

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO POR LIXIVIAÇÃO E CONGELAMENTO DE PEÇAS CERÂMICAS VERMELHAS COM ADIÇÃO DE REJEITO DE ROCHA ORNAMENTAL

Daniella Viana Rodrigues, Gustavo de Castro Xavier, Jonas Alexandre, Renata Barbosa Anderson, Fernando Saboya Albuquerque Júnior, Paulo César de Almeida Maia.

Laboratório de Engenharia Civil – LECIV

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos Goytacazes – RJ – Brasil,
CEP: 28013-600, Fone: (0xx22) 2739-7372

daniellavrodrigues@hotmail.com; gxavier@uenf.br

Resumo

Para análise da degradação acelerada em laboratório sofrida pelos corpos de prova de cerâmica vermelha, foi utilizado um equipamento que lixivia água quente e fria em tempos controlados, e também, congela a amostra em até -4°C. Os corpos de prova cerâmicos foram confeccionados com até 10% em massa de rejeito de rocha ornamental a seco, e em seguida, moldados por extrusão. Os materiais produzidos foram calcinados nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C. Após 1.060 horas de degradação acelerada em equipamento de laboratório, analisaram-se as propriedades cerâmicas do material. Os resultados das resistências mecânicas foram comparados através da distribuição de Weibull, antes e depois da degradação. Nota-se que o material com adição de 10% de rejeito de rocha ornamental na massa cerâmica é mais durável e confiável quando queimada a 900°C após a degradação.

Palavras-chave: Cerâmica vermelha, resíduo de rocha ornamental, degradação, Weibull.

INTRODUÇÃO

O Estado do Espírito Santo, em virtude de sua posição geográfica privilegiada, destaca-se como um grande pólo industrial de granito e mármore. Os resíduos gerados durante o desdobramento de rochas, quando lançados nos ecossistemas sem quaisquer cuidados, representam um risco em potencial à saúde pública e o meio ambiente ⁽¹⁾. A confecção de materiais de construção utilizando esses rejeitos faz com que as indústrias desenvolvam tecnologias alternativas, desempenhando um menor comprometimento ao meio ambiente.

As peças cerâmicas quando expostas ao tempo sofrem facilmente um processo de degradação. Com a finalidade de minimizar os impactos causados e garantir ao material uma maior durabilidade, introduziu-se o resíduo de rocha na massa de argila.

Quando as peças cerâmicas entram em contato com as condições atmosféricas, ocorre uma redução em suas propriedades físicas e químicas, podendo comprometer suas tensões últimas ⁽²⁾. Segundo Xavier ⁽³⁾, além de agregar valor ao resíduo, o granito possibilitará ganhos de resistência na peça.

Com o intuito de simular as condições intempéricas naturais de forma acelerada, amostras foram submetidas a ciclos de lixiviação de água quente e fria e congelamento em um equipamento de degradação.

Para descrever o comportamento de fratura do material cerâmico, quando submetido a um dado nível de tensão σ , foi utilizada a distribuição de Weibull ⁽²⁾. Tendo em vista que, quanto maior o número de defeitos estruturais nas peças, maior será a probabilidade de falhas. Portanto, o que determina a resistência mecânica de um material é a existência de falhas críticas na região de máxima solicitação ⁽⁴⁾. A equação A descreve a distribuição de Weibull:

$$f(\sigma) = \frac{m}{\sigma_R} \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_R} \right)^{m-1} \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_R} \right)^m \right\} \quad (\text{A})$$

Onde σ_0 é a tensão antes da qual o material não falhará, σ_R é um valor referencial de tensão, correspondente a 0,632 de probabilidade de falha do material e m é o módulo de Weibull, relacionado à dispersão das medidas.

Este trabalho tem o objetivo de caracterizar os materiais envolvidos e analisar a degradação das propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha incorporada com rejeito de rocha.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A argila utilizada para a confecção das amostras é oriunda de Campos-RJ. O resíduo, proveniente da serragem de blocos de rochas ornamentais, é de Cachoeiro do Itapemirim-ES.

Metodos

Ensaio de caracterização

Análise do tamanho de Partículas do Resíduo e da Massa Argilosa

Os ensaios realizados determinaram as distribuições do tamanho de partículas do resíduo e também da massa argilosa utilizada, via úmido por peneiramento e sedimentação, segundo a NBR – 7181⁽⁵⁾(1984).

Análise Química, Mineralógica e Morfológica

As amostras foram passadas na peneira de abertura 0,045 mm (#325) e secas em estufa a 110°C. Utilizou-se o equipamento de energia dispersiva de Raios-X, modelo EDX-700 Shimadzu. A composição mineralógica qualitativa foi obtida por difração de raios-X, em equipamento Shimadzu DXR 7000, operando com radiação Cu-K α e 2 Φ variando de 5° a 80°. A microestrutura dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento SSX-550 da SHIMADZU, modelo SEDX.

Degradação

A simulação da degradação dos corpos de prova cerâmicos foi realizada através de um equipamento de degradação de laboratório.

Este equipamento submete as amostras a tempos controlados de lixiviação contínua de água destilada quente (70°C) ou fria (21°C), com controle de temperatura da câmara de amostras, e também, submete as amostras ao congelamento em até -4°C. Além disso, as amostras ficam sujeitas a atmosfera de vapor toda vez que o ciclo de água quente entra em funcionamento.



Figura 1 – Equipamento de degradação de laboratório.

ENSAIOS TECNOLÓGICOS

Preparação das Amostras e Moldagem dos Corpos de Prova

A preparação da massa argilosa iniciou com o destorroamento da argila com auxílio de picadeira mecânica, na qual foi coletada em forma de torrões com tamanhos variados. O material, então, foi passado na peneira de abertura 2,0 mm (#10). Foram preparadas misturas com diferentes porcentagens de resíduo, 0% (0R), 5% (5R) e 10% (10R) em massa. Estas composições foram levadas para estufa a 110°C e homogeneizadas a seco e umedecidas com água a um percentual 35,45%, calculado na equação (B):

$$W_{ext.} = \frac{LL}{2} + 2\% \quad (B)$$

Onde LL é o limite de liquidez do material dado em porcentagem.

Para simular as condições reais das cerâmicas, o material foi passado duas vezes em laminador, critério adotado por apresentar melhores resultados de densificação das massas para argilas de Campos/RJ ⁽⁶⁾.

Após a dupla laminação, as massas cerâmicas foram levadas para extrusora de laboratório para o processo de conformação. As amostras obtidas nesta fase foram medidas e pesadas umidas, secas a 110°C, depois da queima a temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C e após 44 dias no equipamento de degradação de laboratório.

Os corpos de prova prismáticos moldados por extrusão possuem dimensões médias de 10,50 cm de comprimento, 2,70 cm de largura e 1,70 cm de altura. Após a queima, as peças foram levadas ao laboratório e definido suas propriedades tecnológicas segundo ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾. Os resultados apresentam a média de 20 amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de Caracterização

Distribuição do Tamanho de Partículas do Resíduo de Rocha e da Massa Argilosa

A seguir, apresentam-se na Figura 2 as curvas da distribuição do tamanho de partículas via úmida por peneiramento e sedimentação segundo a NBR – 7181⁽⁵⁾(1984).

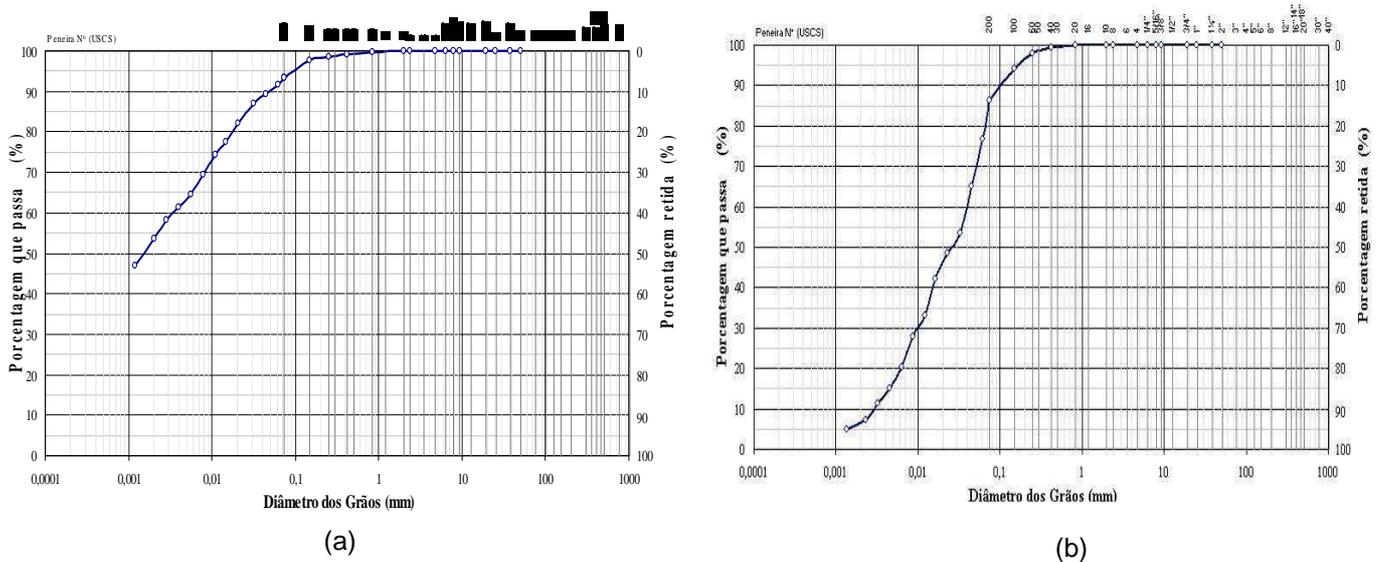


Figura 2 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas do resíduo e da massa argilosa.

Analisando a Figura 2, a massa argilosa apresenta 53,3% de fração argila, 38,2% de fração silte e 8,5% de fração areia, caracterizando-a como uma argila plástica típica para uso cerâmico⁽⁹⁾. Verifica-se que a distribuição do tamanho de partículas do resíduo de rocha é predominantemente de fração silte, 67%.

Análise Química Quantitativa

Apresentam-se na Tabela 1 as composições químicas da massa argilosa e do resíduo de rocha:

Tabela 1 – Composições químicas quantitativas.

Matérias Primas	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	MnO (%)	V ₂ O ₅ (%)	ZrO ₂ (%)	CuO (%)	ZnO (%)	SrO (%)
Argila	48,83	35,46	8,87	3,17	1,62	1,13	0,54	0,14	0,10	0,03	0,03	0,03	0,01
Resíduo	50,09	17,60	12,47	3,70	1,83	1,56	12,39	0,19	0,55	0,03	-----	0,02	0,04

Observa-se na Tabela 1 que a composição de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 84% caracteriza a massa argilosa com caráter refratário. A coloração da argila após a queima é em função dos 8,87% de Fe_2O_3 . O K_2O e CaO presentes na argila na proporção de 3,17% e 0,54% respectivamente, são agentes fundentes na queima e forma eutético, contribuindo para a redução da porosidade do material. O SO_3 presente na argila tem efeito deletério devido à saída dos gases das peças, trincando-as.

No resíduo de rocha nota-se que o teor de sílica é de aproximadamente 50% e o de Al_2O_3 é superior a 17%, indicando se tratar de composições químicas de minerais primários (quartzo, feldspato e minerais do grupo da mica). O teor de Fe_2O_3 (12,48%) contribui para a coloração vermelha da peça após mistura com a argila. O K_2O (3,70%) e CaO (12,39%) presentes na resíduo são importantes na queima por reduzir os poros do material acabado.

Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

A Figura 3 apresenta os espectros da difração de Raios-X do resíduo e da argila.

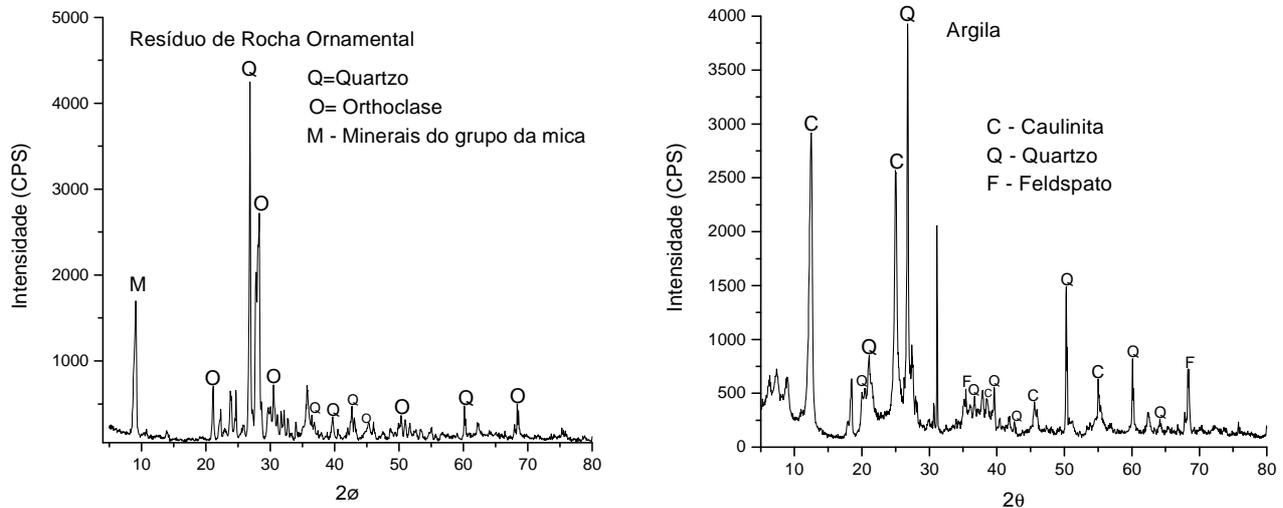


Figura 3 – Espectro de Raios-X do resíduo de rocha (a) e da argila (b).

Observa-se na Figura 3 (a) que o espectro de Raios-X do rejeito de rocha mostra a presença de orthoclásio (feldspato sódico – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Nota-se também a presença de quartzo (SiO_2).

Observa-se na Figura 3 (b) que o espectro de Raios-X da argila apresentou a presença da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - mineral predominante), quartzo (SiO_2) e feldspato.

Análise Morfológica

Na Figura 4 apresentam-se imagens mostrando a morfologia e dimensões das partículas da massa cerâmica e do resíduo, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A amostra de argila (Figura 4a) apresentou textura grosseira e uma microestrutura porosa. Foi evidenciada a formação em placas de perfil irregular e lamelar, com contornos aparentemente hexagonais característico da caulinita.

Na Figura 4b nota-se no resíduo de rocha, a morfologia irregular com cantos angulosos e estruturas alongadas das partículas, os aglomerados formando partículas maiores. Uma partícula de quartzo foi observada.

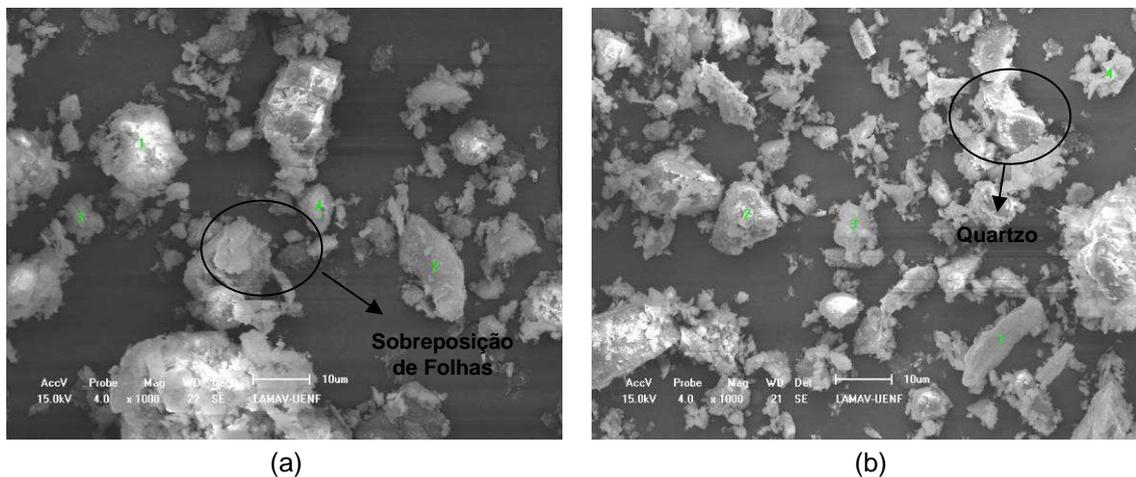


Figura 4 - Imagem de MEV da argila (a) e do resíduo (b) com 1.000 vezes de aumento.

Propriedades Físico-Mecânicas

Após a queima, foram realizados os ensaios físico-mecânicos para as misturas de 0% até 10% de resíduo e os resultados estão mostrados a seguir nas Figuras 5, 6 considerados intactos e Figura 7 antes e depois da degradação.

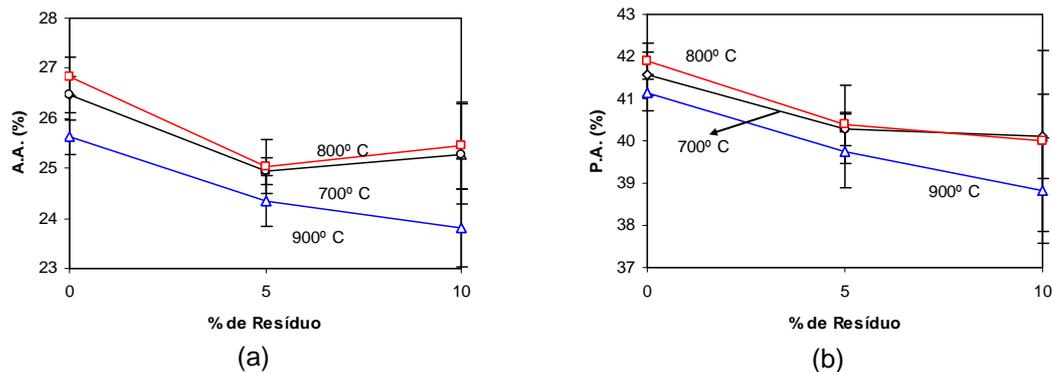


Figura 5 (a) e (b) – Absorção de água (%) e porosidade aparente (%) das peças cerâmicas incorporadas com resíduo de rocha, respectivamente.

Os resultados da absorção de água da Figura 5 (a) apresentam valores entre 25 a 27% sem adição de resíduo, porém, somente a 900°C o valor da absorção é menor significativamente devido a não transposição do desvio padrão.

Com a adição de 5R, as amostras não apresentam diferenças significativas entre as temperaturas estudadas, observando-se apenas uma redução para 24,5% a 900°C.

Com adição de 10R, houve uma redução da absorção significativa a 900°C, com o limite inferior do desvio em 23% podendo ser devido aos óxidos fundentes conforme a Tabela 1.

Os resultados para a porosidade aberta da Figura 5 (b) são semelhantes, inclusive na tendência das curvas de reduzirem estas propriedades com a adição de resíduo, independente da temperatura de queima.

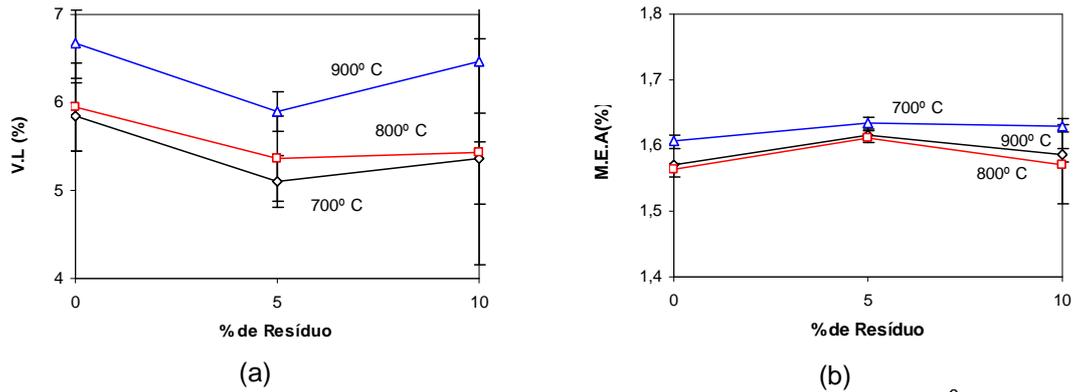


Figura 6 (a) e (b) - Variação linear (%) e massa específica aparente (g/cm^3) das peças cerâmicas incorporadas com resíduo de rocha, respectivamente.

Para a variação linear na Figura 6a, não foi visto diferença significativa para esta propriedade nas temperaturas de queima. Pode-se afirmar que existe uma tendência de redução na retração linear quando se adiciona resíduo de rocha. No caso da massa específica (Figura 6b), tende a aumentar com a adição de resíduo. Isso pode ser explicado pela formação de eutético.

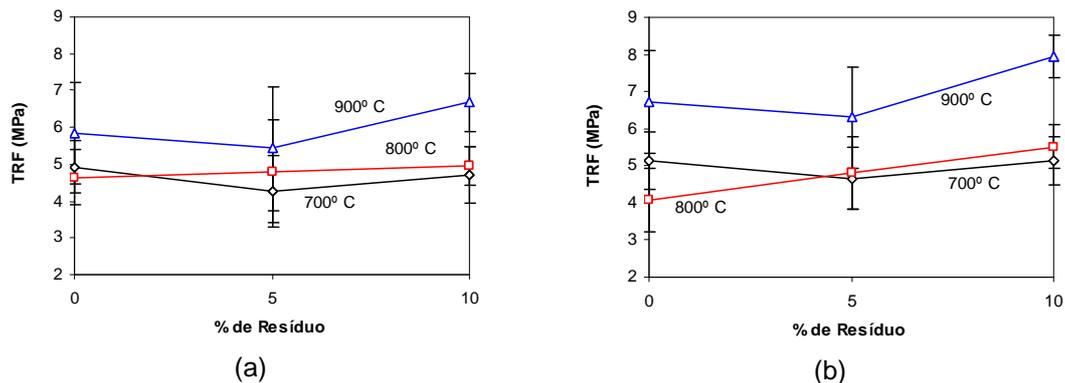


Figura 7 – Tensão de ruptura à flexão (MPa) das peças cerâmicas incorporadas com resíduo de rocha, antes (a) e depois (b) da degradação.

Comparando a Figura 7 (a) com (b), não é observada degradação representativa nas amostras 0R a 700°C. A perda de resistência é observada nas amostras 0R queimadas a 800°C, de 4,8 MPa para 4 MPa. A 900°C observa-se a tendência de incremento da resistência à flexão, observando-se somente um aumento significativo nas amostras com 10R. As amostras a 900°C em todas as adições tendem ao enrijecimento do material.

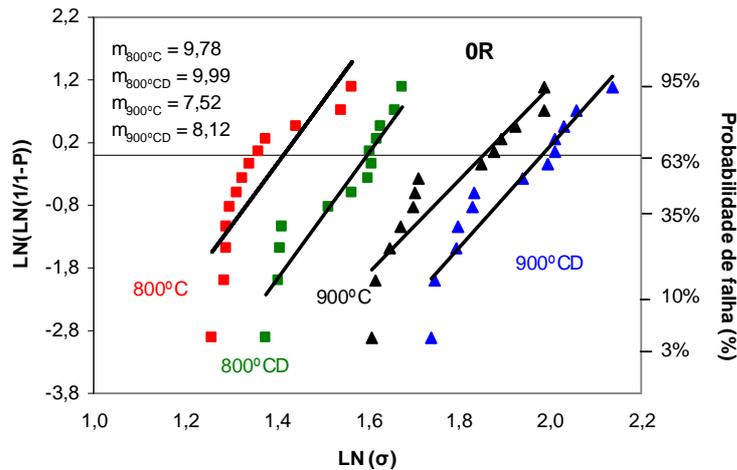


Figura 8 – Distribuição de Weibull para as peças cerâmicas com adição de 0% de resíduo em massa.

Para o diagrama de distribuição de Weibull foram analisados somente as amostras queimadas a 800°C e 900°C. A temperatura de 700°C foi desprezada, uma vez que, as peças cerâmicas não sofreram mudanças expressivas após a degradação.

A partir deste diagrama determina-se o módulo m de Weibull, que também é considerado como o valor a partir do qual há o risco de ruptura, bem como caracteriza a dispersão dos dados da tensão de ruptura dos corpos de prova ⁽²⁾. Quanto maior o módulo de Weibull, mais homogêneo e confiável é o material.

Na Figura 8 verificar-se que o valor dos módulos m de Weibull estão bem próximos, comparando os resultados antes e depois da degradação. O que se observa é uma pequena diminuição do seu valor quando queimados a 900°C. Observa-se também, o deslocamento da reta para a direita a 900°C, onde a tensão de ruptura é maior. Maior confiabilidade está na amostra a 800°C, após o processo de degradação, onde o m foi de 9,99.

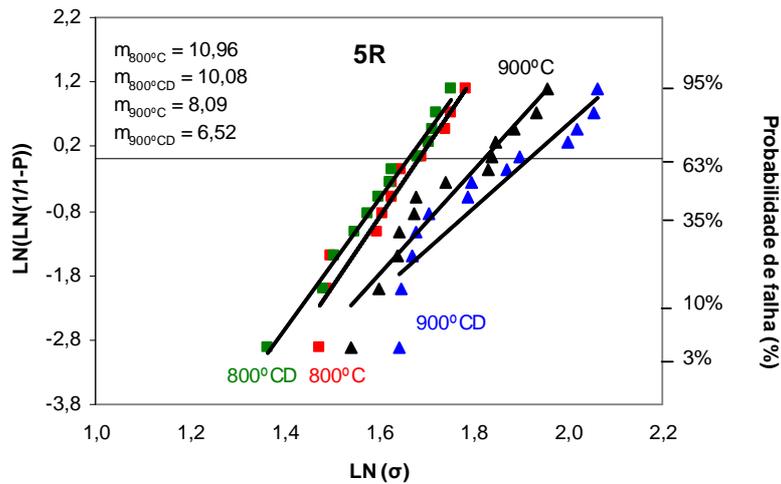


Figura 9 – Distribuição de Weibull para as peças cerâmicas com adição de 5% de resíduo em massa.

Com adição de 5% de resíduo (Figura 9), o comportamento dos materiais foram bem próximos com os de 0% de resíduo. Aqueles queimados a 800°C com módulo **m** maiores do que a 900°C, porém, a tensão de ruptura a 900°C é maior do que de 800°C. Pode-se destacar uma significativa diminuição da confiabilidade do material a 900°C, após a degradação (**m** = 6,52).

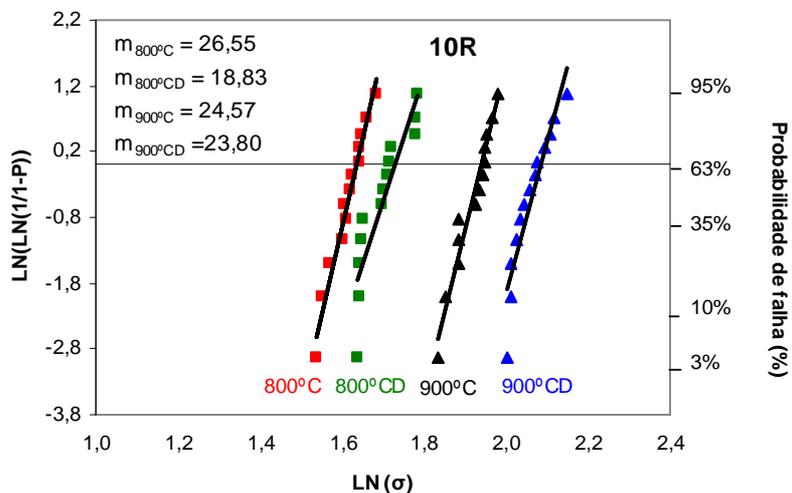


Figura 10 - Distribuição de Weibull para as peças cerâmicas com adição de 10% de resíduo em massa.

As amostras adicionadas com 10R possuem uma inclinação das retas superiores as porcentagens anteriores, garantido com isso, um material mais homogêneo e confiável. Após a degradação, o módulo **m** diminui, mais intensamente, quando queimados a 800°C, de **m**=26,55 para **m**=18,83.

Comparando-se com as adições de 0R e 5R, verifica-se também um aumento de resistência à flexão das peças (Figura 10), em ambas as temperaturas. Houve um enrijecimento das amostras que sofreram degradação, com o deslocamento da reta para a direita. Isso pode ser explicado pelo ciclo de congelamento que as amostras foram submetidas em todo o processo durante as 1.060 horas. Neste caso, a confiabilidade das amostras foi melhor a 900°C, onde o m reduziu menos que a 800°C.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que:

A curva de distribuição de partícula da argila é um material para uso em cerâmica vermelha (fração argila = 53,3%), com e e que o resíduo de rocha possui distribuição do tamanho de partículas correspondente a fração silte (67%).

A análise química e mineralógica revelou caráter refratário da argila ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 84\%$), com a presença de óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 3,70\%$) e que o resíduo, composto de minerais primários (quartzo, orthoclásio e minerais do grupo da mica), é proveniente de rocha básica, por apresentar valores de $\text{SiO}_2 < 75\%$.

A morfologia do material cerâmico apresentou a formação em placas de perfil irregular e lamelar, com contornos aparentemente hexagonais característico da caulinita. A morfologia do resíduo de rocha é irregular com cantos angulosos e estruturas alongadas das partículas

A adição de resíduo na massa cerâmica proporcionou uma diminuição da absorção de água e porosidade aparente das peças, principalmente na temperatura de queima de 900°C. A variação linear foi pequena nas diferentes temperaturas, reduzindo-se quando se adiciona o resíduo. A massa específica sofreu um processo inverso com o incremento do resíduo.

Em relação a resistência a flexão verificou-se um aumento com a adição de resíduo, mais significativamente com 10R. Após degradação, somente as amostras com 0R à 800°C sofreram redução em suas tensões de ruptura.

Como foi visto, a temperatura de 800°C obteve maior módulo de Weibull em todas as porcentagens de adição de resíduo. É evidente o enrijecimento da

peça com a 10R. Obteve-se em todos os resultados um aumento da tensão de ruptura, ou seja, o material leva mais tempo para chegar a ruptura.

Levando em consideração a durabilidade e confiabilidade do material, afirma-se que as amostras queimadas a 900°C, com adição de 10R, é o mais indicado para utilização em cerâmica vermelha. Deve ressaltar que isso é válida para este resíduo de rocha, podendo mudar quando se utilizar outro tipo de rejeito.

REFERÊNCIAS

- (1) SILVA, S.A.C. Caracterização de Resíduo da Serragem de Blocos de Granito. Estudo Potencial de Aplicação na fabricação de Argamassas de Assentamento e de Tijolos de Solo-Cimento. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Vitória – ES. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. 159p. 1998.
- (2) MESQUITA, R. S.; XAVIER, G.C.; SABOYA, F.A.J; MAIA, P.C.A.; ALEXANDRE, J. Degradação de Cerâmica Vermelha com Adição de Coque de Petróleo. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Guarujá-SP. 12p. 2009.
- (3) XAVIER, G.C.; SABOYA, F.A.J; MAIA, P.C.A.; ALEXANDRE, J. Estudo da Alteração de Peças Cerâmicas Incorporadas com Resíduo de Granito através do Ensaio de Ciclos de Umidade – Parte III. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Guarujá-SP. 10p. 2009.
- (4) A.A., GRIFFITH, Phil. Trans. Roy. Soc. 221A, (1920).
- (5) ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da Análise Granulométrica dos Solos, NBR – 7181, 1984.
- (6) MANHÃES F. S., SABOYA F. A. J., XAVIER, G. C. e ALEXANDRE, J. “Planejamento Fatorial 3² no Estudo de Peças Cerâmicas Vermelhas Laminadas (0, 1 E 2 Vezes) para Fabricação de Lajotas Cerâmicas”. Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba-PR. 8p. 2004.
- (7) ASTM C 373 (American Society Technology Materials). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. (1977a).
- (8) ASTM C 674 (American Society Technology Materials). Standard Test Method for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. (1977b).

ANALYSIS OF THE DEGRADATION FOR LEACHING AND FREEZING OF RED CERAMICS PEACES WITH ADDITION ORNAMENTAL ROCK WASTE

Abstract

For analysis of the accelerate degradation in laboratory noticed for red ceramic specimens, was used equipment that leach hot and cool water on control time, and also, freezing the specimen at -4°C. The ceramics samples were made with even 10% weight of the ornamental rock waste the dry, after molded for extrusion. The materials made were fired at 700°C, 800°C e 900°C. After 1.060 hours of accelerated degradation test lab, were evaluation the ceramic properties of the material. The results of the strength were compared for Weibull distribution, before and after degradation. It's noticed that the material with addition of 10%wt waste ornamental rock in the ceramic mass it's more durable and reliable when fired to 900°C after the degradation.

Key-Words: Red ceramic, ornamental rock waste, degradation, Weibull.