



Estudo da microestrutura de cerâmicas incorporadas com resíduo de rochas ornamentais proveniente do tear multifio

Study of the microstructure of ceramics incorporated with ornamental stone waste from multiwire gang

DOI: 10.55905/oelv21n10-072

Recebimento dos originais: 01/09/2023

Aceitação para publicação: 02/10/2023

Maria Angélica Kramer Sant'Ana

Mestra em Engenharia de Minas

Instituição: Centro de Tecnologia Mineral do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (CETEM – MCTI)

Endereço: Rodovia Cachoeiro x Alegre, km 5, s/nº, Morro Grande, Cachoeiro de Itapemirim - ES, CEP: 29311-970

E-mail: mariaangelicaks@gmail.com

Mariane Costalonga de Aguiar

Doutora em Química

Instituição: Centro de Tecnologia Mineral do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (CETEM – MCTI)

Endereço: Rodovia Cachoeiro x Alegre, km 5, s/nº, Morro Grande, Cachoeiro de Itapemirim - ES, CEP: 29311-970

E-mail: maguiar@cetem.gov.br

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Doutora em Engenharia Química

Instituição: Centro de Tecnologia Mineral do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (CETEM – MCTI)

Endereço: Rodovia Cachoeiro x Alegre, km 5, s/nº, Morro Grande, Cachoeiro de Itapemirim - ES, CEP: 29311-970

E-mail: mborlini@cetem.gov.br

RESUMO

O setor industrial cerâmico no Brasil abriga aproximadamente 5.437 empresas atuantes no segmento de Indústrias Cerâmicas e Olarias. Sabe-se também que as indústrias de rochas ornamentais geram resíduos em demasia. Este trabalho tem o objetivo de estudar a microestrutura das cerâmicas sinterizadas com a incorporação de resíduo da serragem por multifio de blocos de rochas na massa cerâmica industrial, visando promover a utilização do resíduo de rocha ornamental e melhorar artefatos cerâmicos. Foram preparadas massas com incorporação de 0, 20 e 50% em massa dos resíduos na massa cerâmica industrial. Corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial e



sinterizados a 850 e a 1050°C. Os ensaios realizados para a caracterização da microestrutura foram o de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Com os testes efetuados observou-se que a utilização dos resíduos na incorporação de massas cerâmicas é possível e inclusive pode melhorar a microestrutura das cerâmicas.

Palavras-chave: resíduo, cerâmica, microestrutura.

ABSTRACT

The ceramic industrial sector in Brazil comprises approximately 5,437 active companies in the Ceramics and Brickworks segment. It is also known that the ornamental stone industries generate too much waste. The objective of this work is to study the microstructure of sintered ceramics with the incorporation of sawdust waste by multiwire gang saw of ornamental stone blocks in the industrial ceramic mass, aiming to promote the use of the waste and improve ceramic artifacts. Masses were prepared incorporating 0, 20 and 50% by weight of the wastes in the industrial ceramic mass. Test specimens were formed by uniaxial pressing and sintered at 850 and 1050°C. The X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) tests were used for the observation of the microstructure. With the tests carried out it was observed that the use of the wastes in the incorporation of ceramic masses is possible and can even improve the microstructure of the ceramics.

Keywords: waste, ceramic, microstructure.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor industrial cerâmico abriga aproximadamente 5.437 empresas atuantes no segmento de Indústrias Cerâmicas e Olarias, responsáveis pela fabricação mensal de cerca de 6,54 bilhões de unidades de blocos, telhas e outros produtos empregados e relevantes para a construção civil (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2020).

Apesar de tratar-se de um setor grande e importante, as indústrias de cerâmica vermelha no Brasil enfrentam dificuldades de produção, utilizando técnicas por vezes obsoletas para a fabricação dos produtos, dificultando o desenvolvimento e a melhoria do setor (AMARAL et al., 2018).

O Brasil ocupa uma posição de destaque na produção de rochas ornamentais no mercado mundial, sendo que somente no primeiro trimestre de 2023, o setor exportou



cerca de 364,3 mil toneladas de rochas, gerando uma receita expressiva de aproximadamente US\$ 223,8 milhões (ABIROCHAS, 2023).

A produção das rochas ornamentais passa por etapas de extração e beneficiamento até chegar ao produto final comercializado. O beneficiamento pode ser subdividido como primário, onde os blocos são divididos em chapas, e secundário às etapas de acabamento destas chapas (VIDAL et al., 2014).

Toda a cadeia produtiva da extração ao beneficiamento gera grande quantidade de resíduos finos e grossos que são destinados a aterros. Foi estimado que aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de resíduos finos são gerados por ano no Brasil (CAMPOS et al., 2014).

O resíduo fino de rocha ornamental, também denominado fino gerado no beneficiamento de rochas ornamentais (FIBRO) tem variadas propriedades que podem ser muito interessantes para sua utilização como matéria prima. A utilização destes na construção civil já tem sido estudada e torna-se uma maneira de mitigar os danos ambientais causados por estes quando apenas descartados (GADIOLI et al., 2022; AGUIAR et al., 2022, LIMA et al., 2021, CAMARA et al., 2021, NASCIMENTO, 2020, GOMES et al., 2020, SANT'ANA et al., 2019).

Sabe-se que a massa cerâmica argilosa, fundamental na produção de cerâmica vermelha, possui facilidade de incorporação de materiais. Com isso, a incorporação de resíduos industriais em matérias cerâmicas tem sido estudada e ganhado destaque como uma estratégia significativa para buscar alternativas de matérias-primas, ao mesmo tempo que se busca uma destinação ambientalmente responsável para os resíduos, contribuindo assim para o desenvolvimento sustentável. Além de suas vantagens nesse sentido, essa prática pode enriquecer as propriedades dos produtos cerâmicos, ao mesmo tempo que contribui para a redução da extração da matéria-prima argila, que é um bem não renovável.

O presente trabalho apresenta uma continuidade de trabalho prévio (SANT'ANA e GADIOLI, 2018; SANT'ANA et al., 2019) onde foram obtidos resultados de propriedades tecnológicas (absorção de água e resistência a flexão) melhores com a incorporação deste resíduo.



O objetivo deste trabalho é estudar a microestrutura de cerâmicas incorporadas com os resíduos finos provenientes da serragem por teares multifio de rochas ornamentais. Este trabalho contribuiu para o processo de elaboração de proposta de instrução normativa da utilização de finos do beneficiamento de rochas ornamentais nas indústrias cerâmicas.

2 METODOLOGIA

Foram utilizadas neste trabalho as matérias-primas: resíduo proveniente da serragem por tear multifio de blocos de rochas ornamentais silicáticas coletado em empresa em Cachoeiro de Itapemirim-ES e massa cerâmica industrial da região de Paineiras, Itapemirim-ES. A Tabela 1 mostra a composição química por fluorescência de raios-X (FRX) do resíduo e da massa cerâmica, esta de característica caulinitica (SANT'ANA et al., 2019).

Tabela 1 - Composição química por FRX (%) das matérias-primas.

Amostra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	*PPC
Resíduo	5,5	0,46	17,0	69,9	0,14	3,4	1,5	0,24	1,3	0,55
Massa cerâmica	0,17	0,93	31,2	47,4	0,21	0,80	0,26	1,1	6,0	11,6

*PPC = Perda por calcinação
Fonte: SANT'ANA et al. (2019).

Além disso, SANT'ANA et al. (2019) encontrou as fases cristalinas das matérias primas por Difração de Raios-X (DRX), onde para o resíduo foram quartzo, microclina, albita e muscovita e para a cerâmica foram quartzo, caulinita, vermiculita, muscovita, gibbsita e sepiolita.

Foram preparadas massas a partir da massa industrial e do resíduo de serragem com as seguintes composições: massa cerâmica sem adição de resíduo 0% (M0%) e massas com incorporações de 20 (M20%) e 50% (M50%) de resíduo. As massas foram conformadas por prensagem uniaxial a 10 toneladas-força utilizando uma matriz de aço com dimensões de 114x25 mm e 60g de massa, obtendo-se 30 corpos de prova (Figura 1).

Figura 1. Corpos de prova confeccionados.



Fonte: Autores (2023).

Os corpos de prova foram secos a 110°C e sinterizados a temperaturas de 850 e 1050°C (Figura 2) com taxa de aquecimento de 2°C/min. O resfriamento aconteceu naturalmente pela inércia do próprio forno. Os corpos de prova obtidos foram preparados para realização de ensaios para verificar a microestrutura do material.

Figura 2. Corpos de prova dispostos no forno para realização da queima.



Fonte: Autores (2023).



Para análise microestrutural, foram realizados os ensaios de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

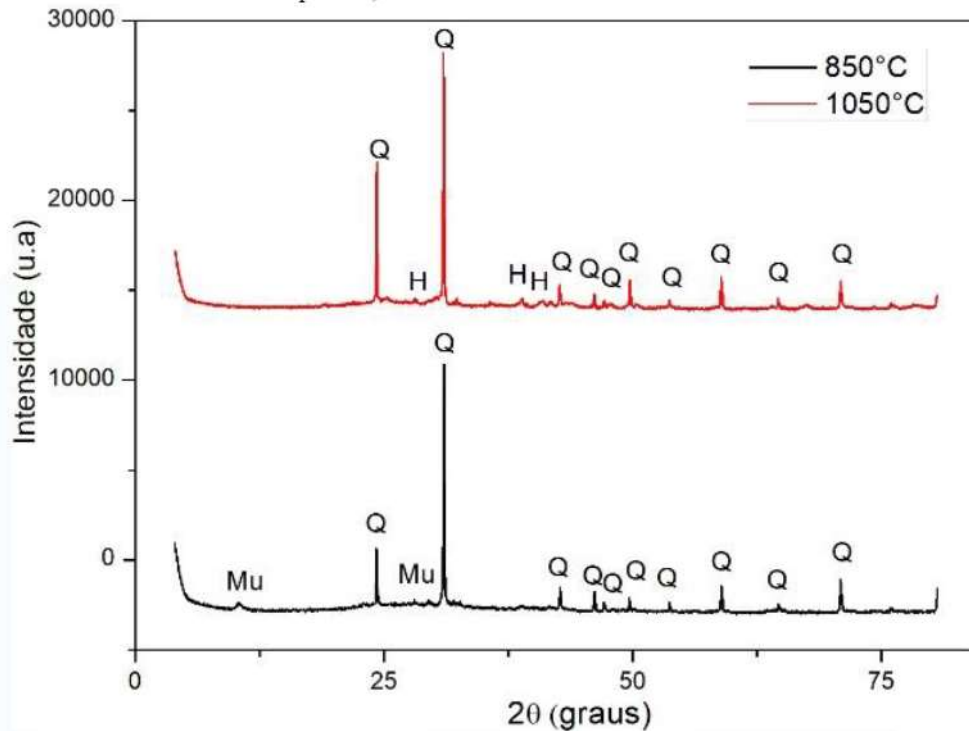
As observações por MEV foram efetuadas em equipamento LEO S440 por ERE (elétrons retroespalhados) e resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram obtidos.

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos corpos de prova sinterizados foram determinados pelo método do pó, coletado em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3, 4 e 5, apresentam os difratogramas de raios-X dos corpos de prova confeccionados com massa cerâmica pura e das massas incorporadas com o resíduo. Na massa M0% (Figura 3) sinterizada a 850°C observa-se a presença de fases cristalinas: quartzo (SiO_2) e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$). A 1050°C apresentam quartzo e hematita (Fe_2O_3). O quartzo e a muscovita são fases ditas residuais, ou seja, provenientes da matéria-prima no seu estado natural. Já a hematita é proveniente da desidratação de hidróxidos de ferro, eventualmente presentes nas argilas.

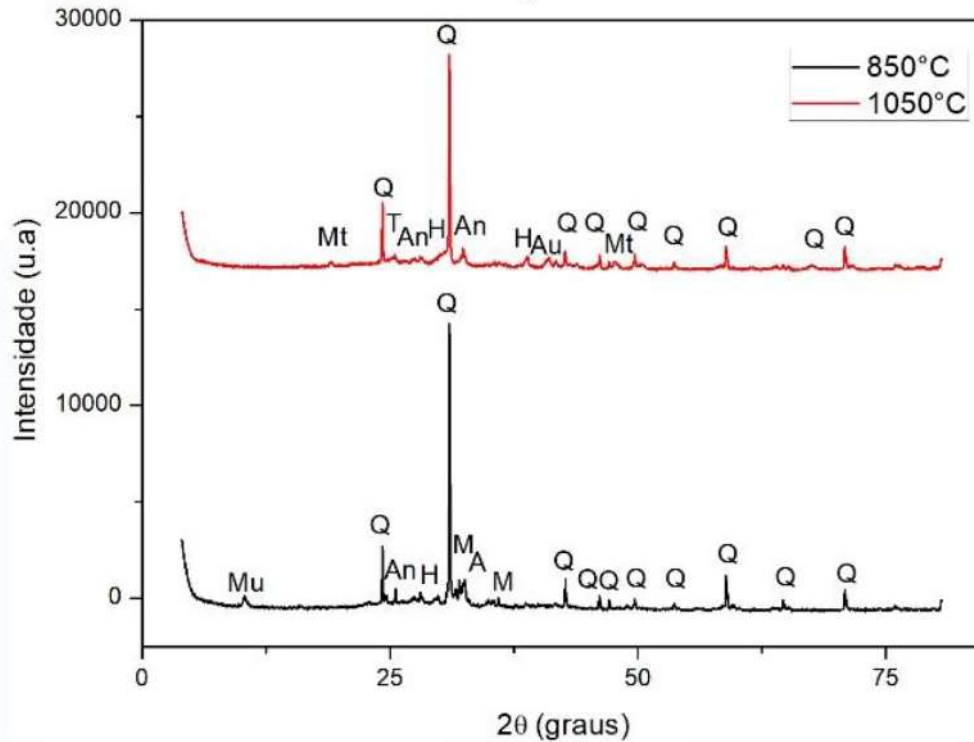
Figura 3. Difratoformas de raios-X da formulação de 0% nas temperaturas de 850°C e 1050°C. Q= quartzo, Mu= muscovita e H= hematita.



Fonte: Autores (2019).

Na M20% (Figura 4) sinterizada a 850°C foram identificadas as fases cristalinas: muscovita, quartzo, anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), hematita, microclina (KAlSi_3O_8) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Já a 1050°C, foram identificadas: mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), quartzo, tridimita (SiO_2), hematita, anortita e augita ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)$). A mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita, fase amorfa formada a partir da eliminação de água de constituição da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A tridimita encontrada trata-se de uma das fases da sílica, e seu aparecimento pode ser justificado pela alta temperatura.

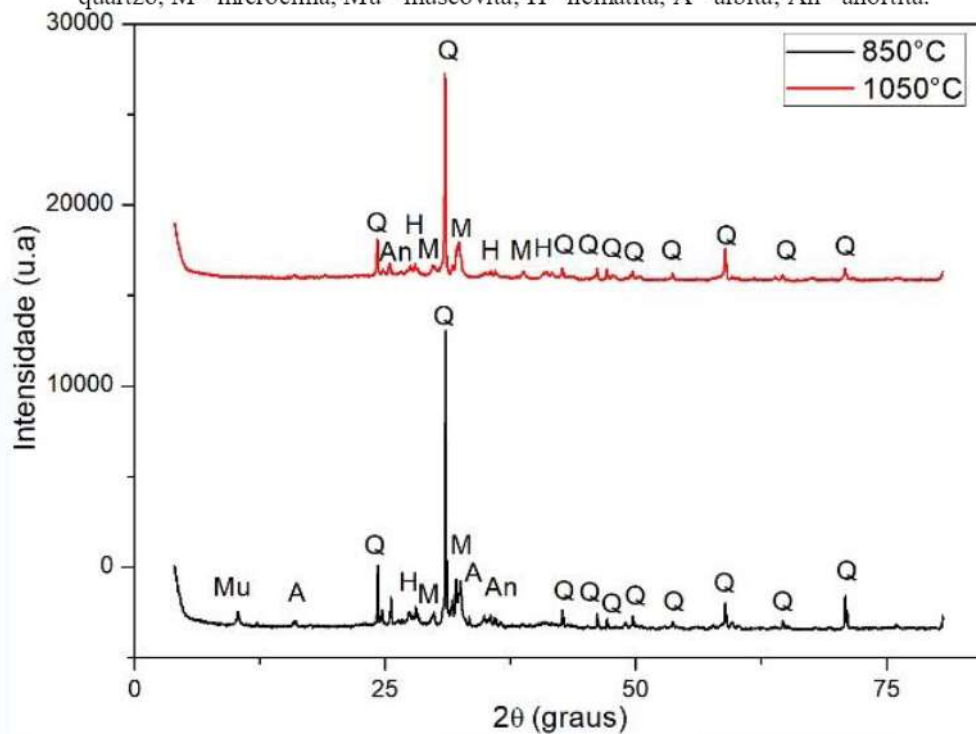
Figura 4. Difratoformas de raios-X da formulação de 20% nas temperaturas de 850°C e 1050°C. Q= quartzo, M= microclina, Mu= muscovita, H= hematita, A= albita, An= anortita, Mt= mulita, T= tridimita, Au= augita.



Fonte: Autores (2019).

Para a M50% (Figura 5) na temperatura de 850°C foram identificados muscovita, quartzo, hematita, microclina, anortita e albita. A microclina pode contribuir no processamento cerâmico por ser capaz de se comportar como fundente durante o estágio de queima. Para M50% a 1050°C as fases encontradas foram quartzo, anortita, hematita e microclina.

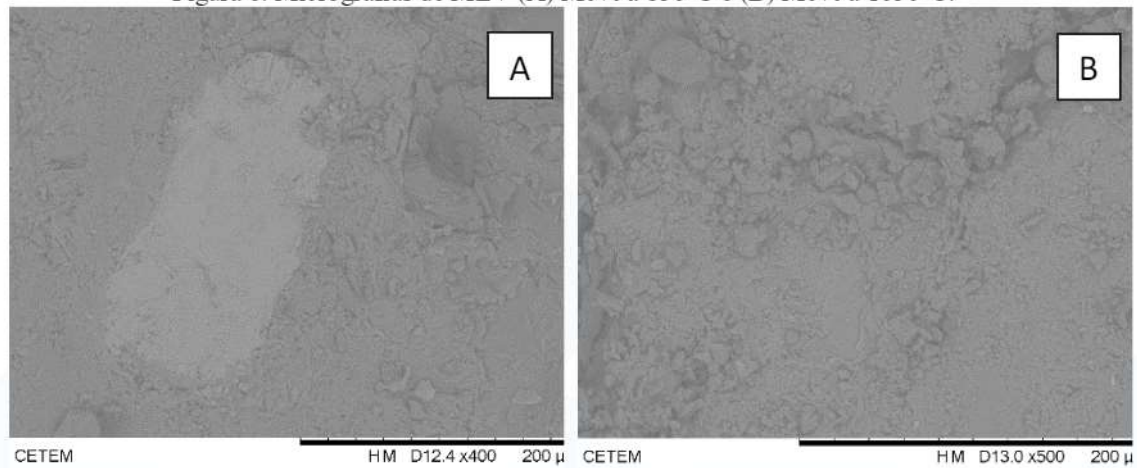
Figura 5. Difratoformas de raios-X da formulação de 50% nas temperaturas de 850°C e 1050°C. Q= quartzo, M= microclina, Mu= muscovita, H= hematita, A= albita, An= anortita.



Fonte: Autores (2019).

A Figura 6 mostra a microestrutura das cerâmicas com incorporações de 0%, A Figura 7 as de 20% e a Figura 8 as de 50% de resíduo, M0%, M20% e M50% respectivamente, sinterizadas a 850 e a 1050°C. Nas micrografias das amostras M0% (Figura 6), os grãos são rugosos e parcialmente aderidos, sendo um pouco mais aderidos a temperatura de 1050°C (Figura 6 (B)). Trata-se de particularidades das argilas caulínicas. Nota-se também superfície bastante porosa em relação às outras composições. Mesmo na temperatura de 1050°C, a cerâmica apresenta porosidade, em função do caráter refratário das argilas, necessitando a adição de fundentes. O mapeamento de EDS da Figura 6 (A) apresentou picos de Fe, Al, Si e O, que são basicamente os constituintes da massa cerâmica, conforme mostra a composição química.

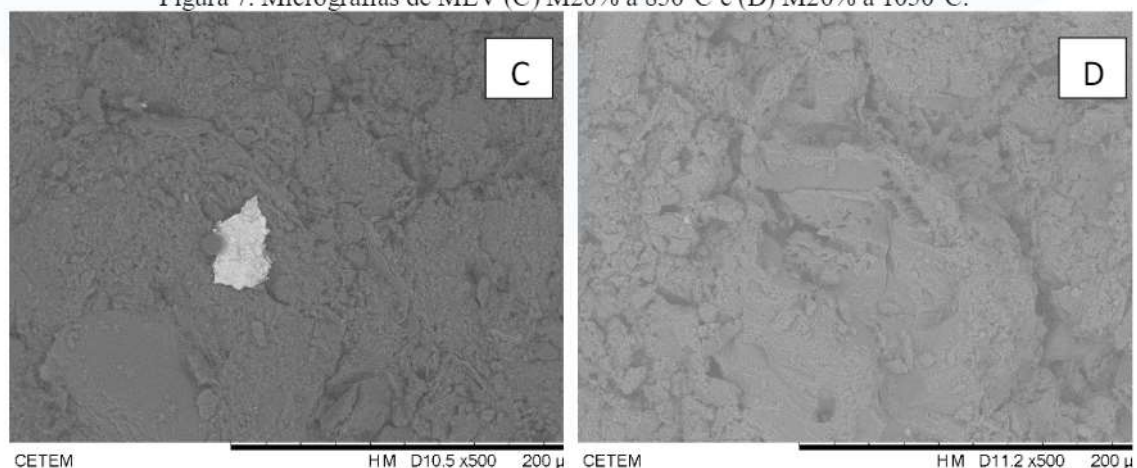
Figura 6. Micrografias de MEV (A) M0% a 850°C e (B) M0% a 1050°C.



Fonte: Autores (2019).

A M20% sinterizada a 850°C (Figura 7 (C)) apresenta superfície semelhante à cerâmica sem resíduo, rugosa e porosa, com uma ligeira adesão das partículas mais finas. Na micrografia (Figura 7 (D)) a 1050°C, apesar de encontrar porosidade, esta é menor que a cerâmica sem resíduo. Nesta amostra houve maior formação de fase líquida, principal mecanismo para a consolidação microestrutural da cerâmica, diminuindo a porosidade e provocando melhoria das propriedades tecnológicas.

Figura 7. Micrografias de MEV (C) M20% a 850°C e (D) M20% a 1050°C.

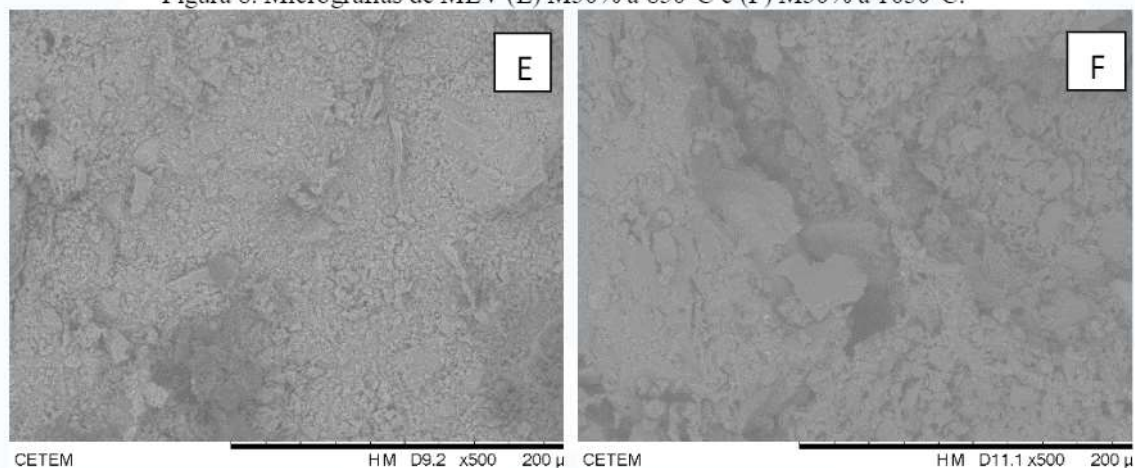


Fonte: Autores (2019).

Nas micrografias da M50% (E) e (F) (Figura 8), percebe-se que a maior porcentagem de resíduo causou maior efeito na microestrutura. Essa composição a 850°C

(Figura 8 (E)) apresenta superfície rugosa e também porosa. Percebe-se que os grãos estão mais dispersos com uma porosidade aparentemente maior. Já a 1050°C (Figura 8 (F)), teve-se uma maior unificação dos grãos, e assim uma menor porosidade devido a maior formação de fase líquida no processo de sinterização. Os resultados já obtidos de resistência à flexão mostram que essas cerâmicas com 50% de resíduo a 1050°C apresentaram resistência aproximadamente 45% maior que as com apenas massa cerâmica queimadas na mesma temperatura. Isto justifica-se devido à alta porcentagem de óxidos fundentes presente no resíduo de serragem. O EDS mostrou picos de Fe, Al, Si, O, Mg e Na.

Figura 8. Micrografias de MEV (E) M50% a 850°C e (F) M50% a 1050°C.



Fonte: Autores (2019).

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos percebeu-se que as cerâmicas queimadas a temperaturas de 1050°C apresentam uma melhoria da microestrutura do material, devido a formação de fase líquida. O resíduo adicionado na massa cerâmica se comporta como inerte quando sinterizados em baixas temperaturas. As cerâmicas queimadas a 1050°C com incorporação de 50% de resíduo obtiveram valor de resistência 45% maior que os da cerâmica sem resíduo (SANT'ANA e GADIOLI, 2018).

Das fases cristalinas identificadas, vale ressaltar o surgimento de hematita por desidratação de hidróxidos de ferro em todas as composições sinterizadas a 1050°C. E na



composição de 20% a 1050°C houve o aparecimento da mulita (proveniente da decomposição da metacaulinita) e da tridimita (uma das fases da sílica).

Conclui-se então, em questão de microestrutura a incorporação de resíduo de granito em massas cerâmicas industriais pode ser tecnicamente viável e pode melhorar a estrutura do artefato cerâmico. Assim sendo, pode-se promover vantagens econômicas, tecnológicas e ambientais, impulsionando um desenvolvimento sustentável para os setores envolvidos. Esses resultados colaboram para a normatização do uso do resíduo pelas indústrias cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CETEM, ao CNPq, à FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo) processo nº. 80857019, processo nº. 2022-50D9P e processo nº. 2022-3RGD8.



REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.C.de., GADIOLI, M.C.B., SANT'ANA, M.A.K, ALMEIDA, K.M.de., VIDAL, F.W.H., VIEIRA, C.M.F., **Red Ceramics Produced with Primary Processing Fine Waste of Ornamental Stones According to the Circular Economy Model**, *Sustain.* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su141912887>.

AMARAL, L. F., CARVALHO, J. P. R. G., SILVA, B. M., DELAQUA, G. C. G., NEVES, S. M., VIEIRA, C. M. F. **Development of Ceramic Paver With Ornamental Rock Waste**. *J Mater Res Technol.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.009>

Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais - ABIROCHAS. (2023). **Balanco das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais no 1º trimestre de 2023**. Informe: 01/2023. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br>

CAMARA, G. R. et al. **Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem – Parte I**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021. Série Rochas e Minerais Industriais, 30. 71p.

CAMPOS, A. R et al.: **Resíduos: Tratamento e Aplicações Industriais**. In: VIDAL, F.W. H. et al. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2014, capítulo 9, p. 435.

GADIOLI, M.C.B., AGUIAR, M.C.de., VIDAL, F.W.H., SANT'ANA, M.A.K., ALMEIDA, K.M.de., GIORI, A.J.N., **Incorporation of Ornamental Stone Waste in the Manufacturing of Red Ceramics**, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 5635. <https://doi.org/10.3390/ma15165635>.

GOMES, V. R., BABISK, M. P., VIEIRA, C. M. F., SAMPAIO, J. A., VIDAL, F. W. H., & GADIOLI, M. C. B. (2020). **Ornamental stone wastes as an alternate raw material for soda-lime glass manufacturing**. *Materials Letters*, 269, 127579. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127579>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Tabela 7752 – Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e os produtos – Prodlists Indústria 2016 e 2019**. (2020).

LIMA, A. F., PICANÇO, M. de S., POMPEU NETO, B.B., COELHO, G.T.F. **Resíduos de rochas ornamentais como agregado miúdo para a constituição de concretos estruturais** (Ornamental stone wastes as fine aggregate for the constitution of structural concrete). *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 7, p. 66500-66512, 2021.

NASCIMENTO, A. S.; SANTOS, C. P. dos; De MELO, F. M. C. de; OLIVEIRA, V. G. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MACEDO, Z. S.; OLIVEIRA, H. A. de.; **Production of plaster mortar with incorporation of granite cutting wastes**. *Journal of Cleaner Production*, v. 265, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121808>. Acesso em: 11 ago. 2023.



SANT'ANA M.A.K., GADIOLI M.C.B., BABISK M.P., VIEIRA C.M.F. (2019) **Use of Waste of Ornamental Stone in Ceramic Mass Incorporation in Brazil**. In: Ikhmayies S., Li J., Vieira C., Margem (Deceased) J., de Oliveira Braga F. (eds) Green Materials Engineering. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.

SANT'ANA, M. A. K., GADIOLI, M. C. B. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de resíduos de rochas em massas cerâmicas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. (Série Tecnologia Ambiental, 104).

VIDAL, F.W.H., AZEVEDO, H.C.A., CASTRO, N.F. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014, 700p.