

## **ASSOCIAÇÃO DE RESÍDUOS EM FORMULAÇÕES DE MASSAS PARA REVESTIMENTOS: UMA ALTERNATIVA VIÁVEL AO DESCARTE.**

Ferreira, E.A.C.(1); Soares Filho, J.E.(1); Souza, F.J.P.(1); de Almeida,  
V.S.(1); de Oliveira, T.M.(1);  
(1)UFRN;

Cep: 59080-015; Cidade: Natal- RN; Bairro: Capim Macio; Rua: Alice de  
Azevedo Nº 30; Cond. Tintoretto ap. 1002. Email: [erikcferreira@gmail.com](mailto:erikcferreira@gmail.com).

### **RESUMO**

*As indústrias de revestimentos cerâmico são capazes de empregar em suas formulações resíduos cujas disposição ecologicamente correta tornam o descarte custoso, sendo capaz de diminuir os custos de produção através da substituição de insumos tradicionais por rejeitos minero-industriais. As suas matérias primas são classificadas como plastificantes, fundentes e estruturais de acordo com suas características físico químicas. Desde que um resíduo se enquadre nessas classificações, sua utilização em formulações se torna uma alternativa viável e atraente do ponto de vista ecológico e mercadológico. Vários estudos já atestam a viabilidade de incorporação de resíduos em formulações de massas cerâmicas, entretanto, não é comum encontrar estudos que avaliam a adição de mais de um resíduo simultaneamente em formulações, sendo o objetivo do trabalho, analisar se resíduos finos de rocha e caulim em conjunto com matérias primas tradicionais são capazes de produzir porcelanato por via húmida conforme propriedades tecnológicas definidas pela NBR-13818.*

Palavra-chave: Cerâmica, revestimentos cerâmicos, associação de resíduo, porcelanato.

### **INTRODUÇÃO**

A indústria de revestimentos cerâmicos brasileira tem ocupado uma posição de destaque internacionalmente, com volumes de produção de 886 milhões de m<sup>2</sup>

em 2012 e faturamento de 3,78 bilhões de R\$ em 2011[1]. Juntamente com o crescimento do mercado nacional de revestimentos cerâmicos impulsionado pela indústria de construção civil, houve um aumento na geração de rejeitos das indústrias de transformação e beneficiamento de matérias primas, sem a existência, na maioria dos casos, de planos de gerenciamento de resíduos de forma eficiente por parte dos seus geradores, atitude que vai em sentido contrário com as políticas ambientais introduzidas na última década, onde as indústrias de acordo com algumas legislações tem a obrigação de levar em consideração nos seus projetos considerações ecológicas e a responsabilidade de lidar com seus resíduos para que estejam em conformidade com normas de proteção ao meio ambiente.

O descarte desses resíduos incide na sociedade de forma negativa através de danos ao meio ambiente, a saúde das pessoas que residem próximo aos depósitos e através de custos de remoção de tratamento [3].

Uma forma de lidar com essa problemática é concentrar esforços para reintegrar resíduos que apresentem potencial de reutilização para produção de materiais com aplicação comercial e obtendo assim uma redução do volume de rejeitos industriais que ocasionariam prejuízos ambientais e socioeconômicos resultantes da disposição inadequada ao final da cadeia produtiva.

As massas cerâmicas para revestimentos são compostas por matérias primas que por muitas vezes são semelhantes química e fisicamente a diversos resíduos industriais e se enquadram em três grupos principais, materiais argilosos ou argilominerais, que como principal função é fornecer a plasticidade da massa verde, materiais refratários que possuem função estrutural e os materiais fundentes que aceleram a cinética de sinterização abaixando a temperatura de formação de fase vítrea e densificação do sinterizado, sendo este último o principal responsável pelas características finais do sinterizado.

Durante a sinterização, os óxidos fundentes alcalinos e alcalinos terrosos formam uma fase vítrea que diminui de viscosidade com o aumento da temperatura e penetra nos poros existente na microestrutura através de forças capilares preenchendo-os e dissolvendo parcialmente o quartzo presente para formar a fase cristalina de mulita, produzindo uma matriz vítrea com partículas dispersas de mulita e de quartzo não dissolvido que de acordo com as

proporções presentes no sinterizado, acarretaram em propriedades significativamente diferentes do produto final [2].

Esses produtos são classificados de acordo com suas propriedades tecnológicas, sendo o porcelanato o produto mais avançado no mercado devido ao seu processo de produção altamente tecnológico e elevado controle de composição e matérias primas.

Alguns dos resíduos gerados pela indústria de exploração e beneficiamento tem características físicas e químicas muito próximas as das matérias primas utilizadas nas formulações de revestimentos cerâmicos, entre elas pode-se citar os resíduos de beneficiamento de caulim e os finos de rochas gerados durante o processo de britagem de cascalhos em moinhos de mandíbulas, podendo o volume de resíduo gerado por este último alcançar valores de até 35% da massa total beneficiada. A reintegração desses resíduos no processo produtivo refletiria de forma positiva social por retirar do meio ambiente um pó fino e danoso à saúde de quem reside próximo as instalações de beneficiamento e economicamente através da criação de mercados muitas vezes privilegiados fiscalmente pelo setor público, aumentando da competitividade industrial dos produtores de revestimentos ao utilizar resíduos como uma matéria primas menos custosas e ao gerador de resíduos por encontrar um mercado para um produto que estaria ocioso ou gerando despesas de armazenamento.

Sendo o objetivo principal do trabalho, verificar a possibilidade do emprego de resíduos gerados pelas indústrias de exploração de beneficiamento de caulim e cascalho do Rio Grande do Norte na composição de produtos para revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato que se enquadrem na norma em vigor.

## MATERIAIS E METODOS

### Materiais

Os materiais utilizados são todos oriundos do Rio Grande do Norte, sendo a argila utilizada do município de Goianinha-RN de características semelhantes a ball clay de elevada plasticidade e queima clara devido ao baixo teor de oxido de ferro presente, enquanto as demais matérias primas como o caulim foi

fornecido por uma indústria de beneficiamento do município de Equador-RN, feldspato e quartzo por indústria de beneficiamento do município de Parelha-RN, sendo todos os materiais empregados, passante em malha #200 Tyler (0,074mm) e caracterizadas quimicamente através da espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) no equipamento S2 Ranger da Bruker e mineralógica por difração de raios-x (DRX) no equipamento Bruker D2 Phaser com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) em filtro de Ni, passo  $0,02^\circ$ , a 10mA e 30kV e detector Lynxeye.

O resíduo fino de rochas oriundo da indústria de produção de britas e cascalhos, gerado durante o processo de cominuição das rochas em britadores de mandíbula e o fino de caulim é o resíduo proveniente da última etapa do beneficiamento do caulim, denominado pela indústria como borra de caulim ou siri. Embora ambos já apresentarem uma granulometria fina, o material foi moído em moinhos de bola e passado em malha #200 Tyler (0,074mm) para ser utilizado nas formulações com um melhor controle do tamanho de partículas e uniformidade das formulações, tendo sido caracterizado quimicamente por FRX e mineralogicamente por DRX, onde pôde-se constatar que o fino de rochas possuía características fundentes devido a elevada presença de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos e o fino de caulim por ser proveniente da última etapa de processamento se assemelhava quimicamente ao caulim beneficiado conforme indica na TABELA 1 de porcentagem em peso de óxidos presentes.

Tabela 1: Resultados dos óxidos presentes da análise de FRX.

Óxidos presentes	Concentração em peso (%)					
	AG	CL	Fel	QZ	Fino de Rochas	Fino de Caulim
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65,76	57,62	74,19	98,03	67,74	59,09
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28,35	40,72	19,52	0,89	15,23	38,13
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,63	0,52	0,45	0,1	2,73	0,64
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,69	0,82	2,9	0,1	6,47	1,49
<b>CaO</b>	0,39	0,02	0,11	0,05	2,8	0,04
<b>MgO</b>	0,8	0,07	–	–	–	0,13

<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,82	0,04	0,05	–	0,42	0,05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,2	0,07	2,53	0,14	4	0,19
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,15	–	–	–	–	0,05
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,03	0,01	–	–	–	0,02
<b>Cl</b>	0,09	–	–	–	–	–
<b>Outros</b>	0,18	0,18	0,9	–	0,28	0,06

Como demonstrado na TABELA 1, o fino de caulim apresenta uma relação alumina/sílica próxima da apresentada pelo caulim beneficiado e um teor de óxido de ferro abaixo de 1% e teores de óxidos de potássio de 1,5%, o que poderá conduzir a formação de fase líquida de alta viscosidade ou transiente acima de 1100 °C devido a acentuada presença de alumina, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas mais elevadas.

O fino de rochas por outro lado apresenta um elevado teor de óxidos fundentes alcalinos Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e alcalinos terrosos CaO, teor inclusive superior ao do feldspato fornecido pela indústria. A elevada concentração de K<sub>2</sub>O que forma eutéticos em temperaturas menos elevadas e Na<sub>2</sub>O que diminui a viscosidade da fase líquida auxiliam na densificação em torno das partículas de fases cristalinas estáveis a altas temperaturas como a sílica.

A partir de uma formulação padrão denominada no trabalho como MP (massa padrão), vide TABELA 2 desenvolvida com as matérias primas tradicionais argila, caulim, feldspato e quartzo, optou-se por adicionar porções de 5% em peso de cada resíduo como substituinte das matérias primas tradicionais feldspato, para o fino de rochas e caulim para o fino de caulim baseado nas semelhanças das suas características químicas, com o intuito de comparar as variações de propriedades tecnológicas da MP e as formulações que foram empregados os resíduos.

Tabela 2: Formulações empregadas no trabalho.

Formulação	Concentração em peso (%)					
	AG	CL	Fel	QZ	Fino de Rochas	Fino de Caulim
<b>MP</b>	30	10	50	10	-	-

<b>F1</b>	30	5	45	10	5	5
<b>F2</b>	30	-	40	10	10	10
<b>F3</b>	25	-	35	10	15	15
<b>F4</b>	20	-	30	10	20	20

Conforme indicado na TABELA 2, as formulações de F1 a F4 receberam incrementos de 10% em peso de resíduos, sendo acrescentados 5% de cada resíduo por formulação até a percentagem final de 40% em peso de resíduo como constituinte da massa.

### Métodos

Todos os pós utilizados na formulação estavam passantes em a malha #200 Tyler (0,074mm) e foram secos em estufa a 105°C por 24h para serem dosados sem humidade e pesados em balança digital SHIMADZU AUY220 com precisão 0,0001g. A mistura de pós de cada formulação como demonstrada na TABELA 2 foi adicionada água destilada para o preparo da barbotina na proporção de 60% de sólidos e 40% de água, com carga de bolas 350g em um moinho de 750 ml e levadas ao moinho com aditivo de uma gota de defloculante silicato de sódio para controle de viscosidade da barbotina.

Após a homogeneização a barbotina produzida foi seca em estufa a 105°C por 24h e a massa seca foi desagregadas em almofariz e passada em malha #20 (0,833mm) para ser umedecida e homogeneizada com o acréscimo de 8% em massa de água com função de lubrificante entre partículas, para melhorar o empacotamento e facilitar a conformação e manuseio dos corpos de prova verde.

Com a massa húmida foram conformados 10 corpos de prova para cada formulação, as massas cerâmicas foram primeiramente pesadas em porções de 13 gramas na balança SHIMADZU AUY220 e prensadas individualmente em matriz metálica de 60x20mm lubrificada com ácido oleico para diminuir os gradientes de prensagem gerados nas paredes do molde, em prensa hidráulica uniaxial de ação simples SERVITECH CT-335 com carga de compactação de 9T deixando a carga atuar por 30s para que as partículas se arranjam no interior da matriz e se agregassem melhor durante o processo de compactação.

Os corpos de prova verde foram secos em estufa sob temperatura de 105°C e pesada a cada 30 minutos até que as variações de massa entre as pesagens fossem inferiores a 0,1% e o excesso de água utilizada para conformação fosse eliminado. Após secas, as medidas geométricas foram tiradas com um paquímetro digital com precisão de 0,01mm e medidas de massa na balança SHIMADZU AUY220. Os corpos de prova secos foram sinterizados em forno elétrico da FORTLAB com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura final de queima de 1250°C e patamar de 20 minutos, com resfriamento natural até a temperatura ambiente.

## PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

As propriedades tecnológicas que classificam o revestimento cerâmico foram ensaiadas após a sinterização segundo as normas NBR 13818 através dos ensaios de absorção de água (AA), retração linear de queima (RLq), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à flexão (TRF).

Para determinação de absorção de água, os corpos de prova foram pesados após o processo de queima para se obter a massa seca e em seguida acondicionados em um recipiente e imersos em água destilada com total submersão, mantendo uma lâmina de água de 8 cm acima da sua borda superior por 24h. Após o tempo de imersão foram retirados do recipiente e o excesso de água superficial foi removido com um pano de algodão umedecido e pesados para se obter sua massa úmida, com todas as medidas obtidas na balança SHIMADZU AUY220. A porosidade aparente e a massa específica aparente que quantifica respectivamente o percentual de volume total de poros abertos em relação ao volume do corpo de prova e o percentual de densificação do material após a queima de modo que quanto menor a porosidade aparente e maior o valor da massa específica aparente maior o grau de densificação, sendo uma importante ferramenta para avaliar a quantidade de espaços vazios que diminuem as propriedades mecânicas presentes no interior do material, foram obtidas simultaneamente ao ensaio de absorção de água através da determinação da massa do corpo de prova imersa em água pelo método de balança hidrostática (método de Arquimedes).

Os dados obtidos dos ensaios de absorção de água e porosidade aparente indicam que houve uma maior densificação com o aumento do percentual de resíduos utilizados, como pode ser visto nos gráficos da FIGURA 1, dado esperado devido a maior concentração de óxidos fundentes para estas formulações, o que ocasionou uma maior formação de fase vítrea na sinterização e densificação do material internamente e superficialmente com a diminuição dos poros aparentes com indicado no gráfico de porosidade aparente também na FIGURA 1, tendo todas as formulações apresentado absorção inferior a 0,5%, qualificando-as como porcelanato quanto a essa propriedade de acordo com a NBR13818.

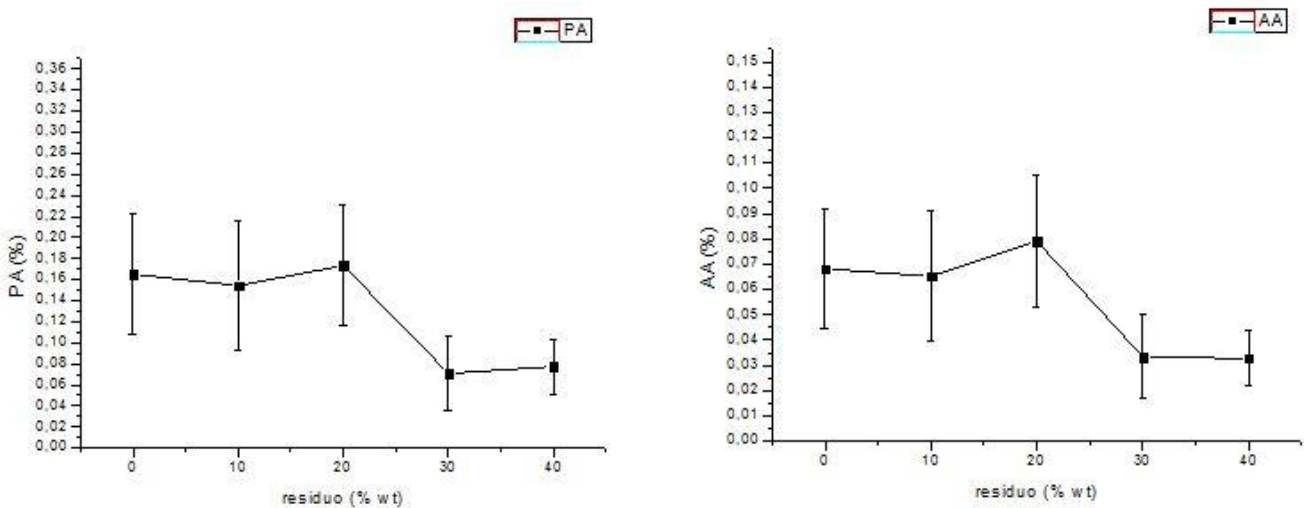


Figura 1: gráficos de porosidade aparente e absorção de água por porcentagem de resíduos em peso.

A perda ao fogo que é a propriedade que mensura a quantidade de massa volátil perdida durante o processo de queima, geralmente água de composição (OH), carbono livre e dióxido de carbono proveniente dos hidratados e dos carbonatos também e a retração linear de queima que mensura o quão o material encolhe após a sinterização foram obtidas em porcentagem através das medidas dos corpos de prova a verde e após a sinterização e apresentados na FIGURA 2.



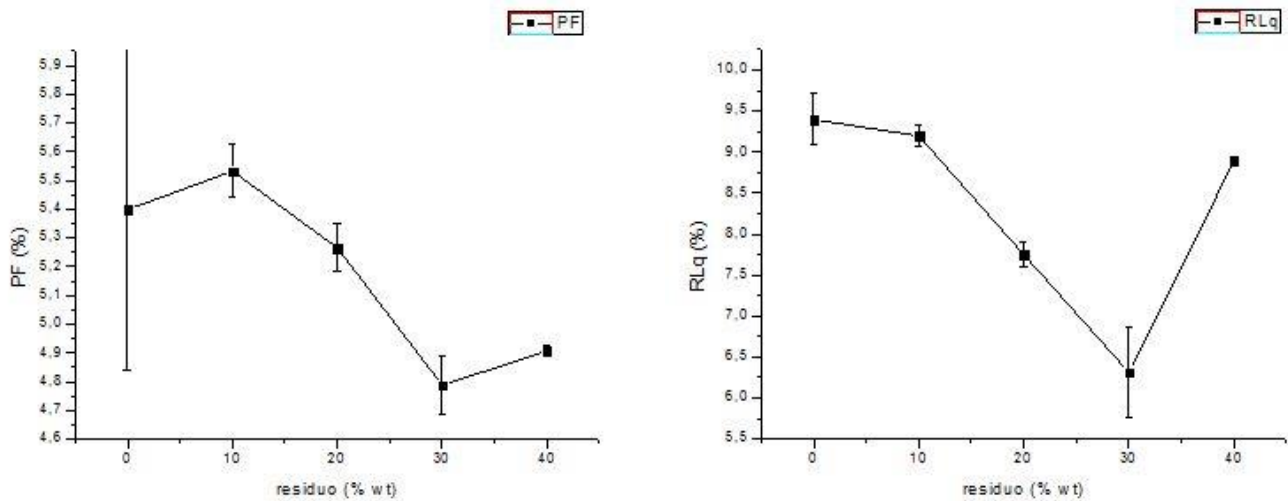


Figura 2: gráficos de perda ao fogo e retração linear de queima por porcentagem de resíduos em peso.

De acordo com o observado nos gráficos de PF, RLq e MEA, os revestimentos tenderam a retrair e ter maior perda de massa até a composição de 30% em peso de resíduos, entretanto para a composição de 40% em peso houve uma expansão em relação a composição anterior, indicando que a houve maior estabilidade dimensional durante densificação do material em conjunto com o aumento de suas propriedades de AA, PA e TRF (como será visto a seguir).

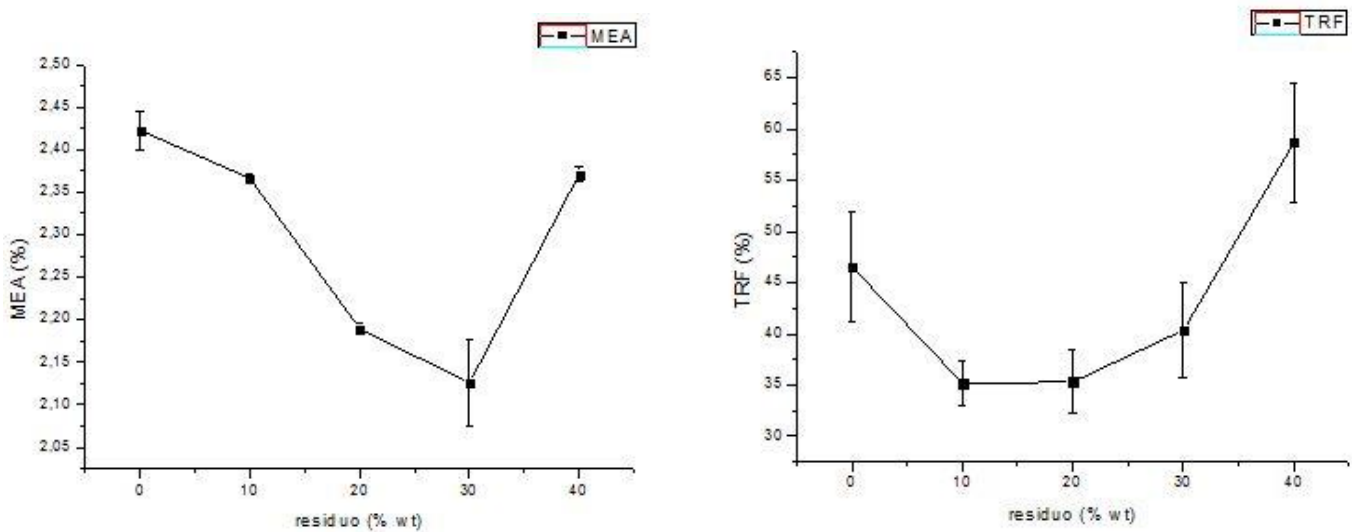


Figura 3: gráficos da massa específica aparente e tensão de ruptura a flexão por concentração de resíduos em peso.

Para determinar a tensão de ruptura a flexão FIGURA 3, os corpos de prova foram ensaiados pelo método de flexão em três pontos na máquina autograph Shimadzu AG-X 300kN com aplicação de carga e distância entre os apoios de acordo com a NBR13818. Analisando-se o módulo de ruptura e a porosidade dos revestimentos, verifica-se que há não há uma relação direta entre as duas propriedades, como pode ser observado com os resultados da MP que obteve modulo de ruptura superiores as F1, F2 e F3, com valores inferiores caso da F3 ou muito próximos para as F1e F2 de porosidade aparente e absorção de água que as mesmas. Deixando como possível causa do elevado valor de TRF da MP a sua microestrutura apresentar menores concentradores de tensão, e menores poros no seu interior, como pode ser comprovado pelo maior valor de MEA, o que ocasionou uma maior resistência mesmo com absorções de água semelhantes ou inferiores, de forma que o maior defeito ou o maior poro, influenciou o comportamento mecânico e não a quantidade de poros.

## CONCLUSÃO

Através das análise tecnológicas realizadas fica claro a viabilidade de emprego dos resíduos de fino de rochas e fino de caulim em formulações de porcelanatos como uma alternativa viável ao descarte com ganhos significativos de propriedades até nas proporções máximas de 40% em peso empregadas, com conseqüente diminuição de custos das empresas de revestimento cerâmico com matérias primas e diminuição do passivo das empresas geradoras dos resíduos. Devendo os demais ensaios normativos serem realizados juntamente com análises microestruturais para determinação do efeito da microestrutura na TRF da MP e demais amostras.

Ademais, as excelentes propriedades tecnológicas também viabilizam o estudo da diminuição da temperatura de sinterização e ajuste do ciclo de queima para melhor eficiência energética e de tempo no ciclo produtivo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Menegazzo, A.P.M.; Lemos, F.L.N.; Pascoal, J.O.A.; Gouvea, D.; Carvalho, J.C.; Nobrega, R.S.N. Grês Porcelanato Parte I: uma abordagem mercadológica. *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 5, p. 7-10, 2000;
- [2] Revista Fapesp – Requite sobre a matéria-prima, fevereiro de 2010;
- [3] DUTRA, R. P. S. et al. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte - Brasil. *Cerâmica Industrial*, v. 22, n. 2, p. 42-46, 2006;
- [4] Magalhães, M.; Contartesia, F.; Santos, L.R.; Melchiadesa, F.G.; Boschia, A.O. Efeitos do Ciclo de Queima sobre as Temperaturas de Mínima Absorção de Água e Máxima Densificação de Porcelanatos. *Cerâmica Industrial*, 19 (2) Março/Abril, 2014;
- [5] Heck, C.E. Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, 01 (04/05), Agosto/Dezembro, 1996;
- [6] Rodriguez, A.M.; Pianaro, S.A.; Berg, S.A.T.; Santos, A.H. Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, 9 (1) Janeiro/Fevereiro, 2004;
- [7] Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. de A.; Ferreira, H. C. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica* 48 (306) Abr/Mai/Jun 2002;
- [8] Zauberasa, R.T.; Boschib, A.O. Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte I. *Cerâmica Industrial*, 9 (5/6) Setembro/Dezembro, 2004;
- [9] Zauberasa, R.T.; Boschib, A.O. Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte II *Cerâmica Industrial*, 10 (1) Janeiro/Fevereiro, 2005;
- [10] Alvesa, H. J.; Melchiadesa, F. G.; Boschia, A. O. Microestrutura Porosa do Porcelanato Polido – Parte 1: efeito do Tamanho de Partículas da Massa sobre o Manchamento *Cerâmica Industrial*, 18 (2) Março/Abril, 2013;
- [11] Andrade, F.L.F; et al. Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, 14 (1) Janeiro/Fevereiro, 2009 41;

- [12] M. L. Varela et al. Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato produzido em escala industrial. *Cerâmica* 55 (2009) 209-215;
- [13] NORTON, F.H.; Introdução à tecnologia cerâmica. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973;
- [14] VAN VLACK, L.H.; Propriedade dos materiais cerâmicos. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973;
- [15] Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandolfelli, V.C.; Disperção e empacotamento de partículas. São Carlos: Fazendo Arte Editorial, 2000;
- [16] Borba, C. D. G.; Neto, J. B. R.; Oliveira, A. P. N.; Echude E. C. F.; Alarcon, O. E. *Cerâmica Industrial* 1, 1 (1996) 34;
- [17] Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 13818/1997. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios.

WASTE ASSOCIATION IN MASS FOR COATING FORMULATIONS: A VIABLE ALTERNATIVE TO DISPOSE.

#### ABSTRACT

The ceramic coatings industries are able to use in their formulations whose waste Eco disposal make the costly disposal, being able to reduce production costs by replacing traditional inputs for mining and industrial waste. Their raw materials are classified as plasticizers, fluxes and structural according to their physicochemical characteristics. Since waste falls within these classifications, their use in formulations becomes a viable and attractive alternative from an ecological point of view and marketing. Several studies have attested to waste incorporating viability porcelains formulations, however, is not common to find studies evaluating the addition of more than one simultaneously in formulations. It is the objective of the study, to examine whether fine waste rock and kaolin together with traditional raw materials are able to produce porcelain wet as technological properties defined by the NBR-13818.

Keyword: ceramics, ceramic tiles, waste association, porcelanato.