

USO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE UMA ROCHA COM FELDSPATO E LÍTIO NO DESENVOLVIMENTO DE FRITAS E ESMALTES CERÂMICOS

J.L. Coelho, H.C.M. Lengler, S. R. Bragança

Universidade Federal do Rio Grande Sul – DEMAT/UFRGS

Av. Osvaldo Aranha 99/705 PoA-RS 90035-190

saulorb@ufrgs.br

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso de resíduo do beneficiamento de uma rocha, o qual é composto por quartzo, feldspatos e minerais com lítio. Este resíduo foi caracterizado quanto à composição química, fases minerais, fusibilidade e expansão térmica. Em uma composição comercial de frita transparente foram adicionados percentuais crescentes do resíduo de 7 a 30%. As formulações foram avaliadas por dilatométrica, defeitos de queima e estética do produto final (como transparência, brilho, ausência de bolhas e cristais insolúveis). Simultaneamente, foi desenvolvido um esmalte por meio da adição do resíduo em uma formulação de esmalte comercial mate, avaliando-se o brilho, a cobertura (opacidade) e desenvolvimento de cor. Os resultados obtidos demonstraram que o resíduo altera algumas propriedades do produto como expansão térmica e temperatura de amolecimento. No entanto, foi possível se obter formulações de frita e de esmalte com as características técnicas e estéticas desejadas.

Palavras-chaves: *dilatométrica, esmalte, características técnicas*

INTRODUÇÃO

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, resíduos que nem sempre são reaproveitados ou descartados de forma correta. Ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais

sem se preocupar com o consumo devido à abundância dos mesmos na natureza. Com o passar do tempo e aumento da conscientização da sociedade com o meio ambiente, as indústrias foram obrigadas a adotarem processos mais eficientes que preservem os recursos naturais. Graças a essa conscientização e a necessidade em desenvolver materiais mais competitivos num mercado ecologicamente correto, diversos estudos foram realizados para o reaproveitamento dos resíduos industriais, demonstrando a importância do uso dos mesmos na redução do impacto ambiental e desenvolvimento tecnológico.

A utilização dos resíduos pelas indústrias deve ser viabilizada, através da substituição parcial ou total nas composições, desde que não comprometam as propriedades finais dos produtos.

Em geral, utilizam-se resíduos minerais ou o reciclo de outros materiais em formulações de produtos da cerâmica vermelha¹. Por vezes, encontra-se a utilização em grês e até no grês porcelanato e porcelanas²⁻⁵. No entanto, poucos trabalhos apresentam a utilização de resíduos e reciclados na composição de materiais cuja formulação é mais complexa, como na produção de fritas e esmaltes. Estes, embora utilizem uma quantidade relativamente menor de insumos minerais, apresentam maior valor agregado.

O uso de matérias-primas que contenham lítio em sua composição vem crescendo na última década. Utiliza-se, principalmente, a forma mineral (e.g. espodumênio), a partir de rochas como pegmatitos graníticos, ou a forma sintética (carbonato de lítio), esta, porém, de maior custo⁶.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a viabilidade do uso de um resíduo do beneficiamento de rocha com espodumênio e feldspato como uma potencial matéria-prima no desenvolvimento de materiais cerâmicos. Especificamente, foi estudada a utilização desse resíduo na formulação de uma frita e de um esmalte cerâmico. A caracterização da frita foi realizada por meio de testes de fusibilidade, dilatação térmica e avaliação das propriedades físicas finais. Na segunda parte do trabalho, foi desenvolvido um esmalte por meio de mistura do resíduo em uma formulação de esmalte comercial, tendo sido avaliado os aspectos visuais e a dilatação térmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, estudou-se um resíduo do beneficiamento de rocha com espodumênio (RSL) em formulação de frita e esmalte. Este resíduo foi fornecido pela empresa Colorminas - Colorífico e Mineração S.A., sendo um subproduto da mineração de pegmatitos de Minas Gerais.

A determinação da composição química do resíduo RSL por fluorescência de raios X (WDS Philips PW 2400) é mostrada na Tabela 1. As fases cristalinas determinadas por difratometria de raios X (Bruker, D2 phaser) são apresentadas na Figura 1. As composições utilizadas no estudo e caracterização das fritas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Análise química do RSL.

ÓXIDOS	Porcentagem (%)
SiO ₂	77,15
Al ₂ O ₃	15,26
Na ₂ O	3,26
K ₂ O	1,79
* LiO ₂	1,59
Fe ₂ O ₃	0,12
CaO	0,26
<i>Perda ao fogo</i>	0,63

*Obs. * Análise por absorção atômica*

As análises termodilatométricas foram realizadas em um dilatômetro BP Engenharia, (RB 3000-20), confeccionando-se barras retangulares por prensagem. O comportamento frente à viscosidade ou fluidez das fritas fundidas foi feita em barras inclinadas queimadas simultaneamente com as amostras, as quais preenchiam uma cavidade no topo da placa. Este teste foi denominado de 'fusibilidade' das frita, sendo conhecido no jargão industrial como 'testes de botões de escorrimento'. Ele foi realizado com queima a ~1150°C durante 20 minutos.

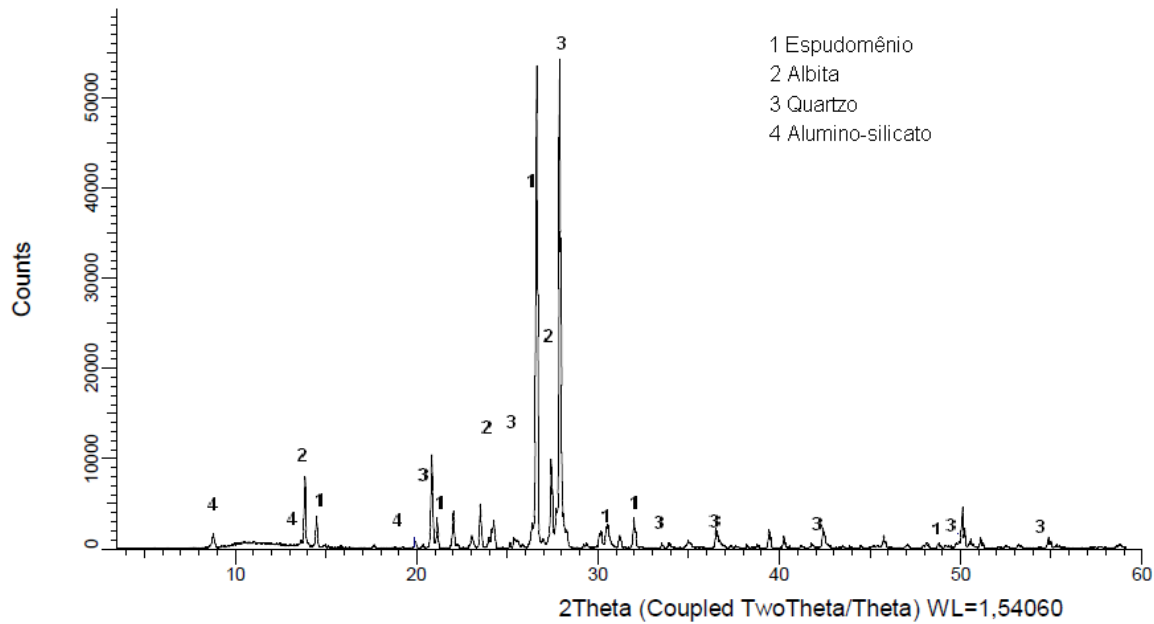


Figura 1: Fases identificadas por difração de raios X do RSL.

Tabela 2. Percentual de RSL introduzido nas composições. STD - formulação padrão (comercial).

<i>Frita</i>	<i>STD (%)</i>	<i>RSL (%)</i>
STD	100	0,00
P – 01	92,7	7,30
P – 02	85,1	14,90
P – 03	75,6	24,40
P – 04	72,3	27,70
P – 05	55,3	44,70

As composições de fritas foram fundidas em cadinho de mulita a temperatura de 1500°C durante 2 horas. Após o término da fusão, o material fundido foi resfriado bruscamente em água. Esta frita foi caracterizada em testes de fusibilidade. Após, utilizou-se a frita produzida anteriormente ('frita de RSL') na confecção de uma formulação de esmalte, a fim de se testar a dilatação térmica e se avaliar os aspectos visuais. Esta formulação foi denominada 'Esmalte com Frita de RSL'. Ela

foi preparada do seguinte modo: as amostras de fritas obtidas após a fusão foram pesadas em composições de 200 gramas conforme a composição apresentada na Tabela 3 e submetidas ao processo de moagem via úmido, sendo cominuídas em moinho laboratorial Servitech (CT 242), com tempo de 20 minutos. Para formulação deste esmalte, foi adicionado um caulim, um dispersante e um ligante à frita preparada com o RSL.

Tabela 3. Formulação de esmalte com Frita de RSL.

Descrição	Percentual de sólidos (%)
Frita de RSL	89,70
Caulim	10,00
CMC	0,20
HMF	0,10

Adição de Água (% da massa sólida)	
Água	36,00

HMF – Hexametáfosfato de sódio;

CMC – Carboximetil celulose.

A segunda parte do presente trabalho foi o desenvolvimento do esmalte + RSL, utilizando-se as formulações apresentadas na Tabela 4. Objetivou-se comparar o efeito da introdução de teores crescentes do resíduo RSL frente a um esmalte comercial (ES-1). A formulação ES-02 refere-se a 95% do esmalte ES-01 + 5%RSL.

A queima do Esmalte Frita de RSL foi realizada em forno a rolo laboratorial tendo como matriz energética o gás natural. O ciclo utilizado foi de 25 minutos e temperatura de 1100°C. Para o esmalte + RSL a queima foi realizada a 1200°C, com ciclo de 42 minutos.

Tabela 4. Formulações esmalte comercial + RSL.

Esmalte	ES-01 (%)	RSL (%)
ES – 01 (padrão comercial)	100	0,0
ES – 02	95	5,0
ES – 03	90	10,0
ES – 04	85	15,0
ES – 05	80	20,0
ES – 06	75	25,0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formulação da frita de RSL foi avaliada pela fusibilidade das formulações testadas (Tabela 2). O uso dessa frita na formulação de um esmalte (Tabela 3) foi avaliado pela expansão dilatométrica e pelos aspectos visuais. A composição de um esmalte com o RSL (Tabela 4) foi estudada pela expansão dilatométrica e pelos aspectos visuais.

Fusibilidade da Frita de RSL

Com a finalidade de se avaliar a fluidez das fritas obtidas, foram realizados os testes de botões de escurimento (1150°C durante 20 minutos). A Figura 2 apresenta os valores obtidos.

Observa-se que ao incorporar o RSL obtêm-se fritas com propriedades de escoamento melhores que a composição referência. Este fator pode ser explicado pela presença do lítio na estrutura das demais composições. Como é conhecido da literatura, o lítio aumenta a fusibilidade de silicatos, reduzindo a viscosidade da fase vítrea formada⁷.

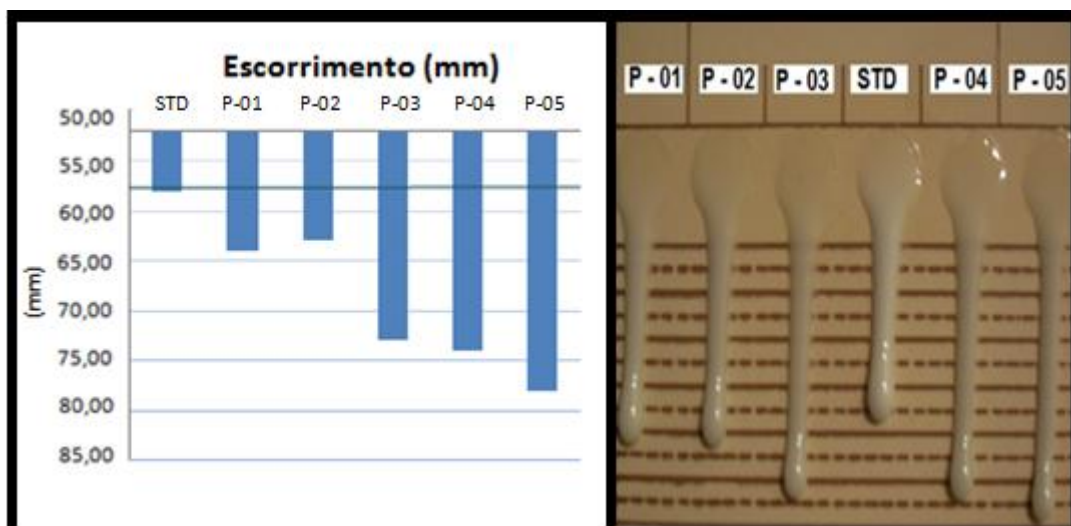


Figura 2: Representação gráfica dos botões de escorrimento das amostras STD e P – 01 à P – 05.

Análise dilatométrica do Esmalte da Frita de RSL

A Tabela 5 apresenta os valores do coeficiente de expansão térmica linear no ensaio de dilatação térmica, no intervalo de 25 a 325°C, e também as temperaturas de transição vítrea (Tg), temperatura de amolecimento (Tr) e temperatura de acoplamento (Ta).

Tabela 5. Coeficiente de expansão linear (α), Tr, Ta e Tg das composições de esmalte com as fritas obtidas (Esmalte da Frita de RSL).

FRITA	α (25-325°C) ($10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Tr (°C)	Ta (°C)	Tg (°C)
STD	59,40	735	700	669
P - 01	58,50	710	682	654
P - 02	57,20	711	689	662
P - 03	57,70	698	676	650
P - 04	56,40	708	680	655
P - 05	58,00	698	673	646

STD – Amostra padrão referência

Comparando-se os valores de coeficiente de expansão linear com a amostra STD (Tabela 5), pode-se observar uma pequena redução do mesmo devido à introdução do RSL. Tendo como valores aceitáveis de 57,4 a $61,4 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$, as amostras P-01, P-03 e P-05 estariam dentro deste limite. O fator limitante que neste caso inviabilizaria o uso, deu-se devido a redução significativa do ponto de amolecimento (T.a), onde a amostra com melhor resultado (P – 01) apresentou 25°C abaixo do valor referência. Os valores de referência estão de acordo com a prática industrial e sua aceitação no mercado.

Com base nos dados obtidos e sendo de conhecimento que os óxidos modificadores aumentam o coeficiente de expansão linear e reduzem o ponto de amolecimento⁷, foram realizadas alterações nas composições visando o aumento do ponto de amolecimento. Dessa forma a amostra P-12 foi formulada substituindo-se 1% de óxidos fundentes ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) por 1% de óxidos estabilizantes ($\text{CaO}+\text{MgO}$). A Tabela 6 apresenta os valores obtidos após estes ajustes. Este resultado se mostrou coerente com os valores de referência (STD- comercial).

Tabela 6. Coeficiente de expansão linear (α), Tr, Ta e Tg da formulação P-12.

FRITA	α (25-325°C) (10^{-7}C^{-1})	Tr (°C)	Ta (°C)	Tg (°C)
STD	59,40	735	700	669
P - 12	58,70	742	706	681

Aspectos visuais do Esmalte da Frita de RSL

A Tabela 7 apresenta uma representação esquemática dos resultados obtidos através da avaliação visual das fritas obtidas após a queima. Pode-se observar que a amostra P – 05 já apresentava as características semelhantes à frita de referência, sendo estas mantidas pela formulação P-12. Os valores da Tabela 7 são conferidos com base na experiência do técnico avaliador.

Tabela 7. Avaliação visual das fritas obtidas.

Frita	Textura	Brilho	Transparência
STD	5	5	5
P - 01	5	4	5
P - 02	4	5	5
P - 03	4	6	5
P - 04	4	4	4
P - 05	5	5	5
P - 12	5	5	5

Obs: 5: igual a amostra de avaliação (STD); < 5: inferior a amostra de avaliação; > 5: superior a amostra de avaliação.

Análise Dilatométrica do Esmalte + resíduo RSL

A Tabela 8 apresenta os resultados de expansão térmica linear dos esmaltes em estudo. Com base nos dados nessa tabela, pode-se observar que a introdução do RSL à formulação produz uma redução do coeficiente de expansão térmica.

Tabela 8. Coeficiente de expansão linear dos esmaltes + RSL.

<i>Esmalte</i>	α (25-325°C) ($10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$)
ES - 01	62,80
ES - 02	58,80
ES - 03	59,20
ES - 04	59,30
ES - 05	58,80
ES - 06	57,80

Aspectos Visuais do Esmalte + resíduo RSL.

Os esmaltes mates obtidos após a queima foram submetidos à avaliação visual, a fim de se verificar as variações provenientes do uso do RSL em sua composição.

Conforme a Tabela 9, pode-se introduzir um percentual em até 10% de RSL (ES-03) às composições que serão mantidas as características finais do esmalte, sem apresentar variação significativa em sua aplicação em um produto cerâmico.

Tabela 9. Resultado da análise visual dos esmaltes mates obtidas.

Esmalte	Textura	Brilho	Cobertura	Desenvolvimento de cor
ES – 01	5	5	5	5
ES – 02	5	5	5	5
ES – 03	5	5	5	5
ES – 04	5	6	5	6
ES – 05	5	6	4	7
ES – 06	5	7	4	8

Obs: 5: igual a amostra de avaliação (ES-01); < 5: inferior a amostra de avaliação; > 5: superior a amostra de avaliação.

A partir de 15% de RSL, tem-se um pequeno aumento de brilho superficial, o qual aumenta ainda mais ao se chegar a 25% de RSL.

A Figura 3 ilustra o incremento no desenvolvimento de cor para o acréscimo de RSL no esmalte.



Figura 3: Desenvolvimento de cor esmalte + RSL

CONCLUSÃO

O resíduo com lítio (RSL) testado provou ser uma atraente matéria-prima para obtenção de esmaltes e fritas cerâmicas. Ele possibilitou a produção de produtos, tanto fritas como esmaltes, com características técnicas e estéticas dentro dos padrões utilizados no mercado.

A incorporação do RSL às fritas produziu a redução do coeficiente de dilatação térmica e ponto de amolecimento, testado em uma formulação de esmalte.

A utilização do RSL em esmalte mate possibilitou um melhor desenvolvimento de cor nos corpos-de-prova testados. Uma vez que os corantes estão dentre as matérias-primas de mais alto custo utilizadas pela indústria cerâmica, o uso do RSL torna-se um excelente material. Ele permite a redução no consumo de corantes, o que por sua vez contribui para a redução de custos pela indústria cerâmica.

Referências Bibliográficas

1. ZANIN, T. L., KLITZKE, W., LUZ Jr., L. F. L.. Estudo da influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades da cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 59, n. 350, p. 231-234, 2013.
2. MENDONÇA, A. M. G. D. et al. Expansão por umidade de revestimentos cerâmicos incorporados com resíduos de granito e caulim. *Cerâmica*. V. 58, n. 346, p. 216-224, 2012.

3. TARVORNPANICH, T.; Souza, G.P.; Lee, W.E., Microstructural evolution on firing soda-lime-silica glass fluxed whitewares, J. Am. Ceram. Soc. V. 88, n.5, p. 1302-1308, 2005.
4. BRAGANÇA, S.R.; BERGMANN, C.P., Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis, J. Eur. Ceram. Soc. 24, p. 2383-8, 2004.
5. BRAGANÇA, S.R.; LENGLER, H.C. M; BERGMANN, C.P. Rocha com espudomênio como fundente para massas cerâmicas tradicionais. Cerâmica. 56, p. 297-299, 2010.
6. C.W. Sinton, Raw materials for glass and ceramics, John Wiley & sons, New Jersey, 2006.
7. NAVARRO, J. M. F. *El Vidrio*. 2 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Cientificas – Instituto de Ceramica y Vidrio, 1991.

USE OF WASTE FROM MINERAL PROCESSING OF A ROCK WITH FELDSPAR AND LITHIUM IN THE DEVELOPMENT OF FRITS AND CERAMIC GLAZE

This study aimed to evaluate the use of waste from the mineral processing of a rock, which is composed of quartz, feldspars and mineral lithium. This residue was characterized for chemical composition, mineralogical composition, thermal expansion, and fusibility. In a commercial transparent frit composition were added to the residue percentage increased from 7 to 30 %. The formulations were evaluated by thermal expansion coefficient, quality after firing, and aesthetic defects of the final product (such as transparency, gloss, no bubbles and insoluble crystals). Simultaneously, a glaze was developed by the addition of the waste in a commercial formulation of matt glaze, evaluating the gloss, the coverage (opacity) and color development. The results showed that the waste alters some product properties such as thermal expansion and softening temperature. However, it was possible to obtain formulations of frits and glazes with the desired technical and aesthetic characteristics.

Keywords: dilatometry, glaze, technical characteristics.