

EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE REVESTIMENTO CERÂMICO UTILIZANDO RESÍDUOS DO CAULIM E DA ESMERALDA, CHAMOTE, CINZA VEGETAL E ARGILA

C. L. E. de Oliveira^a, R. M. do Nascimento^b, C. A. Paskocimas^b

^aInstituto Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte - Campus Natal Central

Av. Sen. Salgado Filho, 1559, Avenida Senador Salgado Filho, 1559, Tirol,
Natal – RN, Brasil 59015-000; e-mail: celsoevangelista@ig.com.br

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Resumo: *Desenvolveu-se formulação constituída pelos resíduos do caulim, da esmeralda, chamote, cinzas vegetais e argila para revestimento cerâmico. As matérias-primas foram processadas e caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, análise granulométrica e índice de plasticidade, utilizando-se 35% do resíduo do caulim, 10% do resíduo da esmeralda, 35% de chamote, 10% de cinza vegetal e 10% de argila. Majoritariamente, os resíduos são constituídos por SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O e CaO. A massa cerâmica foi umidificada a 8% e os corpos de prova prensados a 45 MPa. Após secagem a 110 °C, eles foram queimados à taxa de 5°C/min, nas temperaturas de 1000, 1100 e 1150 °C, durante 30 min e ensaiados tecnologicamente. A 1000 e 1100 °C, encontrou-se revestimentos tipo poroso [AA=(22,1 ± 0,4)% e (15,1 ± 1,8)%] e a 1150 °C porcelanato [AA=(0,1 ± 0,0)%].*

Palavra chave: *Resíduos, Revestimento cerâmico, Formulações, Temperatura de queima, Comportamento mecânico.*

INTRODUÇÃO

A indústria de revestimento cerâmico brasileira é muito competitiva, colocando o país como o segundo maior produtor de revestimento cerâmico mundial, abaixo, apenas, da China⁽¹⁾. Apesar disso, coexistem métodos de produção com alto grau de tecnologia e produtividade, com outros que utilizam técnicas rudimentares, onde imperam grandes perdas de produtos queimados causadas por falta de conhecimento das características das matérias-primas, do processamento da massa e do uso de lenha como combustível⁽²⁾, ocasionando a geração de resíduos sólidos (chamote e cinzas vegetais) e o consumo de grande quantidade de argila.

Na indústria da extração e beneficiamento mineral do caulim e da esmeralda, montanhas de resíduos sólidos são geradas, pois somente uma pequena parte do que é extraído é aproveitado, comercialmente. Nestas atividades, a agressão ao meio ambiente tem produzido o comprometimento da paisagem natural, à saúde das populações que vivem no seu entorno, contaminação do solo, ar e água.

A indústria cerâmica e de extração mineral têm sido provocadas para que suas operações minimizem a degradação ao meio ambiente. A inversão desta tendência é uma necessidade e o uso de tecnologias ambientalmente corretas, que empreguem os recursos naturais de forma responsável e que utilizem os resíduos de forma eco-eficiente e como matéria-prima para novos produtos é uma solução possível^(3,4). A indústria cerâmica tem um grande potencial de usar estes resíduos como matérias-primas, em virtude das características naturais do processamento cerâmico, que admite variações nas composições e nas propriedades físico-químicas dos seus componentes, além de absorver altos volumes de matérias-primas⁽⁵⁾.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da temperatura de queima sobre as propriedades tecnológicas de formulação constituída pelos resíduos do beneficiamento do caulim e da esmeralda, chamote de telha, cinza vegetal e argila ílítica para produção de revestimento cerâmico. As matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise granulométrica (AG) e índice de plasticidade (IP). Após processamento e queima, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios tecnológicos de retração

A formulação foi desenvolvida levando em consideração a composição química dos materiais, sendo observado o percentual relativo de quartzo, argilominerais e fundentes. Utilizou-se 35% do resíduo do beneficiamento do caulim, 10% do resíduo do beneficiamento da esmeralda, 35% de chamote de telha, 10% de cinza vegetal e 10% de argila, em peso, para conferir plasticidade à massa cerâmica. Após mistura e homogeneização manual, elaborou-se uma barbotina com a adição de 0,179% de silicato de sódio, em peso, e água destilada até atingir a viscosidade desejada. A barbotina foi processada em moinho excêntrico por 80 min, controlada sua granulometria (< 3% em peso na peneira 325 mesh) e seca a 110 °C em estufa elétrica por 24 h. A massa cerâmica resultante da secagem foi destorroado em almofariz e classificada em peneira com granulometria inferior a 0,60 mm (27 mesh) para formar de grânulos, melhorando o empacotamento e a fluidez na matriz, pois uma distribuição granulométrica adequada aumenta a densidade a verde e melhora a prensagem, ajudando na formação de uma microestrutura com poucos poros⁽⁶⁾.

O material resultante da secagem foi umidificado a 8%, pesado com massa de 13 g e ensacado em plástico e homogeneizada por 24 h. Foram produzidos 24 corpos de prova, utilizando-se matriz metálica prismática de 60 mm x 20 mm x 5 mm e prensagem uniaxial a 45 MPa por 30 s. Depois, os corpos de prova foram secos em estufa elétrica a 110 °C por 24 h e queimados nas temperaturas de 1000, 1100 e 1150 °C, empregando-se taxa de aquecimento de 5°C/min e o seguinte ciclo térmico: da temperatura ambiente até 100 °C com patamar de 15 min para eliminação de água adsorvida; de 100 °C até 300 °C com patamar de 15 min para eliminação de matéria orgânica; de 300 °C até 795 °C com patamar de 15 min para decomposição dos carbonatos e a liberação de CO₂ e desta temperatura até a final com patamar de 30 min para promover a sinterização; da temperatura final à temperatura ambiente com o forno desligado.

Os produtos obtidos da queima foram submetidos a ensaios tecnológicos de retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica à flexão em 3 pontos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela (1) mostra os resultados das análises químicas por FRX das matérias-primas.

Tabela 1- Análises químicas das matérias-primas.

Óxidos	Resíduo de caulim(%)	Chamote (%)	Cinza vegetal(%)	Resíduo de esmeralda(%)	Argila (%)
Análises químicas					
<i>SiO₂</i>	49,04	52,64	1,04	47,07	49,52
<i>Al₂O₃</i>	32,23	24,42	0,22	9,85	25,76
<i>Fe₂O₃</i>	0,53	12,76	0,38	10,05	12,68
<i>K₂O</i>	11,32	5,78	4,86	7,63	2,64
<i>CaO</i>	-	2,20	56,44	1,41	2,33
<i>Cr₂O₃</i>	-	-	-	0,75	0,04
<i>MgO</i>	-	-	1,79	17,85	2,52
<i>TiO₂</i>	-	1,77	-	0,28	1,09
<i>SO₃</i>	-	-	0,24	0,24	2,59
<i>MoO₃</i>	-	-	-	0,22	-
<i>P₂O₅</i>	-	-	0,80	-	-
<i>MnO</i>	-	0,18	0,22	-	0,28
<i>CuO</i>	0,02	0,04	0,03	-	-
<i>ZnO₂</i>	0,01	-	-	-	0,02
<i>ZrO₂</i>	-	0,05	-	-	0,02
<i>SrO</i>	-	0,04	0,27	-	0,03
<i>SnO₂</i>	0,08	-	-	-	-
<i>Rb₂O</i>	0,06	-	-	-	0,02
<i>BaO</i>	-	-	-	-	0,46

O SiO₂ tem a função de diminuir a plasticidade e retração linear, contribuindo para formação do esqueleto da peça cerâmica e, no estágio final da sinterização, reage com a fase líquida formada, ajudando no estágio de maturação da microestrutura e elevação da viscosidade da fase líquida, melhorando o comportamento mecânico e químico da fase vítrea formada⁽⁶⁾; a Al₂O₃ tem a função de estabilizar o corpo cerâmico, evitando excesso de fluidez; o K₂O tem ação fundente em baixas temperaturas (< 1100 °C), contribuindo para a formação de fase líquida e quando em contato com o SiO₂ e a Al₂O₃, causa sua agregação ao corpo cerâmico com redução da porosidade e densificação dos corpos.

No resíduo do caulim, o SiO₂ é tem origem na sílica livre do quartzo, dos silicatos da caulinita, mica muscovita e do microclínio; a Al₂O₃ é oriunda do microclínio, da caulinita e da muscovita; o K₂O vem do microclínio e da muscovita, conforme mostra a Figura 2.

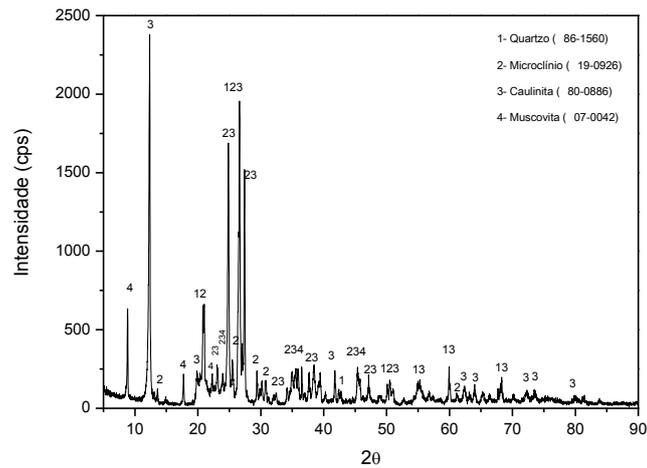


Figura 2- Difratoograma do resíduo do caulim.

O SiO₂ da constituição do chamote se deve à sílica livre presente no quartzo e aos silicatos da ilita e da anortita; a Al₂O₃ vem da ilita e da anortita; o Fe₂O₃ é originário da hematita; o K₂O é oriundo da ilita, e o CaO advém da anortita, sendo um fundente de alta temperatura (>1100 °C). A Figura 3 mostra as fases minerais detectadas por DRX para o chamote.

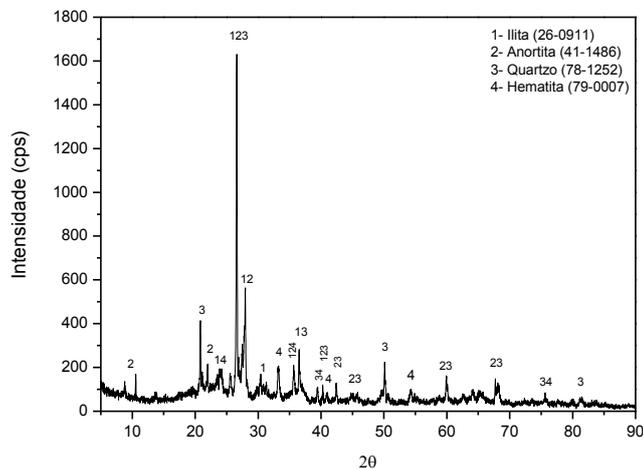


Figura 3- Difratoograma do chamote.

A presença de CaO na cinza está relacionado à calcita, ao silicato de cálcio e ao hidróxido de cálcio. O K₂O vem do carbonato de potássio, enquanto o MgO com a Magnesita, conforme mostrado na Figura 4, a seguir. A presença do CaO, MgO, e

K_2O , indica que a cinza pode atuar como fundente e formadora de fase vítrea durante a sinterização, reagindo com o SiO_2 e a Al_2O_3 e formando fase líquida com redução da porosidade.

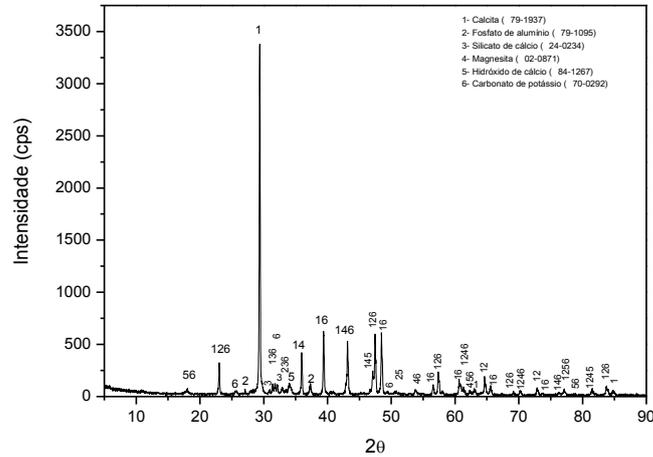


Figura 4 - Difratograma da cinza vegetal.

No resíduo da esmeralda, o SiO_2 é vem do quartzo, da biotita, da flogopita, da anortita e do clinocloro; o MgO advém do talco, biotita, flogopita e clinocloro; o Fe_2O_3 é oriundo da biotita e do clinocloro; a Al_2O_3 é originária da biotita, flogopita, anortita e do clinocloro; o K_2O provém da biotita e flogopita; o CaO vem da anortita, enquanto o Cr_2O_3 do clinocloro, como mostrado na DRX da Figura 5. A presença de CaO , MgO e K_2O (26,89%) deve contribuir para a formação de fase líquida, pois estes óxidos são fundentes, devendo ocasionar formação de fase líquida.

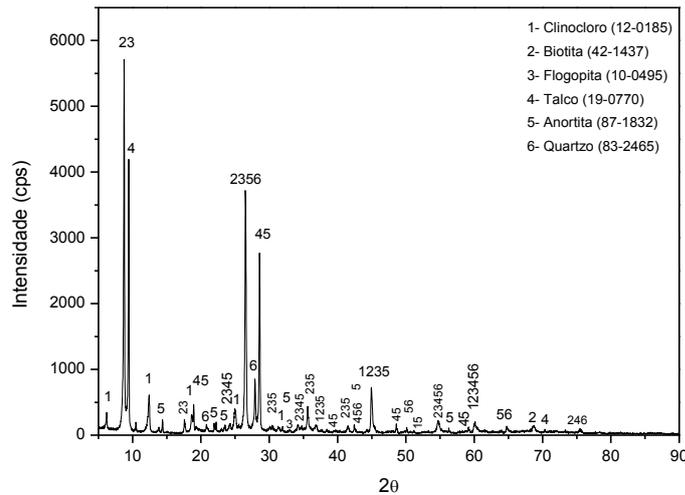


Figura 5- Difratograma do resíduo da esmeralda.

A DRX da argila mostrada a seguir, indica que o SiO₂ detectado é oriundo das albita, óxido de silício e ilita; a Al₂O₃ vem da albita, ilita e do hidróxido hidratado de cálcio e alumínio; o Fe₂O₃, o K₂O e o MgO estão associados à ilita; o CaO vem do hidróxido hidratado de cálcio e alumínio.

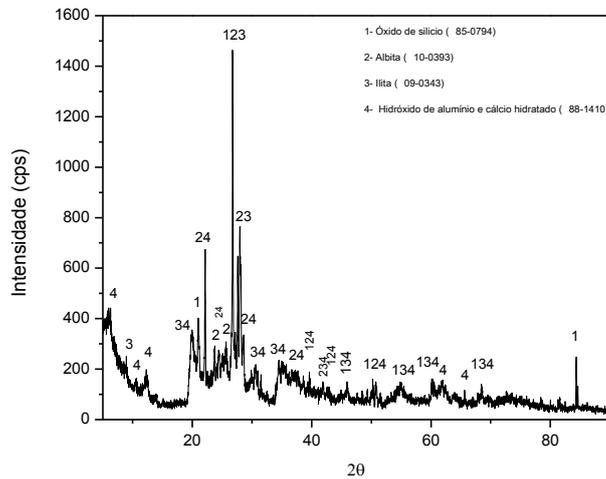


Figura 6- Difratograma da argila.

A distribuição granulométrica das matérias-primas é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2- Distribuição granulométrica das matérias-primas.

Distribuição granulométrica					
Tamanho médio μm	24,65	21,11	16,23	29,45	3,50
<2 μm	8,25	11,98	12,66	3,67	30,35
2-20 μm	40,66	40,83	56,03	38,73	69,65
>20 μm	51,09	47,82	31,31	57,60	-

A argila apresenta boa quantidade de finos (<2 μm), enquanto as outras matérias-primas tiveram tamanhos de partículas variados, indicando que pode haver um bom empacotamento durante a conformação.

Os ensaios tecnológicos foram realizados baseados nas normas MB-305 da ABNT (retração linear de queima), ABNT NBR 15845: 2010 (absorção de água, porosidade aparente e massa específica) e ASTM C1161-94 e EN 100:1991 (resistência mecânica à flexão em 3 pontos. Os resultados estão mostrados na Figura 7, a seguir.

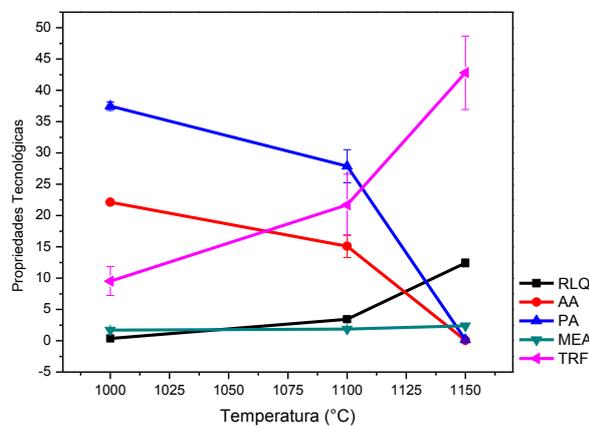


Figura 7- Propriedades tecnológicas para formulação estudada.

A partir dos resultados, percebe-se que à medida que a temperatura de queima aumenta, crescem a RLQ, a MEA e TRF e diminuem a AA e a PA.

A refratariedade do CaO e MgO e a liberação e aprisionamento de CO₂ da decomposição do CaCO₃ e do MgCO₃, contribui para a baixa retração [(0,4 ± 0,0)%]

e a alta porosidade [(37,5 ± 0,7)%], a 1000 °C. Em temperaturas mais altas, há grande formação de fase líquida causada pela fusão do K₂O, Fe₂O₃, CaO e MgO, quando os corpos cerâmicos são queimados a temperatura crescente. Como isso, a 1150 °C, há crescimento nos valores da retração linear de queima [(12,4 ± 0,6)%].

A diminuição da absorção para (0,1 ± 0,0)% é provocada pela vitrificação das superfícies externas dos corpos de prova, tendo sua origem na fusão dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, assim como pela redução e/ou fechamentos de poros abertos, que reduz a porosidade para (0,2 ± 0,1)%, dando maior densificação ao corpo cerâmico e redução de defeitos microestruturais, com crescimento da MEA para (2,4 ± 0,0) g/cm³ e aumento da resistência mecânica (42,8 ± 5,7) Pa^(6,7,8).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a) a 1150 °C tem-se os melhores valores das propriedades tecnológicas, sugerindo que o resíduo do beneficiamento da esmeralda, aumentou a formação de fase líquida, contribuindo para um melhor adensamento do corpo cerâmico e melhor sinterização;
- b) para as temperaturas de 1000 e 1100 °C, levando em consideração a norma NBR 13818:1997-ISO 13006, observa-se que os produtos são classificados como porosos (AA > 10%) sendo empregados para revestimento de paredes; para 1150 °C os produtos são classificados com porcelanato (0 < AA ≤ 0,5), sendo empregados para piso e parede;
- c) a formulação estudada nas temperaturas de 1000, 1100 e 1125 °C pode ser utilizada para fabricação de revestimento cerâmico com vantagens econômicas e ambientais.

REFERÊNCIAS

- (1) ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO. Informações sobre o Setor. [S.l.], 2012. Disponível em: <www.anfacer.com.br>. Acesso em: 6 ago. 2012.

(2) FILHO, F. R. A Utilização do rejeito industrial cerâmico-chamote- como fator de qualidade na fabricação de elementos cerâmicos: um estudo experimental. **Cerâmica**, 43, p. 281-282,1997.

(3) OLIVEIRA, Míriam Regina Cardoso de. Caracterização do resíduo sólido “pó do balão”, gerado na indústria siderúrgica não integrada a carvão vegetal: estudo de um caso na região de Sete Lagoas/MG. **Química Nova**, v. 26, n.1, p. 5-9, 2003.

(4) TEIXEIRA, M. G. Aplicação de Conceitos da Ecologia Industrial para a Produção de Materiais Ecológicos: O Exemplo do Resíduo de Madeira. 2005, 159 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Ambiental, Salvador.

(5) MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de corpos múltiplos. **Cerâmica**, 53, p. 388-395, 2007.

(6) MORAES, M. L. V. N. Aproveitamento de resíduo do beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. 2007, 153p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

(7) CAVALCANTE, R. F. Estudo do potencial de utilização do resíduo da extração de esmeraldas na fabricação de cerâmica de revestimento. 2010, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

(8) CAVALCANTE, R. F.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A.; DUTRA, R. P. S. Utilização do resíduo da extração de esmeraldas em uma formulação de massa de revestimento cerâmico. **Cerâmica**, 58, p.158-164, 2012.

(9)

THERMAL CYCLE EFFECT IN THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF THE CERAMIC TILE USING WASTE FROM EMERALD AND KAOLIN, CHAMOTTE ASH AND CLAY

C. L. E. de Oliveira^a, R. M. do Nascimento^b, C. A. Paskocimas^b

Abstract: A formulation consisting of waste from kaolin and emerald treatment, tile chamotte, ash and plastic clay was developed to produce ceramic Tile. All raw materials are from the state of Rio Grande do Norte, with the exception of emerald treatment waste, which came from *Serra de Carnaíba*, Pindobaçu / BA. After processed and characterized, raw-materials were used to developed formulation consisting, by weight, of 35% kaolin waste, 10% emerald waste, 35% chamotte, 10% ash and 10% illitic plastic clay. The components of the ceramic mass were mixed and moistened to 8% by weight, where specimens with 13 g mass were produced using uniaxial pressing at 45 MPa. After drying in an oven at 110°C, the specimens were fired in an electric furnace at temperatures of 1000, 1100 and 1150°C and submitted to linear firing shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent density and three-point flexural tests. According to the water absorption criterion, there were applications for porous ceramic tile at temperatures of 1000 to 1100°C and porcelain at temperature of 1150°C with mechanical strength ranging from 9.52 ± 2.31 to 42.81 ± 5.86 MPa.