



Academic

INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

Cerâmica incorporada com resíduo de rochas ornamentais proveniente da serragem de blocos utilizando tear multifio: caracterização ambiental

GADIOLI, M. C. B. ^{a*}, PIZETA, P. P. ^a, AGUIAR, M. C. ^b

a. Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional do Espírito Santo, Cachoeiro de Itapemirim

b. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes

**mborlini@cetem.gov.br*

Resumo

Em 2016, a produção de rochas ornamentais no Brasil foi de 9,3 milhões de toneladas. Os resíduos de rochas ornamentais são uma preocupação crescente no país, devido à quantidade de material gerada e a sua destinação. Como há uma grande variedade de rochas e diferentes tecnologias há a necessidade de caracterização do resíduo, principalmente a caracterização ambiental. Nos últimos anos houve grande mudança da utilização das tecnologias de serragem de rochas ornamentais, onde atualmente quase 50% dos materiais serrados são com a utilização da tecnologia de multifios. O objetivo do presente trabalho foi à caracterização ambiental de cerâmica incorporada com resíduo de rochas ornamentais proveniente do beneficiamento de blocos em teares multifio. O resíduo foi caracterizado antes da sua incorporação na cerâmica. Foram utilizados o resíduo e a argila na proporção de 25 e 75%, respectivamente, para preparação da massa. Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial, secos e sinterizados à temperatura de 1030°C. Os corpos de prova sinterizados foram submetidos a ensaios tecnológicos e testes de lixiviação e solubilização visando à caracterização do resíduo cerâmico. De acordo com os parâmetros analisados, o resíduo de rochas estudado foi classificado como não inerte e o material cerâmico com 25% de resíduo como inerte. Esse resultado mostra que a utilização do resíduo em cerâmica pode ser uma alternativa para a utilização dos resíduos de rochas e consequentemente a diminuição do impacto ambiental.

Palavras-chave: resíduo, cerâmica, impacto ambiental.

1. Introdução

O Brasil é um dos principais produtores de rochas ornamentais do mundo e este setor está crescendo cada vez mais, principalmente no estado do Espírito Santo, onde se concentra a maior parte da produção, correspondendo à metade do que é produzido no país (ABIROCHAS, 2015).

A cadeia produtiva do setor de rochas ornamentais é dividida em extração e beneficiamento. Os blocos de rochas são extraídos das pedreiras e enviados para o desdobramento em chapas. As etapas principais do beneficiamento são a serragem e o polimento. Um processo, que é recente, realizado no beneficiamento dos blocos de materiais mais frágeis, é o envelopamento, no qual se utiliza uma manta de fibra de vidro e resina envolta dos blocos antes de serem serrados, para suportar os esforços mecânicos.

A serragem pode ser realizada utilizando teares multilâmina, tecnologia convencional, que realiza o corte do bloco em chapas utilizando lâminas de aço, que são acopladas paralelamente, com auxílio de um composto de água, granalha e cal ou bentonita para a serragem dos blocos; ou teares multifio,

tecnologia mais recente, utilizando apenas o uso de fios diamantados e água para o corte dos blocos. Os teares multilâmina eram muito mais utilizados para a serragem dos blocos do que os teares multifio. Nos últimos anos, o cenário vem mudando e na etapa de beneficiamento destaca-se o crescimento da utilização de teares multifio, sendo atualmente quase 50% da produção beneficiada por eles, devido a sua produtividade e a não necessidade de utilização de granalha e cal. O resíduo produzido nos multifio é constituído principalmente pelo pó da rocha e água. Após a serragem dos blocos, as chapas podem ser enviadas para o levigamento, telagem e/ou resinagem, finalizando com o polimento, onde ocorrerá o fechamento dos poros da chapa e será conferido o brilho.

Nos últimos anos o mundo tem se deparado com a questão ambiental, principalmente relacionada com o gerenciamento de resíduos. Isto tem motivado a busca de alternativas viáveis para o destino final correto dos resíduos gerados.

A geração de resíduos é inerente a qualquer processo de transformação de materiais ou produção. Na produção de rochas ornamentais são gerados resíduos do processo de serragem e polimento, os casqueiros, lâminas desgastadas, resíduos de papel, papelão e plástico, entre outros.

O granito é uma rocha com grande quantidade de quartzo, feldspatos e mica, sendo que esses minerais fazem parte das matérias-primas cerâmicas. Nas fases iniciais do processamento cerâmico, estes minerais atuam como agentes não plásticos que permitem a utilização de menor quantidade de água na massa. Isso facilita o processo de secagem. Durante a queima, o quartzo atua como material inerte. Os feldspatos e mica favorecem a formação de fases líquidas e contribuem para baixar a porosidade da cerâmica final produzida (Vieira et al., 2016).

Vários estudos foram realizados utilizando o resíduo de rochas ornamentais em cerâmica (Gadioli et al., 2012, Borlini et al., 2010, Segadães et al., 2005, Monteiro et al., 2004). Gadioli et al. (2012) estudaram a incorporação de 10, 20 e 30% de resíduo de rochas ornamentais em cerâmica e concluíram que a cerâmica com 20% de resíduo foi a que apresentou melhores resultados. Além da utilização do resíduo visando à mitigação do impacto ambiental, esse pode colaborar no processo cerâmico.

Como ocorreram mudanças no processamento das rochas ornamentais, há a necessidade de novos estudos e principalmente da caracterização ambiental do resíduo e produtos preparados com esses resíduos.

Baseando-se na necessidade de aproveitar os resíduos do processo de beneficiamento de rochas ornamentais, o objetivo deste trabalho foi à caracterização ambiental de cerâmica incorporada com resíduo de rochas ornamentais e do resíduo sólido de rochas proveniente do beneficiamento de blocos por tear multifio visando avaliar a viabilidade técnica da utilização desse resíduo em massa cerâmica.

2. Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram o resíduo proveniente da serragem de blocos de rochas ornamentais, predominantemente do material comercialmente denominado Giallo Fiesta, por meio de tear multifio e a argila amarela, proveniente de Campos dos Goytacazes, RJ. O resíduo foi coletado em empresa localizada no norte do estado do Espírito Santo.

A amostragem foi realizada de acordo com a norma de amostragem de resíduos sólidos NBR 10007 (ABNT, 2004a). O resíduo pode conter pó da rocha, ligante metálico, diamante industrial, borracha, plástico (do fio diamantado), óleo lubrificante e graxa (lubrificação dos equipamentos), polímero e floculante (proveniente do tratamento de água).

O resíduo foi seco, desaglomerado e quarteado por meio de pilha alongada e quarteador Jones.

O resíduo foi caracterizado por meio de difração de raios-X (DRX), análise química, distribuição de tamanho de partícula, densidade e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para os ensaios de DRX, as amostras foram passadas a 74 µm (200 malhas).

O DRX foi obtido pelo método do pó, utilizando um equipamento Bruker-D4 Endeavor, operando com radiação CoK α . A composição química foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) usando um espectrômetro WDS modelo AXIOS da Panalytical e a perda por calcinação em equipamento Leco TGA-701. A distribuição do tamanho de partícula foi realizada utilizando o equipamento Mastersizer 2000, da Malvern Instruments e a e a densidade, por meio de picnometria (aparelho AccuPyc 1330 Pycnometer). Micrografias foram obtidas por MEV utilizando o microscópio FEI Quanta 400.

A argila amarela utilizada é caulinitica e a sua composição química (Altoé & Babisk, 2013) pode ser vista na Tab.1.

Tab. 1. Composição química da argila (% em peso) (Altoé & Babisk, 2013).

Composição (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.
42,5	34,2	7,1	0,9	0,3	0,2	1,1	1,0	0,2	12,4

* PF: perda ao fogo

A argila amarela e o resíduo foram peneirados utilizando peneira de 42 mesh (0,354 mm). Foram preparadas massas cerâmicas com incorporação de 0 e 25% em peso de resíduo na argila, denominadas de M0 e M25, respectivamente. Essa proporção foi definida baseada em estudo anterior realizado, onde foi concluído que 20% de resíduo na massa colaborou para alcançar melhores propriedades tecnológicas (Gadioli et al., 2012). Assim, o objetivo foi utilizar uma quantidade de resíduo entre 20 e 30%.

As massas foram preparadas utilizando moinho de bolas para misturar as matérias-primas por uma hora e umedificadas com 8% de água. Os corpos de prova cerâmicos foram elaborados nas dimensões de 114,3 mm x 25,4 mm x 10 mm e obtidos por prensagem uniaxial a 20 MPa com ação única do pistão superior em uma matriz de aço com seção retangular e secos em estufa a 110 °C por 24 horas. Após serem medidos e pesados, os corpos de prova secos foram queimados em forno laboratorial com taxa de aquecimento de 2°C/min e temperatura de patamar de 1030°C.

A absorção de água foi determinada de acordo com a norma C373 (ASTM, 1977a). A retração linear foi obtida pelas medidas do comprimento das amostras antes e depois da queima utilizando paquímetro. A resistência à flexão das amostras queimadas foi avaliada em uma máquina universal Instron, de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b).

Para verificar a mobilidade de poluentes, testes de lixiviação e solubilização, de acordo com as normas NBR 10005 (2004b) e 10006 (2004c), foram realizados no resíduo de rochas, na cerâmica de argila pura e no material cerâmico com resíduo. Os elementos, bem como outras substâncias requeridas pela norma NBR 10004 (2004d), foram determinados nos extratos de solubilização e lixiviação.

3. Resultados e discussão

3.1 Composição química e mineralógica

A Tab.2 mostra a composição química do resíduo. A composição química é basicamente caracterizada por altas quantidades de SiO₂ e Al₂O₃ e apresenta óxidos alcalinos, Na₂O e K₂O, na proporção de 7,3% em peso. Os óxidos alcalinos podem atuar como fundentes. A elevada quantidade de SiO₂ pode estar

associada com as fases cristalinas: quartzo, feldspatos, minerais micáceos (biotita), como confirmado pelo difratograma de raios-X na Fig. 1. A sílica livre diminui a plasticidade da massa cerâmica e a retração das cerâmicas, além de, em alguns casos, aumentar a refratariedade. A Al_2O_3 está em sua maior parte combinada, associada com a SiO_2 e óxidos alcalinos para formar as fases feldspáticas e minerais micáceos. A quantidade de fundentes pode contribuir na formação de fase líquida durante a sinterização da cerâmica. A formação de fase líquida é importante para uma melhor sinterização e densificação do corpo cerâmico. A baixa quantidade de ferro (Fe_2O_3) é devido a não utilização da granalha durante a serragem das rochas, uma vez que o corte foi efetuado por tear multifio. A baixa perda por calcinação (PPC) é benéfica. Quanto maior a PPC, maior a probabilidade de formação de poros na cerâmica.

Tab. 2. Composição química do resíduo de rocha (% em peso).

Composição (%)											
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	SO_3	PPC
3,20	0,33	15,00	73,40	0,18	4,10	0,85	0,12	1,20	0,03	0,02	1,40

* PPC: perda por calcinação

A Fig. 1 mostra o difratograma de raios-X do resíduo. Pode-se verificar as fases cristalinas referentes ao quartzo (SiO_2), microclina (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH,F})_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$). O quartzo atua como um material não plástico no sistema água/argila. A microclina é benéfica para o processamento cerâmico, pode se comportar como fundente durante o estágio de queima e proporcionar uma melhoria na densificação dos corpos cerâmicos. A albita é um mineral e pertence à família dos feldspatos plagioclásicos, pode colaborar na formação de fase vítrea em corpos cerâmicos. A biotita é um mineral do grupo das micas e se rompe facilmente em lâminas flexíveis, podendo diminuir a resistência do material cerâmico.

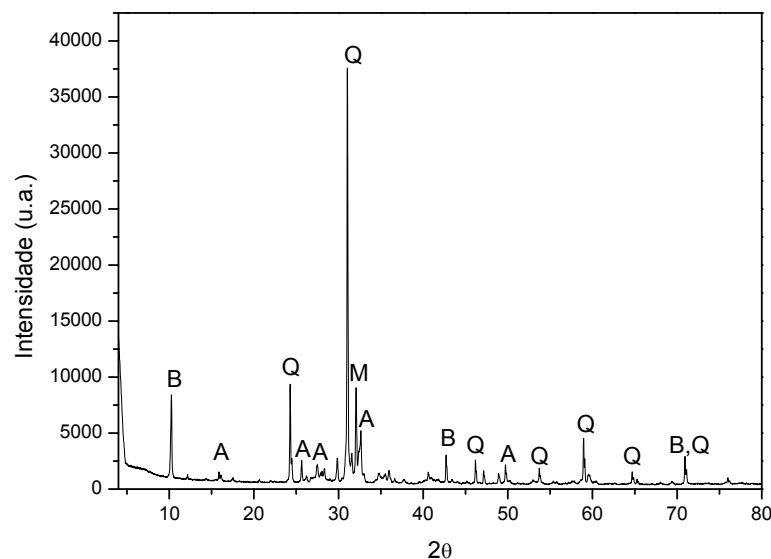


Fig. 1. Difratograma de raios-X do resíduo. A=albita, Q=quartzo, M=microclina, B = biotita.

3.2 Distribuição de tamanho de partícula e microestrutura

A Fig. 2 mostra o gráfico de distribuição do tamanho de partículas do resíduo. Pode ser observada uma larga faixa de tamanho de partículas. De acordo com a Figura, é observado que 10% das partículas do resíduo possuem tamanho de partícula inferior a 2 μm , o que corresponde a fração argila. Também pode ser observado que 50% das partículas do resíduo possuem tamanho de partículas de até 13 μm , comprovando que o material é bastante fino. Isto indica que o resíduo pode ser usado na cerâmica. A densidade do resíduo é de 2,86 g/cm^3 .

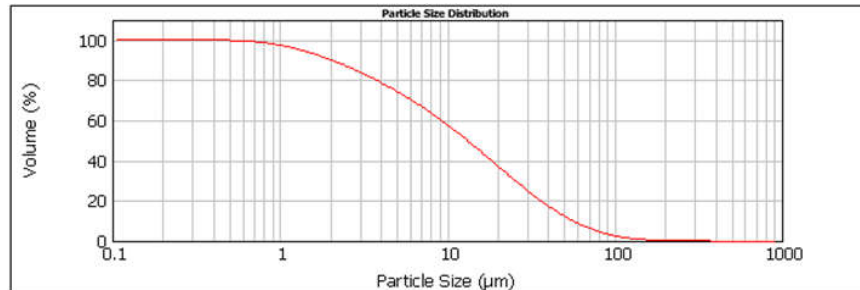


Fig. 2. Distribuição do tamanho de partículas do resíduo.

A Fig. 3 mostra a micrografia do resíduo. Observa-se uma ampla faixa de tamanho de partículas, que variam desde pequenas a partículas maiores. A maioria das partículas apresenta morfologia irregular. O quartzo, por ter uma alta resistência à fragmentação e elevada dureza pode ser identificado como provavelmente, os materiais mais grosseiros.

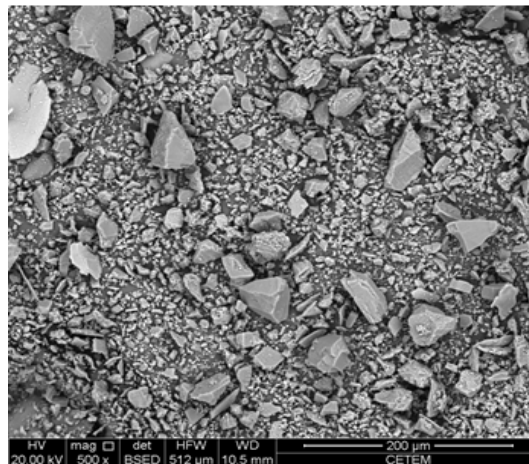


Fig. 3. Micrografia do resíduo, ampliação de 500x.

3.3 Propriedades Tecnológicas

A Tab. 3 apresenta os resultados de absorção de água, retração linear e resistência à flexão das cerâmicas sem e com resíduo de rochas estudadas nesse trabalho. Foi observado que houve uma pequena diminuição da absorção de água, diminuição da retração linear e resistência à flexão com a utilização do resíduo de rochas na cerâmica. Quanto menor a absorção de água, menos poroso é o material. Uma baixa retração contribui para um melhor controle dimensional do material. A absorção de água está associada à porosidade aberta da cerâmica. Outros fatores e não somente a porosidade aberta, influenciam na resistência mecânica. Um fator que deve ter influenciado de forma bastante

significativa na resistência mecânica foi o quartzo, mineral que compõe o resíduo, que provavelmente atuou como inerte e pode ter contribuído na geração de micro-trincas. Estas micro-trincas são conhecidas por atuar como concentradores de tensão, contribuindo para reduzir a resistência mecânica.

Tab. 3. Absorção de água (AA), retração linear (RL) e resistência à flexão (RF) das cerâmicas estudadas.

Composições	M0	M25
AA (%)	20,64±0,18	20,07±0,27
RL (%)	3,52±0,16	2,18±0,19
RF (MPa)	6,30±0,55	3,21±0,37

3.4 Análise dos extratos de lixiviação e solubilização

Os resultados das análises dos extratos solubilizados e lixiviados do resíduo e dos corpos cerâmicos com 0 e 25% de resíduo são observados nas Tab. 4 e 5.

O resíduo de rochas ornamentais estudado apresentou resultados de alumínio (1,5 mg/L) e fenóis (0,05 mg/L) no extrato solubilizado acima dos limites estabelecidos pela norma, que são de 0,2 mg/L para alumínio e 0,01 mg/L para fenóis. O resíduo estudado nesse trabalho é proveniente somente do processo de serragem por multifios, não tendo na empresa outro tipo de beneficiamento. Sendo assim, o fenol detectado no extrato acima do limite permitido pode ser proveniente provavelmente da resina utilizada no envelopamento dos blocos antes de serem serrados. De acordo com a norma NBR 10004 (2004d), o resíduo pode ser classificado como não inerte.

Os corpos cerâmicos com 0% de resíduo apresentaram os resultados do extrato de lixiviação abaixo do limite exigido pela norma. Mas, no extrato de solubilização foi detectado alumínio acima do permitido por norma. Os corpos cerâmicos com 25% de resíduo de rochas ornamentais analisados cumprem os requisitos da norma brasileira (ABNT, 2004d) em relação aos elementos e compostos analisados, ficando estes abaixo do limite máximo estabelecido pela norma. Durante o processamento cerâmico os poluentes provavelmente ficaram fixados na matriz cerâmica, impossibilitando sua lixiviação ou solubilização, tornando o resíduo uma matéria-prima alternativa na fabricação de cerâmica. Isto significa que o resíduo de rochas estudado neste trabalho pode ser incorporado em 25% na cerâmica.

Tab.4. Resultados da concentração dos elementos e compostos nos extratos de solubilização do resíduo e das cerâmicas com 0 e 25% de resíduo (mg/L).

Elementos ou compostos	Extrato solubilização Resíduo (mg/L)	Extrato solubilização cerâmica 0% resíduo (mg/L)	Extrato solubilização 25% resíduo (mg/L)	Limite máximo NBR 10004 (2004d) (mg/L)
Bário total	0,05	0,1	0,1	0,7
Cádmio total	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,005
Chumbo total	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01
Fluoreto total	0,05	< 0,02	0,07	1,5

Mercúrio total	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,001
Prata total	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,05
Selênio total	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
Zinco total	0,03	0,2	0,2	5,0
Fenóis totais	0,05	< 0,003	< 0,003	0,01
Cianeto total	- *	0,001	0,002	0,07
Nitrato	-	0,34	0,23	10,0
Alumínio total	1,5	0,5	0,2	0,2
Cromo total	< 0,01	0,03	0,02	0,05
Ferro total	0,1	0,3	0,1	0,3
Manganês total	0,04	< 0,01	< 0,01	0,1
Cloreto total	58,0	2,0	4,0	250,0
Cobre total	0,06	0,001	0,001	2,0
Sulfato total	-	3,0	4,0	250,0
Surfactantes	-	< 0,1	< 0,1	0,5
Sódio total	10,0	4,3	6,5	200,0

* - Não determinado.

Tab. 5. Resultado da concentração dos elementos nos extratos de lixiviação do resíduo e das cerâmicas com 0 e 25% de resíduo (mg/L).

Elementos	Extrato lixiviação resíduo (mg/L)	Extrato lixiviação 0% resíduo (mg/L)	Extrato lixiviação 25% resíduo (mg/L)	Limite máximo NBR 10004 (2004d) (mg/L)
Arsênio total	0,04	< 0,001	0,02	1,0
Bário total	0,1	0,6	0,5	70,0
Cádmio total	< 0,001	< 0,001	0,01	0,5
Chumbo total	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,0
Fluoreto total	< 0,02	0,25	< 0,02	150,0
Mercúrio total	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,1

Prata total	< 0,001	< 0,001	< 0,001	5,0
Selênio total	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,0
Cromo total	0,01	0,01	0,01	5,0

4. Conclusão

O resíduo de rochas ornamentais pode ser incorporado em cerâmica argilosa como uma solução vantajosa tecnologicamente e ambientalmente correta. O resíduo possui em sua composição quartzo, que pode atuar como inerte durante a queima e feldspatos (microclina e albita) que podem contribuir na sinterização dos corpos cerâmicos. O resíduo é classificado como não inerte, mas quando é utilizado na cerâmica, torna-se inerte após a queima da cerâmica, devido os seus constituintes poluentes ficarem fixados na matriz cerâmica, tornando-se inertes os resíduos dessa cerâmica e assim, sendo viável sua utilização em cerâmica.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a UENF e as empresas que colaboraram com essa pesquisa.

6. Referências bibliográficas

Altoé, T. P, Babisk, M. P., 2013. Desenvolvimento de Cerâmica Utilizando Lama Vermelha Gerada na Industria de Beneficiamento de Alumina. Jornada de Iniciação Científica - JIC. 4p. Rio de Janeiro.

American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM C 373-14, 1977a. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles and Glass Tiles. 3 p.

American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM C 674-77, 1977b. Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. 4 p. USA.

Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. 2015. <http://www.abirochas.com.br> acessado em maio/2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10004, 2004d. Resíduos sólidos – Classificação. 71p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10005, 2004b. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. 16p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10006, 2004c. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. 3p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 10007, 2004a. Amostragem de Resíduos Sólidos. 21p.

Borlini, M.C., Pazeto, A.A., Oliveira, J.R., Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N., 2010. Ceramic Tile obtained with Clay and Dimension Stone Waste without Metal Shot. In: 54^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu. Anais do 54^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, PR.

Gadioli, M.C.B., Aguiar, M.C., Pazeto, A.A., Monteiro, S.N., Vieira, C.M.F., 2012. Influence of the Granite Waste into a Clayey Ceramic Body for Rustic Wall Tiles. *Materials Science Forum*, 727-728, 1057-1062.

Monteiro, S.N., Peçanha, L.A., Vieira, C.M.F., 2004. Reformulation of Roofing Tiles Body with Addition of Granite Waste from Sawing Operations. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2349-2356.

Segadães, A.M., Carvalho, M.A., Acchar, W., 2005. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. *Applied Clay Science*. 30, 42-52.

Vieira, C.M.F, Silva, B.M, Carvalho, J.P.R.G., 2016. Recycling of Granite Waste from Sawing Operation in Clay Brick for Civil Construction. *Modern Environmental Science and Engineering*. 2, 389-395.