

Utilização do Rejeito Oriundo do Corte de Mármore como Carga e Recobrimento de Papel

Beatriz Martins Morani

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

Adriano Caranassios

Orientador, Eng. de Minas, D. Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Co-orientador, Profº Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

A ascensão nos últimos anos do setor de rochas ornamentais tem impulsionado cada vez mais o processo de extração e beneficiamento dessas rochas e conseqüentemente gerado rejeitos sem valor econômico que acabam sendo descartados em locais inadequados, como rios e córregos, causando um grave impacto ambiental. Por essa razão, tem havido uma crescente preocupação nesse sentido já que a tendência é atingir dimensões intoleráveis para a população, caso não recebam um destino apropriado e não sejam desenvolvidas formas e métodos para seu efetivo aproveitamento. Baseado nisto, o presente trabalho compreende um estudo realizado em um rejeito oriundo do corte de mármore da Cidade de Cachoeiro de Itapemirim – ES e envolve a purificação do material por meio de flotação inversa dos silicatos, com fins de utilização na indústria do papel. Os resultados indicaram ser possível a redução dos percentuais de ferro e sílica no material a índices inferiores a 0,8 e 0,5%, respectivamente, com recuperação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio de 95%, com elevada alvura, em torno de 92%. Com isso, pôde-se concluir que o rejeito oriundo do corte de mármore, após sofrer um processo de purificação, enquadrou-se nas exigências da indústria do papel, podendo ser utilizado como carga e ou recobrimento.

1. Introdução

1.1. Rochas Ornamentais

As rochas ornamentais e de revestimento, abrangem os tipos litológicos que podem ser extraídos em blocos ou placas, cortados em formas variadas e beneficiados através de esquadrejamento, polimento, lustro etc. Seus principais campos de aplicação são os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas, soleiras etc. (Chiod Filho, 2004). São basicamente classificadas em mármore e granito, pois estas duas classes respondem por 90% da produção mundial do setor. Os demais tipos são as ardósias, quartzitos, pedra sabão, serpentinitos, basaltos e conglomerados naturais (Peiter *et al.*, 2001 *apud* Spínola *et al.*, 2004).

1.2. O Setor de Mármore

Comercialmente são classificadas como mármore, todas as rochas carbonáticas capazes de receber polimento. O mármore é uma rocha metamórfica cuja mineralogia principal é a calcita, aragonita e dolomita e em menor

quantidade, encontram-se quartzo, pirita, anfibólios, diopsídio, entre outros. Sua composição química é carbonática (calcítica à magnesiana) e tem textura granoblástica. O metamorfismo que origina essa rocha é o regional e o de contato a partir de calcários e dolomitos. Ambas são rochas sedimentares, sendo a primeira composta essencialmente por calcita, enquanto a outra, sobretudo por dolomita (Dana, 1970).

1.3. Geração de Rejeitos de Mármore

O processo de extração e beneficiamento de mármore segue o mesmo princípio de todas as demais rochas ornamentais. Há uma extração dos blocos nas pedreiras, onde se verifica uma grande quantidade de perdas, que são os rejeitos grossos, sem condições de serem comercializados. Os blocos são então cortados a úmido e beneficiados em serrarias de rochas ornamentais, onde se observa a formação de uma lama, de granulometria fina, composta essencialmente de água, gralha e rocha moída e que, geralmente, é depositada em rios ou córregos próximos às serrarias, causando um grande impacto ambiental, como o assoreamento de rios, gerando a mortandade de peixes, afetando o gado que consome dessa água e, indiretamente, a população que depende da pesca e do gado (Pinheiro, 1996). No entanto, a composição dessa lama é de extrema riqueza mineral, uma vez que após a secagem da água e da separação da gralha (ferro), obtém-se um pó de rocha, composto, geralmente, por carbonatos de magnésio e/ou cálcio, que pode ser utilizado em alguns setores da indústria e não ser descartada em rios ou córregos (Carriso *et al.*, 2005).

1.4. Carbonatos de Cálcio ou Magnésio

Os carbonatos têm grande importância na economia mundial graças às suas numerosas aplicações, sendo uma delas a sua utilização na indústria de papel e pigmentos. Suas partículas com formas e tamanhos diversos estão entre as cargas com mais utilidade e vantagem na técnica de fabricação de papel (Kroc e Fairchild, 1998). Segundo Carvalho e Almeida (1997), os carbonatos são utilizados na indústria de papel pelas seguintes razões: fácil dispersão; superfície hidrofílica; alto valor de alvura; poder elevado de reforçador, quando utilizado como carga; baixos índices de dureza e abrasão; baixa viscosidade a alto cisalhamento; e boa opacidade.

1.5. Indústria de Papel

O processo de produção do papel conta com cinco etapas principais: captação da madeira, cozimento, branqueamento, secagem e calandragem. Nesse processo, podem-se obter papéis com caráter ácido ou alcalino. Na etapa de branqueamento, são adicionados minerais com função de carga, onde normalmente utiliza-se o caulim, que é compatível com a produção em meio ácido. Já o carbonato de cálcio é requerido no meio alcalino. Na etapa de calandragem, estes minerais também podem ser adicionados ao papel com o intuito de recobrimento (Varela *et al.*, 2006).

Os papéis alcalinos são superiores aos papéis ácidos, pois apresentam maior alvura, maior opacidade e são considerados "ecologicamente corretos". Os papéis alcalinos não-revestidos contêm maior proporção de cargas do que os papéis ácidos e, portanto, são menos absorventes e tendem a ancorar melhor as tintas de impressão, tornando as cores impressas mais saturadas e vividas (Rossi Filho, 1996 e Murray e Kogel, 2005).

1.6. Cargas minerais

De maneira geral, as cargas minerais, tais como caulim (Lima e Luz, 1991), dióxido de titânio ou carbonato de cálcio, são usados para promover cor e opacidade e têm efeito positivo nas características superficiais do papel, como lisura e receptividade às tintas. Para tal, as principais exigências para utilização das cargas minerais na produção do papel são granulometria ultrafina, alvura elevada, em torno de 90%, e baixos teores de ferro e sílica, que devem ser inferiores a 1% (Varela *et al.*, 2006 e Wellenkamp, 1999).

2. Objetivo

Baseado nos fatos relatados anteriormente, o objetivo principal desse trabalho é o beneficiamento do rejeito proveniente do corte de mármore com fins de concentração dos carbonatos, isentos de ferro e sílica, e com elevada alvura, visando à sua utilização como carga mineral na indústria de papel. Dessa forma, pretende-se reduzir o impacto ambiental causado pelos rejeitos das rochas ornamentais e criar um insumo de baixo custo para o setor de produção de papel.

3. Experimental

3.1. Origem do material

O rejeito utilizado neste trabalho trata-se de uma lama proveniente do corte de mármore de uma serraria da cidade de Cachoeiro de Itapemirim – ES, que se encontrava em um tanque de decantação da serraria.

3.2. Caracterização do Rejeito

O material foi seco em estufa e homogeneizado em pilha longitudinal, de onde foram retiradas e catalogadas alíquotas de 1 kg.

3.2.1. Avaliação Microscópica

O rejeito foi sujeito à avaliação microscópica em um microscópio Leica EZ4D, com aumento de 35 vezes e com lâmpadas superiores e inferiores, sendo realizadas análises por reflexão e por refração.

3.2.2. Análises Química e Mineralógica

As análises mineralógica e química foram realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas da Coordenação de Análises Mineraias (COAM), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

3.2.3. Distribuição Granulométrica

Uma fração de 1kg do material foi submetido a peneiramento à úmido em um equipamento *Pen Vibrat*, Modelo PVA1, série AB01, com as aberturas das peneiras variando entre 0,21 mm e 0,037mm, por um período de 20 min, em que foram realizadas análises químicas em cada material retido nas peneiras.

3.3. Ensaio de Flotação

A flotação é um dos processos mais indicados para concentração de carbonatos, possibilitando a retirada de minerais sem interesse, como o caso da sílica (Wellenkamp, 1999). Dessa forma, realizou-se o processo de flotação, em célula Denver sub-aerada, modelo D-12, do rejeito de mármore, passante na peneira de 0,037 mm, em pH 8,5 e velocidades do rotor, no condicionamento e na flotação, de 1.500 e 1.200 r.p.m., respectivamente, e utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 1 para cada ensaio.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no processo de flotação

Parâmetros	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Concentração Coletor (ácido oléico) (g/t)	10	100	1000	500
Depressor (Romin HFS 4628) (g/t)	10	100	1000	500
Espumante (MIBIC) (g/t)	2	3	2	2

3.4. Determinação do Teor de Alvura

Foram produzidas pastilhas prensadas de rejeito em anéis metálicos que foram submetidos em um equipamento *Color touch*, Modelo ISSO, Marca *Technidyne*, para serem avaliados os teores de alvura. O procedimento foi realizado, além do rejeito sem beneficiamento, para todas as frações granulométricas estudadas, bem como para as frações obtidas no processo de flotação.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização do Rejeito

4.1.1. Avaliação Microscópica

A Figura 1 apresenta a análise preliminar do rejeito por meio de microscopia, podendo-se observar a presença de micas e de ferro, este talvez oriundo da granalha, além de pontos específicos de quartzo e de cristais com a clivagem característica da calcita.



Figura 1. Análise microscópica do material antes do beneficiamento.

4.1.2. Análises Química e Mineralógica

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise química realizada com o rejeito de mármore. Observa-se um alto teor de cálcio, com valores em torno de 55%, o que confirma a presença de calcita previamente observada na avaliação microscópica. Verifica-se, também, que os teores de sílica e ferro encontram-se com valores em torno de 10,5 e 8,7%, respectivamente. Tais valores indicam que o rejeito necessita de um beneficiamento para retirada do ferro e da sílica, para que o mesmo possa ser enquadrado às normas requeridas para utilização como carga na indústria de papel, que exige índices inferiores a 1% desses compostos.

Em relação aos resultados de análise mineralógica, pode-se verificar na Figura 2 o difratograma da amostra de rejeito, em que se verifica picos específicos da calcita, corroborando os resultados de análise química, que já indicavam um alto teor de cálcio. Além disso, verificam-se picos de quartzo e feldspato, também evidenciados pelos teores de silício na análise química. Por fim, verifica-se o pico de muscovita que pode ser explicada pelo alto teor de ferro.

Tabela 2. Análise Química do rejeito.

Composição	Concentração (%)
Al ₂ O ₃	1,36
CaO	54,96
Fe ₂ O ₃	8,70
MgO	24,48
SiO ₂	10,50
Total	100,00

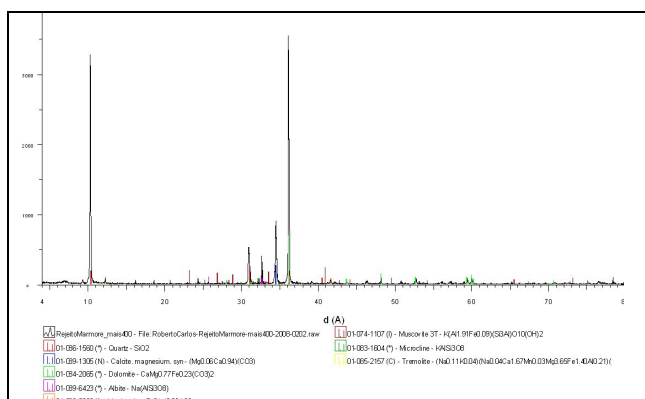


Figura 2. Difratograma de Raio-X do rejeito.

4.1.3. Análise granulométrica

Em relação aos resultados de distribuição granulométrica, na Tabela 3 verifica-se que a maior retenção de material encontrava-se abaixo de 0,037 mm, chegando a um valor de 66,5%, em massa, o que indica as características ultrafinas, exigidas pelas indústrias de papel.

Tabela 3. Distribuição Granulométrica do rejeito de mármore.

Rejeito de mármore (massa inicial 1136,79g)					
Tyler	Abertura (mm)	Massa Retida (g)	Retenção (%)	Acumulado(%)	Passante(%)
65	0,210	13,61	1,22	1,22	98,78
80	0,177	2,67	0,24	1,46	98,54
100	0,149	5,33	0,48	1,93	98,07
150	0,105	34,15	3,06	4,99	95,01
200	0,075	55,55	4,97	9,96	90,04
270	0,053	64,21	5,75	15,71	84,29
325	0,044	111,37	9,97	25,67	74,33
400	0,037	87,01	7,79	33,46	66,54
-400	-0,037	743,67	66,54	100,00	-
Massa final	-	1117,57	100,00	-	-
Perda	-	19,22	1,69	-	-

Na Tabela 4 verifica-se o comportamento da composição química em cada fração granulométrica estudada, onde se observa uma redução gradativa dos teores de ferro, chegando-se a valores, em torno de 0,83%, no material com tamanho de partícula inferior a 0,037 mm. Observa-se também o aumento da concentração de cálcio, chegando a teores em torno de 43 %, também abaixo de 0,037 mm.

Tabela 4. Composição Química das frações granulométricas do rejeito.

Frações (mm)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO(%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
+0,21	24,33	22,05	5,58	20,90	6,99
- 0,21 + 0,177	14,70	26,90	7,22	21,30	7,78
- 0,177 + 0,149	12,90	26,10	7,40	23,10	8,40
- 0,149 + 0,105	8,13	29,06	8,40	23,40	6,90
- 0,105 + 0,075	4,66	31,80	9,90	22,00	5,54
- 0,075 + 0,053	2,80	34,54	10,50	20,30	4,20
- 0,053 + 0,044	1,70	35,00	10,20	14,40	3,50
- 0,044 + 0,037	1,50	37,60	10,80	15,80	3,10
- 0,037	0,83	42,00	14,00	8,80	1,80

Tais resultados serviram de base para utilização do material abaixo de 0,037 mm no processo de flotação, uma vez que os teores de ferro já estavam enquadrados às normas exigidas pelas indústrias de papel, sem a necessidade de se realizar um processo de separação magnética, o que poderia encarecer o processo; além disso, essa faixa foi escolhida devido a alta concentração de carbonato de cálcio presente nessa fração, bem como pela maior proporção do rejeito, cerca de 66,5%, estar enquadrado nessa fração (Tabela 3).

4.2. Ensaios de Flotação

A Tabela 5 apresenta os resultados da composição química dos materiais concentrados e rejeitados no processo de flotação, de acordo com os parâmetros estabelecidos e apresentados na Tabela 3.1. Como os teores de ferro já estavam enquadrados às exigências da indústria de papel, os resultados foram expressos apenas com base nos teores de cálcio e magnésio, que compõe os carbonatos, e nos teores de sílica. Pode-se verificar que o material concentrado no ensaio 3 apresentou o melhor desempenho, pois apresentou um teor de sílica de 0,49%, compatível com as exigências das indústrias de papel, além da elevada recuperação de carbonatos, que chegou a valores em torno de 95%. O ensaios 1 e 2 apresentaram elevados teores de sílica no material concentrado e baixa recuperação de carbonatos, não enquadrando o material às normas requeridas. Em relação ao ensaio 4, verificou-se uma boa recuperação do carbonatos, porém o teor de sílica no concentrado, mesmo tendo uma queda, se comparada ao material original, não se enquadrando às exigências que são menores de 1%. Tal resultado pode estar relacionado com a concentração inadequada do depressor.

Tabela 5. Composição Química das frações granulométricas do rejeito.

Ensaios	Concentrado (Flotado)			Rejeito (Não Flotado)		
	CaO (%)	MgO(%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO(%)	SiO ₂ (%)
1	55,2	31,8	12,7	56,1	23,4	19,3
2	49,8	39,9	8,8	47,2	18,9	33,5
3	56,7	38,2	0,49	29,9	21,9	47,8
4	54,9	39,6	2,8	29,9	23,7	44,2

4.3. Verificação de Alvura

O valor da alvura do rejeito sem beneficiamento foi da ordem de 84%, chegando a valores em torno de 87% no material inferior a 0,037mm. Após o processo de flotação desse material, verificou-se uma elevação da alvura para valores em torno de 90% nos quatro ensaios de flotação, porém o ensaio 3 apresentou um material concentrado com alvura em torno de 92%, comprovando ser este, o ensaio com as melhores condições para o processo de flotação.

5. Conclusões

Conclui-se que o rejeito oriundo do corte de mármores após passar por um processo de beneficiamento apresentou redução dos teores de ferro, que originalmente eram de 8,7% no rejeito, para 0,83%, por meio de peneiramento e que o teor de SiO₂, que era da ordem de 10,5%, para valores em torno de 0,5%, por meio de flotação em pH 8,5 e concentração de coletores e depressores de 1000 g/t. Tais condições adequam o rejeito para utilização nas indústrias de papel, onde é empregado para recobrir a camada porosa deixada pela celulose.

6. Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, ao CETEM, pela infra-estrutura fornecida, e ao técnico Elton Souza dos Santos.

7. Referências Bibliográficas

CARRISSO, R. C. C., CARVALHO, M. R. C. e VIDAL, F. W. H., **Avaliação de Granitos Ornamentais do Sudeste Através de suas Características Tecnológicas**, V Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife – PE, 2005.

CARVALHO, E. A. e ALMEIDA, S. L. M. **Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel**, *Série Estudos e Documentos*, n.41, Rio de Janeiro: CETEM, 1997.

CHIOD FILHO, C., **Conheça as Rochas Ornamentais**, Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais, 2004.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**, vols. 1 e 2, EDUSP, São Paulo, 1970.

KROC, V. J. e FAIRCHILD, G. H. **Carbonato de cálcio precipitado na forma de aglomerados de partículas de calcita, processo para preparação do mesmo e papel de alta opacidade e resistência**. BRASIL, 13/01/98. Rep. Federativa do Brasil – Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 1998.

LIMA, R. M. F. e LUZ, A. B. **Caracterização tecnológica de caulim para a indústria de papel**. *Série Tecnologia Mineral*, n.48. Rio de Janeiro: CETEM, 1991.

MURRAY, H. H. e KOGEL, J. E. **Engendered Clay Products for the Paper Industry**. *Applied Clay Science*, vol. 29, issue 3-4, Jun 2005, pgs 199-206.

PINHEIRO, A. L. **Metodologia de especificação e aplicação das rochas ornamentais**. *Monografia de fim de curso*, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, 1996.

ROSSI FILHO, S. **Papéis - Colagem alcalina**. Revista Abigraf, 1996.

SPÍNOLA, V. GUERREIRO, L. F.; BAZAN, R. **A Indústria de Rochas ornamentais**. *Estudo de Mercado 02/04*. Desenhahia, Bahia, set. 2004.

VARELA, J. J. PETTER, C. O., WOTRUBA, H. **Product Quality Improvement of Brazilian Impure Marble**. *Minerals Engeneering*, vol. 19, issue 4, April 2006, Pags. 355-363.

WELLENKAMP, F. J. **Beneficiamento de Calcários do Estado do Espírito Santo**. *Relatório Interno*, Cetem, Rio de Janeiro – RJ, 1999.