). Entretanto, os corpos sinterizados a 1150°C apresentaram absorção de água de 4,14% (FI – 10% de resíduo) a 8,73% (FIV – 30% de resíduo). De acordo com a norma ABNT NBR 13.818/1997, os produtos cerâmicos são classificados em grupos, quanto a absorção de água: Grupo BIa ($AA \leq 0,5\%$) – Porcelanato; BIb ($0,5\% < AA \leq 3,0\%$) – Grês; BIIa ($3,0\% < AA \leq 6,0\%$) – Semi Grês; BIIb ($6,0\% < AA \leq 10,0\%$) – Semi Poroso; e por fim, BIII ($AA > 10,0\%$) – Poroso.

Conforme especificado pela norma, os corpos de prova das formulações FI, FII, FIII e FIV sinterizados a 1050°C caracterizam-se como pisos porosos. No entanto, os corpos das formulações FII (10%Resíduos) e FIII (20%Resíduos) sinterizados a 1150°C, classificam-se como semi-grês (Grupo BIIa), produto de alto valor agregado, diferentemente dos corpos cerâmicos das formulações FI (0%Resíduos) e FIV (40%Resíduos), que se caracterizam como semi-poroso (Grupo BIIb). Os resultados de absorção de água corroboram com os resultados de porosidade aparente, em que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu a redução da porosidade dos corpos de prova, pelo preenchimento dos poros pela formação de fase líquida, conseqüentemente, reduzindo a absorção de água dos mesmos.

Com o aumento da temperatura de sinterização aumenta a formação de “necks” pescoço entre os grãos dos corpos cerâmicos, influenciando no processo de densificação. No resultado de densidade aparente (MEA), Fig. 3.(d), os corpos de prova sinterizados a 1050°C apresentaram densidade de 1,64 (FI – 0% de resíduo) a 1,69 (FIV – 30% de resíduo). No entanto, a 1150°C, os corpos apresentaram densidade aparente de 1,69 (FI – 0% de resíduo) a 1,81 (FIII – 20% de resíduo). Observa-se que quanto maior a densidade aparente do produto cerâmico, maior é o valor comercial do mesmo, visto que, uma maior densidade favorece a diminuição da concentração de tensão dos corpos, influenciando nas demais propriedades tecnológicas, tais como, absorção de água e porosidade aparente.

A investigação das alterações microestruturais são de extrema importância para avaliar o desempenho dos corpos cerâmicos, assim como, o efeito causado pela adição dos resíduos de calcário nas propriedades físico-mecânicas das formulações cerâmicas. Os resultados das micrografias obtidas por MEV (microscópio eletrônico de varredura) dos corpos de prova sinterizados a 1050°C e 1150°C estão apresentados nas Fig. 4 e 5.

É possível observar que nos corpos-de-prova das formulações FII e FIII, a fase líquida se expandiu por praticamente toda a amostra, enquanto que na formulação FI e FIV, essa fase se fez presente em menor quantidade, existindo regiões que não foram totalmente sinterizadas a 1050°C. Os corpos-de-prova da formulação FIII apresentaram formação de fase vítrea, poros intergranulares, poros fechados na região de fratura e presença marcante de partículas de quartzo (Q) quando sinterizados a 1050°C e 1150°C conforme apresentado na Fig. 4 e 5. Já os corpos-de-prova da formulação FIV sinterizados a 1050°C e 1150°C apresentaram porosidade fechada, fase vítrea e presença de cristais de calcário marcantes na região de fratura, assim como cristais acirculares de formato irregular nos corpos cerâmicos sinterizados a 1150°C.

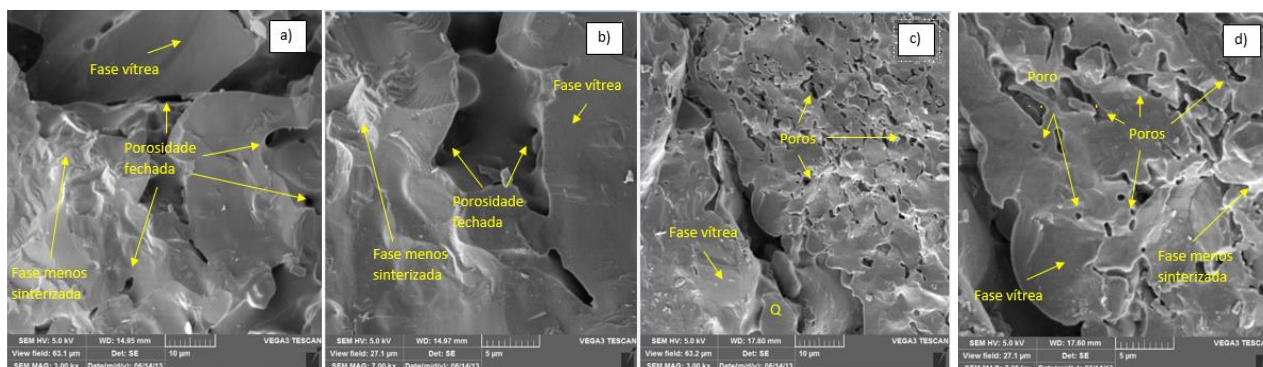


Figura 4. Micrografias dos corpos de prova sinterizados a 1050°C. (a) FI – 0%Resíduo; (b) FII – 10%Resíduo; (c) FIII – 20%Resíduo; e (d) FIV – 30%Resíduo.

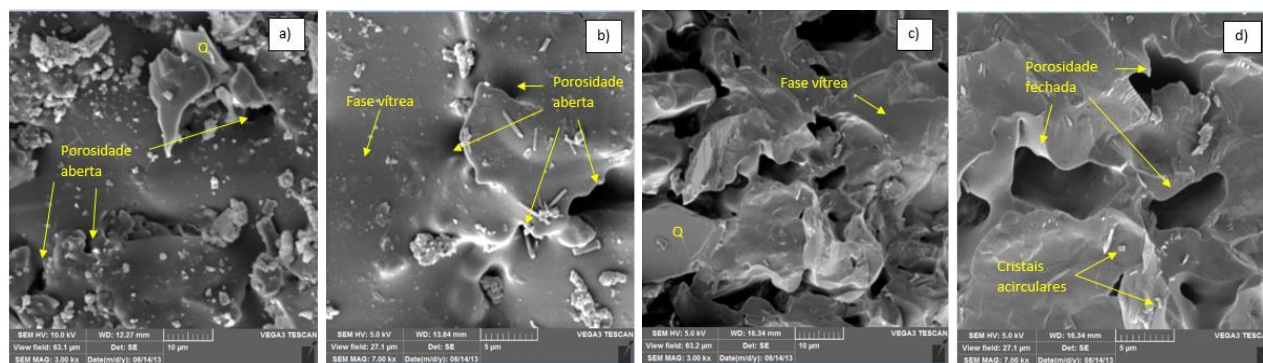


Figura 5. Micrografias dos corpos de prova sinterizados a 1150°C. (a) FI – 0%Resíduo; (b) FII – 10%Resíduo; (c) FIII – 20%Resíduo; e (d) FIV – 30%Resíduo.

Observa-se que, da mesma forma que nas superfícies polidas, os corpos de prova das formulações FI, FII e FIII apresentam maior quantidade de fase líquida a 1150°C. Nos corpos de prova das formulações FIII e FIV há uma presença elevada de regiões pouco sinterizadas, sendo caracterizadas como regiões de baixa difusão térmica, ou seja, maiores percentuais de resíduos de calcário, consequentemente, menos fundentes.

4. CONCLUSÃO

Os resultados das análises tecnológicas foram satisfatórios para a produção de pisos cerâmicos, no qual, consolida uma efetiva utilização dos resíduos de calcário em substituição as matérias-primas convencionais nas indústrias cerâmicas de revestimento. As formulações apresentadas (FI, FII, FIII e FIV) atenderam aos requisitos da norma ABNT NBR 13.818/1997, sendo possível utilizar os resíduos de calcário na produção de pisos cerâmicos porosos, semi-porosos e semi-grês. De acordo com os ensaios de caracterização e de propriedades físico-mecânicas, a formulação que apresentou melhor resultado para produção de pisos de alto valor agregado (semi-grês) foi a FII (10% de Resíduos de Calcário) a 1150°C, possibilitando o uso de resíduos como matéria-prima sustentável para a produção cerâmica, dessa forma, reduzindo o impacto ambiental causado pelo descarte deste material bem como diversificando as matérias-primas do setor, além de aumentar a vida útil das jazidas.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo grupo de pesquisa Automação, Eficiência Energética e Produção do Instituto Federal da Bahia/ Campus Jacobina.

6. REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira De Normas Técnicas. Abnt Nbr 13.818: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 78 p., 1997.
- Menezes, R. R. et al. Análise de co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, cerâmica 53, p. 192-199, 2007.
- Moraes, M. L. V. N. Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal., 2007.
- Moreira, J. M. S. et al. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. *Cerâmica industrial*, cerâmica 51, p. 180 -186, 2005.
- Sampaio, J. A., Almeida, S. L. M. Calcário e Dolomito – Capítulo 16, in Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins, 2009.
- Vieira, J. D. P. Estudo do efeito da substituição de caulim na fabricação de cerâmica de revestimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal., 2007

7. RESPONSABILIDADE AUTURAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

REUSE OF LIMESTONE RESIDUES FROM THE IRECÊ-BA REGION FOR CERAMIC FLOORS PRODUCTION

Igor Souza da Rocha Araújo, igor.souza.araujo@gmail.com¹

Tércio Graciliano Machado, gracianomil@hotmail.com²

Talita Fernanda Carvalho Gentil, talitafernandac@hotmail.com³

Patrícia Neves de Medeiros, patricianmedeiros@gmail.com⁴

Raimison Bezerra de Assis, raimisondeassis@hotmail.com⁵

¹⁻⁵Instituto Federal de Educação, ciência e Tecnologia da Bahia. Av. Centenário, 500 - Nazaré, Jacobina - BA, 44700-000

Abstract. Brazil is one of the world's largest producers of limestone, both in the form of blocks and in finished products, thus forming powdered waste being about 20% and 25% by mass, of the total beneficiary, which intensifies the amount of waste damage to the environment. In addition, limestone waste is usually discarded in streams, ravines, lakes and rivers, and also the formation of large open-pit deposits, including in the northeast region because of the large production of this rock. This work aims to evaluate the use of limestone as a raw material in the formulation of ceramic masses for the production of floors. For the experimental procedure four formulations of ceramic masses were prepared, varying the percentage of limestone residues (0%, 10%, 20% and 30%). Initially the raw materials were characterized by X-ray fluorescence (FRX) and X-ray diffraction (XRD). The specimens were obtained from the uniaxial pressing and with dimensions 60x20x5 mm, and the technological tests were carried out later. The results were satisfactory for the production of ceramic coatings, in this way, minimizing the environmental impacts by the undue disposal of these residues, as well as, diversifying the ceramic products of lower cost and added value.

Keywords: Limestone residues, ceramic coating, sustainability.