



## **INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUOS DE SCHEELITA E QUARTZITO NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS.**

Danyelle Garcia Guedes<sup>1</sup>, Gelmires de Araújo Neves<sup>2</sup>

### **RESUMO**

Diversos processos de beneficiamento minerais geram elevadas quantidades de resíduo causando grandes impactos ambientais inerentes ao descarte no meio ambiente. No entanto, os custos associados ao processamento e à logística tendem a ser obstáculos para as empresas mineradoras. A utilização de matérias-primas alternativas incorporadas em massas cerâmicas, principalmente os resíduos sólidos minerais poderá ser uma forma de amenizar os problemas ambientais e industriais existentes e agregar valor a materiais que antes seriam descartados. Este trabalho tem como objetivo estudar os resíduos de scheelita e quartzito como matérias-primas cerâmicas alternativas para uso em revestimento cerâmicos. As matérias-primas convencionais e alternativas foram submetidas à caracterização química, física e mineralógica. Em seguida foram formuladas massas com 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8% em massa de resíduos de scheelita e 11% em massa de resíduos de quartzito, e posteriormente conformadas por prensagem uniaxial e queimadas a 1150, 1200 e 1250°C. Após queima dos corpos cerâmicos, foram determinadas as propriedades físico-mecânicas: absorção de água, retração linear, porosidade aparente e resistência à flexão. As fases formadas após queima foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e DRX. Os resultados evidenciaram que o uso desses resíduos quando sinterizado nas temperaturas de queima de 1200 e 1250°C poderá ser utilizado em peças para uso em revestimentos cerâmicos e grês porcelanatos.

**Palavras-chave:** Scheelita, Quartzito, Resíduos Sólidos, Cerâmica Branca.

---

<sup>1</sup>Danyelle Garcia Guedes, Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, UFPA, Campina Grande, PB, e-mail: danyelle.guedes@gmail.com

<sup>2</sup>Doutor, Professor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFPA, Campina Grande, PB, e-mail: gelmires.neves@ufpa.edu.br

## ***INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUOS DE SCHEELITA E QUARTZITO NAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS.***

### **ABSTRACT**

Several mineral beneficiation processes generate heavy waste limits and large environmental impacts inherent to disposal in the environment. However, the costs associated with processing and logistics can be hampered by mining companies. The use of alternative raw materials embedded in ceramic masses, especially mineral wastes, can be a way to alleviate environmental and industrial waste-induced problems and add value to materials that were previously used. This work aims to study the wheel and quartz residues as alternative ceramic raw materials for use in ceramic coating. The chemical raw materials used and alternatives were subjected to chemical, physical and mineralogical characterization. Subsequently, masses of 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8% by mass of wheel residues and 11% by mass of quartz residues were formulated and then formed by uniaxial pressing and fired at 1150, 1200 and 1250 ° C. After the burning of ceramic bodies, the physical-mechanical properties were selected: water absorption, linear shrinkage, apparent porosity and flexural strength. How the phases formed after firing were evaluated by scanning electron microscopy and XRD The results showed the use of residues when sintered at firing temperatures of 1200 and 1250 ° C can be used in pieces for use in ceramic and porcelain tiles.

**Keywords:** Scheelite, quartzite, solid waste, white ceramic.

## INTRODUÇÃO

A produção e exportação de rochas ornamentais e revestimentos é uma das principais atividades econômicas do Brasil e caracteriza-se como um dos setores básicos da economia nacional, devido ao seu potencial (COURA, 2014). A extração mineral, é responsável por cerca de 5% do produto interno bruto (PIB), contribui para geração empregos, é fonte de renda extra para pequenos proprietários rurais e equilibra os índices de crescimento nacionais, uma vez que a alta de preços do minério em conjunto com os recordes de produção no país contribuiu para o aumento do valor das exportações nacionais (IBRAM, 2015).

Por outro lado, impactos ambientais causados pela exploração indiscriminada culminam em uma pontencial queda da produção, além da escassez de reservas de matérias-primas em áreas economicamente viáveis de extração e ainda a geração de rejeitos - uma vez que nem todo material coletado do meio ambiente para o beneficiamento é efetivamente aproveitado - os quais causam degradação do meio ambiente interferência no solo, no ar, na paisagem e em recursos hídricos (ARAUJO, 2015; FERREIRA, 2018).

Os rejeitos industriais vêm se tornando uma das mais severas dificuldades que a sociedade moderna enfrenta. A reciclagem dos rejeitos e a sua possível reintegração no ciclo produtivo, bem como a questão ambiental global como todo passou a ser um fator decisivo de tomada de decisão, e, é uma vantagem para a indústria por tornar possível a redução do volume de extração de matérias-primas, além da redução do consumo de energia, da emissão de poluentes e da melhoria da saúde e da segurança da população (MENEZES, 2002). A produção de materiais cerâmicos, a nível mundial, teve forte desenvolvimento tecnológico nos últimos 30 anos, permitindo o avanço da tecnologia e, conseqüentemente, o incremento da produção, oferecendo ao mercado produtos com melhores características produzidas a partir de matérias-primas alternativas (JR., 2010).

O mineral scheelita encontrado no subterrâneo das minas de exploração, faz parte da classe dos tungstatos, sendo que o mesmo é um tungstato de cálcio, composto por  $\text{CaWO}_4$  ( $\text{CaO}$  à 19,4% e  $\text{WO}_3$  80,6%) e é um mineral metálico não ferroso que apresenta alta densidade, alto ponto de fusão,  $4500^\circ\text{C}$  e boa condutividade elétrica. As técnicas artesanais de extração geram um grande volume de rejeito que se associam a preocupantes formas de degradação ambiental.

O quartzito é uma rocha metamórfica constituída, geralmente, por mais de 80% de quartzo, podendo conter proporções variadas de outros minerais, principalmente, feldspato, muscovita e biotita (Chiodi Filho e Rodrigues, 2009; Vidal *et al.*, 2015). O resíduo de quartzito é classificado como não perigoso, sendo pertencente à Classe II A não inerte, e apresenta em sua composição química conteúdos apreciáveis de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de cálcio (CaO) e óxidos alcalinos (K<sub>2</sub>O e NaO) (Torres *et al.*, 2007; Carreiro *et al.*, 2016).

Diante do exposto, observa-se que a geração de resíduos no setor industrial é uma problemática que vem sendo acompanhada pelo crescimento econômico do setor. Apresentar soluções e alternativas que minimizem o impacto ambiental causado pela forma incorreta de destinação destes resíduos tem sido cada vez mais uma preocupação dos produtores. Um exemplo é na extração e beneficiamento da scheelita pela Mina Brejuí, no Rio Grande do Norte, que apenas 0,8% é constituído pelo minério almejado e 99,2% retorna ao meio ambiente como resíduo em pilhas e bacias de deposição (MEDEIROS *et al.*, 2016). Por outro lado, Santos *et al.* (2016) relata que a indústria de revestimentos cerâmicos tem tido um enorme crescimento nos últimos anos no Brasil, colocando o país em segundo lugar no *ranking* mundial como produtor e consumidor, fator esse que representa o elevado consumo de materiais naturais não renováveis e a necessidade de novas alternativas para essa demanda. Dessa forma, este trabalho objetiva a reutilização dos resíduos da indústria de scheelita e quartzito na fabricação de produtos cerâmicos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para o desenvolvimento da pesquisa utilizou-se os seguintes resíduos: Resíduo de scheelita - o resíduo foi coletado nas dunas existentes no complexo da indústria mineradora Mineração Tomaz Salustiano S.A., localizada no município de Currais Novos – RN, e o resíduo de quartzito oriundo da Empresa Tecquímica do Brasil, localizada no município de Várzea – PB. As matérias-primas convencionais foram: caulim - fornecido pela empresa Rocha Minérios, localizada no município de Juazeirinho – PB; argila plástica - fornecida pela indústria Armil Mineração do Nordeste, localizada em Parelhas – RN; feldspato - fornecida pela indústria Armil Mineração do Nordeste, localizada em Parelhas – RN.

Inicialmente, as amostras foram submetidas ao processo de

beneficiamento como: britagem em britador de mandíbula, moagem em moinho de bolas e peneiramento em peneira ABNT Nº 200 (0,074 mm). Após a etapa de beneficiamento as amostras foram submetidas a uma caracterização física, química e mineralógica utilizando seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG) (1064, Cilas); análise química por fluorescência de raios X (EDX) (720, Shimadzu); difração de raios X (DRX) (D6000, Shimadzu), com radiação K $\alpha$  do Cu (40kV, 30 mA) e velocidade goniômetro de 2°/min e passo de 0,02°, varredura na faixa de 2 $\theta$  de 5° a 40°; análise térmica diferencial (ATD) (RB-3020, BP Engenharia) e análise termogravimétrica (TG) (60H, Shimadzu), com razão de aquecimento de 12,5°C/min e atmosfera de ar comprimido. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinado.

Foram formuladas composições a partir das matérias-primas, variando as proporções dos resíduos de scheelita e quartzito. (Tabela 1)

**Tabela 1 - Composição das massas cerâmicas utilizadas**

| Matérias-primas      | Formulações (%) |      |     |      |     |     |     |     |
|----------------------|-----------------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
|                      | F1              | F2   | F3  | F4   | F5  | F6  | F7  | F8  |
| Caulim               | 27              | 27   | 27  | 27   | 27  | 27  | 27  | 27  |
| Argila plástica      | 29              | 29   | 29  | 29   | 29  | 29  | 29  | 29  |
| Feldspato            | 33              | 32,5 | 32  | 31,5 | 31  | 29  | 27  | 25  |
| Resíduo de scheelita | 0               | 0,5  | 1,0 | 1,5  | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 |
| Resíduo de quartzito | 11              | 11   | 11  | 11   | 11  | 11  | 11  | 11  |

Após formulação, as massas foram umedecida com teor de umidade de 7% segundo a norma ABNT NBR 6457 (2016), em seguida conformadas por prensagem uniaxial utilizando uma prensa hidráulica semiautomática (*Servitech*, modelo CT-335), com um molde retangular de dimensões 50mm x 15mm, aplicando duas prensagens: na primeira conformação aplicou-se uma pré-prensagem de 13,33MPa por 10s e uma prensagem de 20,0MPa por 20s e na segunda conformação aplicou-se uma pré-prensagem de 13,33MPa por 10s e uma prensagem de 50,0MPa por 20s. Após conformação os corpos de prova foram secos em estufa com temperatura de 110°C, em seguida submetidos ao processo de sinterização nas temperaturas de 1150, 1200 e 1250°C com taxa de aquecimento aproximadamente de 30°C, com

patamar de queima de 5°C, utilizando um forno elétrico da marca INTI. As propriedades físico-mecânicas foram: retração linear de queima (RLq), porosidade aparente, absorção de água, e tensão de ruptura à flexão em três pontos. Para tensão de ruptura a flexão utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos, DL10.000 da EMIC, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min.. Após queima foram analisadas a coloração dos corpos de prova e as fases formadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 expõe a composição química das matérias-primas convencionais e alternativas (resíduos) utilizadas nesta pesquisa.

Analisando os resultados contidos na Tabela 2, observa-se que as matérias-primas convencionais e alternativas (resíduos) apresentaram como componentes majoritário os teores  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo máximo valor de  $\text{SiO}_2$ (76,53%) para o resíduo de quartzito e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (39,47%) para o caulim. Os teores elevados de sílica e alumina são provenientes da fração argilosa e não argilosa como caulinita, quartzo, mica e feldspato. O resíduo de scheelita apresentou teores elevados de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) que pode está associado ao mineral calcita e dolomita (SILVA e et al., 2018). Em relação ao uso cerâmico os teores de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) tendem a atuar na diminuição da refratáriedade das peças (MACHADO, 2012; MÁZ, 2002). O teor de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) superior a 7% presente no resíduo de scheelita poderá desencadear coloração um pouco mais escura nos corpos de prova após queima. Segundo Moraes (2007) e Sánchez (2003b), o percentual máximo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) deverá ser no máximo 2%, uma vez que estas impurezas cromóforas tendem a produzir um tom amarelado à peça. O oxido de ferro incorporado nas massas cerâmicas reduz a plasticidade, mas também diminui a retração de queima e facilita a secagem das massas, propicia a diminuição da resistência mecânica, porém o pouco que funde durante a sinterização proporciona dureza aos corpos cerâmicos. O resíduo de quartzito apresentou a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como seus principais constituintes e em menores proporções os óxidos de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), de cálcio (CaO), de magnésio (MgO) e de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Observa-se quantidade considerável de óxidos fundentes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ) na ordem de 6,53%.

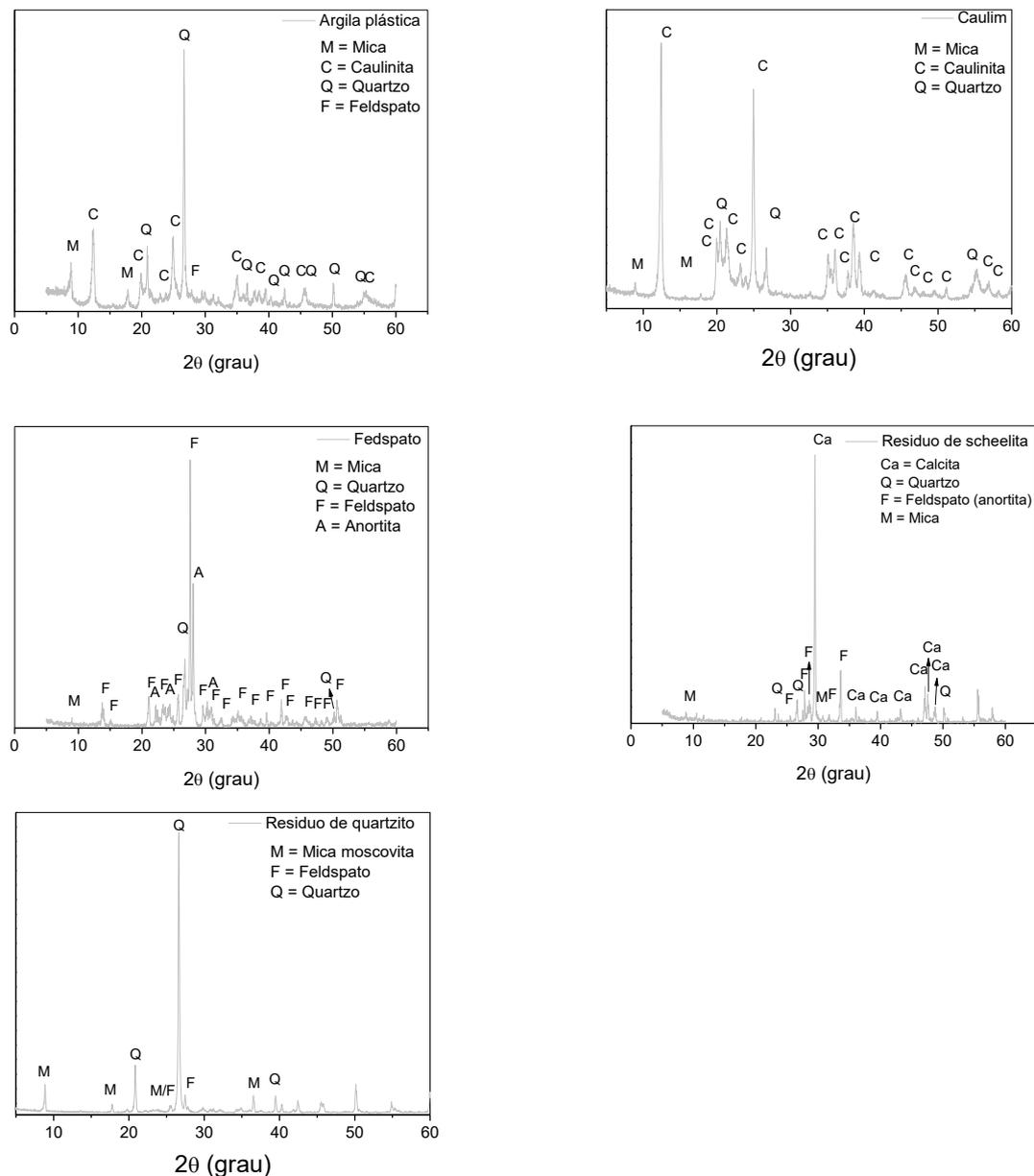
**Tabela 2 - Composição química das matérias-primas**

| Amostras             | Óxidos (%)       |                                |                                |                  |      |       |                   |        |       |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|-------------------|--------|-------|
|                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | Outros | PR    |
| Caulim               | 45,69            | 39,47                          | 0,46                           | 0,89             | NE   | NE    | NE                | 0,22   | 13,27 |
| Argila plástica      | 54,48            | 27,46                          | 2,58                           | 3,97             | 1,49 | 0,76  | NE                | 1,49   | 7,77  |
| Feldspato            | 62,99            | 19,91                          | NE                             | 12,08            | NE   | NE    | 2,73              | 2,73   | 1,58  |
| Resíduo de Scheelita | 20,78            | 7,07                           | 6,82                           | 0,45             | 2,69 | 44,65 | NE                | 2,11   | 15,85 |
| Resíduo de quartzito | 76,53            | 12,12                          | 1,50                           | NE               | 1,05 | 0,72  | NE                | 3,01   | 2,40  |

\*O.O. = outros óxidos. \*\*P.F. = perda ao fogo

A Figura 1 ilustra os espectros de DRX das matérias-primas convencionais e alternativas (resíduos).

Analisando os espectros de difração de raios X da Figura 1, observa-se nas argilas caulim e plástica a presença das seguintes fases mineralógicas: caulinita (JCPDS 78-2110), mica (JCPDS 83-1808), quartzo (JCPDS 46-1045) feldspato (JCPDS 84-0710). O quartzo apresentou só picos de quartzo (JCPDS 46-1045). No feldspato, observa-se a presença de mica (JCPDS 83-1808), quartzo (JCPDS 46-1045), feldspato (JCPDS 84-0710) e anortita (JCPDS 41-1491). A caulinita favorece a trabalhabilidade do material durante a conformação. Em relação ao resíduo de scheelita verifica-se a presença predominantemente de calcita (JCPDS 72-1937) e, em menor quantidade quartzo (JCPDS 46-1045), anortita (JCPDS 09-0465) e mica (JCPDS 83-1808). Para o resíduo de quartzito, que possui grande similaridade de composição e características físicas do resíduo de quartzito com as matérias-primas não plásticas (quartzo e feldspato) utilizadas nas indústrias da cerâmica tradicional. Verifica-se a presença de mica (JCPDS 83-1808), feldspato (JCPDS 84-0710) e quartzo (JCPDS 46-1045). As fases mineralógicas encontradas no resíduo de quartzito também estão presentes nas matérias-primas utilizadas, facilitando sua incorporação na massa.



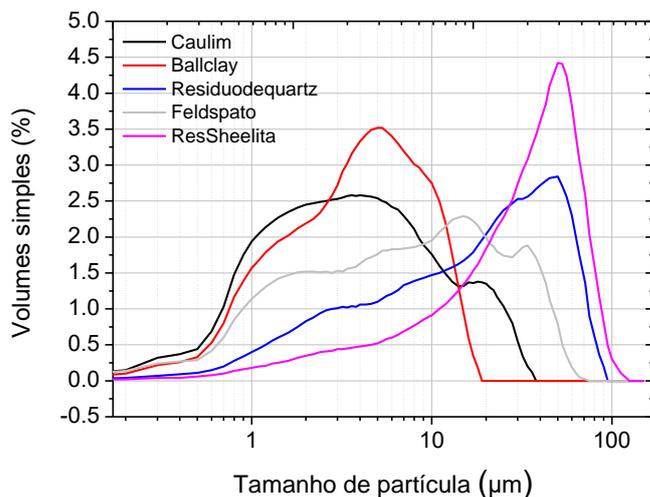
**Figura 1 - Espectros de DRX das Matérias-Primas.**

As curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas convencionais e alternativas (resíduos) estão apresentadas na Figura 2.

Percebe-se na Figura 2, que a distribuição granulométrica do caulim apresentou característica bimodal, com cerca de 24,26% das partículas menores que 2µm e 68,97% com tamanho variando entre 2 e 20µm. A argila plástica apresentou comportamento bimodal, com 79,89% das partículas com tamanho variando entre 2 e 20µm. O feldspato pode ser caracterizado como multimodal, com maior ocorrência de partículas com 60,9% de distribuição variando entre 2 e 20µm. A curva referente à distribuição granulométrica do resíduo de scheelita apresentou comportamento monomodal, com cerca de 70% das partículas maiores que 20µm. O

resíduo de quartzito apresentou comportamento monomodal com 50,22% das partículas maiores que 20 $\mu\text{m}$ .

O tamanho de partículas do caulim, argila plástica e feldspato encontram-se abaixo de 20 $\mu\text{m}$ , entretanto, os resíduos de scheelita e quartzito apresentaram diâmetro acima de 20 $\mu\text{m}$ , podendo interferir nas reações de sinterização como tempo e a temperatura de queima (CAVALCANTI et al., 2010).



**Figura 2 - Distribuição de tamanho das matérias-primas**

A Figura 3 ilustra as curvas das análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) das matérias-primas convencionais e alternativas(resíduos).

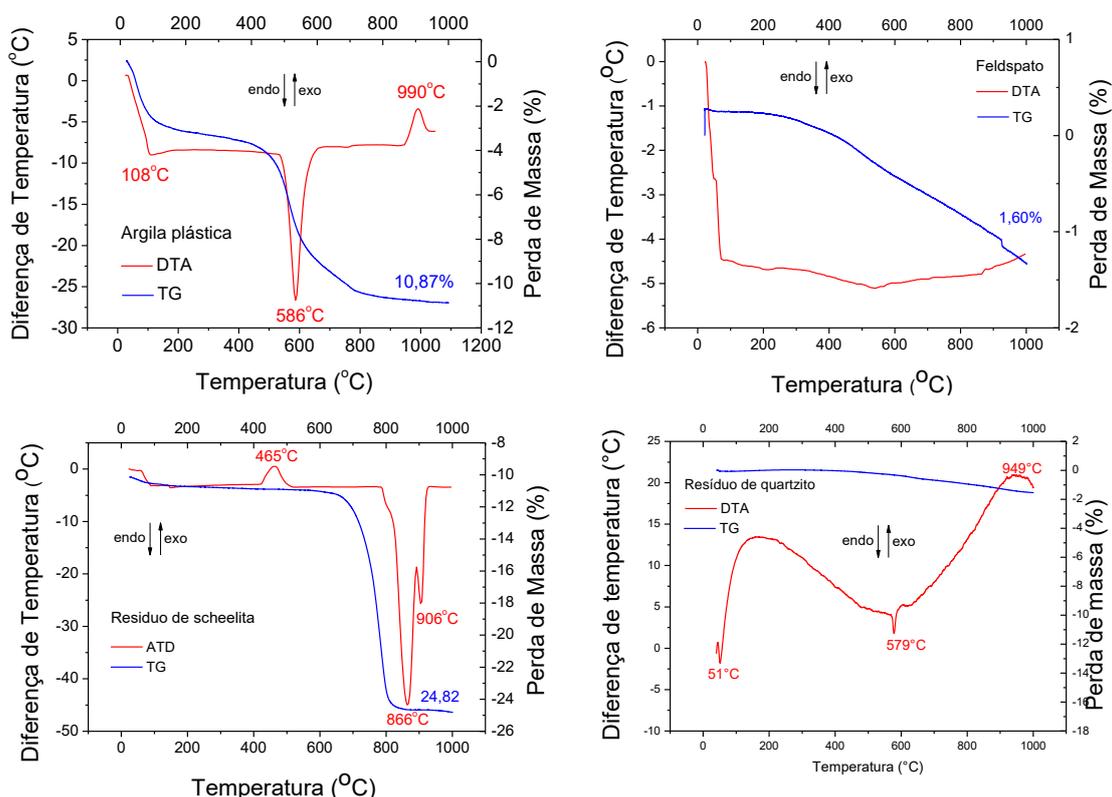
Observa-se na curva de ATD (Fig.3), que o caulim apresentou um pequeno pico endotérmico na temperatura de 92°C, caracterizando a presença de água livre, elevado pico endotérmico na temperatura de 601°C, caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica; pico exotérmico na temperatura de 975°C, relacionado à nucleação de mulita.(CAVALCANTI et al., [S.d.]). A curva TG apresentou uma acentuada perda de massa de 16,6% entre as temperaturas de 400 e 600°C, associadas provavelmente com a desidroxilação da caulinita e da mica (ALBUQUERQUE, 2007).

A curva ATD da argila plástica (FIG.2), apresentou um pico endotérmico em 108°C, característico a presença de água livre, um pico endotérmico em 586°C, característico da presença de hidroxila, e um pico exotérmico em 990°C, referente a nucleação da mulita com liberação de quartzo- $\beta$  a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. A curva TG apresentou duas perdas de massa, uma entre 50 e 100°C aproximadamente, referente à perda de água, e a outra entre 450 e 800°C, referente à matéria orgânica e hidroxila presente (ESHARGHAWI e colab., 2009).

Analisando a curva de DTA da amostra de feldspato (Fig.2), pode-se observar um pico endotérmico a aproximadamente 571°C, característico da transformação do quartzo-alfa em quartzo-beta. Para a amostra de feldspato, não são evidenciadas transições. Na curva TG não foi observada perda de massa significativa, corroborando com análise de perda ao fogo. Este resultado está de acordo com as análises químicas e indica a ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais (CAVALCANTI et al., 2010).

De acordo com a curva de DTA do resíduo de scheelita, pode-se observar um pico exotérmico com máximo em 465°C, característico do sulfeto, verifica-se a presença de dois picos endotérmicos significativos, em 866 e 906°C, correspondente à decomposição do carbonato. A curva TG observa-se uma perda de massa de 24,82%.

Para o resíduo de quartzito, a curva ATD apresentou um pico endotérmico em 51°C, característico de água livre; um pico endotérmico a 579°C caracterizando à transformação polimórfica do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$  (SANTOS, 1992). O pico exotérmico em 949°C é estrutural e característico da destruição do reticulado cristalino. A curva TG apresentou perda de massa desprezível (MEDEIROS, Paula Simone Soares, 2015; SILVA e colab., 2018).



**Figura 3 - Análises Térmicas das Matérias-Primas**

Na Tabela 3 estão contidos os valores composição química das massas cerâmicas. Analisando a composição química das massas, observa-se que as quantidades de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram de aproximadamente 60,0 e 31,0%, respectivamente. Observou-se uma pequena quantidade do teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas massas que corresponde a aproximadamente 1% para as formulações, conteúdo abaixo de 5%, que favorecerá a coloração clara dos corpos de prova após a queima (Nzeukou et al., 2013). Os teores de óxidos de magnésio e potássio situaram-se entre 0,85% e 4,88%. O CaO aumenta com o aumento da quantidade de scheelita na massa cerâmica, visto que esse resíduo apresenta elevada quantidade desse óxido, porém, apresenta-se em quantidades relevantes a partir da formulação cinco (F5), com um percentual de 1,5% de resíduo de scheelita na massa cerâmica. É também importante ressaltar que o baixo percentual encontrado para o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um fator essencial para a produção de cerâmica branca, visto que ele pode desenvolver uma coloração avermelhada na peça durante a queima (Torres et al., 2009).

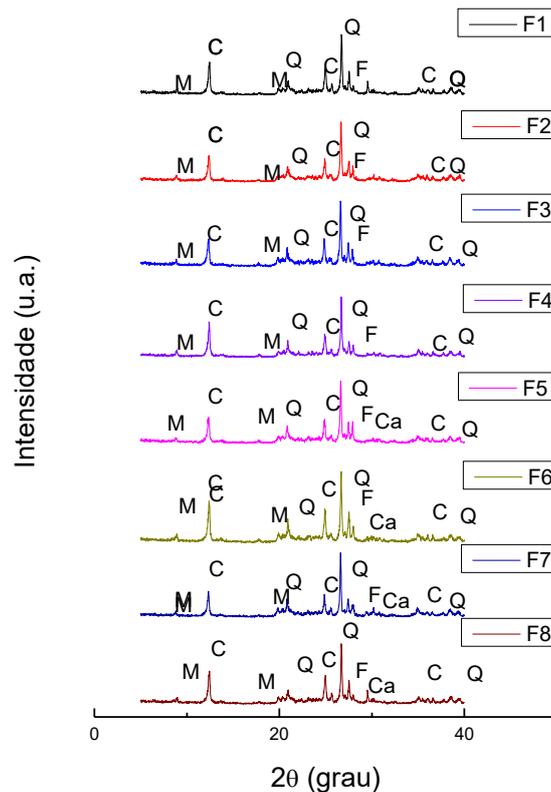
**Tabela 3 - Análise química das formulações**

| Amostras | Óxidos (%)       |                                |                                |                  |       |      |        |      |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|--------|------|
|          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | MgO   | CaO  | Outros | PR   |
| F1       | 55,8             | 28,81                          | 1,04                           | 4,88             | 0,925 | -    | 1,02   | 7,5  |
| F2       | 52,16            | 27,03                          | 0,98                           | 4,56             | 0,85  | -    | 0,88   | 13,5 |
| F3       | 57,19            | 29,74                          | 1,03                           | 4,85             | 0,86  | -    | 1,03   | 5,32 |
| F4       | 54,85            | 28,29                          | 0,95                           | 4,52             | 1,00  | -    | 1,17   | 9,2  |
| F5       | 57,50            | 29,76                          | 0,99                           | 4,82             | 0,88  | 0,55 | 0,70   | 4,81 |
| F6       | 55,83            | 29,28                          | 0,97                           | 4,38             | 1,02  | 0,68 | 0,71   | 7,1  |
| F7       | 56,25            | 29,42                          | 1,06                           | 4,46             | 0,87  | 0,80 | 1,28   | 6,54 |
| F8       | 58,72            | 29,92                          | 1,06                           | 4,72             | 0,99  | 0,87 | 0,70   | 2,98 |

\*O.O. = outros óxidos. \*\*P.F. = perda ao fogo

Os espectros de Raio X das formulações (F1 a F8) das massas cerâmicas estão na Fig. 4. Verifica-se fases cristalinas similares em todas as formulações utilizadas, podendo-se observar pequenas alterações na intensidade dos picos,

proveniente do aumento da quantidade de alguns compostos, como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Desta forma, foi possível afirmar que a incorporação dos resíduos não modificou alterações consideráveis no perfil mineralógico da massa cerâmica, porém, foi observado que à medida que o resíduo foi incorporado na massa, houve o surgimento dos picos de calcita. A calcita na composição das massas cerâmicas fornece ao produto final uma redução nas expansões térmica e por umidade. Segundo Lira et al. (1997), a adição do carbonato de cálcio reduz a expansão, por umidade, do produto final, quando a massa cerâmica contém caulim e quartzo. O  $\text{CaO}$  reage com a sílica livre amorfa resultante da queima dos componentes da mistura e forma uma fase cristalina cálcica. A calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. A mica é provavelmente a fonte da razoável quantidade de potássio observada na composição química da argila A, o que indica uma possível ação fundente do  $\text{K}_2\text{O}$  em baixas temperaturas, favorecendo a densificação, com a formação de fase líquida (MENEZES, 2007).



**Figura 4 - DRX das formulações (F1 A F8). C – Caulinita, Ca – Calcita, F – Feldspato, M – Mica, Q – Quartzo.**

A Figura 5 apresenta a sobreposição das curvas de distribuição granulométrica obtidas para as formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8. Observa-se, de um modo geral, largas curvas de distribuição granulométrica com aspecto monomodal, onde cerca de 72% das partículas apresentaram diâmetros menores que 20 $\mu\text{m}$ . Na Tabela 4, são apresentados: o diâmetro médio ( $D_M$ ) e os diâmetros para 10 ( $D_{10}$ ), 50 ( $D_{50}$ ) e 90% ( $D_{90}$ ) de massa acumulada, para as formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8. Verifica-se que o diâmetro médio obtido das partículas está em torno de 6 $\mu\text{m}$ . Assim, a incorporação dos resíduos de scheelita e quartzito em uma massa cerâmica composta por caulim, feldspato e argila plástica contribui para a diminuição do diâmetro médio das partículas da massa, agindo como parâmetro facilitador das reações durante sinterização.

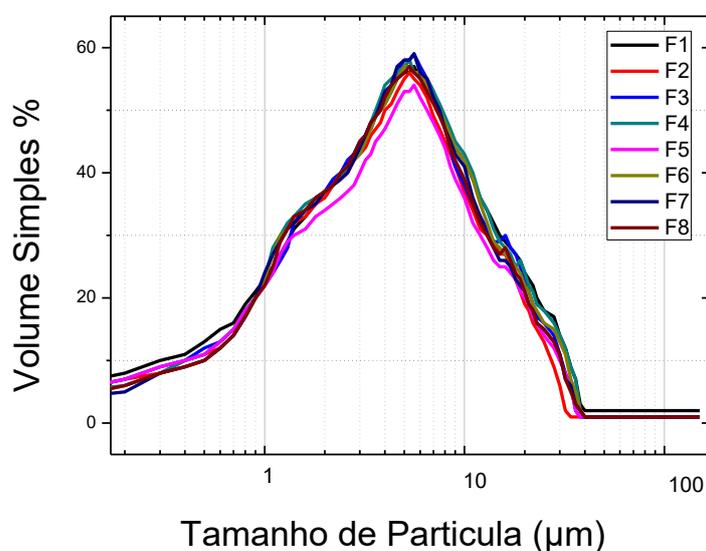
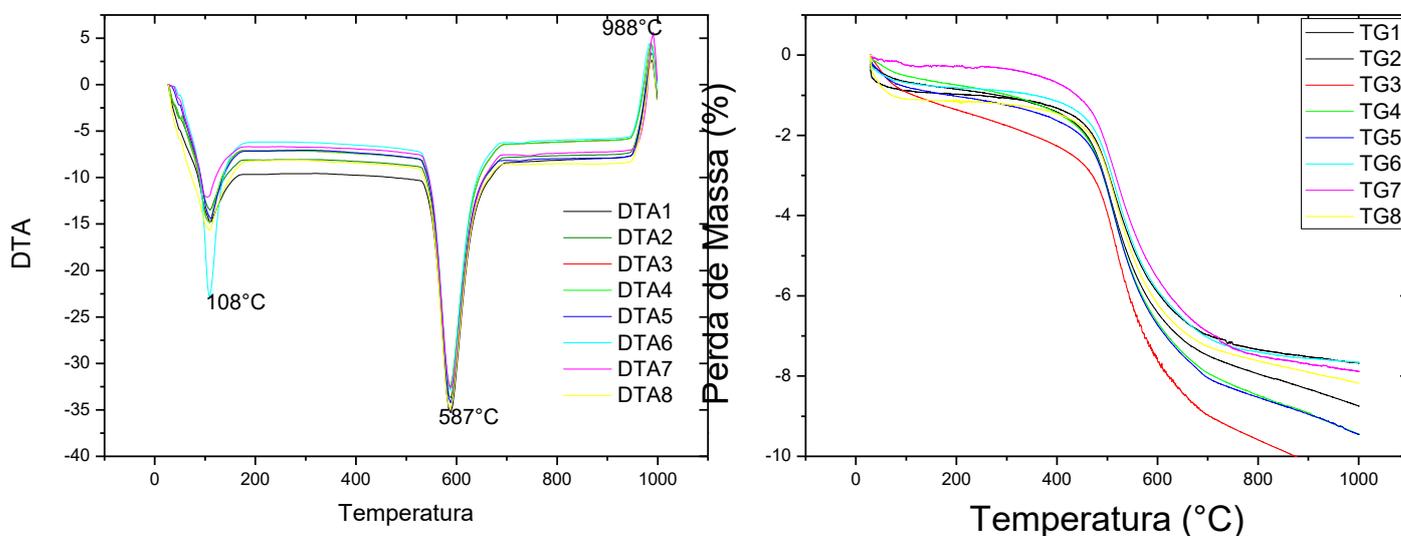


Figura 5 – Análise granulométrica das formulações (F1 a F8)

Tabela 4 - Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) e diâmetros para 10, 50 e 90% de massas formuladas

| <i>AMOSTRAS</i> | $D_{10}$ | $D_{50}$ | $D_{90}$ | $D_M$ |
|-----------------|----------|----------|----------|-------|
| <b>F1</b>       | 0,73     | 3,95     | 16,36    | 6,37  |
| <b>F2</b>       | 0,72     | 3,68     | 14,49    | 5,7   |
| <b>F3</b>       | 0,73     | 3,82     | 15,58    | 6,07  |
| <b>F4</b>       | 0,73     | 3,96     | 17,03    | 6,52  |
| <b>F5</b>       | 0,72     | 3,76     | 15,30    | 5,98  |
| <b>F6</b>       | 0,72     | 3,9      | 16,54    | 6,36  |
| <b>F7</b>       | 0,73     | 3,81     | 15,71    | 6,12  |
| <b>F8</b>       | 0,74     | 3,8      | 15,66    | 6,08  |

Na Fig. 6 observa-se a sobreposição das curvas ATD obtidas para as formulações F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8. Observa-se que as curvas das formulações em geral apresentaram comportamento similares, com pico endotérmico em aproximadamente 108°C, correspondente a presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico em aproximadamente 587°C, que está relacionado a presença de hidroxilas da folha octaédrica e um pico exotérmico em 988°C referente a nucleação da mulita. De um modo geral, as curvas TG seguem o mesmo comportamento, mediante análise das curvas das amostras de caulim, argila plástica, quartzo, feldspato, resíduo de scheelita e resíduo de quartzito, observam-se que a perda total de massa foi de 6,42, 5,92, 7,63, 6,67, 6,73, 5,86, 5,56 e 6,21%, respectivamente (L. F. T. QUEIROZ, S. N. MONTEIRO, 2010; MELO et al., 2006).



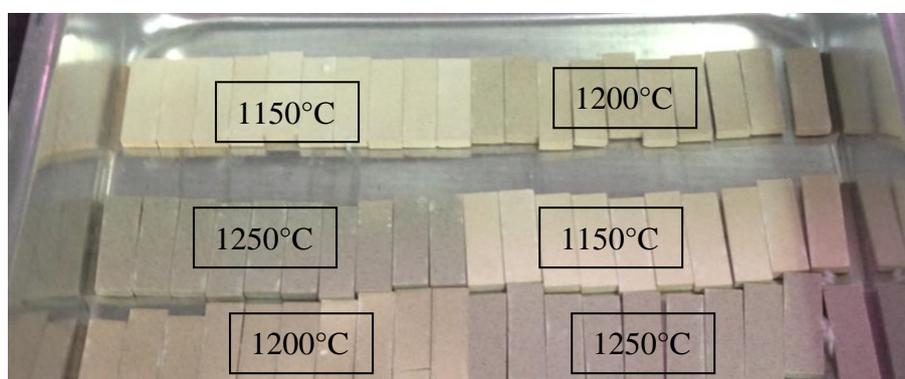
**Figura 6 – ATD das formulações (F1 a F8) TG das formulações (F1 a F8)**

A Figura 7 ilustra a cor de queima nas temperaturas de 1150, 1200, e 1250°C dos corpos cerâmicos.

Analisando a Figura 7, foi possível avaliar que houve variação na tonalidade dos corpos cerâmicos em função da variação de temperatura de queima as quais os corpos de prova cerâmicos foram submetidos.

Verifica-se que para 1150°C ocorreu queima clara, em 1200°C houve queima um pouco mais amarelada e em 1250°C a queima ocorreu na tonalidade acinzentada. A variação da coloração observada foi verificada ao longo de todas as formulações e constatou-se, também, que formulações que apresentavam maiores

valores percentuais de resíduo de scheelita em temperaturas mais elevadas apresentaram cores cinza. Segundo Roveri et. al. (2007) temperatura acima de 1000°C ocorre a liberação de ferro bivalente, que por oxidação passa a ferro trivalente responsável pela acentuação da coloração avermelha e em temperaturas acima de 1100°C, começa a ocorrer uma super queima e o ferro trivalente começa a reduzir gerando a cor marrom avermelhado escuro a preto. A medida que se aumenta a quantidade de óxidos corantes na formulação, haverá uma maior variação na tonalidade da peça. Com o aumento da temperatura de queima há uma diminuição do tom avermelhado dando lugar a uma cor mais escura. Isto se justifica pelo fato do ferro trivalente, em temperaturas mais altas, voltar a reduzir e originar cores mais escuras (MENEGAZZO e colab., 2002).



**Figura 7 - Amostras de Corpos de Prova Após Queima em 1150, 1200 e 1250°C**

As Figuras 8 e 9 ilustram os resultados das propriedades físico-mecânicas após a queima a 1150, 1200 e 1250°C.

Analisando os resultados, contidos na Figura 8 verifica-se que houve diminuição na absorção de água com o aumento da temperatura de queima dos corpos de prova conformados nas pressões de 20 e 50MPa. Esse fato pode ser atribuído ao preenchimento dos poros devido à fusão dos óxidos fundentes presente nas massas cerâmicas, o que promove uma redução da absorção e porosidade e, conseqüentemente, maior empacotamento da peça.

A formulação F8 apresentou comportamento diferente do esperado, uma vez que mesmo contendo uma elevada quantidade de óxidos fundentes, o maior dentre todas as formulações, F8 apresentou uma maior absorção de água. Pode ser justificado pela presença do óxido de cálcio presente no resíduo de scheelita que em

temperaturas elevadas apresenta poros proveniente do CO<sub>2</sub>. Em resumo foi possível observar na Fig. 9 um decréscimo nos valores de porosidade aparente para 1150, 1200 e 1250°C. Observa-se também uma diminuição da porosidade aparente com o aumento da temperatura de queima, provavelmente em virtude da formação de fase líquida, retraindo a peça e reduzindo desta forma a porosidade (RIBEIRO, 2012).

A Figura 10 ilustra os valores de retração linear de queima dos corpos cerâmicos para todas formulações.

Observa-se na Figura 10, que a retração linear aumenta com o aumento da temperatura de sinterização de 1150 para 1200°C, este comportamento estaria provavelmente relacionado ao maior grau de sinterização e densificação dos corpos de prova, induzidas por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova (BRITO, 2015). No entanto, observa-se uma diminuição da retração linear referente a temperatura de 1250°C, bem como da densificação. Por meio da figura, tem-se que com o aumento do teor do resíduo de scheelita houve uma diminuição da densificação dos corpos de prova ao longo do aumento da temperatura. Os valores de retração linear de queima foram mais baixos para as formulações F5, F6, F7 e F8 que continham maiores valores percentuais de resíduo de scheelita. Nota-se o aumento da retração linear com o aumento da temperatura de sinterização até 1200°C, esse aumento da retração linear provavelmente está relacionado com as reações de redução que ocorrem durante a sinterização que acarretam na expansão dos corpos de prova, isso devido ao aprisionamento de gases liberados do interior dos corpos de prova durante as reações, sendo prejudiciais a resistência mecânica e absorção de água do material (MORAES, 2007).

A Fig. 11 apresenta os valores obtidos para módulo de ruptura sob flexão após a queima dos corpos de prova obtidos com as formulações F1-F8 para 1150, 1200 e 1250°C, nas pressões de 20 e 50MPa. Observa-se na Figura 11, que o módulo de ruptura aumenta com o aumento da temperatura de queima. De acordo com a Norma NBR 13818, o grês porcelanato deve apresentar um módulo de resistência à flexão superior a 35 MPa, com um valor individual mínimo de 32 MPa, e carga de ruptura superior a 1300N (para produtos com espessura  $\geq 6,5$  mm) e de 700N (para espessura  $\leq 7,5$ mm). (MENEGAZZO e colab., 2002) Isto indica que a razão principal é provavelmente a redução da porosidade nas peças, o que é desejável, pois o efeito deletério da porosidade sobre a resistência mecânica está fundamentalmente relacionado aos seguintes fatores: i) os poros reduzem a área da

seção cruzada na qual a carga é aplicada; e ii) os poros atuam como concentradores de tensão (PINHEIRO, 2010). Consta-se que na temperatura de queima de 1200°C, torna-se mais perceptível a diferença, sendo o melhor desempenho mecânico para as formulações F5 e F6. Para a temperatura de 1250°C verifica-se uma alteração considerável no comportamento mecânico exibido pelas amostras, as formulações que apresentam maior percentual de resíduo de scheelita tem seus módulos de resistência à flexão reduzidos devido ao aumento excessivo da dureza do corpo cerâmico, acarretando, assim, no aumento da fragilidade do mesmo.

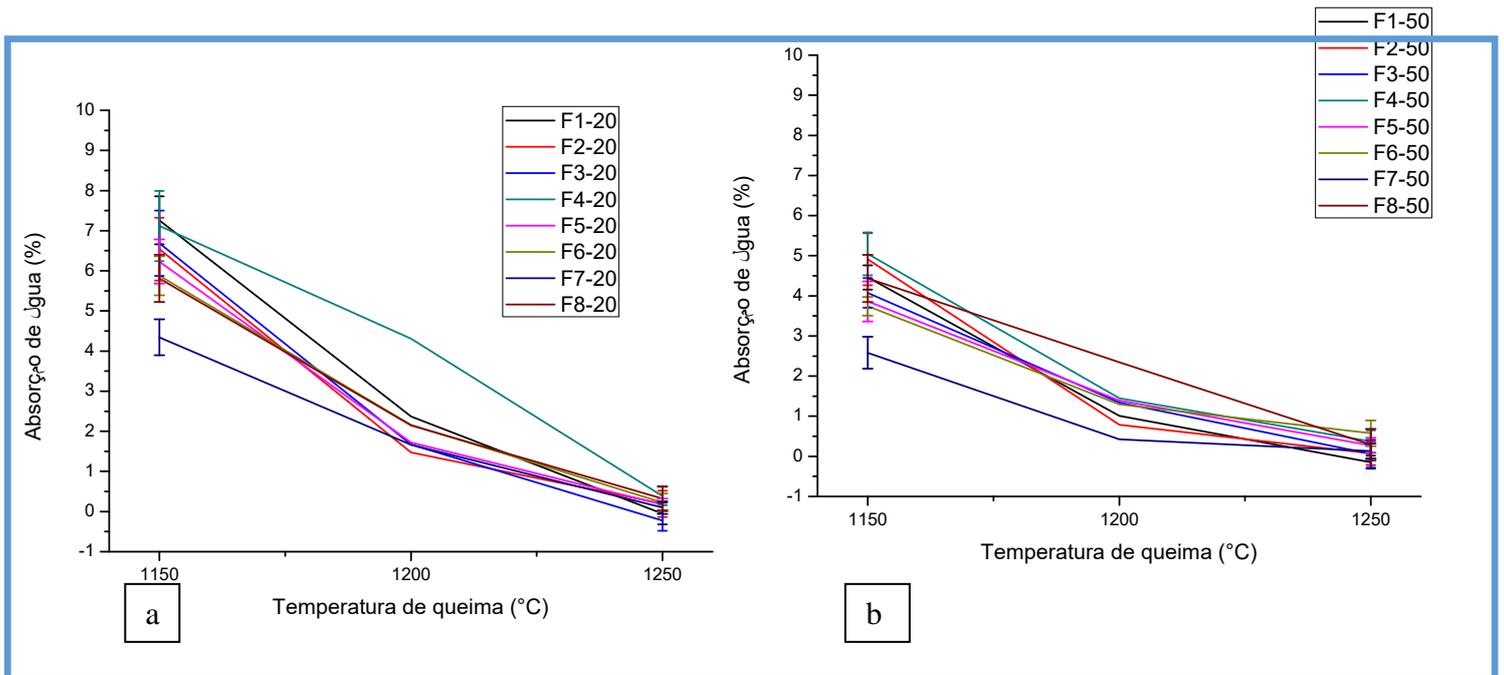


Figura 8 - Absorção de Água Após Queima em 1150, 1200 e 1250°C na conformação a)20MPa e b)50MPa.

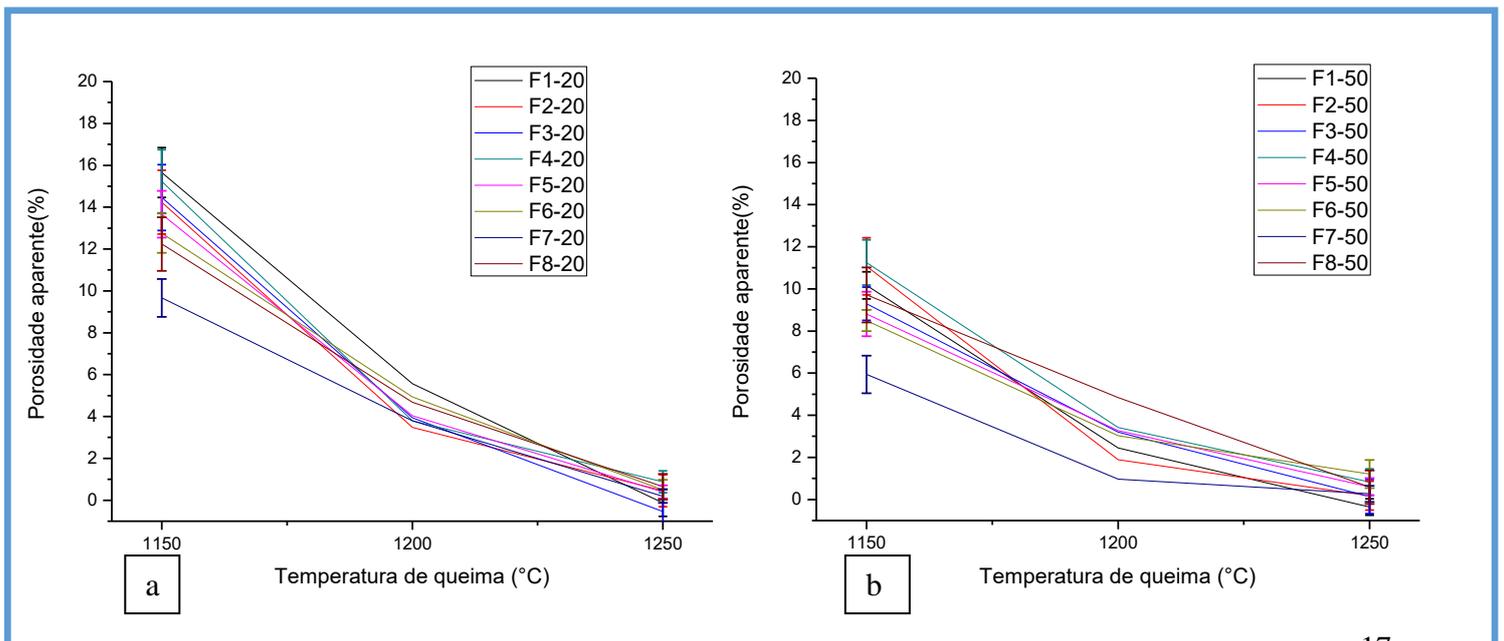


Figura 9 - Porosidade Aparente Após Queima em 1150, 1200 e 1250°C na conformação a)20MPa e b)50MPa.

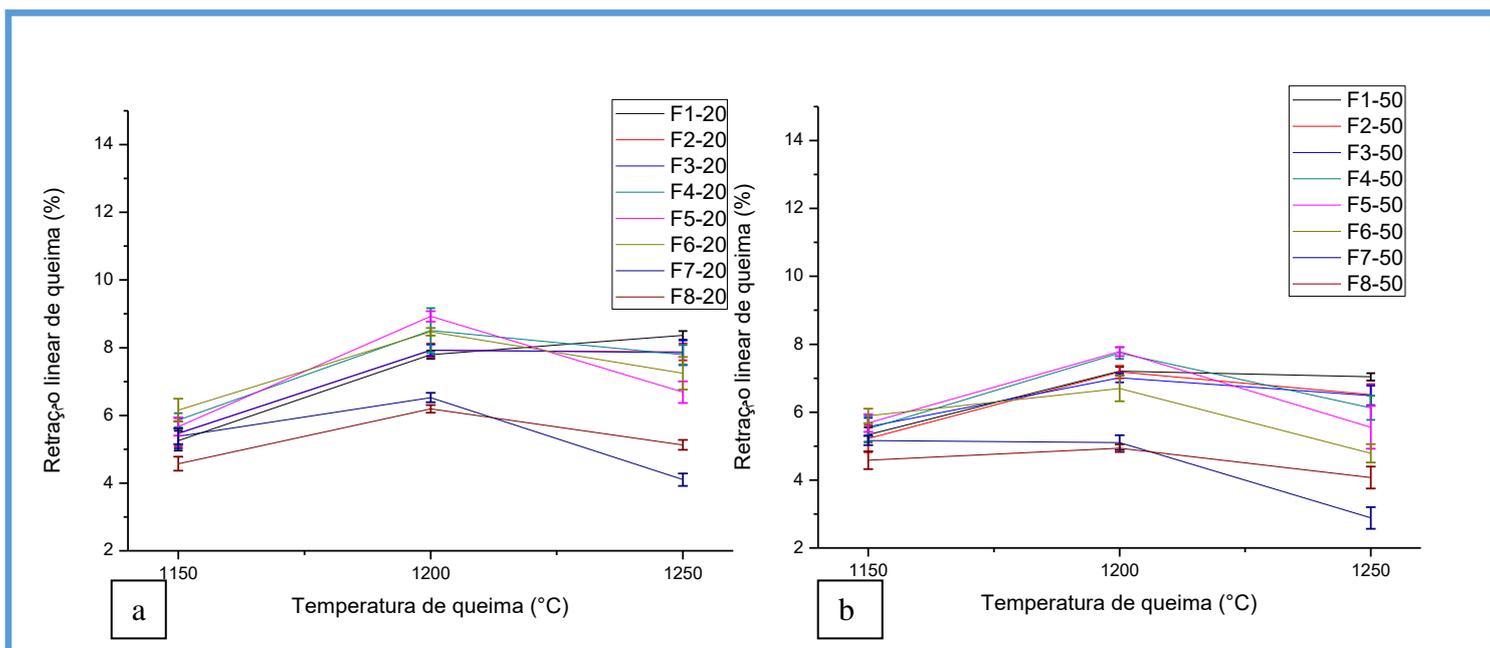


Figura 10 - Retração Linear de Queima Após Queima em 1150, 1200 e 1250°C na conformação a a)20MPa e b)50MPa.

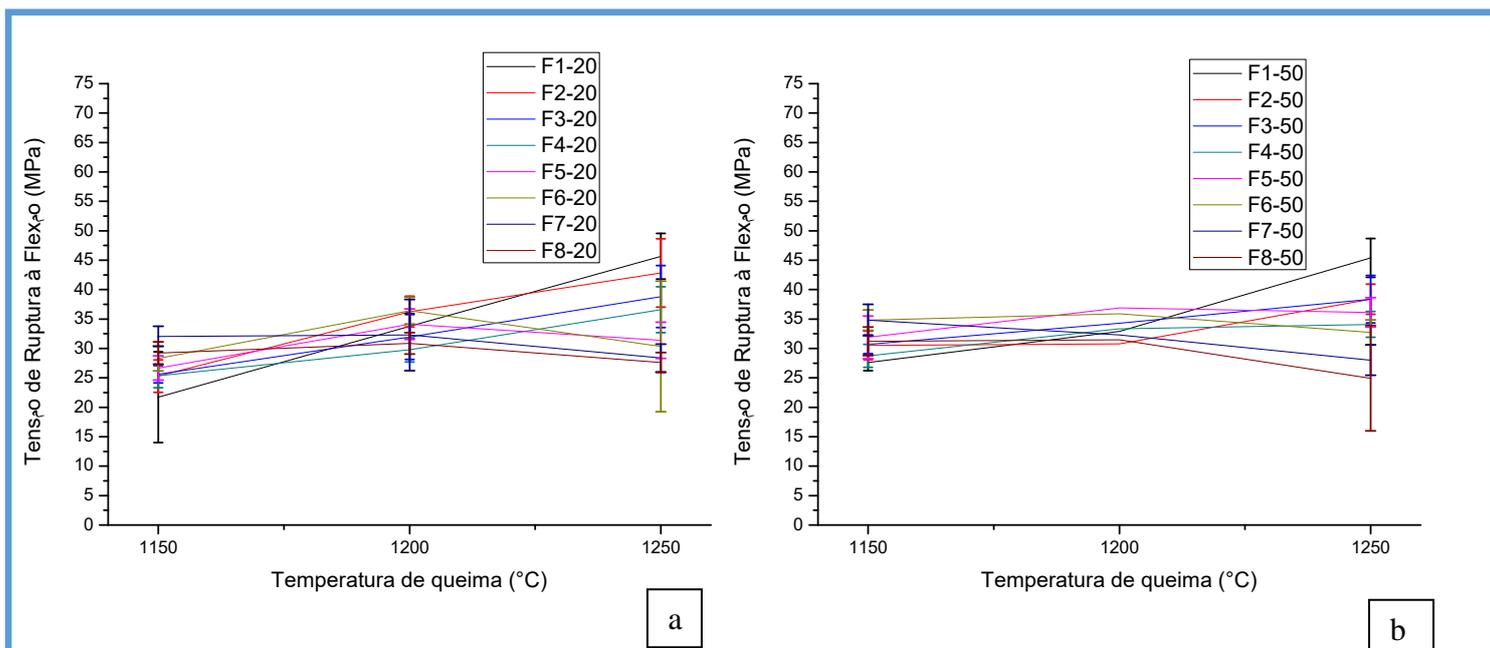
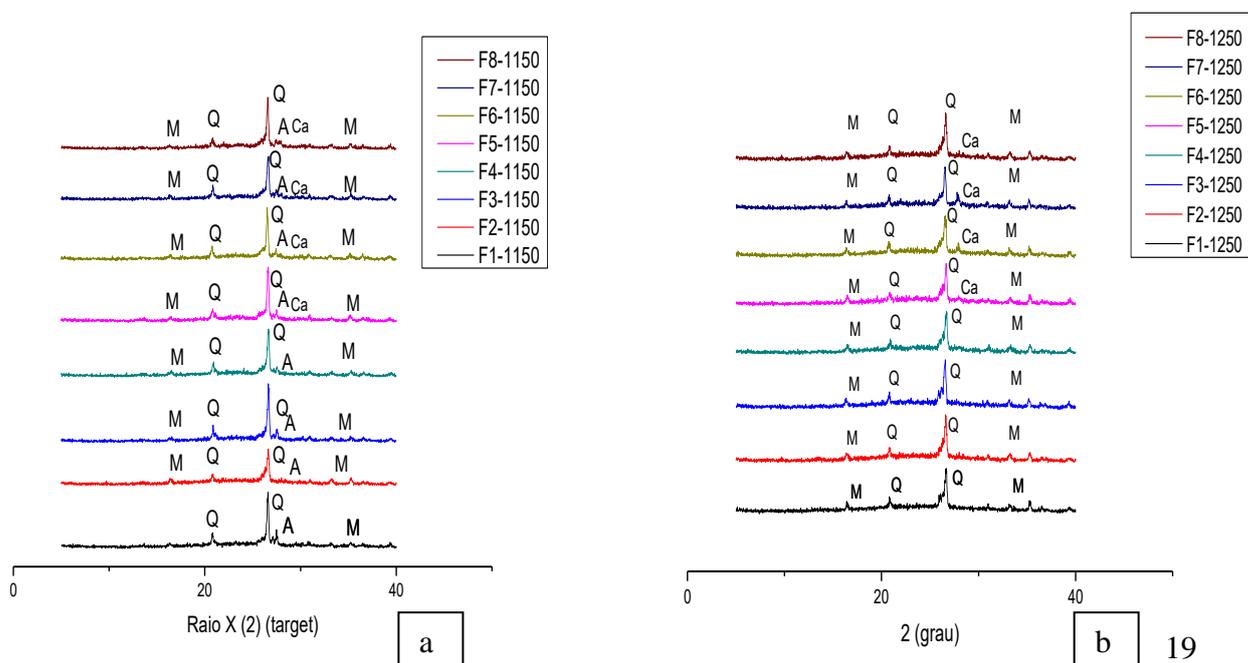


Figura 11 - Tensão de Ruptura à Flexão Após Queima em 1150, 1200 e 1250°C na conformação a a)20MPa e b)50MPa.

As Figs. 13 a) e b) apresentam, respectivamente, os espectros de DRX das peças cerâmicas contendo resíduo de scheelita e resíduo quartzito, sinterizadas nas temperaturas de 1150 e 1250. Verifica-se, independentemente da composição, que

as peças submetidas à etapa de sinterização em ambas as temperaturas de 1150 e 1250°C apresentam picos característicos das fases cristalinas: anortita, mulita (JCPDS: 79-1275) e quartzo (JCPDS: 46-1045) e para as formulações F5, F6, F7 e F8 o aparecimento da fase cristalina calcita. No entanto, observa-se que a elevação da temperatura resulta na diminuição da intensidade dos picos de quartzo e feldspato, ou seja, promove a dissolução parcial do quartzo e a fusão do feldspato. Segundo estudos realizados por Chen *et al.* (2004) e Njoya e Hajjaji (2015), quando uma peça cerâmica é sinterizada em temperaturas superiores à 1050°C, as transformações químicas que ocorrem em sua microestrutura levam à formação da mulita. A anortita e mulita são alumino-silicatos e apresentam-se na forma de  $\text{Ca}_0\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  respectivamente. A mulita é componente fundamental em peças cerâmicas devido propriedades físicas mecânicas que ela proporciona, é uma fase desejável que confere elevada resistência mecânica ao material cerâmico. A diminuição da intensidade dos picos de difração do quartzo indica que ocorreu sua dissolução na fase líquida formada. Sendo assim, provavelmente foi um fator decisivo a intensificação dos picos de mulita para a melhora do módulo de ruptura. A aplicação do calcário, calcítico ou dolomítico, na composição das massas cerâmicas fornece ao produto final uma redução nas expansões térmica e por umidade. Segundo Lira *et al.* (1997), a adição do carbonato de cálcio reduz a expansão, por umidade, do produto final, quando a massa cerâmica contém caulim e quartzo. O CaO reage com a sílica livre amorfa resultante da queima dos componentes da mistura e forma uma fase cristalina cálcica.



**Figura 11 - Espectros de Raio X Após Queima em 1150 e 1250°C.**

## **CONCLUSÃO**

Após estudos de massas cerâmicas incorporadas com resíduos de mineração para uso como matérias-primas cerâmicas, foi possível concluir que o uso dos resíduos de scheelita e quartzito em massa cerâmica possibilitaram a obtenção de peças cerâmicas com baixa absorção de água e baixa porosidade, além de uma resistência à flexão em faixas de valores que permitem a aplicação para a produção de revestimentos cerâmicos e porcelanatos.

Nesse contexto, tem-se que a utilização dos resíduos de scheelita e quartzito é opção viável e atrativa na produção de massas cerâmicas, uma vez que as propriedades físico-mecânicas obtidas nos corpos cerâmicos satisfazem as exigências básicas estabelecidas pelas normas brasileiras que norteiam a fabricação de revestimentos cerâmicos e porcelanatos de maneira geral.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil. Por meio do Programa de Iniciação Tecnológica da Universidade Federal de Campina Grande (PIBITI/CNPq-UFCG). E, também, com o apoio do Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais e do Professor Dr. Gelmires Neves e da Dr. Juliana Marques Figueiredo.

## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, F. R. **Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais**. Cerâmica, p. 300–308, 2007.

ARAUJO, Eliane R e CHAVES FERNANDES, Francisco R. **Mineração no Brasil: crescimento econômico e conflitos ambientais**. . [S.l: s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/capitulos/2016/CCL0001-00-16.pdf>>. Acesso em: 14 fev 2019.

CAVALCANTI, Maria Do Socorro Lopes. e [HTTP://LATTES.CNPQ.BR/4856393615300108](http://lattes.cnpq.br/4856393615300108) e CAVALCANTI, Maria do Socorro Lopes. **Desenvolvimento de massas cerâmicas para grés sanitários utilizando resíduo de vidro plano como fundente em substituição parcial ao feldspato**. 2010. Disponível em: <<http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/1778>>. Acesso em: 19 fev 2019.

CAVALCANTI, M S L e colab. **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAS-PRIMAS VISANDO A OBTENÇÃO DE MASSAS PARA CERÂMICA BRANCA, UTILIZANDO RESÍDUOS DE VIDRO PLANO 1**. . [S.l: s.n.], [S.d.]. Disponível em: <[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/105/42105357.pdf?r=1&r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105357.pdf?r=1&r=1)>. Acesso em: 16 fev 2019.

COURA, JOSÉ FERNANDO. **MINERAÇÃO, ATIVIDADE SUSTENTÁVEL**. Folha de São Paulo, 2014. Disponível em: <[http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD\\_CHAVE=237992](http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=237992)>. Acesso em: 14 fev 2019.

ESHARGHAWI, A. e PENOT, C. e NARDOU, F. **Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders**. Journal of the European Ceramic Society, v. 29, n. 1, p. 31–38, 1 Jan 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221908002859>>. Acesso em: 16 fev 2019.

FERREIRA, Oderlei e SANTOS, Dos e VIEIRA, Edson Trajano. **O IMPACTO DA EXTRAÇÃO DE MINÉRIO NA ECONOMIA E NA SUSTENTABILIDADE: UMA ANÁLISE DOS REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO**. 2018. Disponível em: <[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2012/anais/arquivos/0945\\_0630\\_03.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2012/anais/arquivos/0945_0630_03.pdf)>. Acesso em: 14 fev 2019.

GONÇALVES-FUJACO, Maria Augusta. **A atividade de beneficiamento de**

**quartzitos na cidade de Ouro Preto- Brasil : características gerais e principais impactos ambientais** **The quartzite improvement activity in Ouro Preto-Brazil : main characteristics and.** *Economía, Sociedad y Territorio*, v. XIII, p. 227–243, 2013.

JR., J. A. Baucia e colab. **Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato.** *Cerâmica*, v. 56, p. 262–272, 2010.

L. F. T. QUEIROZ, S. N. MONTEIRO, C. M. F. Vieira. **Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha.** *Cerâmica* 56, p. 279–284, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v56n339/a1156339.pdf>>. Acesso em: 21 fev 2019.

MACHADO, Tércio Graciano. **Estudo da adição de resíduo de scheelita em matriz cerâmica : formulação , propriedades físicas e microestrutura** **Estudo da adição de resíduo de scheelita em matriz cerâmica : formulação , propriedades físicas e microestrutura.** p. 144, 2012.

MÁS, E. **Qualidade e Tecnologia da Cerâmica Vermelha.** Editora Polo Produções Ltda, 2002.

MEDEIROS, Paula Simone Soares. **INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE QUARTZITO EM MASSAS CERÂMICAS PARA USO EM LOUÇA SANITÁRIA.** 2015. Universidade Federal de Campina Grande], 2015.

MEDEIROS, R. R. e colab. **Influência do uso de resíduo de quartzito na expansão por umidade de massas de revestimentos cerâmicos planos.** *Cerâmica*, v. 63, n. 366, p. 134–142, 2017.

MELO, Maxymme Mendes De. **Formulação e caracterização de massas de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do norte e com adição de chamote de telhas.** 19 Maio 2006. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/15580>>. Acesso em: 21 fev 2019.

MENEGAZZO, Apm e colab. **Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito.** *Cerâmica Industrial*. [S.l: s.n.], 2002. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2002/14164.pdf>>. Acesso em: 1 ago 2019.

MENEZES, Romualdo R e NEVES, Gelmires De A e FERREIRA, Heber C. **O estado da arte sobre o uso de resíduos alternativos como matérias-primas cerâmicas alternativ as.** *Engenharia Agrícola*, v. d, p. 303–313, 2002.

- MMA. **Plano de Gestão de Resíduos Sólidos: Manual de Orientação**. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/182/\\_arquivos/manual\\_de\\_residuos\\_solidos3003\\_182.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/182/_arquivos/manual_de_residuos_solidos3003_182.pdf)>. Acesso em: 14 fev 2019.
- MME. **Plano Nacional de Mineração 2030**. [S.l: s.n.], 2011. Disponível em: <[www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br)>. Acesso em: 14 fev 2019.
- MORAES, M. L. V. N. Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado - Natal - RN, 2007.
- SILVA, K R e CAMPOS, L F A e SANTANA, L N L. **Resíduo De Quartzito – Matéria-Prima Alternativa Para Ser Incorporada em Massas Utilizadas na Produção de Grés Porcelanato**. v. 1, p. 56–63, 2018.
- RIBEIRO, A. P., BABISK, M. P., MONTEIRO, S. N., *et al.*, “Desenvolvimento de massa cerâmica com argilas de Campos dos Goytacazes e Itaboraí”, In: *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 759-767, Curitiba, Junho. 2012.
- ROVERI, C.D. *et al.* Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP. *Revista Cerâmica*, São Paulo, v.53, n.328, p.436-441, out./dez. 2007.
- TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 23-30, 2009.
- PINHEIRO, B. C. A., HOLANDA, J. N. F., “Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha”, *Cerâmica*, v.56, n.339, pp.237-243, 2010.