Preparação e caracterização de sistemas chamote/argila visando o reaproveitamento de descartes industriais

(Preparation and characterization of systems grog/clay to the recycling of industrial residues)

M. D. P de Morais¹, R. S. Macedo², C. M. O. Raposo³

^{1,3}Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da Universidade Federal de Campina Grande
²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio
Veloso, 882, PB 58109-970
matheus.dpm@hotmail.com, reginaldo@dema.ufcg.edu.br, raposo@dmg.ufcg.edu.br

Resumo

A contribuição do setor ceramista relativa aos bens produzidos nacionalmente reflete a informalidade vigente nas olarias associada ao desconhecimento, em sua maioria, daqueles que manufaturam os produtos. Na região do nordeste, mais especificamente na Paraíba, a indústria de cerâmica vermelha também vivencia tal problemática associada à falta de um protocolo mais efetivo. Desse modo, este projeto foi desenvolvido visando contribuir para reduzir os impactos ambientais originados pela olaria Santa Cecília Ltda., PB, Brasil avaliando-se nova formulação com reaproveitamento do descarte, chamote. A caracterização dos materiais foi realizada por difração de raios X, por fluorescência de raios X por energia dispersiva, por microscopias, óptica e eletrônica de varredura. Os sistemas, chamote/amostras, queimados a 800, 900 e 1000 °C foram também avaliados quanto às características cerâmicas.

Palavras-chave: reaproveitamento, formulação, caracterização.

Abstract

The contribution of the ceramist industry relative on the gross domestic product reflects the existing informality in brickwork associated with unawareness, mostly those, who manufacture products. In the northeastern region, more specifically in Paraíba, the red ceramic industry also experienced such problems associated the absence of a more effective protocol. Thus, this project was developed aiming reduce the environmental impacts arising in the brickwork by Santa Cecília Ltda., PB, Brazil, evaluating new formulation and recycling disposal, grog. The material characterization was performed by X-ray diffraction, by X-ray fluorescence energy dispersive, by optical and scanning electron microscopy. The systems, grog/samples sintered at 800, 900 and 1000 °C were also evaluated for ceramic characteristics. **Keywords:** recycling, formulation, characterization.

INTRODUÇÃO

A indústria de cerâmica vermelha ou estrutural, modelada mediante crescimento econômico rápido, esteve suportada em novas metodologias de produção com o uso de recursos naturais abundantes e de baixo custo. Em um primeiro momento, os resíduos sólidos descartados não foram visualizados como uma causa possível de impacto ambiental. A realidade atual mostra que, associado ao desenvolvimento econômico está à problemática ambiental oriunda da grande quantidade destes resíduos gerados e descartados aleatoriamente. O reaproveitamento destes sólidos, de fontes industriais quaisquer, tem sido objetivo das empresas tendo em vista a necessidade de práticas ambientais cada vez mais limpas, tecnologia verde, as quais favorecem não somente a obtenção da licença ambiental, mas, sobretudo a aceitação da própria sociedade para atuação no mercado [1-4].

A contribuição do setor ceramista brasileiro, relativa ao Produto Interno Bruto, PIB, é discreta, em torno 1% sendo 40% especificamente relativa à cerâmica estrutural. A média de produtividade deste segmento no país é da ordem de 15 mil peças/operário/mês variando de acordo com a região. Uma significativa produção mensal por empresa foi registrada em 2009 com 1,3 milhão de peças/empresa com uma produtividade média 15,3 milheiros/trabalhador. Em relação à produção regional o Sudeste do país destacase com 44,4% da produção e o Nordeste e Sul apresentam produções semelhantes de 21,3%. Na região do Nordeste brasileiro os estados da Bahia e do Ceará são responsáveis por metade desta produção. Na Paraíba a produção, em 2008, de mil milheiros/mês foi de 117,3 correspondendo a 0,016% da produção regional e as empresas ceramistas registradas são em número, apenas, de 57, equivalente a 5,7% de um total de 1003 empresas distribuídas em toda a região nordestina [5, 6]. No entanto, o setor cerâmico é produtor potencial de resíduos sólidos, tendo esta problemática associada diretamente ao grau de automação e de tecnologia empregados. Nas regiões do sul e do sudeste do Brasil as empresas apresentam maior nível de desenvolvimento tecnológico, seguem-se as regiões do nordeste, do centrooeste e finalmente do norte. No país como um todo e, em destaque para a Paraíba, as empresas do setor cerâmico são, quase em sua totalidade, empreendimentos familiares de pequeno a médio porte fazendo uso da lenha, principal fonte de energia, e localizadas próximas às regiões de consumo. Os processos de moldagem são manuais ou mesmo mecânicos, por prensagem ou extrusão sem nenhum controle dos parâmetros operacionais, ou seja, não há suporte tecnológico na área produtiva o que justifica o considerável volume de resíduos sólidos, chamotes, gerados [7-9].

O emprego de tecnologia, o acompanhamento do processo produtivo e a caracterização das matérias-primas e dos produtos têm resultado em uma maior produção com maior valor agregado ao produto final tendo como consequência uma redução no volume de descartes produzido [3].

Com conhecimento de tal problemática na região da Paraíba atrelada ao mercado consumidor de produtos obtidos de empresas com práticas ambientais limpas, este projeto foi desenvolvido visando-se o reaproveitamento de chamote (ISO 14040), originado na olaria Santa Cecília Ltda., PB, Brasil, na elaboração de nova formulação cujo produto final se apresente com propriedades melhoradas, favoreça então sugerir um protocolo de produção mais eficiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de argilas usadas neste trabalho foram cedidas pela olaria Santa Cecília Ltda. - CECIDA, sediada na região de Cachoeira a 20 km de Guarabira, PB-055, Paraíba, Brasil, e então denominadas amostra 1 e amostra 2, sendo padronizadas para 20 mesh. O descarte, chamote, também cedido pela referida olaria, foi reduzido para abertura de 35 mesh, padrão ABNT. Foram preparadas três formulações sendo a formulação 1 com uma relação proporcional de 1:4 (chamote/amostra 1), a formulação 2, também em mesma relação chamote/argila sendo então usada a amostra 2 e a formulação 3 com uma relação de 1:2:2 (chamote/amostras 1 e 2), respectivamente. Para fins de comparação foi elaborada a formulação denominada, formulação 4/ padrão, usando-se o tijolo cedido pela própria olaria.

As amostras de argila foram caracterizadas por difração de raios X, DRX em difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação Cuk α , passo 2° e varredura de 2° a 70°, e por fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX. Para estas amostras, o índice de plasticidade IP também foi avaliado e os parâmetros de Atterberg foram obtidos.

A elaboração dos corpos de prova, blocos cerâmicos,



Figura 1: Fluxograma da linha de produção da olaria de Santa Cecília, PB.



para as formulações seguiu a norma ABNT NBR 15270-1 com dimensões 100 mm x 20 mm x 10 mm em extrusora Verde's 051 a 30 rpm. Foram secos em estufa a 110 °C por ~ 6 h e então queimados a 800, 900 e 1000 °C, respectivamente, com taxa de aquecimento 2 °C.min⁻¹ em forno mufla. Para os sistemas chamote/amostras, preparados foram também avaliados: absorção de água AA, porosidade aparente PA, perda de umidade PU, retração de secagem RS, massa específca aparente MEA, e módulo de ruptura à flexão, obtido em máquina EMIC-DL 10000 operando a 0,5 mm.m⁻¹ e carga de 200 kgf.

Um fluxograma da linha de produção da olaria de Santa Cecília está apresentado na Fig. 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização mineralógica dos materiais, amostra 1, amostra 2 e do tijolo/olaria estão apresentados nas Figs. 2a, 2b e 2c, respectivamente. Em análise dos difratogramas observa-se a presença dos minerais caulinita (C) e quartzo (Q) como predominantes,



Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras: (a) amostra 1; (b) amostra 2 e (c) tijolo/olaria.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of samples: (a) sample 1; (b) sample 2; and (c) brick/brickwork.]

com destaque das reflexões em torno de 27,60° e 26,50°, respectivamente. Vale evidenciar a similaridade dos perfis da amostra 1 e do tijolo/olaria, não somente pela composição mineral, mas sobretudo pelas intensidades dos picos nos planos (101) (Q) e (111) (C), sugerindo apresentarem estes materiais valores de propriedades físicas e de resistência mecânica equivalentes. O difratograma da amostra 2, Fig. 1b, apresenta as principais fases minerais, também a caulinita e o quartzo; no entanto, estão presentes em quantidades, provavelmente equivalentes, sugeridas pelas intensidades das reflexões em $\sim 26,52^{\circ}$ (O) e $\sim 27,48^{\circ}$ (C). Tal fato, sugere que o produto final elaborado, bloco cerâmico, a partir desta matéria-prima, poderá apresentar propriedades gerais melhoradas, quando comparado com aqueles preparados com a amostra 1 e, provavelmente, com o tijolo/olaria [10, 11].

Os resultados de análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva das amostras 1 e 2 e do tijolo estão apresentados na Tabela I. Os argilominerais

Tabela I - Resultados de fluorescência de raios X das amostras 1 e 2 e do tijolo processado a 850 °C.

[Table I - Results of X-ray fluorescence	of samples	1	and 2
and brick processed at 850 °C.]			

Forma do óxido	Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Tijolo (%)
SiO ₂	60,554	62,190	61,071
Al_2O_3	27,554	24,285	25,291
Fe ₂ O ₃	6,007	7,657	7,671
TiO ₂	1,262	1,395	1,222
CaO	0,882	1,994	0,790
K ₂ O	3,554	1,893	3,433
BaO		0,415	0,316
MnO	0,078	0,074	0,082
SrO	0,018	0,059	0,018
ZrO_2	0,058	0,028	0,066
Rb ₂ O	0,019	0,008	0,021
ZnO	0,010		0,010
Y_2O_3	0,010	0,003	0,006

Tabela II - Índice de plasticidade das formulações preparadas, chamote/argila.

[Table II - Plasticity index of the prepared formulations grog/clay.]

Formulação	IP (%)
1	
2	~ 16,55
3	~ 18

Valores de referência/IP - 10 - 30%

caracteristicamente cálcicos, típicos da região de origem, evidenciam perfis composicionais, em destaque na Tabela I, adequados para manufatura de cerâmica estrutural. A correlação da relação Si/Al para as argilas, amostra 1 e amostra 2, mostra valores 2,20 e 2,56, respectivamente, indicando uma carga residual negativa maior para a amostra 1, consequência, provável, das substituições isomórficas do

Tabela III - Valores de absorção de água das formulações preparadas.

[Table III - Contents	of water	absorption	of the	prepared
formulations.]				

Formulação		AA (%)	
Tomuação	800 °C	900 °C	1000 °C
1	$13,49 \pm 0,10$	$13,80 \pm 0,13$	$12,39 \pm 0,32$
2	$11,84 \pm 0,08$	$11,25 \pm 0,02$	$7,54 \pm 0,12$
3	12,63 ± 0,31	$12,76 \pm 0,02$	$10,04 \pm 0,16$

Valores de referência/tijolos maciços^a; blocos cerâmicos^a e telhas^b - < 25%^a; < 20%^b

Tabela IV - Valores médios dos percentuais de perda de umidade e de retração de secagem dos sistemas preparados. [Table IV - Average values of the percentage of moisture loss and drying shrinkage of the prepared systems.]

Formulação	UP (%)	RS (%)
1	$20,20 \pm 0,12$	$4,52 \pm 1,53$
2	$26,72 \pm 0,26$	$6,56 \pm 0,54$
3	$19,66 \pm 0,97$	$4,94 \pm 0,34$

Tabela V - Dados percentuais da massa específica aparente das formulações.

[Table V - Percentage data of the bulk density of the formulations.]

Formulação	800 °C	MEA (%) 900 °C	1000 °C
1	$1,80 \pm 0,00$	$1,81 \pm 0,08$	1,81 ± 0,01
2	$1,92 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,03$	$2,03 \pm 0,01$
3	$1,88 \pm 0,01$	$1,88 \pm 0,00$	$1,95 \pm 0,01$
4	$1,95 \pm 0,00$	$1,94 \pm 0,00$	$1,95 \pm 0,12$

Tabela VI - Dados percentuais da porosidade aparente das formulações.

[Table VI - Percentage data of porosity the formulations.]

Formulação		PA (%)	
Formulação	800 °C	900 °C	1000 °C
1	$24,22 \pm 0,16$	$24,58 \pm 0,30$	$22,46 \pm 0,51$
2	$22,71 \pm 0,24$	$20,95 \pm 0,31$	$24,46 \pm 0,51$
3	$23,81 \pm 0,46$	$24,03 \pm 0,03$	$19,57 \pm 0,23$
4	$21,21 \pm 0,05$	$20,84 \pm 0,50$	$17,55 \pm 0,02$



Figura 3: Gráficos de resistência à flexão: (a) formulação 1, (1chamote:4amostra 1); (b) formulação 2, (1chamote:4amostra 2); e (c) formulação 3, (1chamote: 2amostra 1:2amostra 2).

[Figure 3: Graphics of flexural strength: (a) formulation 1 (1grog:4sample 1); (b) formulation 2 (1grog:4sample 2); and (c) formulation 3 (1grog:2sample 1:2sample 2)].

Formulação 1

Formulação 2

silício pelo alumínio o que então lhe conferi menor acidez quando comparada a amostra 2. Tal caráter está associado à presença do mineral quartzo que em teor mais significativo para a amostra 2 poderá resultar em pontos de fragilidade e, portanto, de ruptura quando então tensionados [12].

Os resultados relativos ao índice de plasticidade das formulações elaboradas, Tabela II, mostram que apenas a formulação 1, em proporção de 1 chamote:4 amostra 1, não evidencia plasticidade. As demais formulações apresentamse dentro dos limites adequados para a elaboração de blocos cerâmicos, variando entre ~ 17 e 19%. Com base nos resultados de absorção de água, Tabela III, todas as formulações se adequam ao fabrico de tijolos macicos, blocos cerâmicos, < 25%, assim como de telhas, < 20%, para todas as temperaturas ensaiadas, 800, 900 e 1000 °C, respectivamente [12, 13]. Desse modo, os resultados mostram que é possível operar o forno com uma redução de 50 °C, temperatura de queima na olaria 850 °C, o que é bastante significativo com reflexo direto no custo final do produto.

Os percentuais de perda de umidade e de retração de secagem estão na Tabela IV. Para as formulações 1 e 3 os valores 4,52 e 4,94% mostram que as elaborações estão dentro das especificações estabelecidas pela NBR 13582 que indica valores $\leq 6\%$ para secagem a 110 °C como adequados para aplicação na elaboração de blocos cerâmicos [14].

Os resultados de massa específica aparente, MEA, Tabela V, mostram para as formulações elaboradas valores médios discretamente reduzidos, em sua maioria, quando comparados à formulação 4/padrão, tijolo/olaria. Em análise dos resultados de porosidade aparente apresentados na Tabela VI, observam-se valores maiores deste parâmetro em todos os casos, por comparação, com a referência, formulação



Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia óptica dos blocos cerâmicos preparados, formulações 1, 2 e 3 a 800, 900 e 1000 °C. A presença de pequenos cristais de quartzo, em destaque pela seta, sugere defeito pontual tipo coração negro.

1000 °C

[Figure 4: Optical micrographs of the prepared samples formulations1, 2 and 3 the 800, 900 and 1000 °C. The presence of small quartz crystals, highlighted by the arrows, suggests occasional blackheart defect type.]



[Figure 5: SEM micrographs of the prepared samples formulation1: (a) 800, (b) 900 and (c) 1000 °C.]



4. Fica o registro, em destaque, para as temperaturas de queima a 800 e 900 °C, formulação 2, valores próximos daqueles da referência padrão, formulação 4, e a 1000 °C para a formulação 3 com valor, neste caso, similar. Tal fato evidencia que os blocos elaborados, provavelmente, guardam resistência mecânica adequada, ou seja, sem aumento do índice de quebra.

Os ensaios de resistência mecânica apresentados

nas Figs. 3a, 3b e 3c mostram baixa resistência para a formulação 1, Fig. 3a, em todas as temperaturas de queima, 800, 900 e 1000 °C, em comparação as demais, formulações 2 e 3. No entanto, todos os resultados mostram-se adequados para elaboração de blocos cerâmicos cujos valores médios variam entre 6,83 a 17,91 MPa. Destacam-se dentre as formulações 2 e 3, Figs. 3b e 3c, os resultados obtidos para queimas realizadas a 800 e 900 °C, 8,29 e 17,91 MPa,



(a) Formulação2_800 °C

(b) Formulação2_900 °C

(c) Formulação2_1000 °C

Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos blocos cerâmicos preparados, formulação 2: (a) 800, (b) 900 e (c) 1000 °C.

[Figure 6: SEM micrographs of the prepared samples, formulation 2: (a) 800, (b) 900 and (c) 1000 °C.]



(a) Formulação3_800 °C

(b) Formulação3_900 °C

(c) Formulação3_1000 °C

Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos blocos cerâmicos preparados, formulação 3: (a) 800, (b) 900 e (c) 1000 °C.

[Figure 7: SEM micrographs of the prepared samples, formulation 3: (a) 800, (b) 900 and (c) 1000 °C.]

respectivamente. Considerando a temperatura de queima, o melhor resultado fica registrado a 800 °C para a formulação 2, 1chamote:4amostra 2, 17,91 M Pa, Fig. 3b. Considerando a composição da formulação, onde ambas as argilas estão associadas, uma redução apenas discreta deste parâmetro não compromete a elaboração do bloco cerâmico, destaca-se então a formulação 3, 17,02 MPa, Fig. 3c.

As micrografias obtidas por microscopias óptica e eletrônica de varredura estão apresentadas na Fig. 4 e Figs. 5, 6 e 7 (a, b e c), formulações 1, 2 e 3 nas temperaturas de queima de 800, 900 e 1000 °C, respectivamente. Tom de cor variado, em função da temperatura de queima adotada associado à presenca de agentes cromógenos, ferro e titânio, em teores médios de, 7,11 e 1,29%, respectivamente, é observado para todas as formulações. A irregularidade observada na direção de fratura está marcada pela presenca de quartzo, em tamanhos e cores variados, caracterizando defeitos pontuais o que imprime fragilidade à peça podendo então ser fator favorável à quebra ou mesmo o surgimento de trincas quando devidamente tensionada, Fig. 4. As imagens por MEV mostram materiais porosos e mudanças estruturais como consequência da variação da temperatura de queima, 800, 900 e 100 °C, Figs. 5, 6 e 7 (a, b e c). O conjunto dos resultados apresentados mostra que a ausência de um protocolo bem definido para a elaboração dos blocos cerâmicos associada à desqualificação dos operários são fatores que só agravam o surgimento dos resíduos sólidos descartados os quais podem ser prontamente minimizados se melhor processados.

CONCLUSÃO

Todas as formulações preparadas mostraram-se adequadas para o fabrico de blocos cerâmicos com adição de 20% de chamote cujas propriedades finais foram melhoradas. As formulações 2 e 3 queimadas a 800 e 900 °C foram destacadas, dentre outras propriedades, pela resistência à ruptura, 8,29 e 17,91 MPa, respectivamente. Recomendase, no entanto, a formulação 3 por possibilitar, além do uso das amostras, 1 e 2, a adição do chamote em percentual máximo de 20%. Ficou constatada, também, a possibilidade de redução de 50 °C em relação à temperatura de queima usada pela olaria de Santa Cecília, PB, 850 °C, o que é extremamente atraente pela redução nos custos do produto final. Desse modo, um protocolo pode ser sugerido relativo ao processo de produção com o reaproveitamento de modo efetivo do descarte até então gerado.

REFERÊNCIAS

[1] M. C. Casa Grande, M. N. Sartor, V. Gomes, D. Hotza, A. P. N. Oliveira, Ceram. Ind. **13** (2008) 34.

[2] Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa, Informe ABIPTI, Ano 22, **11** (2001).

[3] Instituto Nacional de Tecnologia, INT, "Programa de Eficiência Energética en Ladrilleras Artesanales de America Latina para Mitigar el Cambio Climatico", Rio de Janeiro, RJ (2012).

[4] L. O. S. Zanata, V. S. Nandi, Ceram. Ind. 19 (2014) 18.

[5] R. S. Macedo, R. R. Menezes, G. A. Neves, H. C. Ferreira, Cerâmica **54** (2008) 411.

[6] Informe Setorial da Cerâmica Vermelha, Banco do Nordeste (2010).

[7] "Cerâmica Vermelha para Construção: Telhas, Tijolos e Tubos", Estudos de Mercado, SEBRAE/ESPM (2008).

[8] F. A. Ripoli Filho, Cerâmica 43 (1997) 281.

[9] U. S. Prado, J. C. Bressiani, Ceram. Ind. 18 (2013) 7.

[10] Powder Diffraction File, 29-1488.

[11] Powder Diffraction File, 33-1161.

[12] V. R. Batista, J. J. S. Nascimento, A. G. B. Lima, Rev. Matéria **14** (2009) 1088.

[13] C. M. A. Souza, L. Z. L. Rafull, L. B. Vieira, Rev. Bras. Eng. Agr. Amb. **4** (2000) 460.

[14] J. O. A. Paschoal, "Estudos de Parâmetros de Qualidade para a Cerâmica Estrutural Vermelha", S. Carlos, SP (2004) 135.

(Rec. 30/07/2014, Rev. 27/12/2014, Ac. 27/03/2015)