

PRODUÇÃO DE VIDRADO A PARTIR DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS.

S. P. Taguchi (1); J. A. da Cunha (1); N. A. da Cunha (1); F. A. Santos (2); A. C. Silva (2)

(1) Universidade Federal do Espírito Santo, PO-16, Guararema, Alegre, ES, CEP: 29500-000; E-mail: mili_altoe@hotmail.com

(2) Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares - IPEN

RESUMO

Buscou-se produzir vidro a partir de resíduo de rochas ornamentais para utilização em cerâmica de revestimento. Duas composições foram estudadas: resíduo puro, denominado SM, e resíduo com 25% (m/m) de CaO, denominado CM. Os pós foram caracterizados quanto à composição química (FRX), análise térmica (DTA/TG) e fases cristalinas (DRX). Os resíduos são constituídos basicamente por Quartzo e Albita, e as temperaturas de fusão são de aproximadamente 1200°C. Na amostra CM formou-se uma espuma durante o aquecimento próximo a temperatura de fusão, não sendo favorável para futura aplicação como vidro se mantida a composição. O vidro foi caracterizado quanto às fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX), microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e massa específica por picnometria. O vidro apresentou estrutura amorfa e coloração azul escura, capaz de conferir brilho e cor para cerâmica de revestimento, sendo, portanto, potencial matéria-prima em vidrados industriais.

Palavras-chave: resíduo, vidro, rochas ornamentais, cerâmica de revestimento.

INTRODUÇÃO

O Brasil posiciona-se entre os maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais do mundo⁽¹⁾. Entretanto esse setor gera grandes quantidades de resíduos sólidos e lama abrasiva que muitas vezes são depositados de forma imprópria, colocando o processo em desacordo aos preceitos sustentáveis e acarretando desta forma, indesejáveis consequências econômicas e ambientais⁽¹⁾.

A presença de carbonatos entre os constituintes desses resíduos, podem levar à utilização dos mesmos como corretivo da acidez do solo, ou ainda ao seu

empregos na indústria química e/ou construção civil⁽²⁾. Contudo, por serem também constituídos também por óxidos tais como SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e CaO combinados em formas minerais como por exemplo quartzo, feldspato, mica e calcita, os resíduos de rochas ornamentais tornam-se também atrativos como matéria-prima de baixo custo para a fabricação de cerâmica vermelha⁽¹⁾ e vidrados.

Os vidrados são camadas finas de material (de 200 a 300 μm de espessura) que recobrem a superfície de uma peça cerâmica. Esse material pode ser de natureza exclusivamente vítrea ou ainda apresentar uma matriz vítrea, que ocupa cerca de 80 a 90% da camada, e uma ou várias fases cristalinas⁽³⁾.

Cada óxido que compõe o vidro, conforme sua natureza, irá influenciar as características do líquido fundido e/ou na massa resfriada, tais como temperatura de fusão, viscosidade e formação de gases. No material resfriado influenciarão na resistência química, coloração, dureza e brilho⁽⁴⁾.

A finalidade do vidrado de revestimento é impermeabilizar o suporte cerâmico, dar resistência, preservar as propriedades mecânicas das peças cerâmicas, além de melhorar o fator estético e possibilitar a facilidade de higiene.

A mitigação da emissão de resíduos através de seu reaproveitamento como matéria-prima de um novo produto (reciclagem secundária) tem sido um dos principais objetivos para tornar os processos industriais e/ou de extração sustentáveis. O emprego do resíduo proposto como matéria-prima, tem como potencial alinhar os processos de beneficiamento de rochas ornamentais com os preceitos das boas práticas sustentáveis, além de agregar valor econômico a ambos; resíduo e processo. Desta forma, este trabalho tem como objetivo o reaproveitamento de resíduos na produção de vidrados em cerâmica de revestimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo denominado SM, utilizado para a produção do vidrado foi oriundo de uma empresa de beneficiamento de rochas ornamentais em Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, proveniente da serragem de três tipos de rochas comercialmente denominadas: Twiling, Iberê Golden e Iberê Crema Bordeaux.

Além do resíduo puro (SM) foi utilizada outra composição, esta denominada CM, a qual recebeu a adição de aproximadamente 25% (m/m) de óxido de cálcio (CaO). A escolha desta composição foi baseada no estudo de vidrados encontrado

na literatura^(5,6). Homogeneizou-se a mistura resíduo/CaO por 1 hora. As amostras SM e CM foram caracterizadas quanto à composição química por fluorescência de raios X (FRX). Os pós foram calcinados, em patamares de até 900°C, a fim de eliminar carbonatos, provável fonte da produção de gases, que devido à viscosidade do líquido ocasiona o “borbulhamento” do líquido precursor durante o processo de fusão. As amostras foram caracterizadas quanto ao seu comportamento térmico e em relação às fases cristalinas, conforme descrito a seguir:

- Análises Térmicas (ATG/DTA): 37mg de pó SM e 26mg do CM foram acondicionados em cadinhos de alumina e aquecidos até 1500°C com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, ao ar.
- Fases cristalinas: O resíduo SM, na forma de pó, calcinado a 900°C, foi analisado em um difratômetro de raios X, DRX, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), no intervalo angular $2\theta = 4-90^\circ$, passo angular 0,02° e tempo de contagem de 2s.

A fusão dos resíduos foi realizada em cadinho de platina para evitar possíveis contaminações a 1500°C, em seguida foram vertidos em molde de cobre e recozidos a 500°C. O vidro foi caracterizado quanto a fases cristalinas (DRX); microestruturas (MEV) e massa específica real (picnometria).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do resíduo de rocha ornamental (amostra SM) é mostrada na Tab. 2. O resíduo é constituído basicamente por SiO_2 e Al_2O_3 . Os altos teores de sílica e alumina são típicos de rochas metamórficas ornamentais do tipo gnaisse. O resíduo também apresenta em sua composição óxidos alcalinos, de interesse nas formulações cerâmicas, por atuarem como agentes fundentes. Foi observada uma pequena quantidade de Fe_2O_3 , possivelmente oriundo de fases cristalinas que contém ferro, tais como a Biotita. A perda ao fogo observada foi de aproximadamente 0,6% m/m, valor pequeno para o tipo de resíduo, se considerado que originalmente apresentava-se em forma de lama. Isto ocorreu devido a previa secagem da amostra a 110°C.

Tabela 2. Composição química e perda ao fogo do resíduo de rocha ornamental.

Parâmetros da amostra (% m/m)										
MgO	MnO ₂	TiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	PF 1000°C
1,09	0,05	0,03	71,6	4,1	3,84	1,77	2,4	14,05	0,08	0,6

A Fig. 1(a) apresenta a análise térmica diferencial, DTA, do resíduo SM. Nesta afigura pode-se observar a ocorrência de um pico endotérmico à aproximadamente 568°C, atribuído ou à transformação do quartzo desde sua forma cristalina α até β ⁽⁷⁾, ou pode referir-se à desidroxilação da caulinita se tornando metacaulinita^(8,9).

O pico exotérmico de pequena intensidade à aproximadamente 927°C pode estar associado à nucleação e formação de espinélios da fase mulita^(8,9,10). Pode ainda ser indicativo da decomposição da metacaulinita em sílica amorfa e espinélio^(7,10). O pico endotérmico em aproximadamente 1247°C, provavelmente, associa-se à temperatura de fusão da amostra. Um pico exotérmico próximo a 1304°C pode estar relacionado à nucleação na fase amorfa silico-aluminosa⁽¹⁰⁾.

A Fig. 1(b) mostra a análise termogravimétrica do resíduo SM. Percebe-se que houve uma perda de massa a partir de 450°C, possivelmente referente à desidroxilação da caulinita, com perda do grupo OH⁻ em sua estrutura cristalina, formando a metacaulinita^(9,10). A perda de massa totalizou 8,97%.

A Fig. 1(c) apresenta a DTA do resíduo CM. Nela observa-se picos em temperaturas inferiores aos correspondentes picos no resíduo SM. Isto é decorrente do rearranjo das ligações químicas no vidro, com a presença de ligações iônicas, características da presença do íon Ca⁺, o que favorece a formação da mulita⁽¹¹⁾.

O aumento da viscosidade do líquido formado devido a presença do CaO, foi atribuído como causa da retenção e dificuldade de liberação de gases formados devido a decomposição dos óxidos constituintes da mistura próximo à temperatura de fusão, o que resultou na expansão do líquido precursor e expulsão do mesmo do cadinho na forma de espuma.

Na Fig. 1(d) é mostrada a análise termogravimétrica do resíduo CM. Observa-se que houve 4,6 % de perda de massa entre 400 e 500°C, o que pode estar relacionado à perda de hidroxilas da caulinita para formação da metacaulinita^(9,10) ou à decomposição de carbonatos induzida pelo CaO acrescentado na mistura inicial. A perda de massa foi de 6% entre 500 a 1263°C, totalizando 10,6% na amostra.

A Fig. 2(a) apresenta o DRX da amostra de resíduo SM. Verifica-se que do ponto de vista mineralógico é constituído basicamente de SiO₂ (Quartzo), (K₂(Fe_{2,786}Mg_{2,321}Ti_{0,55})(Al_{2,413}Si_{5,587}O₂₀)(OH)₄ (Biotita) e Na(AlSi₃O₈) (Albita). Estes resultados confirmam a presença dos principais constituintes das rochas metamórficas, que são ricas em feldspato e quartzo.

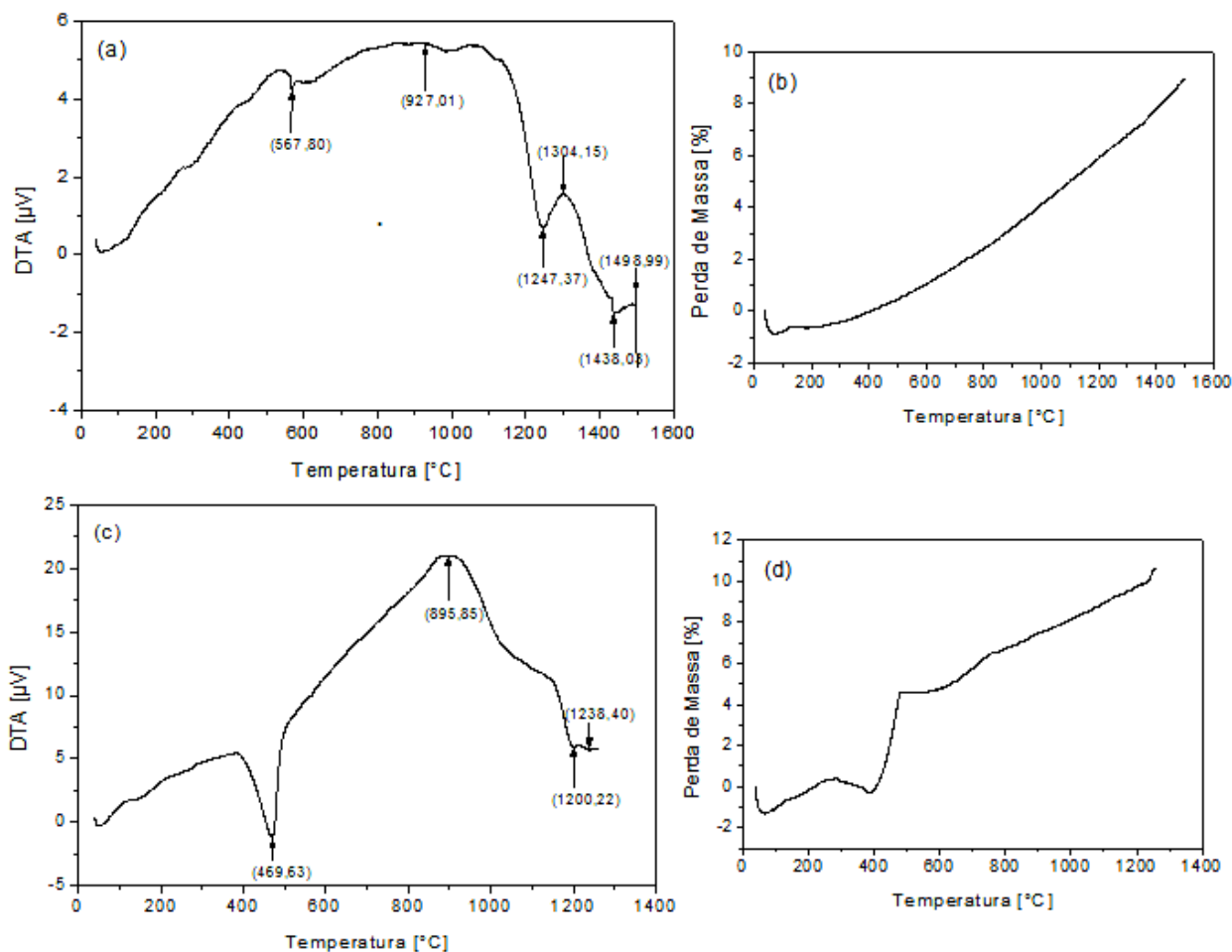


Figura 1. Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG): (a) e (b) do resíduo SM; (c) e (d) do resíduo CM, respectivamente.

A Fig. 2(b) mostra o DRX da amostra SM submetida a 1000°C. Pode-se observar a presença das seguintes fases cristalinas: SiO₂ (Quartzo), Na(AlSi₃O₈) (Albita) e KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂ (Muscovita). Comparando esses resultados com a Fig. 2(a), percebe-se que com o aumento da temperatura, as fases predominantes, Quartzo e Albita, permaneceram, e também possibilitou o surgimento da fase Muscovita, geralmente encontrada em granito.

A Fig. 2(c) apresenta o DRX do vidro, no qual não foi identificada a presença de fase cristalina, sendo a amostra completamente amorfa, associada à organização estrutural vítrea comum a este material.

Na micrografia do vidro observa-se uma estrutura lisa, característico de um material amorfo, o que concorda com o difratograma do mesmo supracitado. A massa específica do vidro obtido foi de 2,651 ± 0,244 g/cm³.

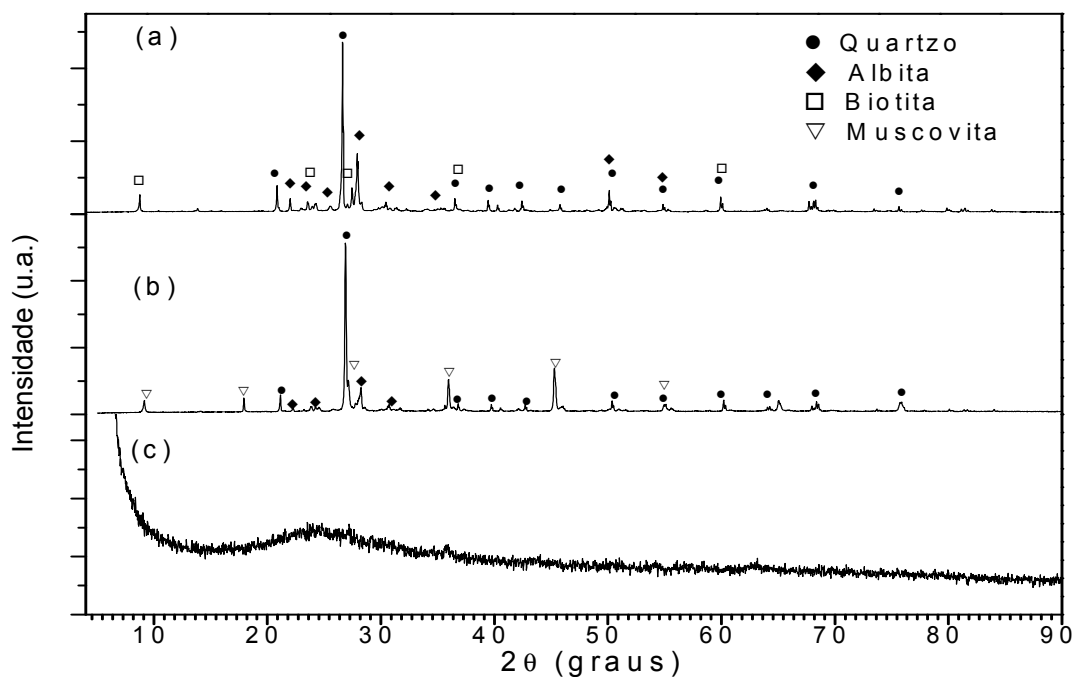


Figura 2. Difratoograma de raios X: (a) do resíduo SM; (b) do resíduo SM à 1000°C e (c) do vidro.

Nota-se que o vidro possui uma coloração marrom avermelhado logo após sua fusão, decorrente da temperatura, Fig. 4(a), e tons mais escuros, após o resfriamento, Fig. 4(b). Após o recozimento, e subsequente resfriamento, a coloração encontrada foi azul escuro, Fig. 4(c – e). Esta coloração é favorável para conferir brilho e cor na cerâmica de revestimento, por exemplo. Analisando o resultado obtido através da FRX, em conjunto com os estudos de Alves⁽¹²⁾, pode-se dizer que possivelmente a coloração final provem da presença de manganês e de ferro, que fornecem coloração preta e verde-azulado, respectivamente.

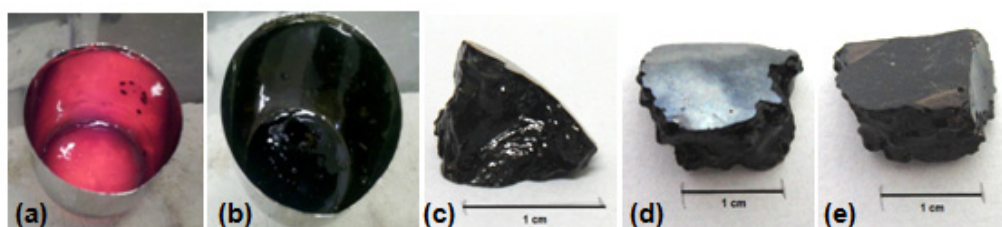


Figura 3. Resíduo SM: (a) após fusão e (b) após resfriamento. (c), (d) e (e) Vidrado proveniente da amostra SM após recozimento.

CONCLUSÕES

Os resíduos de rochas ornamentais apresentam grande potencial para serem reutilizados como matéria-prima em vidrados, pois possuem composições

semelhantes aos vidrados comerciais. Porém apresentam temperatura de fusão próxima de 1200°C e alta viscosidade, o que pode atrapalhar o processamento industrial, já que dificulta que o vidro seja vertido do cadinho no molde. Neste caso seria necessário adicionar pequenas quantidades de fundentes à mistura (Na_2CO_3 ou NaOH, por exemplo), para ajuste de composição e condições de processo. Por outro lado proporciona um vidro com aparência brilhante e coloração nobre, de interesse comercial, tendo assim potencial para emprego como revestimento em cerâmica vermelha. Sendo assim, verifica-se a importância de um estudo composicional que mantenha as características estéticas positivas do material, e contribua na sua redução de viscosidade. A utilização de resíduo em processamento cerâmico contribui para a mitigação dos impactos ambientais e sustentabilidade no setor mineral.

REFERÊNCIAS

1. MANHAES, J. P. V. T.; MOREIRA, J. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental. **Cerâmica**, v.55, n.336, p. 371-378, 2009.
2. BALDOTTO, M. A.; ASPIAZÚ, I.; SILVA, A. P.; CORRÊA, M. L. T.; VENEGAS, V. H. A. Potencialidade agrônômica do resíduo de rochas ornamentais. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, n. 3, p. 1-8, 2007.
3. SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.2, n. 3-4, Maio/Agosto, 1997.
4. NAVARRO, J.M.F. **El Vidrio**. Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundacion Centro Nacional del Vidrio, 3ª ed: Madrid, 2003.
5. SORLÍ, S.; TENA, M. A.; MESTRE, A.; LLUSAR, M.; MONRÓS, G. Efeito da Fase Principal Devitrificada sobre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas de Vidrados Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.10, n. 1, Janeiro/Fevereiro, 2005.
6. ALMEIDA, R. N. de; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M. C. de. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. **Cerâmica**, v.53, p. 57-61, 2007.
7. XAVIER, G. C.; SABOYA, F.; MAIA, P. C. A.; ALEXANDRE, J. Análise de processos de degradação acelerada em laboratório para estudo da durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito. **Cerâmica**, v.55, p. 1-10, 2009.

8. MENEZES, R. R.; DE ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 225-235, 2007.
9. SANTOS, G. M. dos. **Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha**. 2001. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
10. GEROTTO, M. V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**. v.46, p. 200-209, 2000.
11. FERRARI, K. R.; FIGUEIREDO, P. M.; MACHADO, L. A.; PASCHOAL, J. O. A. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. **Cerâmica Industrial**. v.5, n. 2, Março/Abril, 2000.
12. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos – química nova na escola. Edição especial, Fevereiro, 2001.**

PRODUCTION GLAZE FROM DIMENSION STONE RESIDUES

ABSTRACT

Sought to produce glaze from dimension stone residues for later usage on ceramic tile. Two compositions were studied: pure residue, denominated SM and residue CM with 25% (m/m) of CaO. The powders were characterized by the chemical composition (FRX), thermal analysis (DTA/TG) and crystalline phases (DRX). The residues are basically constituted by Quartz and Albite and the fusion temperatures are of approximately 1200°C. CM sample foamed during the heating close the fusion temperature, disadvantaging for future application as glaze if the composition is maintained. The glaze was characterized by crystalline phases (DRX), microstructure (MEV) and specific mass (Picnometry). The glaze presented amorphous structure and dark blue color, able to confer brightness and color to the ceramic tile, and therefore it has potential to be used as raw material for industry glaze.

Key-words: residue, glaze, dimension stone, ceramic tile.