**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MÁRMORE CALCINADO PARA UTILIZAÇÃO COMO FONTE ALTERNATIVA DE CARBONATO DE CÁLCIO**

Thiago de Freitas Almeida*, Andréia Boechat Delatorre, Geórgia Peixoto Bechara Mothé, Cristiane de Jesus Aguiar

*Universidade Estácio de Sá-Campus Macaé. E-mail: almeida.thiago@estacio.br.

RESUMO

As atividades da indústria de rochas ornamentais geram enormes quantidades de resíduos sólidos, que podem causar consequências negativas à segurança do meio ambiente. Este trabalho teve por objetivo estudar a caracterização do resíduo de mármore calcinado para ser utilizado como fonte alternativa de cálcio na fabricação de materiais, como forma de poupar o uso de matérias primas convencionais e dar uma destinação ambientalmente correta a esse resíduo. A caracterização do resíduo calcinado foi realizada por meio de fluorescência de raios-X e difração de raios-X, essas análises mostraram que a calcinação decompõem os carbonatos de cálcio presentes no resíduo *in natura*, aumento a pureza do resíduo. A calcinação foi responsável também pela formação de novas fases. A distribuição de tamanho de partícula e a microscopia confocal mostraram que o resíduo possui partículas de formatos e tamanhos irregulares e por fim a análise térmica comprovou a estabilidade térmica do material quando aquecido. Esses resultados indicaram que o resíduo do mármore calcinado tem grande potencial para ser utilizado como fonte alternativa de cálcio.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de mármore calcinado, Fonte alternativa de cálcio, Gestão de resíduos.

ABSTRACT

The activities of the ornamental stone industry generate huge amounts of solid waste, which can have negative consequences for the safety of the environment. This work aimed to study the characterization of the calcined marble residue to be used as an alternative source of calcium in the manufacture of materials, as a way to save the use of conventional raw materials and to provide an environmentally correct destination for this residue. The characterization of the calcined residue was carried out by means of X-ray fluorescence and X-ray diffraction, these analyzes showed that the calcination decomposes the calcium carbonates present in the *in natura* residue, increasing the purity of the residue. Calcination was also responsible for the formation of new phases. Particle size distribution and confocal microscopy showed that the residue had particles of irregular shapes and sizes and, finally, thermal analysis proved the thermal stability of the material when heated. These results indicated that the residue of the calcined marble has great potential to be used as an alternative source of calcium.

KEY WORDS: Calcined marble waste, Alternative source of calcium, Waste management.

INTRODUÇÃO

O termo mármore engloba as rochas de composição carbonática, incluindo-se o mármore propriamente dito, ou seja, calcário metamorfizado e recristalizado, calcários, dolomitos, travertinos, brechas calcárias, etc. Tais rochas afloram como resultado de processos erosivos na crosta terrestre e são caracterizados pela presença de minerais carbonáticos com graus variados de recristalização metamórfica (GIACONI, 1998).

A extração e o beneficiamento de rochas são as principais funções do setor de mineração e beneficiamento de rochas ornamentais no Brasil (MANHÃES E HOLANDA, 2008).

A indústria de extração e transformação da pedra natural está presente em todo mundo, devido à sua importância para o setor da construção civil. Estas atividades estão associadas à produção de elevadas quantidades de resíduos, que por sua vez ficam armazenados a céu aberto e sem uma aplicabilidade definida (MACHADO, 2012).

A produção de resíduos durante a extração e o beneficiamento de rochas ornamentais é enorme. Esses resíduos são geralmente constituídos por: retalhos de rochas, pó de pedra, cal, água e granalha metálica (DESTEFANI, 2009).

Com a rigidez das leis governamentais que protegem o meio ambiente, as empresas produtoras de rochas ornamentais foram obrigadas a dar um destino mais apropriado para os resíduos formados durante o processo de beneficiamento das rochas.

Devido a esse fato, milhões de toneladas de resíduos de mármore estão sendo acumulados nos pátios das indústrias que fazem a extração e o beneficiamento. Estima-se que de 80 a 90% do total de resíduo gerado não possua uma aplicação definida (RODRIGUES *et al.*, 2015).



Muitos pesquisadores se empenharam em desenvolver novas metodologias para a reutilização dos resíduos na produção de produtos, sempre com a preocupação de que os mesmos não percam suas características e também que durante a fabricação não produzam maiores gastos energéticos.

Várias pesquisas realizadas apontam que o resíduo de mármore é caracterizado pela presença de minerais carbonáticos com graus variados de recristalização metamórfica (RIBEIRO, 2015; FELIPE-SESÉ *et al.*, 2011; ARRIVABENE, 2008).

Considerando o exposto, o resíduo de mármore pode ter potencial para ser uma fonte alternativa de cálcio na produção de diversos materiais, tais como as cerâmicas avançadas à base de silicato de cálcio ou fosfato de cálcio.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilização do resíduo de mármore como fonte alternativa de cálcio na produção de novos materiais. Para esta avaliação serão considerados os objetivos específicos:

- Calcinar o resíduo de mármore proveniente do processo de extração da rocha para aumentar o grau de pureza de cálcio.
- Caracterizar em laboratório as propriedades físico-químicas das amostras de resíduo de mármore calcinado.
- Avaliar a viabilidade do uso do resíduo de mármore calcinado como fonte alternativa de carbonato de cálcio para a síntese de novos materiais.

METODOLOGIA

O resíduo de mármore foi obtido em forma de pó fino em uma empresa situada no município de Cachoeiro de Itapemirim – ES. O resíduo foi adquirido sem a adição dos agentes que facilitam o beneficiamento, tais como: lama abrasiva, granalha de aço, entre outros. Após a aquisição, o resíduo foi levado à estufa para secagem durante 24 h a 110 °C. Depois de seco o resíduo foi calcinado em forno mufla, marca MAITEC, modelo FL 1300. A calcinação ocorreu a 1000 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 20 °C/min. A calcinação teve por objetivo decompor os carbonatos e aumentar a concentração de cálcio na amostra. Os ensaios utilizados para sua caracterização foram: difração de raios X, fluorescência de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, granulometria e microscopia ótica. A análise das fases cristalinas feita por difração de raios X (DRX), foi realizada em difratômetro XRD 7000, marca SHIMADZU operando com radiação Cobre (Cu-K α) e varredura de 2 θ variando de 5° a 90°. A composição química do resíduo foi obtida utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDX), da marca SHIMADZU, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados. A perda ao fogo (PF) do resíduo foi determinada de acordo com a expressão:

$$PF = [(M_s - M_c)/M_s] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

PF = Perda ao fogo (%);

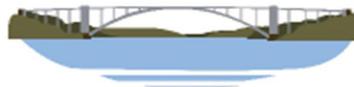
M_s = Massa da amostra seca a 110 °C em estufa (g);

M_c = Massa da amostra calcinada a 1000 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10° C/min.

A análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG/DTG) foram realizadas em um analisador simultâneo ATG-ATD, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H. O ensaio foi realizado sob atmosfera de ar desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min. A distribuição de tamanho de partícula do resíduo de mármore foi obtido por meio do método de peneiramento e sedimentação através dos procedimentos estabelecidos pela norma NBR 7181 (ABNT, 1984) e a morfologia das partículas foi avaliada por microscopia ótica (MO) via microscopia confocal a laser utilizando um aparelho 3D Measuring Laser microscope, LEXT OLS 4000.

RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta o resultado da composição química e perda ao fogo (PF) do resíduo de mármore calcinado. Podemos observar que o resíduo de mármore calcinado é constituído principalmente por óxido de cálcio (CaO) com 69,23% e óxido de magnésio (MgO) com 16,41%, óxidos característicos das rochas carbonáticas. Além disso, comparando-se com os dados expostos por Santos (1989), nota-se que este resíduo apresenta composição característica de um material calcário dolomítico devido a relação MgO/CaO estar em torno de 0,24. Santos (1989) demonstra que calcários dolomíticos apresentam relação MgO/CaO entre 0,08 e 0,25. O resíduo apresenta também menores quantidades de dióxido de silício (SiO₂) 1,02% e óxido de potássio (K₂O) 0,83% e óxido de estrôncio (SrO) 0,01%,



considerados impurezas das rochas carbonáticas (RIBEIRO, 2015 e ARRIVABENE, 2008). Nota-se ainda que o resíduo de mármore calcinado apresenta perda ao fogo de 12,5%, um baixo valor, se comparado aos valores obtidos para o material *in natura*, esse valor confirma a eficácia do processo de calcinação.

Tabela 1: Composição química do resíduo de Mármore Calcinado (% em peso). Fonte: Autor do Trabalho.

CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O	SrO	P. F.
69,23	16,41	1,02	0,83	0,01	12,5

A análise por difração de raios X, apresentada na Figura 1, revela que o resíduo de mármore calcinado apresentou traços de calcita (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂). A presença desses dois minerais, sugerem que o processo de calcinação não obteve total eficiência. A amostra apresentou também picos típicos da portlandita (Ca(OH)₂) e óxido de cálcio (CaO). A presença da fase portlandita, se justifica pelo fato de o óxido de cálcio formado pela liberação do CO₂ dos carbonatos ser um produto muito instável, que ao reagir com a água, reação exotérmica, resulta na cal hidratada, conhecida como portlandita (SAMPAIO, 2008). Os dados apresentaram corroboram com as pesquisas realizadas por Felipe-Sesé *et al.*, (2011) e Nunes *et al.*, (2003).

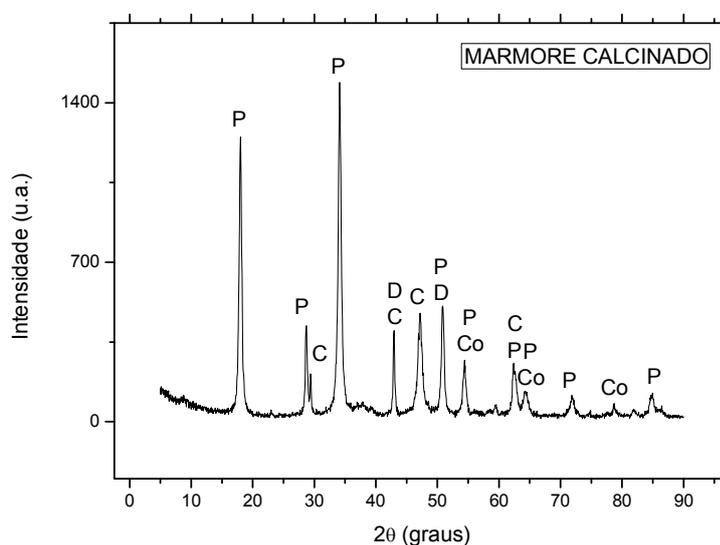


Figura 1: Difratograma de raios X do resíduo de Mármore Calcinado: P – Portlandita; C - Calcita; D – Dolomita e Co – Óxido de Cálcio. Fonte: Autor do Trabalho.

A Figura 2 apresenta a curva termogravimétrica com a derivada para o resíduo de mármore calcinado. Observa-se inicialmente uma perda de massa de aproximadamente 1,2 % e 4,5 % referente à perda de umidade da amostra, a 492,2 °C ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 16 % que pode ser atribuída a desidroxilação da portlandita e a 732,4 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 5 % que pode ser atribuída a decomposição dos carbonatos que não sofreram decomposição com o processo de calcinação da amostra.

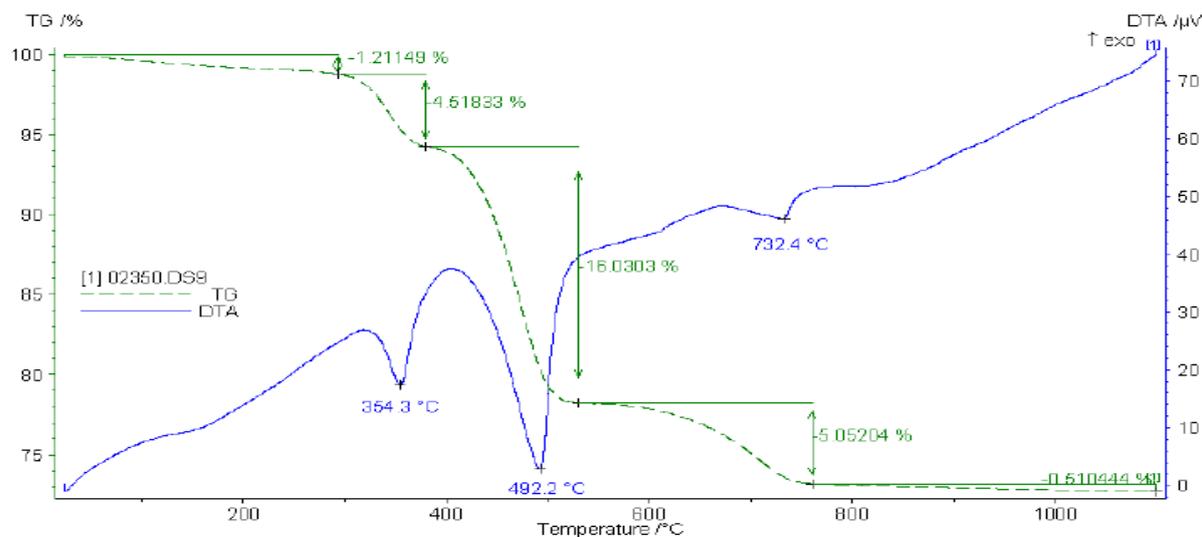


Figura 2: Curvas de ATD/TG do resíduo de mármore calcinado. Fonte: Autor do Trabalho.

A análise granulométrica do resíduo de mármore calcinado é mostrada na Figura 3.

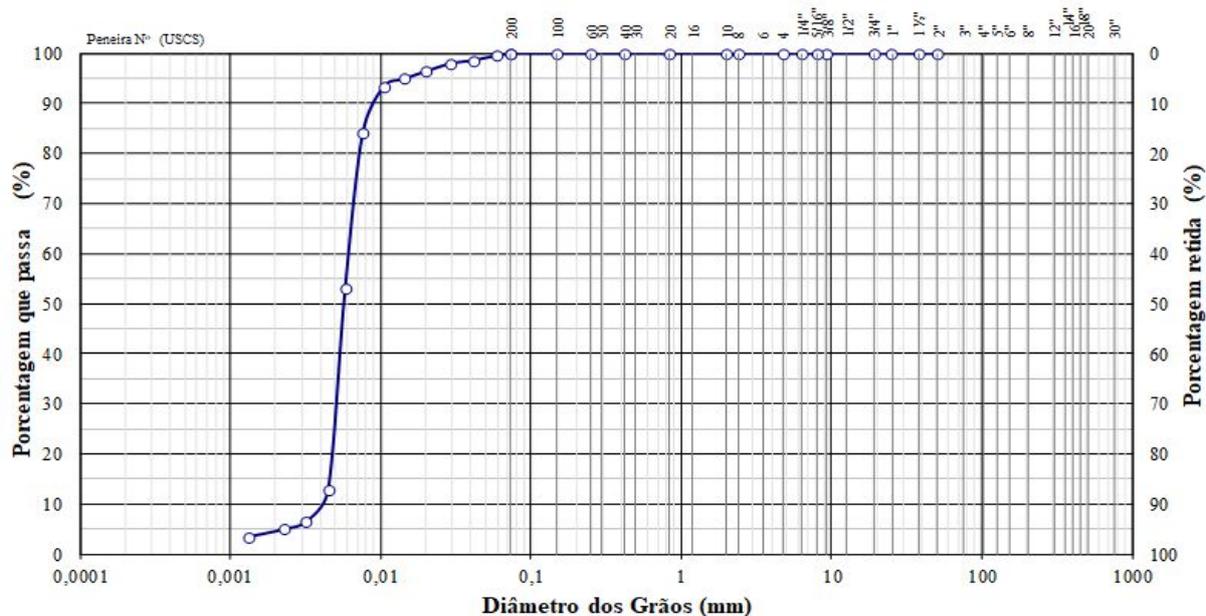


Figura 3: Curva de distribuição granulométrica do resíduo de mármore calcinado. Fonte: Autor do Trabalho.

Pode ser visto que o resíduo de mármore calcinado é basicamente constituído por partículas com diâmetro entre ($2 < x \leq 63 \mu\text{m}$) apresentando um total de 95 % dessas partículas e em menor quantidade estão presentes partículas com diâmetro menor que $2 \mu\text{m}$ com ordem de 5,0 %. Os dados estão de acordo com os resultados apresentados por Silva (2016) e Aguiar *et al.*, (2016).

O estudo morfológico das partículas do resíduo de mármore calcinado foi realizado com o auxílio da microscopia confocal. A Figura 4 apresenta as imagens obtidas.

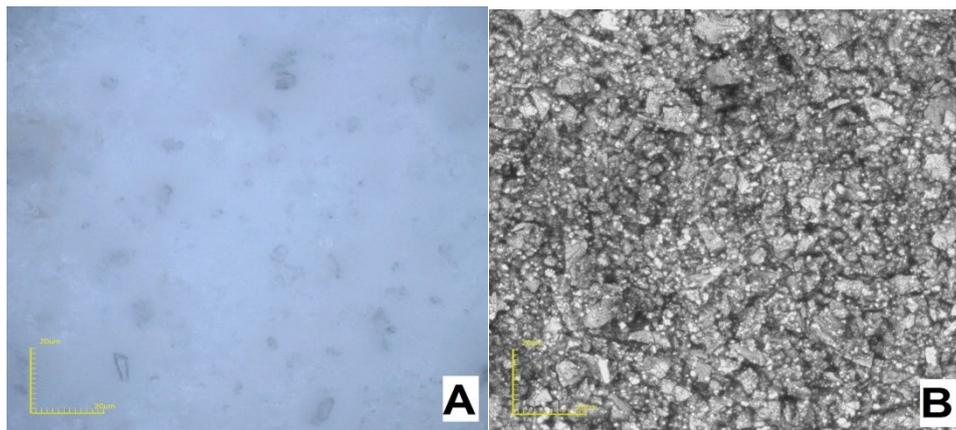
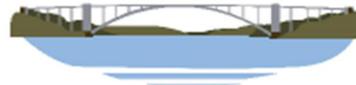


Figura 4: Micrografia ótica do resíduo de mármore calcinado, aumento 116x. (A) Colorida; (B) Preto e Branco.
Fonte: Autor do Trabalho.

Nota-se, na Figura 4a, que o resíduo de mármore apresenta coloração predominantemente branca, característica das rochas carbonáticas com baixo teor de impurezas, fato observado na composição química da amostra. Na Figura 4b, observa-se também que as partículas encontram-se aglomeradas e possuem formas irregulares e tamanhos variados, este resultado está de acordo com o resultado apresentado na curva granulométrica da amostra e corrobora com os resultados apresentados por Aguiar *et al.*, (2016).

CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados, pode-se concluir que o resíduo de mármore calcinado apresentou os seguintes resultados:

- O resíduo de mármore calcinado é constituído basicamente de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO).
- Pode-se observar a presença dos minerais Calcita (CaCO_3) e Dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), mesmo após o processo de calcinação, mas, a fase predominante foi o mineral portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Conclui-se que o processo de 2 h de calcinação não foi suficiente para decompor totalmente os carbonatos presentes no resíduo de mármore *in natura*.
- A análise de granulometria apresentou predominância de partículas com diâmetro entre 2 μm e 63 μm , 95 % do total.
- A análise térmica mostrou que o resíduo de mármore calcinado apresenta maior estabilidade térmica por já ter passado por um processo de calcinação.
- A morfologia mostrou um perfil angular para as partículas, com tamanhos diferentes.

Por fim, conclui-se que a calcinação elevou o teor de pureza do cálcio presente no resíduo de mármore e que este resíduo tem potencial para ser utilizado como fonte alternativa de cálcio na produção de diferentes materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguiar, M. C., Silva, A. G. P., Gadioli, M. C. B. **Caracterização de resíduo de mármore para fabricação de rocha artificial**. Anais 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN, Brasil. 2016.
2. Arrivabene, D., Alves, G. F. **Estudo da utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro gusa**. Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, Vitória, 78p. 2008.
3. Destefani, A. Z. **Utilização do planejamento experimental na adição do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais para produção de blocos prensados de encaixe**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. 2009.
4. Felipe-Sesê, M., Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A. **The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials**. Ceramics International. 2011.
5. Giaconi, W. J. **Perfil atual da indústria de rochas ornamentais no município de Cachoeiro de Cachoeiro de Itapemirim (ES)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1998.
6. Machado, R. G. F. **Incorporação de lamas de pedra em argamassas**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho. Porto, Portugal. 2012.
7. Manhães, J. P. V. T., Holanda, J. N. F. **Caracterização e classificação de resíduo sólido de “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais**. Química Nova, vol. 31, n.º. 6, 1301-1304p. 2008.



8. Nunes, R. L. S., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Ferreira, H. C. **Reciclagem de rejeitos de mármore e granitos utilizados em substituição a matérias primas convencionais para a produção de revestimentos cerâmicos.** Anais do 47º CBC. João Pessoa. 2003.
9. Ribeiro, C. E. G. **Desenvolvimento de um mármore artificial alternativo com resíduo da indústria de mármore e matriz de poliéster insaturado.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. 2015.
10. Rodrigues, R., De Brito, J., Sardinha, M. **Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge.** *Construction and Building Materials*. 77: 349-356. 2015.
11. Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** vol. 1, Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, SP, 1989.
12. Silva, A. F. C. **Resíduos de mármore e resíduos de construção e demolição no cimento.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2015.