Cerâmica
Industrial

http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.076

Efeito da Adição de Calcita Oriunda de Jazida de Argila em Massa de Cerâmica de Revestimento

R. A. L. Soares[a]*, R. M. do Nascimento[b], C. A. Paskocimas[b], R. J. S. Castro[c]

[a]*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Teresina, PI, Brasil*
[b]*Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, Brasil*
[c]*Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina, PI, Brasil*
**e-mail: robertoarruda@ifpi.edu.br*

Resumo: Na região da cidade de Teresina, capital do Piauí, encontra-se uma grande quantidade de jazidas de argila de queima vermelha que são utilizadas na produção de cerâmica estrutural, principalmente telhas e tijolos. Porém muitas destas jazidas estão contaminadas naturalmente com veios de calcário do tipo calcita, um mineral indesejável pelos ceramistas da região. A calcita quando presente na massa confere uma granulometria grosseira, isto tem provocado defeitos estruturais nas peças cerâmicas que comprometem a qualidade destes produtos. Porém a calcita finamente moída é bastante utilizada na produção de revestimento cerâmico. Assim o objetivo desta pesquisa é avaliar a potencialidade da aplicação da calcita oriunda de veios de jazidas de argila de queima vermelha em uma massa cerâmica de revestimento de base vermelha. Para isso foram caracterizadas uma massa cerâmica usada na produção de revestimento semiporoso e um calcário calcítico proveniente de uma jazida de argila usada na produção de cerâmica estrutural. O calcário foi adicionado à massa industrial em diferentes teores e as formulações foram queimadas em forno industrial de produção de revestimento cerâmico. Foram realizados nos corpos de prova queimados ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água, massa específica aparente e resistência mecânica. A microestrutura foi avaliada através de análise por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram potencialidade da aplicação do calcário calcita em massa de revestimento cerâmico.

Palavras-chave: *calcita, massa industrial, cerâmica de revestimento, propriedades tecnológicas.*

1. Introdução

O estado do Piauí configura-se como um grande produtor de cerâmica vermelha, sendo um dos principais de região Nordeste. Seus produtos conferem uma boa qualidade, principalmente as telhas prensadas que estão entre as melhores do Brasil. O principal pólo industrial do estado está localizado na capital Teresina, motivado principalmente pela grande concentração de jazidas de argila de queima vermelha encontradas na região[1].

A presença de veios de calcário nessas jazidas impede sua exploração adequada pelos ceramistas do pólo cerâmico teresinense que, em alguns casos, as abandonam e ficam sem nenhuma utilização industrial. A argila com calcário na massa cerâmica tem uma aplicação restrita devido a problemas estruturais promovidos por estouros nas peças cerâmicas durante e após a queima. O produto cerâmico final apresenta defeitos como crateras e fissuras que reduzem a qualidade tecnológica e estética. Os defeitos são causados pelas partículas grosseiras de calcário presente na massa, devido a redução das partículas das matérias-primas através do processo de moagem ser menos efetiva do que aplicado na indústria de revestimento. Assim, durante a queima ocorre a decomposição dos carbonatos e a saída do CO_2, a forte pressão exercida pelo gás carbônico, principalmente nas regiões onde se encontram as partículas mais grosseiras de calcário, provoca fissuras e estouros na peça cerâmica. As crateras formadas após a queima ocorrem devido as partículas grosseiras de cálcio livres oriundas da decomposição da calcita ($CaCO_3$). Estas partículas quando hidratadas, expandem e promovem rupturas nas peças estocadas[2].

Os carbonatos de calcíticos são largamente usados na indústria cerâmica de revestimento para diversas finalidades como o ajuste no processo produtivo (compactação, secagem e queima) e nas características do produto final como aumento da resistência mecânica e melhoria na estabilidade dimensional. O carbonato proveniente de uma jazida de argila tem características peculiares, pois pode apresentar em sua composição química elementos encontrados nas argilas que promovem uma melhor reatividade entre as partículas da massa cerâmica.

De acordo com o exposto, o presente trabalho tem como objetivo verificar a potencialidade da utilização de um calcário do tipo calcita proveniente de uma jazida de argila em massa de cerâmica de revestimento cuja composição é desprovida de carbonatos, avaliar as possíveis melhorias tecnológicas promovidas pela calcita presente na massa e desta forma proporcionar uma utilização mais adequada, agregando valor a esta matéria-prima até então desconsiderada pelo setor de cerâmica estrutural.

2. Materiais e Método

A massa industrial foi coletada pronta em uma indústria de revestimento não passando por nenhum beneficiamento. O calcário foi coletado em uma jazida de argila utilizado pela indústria de cerâmica estrutural na forma de torrões e moído em um moinho excêntrico de bolas até ser passado todo na peneira 200 mesh. A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). Para isso, utilizou-se o equipamento Espectrômetro por Fluorescência de Raios X (EDX Shimadzu -700). Para realizar as análises utilizou-se o método semiquantitativo, numa atmosfera de vácuo. Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. A análise mineralógica das matérias-primas, bem como as fases formadas após a queima dos corpos de prova foi obtida por ensaios de DRX. O equipamento é um XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu (λ= 1,54056 A). A tensão utilizada foi de 40kV e a corrente foi de 30mA, com varredura de 5° a 80° para 2θ, com velocidade de

2°/min e passo de 0,02°/passo. A avaliação das fases de cada matéria-prima e das amostras queimadas foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (Internacional Center for Difraction Data). Com base nos resultados de fluorescência de raios X e difração de raios X, foi realizada a análise racional da massa industrial e do carbonato calcítico, utilizando-se o programa computacional para análise racional de argilominerais "MIDS" desenvolvido na UFRN[3]. Para avaliação térmica das matérias-primas, utilizou-se o Analizador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu e o analisador Termodiferencial DTA-50H Shimadzu. Para os dois tipos de análise, foram utilizadas massas em torno de 15 mg, com granulometria inferior a 200 mesh, sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min entre 27 °C e 1200 °C. A análise dos resultados e a obtenção da curva derivada da TG denominada DTG, foram realizadas utilizando-se o programa de computador denominado TA-60, para análises térmicas da Shimadzu. A perda ao fogo das matérias-primas foi obtida através da medida de perda de massa entre 110 °C e 1200 °C durante o ensaio de termogravimetria. A Figura 1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental aplicado na pesquisa:

Após a secagem das matérias-primas, as composições das massas foram obtidas com adição de calcário nos teores de 0, 2, 4, 8 e 16% na massa industrial, conforme mostra a Tabela 1:

Em cada composição foi adicionado água em 10% do peso total da massa. Em seguida foram homogeneizadas, granuladas em peneira malha 40 mesh e vedadas em sacos plásticos por período de 24 horas para melhor distribuição da água entre as partículas da massa cerâmica. A conformação dos corpos de prova de 15g foi feita por prensagem uniaxial sob uma pressão de 25 MPa, obtendo peças na forma de paralelepípedo nas dimensões 60 × 20 × 5 mm. Vale ressaltar que o teor de umidade (10%) e a pressão de compactação (25 MPa) adotados neste trabalho foram os mesmos praticados pela indústria fornecedora da massa de revestimento cerâmico.

Após a etapa de conformação, os corpos de prova foram secos em estufa com controle de temperatura de 110 °C por 24 horas. A etapa de queima dos corpos de prova foi realizada em um forno industrial contínuo a rolo da marca ICON, com 105 m de comprimento cuja fonte energética é gás liquefeito de petróleo. Este procedimento foi realizado com o objetivo avaliar o comportamento das massas no ciclo rápido de queima adotado pela indústria de revestimento, assim como as próprias condições internas do forno industrial. A temperatura máxima de queima foi de 1140 °C e o período total dentro do forno foi de 45 minutos. Os corpos de prova queimados foram avaliados a perda ao fogo (PF) e em suas propriedades tecnológicas de retração linear (RL), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF). A análise microestrutural foi realizada através da avaliação das fases cristalinas presentes nas peças após a queima e a topografia da superfície fraturada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

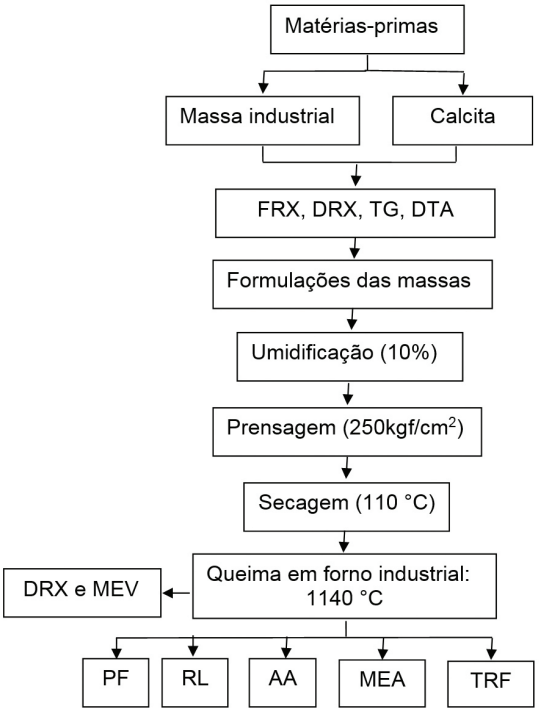

Figura 1. Procedimento experimental.

Tabela 1. Composições das massas estudadas.

Composições das massas	Concentrações em peso (%)	
	Massa industrial	Calcário
MI	100	0
C2	98	2
C4	96	4
C8	92	8
C16	84	16

3. Resultados e Discussão

Como pode ser observado na Tabela 2, a massa industrial é constituída essencialmente pelos óxidos de silício (51,9%) e alumínio (25,5%) e de natureza não carbonática devido ao baixo teor de CaO (0,4%). O alto teor de ferro (10,4%) confere coloração vermelha após queima, além de reduzir a refratariedade da massa. O teor de 6,6% de potássio mostra que a massa industrial é composta por argilas fundentes que sinterizam em menor temperatura. O carbonato calcítico é composto majoritariamente por CaO (63,3%). As presenças dos óxidos de silício, alumínio, ferro e potássio são devido a calcita ser oriunda de veios localizados em jazida de argila utilizada na fabricação de cerâmica vermelha estrutural. O teor de MgO identificado na fluorescência do calcário pode está relacionado a presença do argilomineral do grupo da mica (moscovita). Segundo[4], o magnésio pode estar presente como cátion octaedral em substituição parcial do alumínio.

As fases cristalinas identificadas na massa industrial foram: ilita $[(K,H_3O)Al_2Si_3Al_{10}(OH)_2]$, quartzo ($SiO_2$), ortoclásio $[K(Al,Fe)Si_2O_8]$ e hematita (Fe_2O_3) conforme apresenta a Tabela 3. A massa industrial tem uma predominância do argilomineral ilita (69,8%), uma argila largamente utilizada na produção de revestimento de base vermelha devido a sua atuação fundente, pois é fonte de potássio, principal agente de sinterização da massa cerâmica. Além disso, verificou-se a presença do feldspato potássico ortoclásio. A fase cristalina hematita é justificada pelo alto teor de ferro detectado na fluorescência de raios X. A presença do quartzo na massa melhora a secagem e a liberação de gases na queima, minimiza a retração e desempenha um importante papel na microestrutura da peça cerâmica.

No carbonato foi detectado majoritariamente a fase cristalina calcita ($CaCO_3$) corroborando com os resultados encontrados na fluorescência de raios X, seguido da caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), moscovita ($Al_3H_2KO_{12}Si_3$) e quartzo. Enquanto a caulinita e o quartzo têm comportamento refratário em uma massa cerâmica, a moscovita e a calcita atuam como fundentes.

Como pode ser observado na curva TG da massa industrial (Figura 2) houve uma pequena perda de massa por volta de 4%. Esta perda está relacionada com a carbonização da matéria orgânica, eliminação da água de constituição dos argilominerais que é responsável pela maior perda de massa. De acordo com a TG da calcita (Figura 3), a perda de massa foi de 33,218%, que está relacionada a

Tabela 2. Componentes químicos das matérias-primas.

Matéria-prima	Componentes químicos (%)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	outros
Massa industrial	51,9	25,5	10,4	6,6	0,4	2,0	0,9	2,3
Calcário	17,6	8,5	4,6	1,0	63,3	2,6	0,7	1,7

Tabela 3. Concentração das fases cristalinas das matérias-primas.

	Fases identificadas (%)						
Matéria-prima	ilita	caulinita	quartzo	moscovita	hematita	ortoclásio	calcita
Massa industrial	69,8	-	15,7	-	10,4	1,7	-
Calcário	-	13,3	7,5	8,4	-	-	70,6

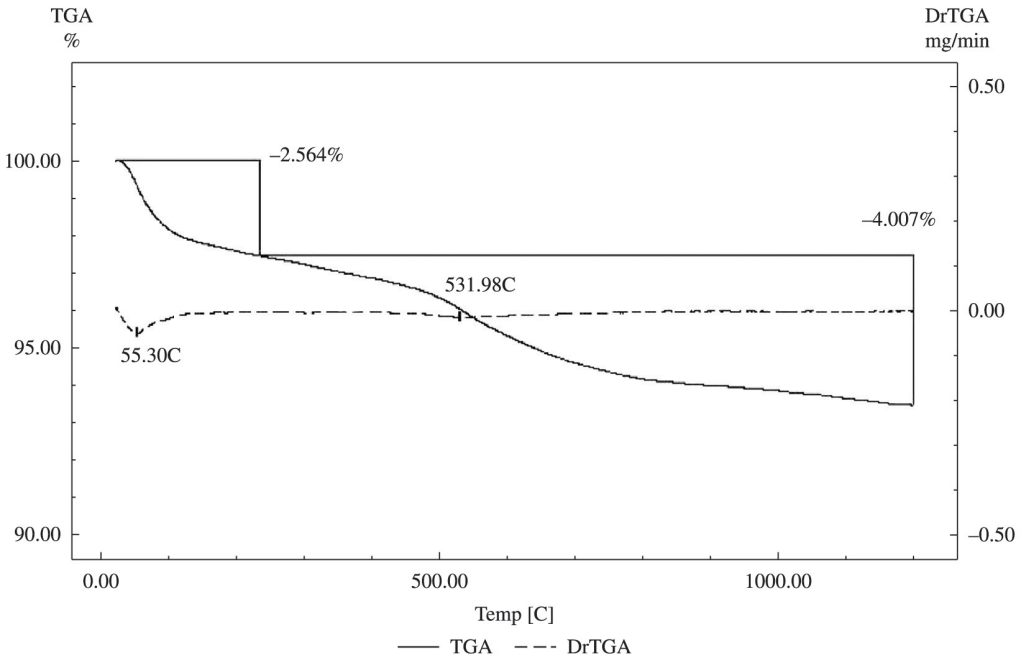

Figura 2. Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da massa industrial.

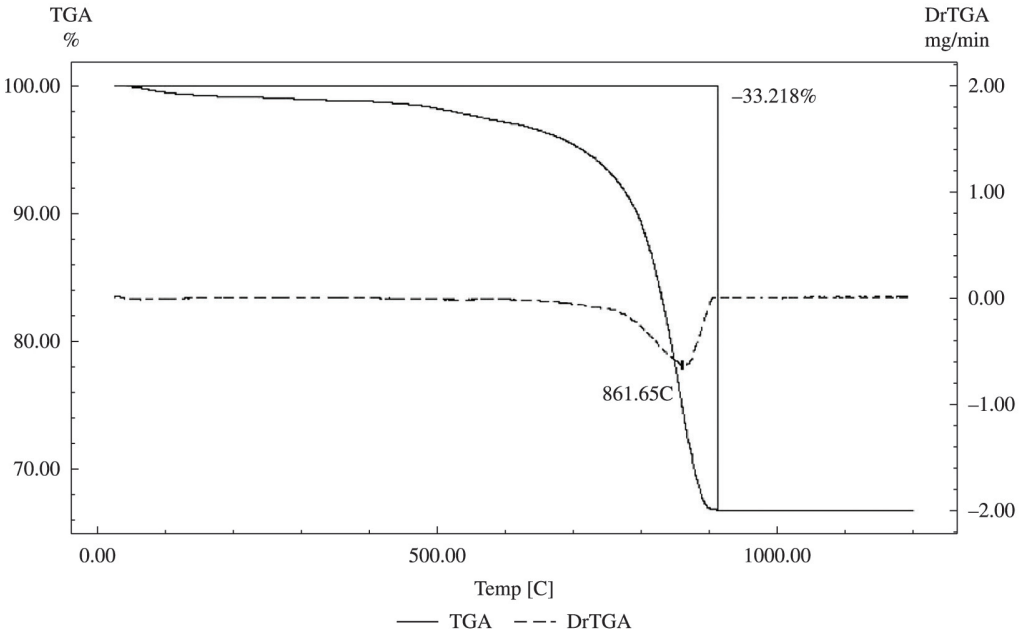

Figura 3. Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da calcita.

eliminação da água livre e adsorvida, combustão da matéria orgânica, desidroxilação da fração argilosa (formação da metacaulinita), mas principalmente, com a saída do CO_2 decorrente da decomposição do mineral calcítico, onde verifica-se a maior inclinação da curva TG em torno de 800 °C.

Na DTA da massa industrial (Figura 4) é observado mais três picos endotérmicos de baixa intensidade, o primeiro (485 °C) corresponde a perda de água de hidroxilas, mas não destrói a estrutura cristalina das ilíticas. Nesta faixa de temperatura pode está havendo o encobrimento de um pico exotérmico relacionado a carbonização da matéria orgânica. O segundo pico endotérmico (573 °C) é devido a transformação alotrópica do quartzo α em β. Por fim, o terceiro (885 °C) está relacionado a perda da estrutura cristalina das argilas ilíticas que compõem a massa industrial. A 927 °C verifica-se um pico exotérmico de baixa intensidade que pode está relacionado com a formação de espinélio. Em relação a curva DTA da calcita (Figura 5), verifica-se picos endotérmicos de pequena intensidade em 120 °C e 570 °C que devem estar relacionados a eliminação de água, transformação do quartzo α em β e/ou a saída da água estrutural da caulinita, além disso, observa-se um pequeno pico exotérmico a 910 °C e logo em seguida a 960 °C, um pico endotérmico de grande intensidade. Estes picos estão relacionados, respectivamente, a formação de espinélio a partir da metacaulinita (fase amorfa) obtida com a perda da cristalinidade da caulinita, e com a decomposição da calcita, que é uma reação fortemente endotérmica.

A perda ao fogo (PF) das amostras queimadas apresentada na Figura 6, corrobora com os resultados obtidos na TG. A massa industrial obteve um índice de 4,2% e a medida que incrementou o teor do calcário calcita na massa aumentou este índice, devido a calcita ter um alto valor de perda ao fogo promovido pela grande quantidade de gás carbônico que sai com a sua decomposição durante a queima. Uma massa com maior PF se exige uma queima cuidadosa devido a eliminação de gases e vapor de água.

Como se pode verificar na Figura 7, a retração linear de queima foi diminuída com o aumento do teor de calcário na massa, ou seja, a presença do calcário na massa industrial promoveu uma melhor estabilidade dimensional na peça cerâmica. Isto ocorre pela grande quantidade de CaO presente no calcário, que reage com os demais componentes da massa formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio que sofrem expansão por apresentarem densidades menores que as fases originais. Além disso, estas fases a base de cálcio interferem na formação na formação de fase líquida, principal responsável pela densificação e consequente retração da peça cerâmica. Estes resultados concordam com os resultados da absorção de água (Figura 8) e massa específica aparente (Figura 9) das amostras queimadas. Com aumento da participação do calcário na massa cerâmica, verificou-se um aumento da AA e diminuição da MEA. Este comportamento está relacionado com a maior quantidade de CO_2

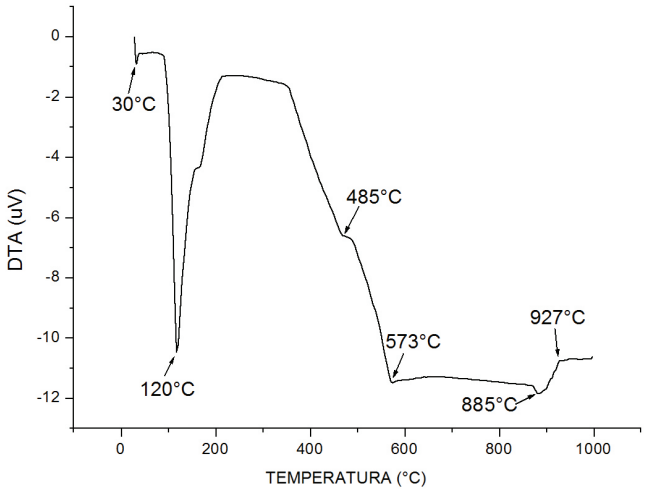

Figura 4. Curva termodiferencial (DTA) da massa industrial.

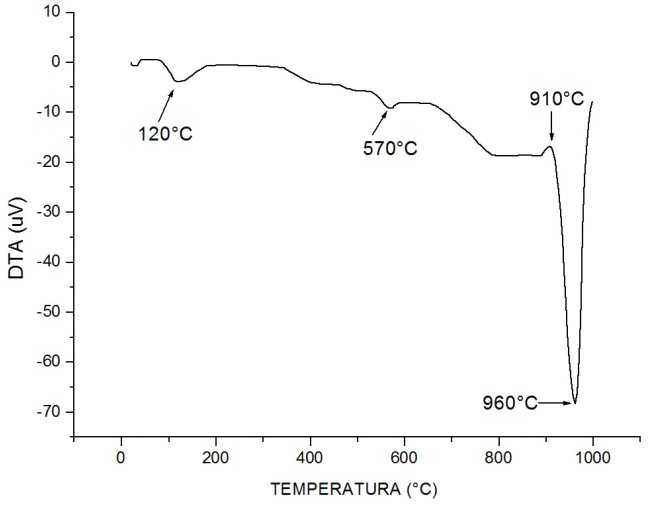

Figura 5. Curva termodiferencial (DTA) da calcita.

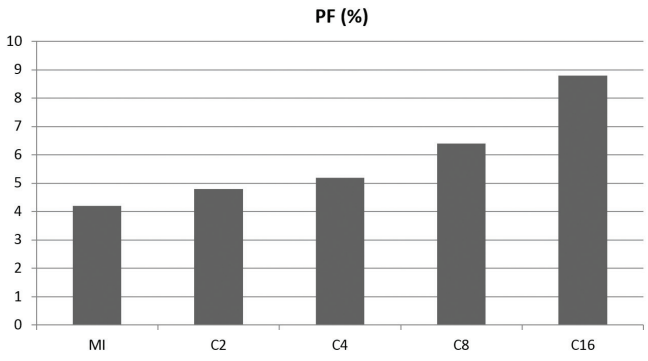

Figura 6. Perda ao fogo das formulações.

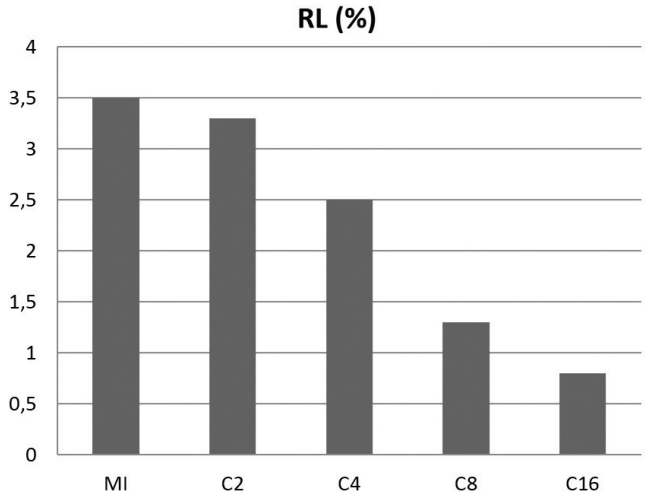

Figura 7. Retração linear de queima das amostras.

que sai dos corpos de prova com maior teor de calcário, contribuindo para uma maior porosidade do material cerâmico. Também as fases cristalinas formadas a partir do óxido alcalino terroso CaO retardam a densificação do corpo cerâmico, garantindo assim uma maior estabilidade dimensional.

Os resultados da resistência mecânica dos corpos de prova queimados (Figura 10) mostra uma maior resistência nas composições com teor de 2% e 4% de calcita. Estes resultados contrariam de certa forma os resultados anteriores, ou seja, nestes corpos de prova com maior porosidade e menor densificação comparados com a massa de referência (MI), esperava-se obter uma menor resistência mecânica. Esta ocorrência se verificou devido a formação de fases cristalinas que só acontecem com a presença do CaO, fases estas que promoveram uma maior resistência dos corpos cerâmicos. Isto foi confirmado com os resultados do DRX após a queima, onde se detectou nas composições com o calcário calcítico a formação da anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). Também se pode verificar que com aumento do teor de calcário na massa, ocorreu uma diminuição significativa da TRF, devido a porosidade mais acentuada nestas amostras. Isto fica evidenciado com os resultados das micrografias obtidas por MEV.

A microestrutura da MI (Figura 11) mostra uma topografia um pouco grosseira e rugosa, poros com tamanhos variados e de forma irregular. A queima rápida realizada em forno industrial não permitiu um bom nível sinterização, ou seja, as reações e as transformações ocorridas durante a queima não se completaram de forma satisfatória de modo a se obter uma superfície mais lisa e vitrificada. A formulação com 16% de calcário (C16) apresenta uma micrografia (Figura 12) bem mais grosseira que a MI, evidenciando um baixo nível de sinterização. A microestrutura da composição C16 é resultado principalmente da decomposição e saída do CO_2 e das reações do CaO com os demais componentes da massa que tendem a formar novas fases cristalinas e inibe a formação de fase vítrea. Esta análise ratifica os resultados mineralógicos e as propriedades tecnológicas avaliados nas amostras das composições com maior teor de carbonato na massa, onde se verificou uma maior formação de fases cristalinas à base de cálcio, maior porosidade e menor densificação.

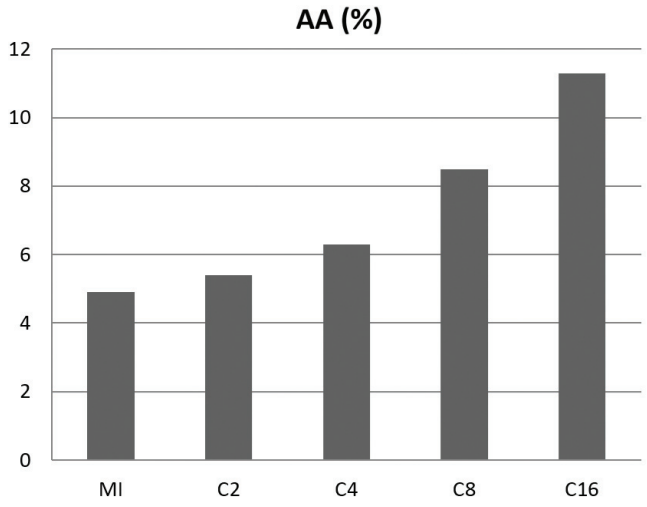

Figura 8. Absorção de água das amostras.

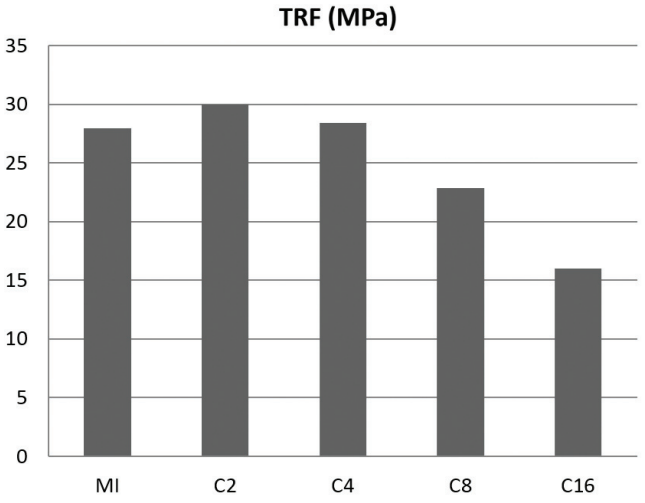

Figura 10. Tensão de ruptura à flexão das amostras.

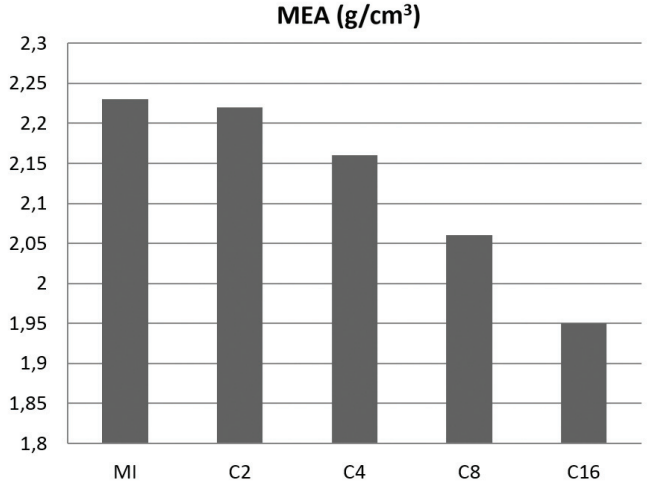

Figura 9. Massa específica aparente das amostras.

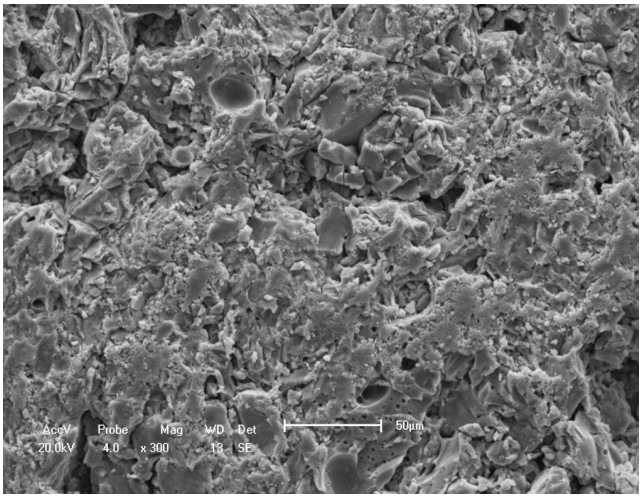

Figura 11. Micrografia obtida por MEV da MI.

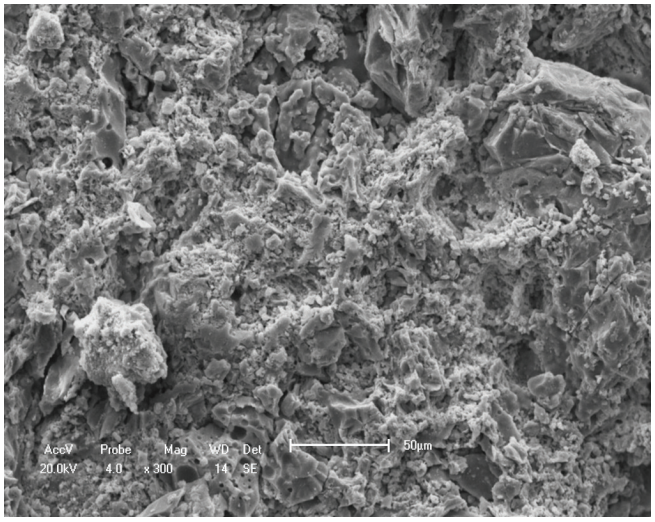

Figura 12. Micrografia obtida por MEV da composição C16.

4. Conclusões

- A presença do calcário na massa industrial proporcionou uma melhor estabilidade dimensional na peça cerâmica;
- Com o aumento do teor de calcário na massa industrial verificou-se um aumento da porosidade e diminuição da retração de queima, promovidos pelas reações de decomposição do calcário durante a queima e a formação de fases cristalinas à base de cálcio que retardaram a densificação dos corpos cerâmicos.
- Com as adições de 2% e 4% de calcário na massa se conseguiu uma maior resistência mecânica que a massa de referência apesar de apresentarem uma maior porosidade. Isto foi possível a partir da formação da fase anortita durante a queima.
- O calcário oriundo de jazidas de argila vermelha finamente moída e adicionado em pequenas proporções se mostrou como uma matéria-prima viável para aplicações em cerâmica de revestimento.

Referências

1. FUNDAÇÃO CENTRO DE PESQUISAS ECONÔMICAS E SOCIAIS DO PIAUÍ - CEPRO. **Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí**. Teresina, 2009.
2. 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. 38-42, 2010.
3. VARELA, M. L. **Desenvolvimento de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilomineral**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
4. VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes - RJ. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, 2000. http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132000000100003