

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS: APLICAÇÃO DE CONCEITOS MECANOQUÍMICOS

J. dos Santos (1); F. Galembeck (1).

1 - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP.
Rua Joaquim de Arruda Sontag, 149. Salto – SP, CEP 13329-234.
jsquimica@gmail.com

RESUMO

No processamento das rochas ornamentais podem ocorrer 80% de perdas de materiais que, se não forem aproveitados de alguma forma, geram um problema ambiental. Neste trabalho, analisou-se pós residuais do corte e da britagem do granito Cinza Corumbá para estudar a influência dos processos mecânicos nos materiais produzidos. Os pós foram caracterizados por difração e fluorescência de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, determinação de área superficial e adsorção de azul de metileno. Encontraram-se os mesmos minerais e elementos químicos nas amostras. Determinaram-se resíduos do óleo lubrificante do britador no material britado. Partículas do pó de brita (área superficial 2,85 m²/g) são mais irregulares que a do pó de corte (área superficial 1,98 m²/g). A adsorção de azul de metileno é maior no pó de brita do que no pó de corte. Assim, os pós analisados, apresentam os mesmos minerais, mas possuem propriedades superficiais diferentes.

Palavras-chave: caracterização, rochas ornamentais, resíduo, mecanoquímica.

INTRODUÇÃO

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define rocha ornamental como um material pétreo natural que pode ser utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração e arte funerária⁽¹⁾.

O Brasil, em 2015, foi o quinto maior produtor de rochas ornamentais do mundo e o terceiro maior produtor exportador de granitos ficando atrás da China e da Índia. O maior volume de exportação brasileira é remetido aos Estados Unidos, seguido de China e Itália⁽²⁾.

As etapas de beneficiamento das rochas geram diversos tipos de resíduos, constituídos de pós ou pedaços de pedras com várias dimensões, desde centímetros até metros, além de restos de insumos industriais, tais como abrasivos e polidores⁽³⁾. Considerando todo o processo de transformação, as perdas de matéria-prima podem chegar a 80%⁽⁴⁾.

Os resíduos de rochas ornamentais podem causar impactos sobre o meio ambiente (água, ar e solo) e diretamente ao ser humano como a silicose. Além disso, representam um desperdício de recurso natural, já que podem ser utilizados para outros fins, como agregados ou matérias primas para novos produtos, motivo pelo qual são, muitas vezes, denominados de estoques remanescentes⁽⁵⁾.

Além do aproveitamento dos estoques remanescentes, de forma direta, nas pedreiras, na forma de artesanato ou elementos de edificação, por meio da cominuição, resíduos de corte e serragem de blocos e de chapas de rochas ornamentais com tamanho que podem variar de dois metros até milímetros podem ser transformados em bens vendáveis como britas e areia artificial e utilizados na construção civil⁽⁶⁾.

Os resíduos finos (2-0,075 mm) e ultrafinos (<0,075 mm) do corte e polimento das chapas são usados em várias aplicações como na produção de tijolos e cerâmicas^{(7),(8)}, corretivo de acidez do solo e fertilizante⁽⁹⁾, porcelana de isolamento elétrico⁽¹⁰⁾, produção de argamassas⁽¹¹⁾ e também em carga para polímeros⁽¹²⁾.

Neste trabalho, pós do granito Cinza Corumbá gerados nos processos de corte e britagem de resíduos da rocha foram coletados e analisados com a finalidade de investigar a influência dos processos mecânicos de obtenção sobre propriedades físico-químicas e morfológicas do material obtido.

O estudo da mecanoquímica desses pós pode contribuir para o entendimento de complexos fenômenos de superfície e modificações químicas que podem ocorrer durante o processamento do material rochoso e possibilitar a utilização do material em novas aplicações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras da lama de corte e do pó da britagem de resíduos do granito Cinza Corumbá foram coletadas da indústria Marmoraria Ico, situada em Salto no estado de São Paulo segundo a norma ABNT NBR 10007⁽¹³⁾. Os materiais coletados foram

colocados em lonas de polietileno secos ao ar por três dias no pátio da empresa e depois em estufa a 60°C, durante 5 horas, quando apresentaram massa constante.

Em seguida, as amostras foram divididas em quatro partes iguais, sendo tomadas as partes opostas que formaram uma nova amostra descartando as partes restantes. As partes não descartadas foram misturadas e o processo de quarteamento concluído. Os pós quarteados foram então separados em frações utilizando-se peneiras de malhas 8, 12, 35, 60, 80, 100, 200, 250 e 350 mesh. Para as análises realizadas foram utilizadas amostras das frações dos pós retidos na peneira de 325 mesh (diâmetro médio de 52 μm).

Para a análise das fases cristalinas, foi utilizado o difratômetro de raios-X modelo XRD 7000 da Shimadzu. Os difratogramas foram obtidos na faixa de $2\theta = 5-80$, utilizando-se a linha K_{α} do Cu, gerada a 40KV com corrente de 35mA e passo angular (2θ) de 0,02°. A identificação dos minerais mais abundantes nas amostras foi feita pela comparação dos difratogramas gerados com padrões de referência organizados em fichas do banco de dados ICDD PDF2, utilizando-se o software X'Pert HighScore Plus.

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas em um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda da Shimadzu modelo XRF 18000. Os espectros foram obtidos utilizando-se uma fonte de raios X de ródio com voltagem de 40kV, corrente de 95mA, com velocidade de varredura de 8°/min e passo de 0,1°. As análises foram feitas em pastilhas prensadas a cinco toneladas de pressão durante um minuto e constituídas de 0,80 g dos pós e 0,20 g e acetato de celulose.

Para a espectroscopia no Infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS), 100mg dos pós foram colocados no dispositivo de refletância difusa, e este último foi acoplado ao espectrômetro infravermelho ABB Bomen MB series 100. O sistema foi mantido em contato com o ar atmosférico para a calibração e obtenção do *background* a fim de minimizar os efeitos de absorção de gás carbônico e vapor d'água.

Na microscopia eletrônica de varredura utilizou-se o microscópio Jeol, modelo JSM6340 F, com uma microssonda de raios-X EDS da Noran Instruments, modelo Series II X ray Analyser, acoplada. Espalhou-se os pós sobre fitas dupla face de carbono coladas sobre porta amostras de latão. Em seguida, as amostras foram

metalizadas com uma camada condutora de ouro-paládio e analisadas utilizando voltagem de aceleração de 15 kV.

As determinações de área superficial específica dos pós foram feitas utilizando-se a análise de múltiplos pontos do analisador de área superficial e tamanho de poros Quantachrome, modelo NOVA 4200e.

Para os ensaios de adsorção de azul de metileno adicionou-se 1,00 g dos pós e 50 mL de uma solução do corante de 50 mg/L num béquer de 150 mL. Os sistemas foram mantidos sob agitação durante 10 minutos e a temperatura ambiente foi controlada em 25 ± 1 °C. Em seguida, transferiu-se 20 mL da mistura para tubos de ensaio e centrifugou-se por 5 minutos. Coletaram-se alíquotas de 5 mL do líquido sobrenadante para as medidas de absorvância feitas num espectrofotômetro Micronal L-36, usando comprimento de onda de 665 nm. Calculou-se a eficiência das adsorções dividindo-se as absorvâncias medidas nos ensaio dos pós pela absorvância da solução original do corante, subtraindo-se o resultado da unidade e multiplicando os resultados por 100%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de corte e de brita têm como constituintes principais: quartzo, feldspatos, micas e titanita. No difratograma da figura 1 foram marcadas três linhas referentes ao mineral quartzo, para exemplificar o procedimento de identificação das demais substâncias encontradas nos pós, descritas na tabela 1.

Na análise da tabela 1 observa-se que os mesmos minerais foram encontrados nos dois pós, porém os difratogramas da figura 1 mostram que as intensidades dos picos são diferentes. Por exemplo, os picos relacionados à biotita são mais intensos na amostra do pó de corte que no pó de brita.

Tabela 1: Minerais Identificados no difratograma de raios-X dos pós de corte e brita.

Composto	Linhas (2θ)	Composição	Classificação
Microclíneo	27,52; 21,02; 27,09	$K_{95-100}\%Na_{0-5}\%AlSi_3O_8$	Feldspato Potássico
Oligoclásio	27,99; 22,03; 27,77	$Na_{90-70}\%Ca_{10-30}\%AlSi_3O_8$	Feldspato Plagioclásio
Andesina	28,03; 27,82; 21,97	$Na_{70-50}\%Ca_{30-50}\%AlSi_3O_8$	Feldspato Plagioclásio
Quartzo	26,65; 20,87; 50,17	SiO_2	Grupo da sílica
Biotita	8,84; 27,40; 26,74	$K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$	Mica
Titanita	27,49; 29,77; 34,30	$CaTiOSiO_4$	Ortossilicato

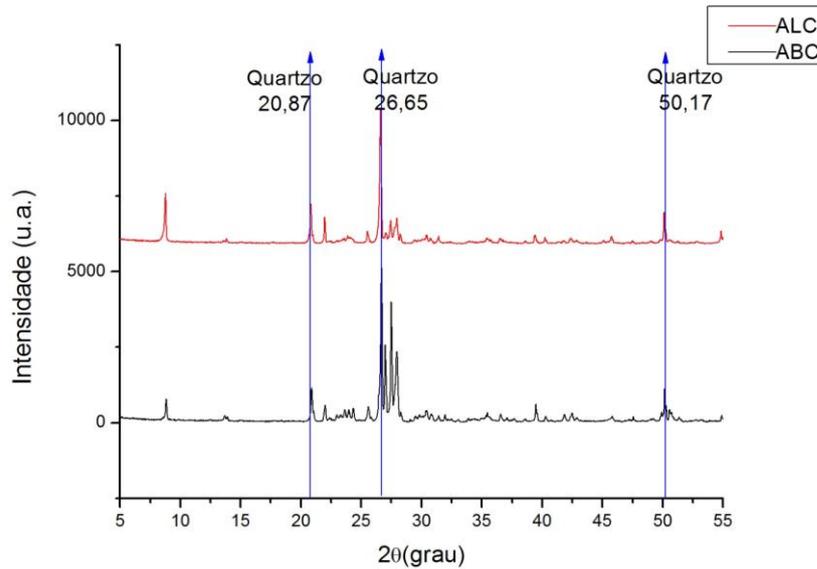


Figura 1: Difratogramas de raios-X do pó de corte (ALC) e do pó de brita (ABC) de resíduos de granito Cinza Corumbá.

Durante o preparo e manuseio dos pós observou-se que eles apresentam propriedades magnéticas. Como não foi detectado nenhum material magnético na difração de raios X, em razão da sua baixa proporção (0,5% em massa), resolveu-se separar uma parte deste material com o auxílio de um ímã.

Os difratogramas dessas frações dos pós de brita e de corte estão apresentados na figura 2. Identifica-se neles a presença de magnetita, que é o mineral responsável pelas propriedades magnéticas apresentadas pelos pós.

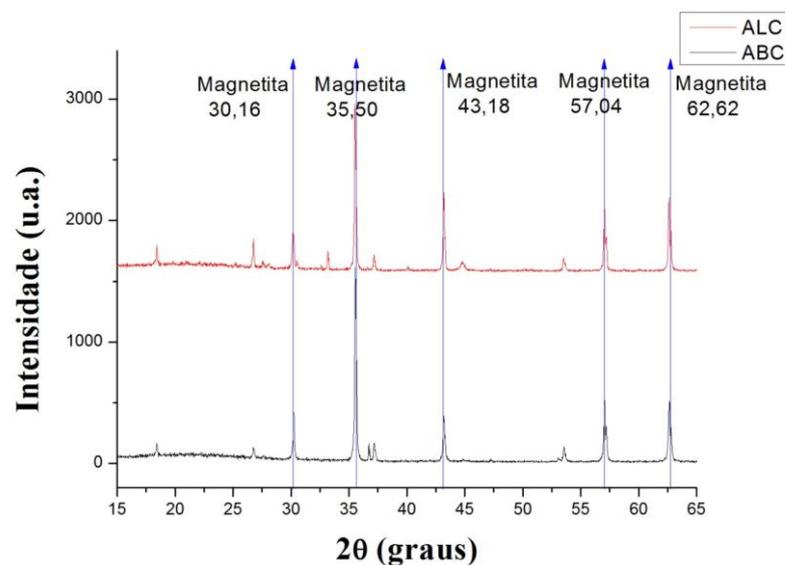


Figura 2: Difratogramas de raios-X das frações magnéticas do pó de corte (ALC) e do pó de brita (ABC) de resíduos de granito Cinza Corumbá.

Os teores dos elementos químicos, de sódio a urânio, presentes nos pós foram determinados por fluorescência de raios-X utilizando-se o método por análise sem padrões (standardless) e os resultados estão descritos na tabela 2. Observa-se que o pó de corte apresenta uma quantidade de ferro superior ao pó brita. Esse fato está associado a maior quantidade de minerais máficos como a biotita e a magnetita.

Tabela 2: Análise dos elementos de sódio a urânio por fluorescência de raios-X em amostras de pós de corte e britagem de resíduos de rochas ornamentais.

Teor de elementos (% m/m)													
Amostra	Si	K	Al	Fe	Ca	Na	Ti	Mg	Ba	P	Zr	Mn	Sr
Corte	55,5	12,3	12,3	7,4	6,6	2,1	1,3	0,9	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2
Brita	54,8	12,7	12,8	4,9	8,7	2,4	0,9	0,2	0,8	0,7	0,8	0,1	0,2

Os elementos presentes em quantidade inferior a 1% devem estar associados aos minerais presentes em pequena quantidade nas amostras, que não foram identificados nos difratogramas de raios X. Além disso, podem estar relacionados à substituição no retículo dos minerais mais abundantes.

Espectros infravermelhos de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) dos pós de corte e britagem são mostrados na figura 3. As absorções em 1100-1200 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação Si-O-Si do quartzo. As absorções ao redor de 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Si-O de silicatos⁽¹⁴⁾ presentes na amostra.

O material britado apresentou bandas na região de 2900 cm^{-1} referentes a estiramentos de ligações C-H atribuídas à contaminação com óleo de lubrificação do britador de mandíbulas utilizado.

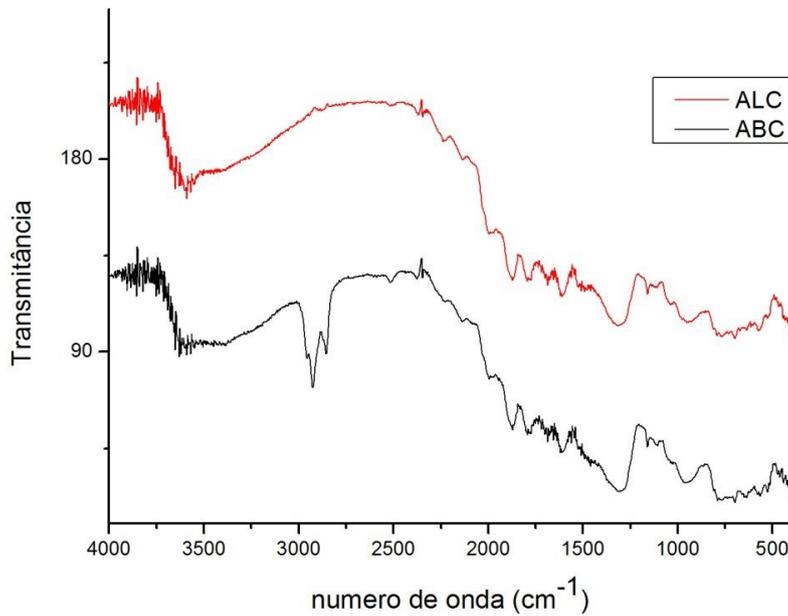


Figura 3: Espectros infravermelhos de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) dos pós de corte (ALC) e britagem (ABC) de resíduos de granito Cinza Corumbá.

Resultados obtidos no microscópio de varredura com micro sonda de raios X acoplada, de uma amostra de pó de corte passante numa peneira de 100 mesh são apresentados nas figuras 4, 5 e 6.

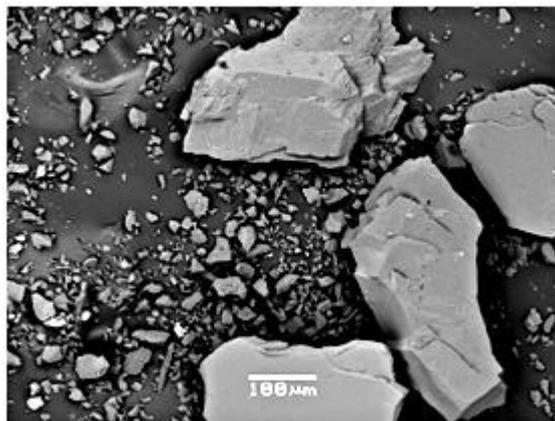


Figura 4: Micrografia do pó residual de corte do granito Cinza Corumbá passante em peneira 100 mesh obtida em modo de elétrons retroespalhados (BEI).

Na figura 4 pode ser vista a micrografia obtida em modo BEI (elétrons retroespalhados). As regiões de brilho mais intenso são de maior número atômico médio portanto, apresentam os elementos mais pesados que retroespalham elétrons

mais intensamente que elementos mais leves. Observa-se também, a presença de partículas com formas e tamanhos bastante variados.

A figura 5 mostra um espectro de fluorescência de raios-X obtida na microsonda acoplada ao MEV da região do pó amostrada na figura 4. Na análise do espectro podem ser observados os principais elementos encontrados na fluorescência descritos na tabela 2 bem como elementos relacionados ao processo de microscopia eletrônica como Au e Pd do recobrimento e C da fita adesiva.

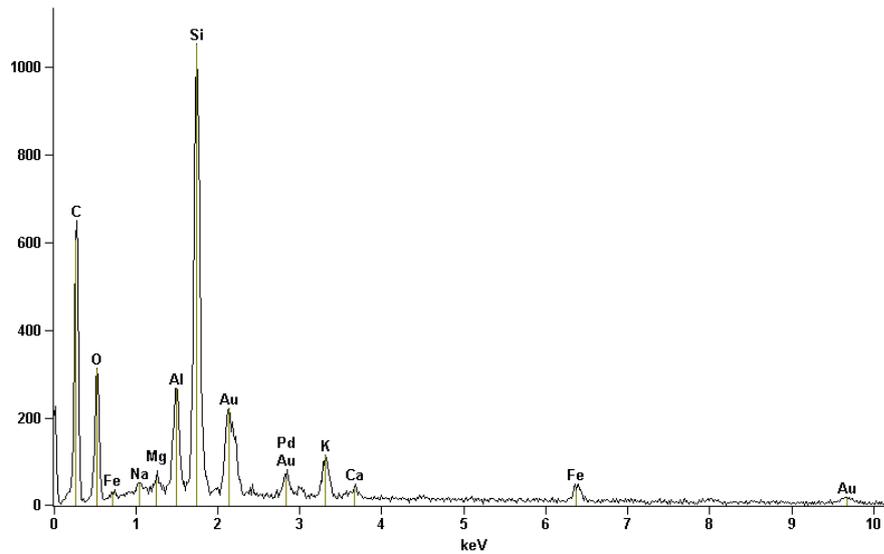


Figura 5: Espectro de micro fluorescência de raios X da região do pó residual de corte de granito Cinza Corumbá amostrado na figura 4.

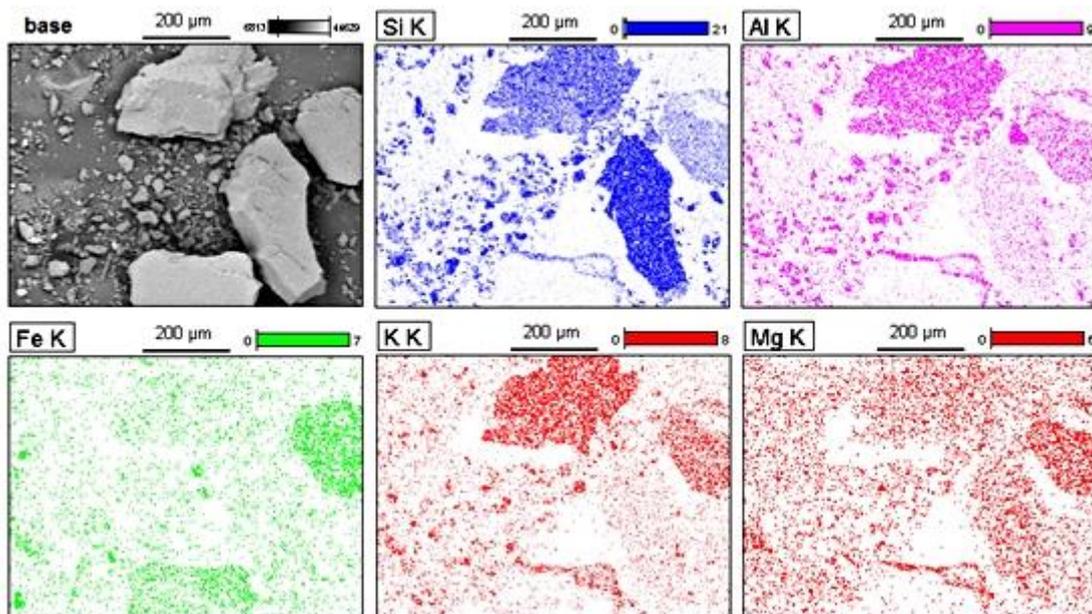


Figura 6: Mapas de raios X da região do pó de corte analisada nas figuras 4 e 5.

Na figura 6 são apresentados mapas de raios X do pó de corte das regiões amostradas nas figuras 4 e 5. As regiões onde prevalece apenas o Si em comparação com os outros elementos estão relacionadas ao quartzo. Nos locais em que o Al está associado ao K e o Si pode ser observado feldspato, onde o Fe está associado ao Mg e Si encontra-se a mica. Na região onde o ferro prevalece isolado dos outros elementos mapeados pode ser atribuída a óxidos de ferro como a magnetita.

Nas micrografias das figuras 7a (pó de brita) e 7b (pó de corte), obtidas em modo de elétrons secundários (SEI) observa-se diferenças morfológicas importantes. O hábito tabular e a clivagem perfeita dos feldspatos são observados nitidamente no pó de corte da figura 7b, entretanto, a partícula de feldspato do pó de brita, da figura 7a, apresenta arestas e formas mais irregulares e desgastadas que a do pó de corte, resultado dos esforços mecânicos mais intensos e mais desordenados na britagem em comparação com o processo de corte das rochas.

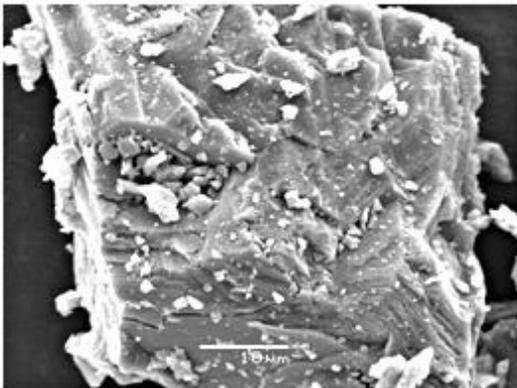


Figura 7a: Partícula de feldspato do pó de brita obtida em modo de elétrons secundários (SEI)

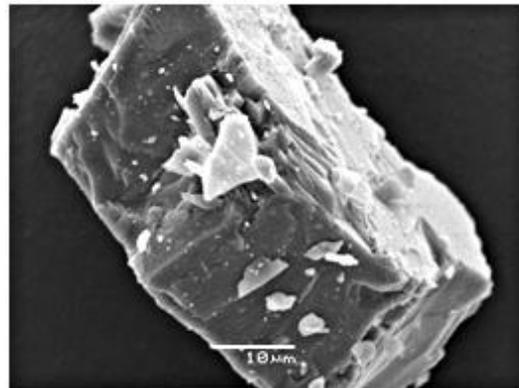


Figura 7b: Partícula de feldspato do pó de corte obtida em modo de elétrons secundários (SEI)

A área superficial do pó de brita ($2,85 \text{ m}^2/\text{g}$) é maior que a do pó de corte ($1,98 \text{ m}^2/\text{g}$) devido a maior irregularidade das partículas do material britado como observado na microscopia de varredura. Estes valores são menores que os obtidos na literatura a partir de outros resíduos de rochas analisados ⁽¹⁵⁾ ($2,18$ a $3,14 \text{ m}^2/\text{g}$) onde estão presentes frações de partículas menores que as amostras analisadas.

Na tabela 3 estão descritos os resultados de adsorção de azul de metileno. Observa-se que a adsorção do corante no pó de brita, nas condições do ensaio, é cerca de cinco vezes maior que a do pó de corte. Essas diferenças de adsorção

evidenciam as diferenças na superfície dos pós relacionadas com os processos mecânicos de obtenção das amostras, seja quanto a área, seja quanto a composição química.

Tabela 3: Adsorção de azul de metileno em pós resíduos de rochas ornamentais.

Amostra	Absorbância (UA*)	Eficiência de adsorção (%)
Padrão	2600	-
Pó de corte	2125	18
Pó de brita	0,191	99

* unidade absorbância

CONCLUSÕES

Os pós residuais de corte e da britagem de resíduos do granito Cinza Corumbá apresentam os mesmos minerais. A quantidade superior de ferro encontrada no pó de corte em relação ao pó de brita está associada à maior quantidade de minerais máficos como a biotita e a magnetita no resíduo de corte. Observam-se características marcantes de clivagem e hábito dos feldspatos presentes, além de diferenças morfológicas importantes como a ocorrência de arestas e formas mais irregulares e desgastadas no material britado, resultado dos diferentes tipos de ação mecânica. O espectro de infravermelho do pó de brita apresentou evidências da presença do óleo de lubrificação do britador utilizado. O pó de brita adsorve maior quantidade de azul de metileno que o pó de corte. Os resultados mostram que os pós obtidos por corte e britagem do granito Cinza Corumbá, apesar de serem constituídos dos mesmos minerais, apresentam propriedades superficiais diferentes, que devem ser levadas em conta no desenvolvimento de suas aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15012: Rochas para revestimento: terminologia**. Rio de Janeiro, 2013.
- (2) CASTRO, E.M., A força do setor de rochas ornamentais [Editorial]. **Revista Rochas de Qualidade**, v. 244, p. 13, 2015.

- (3) CALMON, J. L.; SILVA; S. A. C. Mármore e granitos no Espírito Santo: problemas ambientais e soluções. In: Domingues, A. F., Boson; P. H. G., Alípez, S.. **A gestão de recursos hídricos e a mineração**. Brasília: Agência Nacional de Águas – ANA, Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, 2006. p. 199-231.
- (4) CAMPOS, A. R. et al. Resíduos: tratamento e aplicações industriais. In: Vidal, W. F. H., AZEVEDO, H. C. A. e CASTRO, N. F. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) e MCTI (Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação), 2014. p. 431-492
- (5) MELLO, I.S.C. **A cadeia produtiva de rochas ornamentais e para revestimento no Estado de São Paulo**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo S.A, 2004. p.129-152.
- (6) GALETAKIS, M.; SOULTANA, A. A. Review on the utilization of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 769–781, 2016.
- (7) MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. DE L.; FERREIRA, H. C. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 7, p. 1149–1158, 2005.
- (8) DHANAPANDIAN, S.; MANOHARAN, C.; RAMKUMAR, T. Effect of incorporation of granite and marble rejects in clay brick products: Physico-mechanical analysis. **Acta Physica Polonica A**, v. 118, n. 4, p. 688–695, 2010.
- (9) BARRAL SILVA, M. T.; SILVA HERMO, B.; GARCIA-RODEJA, E.; VAZQUEZ FREIRE, N. Reutilization of granite powder as an amendment and fertilizer for acid soils. **Chemosphere** , v. 61, n. 7, p. 993–1002, 2005.
- (10) SILVA, M.A.; PAES JR.,H.R.; HOLANDA, J.N.F., Reuse of ornamental rock-cutting waste in aluminous porcelain. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 936-940, 2011.
- (11) MENEZES, R. R.; FARIAS FILHO, J.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Reciclagem de resíduos da construção civil para a produção de argamassas (Granite sawing waste recycling for mortar production). **Cerâmica**, v. 55, p. 263–270, 2009.
- (12) CARVALHO, G.M.X.; MANSUR, H.S.; VASCOCELOS, H.L.; OREFICE, E.R. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98–103, 2007.

- (13) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.
- (14) STARK, P.B., HERRON, M.M. AND MATTESON, A. Empirically minimax affine mineralogy estimates from Fourier transform infrared spectrometry using a decimated wavelet basis. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 11, p. 1820–1829, 1993.
- (15) ALVES, M.S., **Estudo das características e da viabilidade do uso de resíduos gerados no polimento de rochas graníticas como adição em concretos**. 2008. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia/UFMG, Belo Horizonte, 2008.

CHARACTERISTICS OF ORNAMENTAL ROCKS WASTE: APPLICATION OF MECHANOCHEMICAL CONCEPTS.

ABSTRACT

Processing of ornamental rocks produces up to 80% weight residues which become an environmental problem. In this work, we analyzed residual powders from cutting and crushing granite Cinza Corumbá, to study the influence of mechanical processes in the properties of the residues. The powders were characterized by X-ray diffraction and fluorescence, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, surface area determination and adsorption of methylene blue. The same elements and minerals are found in both powders but the powders formed during crushing contain lubricating oil residues, from the crusher. Particle shapes of the crushed powder (surface area 2.85 m²/g) are more irregular than cut powder (surface area 1.98 m²/g). Adsorption of methylene blue is lighter in the crushed powder than in the cutting powder. Thus, the powders analyzed have different surface properties.

.

Key-words: Characterization, ornamental stones , waste, mechanochemical.