

**ESTUDO DA MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS INCORPORADAS
COM RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PROVENIENTE
DO TEAR MULTIFIO**

**MICRO-STRUCTURE STUDY OF CERAMICS INCORPORATED WITH
WASTE OF ORNAMENTAL STONE FROM MULTIWIRED GANGSAW**

Maria Angélica Kramer Sant'Ana

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas,
9º período, Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2018 a julho de 2019
mariaangelicaks@gmail.com

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.
mborlini@cetem.gov.br

RESUMO

O Estado do Espírito Santo representa cerca de 4% da produção nacional de cerâmica, e a produção de cerâmica no Brasil representa 4,8% da construção civil. Sabe-se também que as indústrias de rochas ornamentais geram resíduos em demasia. Este trabalho tem o objetivo de estudar a microestrutura das cerâmicas sinterizadas com a incorporação de resíduo da serragem por multifio de blocos de rochas na massa cerâmica industrial, visando promover a utilização do resíduo de rocha ornamental e melhorar artefatos cerâmicos. Foram preparadas massas com incorporação de 0, 20 e 50% em peso dos resíduos na massa cerâmica industrial. Corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial e sinterizados a 850 e a 1050°C. Os ensaios realizados para a caracterização da microestrutura foram o de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Com os testes efetuados observou-se que a utilização dos resíduos na incorporação de massas cerâmicas é possível e inclusive pode melhorar a microestrutura das cerâmicas.

Palavras chave: resíduo, cerâmica, microestrutura.

ABSTRACT

The State of Espírito Santo represents about 4% of the national production of ceramics, and the production of ceramics in Brazil represents 4.8% of the civil construction. It is also known that the ornamental stone industries generate too much waste. The objective of this work is to study the microstructure of sintered ceramics with the incorporation of sawdust waste by multiwire gang saw of ornamental stone blocks in the industrial ceramic mass, aiming to promote the use of the waste and improve ceramic artifacts. Masses were prepared incorporating 0, 20 and 50% by weight of the wastes in the industrial ceramic mass. Test specimens were formed by uniaxial pressing and sintered at 850 and 1050°C. The X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) tests were used for the observation of the microstructure. With the tests carried out it was observed that the use of the wastes in the incorporation of ceramic masses is possible and can even improve the microstructure of the ceramics.

Keywords: waste, ceramic, microstructure.

1. INTRODUÇÃO

O setor cerâmico brasileiro representa 4,8% da construção civil e suas 6903 Indústrias Cerâmicas e Olarias geram 293 mil empregos diretos e 900 mil indiretos (ANICER, 2015). O estado do Espírito Santo configura 4% da produção nacional com uma fabricação mensal de 50 milhões de peças (Cerâmica Vermelha no Espírito Santo, 2011). Entretanto, muitas cerâmicas do Brasil ainda utilizam técnicas ultrapassadas para a fabricação dos produtos, dificultando o desenvolvimento e a melhoria do setor (AMARAL et al., 2018).

No setor de rochas ornamentais, o Brasil exportou 451.573,4 toneladas de rochas somando US\$ 223,2 milhões apenas no primeiro trimestre de 2019 (ABIROCHAS, 2019). O beneficiamento dessas rochas gera grande quantidade de resíduos finos que são destinados a aterros. Foi estimado que aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de resíduos finos são gerados por ano no Brasil (CAMPOS et al, 2014). A utilização destes resíduos na construção civil já está sendo estudada e torna-se uma maneira de mitigar os danos ambientais causados por estes, além de agregar valor ao resíduo.

Sabe-se que a massa cerâmica argilosa utilizada na fabricação de cerâmica vermelha possui alta facilidade de incorporação de materiais, por isso, a incorporação de resíduos industriais em materiais cerâmicos vem sendo muito utilizada na busca de matérias-primas alternativas e na procura de uma destinação final ambientalmente correta aos resíduos, e assim, contribuir para a sustentabilidade. Além disso, pode promover melhorias às propriedades dos artefatos cerâmicos e contribuir para a mitigação da extração da matéria prima argila.

O presente trabalho apresenta uma continuidade de trabalho prévio (SANT'ANA e GADIOLI, 2018) onde foram obtidos resultados de propriedades tecnológicas (absorção de água e resistência a flexão) melhores com a incorporação deste resíduo.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a microestrutura de cerâmicas incorporadas com resíduos da serragem por teares multifio de rochas ornamentais. Este trabalho visa contribuir para a normatização da utilização de resíduo de rochas ornamentais nas indústrias cerâmicas.

3. METODOLOGIA

Foram utilizadas neste trabalho as matérias-primas: resíduo proveniente da serragem por tear multifio de blocos de rochas ornamentais silicáticas coletado em empresa em Cachoeiro de Itapemirim-ES e massa cerâmica industrial da região de Paineiras, Itapemirim-ES. A Tabela 1 mostra a composição química por fluorescência de raios-X (FRX) do resíduo e da massa cerâmica, esta de característica caulínica (SANT'ANA e GADIOLI, 2018).

Tabela 1: Composição química por FRX (%) das matérias-primas.

Amostra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	*PPC
Resíduo	5,5	0,46	17,0	69,9	0,14	3,4	1,5	0,24	1,3	0,55
Massa cerâmica	0,17	0,93	31,2	47,4	0,21	0,80	0,26	1,1	6,0	11,6

*PPC = Perda por calcinação

Foram preparadas massas a partir da massa industrial e do resíduo de serragem com as seguintes composições: massa cerâmica sem adição de resíduo 0% (M0%) e massas com incorporações de 20 (M20%) e 50% (M50%) de resíduo. As massas foram conformadas por prensagem uniaxial a 10 toneladas-força utilizando uma matriz de aço com dimensões de 114x25x10mm e 60g de massa, obtendo-se 30 corpos de prova.

Os corpos de prova foram secos a 110°C e sinterizados a temperaturas de 850 e 1050°C com taxa de aquecimento de 2°C/min. O resfriamento aconteceu naturalmente pela inércia do próprio forno. Para análise microestrutural, foram realizados os ensaios de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos corpos de prova sinterizados foram determinados pelo método do pó, coletado em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As observações por MEV foram efetuadas em equipamento LEO S440 por ERE (elétrons retroespalhados) e resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a microestrutura das cerâmicas com incorporações de 0, 20 e 50% de resíduo, M0%, M20% e M50% respectivamente, sinterizadas a 850 e a 1050°C.

Nas micrografias (A) e (B), das amostras M0%, os grãos são rugosos e parcialmente aderidos, sendo um pouco mais aderidos a temperatura de 1050°C. Trata-se de particularidades das argilas caulínicas. Nota-se também superfície bastante porosa em relação às outras composições. Mesmo na temperatura de 1050°C, a cerâmica apresenta porosidade, em função do caráter refratário das argilas, necessitando a adição de fundentes. O mapeamento de EDS da Figura 1 (A) apresentou picos de Fe, Al, Si e O, que são basicamente os constituintes da massa cerâmica, conforme mostra a composição química.

A M20% sinterizada a 850°C (Figura 1 (C)) apresenta superfície semelhante à cerâmica sem resíduo, rugosa e porosa, com uma ligeira adesão das partículas mais finas. Na micrografia (D) a 1050°C, foi detectada porosidade, mas, menor que a cerâmica sem resíduo. Nesta amostra houve maior formação de fase líquida, principal mecanismo para a consolidação microestrutural da cerâmica, diminuindo a porosidade e provocando melhoria das propriedades tecnológicas.

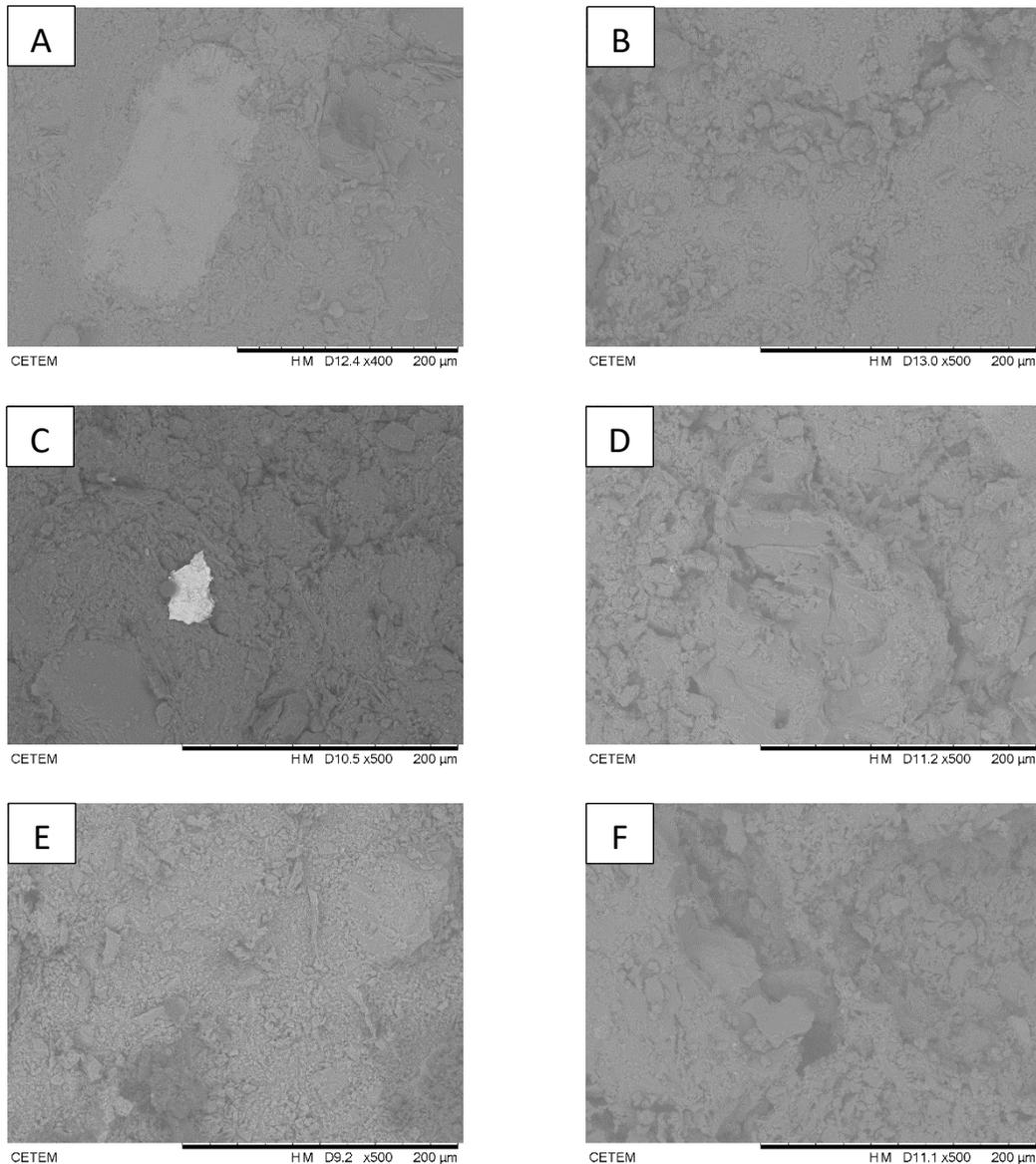


Figura 1: Micrografias de MEV (A) M0% a 850°C, (B) M0% a 1050°C, (C) M20% a 850°C, (D) M20% a 1050°C, (E) M50% a 850°C e (F) M50% a 1050°C.

Nas micrografias da M50% (E) e (F), percebe-se que a maior porcentagem de resíduo causou maior efeito na microestrutura. Essa composição a 850°C apresenta superfície rugosa e também porosa. Percebe-se que os grãos estão mais dispersos com uma porosidade aparentemente maior. Já a 1050°C (F), teve-se uma maior unificação dos grãos, e assim uma menor porosidade devido a maior formação de fase líquida no processo de sinterização. Os resultados já obtidos de resistência à flexão mostram que essas cerâmicas com 50% de resíduo a 1050°C apresentaram resistência aproximadamente 45% maior que as com apenas massa cerâmica queimadas na mesma temperatura. Isto justifica-se devido a alta porcentagem de óxidos fundentes presente no resíduo de serragem. O EDS mostrou picos de Fe, Al, Si, O, Mg e Na.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X da massa cerâmica pura e das massas incorporadas com o resíduo. Na massa M0% sinterizada a 850°C observa-se a presença de fases cristalinas: quartzo (SiO_2) e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$). A 1050°C apresentam quartzo e hematita (Fe_2O_3). O quartzo e a muscovita são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas.

Na M20% sinterizada a 850°C foram identificadas as fases cristalinas: muscovita, quartzo, anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), hematita, microclina (KAlSi_3O_8) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Já a 1050°C, foram identificadas: mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), quartzo, tridimita (SiO_2), hematita, anortita e augita ($(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$). A mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A tridimita encontrada trata-se de uma das fases da sílica, e seu aparecimento pode ser justificado pela alta temperatura.

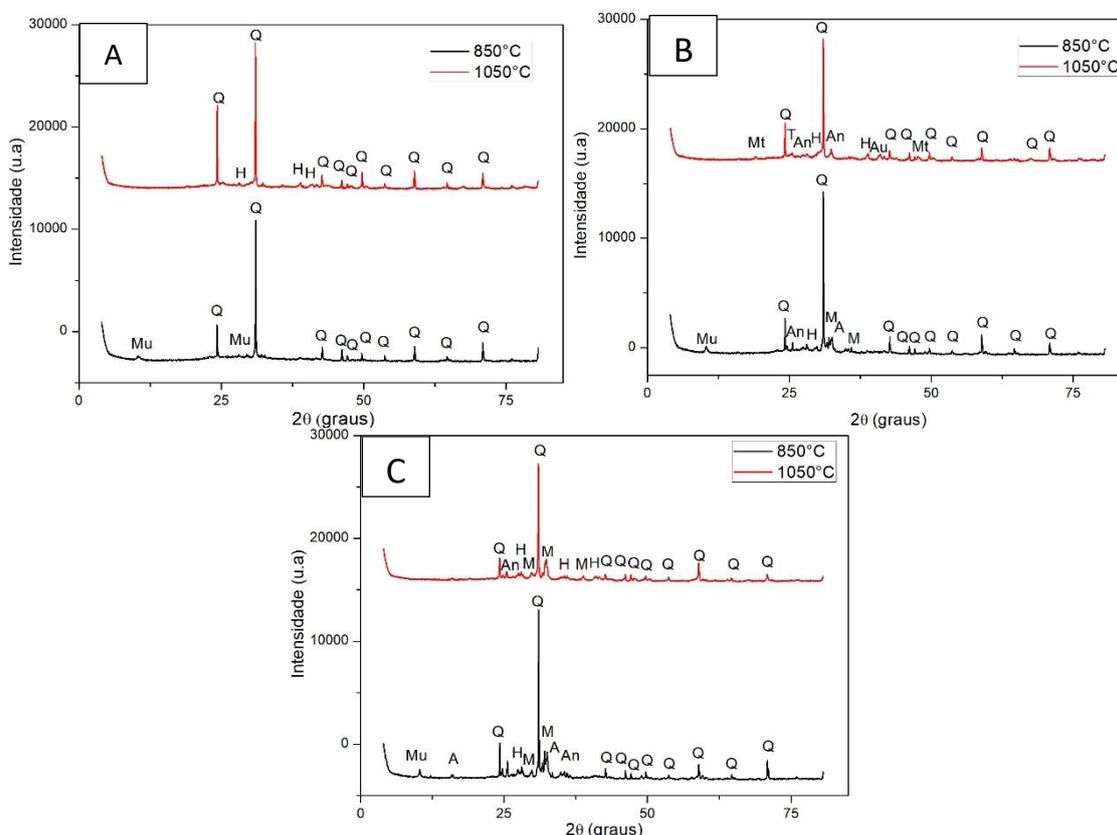


Figura 2: Difratogramas de raios-X das formulações de 0% (A), 20% (B) e 50% (C) nas temperaturas de 850°C e 1050°C. Q= quartzo, M= microclina, Mu= muscovita, H= hematita, A= albita, An= anortita, Mt= mulita, T= tridimita, Au= augita

Para a M50% na temperatura de 850°C houve o aparecimento de muscovita, quartzo, hematita, microclina, anortita e albita. A microclina pode contribuir no processamento cerâmico por ser capaz de se comportar como fundente durante o estágio de queima. Para M50% a 1050°C as fases encontradas foram quartzo, anortita, hematita e microclina.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos percebeu-se que as cerâmicas queimadas a temperaturas de 1050°C apresentam uma melhoria da microestrutura do material, devido a formação de fase líquida. O resíduo adicionado em massa cerâmica se comporta como inerte quando sinterizados em baixas temperaturas.

As cerâmicas queimadas a 1050°C com incorporação de 50% de resíduo obtiveram valor de resistência 45% maior que os da cerâmica sem resíduo.

Das fases cristalinas identificadas, vale ressaltar o surgimento de hematita por desidratação de hidróxidos de ferro em todas as composições sinterizadas a 1050°C. E na composição de 20% a 1050°C houve o aparecimento da mulita (proveniente da decomposição da metacaulinita) e da tridimita (uma das fases da sílica).

Conclui-se então que a incorporação de resíduo de granito em massas cerâmicas industriais é tecnicamente viável e pode melhorar a estrutura do artefato cerâmico. Assim sendo, pode-se promover vantagens econômicas, tecnológicas e ambientais, impulsionando um desenvolvimento sustentável para os setores envolvidos. Esses resultados colaboram para a normatização do uso do resíduo pelas indústrias cerâmicas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e a todos seus colaboradores e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica, a FAPES processo nº. 80857019 pelo apoio, a minha orientadora Mônica Castoldi Borlini Gadioli, a Mariane Costalonga de Aguiar e a Michelle Pereira Babisk.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no 1º Trimestre de 2019. Informe 02/2019. Disponível em: http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2019/04/Informe_02_2019_1Trimestre.pdf

AMARAL, L.F et al. **Development of Ceramic Paver With Ornamental Rock Waste.** J Mater Res Technol. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.009>

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Relatório Anual - 2015. Disponível em: https://www.anicer.com.br/wp-content/uploads/2016/11/relatorio_2015.pdf

CAMPOS, A.R et al.: **Resíduos: Tratamento e Aplicações Industriais.** In: VIDAL, F.W.H. et al. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento.** Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2014, capítulo 9, p. 435.

CERÂMICA Vermelha no Espírito Santo. ECONOMIA, Espírito Santo, 8 set. 2011. Disponível em: <https://esbrasil.com.br/ceramica-vermelha-no-espírito-santo/>. Acesso em: 19 abr. 2019.

SANT'ANA, M.S.K.; GADIOLI, M.C.B. **Viabilidade técnica do uso de resíduos de rochas ornamentais em massa cerâmica do estado do Espírito Santo** = Technical viability of the use of ornamental rocks waste in ceramics of the state of Espírito Santo. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 26. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. 5p.