

Uso do resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia na indústria de revestimentos cerâmicos e sua influência nas propriedades físicas dos produtos cerâmicos

Use of solid waste from sand beneficiation process in the ceramic tile industry and its influence on the physical properties of the ceramic products

Sergio Biff¹, Manoel Ribeiro da Silva²

¹ Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI – 88803-330, Criciúma, SC
e-mail: sergio.biff@sc.senai.br

² Instituto de Física e Química - Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI - 37500-903, Itajuba, MG
e-mail: mrsilva@unifei.edu.br

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo, caracterizar e avaliar a viabilidade do uso de um resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia na produção de revestimentos cerâmicos. Para determinar os principais constituintes, o resíduo sólido foi caracterizado por intermédio da análise química por fluorescência de raios X e as principais fases cristalinas foram determinadas por difração de raios X. Para avaliar os efeitos da adição do resíduo em um material cerâmico, o mesmo foi introduzido em uma massa cerâmica nas proporções de 5 e 10%. Os materiais cerâmicos obtidos foram submetidos a ensaios de retração linear, absorção de água e módulo de resistência à flexão, conforme norma NBR 13818 (1997). Adicionalmente, o resíduo sólido e os materiais cerâmicos obtidos neste trabalho foram classificados quanto a potencial periculosidade ao meio ambiente, conforme a norma NBR 10004 (2004). O resíduo sólido apresentou como principais constituintes o óxido de silício e o óxido de alumínio, contendo respectivamente 50,2% e 19,2% em massa, distribuídos nas formas cristalinas de quartzo e caulinita. Os materiais cerâmicos obtidos após sua queima à temperatura de 1100°C, sem adição e com adição de 10% de resíduo sólido, apresentaram respectivamente módulos de resistência à flexão de 13,99Mpa e 14,60Mpa, os resultados de absorção de água para os materiais sem adição e com adição de 10% de resíduo sólido foram respectivamente de 16,96% e 16,63%, valores estes adequados para a aplicação do produto como revestimento cerâmico conforme a norma NBR 13818 (1997). O resíduo sólido foi classificado como não inerte de acordo com a norma NBR 10004 (2004), apresentando desta forma potencial risco ao meio ambiente. Os materiais cerâmicos obtidos com a adição de 10% de resíduo sólido foram classificados como inertes de acordo com a Norma NBR 10004 (2004), demonstrando a capacidade dos materiais cerâmicos em incorporar resíduos sólidos.

Palavras-chave: reciclagem; resíduos sólidos; areia; revestimentos cerâmicos.

ABSTRACT

The current paper had as main aim characterize and assess the use viability of a solid waste from sand beneficiation process in the production of ceramic tiles. To determine the main components the solid waste was characterized by X-ray fluorescence and the main crystalline phases were determined by X-ray diffraction. To evaluate the addition effects of the solid waste over the solid waste was introduced into a ceramic composition in proportions of 5% and 10%. The ceramics materials obtained were subjected to the linear retraction, water absorption and flexural strength analysis according to the Brazilian standard NBR 13818 (1997). Additionally, the solid waste and the ceramic materials obtained in this study were classified according to the Brazilian standard NBR 10004 (2004) to assess the potential environmental impact. The main solid waste constituents identified were silicon dioxide and aluminum oxide, respectively 50.2% e 19.2%, distributed in the crystal forms of quartz and kaolinite. The ceramic materials obtained after firing at 1100°C, without and with 10% of solid waste presented respectively flexural strength of 13.86 MPa and 14,52Mpa. The results of water absorption without and with addition of 10% of solid waste were respectively 16.96% and 16.63%,

both appropriate performances for use in ceramic tiles according to the Brazilian standard NBR 13818 (1997). On the other hand, the ceramic materials obtained with the addition of 10% of solid waste were classified as inert materials according to Brazilian standard NBR 10004 (2004), showing the capability of incorporating solid waste in ceramic materials.

Keywords: recycling; solid waste; sand; ceramic tiles.

1. INTRODUÇÃO

A mineração tem importante participação na economia brasileira, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, a contribuição da indústria mineral, na economia do país, foi de aproximadamente 4,1% em 2013 e representou aproximadamente US\$ 77,9 bilhões [1]. O beneficiamento de substâncias minerais produz, em diferentes escalas, resíduos sólidos que dependendo da natureza dos mesmos e do processo de beneficiamento empregado podem gerar riscos ao meio ambiente. A adequada disposição dos resíduos sólidos reduz os riscos ambientais, pois evita a ocorrência de contaminação do solo e da água. Os resíduos sólidos devem ser depositados em locais adequados, como por exemplo, em aterros industriais, os quais devem ser providos de estrutura impermeável que impeça a propagação de agentes contaminantes. A disposição em aterros industriais apresenta custos consideráveis, dessa forma a possibilidade de reciclagem dos resíduos torna-se uma forma atrativa para minimizar tais custos.

Dentre as substâncias de origem mineral, destaca-se a areia industrial, importante insumo para indústria cerâmica, construção civil e fundição. No Brasil, são beneficiados aproximadamente 5,0 milhões de toneladas de areia industrial por ano. Na industrialização do minério, as matérias-primas destinadas à produção de areia industrial necessitam de um adequado beneficiamento. De acordo com LUZ e LINS [2] a etapa de beneficiamento pode segregar até 20% de resíduos sólidos do montante beneficiado. Os estados de São Paulo e Santa Catarina concentram aproximadamente 80% da produção nacional de areia industrial, sendo que desse total 65% está concentrada em São Paulo e 15% em Santa Catarina [3].

De acordo com a ANFACER [4], o Brasil é o segundo maior produtor de revestimentos cerâmicos do mundo, superado apenas pela China. A produção de revestimentos cerâmicos superou a marca de 800 milhões de metros quadrados no ano de 2014. Para produção de revestimentos cerâmicos nos atuais volumes, o Brasil necessita de expressiva quantidade de matérias-primas. De acordo com BOSCHI et al. [5] a indústria de revestimentos no Brasil consome anualmente cerca de 12,6 milhões de toneladas de insumos, tais como: argilas, caulim, feldspatos, talco, quartzo, bentonita, calcário calcítico e dolomítico.

Em razão da expressiva demanda por minerais industriais, o presente trabalho pode contribuir para o seu atendimento além da redução de passivos ambientais causados pela disposição de resíduos sólidos.

A indústria de revestimentos cerâmicos, que consome aproximadamente 12,6 milhões de toneladas de matéria-prima, está inserida no mesmo ambiente que a indústria de beneficiamento de areia, a qual gera 1,2 milhão de toneladas de resíduos totalmente aplicáveis à cerâmica de revestimento.

Essa relação, entre produção de resíduos sólidos e consumo de matérias-primas na indústria cerâmica, estabeleceu em 10% a proporção de resíduo sólido que será utilizada nas formulações de massas cerâmicas, ou seja, de fato existe uma demanda considerável de matérias-primas que justifica a viabilidade do uso desse material.

A incorporação de resíduos sólidos nos materiais cerâmicos irá reduzir a demanda por matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos, reduzindo desta forma os impactos ambientais causados pela mineração e também os custos relacionados à disposição final dos mesmos. Para avaliar a viabilidade do uso do resíduo na indústria de revestimento cerâmico também é necessário avaliar o potencial risco ao meio ambiente.

A definição de resíduo invariavelmente refere-se a remanescentes da atividade humana, sem uso ou sem valor. Os resíduos são considerados sem valor, na maioria das vezes, por falta de conhecimento das propriedades físicas e químicas dos mesmos. Os resíduos são classificados pelo seu estado físico (sólido líquido ou gasoso); pelo tipo de material (vidro, metal, papel, madeira, etc.); pela sua origem (doméstico, comercial, agricultura, industrial, etc.) ou pela sua periculosidade (não perigoso ou perigoso) [6].

Especificamente, resíduos sólidos são materiais secundários resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ainda estão incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e em instalações de controle de poluição, e alguns líquidos cujas particularidades tornem inviável o lançamento na rede pública de esgoto ou corpos de água, ou ainda exijam para isso soluções técnicas inviáveis em face à melhor tecnologia disponível [7].

Uma propriedade importante do material cerâmico, que deve ser investigada, é a absorção de água. Essa propriedade está diretamente relacionada com a porosidade da peça, pois quanto maior a porosidade aberta, maior será a absorção de água. Outras características como a resistência mecânica e a retração linear, após a queima, estão associadas com a absorção de água. Para produtos com a mesma composição de massa cerâmica o incremento da porosidade (absorção de água) contribui com a redução da resistência mecânica, portanto, ambas as propriedades devem ser ponderadas no projeto do produto para atender as especificações do mercado. De acordo com a norma NBR 13818 (1997), para o revestimento cerâmico proposto, os corpos de prova devem apresentar absorção de água maior que 10% e módulo de resistência à flexão maior que 12 MPa. A retração linear do produto é uma propriedade que quantifica a redução das dimensões do material cerâmico sinterizado, valores altos podem resultar em divergências dimensionais dos materiais cerâmicos.

As proporções entre as matérias-primas presentes nas massas cerâmicas, junto às condições de processamento, como pressão de compactação e temperatura de sinterização, influenciam diretamente nas propriedades do produto final. Para compor a massa cerâmica deve-se considerar as características físicas e químicas de cada matéria-prima, por exemplo, a plasticidade apresentada por uma determinada argila auxilia a massa cerâmica no processo de conformação, dando a estabilidade dimensional e apropriada resistência mecânica antes do processo de sinterização [8,9].

O resíduo pesquisado tem origem em estação de tratamento de efluentes de uma unidade de beneficiamento, que está localizada no município de Jaguaruna, Estado de Santa Catarina, Brasil. O tipo de processamento da areia depende da pureza do minério e das necessidades do mercado quanto às especificações dos produtos (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), geralmente com elevada pureza (99% de sílica) e baixos teores de óxido de ferro. Independentemente do mercado, o beneficiamento é composto por lavagem, secagem e peneiramento. Um típico circuito inclui o processo de lavagem para remover argila e outros contaminantes da areia. Após deixar o circuito de lavagem, a polpa contendo areia e demais contaminantes segue para o hidrociclone para separação do produto (areia com alta concentração de sílica), da fração argilosa e demais contaminantes (resíduo sólido). Além disso, pode ocorrer a operação de atrição, onde os grãos da areia são friccionados para remoção de argila, óxido de ferro e outros materiais que possam estar aderidos à superfície dos grãos [10].

Os materiais cerâmicos, mais especificamente os revestimentos cerâmicos, possuem variados tipos de matérias-primas como componentes, destacam-se as argilas, os feldspatos, o quartzo, o calcário e o caulim. Em razão das diferentes propriedades químicas e físicas das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos, a incorporação de resíduos sólidos proveniente de mineração de areia pode ser plenamente viável.

A indústria de revestimentos cerâmicos é uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos sólidos em virtude de possuir elevado volume de produção, isso possibilita o consumo de grandes quantidades de resíduos aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico [11].

Para estudar a influência da temperatura e da concentração de resíduo sólido nas propriedades dos materiais obtidos, faz-se necessário o planejamento do experimento, o qual é definido como uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos pré-estabelecidos. Dentre os métodos de planejamento experimental que estão disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas. Para o presente trabalho o modelo de planejamento experimental escolhido foi o fatorial completo, pois esse permite avaliar os fatores de forma individual e de forma combinada, possibilitando desta forma estudar o efeito de um fator sobre o outro [12].

O experimento ainda pode ser melhorado, minimizando a interferência de fatores incontrolláveis e outras variáveis ocultas, efetuando a repetição e a aleatorização do experimento. Neste estudo foram realizadas réplicas, em um total de duas, para avaliar se existem outros fatores especiais ou ocultos que irão influenciar nas respostas dos experimentos. A aleatorização foi importante, pois permitiu que uma ou mais variáveis ocultas e sua influência fossem distribuídas em média sobre todos os fatores do experimento [12].

O tratamento estatístico dos resultados deste trabalho foi realizado utilizando o programa MINITAB®. O estudo foi realizado com duas variáveis, em dois níveis e adicionalmente um ponto central para avaliar o comportamento não linear de alguma das respostas em função dos fatores estudados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A coleta do resíduo sólido foi realizada conforme o procedimento de amostragem descrito na norma NBR 10007 [13].

Após a amostragem, foi determinado o tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica por difração a laser, no intervalo de tamanho de partículas de 0,3µm a 400µm (Cilas, 1064). Para identificar os principais óxidos constituintes do resíduo sólido, a amostra foi submetida à análise química na forma de pó prensado por espectrometria de fluorescência de raios X (Panalytical, Axios Max). Para identificação dos possíveis constituintes minerais, o resíduo sólido foi analisado através do procedimento de identificação de fases por difratometria de raios X (PANalytical, EMPYREAN). A análise foi realizada com passo de 0,05°, o tempo de contagem foi de 1 segundo por passo, a faixa de varredura foi de 3° a 45° e a potência utilizada foi de 40kV e 30mA.

Para estudar o comportamento do resíduo sólido durante o tratamento térmico e avaliar suas correspondentes transformações físicas e químicas foi efetuada uma análise termogravimétrica e térmica diferencial (Mettler-Toledo, TGA/SDTA 851). O conjunto de análises, TG e ATD foi realizado no intervalo de temperatura compreendido entre 25°C e 1200°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, em atmosfera de ar e com uma vazão de 100ml/min.

A amostra de referência da massa cerâmica utilizada no estudo foi submetida à caracterização química e física foi realizada respectivamente por intermédio de fluorescência de raios X e difração de raios X.

Após a caracterização química e física do resíduo foram confeccionados corpos de prova de material cerâmico contendo diferentes proporções de resíduos sólidos. Para o experimento, foi utilizada uma formulação de massa cerâmica para revestimento de parede. As proporções adicionadas na cerâmica foram de 5% e 10%, além da composição sem adição de resíduo sólido. A Tabela 1 mostra a formulação de referência e as composições com 5% e 10% de resíduo sólido incorporado em substituição a argila *Amparo*. O grupo de absorção do material para revestimentos cerâmicos de parede utilizado no estudo foi a do grupo BIII, com absorção de água superior a 10% de acordo com a norma NBR 13818 [14].

Tabela 1: Formulação de massa cerâmica e formulações com adição de resíduo em % de massa.

FORMULAÇÃO	QUARTZITO	CALCÁRIO	ANORTOZITO	ARGILA A	TALCO	ARGILA F	RESÍDUO
Referência	28,0	12,0	15,0	20,0	5,0	20,0	0,0
5% resíduo	28,0	12,0	15,0	15,0	5,0	20,0	5,0
10% de resíduo	28,0	12,0	15,0	10,0	5,0	20,0	10,0

Onde: Argila A: argila *Amparo* (Fornecedor: Amparo Mineração) e Argila F: argila *Colorminas* (Fornecedor: Colorminas Mineração).

Os corpos de prova foram conformados por intermédio de uma prensa hidráulica (GABBRIELLI, L4), o formato dos corpos de prova utilizados no experimento foi de 100mm x 32mm. A pressão de compactação utilizada no processo de conformação foi de 250 kgf/cm². A umidade da massa cerâmica utilizada na conformação estava em 7%.

Após a secagem, os corpos de prova foram submetidos ao processo de queima em forno elétrico de laboratório, em diferentes patamares de máxima temperatura. Para o experimento foram efetuadas queimas em três diferentes temperaturas, 1100°C, 1160°C e 1130°C (ponto central). O tempo de tratamento térmico foi de 40 minutos.

Para avaliar a capacidade do resíduo em substituir as matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria cerâmica de revestimento, os corpos de prova obtidos após a queima tiveram as seguintes propriedades analisadas: absorção de água (AA), retração linear (RL) e módulo de resistência à flexão (MRF). Os resultados obtidos foram comparados com os estabelecidos para o grupo de absorção BIII da norma NBR 13.818 (1997). Adicionalmente, para determinar as fases presentes nos corpos de prova após tratamento térmico, foram realizados os ensaios de determinação de fases por intermédio de difração de raios X.

A classificação do resíduo sólido e dos produtos foi realizada conforme procedimento descrito nas normas NBR 10004 [7], NBR 10005 [15] e NBR 10006 [16]. A classificação teve como objetivo avaliar o potencial risco que o resíduo sólido e seus produtos podem causar ao meio ambiente.

No presente trabalho, os fatores estudados foram a concentração de resíduo aplicada nas formulações e a temperatura de queima, a qual, foram submetidos os corpos de prova durante o tratamento térmico. Outros fatores, como tempo de tratamento térmico, teor de umidade da massa, tempo de moagem da massa e pressão de compactação foram mantidos constantes.

Foram realizados 10 experimentos no total, combinando diferentes concentrações de resíduo (0%, 5% e 10%) e temperaturas de sinterização (1100°C, 1130°C e 1160°C), os mesmos foram planejados por intermédio do programa MINITAB® em duas réplicas. Para avaliar o comportamento não linear das respostas, em

função dos fatores estudados, foi incluído um ponto central (*center point*) no modelo experimental, com experimento contendo 5% de resíduo e temperatura de sinterização de 1130 °C. A tabela 2 mostra os experimentos planejados. Os experimentos enumerados de 1 a 5 foram os primeiros realizados nas condições de temperatura de sinterização e concentração de resíduo determinadas com o auxílio do programa MINITAB®, enquanto que os experimentos enumerados de 6 a 10 são as réplicas dos experimentos.

Tabela 2: Experimentos planejados.

TEMPERATURA (°C)	RESÍDUO (%)	EXPERIMENTO	EXPERIMENTO (RÉPLICA)
1100	0	1	6
1160	0	2	7
1100	10	3	8
1160	10	4	9
1130	5	5	10

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra o resultado da análise realizada para a determinação da distribuição de tamanho de partículas do resíduo sólido.

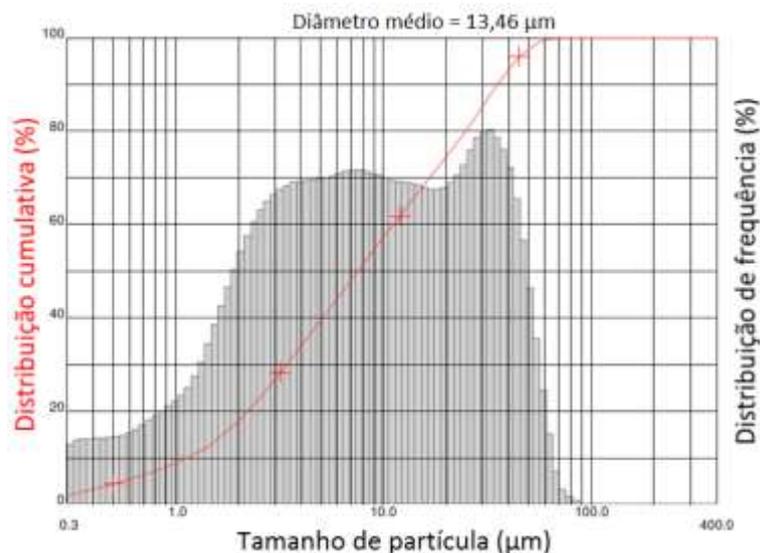


Figura 1: Análise dos tamanhos de partículas e distribuição granulométrica do resíduo.

O resíduo sólido apresentou tamanho médio de partículas de 13,46 µm e mais de 50% do material particulado com dimensões menores que 10 µm. A Tabela 3 apresenta os resultados da análise química do resíduo sólido. O resultado mostra os principais constituintes na forma de óxido e respectivas quantidades em percentual de massa.

Tabela 3: Composição química do resíduo.

ÓXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	PF
% EM MASSA	50,2	19,2	6,9	1,4	1,2	0,7	0,6	0,6	0,5	0,3	18,4

Onde: PF = Perda ao fogo.

Os principais constituintes identificados na análise química foram o óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, respectivamente com 50,2%, 19,2% e 6,2% em massa. A Figura 2 mostra os resultados da análise para determinação das principais fases cristalinas identificadas no resíduo sólido.

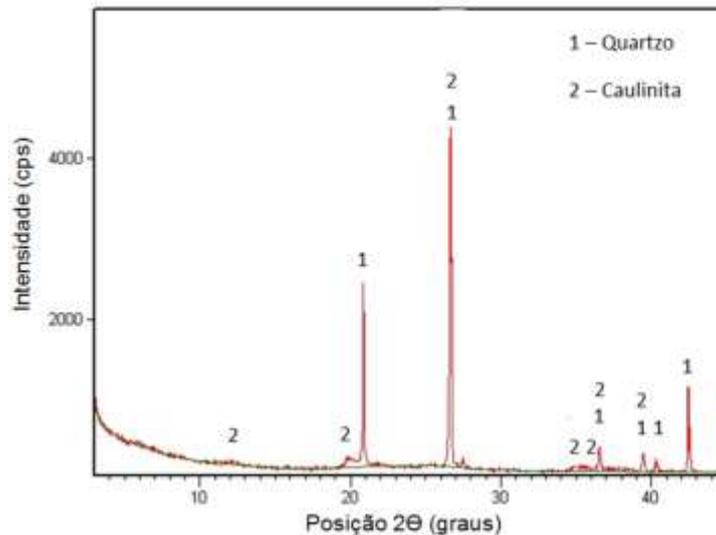


Figura 2: Fases cristalinas presentes no resíduo sólido.

Os principais constituintes identificados no resíduo sólido, por intermédio da análise por difração de raios X, foram o quartzo e a caulinita. As principais transformações físicas e químicas do resíduo sólido que ocorrem durante o intervalo de tratamento térmico são mostradas na Figura 3. Na Figura 3 é apresentada a análise termogravimétrica e térmica diferencial.

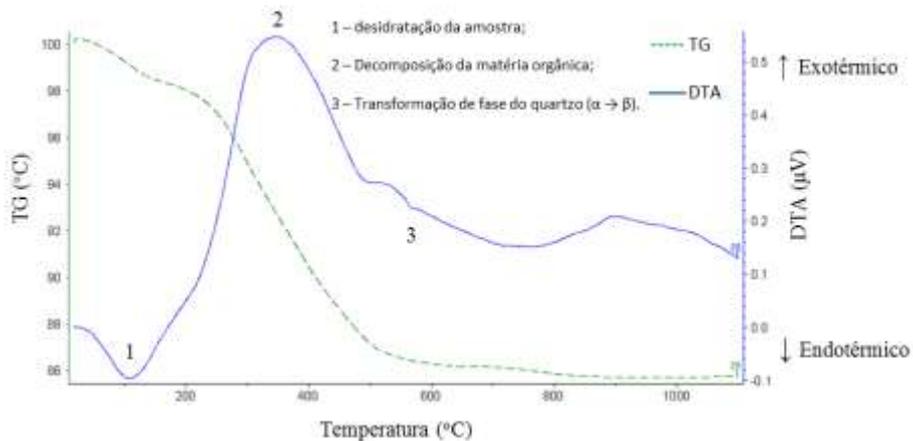


Figura 3: Análise térmica diferencial e gravimétrica do resíduo.

A Tabela 4 mostra os resultados da concentração dos componentes químicos que classificaram o resíduo sólido como não inerte, classe IIA, de acordo com a norma NBR 10004 [7].

Tabela 4: Análise dos parâmetros do extrato solubilizado do resíduo.

PARÂMETROS ANALISADOS	RESULTADOS (mg/l)	VALOR MÁXIMO PERMITIDO (mg/l)
Alumínio	0,90	0,20
Ferro	0,40	0,30
Sódio	282,00	200,00
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	563,00	250,00

A Tabela 5 mostra a composição química obtida por fluorescência de raios X da massa cerâmica utilizada no experimento.

Tabela 5: Composição química da massa cerâmica padrão.

ÓXIDO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	CaO	PF
-------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------	------------------	-------------------	-----	-----	-------------------------------	-----	----

% em massa	57,3	16,2	2,5	0,6	1,6	0,3	2,2	0,0	0,1	8,4	10,8
------------	------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Onde: PF = perda ao fogo.

Os principais constituintes identificados na análise química da massa cerâmica foram o óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, respectivamente com 57,3%, 16,2% e 2,5% em massa. A Figura 4 mostra as principais fases cristalinas constituintes da massa cerâmica utilizada no presente trabalho.

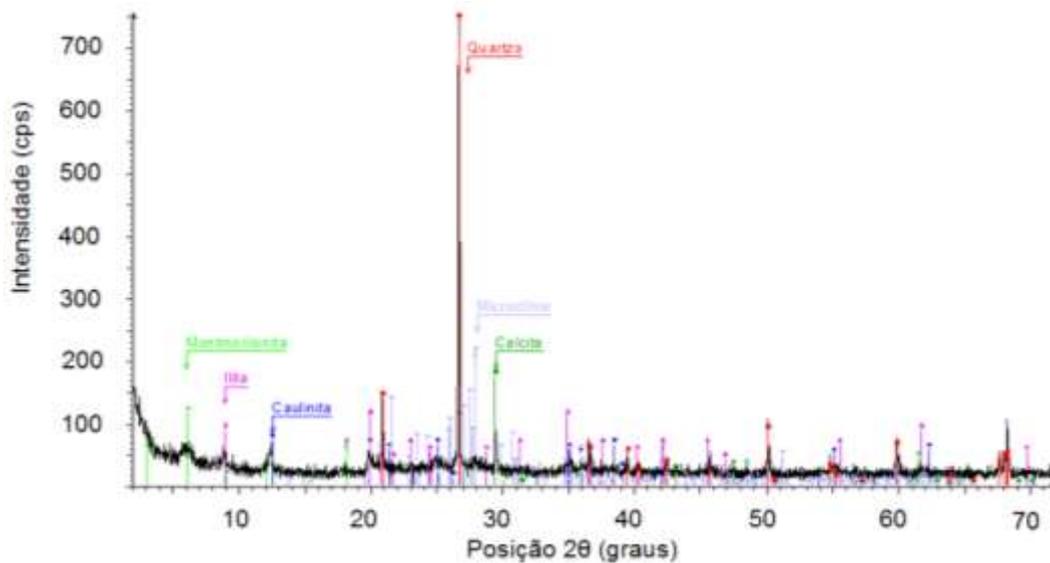


Figura 4: Fases cristalinas presentes na massa cerâmica.

Após a etapa de sinterização, os corpos de prova foram submetidos à caracterização conforme norma NBR 13818 [14]. A Tabela 6 mostra os resultados referentes à retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água. Os experimentos enumerados de 6 a 10 são as réplicas, respectivamente, dos experimentos enumerados de 1 a 5. As réplicas dos experimentos foram realizadas nas mesmas condições de temperatura de sinterização e de concentração de resíduo (primeiro experimento e sua respectiva réplica).

Tabela 6: Valores da caracterização dos corpos de prova.

EXPERIMENTO	TEMPERATURA (°C)	RESÍDUO (%)	EXPERIMENTOS (1 - 5)			RÉPLICAS (6 - 10)			MÉDIA		
			RL (%)	MRF (MPa)	AA (%)	RL (%)	MRF (MPa)	AA (%)	RL (%)	MRF (MPa)	AA (%)
1 e 6	1100	0	0,63	13,86	16,96	0,63	14,12	16,64	0,63	13,99	16,80
2 e 7	1160	0	2,19	21,21	13,08	2,23	22,56	12,81	2,21	21,89	12,95
3 e 8	1100	10	0,87	14,52	16,63	0,88	14,67	16,15	0,88	14,60	16,39
4 e 9	1160	10	2,58	23,35	11,42	2,65	23,90	11,28	2,62	23,63	11,35
5 e 10	1130	5	1,36	17,19	15,55	1,37	17,64	15,34	1,37	17,42	15,45

Onde: RL: retração linear; MRF: módulo de resistência à flexão; AA: absorção de água.

As Figuras 5, 6, 7 e 8 mostram as concentrações de alumínio, ferro, sódio e sulfato no extrato solubilizado do resíduo sólido, material cerâmico padrão e material cerâmico contendo 10% de resíduo sólido.

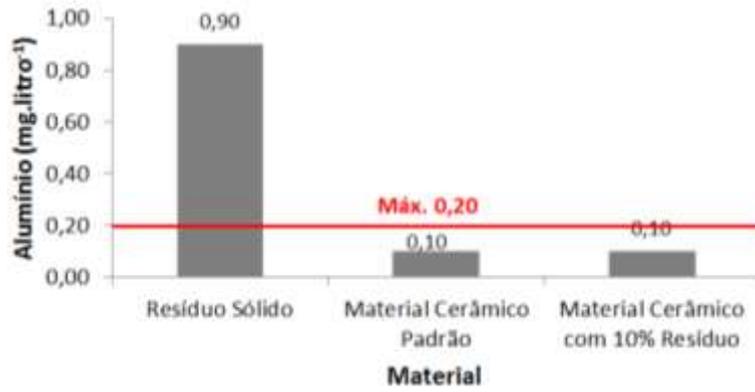


Figura 5: Concentração de Alumínio no extrato solubilizado.

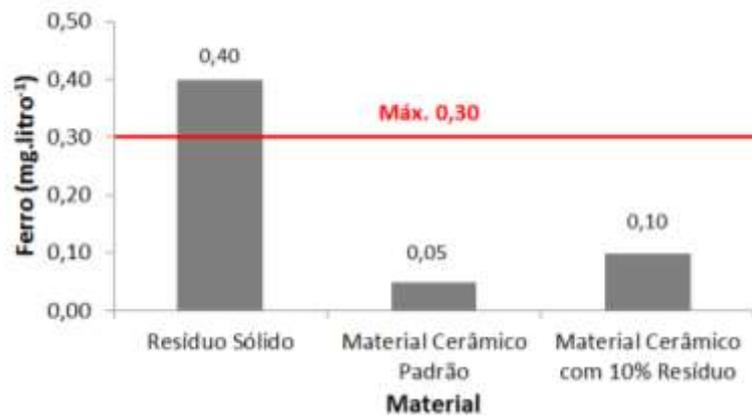


Figura 6: Concentração de Ferro no extrato solubilizado.

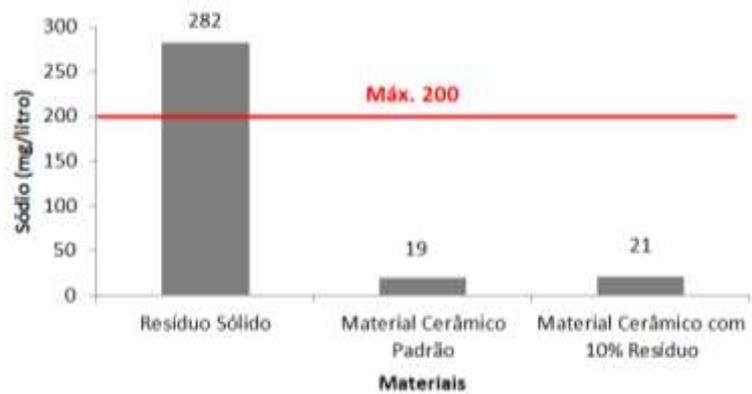


Figura 7: Concentração de Sódio no extrato solubilizado.

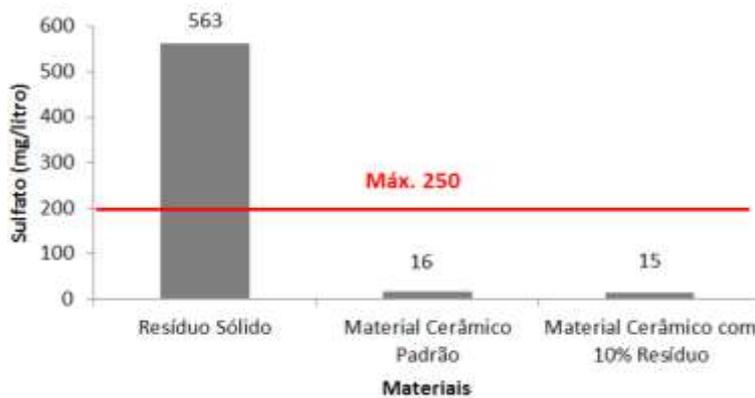


Figura 8: Concentração de Sulfato no extrato solubilizado.

Com auxílio do programa de tratamento estatístico de dados MINITAB®, os resultados dos ensaios foram avaliados quanto aos níveis de significância e correlação. A Tabela 7 mostra os resultados referentes ao coeficiente de determinação, valor-p e efeitos de cada resposta em função dos fatores estudados no experimento.

Tabela 7: Coeficiente de determinação, valor-p e efeito estimativo.

RESPOSTA	RETRAÇÃO LINEAR		MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO		ABSORÇÃO DE ÁGUA	
	Efeito	Valor-p	Efeito	Valor-p	Efeito	Valor-p
Constante	-	0,000	-	0,000	-	0,000
Blocos	-	0,114	-	0,059	-	0,008
Temperatura (oC)	1,660	0,000	8,463	0,000	- 4,448	0,000
Resíduo (%)	0,325	0,000	1,173	0,008	- 1,003	0,000
Temperatura (oC)*Resíduo (%)	0,040	0,005	0,568	0,074	- 0,592	0,001
Coeficiente de determinação ajustado	99,94		99,33		99,83	

As Figuras 9, 10 e 11 mostram o nível de significância dos fatores estudados, que foram: temperatura de sinterização, concentração de resíduo sólido na formulação e a correlação entre ambos sobre as respostas retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água respectivamente.

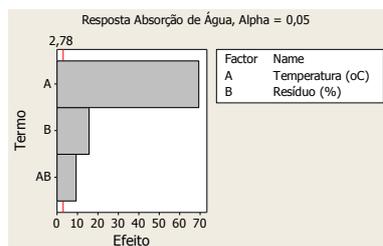


Figura 9: Efeito da temperatura e resíduo sólido sobre a retração linear.

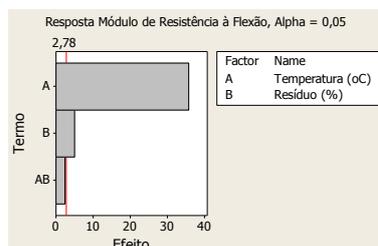


Figura 10: Efeito da temperatura e resíduo sólido sobre o módulo de resistência à flexão.

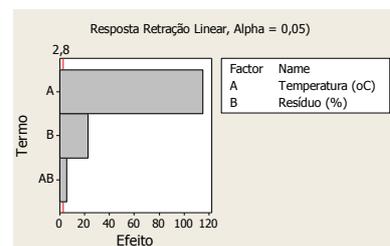


Figura 11: Efeito da temperatura e resíduo sólido sobre a absorção de água.

Foram determinadas equações que descrevem o comportamento das respostas da retração linear, do módulo de resistência à flexão e da absorção de água em função dos fatores temperatura de sinterização e concentração de resíduo sólido. As equações 1, 2 e 3 mostram os coeficientes obtidos para o modelo matemático da retração linear em função da temperatura de sinterização e da concentração de resíduo sólido.

$$RL = 0,02633*T - 0,2883*R + 0,0002666*T*R - 28,3367 \tag{1}$$

$$MRF = 0,1316*T - 2,0203*R + 0,001891*T*R - 130,752 \tag{2}$$

$$AA = 87,4750 - 0,06425 * T + 2,1315 * R - 0,001975 * T * R \quad (3)$$

Onde:

RL = Retração linear em %;

MRF = Módulo de ruptura a flexão em kgf/cm²;

AA = Absorção de água em %;

T = Temperatura de sinterização em °C;

R = Concentração de Resíduo em %.

A Figura 12 mostra a representação gráfica da retração linear em função da concentração de resíduo sólido e da temperatura de sinterização.

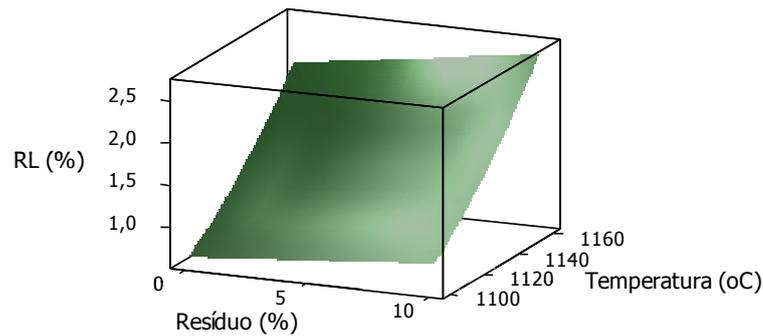


Figura 12: Retração linear em função da temperatura de sinterização e concentração de resíduo sólido.

A Figura 13 mostra a representação gráfica do módulo de resistência à flexão em função da concentração de resíduo sólido e da temperatura de sinterização.

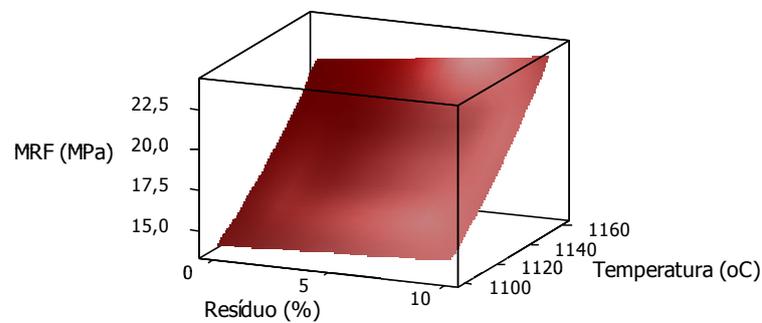


Figura 13: Módulo de Resistência à Flexão em função da temperatura de sinterização e concentração de resíduo sólido.

A Figura 14 mostra a representação gráfica da absorção de água em função da concentração de resíduo sólido e da temperatura de sinterização.

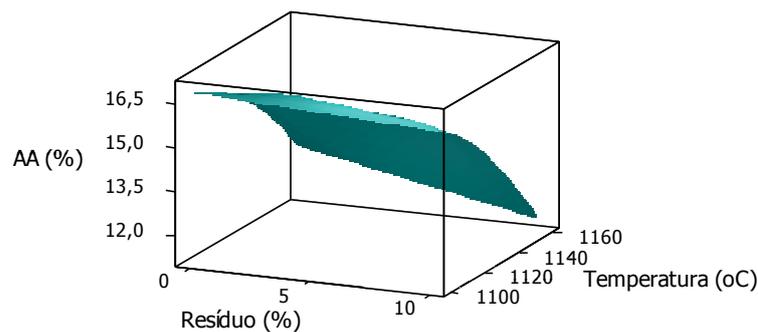


Figura 14: Absorção de água em função da temperatura de sinterização e concentração de resíduo sólido.

4.DISSCUSSÃO

O resíduo sólido apresentou tamanho médio de partículas 13,46 μm e mais de 50% do material particulado com dimensões menores que 10 μm . A distribuição granulométrica e o tamanho médio de partículas apresentaram-se similares às matérias-primas convencionalmente utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos. Tais características também facilitam seu beneficiamento, visto que não necessitam de considerável emprego de moagem para redução do tamanho das partículas [17].

Os principais constituintes identificados na análise química foram o óxido de silício, com 50,2% em massa de SiO_2 , o óxido de alumínio apareceu na sequência com 19,2% de Al_2O_3 e em seguida o óxido de ferro com 6,9% de Fe_2O_3 . Somados, os óxidos de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, representaram 76,3% em massa. Os óxidos encontrados são típicos constituintes de matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos. Os principais constituintes minerais identificados no resíduo sólido foram o quartzo e a caulinita. A presença de quartzo e de caulinita no resíduo sólido contribuem para o seu uso em revestimentos cerâmicos devido à melhoria das propriedades físicas que proporcionará à cerâmica. De acordo com SOLER et al. [18], o quartzo proporciona melhoria das propriedades mecânicas do material cerâmico, como a resistência mecânica à flexão. A caulinita contribui para a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas do material cerâmico [19].

A curva da análise termogravimétrica, TG, mostra a perda de massa proporcionada pela perda da água e decomposição da matéria orgânica presente no resíduo sólido. Na curva de análise térmica diferencial é mostrada respectivamente a transformação endotérmica proporcionada pela perda de água (ponto 1 da Figura 3) e a transformação exotérmica proporcionada pela decomposição da matéria orgânica é mostrada na análise (ponto 2 da Figura 3). A aproximadamente 570 $^{\circ}\text{C}$ ocorre a mudança de fase do quartzo, fase $\alpha \rightarrow$ fase β (ponto 3 da Figura 3). O resíduo sólido perdeu aproximadamente 15% de toda a sua massa devido a decomposição da matéria-orgânica e perda de água, isso ocorreu nas temperaturas até 600 $^{\circ}\text{C}$, fato que deve exigir adequada taxa de aquecimento para tal intervalo de temperatura. Taxas de aquecimento demasiadamente elevadas podem causar danos aos materiais cerâmicos produzidos, como por exemplo, quebra do material cerâmico, deformação do mesmo e coração negro.

O resíduo sólido foi classificado como não inerte classe IIA de acordo com a norma NBR 10004 [7], pois as concentrações de ferro, sulfato, alumínio e sódio no extrato solubilizado apresentaram valores superiores ao estabelecido na norma. Tal resíduo sólido, em contato com a água, altera o padrão de potabilidade da mesma, sendo assim deverá ocorrer a adequada disposição do mesmo [20]. A capacidade de isolar componentes que conferem risco ao meio ambiente não está simplesmente relacionada aos componentes utilizados como matérias-primas, mas também está relacionada com o montante de fase vítrea formada nos produtos finais após o processo de sinterização. A fase vítrea tem a capacidade de inibir a mobilidade (solubilização e lixiviação) de componentes potencialmente nocivos ao meio ambiente [21]. Os materiais cerâmicos obtidos sem resíduo e com 10% de resíduo foram classificados como inertes de acordo com a norma NBR 10004 (2004), mostrando a capacidade da cerâmica em reduzir a solubilização de componentes químicos que possam causar impacto ambiental [22, 23].

O material cerâmico mostrou-se capaz de absorver o resíduo sólido, mantendo as propriedades adequadas ao uso como revestimento cerâmico, especificadas em norma NBR 13818 [14]. Nas diferentes temperaturas de sinterização, as amostras do material cerâmico com a adição do resíduo sólido na proporção de 10%, apresentaram desempenho similar ao padrão (sem adição de resíduo sólido), como exemplo, os experimentos de número 4 e 9, da Tabela 6, podemos verificar que o módulo de resistência à flexão médio é de 23,63 MPa e absorção de água média é de 11,35%, enquanto que o material padrão (experimentos 2 e 7, sem adição de resíduo sólido) apresentou módulo de resistência a flexão de 21,89 MPa e absorção de água média de 12,95%.

O modelo estatístico fatorial completo, adotado neste trabalho, mostrou-se adequado para modelar matematicamente o comportamento das respostas retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água em função dos fatores estudados (temperatura de queima e concentração de resíduo sólido). De acordo com os resultados do *valor-p*, mostrados na Tabela 7, pode-se afirmar que os efeitos dos fatores temperatura de queima e concentração de resíduo sólido sobre a resposta retração linear foram significativos, pois o *valor-p* foi menor que 0,05 para um nível de significância $\alpha = 0,05$, mostrando a capacidade de alterar a retração linear modificando-se a temperatura e a concentração de resíduo na massa cerâmica. Conforme mostrado na tabela 7, os resultados dos valores dos coeficientes de determinação ajustados foram superiores a 99%, mostrando alto nível de correlação entre os fatores e respostas estudados [12].

O modelo de planejamento experimental utilizado neste trabalho possibilitou avaliar a correlação entre os fatores temperatura de sinterização e concentração de resíduo na formulação da massa cerâmica para revestimento de parede. Os coeficientes de determinação, maiores que 99%, confirmam a alta correlação entre

as respostas retração linear, módulo de resistência à flexão e absorção de água em função dos fatores concentração de resíduo sólido e temperatura de sinterização.

O modelo de planejamento experimental também possibilitou avaliar se o efeito de cada fator sobre as respostas do experimento foi significativo ou não. O fator temperatura de sinterização mostrou possuir maior efeito sobre as respostas de retração linear, de módulo de resistência à flexão e de absorção de água. A concentração do resíduo contribuiu com o efeito, em menor proporção, sobre as respostas, enquanto que a interação entre os fatores apresentou menor efeito sobre as respostas estudadas e no caso da interação entre os fatores de temperatura de sinterização e de concentração de resíduo sobre o módulo de resistência a flexão, essa não teve efeito significativo.

5. CONCLUSÕES

O resíduo sólido proveniente do beneficiamento da areia apresentou em sua constituição, componentes como o quartzo e a caulinita, presentes também nas principais matérias-primas utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos, fato esse que colaborou com a viabilidade de uso do resíduo em revestimentos cerâmicos.

O resíduo sólido foi classificado como não inerte classe IIA, pois apresentou teores de alumínio, ferro, sódio e sulfato no extrato solubilizado acima do especificado na norma. Devido a sua classificação, o resíduo deve ter sua disposição final adequada, tal disposição onera a indústria geradora de resíduo, dessa forma, visando minimizar os custos, pode-se optar pela reciclagem ao invés de enviá-lo a aterros industriais.

O uso do resíduo sólido, proveniente do processo de beneficiamento de areia, em revestimentos cerâmicos é plenamente viável, pois o resíduo pode substituir parcialmente uma das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos. No caso específico deste trabalho, a argila *Amparo* pode ser substituída, em 50%, por resíduo sólido, o que representa uma economia de 10% em massa na composição da massa cerâmica.

As propriedades mecânicas, como módulo de resistência à flexão e absorção de água, apresentaram valores em conformidade com a norma NBR 13818 para revestimento cerâmico do tipo BIII.

Os materiais cerâmicos produzidos com a massa cerâmica sem adição de resíduo sólido e com adição de 10% de resíduo sólido foram classificados como inertes de acordo com a norma NBR 10004. Os materiais cerâmicos obtidos neste experimento demonstraram plena capacidade em absorver o resíduo sólido proveniente do processo de beneficiamento de areia em uma proporção de até 10%. A possibilidade de incorporar resíduos sólidos nos materiais cerâmicos traz muitas vantagens, como a redução de custos com a extração e o transporte de matérias-primas convencionalmente utilizadas na indústria cerâmica; redução de custo com a disposição de resíduos sólidos e a redução de custo com a recuperação ambiental em áreas degradadas pela extração de matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL, DNPM. *Sumário Mineral 2014*. Brasília. 2010.
- [2] LUZ, A. B., LINS, F. F., *Rochas e Minerais industriais, Usos e Especificações*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, pp. 867, 2005.
- [3] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL, DNPM. *Anuário Mineral Brasileiro*. 2010. Brasília. 2010.
- [4] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES, ANFACER, <<http://www.anfacer.org.br/?idConteudo=159&n=Brasil#!brasil/ce0c>> Acesso em março, 2016.
- [5] BOSCHI, A. O., JUNIOR, M. C., MOTTA, J. F. M., TANNO, L. C., SINTONI, A., COELHO, J. M., CARIDADE, M., “Panorama e Perspectiva da Indústria Cerâmica no Brasil”, *Cerâmica Industrial*, pp. 11-15, Jun. 2010.
- [6] MCDOUGALL, F.R., WHITE, P.R., FRANKEM, HINDLE, P., *Integrated Solid Waste Management: A Life Cycle Inventory*. 2nd Edition, Wiley-Blackwell, 2001.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004, *resíduos sólidos, classificação*. Rio de Janeiro, 2004.
- [8] SOUSA, S. J. S., HOLANDA, J. N. F. ”Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII)”, *Cerâmica*, v. 51, n. 317, Jan./Mar. 2005.

- [9] DONDI, M., RAIMONDO, M., ZANELLI, C., “Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification”, *Applied Clay Science*, v. 96, pp. 91-109, Jul. 2014.
- [10] MENEZES, R. R., NEVES G. A., FERREIRA, H. C., “O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas”, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, pp. 303-313, 2002.
- [11] KOGEL, J.K., TRIVEDI, N.C, BARKER, J.M., KRUKOWSKI, S.T. *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. 7th Edition. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. 2007.
- [12] MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C., *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 4ed., LTC, Rio de Janeiro, 2009.
- [13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10007, *amostragem de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13818, *Placas Cerâmicas – Especificações e Métodos de Ensaio*. Rio de Janeiro, 1997.
- [15] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10005, *procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.
- [16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10006, *procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.
- [17] NASSETTI, G., PALMONARI, C., “Moagem Fina à Seco e Granulação vs. Moagem a Úmido e Atomização na Preparação de Massas de Base Vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados”, *Cerâmica Industrial*, pp. 11-15, Dez. 1997.
- [18] SOLER V. C., HOTZA, D., JUNIOR, A. N., *et al.*, “Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, pp. 1039-1046, Apr. 2009.
- [19] SABURIT, A., GRACIA-TEN, J., ORTS, M. J., SILVA, G., “Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition”, *Ceramics International*, v. 36, pp. 2017-2024, Sep. 2010.
- [20] TOCCHETTO, M. R. L. *Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais*. Universidade Federal de Santa Maria Santa Maria. Departamento de Química – CCNE, Santa Maria, 2005.
- [21] VILLAREJO, L. P., MARTÍNEZ, S. M., HURTADO, B. C., QUESADA, D. E., NIETO, C. U., SOTO, P. J. S., “Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks”, *Applied Clay Science*, v. 105–106, pp. 89-99, Mar. 2015.
- [22] CORONADO, M., SEGADÃES, A. M., ANDRÉS, A., “Using mixture design of experiments to assess the environmental impact of clay-based structural ceramics containing foundry wastes”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 299, pp. 529-539, Dec. 2015.
- [23] MAGALHÃES, J. M., SILVA, J. E., CASTRO, F. P., LABRINCHA, J. A., “Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based Ceramics”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 106, pp. 139-147, Jan. 2004.