

Importância do Carbonato de Cálcio na Fabricação de Tijolos

**José Carlos da Silva Oliveira^{a*}, Belarmino Barbosa Lira^b, Yogendra Prasad Yadava^c,
Carlos Magno Muniz e Silva^a, Timóteo Weiss Gomes Santos^c**

^a*Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE,
Av. Prof. Moraes Rego, Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife, PE, Brasil*

^b*Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal da Paraíba – UFPB,
João Pessoa, PB, Brasil*

^c*Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE,
Recife, PE, Brasil*

**e-mail: josecarlosdasoliveiras@gmail.com*

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a importância do carbonato de cálcio na fabricação de tijolos. Para isto, uma massa cerâmica foi coletada de uma empresa fabricante de tijolos localizada no município de Paudalho, no Estado de Pernambuco, Brasil. Um calcário comercial, selecionado como fonte de carbonato de cálcio, foi adicionado à massa cerâmica nas proporções de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso. Corpos-de-prova foram fabricados por extrusão, sob a forma de tijolos e barras padronizadas, para a queima nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1.000 °C. A massa cerâmica e o calcário foram caracterizados por distribuição de tamanho, plasticidade, composição química e difração de raio-X. As propriedades tecnológicas dos corpos-de-prova foram avaliadas em relação à porosidade aparente e tensão de ruptura à compressão. Os resultados indicaram que o carbonato de cálcio, desde que devidamente controlado, pode servir para reduzir a temperatura de sinterização ou aumentar a resistência à compressão dos tijolos, minimizando, de forma indireta, os efeitos da expansão por umidade. É provável que as interações entre o óxido de cálcio com a sílica e alumina, resultantes da decomposição dos argilominerais, tenham contribuído para essas mudanças, dada a formação de novas fases sólidas cálcicas.

Palavras-chave: *cerâmica vermelha, calcário, sinterização, tijolos.*

1. Introdução

O município de Paudalho é considerado como um dos principais arranjos produtivos locais (APLs) minero-cerâmico brasileiro¹. Este pólo cerâmico está situado a uma distância aproximada de 50 km da cidade do Recife, no Estado de Pernambuco, Brasil, onde as indústrias locais são grandes produtoras de blocos cerâmicos de vedação, especialmente tijolos.

Na indústria cerâmica é comum a adição de diversos materiais ou resíduos para corrigir deficiências da matéria-prima, visando melhorar as especificações do produto final². Este procedimento é interessante, pois não altera a planta industrial existente.

A blendagem de uma massa cerâmica com um calcário (carbonato de cálcio) talvez seja uma alternativa plausível para melhorar as propriedades mecânicas dos tijolos ou mesmo proporcionar uma razoável redução na temperatura de sinterização na fabricação de tijolos, uma vez que esta substância tem sido comumente utilizada como fundente em vários processos industriais.

O calcário é uma rocha formada predominantemente por calcita [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$] e, subsidiariamente, por muitos outros minerais, especialmente aragonita [$\text{Ca}(\text{CO}_3)$], dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. A composição química teórica da calcita, principal constituinte do calcário, é $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, onde o cálcio é comumente substituído por outros cátions, como ferro, zinco, magnânês, magnésio e estrôncio³. O calcário é uma substância largamente encontrada na natureza e que tem um alto teor de carbonato de cálcio.

As indústrias do município de Campos Goytacazes, no Estado do Rio de Janeiro, Brasil, tem procurado evitar o uso de carbonatos e resíduos de mármore (calcita e/ou dolomita) como aditivos para as suas massas cerâmicas, pois admitem que os grãos isolados de carbonatos, durante a queima, se transformam em óxidos de cálcio

e magnésio e que na presença da umidade podem sofrer hidratação e causar problemas para as peças cerâmicas⁴.

No entanto, em países europeus, como Itália e Espanha, é comum a utilização de argilas carbonatadas, especialmente na fabricação de revestimentos cerâmicos⁵.

De um modo geral, a literatura tem enfatizado os efeitos nocivos dos carbonatos nas propriedades dos produtos cerâmicos, sem, contudo, ressaltar tanto os seus benefícios. Por isto, o nosso objetivo aqui é mostrar a importância do carbonato de cálcio na fabricação de tijolos.

2. Metodologia

Uma amostra representativa, de um período de 24 horas, foi coletada na alimentação de uma planta industrial de uma empresa fabricante de tijolos situada no município de Paudalho, PE. Um calcário comercial foi selecionado de uma empresa que extrai a sua matéria-prima no município de Surubim, PE.

Os dois materiais, massa cerâmica e calcário, foram secos ao ar livre, posteriormente homogeneizados e quarteados, sendo, em seguida, caracterizados separadamente por distribuição de tamanho, composição mineralógica e química.

O calcário comercial foi incorporado à massa cerâmica em percentuais de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso. A plasticidade da massa cerâmica, com e sem a adição de calcário, nas diferentes proporções, foi obtida através da determinação dos limites de *Atterberg*, limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP), observadas as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Os corpos-de-prova foram fabricados na forma de tijolos de oito furos, com dimensões de 6,0 × 2,8 × 5,7 cm e septos de 3 mm de espessura (paredes internas e externas), e em forma de barras, com dimensões de 19 × 2,5 × 1,5 cm. As peças foram secas ao ar livre durante sete dias e, depois, em estufa a 110 °C até a obtenção de uma massa constante.

Os corpos-de-prova em forma de barra serviram para determinar a porosidade aparente (PA) e os tijolos de oito furos para encontrar a tensão de ruptura a compressão (TRC).

Os corpos-de-prova foram obtidos com uma extrusora Verdés, operando com uma pressão de 600 mm de Hg. A queima dos corpos-de-prova foi realizada num forno elétrico de laboratório, tipo mufla, nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1.000 °C. O aquecimento foi feito a uma taxa de 5 °C/min. O tempo de permanência na temperatura de patamar foi de 2 horas. O resfriamento foi por convecção natural, desligando-se o forno.

As propriedades dos corpos-de-prova, porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura à compressão (TRC), foram obtidas pela média de quatro amostras. O erro experimental foi avaliado por uma distribuição *t-student*, para um nível de confiabilidade de 95%, sendo os intervalos de confiança devidamente determinados.

O planejamento experimental constou de 5 (cinco) composições, 2 (dois) tipos de corpos-de-prova, 5 (cinco) queimas e a determinação de 2 (duas) propriedades com 4 (quatro) medidas repetidas de cada uma delas, no total de 5 × 2 × 5 × 2 × 4 = 400 testes.

A distribuição por tamanho da massa cerâmica e calcário foi determinada por peneiramento a úmido e o uso de um granulômetro *mastersizer 2.000*. Este último serviu para obtenção da distribuição dos tamanhos nas frações inferiores a 37 µm.

A massa cerâmica e o calcário foram caracterizados mineralogicamente por difração de raio-X, num difratômetro *Siemens*, modelo D-5.000, operando com radiação Cu – K_α, com ângulo 2θ, variando entre 5 e 60°.

A composição química das duas matérias-primas foi determinada por uma análise química semiquantitativa por fluorescência de raio-X.

3. Resultados e Discussões

3.1. Distribuição do tamanho

A Tabela 1 mostra a distribuição do tamanho da massa cerâmica. O resultado indica que esta massa é do tipo síltica-areno-argilosa, de conformidade com a escala internacional de granulometria.

A Figura 1 mostra a distribuição do tamanho do calcário comercial, com 78% acima de 74 µm. O tamanho máximo para uma completa decomposição do carbonato teria de ser determinado experimentalmente. Na falta deste dado optou-se por utilizar o calcário na forma em que foi selecionado.

3.2. Plasticidade

A Tabela 2 mostra que a adição sucessiva do calcário a massa cerâmica diminui a plasticidade (IP) da massa cerâmica de 13,2 para 9,9, o que ainda assim possibilitou a confecção dos corpos-de-prova.

3.3. Composição mineralógica

As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas de raio-X da massa cerâmica e do calcário. O pico característico da massa cerâmica está associado ao quartzo, seguido pelos minerais ortoclásio (feldspato potássico) e caulinita. O pico do calcário está fortemente associado à calcita, seguido pelos minerais como dolomita e muscovita.

3.4. Composição química

A Tabela 3 mostra as análises químicas da massa cerâmica e do calcário. A combinação dos resultados das Figuras 2 e 3 com

Tabela 1. Distribuição do tamanho das partículas da massa cerâmica (%).

Tamanho da partícula (µm)	Massa cerâmica (% peso)
φ > 200	15,1
200 < φ < 20	35,1
20 < φ < 2	44,9
φ < 2	4,9
Total	100,0

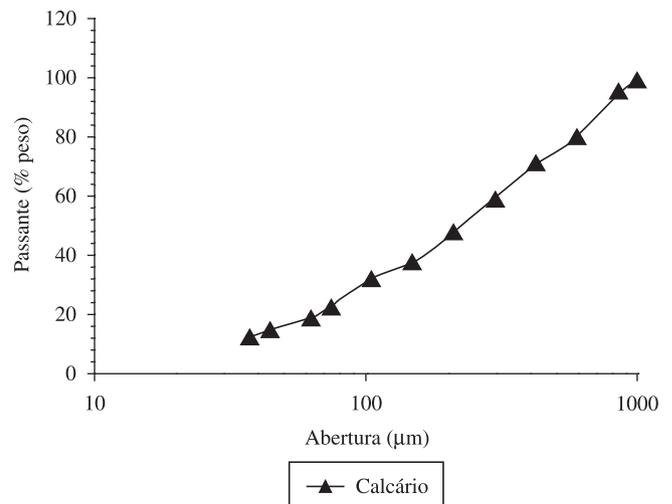


Figura 1. Distribuição do tamanho das partículas de calcário.

Tabela 2. Plasticidade da massa cerâmica e composições.

Calcário (% peso)	Massa cerâmica		
	LP	LL	IP
0	22,5	35,7	13,2
5	20,8	34,2	13,4
10	21,0	33,5	12,6
15	20,9	31,7	10,8
20	19,2	29,2	9,9

LP) Limite de plasticidade; LL) Limite de liquidez; e IP) Índice de plasticidade.

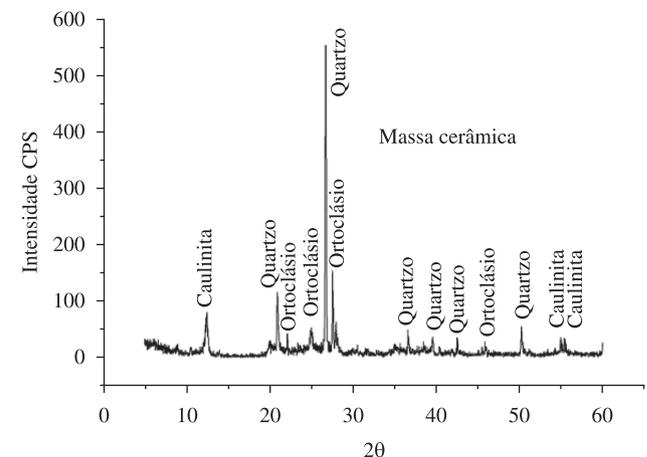


Figura 2. Difratograma de raio-X da massa cerâmica.

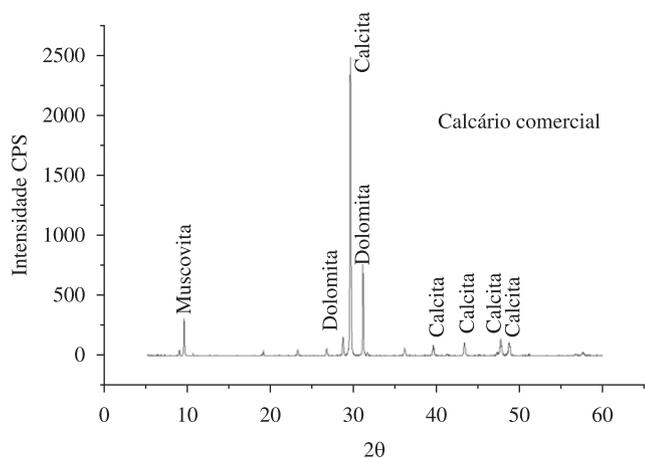


Figura 3. Difratoograma de raio-X do calcário (comercial).

Tabela 3. Composição química da massa cerâmica e do calcário.

Óxidos	Massa cerâmica (%peso)	Calcário (% peso)
SiO ₂	55,95	3,90
Al ₂ O ₃	22,91	-
Fe ₂ O ₃	7,07	-
K ₂ O	3,00	-
CaO	1,57	51,80
MgO	-	3,30
Outros	2,37	1,10
PF	7,13	39,90
Total	100,0	100,0

PF - Perda ao fogo.

a Tabela 3 indica que a sílica da massa cerâmica está associada ao quartzo e caulinita, a alumina a caulinita e o potássio ao mineral ortoclásio. No calcário a sílica está associada à muscovita, o cálcio ao mineral calcita e o magnésio a dolomita.

Na massa cerâmica a perda ao fogo está associada às matérias orgânicas e a água de constituição da caulinita, enquanto no calcário a decomposição dos carbonatos. A perda ao fogo (PF) foi determinada aquecendo-se os materiais até 1.000 °C, depois de terem sido quarteados e secos numa estufa por 24 horas na temperatura de 110 °C.

3.5. Propriedades dos corpos-de-prova

A Figura 4 mostra que as barras formuladas com 10, 15 e 20% em peso de calcário, queimados nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1.000 °C, 24 horas depois de retirados da mufla, sofreram grande expansão volumétrica, que acarretaram a falência estrutural das peças.

A expansão da barra foi tão significativa que ela passou do formato retilíneo para o curvilíneo. Isto foi devido à falta de espaço lateral nas extremidades das peças. Aquelas peças com maior conteúdo de calcário tiveram uma maior expansão (Figura 4).

A Figura 5 mostra que os tijolos também sofreram falência estrutural, porém sem evidenciar a formatação de curvaturas, como aquelas ocorridas com as barras, uma vez que estes corpos-de-prova tiveram suficientemente espaços laterais para se expandir.

Na superfície dos corpos-de-prova foi observada a presença de pequenos pontos esbranquiçados, indicando que o calcário não foi totalmente decomposto durante a queima com a taxa de aquecimento



Figura 4. Falência estrutural das barras.



Figura 5. Falência estrutural dos tijolos.

de 5 °C/min e 2 horas de patamar, em função da sua elevada granulometria (78% acima de 74 μm).

Uma redução no tamanho das partículas de calcário teria sido do interesse, porque facilitaria a decomposição dos carbonatos e disponibilizaria o conteúdo de CaO de modo mais uniforme para as reações químicas no interior das peças cerâmicas. A decomposição de carbonatos também é fortemente influenciada por outros fatores como velocidade de queima e a temperatura de patamar⁶.

As partículas minerais portadoras de carbonato de cálcio do calcário, durante a queima dos corpos-de-prova, são decompostas em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂). Esta reação consome o equivalente a 44,3 kcal.mol⁻¹[7]. As moléculas de CaO ficam livres e espalhadas no interior da peça cerâmica. O dióxido de carbono é liberado para a atmosfera quando conseguem atravessar o corpo cerâmico.

As moléculas de óxido de cálcio são muito reativas, mesmo na temperatura ambiente. Elas reagem com a água, tanto no estado de vapor como líquido, transformando-se em hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂]. Elas reagem também com a sílica e alumina, resultantes da decomposição dos minerais argilosos, e com partículas finas de quartzo e feldspatos, para formar as fases cristalinas cálcicas (silicatos, silicatos de alumínio e silicatos de cálcio)⁶.

A falência estrutural de uma peça cerâmica poderia ser atribuída a dois tipos de expansão: i) a expansão por umidade (EPU) e; ii) a expansão por tensão pontual (EPT).

Na EPU o agente responsável pela falência estrutural são as moléculas de água. Neste caso, elas adsorvem-se nas superfícies das

peças cerâmicas, diminuem a sua energia superficial, promovem a sua expansão volumétrica, e, dependendo das suas propriedades mecânicas, podem levar a falência estrutural. A EPU será tanto mais intensa quando maior for a prevalência das fases amorfas, sobre as vítreas e cristalinas nas peças cerâmicas⁸.

Na EPT o agente capaz de promover a falência estrutural são as moléculas de óxido de cálcio. Neste caso, elas reagem com a água, no estado de vapor ou líquido, e transformam-se em hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$. A formação do $Ca(OH)_2$ gera tensões internas em múltiplos pontos, que atuando em conjunto são responsáveis pela falência estrutural das peças cerâmicas. A tensão pontual pode ser atribuída ao aumento das moléculas, quando elas passam de CaO para $Ca(OH)_2$. A EPT será tanto mais intensa quanto maior for o quantitativo de moléculas de CaO livres nas peças cerâmicas. Esta interpretação conflita com a literatura⁹.

Por outro lado, os corpos cerâmicos com 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de calcário, queimados na temperatura de 600 °C, não sofreram colapso estrutural. Neste caso, a falência estrutural não poderia ter se manifestado, pois o calcário não se decompõe nessa temperatura para liberar o CaO no interior das peças cerâmicas¹⁰.

Em relação aos corpos-de-prova formulados com 0 e 5% em peso de calcário, queimados nas mesmas quatro temperaturas de 700, 800, 900 e 1.000 °C, estes permaneceram intactos. Isto significa que mesmo na existência de moléculas de CaO livres elas não teriam sido suficientes para promoverem a falência estrutural. Neste contexto, a peça ficaria submetida às tensões internas pontuais, o que de certa forma não seria recomendável, pois as tornariam mais frágeis, facilitando os efeitos da EPU.

A Figura 6 mostra a porosidade aparente (PA) dos corpos-de-prova em forma de barras com e sem calcário, com a confiabilidade estatística de 95%.

Os resultados indicam que as barras com calcário (5%) tiveram maiores PA do que as sem calcário (0%), em todas as temperaturas, devido à eliminação do CO_2 que aumentou a sua porosidade. O maior afastamento das curvas de PA das barras, com e sem calcário, ocorreu entre 700 e 800 °C, sugerindo que, nesta faixa de temperatura, o gás CO_2 saiu da massa cerâmica com maior intensidade. A grande proximidade das duas curvas na temperatura de 600 °C mostra que a liberação de CO_2 praticamente não existiu neste ponto extremo¹⁰.

As barras com e sem calcário tiveram nas temperaturas mais elevadas uma queda de PA, indicando que os poros diminuíram devido ao efeito fundente. A queda da porosidade aparente (PA) foi em torno da temperatura de 800 °C para as barras com calcário e de 900 °C para aquelas sem o calcário. A sinterização está associada à queda de porosidade aparente (PA). Logo, estes resultados mostram que as barras com calcário começam a sinterizar primeiro do que aquelas sem o calcário.

A Figura 7 mostra que a tensão de ruptura a compressão (TRC) dos tijolos com e sem calcário com um nível de confiança estatística de 95%. A TRC para os tijolos sem calcário manteve-se constante até a temperatura de 800 °C, depois subiu rapidamente atingindo os máximos valores a partir de 900 °C. Em relação aos tijolos com calcário, o comportamento foi diferente, pois a TRC a 600 °C já era relativamente elevada, depois decresceu, manteve-se constante entre 700 e 800 °C, passou a ascender até a temperatura de 900 °C, permanecendo praticamente neste patamar até a temperatura de 1.000 °C.

Os resultados ainda indicam que as TRC's dos tijolos com calcário foram superiores a aqueles sem calcário em todas as temperaturas de queima, exceto entre 700 e 800 °C, quando se igualaram. A coincidência da TRC dos tijolos com e sem calcário, nas temperaturas entre 700 e 800 °C, deve-se possivelmente a maior intensidade de eliminação do CO_2 , que diminuiu rapidamente a TRC e aumentou a PA.

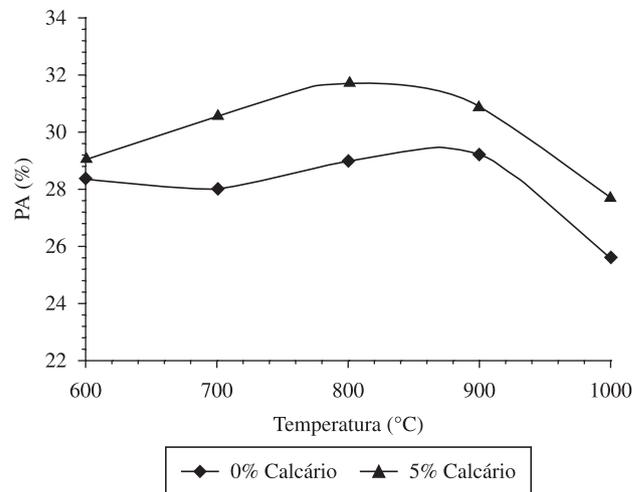


Figura 6. Porosidade aparente (PA) das barras.

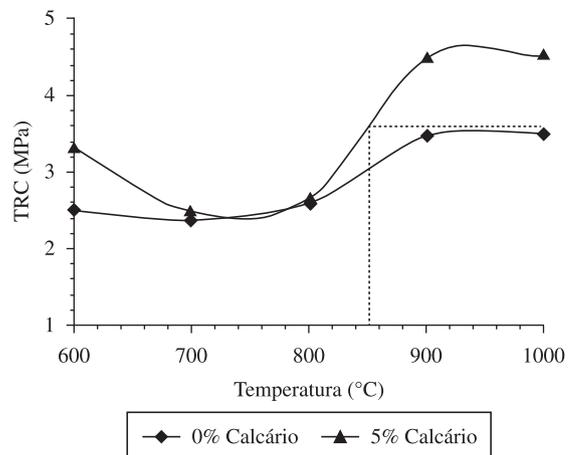


Figura 7. Tensão de ruptura a compressão dos tijolos.

A TRC dos tijolos com calcário foi superior a dos tijolos sem calcário na temperatura de 600 °C, isto se deve ao melhor empacotamento da massa cerâmica com o calcário. Nas temperaturas a partir de 900 °C, os tijolos com e sem calcário alcançam os melhores resultados de TRC. Na temperatura de 900 °C, a TRC dos tijolos com calcário é em média 29,4% maior do que aqueles fabricados sem calcário. É observado que os tijolos com e sem calcário atingem a mesma TRC em temperaturas diferentes. Nos tijolos com calcário a TRC é igual à máxima dos tijolos sem calcário na temperatura próxima a 850 °C.

Neste ponto temos duas alternativas. Uma seria fabricar tijolos com calcário numa temperatura próxima de 850 °C (menor consumo de combustível), mas com a mesma TRC dos tijolos sem o calcário. A outra seria fabricar tijolos com calcário na temperatura de 900 °C (mesmo consumo de combustível), que teriam uma TRC maior (em torno de 29,4%) em relação aos tijolos sem o calcário.

A grande vantagem da última alternativa está no combate indireto da EPU, dado que os seus efeitos expansivos poderiam ser maiores sem ocasionar a falência estrutural dos tijolos. Adicionalmente, os efeitos da EPU são também minimizados pela redução das fases amorfas¹¹. Portanto, os benefícios do carbonato de cálcio ficam evidenciados quando não se permite a presença das moléculas livres de óxido de cálcio nos produtos cerâmicos.

A melhoria das propriedades mecânicas dos tijolos com calcário é atribuída às reações químicas que ocorreram entre o CaO e quartzo, bem como os componentes da decomposição dos argilominerais, ressaltando-se que estes resultados foram alcançados adicionando o calcário como recebido, ou seja, sem promover qualquer redução de tamanho.

4. Conclusões

A importância do óxido cálcio (CaO) está relacionada com a sua capacidade de reduzir da temperatura de sinterização ou aumentar à resistência de ruptura a compressão na fabricação dos tijolos, contribuindo para minimizar, de forma indireta, os efeitos da EPU.

Os ensaios mostraram que o óxido de cálcio foi capaz de reduzir a temperatura de sinterização em torno de 50 °C e aumentar a resistência de ruptura à compressão (TRC) em 29,4%, quando aplicada a uma massa cerâmica proveniente de uma empresa fabricante de tijolos localizada em Paudalho, PE.

Entretanto, muita atenção deve ser dada as moléculas livres de óxido de cálcio, pois elas tendem a reagir com a água, nos seus diversos estados, formando o hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$, que passa a exercer tensões pontuais múltiplas no interior de um produto cerâmico.

Em quantidades excessivas, as moléculas de óxidos de cálcio livres são capazes de decompor um produto cerâmico acabado em poucas horas ou dias (falência estrutural). Em pequenas quantidades, ele deixa o produto cerâmico com tensões pontuais, tornando-os mais frágeis.

Admite-se que a redução da temperatura de sinterização foi devido ao efeito fundente do cálcio e que o aumento da tensão de ruptura dos tijolos a formação das novas fases sólidas cálcicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos Departamentos de Engenharia de Minas/UFPE, Engenharia Química/UFPE, Física/UFPE e Engenharia Civil/UFPB pela realização dos ensaios e análises.

Referências

1. CABRAL JUNIOR, M. et al. Argilas para Cerâmica Vermelha. In: CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. **Rochas & Minerais Industriais**: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 586 p.
2. ASSIS, S. R. H. et al. Study of Effects from the Addition of Polymer on the Compression Resistance in Bulk used in the Ceramic Industry. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 18., 2005, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto, 2005.
3. HOLANDA, C. J. N. et al. **Calcários de Pernambuco**: rochas para fins industriais. Minérios de Pernambuco, 1987. 29 p.
4. ALEXANDRE, J. et al. Incorporação da Cal na Massa de Conformação Cerâmica Vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2004. p. 2.
5. SOTÉRIO, J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Estudo do Teor de Calcita em Diferentes Tamanhos de Partículas sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 1999. p. 44001.
6. MELCHIADES, F. G. et al. Alternativas para Eliminar (ou Reduzir) os Furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 1, p. 9, 2001.
7. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1976. p. 414-420.
8. CHIARI, L. C. et al. Expansão por Umidade. Parte I: o fenômeno. **Cerâmica Industrial**, v. 1, p. 6-13, 1996.
9. MENEZES, R. R. et al. Aspectos Fundamentais da Expansão por Umidade: uma revisão. Parte I: aspectos históricos, causas e correlações. **Cerâmica**, n. 52, p. 6-7, 2006.
10. SOARES, R. A. L. et al. Influência do Teor de Calcário no Comportamento Físico, Mecânico e Microestrutural de Cerâmicas Estruturais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 2, p. 40, 2010.
11. CHIARI, L. C. et al. Expansão por Umidade. Parte II: efeito da adição de calcita. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 3, p. 35-37, 1996.