

ESTUDO DA INFLUENCIA DO RESÍDUO DE GRANITO EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES PARA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS

R. C. O. LIMA¹, H. L. LIRA², G. A. NEVES², M. C. SILVA², K. B. FRANÇA³,

^{1,2} Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais. Rua. Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, Campina Grande-PB. CEP 58.429-140

³ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química. Rua. Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, Campina Grande-PB. CEP 58.429-140

rosacolima@yahoo.com.br

RESUMO

A exploração e beneficiamento do granito é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduo, especialmente na fase de serragem onde é gerado uma lama de coloração escura que é geralmente descartado diretamente no ambiente sem qualquer tratamento. O aproveitamento de resíduo de granito na fabricação de cerâmica vermelha vem sendo amplamente estudado e tem apresentado resultados promissores. O objetivo deste trabalho foi verificar a incorporação de resíduo de granito na fabricação de membranas cerâmicas tubulares em substituição ao quartzo. Nesta pesquisa foi realizada a caracterização das matérias primas, a fabricação das membranas incorporando diferentes teores de resíduo de granito e a caracterização das membranas através de microscopia eletrônica de varredura, porosimetria por intrusão de mercúrio e análise de fluxo tangencial. Os resultados mostraram que a variação de 10% no teor de resíduo de granito presente nas massas cerâmicas foi suficiente para perceber sua influencia nas características das membranas cerâmicas.

Palavras-chave: Resíduo de granito, membranas cerâmicas, composições

1 INTRODUÇÃO

As membranas cerâmicas apresentam diversas vantagens em relação às poliméricas, especialmente no que se refere à resistência à altas temperaturas, podendo ser utilizada em processos cuja temperatura se eleva acima de 250°C (SANTOS, et al, 2005); estabilidade química, podendo ser aplicada em ambientes com larga faixa de pH (SILVA, 2009); longa vida operacional, pois apesar da fragilidade característica das cerâmicas, se manuseadas corretamente apresentam maior tempo de vida útil que as membranas poliméricas (MULDER, 1991) e facilidade de limpeza, pois o processo de entupimento dos poros pode ser

minimizado com o uso de diversos tipos de agentes de limpeza ou ainda processos mecânicos (BURGRAFF & COT, 1996).

Um fator limitante ainda para a expansão do uso de membranas cerâmicas é o seu elevado custo de fabricação decorrente das matérias primas serem em geral importadas ou sintéticas, como é o caso da zircônia, sílica e alumina (SILVA & LIRA, 2006) e ainda pelo processo de queima a elevadas temperaturas. Daí a necessidade de se buscar matérias primas mais competitivas e que ao mesmo tempo atendas as recentes demandas por sustentabilidade ambiental. A incorporação de resíduos industriais, por exemplo, na fabricação de membranas cerâmicas, é ainda muito pouco estudado, destacando-se alguns trabalhos desenvolvidos na Universidade Federal de Campina Grande. Silva, et al, (2011) estudou a incorporação de resíduo de caulim para obtenção de membranas cerâmicas de baixo custo, obtendo membranas de microfiltração com diâmetro médio de poros de 0,5 μ m. Guimarães, et al, (2011) caracterizou e utilizou o resíduo da manufatura da alumina na fabricação de membranas cerâmicas tubulares para separação água-óleo. Não foram verificados estudos quanto à incorporação de resíduo de granito na produção de membranas cerâmicas.

O resíduo de granito surge como uma lama de coloração acinzentada durante as etapas de corte e polimento das rochas graníticas. As lamas são geralmente depositadas em terrenos próximos da indústria ou nos próprios terrenos desta, depois de seca se apresentam como um pó de granulometria extremamente fina que se destacam como verdadeiros abscesso nas paisagens e embora seja classificado como resíduo classe IIIB – inerte e sem toxicidade pela ABNT NBR 10004/2004, sua disposição inadequada pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente como a contaminação do ar, assoreamento de corpos hídricos e até mesmo danos a saúde humana e de animais se inalado indiscriminadamente (LIMA, 2010).

O objetivo desta pesquisa é utilizar o resíduo de granito na fabricação de membranas cerâmicas tubulares de microfiltração e através do estudo de diferentes composições e verificar a influencia do teor de resíduo nas propriedades destas membranas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas empregadas para a fabricação das membranas foram: argila bentonita, proveniente do município de Cubati-PB, quartzo comercial proveniente do município de Parelhas-RN e resíduo de granito cedido pela Granfugi Minérios Ltda situada no distrito industrial de Campina Grande-PB.

Inicialmente as matérias primas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas, peneiradas por vias secas em peneira ABNT nº 200 (0,075mm) e caracterizadas quanto à granulometria em granulômetro a laser modelo 1064 da CILAS, análise química através da espectrografia de energia dispersiva de raios X, em equipamento EDX 700 da Shimadzu e análise térmica (TG e DTA) em aparelho de análises térmicas modelo RB-3000 da BP Engenharia. Foram definidas duas composições de massas cerâmicas com base na caracterização das matérias primas e do diagrama de fase sílica-alumina, as composições estão apresentadas na Tabela I:

Tabela I – Composições de massas cerâmicas estudadas

	Argila Bentonita	Quartzo	Resíduo de granito
Composição I	35%	35%	30%
Composição II	35%	25%	40%

As composições I e II foram caracterizadas também quanto à granulometria, análise química e análise térmica. A seguir de ambas as composições foram conformadas membranas cerâmicas tubulares por extrusão. As membranas foram secas em ambiente com umidade controlada por 5 dias, secas em estufa a 105°C por 24 horas e sinterizadas em forno elétrico MAITEC de acordo com a seguinte programação: a partir da temperatura ambiente até 400 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, de 400 °C até as temperaturas máximas de 800 e 900°C com taxa de aquecimento de 2 °C/min, onde permaneceram por 1 hora. As membranas cerâmicas das composições I e II foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio e análise de fluxo tangencial com água deionizada, com pressão de trabalho de 2 Bar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela II são apresentados os resultados de granulometria das matérias primas e das massas cerâmicas das composições I e II.

Tabela II – Resumo da distribuição granulométrica das matérias primas e das massas cerâmicas das composições I e II

Materiais	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D médio (µm)
Argila bentonita	1,68	5,66	13,00	6,66
Quartzo	2,01	19,97	65,72	27,40
Resíduo de Granito	1,44	9,52	33,74	13,98
Composição I	2,29	13,36	53,69	21,31
Composição II	1,29	6,56	25,25	10,84

Analisando a Tabela I verificou-se que a argila bentonita empregada apresentou 50% das partículas com diâmetro equivalente nominal inferior a 5,66µm e diâmetro equivalente médio de partículas igual a 6,66µm. O quartzo foi a matéria prima que apresentou maior tamanho de partículas com diâmetro equivalente médio igual a 27,40µm. O resíduo de granito utilizado apresentou 50% de suas partículas com diâmetro equivalente inferior a 9,52 µm. Comparado a granulometria das massas cerâmicas, observou-se ainda que o aumento do teor de resíduo de granito em substituição ao quartzo levou a uma diminuição de aproximadamente 50% nos diâmetros nominais equivalentes da massa cerâmica de composição II em relação a composição I. O diâmetro médio equivalente de partículas das massas cerâmicas de composição I e II foram respectivamente 21,31 µm e 10,84 µm.

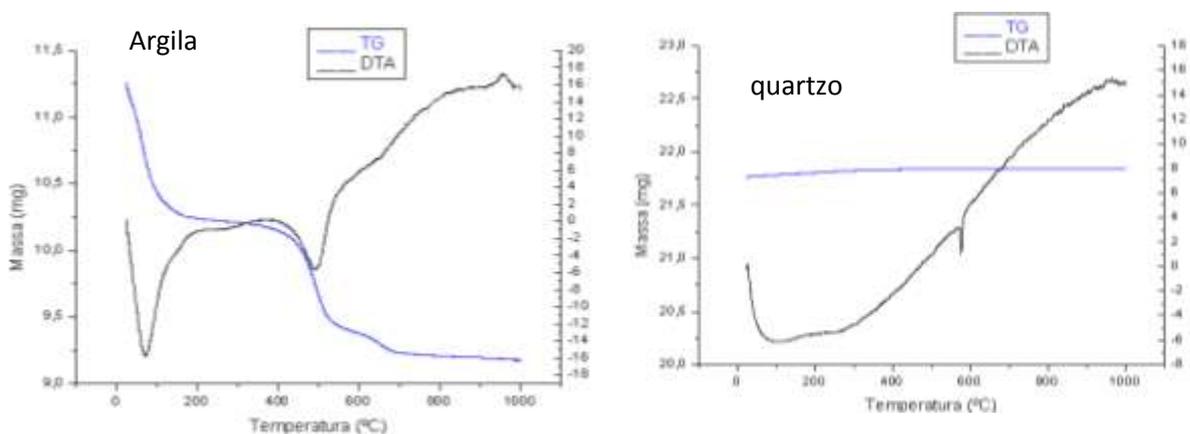
Na Tabela III são apresentadas as composições químicas das matérias primas utilizadas e das massas cerâmicas das composições I e II

Tabela III – Análise química das matérias primas e das massas cerâmicas das composições I e II

Composição Química (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Outros Óxidos
Argila	57,20	32,03	0,50	2,59	3,47	2,96	-	1,16	0,06
Quartzo	95,12	2,86	0,34	-	0,10	0,12	-	-	0,99
Resíduo de granito	59,60	15,31	3,71	1,37	7,38	8,28	2,44	0,88	1,02
Composição I	70,26	18,06	1,43	1,42	3,55	3,29	0,87	0,68	0,44
Composição II	67,40	18,80	1,81	1,46	4,31	4,03	0,97	0,77	0,45

Observando a Tabela III verificou-se que as matérias primas foram constituídas basicamente dos mesmos elementos. A argila apresentou elevados teores de sílica (57,20%) e alumina (32,03%) e ainda baixo teor de óxido de ferro (3,47%). O quartzo empregado apresentou composição química predominantemente constituída de sílica (95,12%) evidenciando assim a pureza do material. O resíduo de granito, assim como a argila mostrou-se predominantemente sílico-aluminoso, apresentando ainda teores consideráveis de óxido de ferro (7,38%) e óxido de cálcio (8,28%), segundo Mota, *et al* (2010), estes compostos são decorrentes da granalha de ferro da cal moída empregadas nas etapas de serragem e polimento do granito. Comparando as massas cerâmicas das composições I e II observou que ambas apresentaram análises químicas semelhantes, todavia foi possível verificar uma pequena redução no teor de sílica e um pequeno aumento nos teores de Fe₂O₃ e CaO na composição II em relação à composição I, devido a diminuição da quantidade de quartzo e aumento da quantidade de resíduo de granito naquela composição.

Na Figura I são apresentados os gráficos de TG e DTA das matérias primas utilizadas nesta pesquisa.



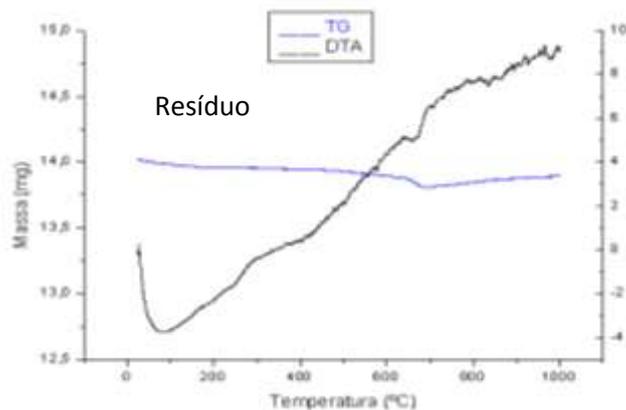


Figura I – Análises térmicas das matérias primas: (a) Argila bentonita; (b) Quartzo e (c) Resíduo de granito.

Analisando as curvas TG e DTA da Figura I.a observou-se que a argila bentonita apresentou uma perda de massa de 0,9mg (7,8%) entre 25°C e 150°C equivalente a perda de água livre adsorvida, a presença de água ficou também evidenciada através de pico endotérmico à 70°C, a argila apresentou ainda perda de massa de 0,75mg (7,07%) entre 400°C e 530°C equivalente a perda de matéria orgânica, cuja presença na argila foi ainda evidenciada através de pico endotérmico na curva DTA entre 480 e 520°C, por fim observou-se perda de massa de 0,14mg entre 550°C e 690°C referente a perda de hidroxilas. Na curva DTA observou-se também na argila a nucleação de mulita com formação de quartzo b, através de pico exotérmico a 910°C.

A curva termogravimétrica do quartzo apresentada na Figura I.b não evidenciaram perda de massa significativa, devido a pureza do material, a curva DTA da mesma figura, apresentou apenas pico endotérmico 580°C referente a transição reversível quartzo $\alpha \rightarrow$ quartzo β . Nas curvas de análises térmicas do resíduo de granito apresentadas na Figura I.c foi possível observar que o resíduo de granito não sofreu perda de massa significativa antes dos 650°C, entre 650°C e 660°C observou-se perda de massa de 0,05mg (0,40%) referente à perda de hidroxilas. Já na curva DTA da mesma figura evidenciou-se no resíduo de granito a presença de água livre adsorvida caracterizada por pico endotérmico à 100°C e a presença de hidroxilas através de pico endotérmico à 650°C.

A Figura II apresenta as curvas de análises térmicas das massas cerâmicas das composições I e II.

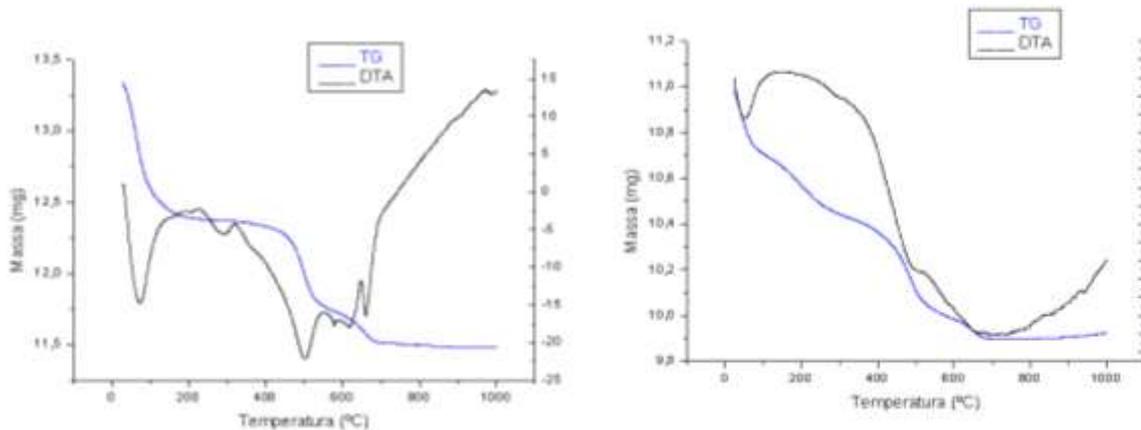


Figura II – Análises térmicas das massas cerâmicas das composições (a) I e (b) II.

Analisando as curvas TG e DTA da massa cerâmicas da composição I apresentadas na Figura II.a foi possível verificar uma perda de massa de 0,15mg (1,12%) abaixo de 200°C referente à perda d'água, perda de massa de 0,59mg (4,46%) entre 400°C e 530°C referente à perda de matéria orgânica, a presença de matéria orgânica na massa cerâmica foi oriunda da argila bentonita, conforme a Figura I. Por fim, percebeu-se perda de massa de 0,28mg (2,2%) entre 530°C e 680°C devido à perda de hidroxilas. A perda de massa total foi de 8,316% (1,864mg). A presença de água na massa cerâmica da composição I foi constatada ainda na curva DTA como pico endotérmico à 75°C, observou-se ainda pico endotérmico a 500°C referente à transformação de quartzo $\alpha \rightarrow \beta$ e pico exotérmico à 645°C indicando a presença de hidroxilas.

Observando as curvas de análises térmicas da massa cerâmica de composição II apresentadas na Figura II.b verificou-se uma perda de massa de 0,22mg (2,0%) entre 30°C e 90°C e de 0,18mg (1,7%) entre 150°C e 250°C referente à perda d'água livre e adsorvida, a presença de água livre ficou evidente também na curva ATD da mesma figura através do pico endotérmico aproximadamente entre 50°C e 70°C. Foi observado ainda perda de massa de 0,25mg (2,31%) 430°C e

510°C referente à perda de matéria orgânica, proveniente provavelmente, provavelmente, da argila, a presença de matéria orgânica também foi percebida na curva ATD da mesma figura por meio do poço endotérmico a 450°C. Por fim, percebeu-se uma pequena perda de massa de 0,9%% entre 620 e 680°C devido à perda de hidroxilas.

Comparando as Figuras II.a e II.b, verificou-se que as massas cerâmicas das composições I e II apresentaram comportamento semelhante e não foi possível perceber influencia significativa do aumento de teor de resíduo sobre o comportamento térmico das massas cerâmicas. Ambas apresentaram estabilidade térmica após 700°C, o que definiu o limite inferior da temperatura de queima das membranas.

Na Figura III são apresentadas as micrografias eletrônicas das seções transversais das membranas cerâmicas de composições I e II sinterizadas a 750 e 850°C, com ampliação de 1000x.

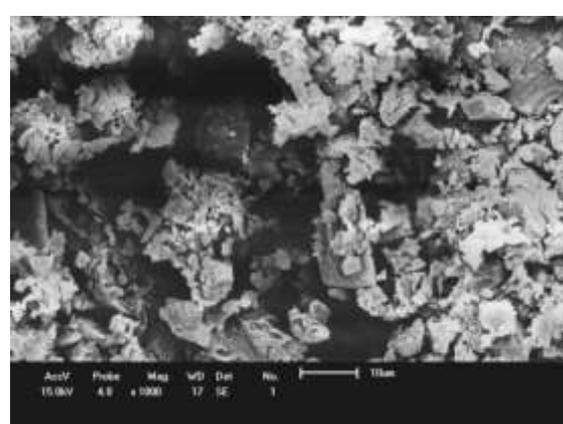
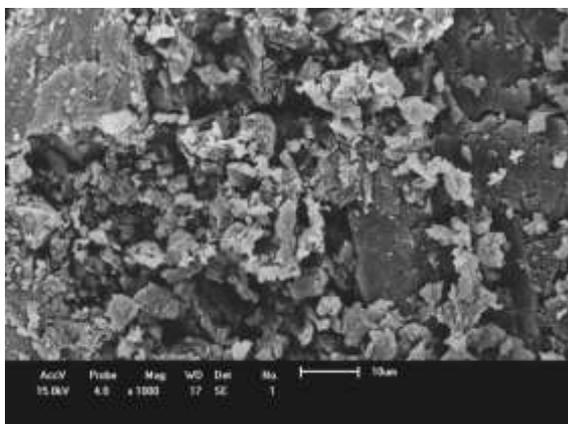
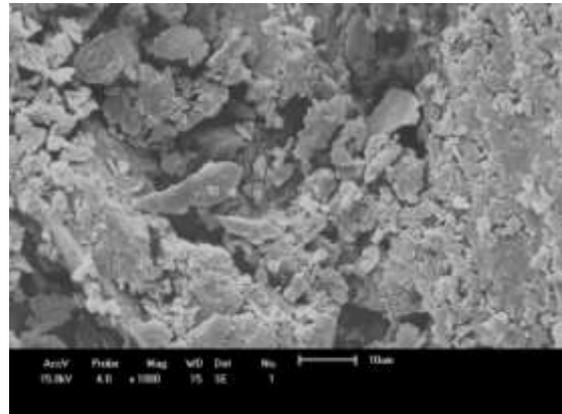
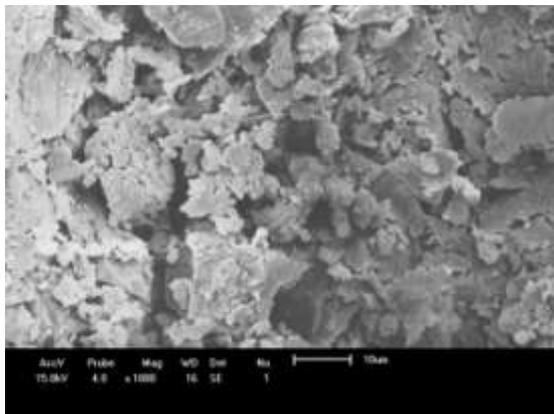


Figura III – Micrografias eletrônicas das membranas cerâmicas (a) composição I, sinterizadas a 750°C; (b) composição I, sinterizadas a 850°C; (c) composição II, sinterizadas a 750°C; (d) composição II, sinterizadas a 850°C. Ampliação de 1000x.

Analisando as micrografias das membranas cerâmicas das composições I e II foi possível verificar em todas elas a ausência de trincas e defeitos superficiais. As imagens mostraram ainda que ambas as composições apresentaram poros nas seções transversais todos com dimensões entre as faixas de micro e ultrafiltração, porém não foi possível estimar com precisão o tamanho dos poros.

A Tabela IV apresenta os dados da porosimetria das membranas cerâmicas das composições I e II.

Tabela IV – Diâmetro equivalente médio e porosidade das membranas

Membrana	Diâmetro médio dos poros (μm)	Porosidade (%)
Composição I -750	0,06	17,76
Composição I -850	0,14	29,05
Composição II -750	0,06	29,02
Composição II -850	0,14	30,15

Analisando a Tabela IV, observou-se que as membranas apresentaram diâmetro equivalente médio dos poros variando entre faixas correspondentes à ultrafiltração ($0,06\mu\text{m}$) e microfiltração ($0,14\mu\text{m}$) e porosidade média variando entre 17,76% e 30,15%. Verificou-se ainda, a partir dos dados da Tabela IV que as membranas das composições I e II apresentaram o mesmo diâmetro equivalente médio de poros, não sendo possível verificar a influência do teor de resíduo nesta propriedade. Já em relação à porosidade das membranas foi possível observar um aumento discreto entre a porosidade das membranas da composição I e da composição II, segundo Menezes, et al (2007), a granulometria dos pós presentes nas massas cerâmicas influenciam diretamente na porosidade final das cerâmicas.

Ainda na Tabela IV pode-se perceber que em ambas as composições estudadas, verificou-se o aumento na porosidade e no diâmetro equivalente médio dos poros das membranas com o aumento da temperatura de sinterização, devido à presença de óxidos fundentes na massa cerâmica que favorece a formação de fase líquida durante a queima, neste processo os grãos menores se fundem mais facilmente e aderem aos grãos maiores, aumentando o diâmetro equivalente médio dos poros e a porosidade (GERMAN, 1996).

4 CONCLUSÕES

A partir do estudo do teor de resíduo de granito em composições de massas cerâmicas para fabricação de membranas cerâmicas tubulares, foi possível concluir:

- O resíduo de granito apresentou elevados teores de sílica e alumina, além da presença de óxidos de ferro e cálcio,
- O quartzo e o resíduo de granito não apresentaram perda de massa significativa.
- O aumento de 10% no teor de granito influenciou na composição química das membranas cerâmicas, elevando o teor de óxido de ferro e de cálcio.
- O aumento no teor de resíduo de granito não favoreceu o surgimento de trincas e falhas nas membranas, mas elevou a porosidade das membranas.
- A variação de 10% no teor de resíduo de granito presente nas massas cerâmicas foi suficiente para perceber sua influencia nas características das membranas cerâmicas.

Referencias

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. ____NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004

ANADÃO, P. Ciência e Tecnologia de Membranas. 1 ed. Artliber Editora Ltda. São Paulo-SP. 2010.

BERTOLDO, L. C., Desenvolvimento de Membranas de Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração Utilizando Imersão em Banho Duplo de Precipitação.

Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro –RJ. 2005.

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1996.

LIMA, R. C. O. Estudo da Durabilidade de Paredes Monolíticas e Tijolos de Solo-Cimento incorporados com resíduo de granito. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande - PB Civil. 2010.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, 1991.

SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; STRECKER, K.; ELIAS, C. N.; SUDO, D. M. B. Anais: Influência da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis ZrO₂ e Al₂O₃. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 49, São Paulo, Brasil 2005.

SILVA, F. A., Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB. 2009

SILVA, F. A., LIRA, H. L., Preparação e caracterização de membranas cerâmica de cordierita. Cerâmica, São Paulo. v 52. n 324. p 276-282. 2006.

STUDY OF THE INFLUENCE OF WASTE GRANITE IN DIFFERENT COMPOSITIONS FOR PRODUCTION OF CERAMIC MEMBRANES

The exploitation and processing of granite is responsible for generating of the large quantities of waste especially at the sawdust stage where a waste dark is produced and usually discarded directly into the environment without treatment. The use of granite waste in manufacturing of the red ceramics has been widely studied and has shown promising results. The aim of this paper was to study the incorporation of granite waste in the manufacture of tubular ceramic membranes to replace quartz. This study, the raw material was characterized, ceramic membranes were fabricated with different amounts of residue, the membranes were characterized by scanning electron microscopy, mercury intrusion porosimetry analysis and tangential flow. The results showed that 10% variation in the content of granite waste present in the ceramic material was sufficient to realize their influence on the characteristics of ceramic membranes.

Keywords: Residue granite, ceramic membranes, compositions