

ESTUDO DA VIABILIDADE DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO FINO DO CAULIM NA CONCEPÇÃO DE FORMULAÇÕES DE PORCELANATOS

V.S. de Almeida¹, E.C. Ferreira¹, T.M. de Oliveira¹, K.D. de Araújo Freitas¹, J.E. Soares Filho¹, F.J.P. de Sousa¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN

Av. Salgado Filho, 2860, Lagoa Nova 59075-900, Natal - RN, Brasil
vanessaalmeida90@gmail.com

RESUMO

O porcelanato é o produto mais avançado dentre as cerâmicas tradicionais devido à alta tecnologia utilizada em sua fabricação e suas excelentes propriedades tecnológicas e estéticas. Devido ao contínuo desenvolvimento mundial, as indústrias beneficiadoras de caulim vêm aumentando sua produtividade e conseqüentemente gerando grande quantidade de resíduos, contribuindo para degradação do meio ambiente. Estudos estão sendo realizados para analisar a incorporação desses resíduos nas composições de massas cerâmicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar 4 formulações de porcelanato quanto a possibilidade do uso de resíduo oriundo da última etapa do beneficiamento de caulim. O processamento se deu por moagem via úmida, prensagem uniaxial com pressão de compactação de 45 MPa seguida de tratamento térmico a 1250°C. Realizaram-se ensaios tecnológicos para caracterização física e mecânica do produto. Os resultados mostraram que a adição de resíduo de caulim fino apresentou-se como uma eficiente alternativa para a indústria de porcelanato.

Palavras-chave: porcelanato, resíduo de caulim fino, reaproveitamento.

INTRODUÇÃO

Com o contínuo progresso tecnológico mundial, as indústrias de revestimento cerâmico vem se desenvolvendo cada vez mais para atender as exigências de mercado. Atualmente, o porcelanato é o produto cerâmico tradicional que possui maior valor agregado devido à alta tecnologia empregada em sua fabricação e principalmente por suas características técnicas e estéticas. Ele é composto por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante e possui como principais

características o baixo grau de absorção de água, menor que 0,5% e tensão de ruptura maior que 35 MPa de acordo com a norma NBR 13818.

Devido ao aumento da produtividade neste setor, as indústrias vem gerando uma grande quantidade de rejeitos que acabam causando danos ao meio ambiente e a saúde humana. Com isso, grandes investimentos em pesquisa estão sendo feitos buscando tratamento e disposição adequadas para esses resíduos, a fim de agregar valor aos mesmos e reutiliza-los na fabricação de revestimentos cerâmicos.

O estado do Rio Grande do Norte (RN) é um grande produtor de cerâmica estrutural (tijolos e telhas), sendo uma das atividades de maior impacto em sua economia. Dessa forma, tem-se notado elevado crescimento no volume e tipos de resíduos gerados nas indústrias de exploração e beneficiamento das matérias-primas ⁽⁶⁾. O município de Equador-RN possui como principal atividade a extração e beneficiamento do caulim, cerca de 70% do caulim extraído é desperdiçado e os resíduos são simplesmente amontoados e espalhados pela ação do vento, acarretando uma série de impactos ambientais⁽⁵⁾.

Este trabalho teve por objetivo verificar a possibilidade de uso do resíduo proveniente da última etapa de beneficiamento do caulim, conhecido nas unidades beneficiadoras como resíduo fino, borra ou siri na composição de formulações para produção de porcelanato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se o caulim e resíduo fino oriundo do processo de beneficiamento, coletado em uma indústria de beneficiamento situada no município de Equador-RN, feldspato e quartzo extraído do município de Parelhas-RN e uma argila plástica extraída do município de Goianinha-RN. Todas as matérias-primas utilizadas para composição das massas cerâmicas, com exceção da argila, já estavam beneficiadas e prontas para uso. A argila então, foi submetida a um processo de secagem em estufa a 110°C por um período de 24h, em seguida passou pela moagem a seco em moinho de bolas por 24h e por último passada na peneira de malha 200 mesh.

Os ensaios de caracterização realizados, foram direcionados para análise do caulim e resíduo fino uma vez que as demais matérias-primas utilizadas já são amplamente estudadas pela indústria.

Para análise mineralógica das matérias-primas aplicou-se a técnica de difração de raios-x (XDR), em um aparelho Bruker D2 Phaser, utilizando radiação CuK α ($\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, com passo de $0,02^\circ$, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV e utilizando um detector Lynxeye. A composição química das matérias-primas foi especificada pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-x (XRF), com o equipamento S2 Ranger da Bruker.

Para análises térmicas diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) utilizou-se um analisador Termodiferencial DTA 60 da marca Shimadzu, sob um fluxo de argônio de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25°C e 1000°C .

Posteriormente foi desenvolvida e testada uma formulação, MP, para ser utilizada como padrão e selecionada de acordo com suas características físico-químicas a fim de receber a adição do resíduo, de forma adequada, como substituinte das matérias-primas convencionais. Todas as formulações com seus respectivos percentuais mássicos são mostradas na Tab. 1 abaixo.

Tabela 1- Formulações com resíduo fino de caulim

Formulações (%)					
	Argila	Caulim	Feldspato	Quartzo	Resíduo
MP	30	10	50	10	-
MR5	19	19	47,5	9,5	5
MR10	25	10	45	10	10
MR15	25	5	45	10	15
MR20	25	0	45	10	20

Todas as formulações foram preparadas em um total de 150g. O processamento foi realizado em moinho de bolas por via úmida, na relação de 40% em massa de água e 1% de defloculante, durante 1 h, todas as matérias-primas já estavam passadas na malha 200 mesh. Após a homogeneização e moagem, a barbotina foi colocada em uma bandeja e seca a 110°C por 24 h em estufa. Em seguida, a massa moída foi desaglomerada em almofariz e passada em peneira de malha 65 mesh para melhor granulação da massa. Para a confecção dos corpos-de-

prova, a formulação na forma de pó teve o teor de umidade ajustado em 8% em massa e novamente granuladas em peneira de 65 mesh. O pó foi separado em porções de 13 g para obtenção de corpos-de-prova de mesma massa e dimensões de 60 x 20 x 5 mm. Foram confeccionados dez corpos-de-prova no total, conformados com prensa uniaxial e pressão de compactação de 45 MPa. Após a etapa de conformação, eles foram secos em estufa a 110 °C por 1 h e em seguida tratados termicamente em um forno de queima rápida, na temperatura de 1250 °C com taxa de aquecimento fixada em 10 °C/min até a temperatura final e tempo de permanência em 20 min.

Após o tratamento térmico, os corpos-de-prova foram submetidos aos seguintes ensaios tecnológicos: absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (Mea), retração linear (RLq) e tensão de ruptura a flexão (TRF). Os valores apresentados são referentes à média aritmética de dez demarcações e foram comparados com os valores da formulação de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 2 apresenta os resultados da composição química do resíduo fino de caulim e das matérias-primas utilizadas nas formulações.

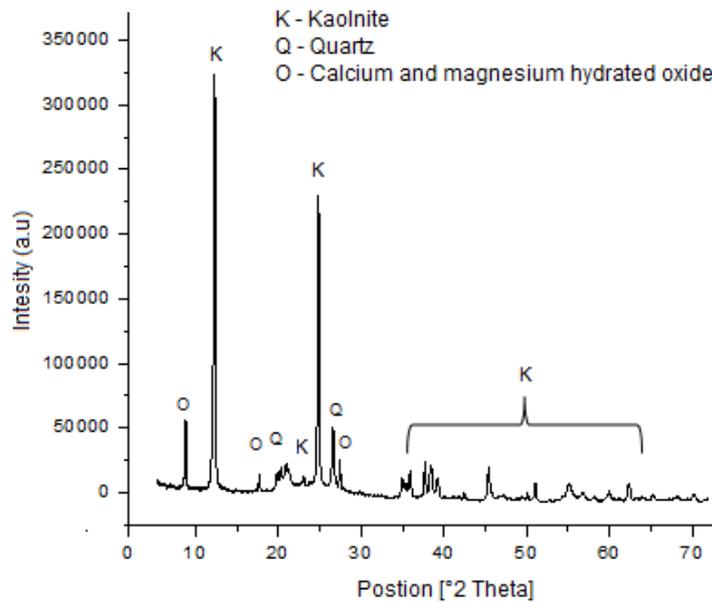
Tabela 2- Análise química do resíduo e matérias-primas utilizadas.

Óxidos presentes	Concentrações em peso (%)				
	Argila	Caulim	Feldspato	Quartzo	Resíduo
SiO ₂	56,49	49,21	73,61	98,03	52,89
Al ₂ O ₃	24,35	34,78	19,37	0,89	34,13
Fe ₂ O ₃	2,26	0,44	0,45	0,1	0,57
K ₂ O	0,59	0,7	2,96	0,1	1,33
CaO	0,34	0,02	0,11	0,05	0,04
MgO	0,69	0,07	—	—	0,12
TiO ₂	0,7	0,03	0,05	—	0,04
Na ₂ O	0,17	0,06	2,51	0,14	0,17
SO ₃	0,13	—	—	—	0,04
ZrO ₂	—	0,01	—	—	—
Cl	0,08	—	—	—	0,04

SrO	—	—	—	—	—
Outros	0,1	0,08	0,17	—	0,13
PF*	14,1	14,6	0,78	0,69	10,5
Total	100	100	100	100	100

*Perda ao fogo

Analisando os resultados acima, pode-se observar que o resíduo de caulim fino apresentou baixo teor de óxido de ferro, menor que 1%, indicando queima de cor clara. Nota-se também que os valores dos óxidos presentes no resíduo se aproximam ao do caulim, isso ocorre devido ao resíduo ser oriundo da última etapa de beneficiamento e apresentar composição semelhante.



(a)

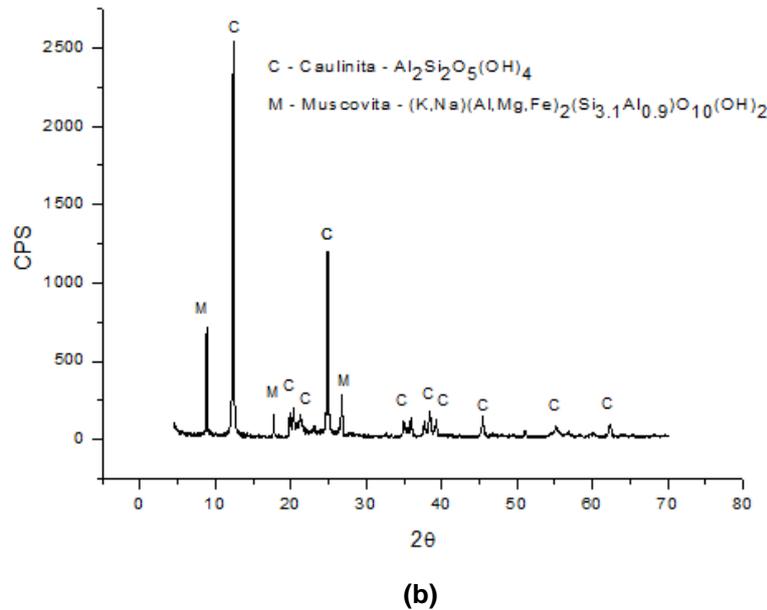


Figura 1- Difratoograma de raio-X
(a) Resíduo fino de caulim (b) Caulim

Na Fig. 1 acima, é apresentado o difratograma de raio-X do resíduo de caulim (a) e do caulim (b), fazendo um comparativo pode-se observar a predominância das fases caulinita nos dois elementos, mica muscovita no caulim e a presença de quartzo somente no resíduo devido a ele ser proveniente da última etapa de beneficiamento do caulim e portanto ainda possuir resquícios deste elemento em sua composição.

A Fig. 2 mostra a análise térmica do resíduo fino de caulim. Nota-se que houve uma perda total de massa de 10,50% para o campo de análise, sendo o intervalo entre 446,28 °C e 692,15 °C responsável por 8,73% desta perda de massa. Entre as temperaturas de 528,11 °C e 582,20 °C ocorreu uma junção de picos, formando uma banda endotérmica, referente a desidroxilação da caulinita e inversão do quartzo, confirmando o resultado quantitativo de fases cristalográficas que apresentou este resíduo sendo composto majoritariamente por caulinita e pouco quartzo. Na temperatura de 983,67°C observa-se uma inflexão na curva DTA indicando a conversão da metacaulinita em mulita primaria.

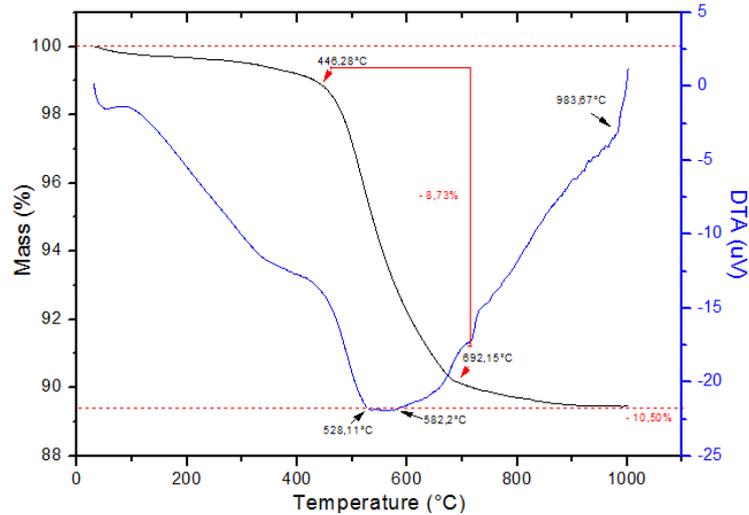


Figura 2- Análise térmica do resíduo fino de caulim

A Tab. 3 apresenta os resultados obtidos nos ensaios tecnológicos dos corpos cerâmicos. Observa-se uma alteração gradativa das propriedades físicas, comparada aos valores da massa padrão, conforme há um aumento do teor de resíduo fino de caulim. Com relação à retração linear de queima, percebeu-se que as amostras alcançaram um teor de retração acima de 8%, que ultrapassa a medida estipulada pela norma.

Tabela 3-Ensaio tecnológicos

Formulação	PA (%)	MEA (g.cm ³)	RLq (%)	PF (%)
MP	0,17±0,14	2,42±0,02	9,50±0,27	5,16±0,48
MR5	0,69±0,59	2,24±0,79	9,56±0,50	5,20±0,04
MR10	0±0	2,34±0,09	9,55±0,15	5,31±0,07
MR15	0,11±0,2	2,31±0,05	9,71±0,27	5,45±0,33
MR20	0,34±0,19	2,31±0,08	9,96±0,31	6,02±0,07

A absorção de água e tensão de ruptura a flexão são apresentadas nas Fig. 3 e 4, respectivamente, para todas as formulações com resíduo de caulim (MR5 a MR20) e para a massa padrão (MP). Pode-se observar na Fig. 3, que houve uma variação nos teores de absorção de água com o aumento dos teores de resíduo de caulim quando comparados a massa padrão, de forma geral a média dos valores de AA para as formulações com resíduo ficaram abaixo do teor da massa padrão sem adição de resíduo e portanto todas obedeceram os valores impostos pela norma NBR 13818.

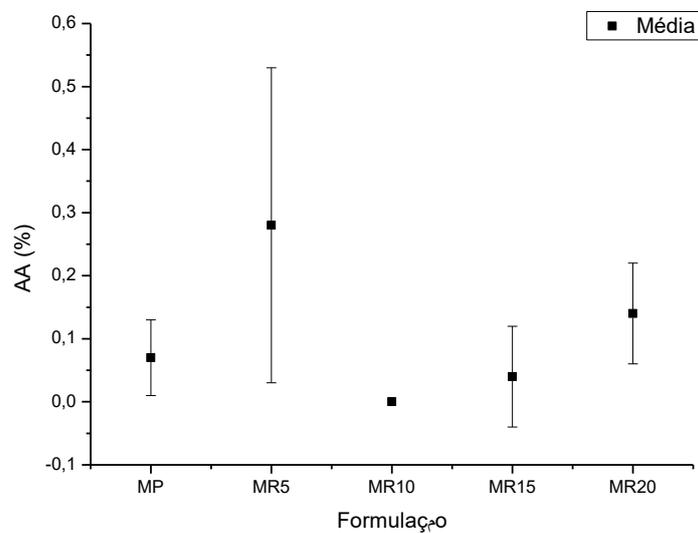


Figura 3- Absorção de água para formulações sinterizadas a 1250°C

Na Fig. 4 constata-se que todos os valores de resistência mecânica das massas com adição de resíduo fino de caulim, ultrapassaram o valor obtido na massa padrão sem resíduo isso ocorre uma vez que, com a presença do resíduo há uma maior conversão de caulinita em mulita, que associada com a redução da porosidade aparente aumenta de maneira significativa a resistência mecânica dos corpos cerâmicos. Todos os valores de tensão de ruptura a flexão excederam 35MPa, que é a resistência estabelecida pela norma para revestimentos do tipo porcelanato.

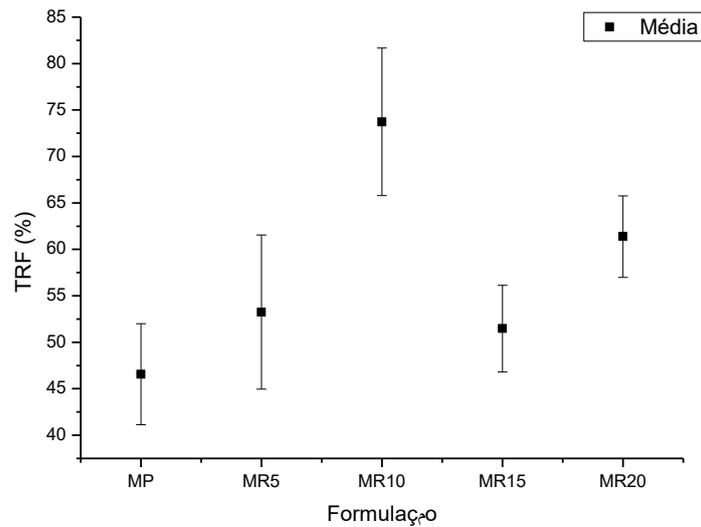


Figura 4- Tensão de ruptura a flexão para formulações sinterizadas a 1250°C

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se constatar que a massa padrão com a presença do resíduo de caulim apresentou uma melhora significativa em suas propriedades comparada a massa padrão sem resíduo, quando sinterizada a 1250 °C. Ainda observou-se que, os valores sugeridos pela Norma NBR 13818 foram superados nas formulações propostas sendo que os melhores resultados de absorção de água e resistência mecânica foram exibidos para os corpos produzidos com 10% de resíduo. Dessa forma, verifica-se que é viável o uso deste resíduo para fabricação de revestimento cerâmico do tipo porcelanato.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo apoio financeiro e aos laboratórios do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (DEMAT-UFRN).

REFERÊNCIAS

- (1) A. Augusto; K. Almeida; D. Oliveira; F. Raupp; D. Hotza. Avaliação da Potencialidade do Uso de Resíduos Industriais Através de Ferramenta de Seleção de Materiais para Projeto de Produtos Cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, v.21, n.2, 2016.
- (2) A. S. Pinheiro. Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima a gás natural. 2006, 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- (3) Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997. 78 p.
- (4) Castro, W. A. de M. Incorporação de resíduos de caulim em argamassas para uso na construção civil. 2008, 98p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- (5) Costa, C. G. Incorporação do resíduo oriundo do beneficiamento de caulim em concreto asfáltico. 2006, 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- (6) F. Lira; F. Andrade; M. Luiz; D. Maria; A. D. Melo; C. Alberto. Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v.14, p. 41–45, 2009.
- (7) M. L. Varela; F. L. Formiga; R. P. S. Dutra; C. A. Paskocimas; L. Nova. Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato produzido em escala industrial, *Cerâmica*, v.55, p. 209–215, 2009.
- (8) R. J. S. Castro; Soares; R. A. L. Nascimento; E. C. Bison. Estudo do Efeito do Feldspato e Resíduo de Caulim na Produção de Revestimento Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v.20, n.1, 2015.

INCORPORATION OF FEASIBILITY STUDY OF RESIDUE THIN KAOLIM IN OF PORCELAIN FORMULATIONS PRODUCTION

ABSTRACT

The porcelain is the more advanced product among traditional ceramics due to the high technology used in its manufacture and its excellent technological and aesthetic properties. Due to the continuing worldwide development, kaolin processing industries have increased their productivity and consequently generating large amounts of waste, contributing to environmental degradation. Studies are being conducted to analyze the incorporation of such wastes in the ceramic mass compositions. The objective of this study was to evaluate 4 formulations of porcelain as the possibility of using waste coming from the last stage of kaolin processing. Processing occurred by wet grinding process, with uniaxial compacting pressure of 45 MPa after heat treatment at 1250 ° C. Technological tests were carried out physical and mechanical product. The results showed that the addition of fine kaolin residue was presented as an efficient alternative for the porcelain industry.

Key words: porcelain, fine kaolin residue, reuse.