

# Estudo da potencialidade da aplicação de uma argila contaminada com calcário na produção de placas cerâmicas

## *(Study of the potentiality of the application of a contaminated clay with limestone in the production of ceramic plates)*

R. A. L. Soares<sup>1</sup>, R. J. S. Castro<sup>2</sup>, R. M. Nascimento<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí - IFPI, Praça da Liberdade 1597, Centro, Teresina, PI 64000-040

<sup>2</sup>Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Campus Lagoa Nova, Natal, RN 59072-970

robertoarruda@ifpi.edu.br, rjcastro33@hotmail.com, rmaribondo@ufrnet.br

### Resumo

Na região da cidade de Teresina, PI, encontra-se uma grande quantidade de jazidas de argilas de queima vermelha usadas na produção de cerâmica estrutural, sendo o principal motivo da instalação de um pólo cerâmico nesta região. Porém muitas destas jazidas não estão sendo exploradas de forma adequada ou simplesmente abandonadas por causa da contaminação com calcário, sendo este o principal contaminante indesejável pelos ceramistas do pólo teresinense. Assim, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a potencialidade de aplicação de uma argila com calcário na produção de placas de revestimento cerâmico de queima vermelha. Para isso foram caracterizadas uma massa cerâmica usada na produção de revestimento semiporoso e uma argila contaminada com calcário. As matérias-primas foram queimadas em forno industrial separadamente e em combinação nas proporções de 25%, 50% e 75% em peso da argila adicionada a massa industrial. Foram realizados nos corpos de prova queimados ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água e resistência mecânica. A microestrutura foi avaliada através de análise por difração de raios X. Os resultados mostraram potencialidade da utilização da argila contaminada com calcário em massa de revestimento cerâmico.

**Palavras-chave:** argila com calcário, massa industrial, cerâmica de revestimento, propriedades tecnológicas.

### Abstract

In the city of Teresina area, capital of Piauí, Brazil, there is a lot of clay deposits red burning used in the production of structural ceramics, being the main reason for installing a ceramic center in the region. But many of these deposits are not being adequately exploited or simply abandoned because of contamination with limestone, which is the main undesirable contaminant for the ceramic producers pole of Teresina. Thus, this research aims to evaluate the capability of applying some clay with limestone in the production of these plates of red ceramic burning. A ceramic body used in the production of coating semiporous and a contaminated clay with limestone were characterized. The raw materials were burned in a separately industrial furnace and in combination on the proportions of 25%, 50% and 75% by weight of clay added with the industrial body. They were performed on specimens burned tests, linear shrinkage, water absorption and mechanical strength. The microstructure was assessed by mineralogical analysis. The results showed the potential use of contaminated clay with limestone mass of ceramic tile.

**Keywords:** industrial body, clay with limestone, ceramic tile, technological properties.

## INTRODUÇÃO

O principal pólo cerâmico do estado do Piauí se encontra na região da capital Teresina. As cerâmicas produzidas na região são principalmente telhas e tijolos, com destaque as telhas prensadas que estão entre as melhores do Brasil. Um dos motivos da instalação deste pólo é que na região de Teresina se encontra uma grande quantidade de jazidas de argila de queima vermelha [1]. Porém, muitas dessas jazidas estão contaminadas com veios de calcário, que é um contaminante indesejado pelos ceramistas da indústria cerâmica estrutural. A presença do calcário na massa provoca na peça queimada, defeitos como trincas e crateras que

comprometem a qualidade tecnológica e estética do produto final, principalmente das telhas. Os defeitos são causados pelas partículas grosseiras de calcário presente na massa, devido à redução das partículas das matérias-primas através do processo de moagem ser menos efetiva do que se verifica na indústria de revestimento. Assim, durante a queima ocorre à decomposição dos carbonatos e a saída do CO<sub>2</sub>, 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. Crateras podem ser formadas também após a queima, através das partículas grosseiras de cálcio livres oriundas da decomposição do calcário (CaCO<sub>3</sub>). Estas partículas quando

hidratadas, expandem e promovem rupturas nas peças estocadas [2]. Desta forma, jazidas de argilas contaminadas com calcário estão sendo abandonadas ou exploradas de forma restrita pelos ceramistas da cerâmica estrutural. Quando utilizada, a argila com calcário é misturada à outra(s) sem contaminação, de modo que o calcário presente na massa seja o mínimo possível.

Os carbonatos de cálcio e/ou magnésio, são amplamente aplicados na indústria de revestimento com finalidades diversas. São introduzidos na massa cerâmica de revestimento tanto de alta como de baixa porosidade e a quantidade a ser adicionada depende das características que se deseja do produto final. Porém a sua utilização na massa cerâmica requer cuidados principalmente no que se refere a granulometria e ao ciclo de queima adotado, para se evitar o surgimento de defeitos nas peças, principalmente na etapa de queima [3]. O estudo da potencialidade da aplicação de outros tipos de minerais, assim como o reaproveitamento de resíduos em massa de cerâmica tem sido objeto de estudo de diversas pesquisas. Tais estudos são fomentados pela escassez das reservas dos minerais tradicionais já utilizados pela indústria cerâmica, pelo problema ambiental causado por excesso de descarte na natureza de resíduos poluentes e pela busca da melhoria da qualidade dos produtos.

Este trabalho tem como objetivo a avaliação da potencialidade da utilização de uma argila contaminada com calcário em massa de cerâmica de revestimento cuja composição é desprovida de carbonatos, proporcionando assim uma utilização mais adequada e agregar valor a esta matéria-prima até então desconsiderada pelas indústrias de cerâmica tradicional.

## MATERIAIS E MÉTODO

Foram utilizadas uma massa cerâmica de revestimento semiporoso e uma argila com calcário proveniente de uma jazida do pólo teresinense. A massa de revestimento cerâmico foi coletada pronta em uma indústria de revestimento piauiense, não passando por nenhum beneficiamento. A argila com calcário foi coletada na forma de torrões, em seguida foi moída até ser passada toda na peneira 200 mesh. A classificação dos tamanhos de partículas das matérias-primas foi feita por difração a laser. As matérias-primas foram analisadas em granulômetro a laser Cilas 920L. O meio utilizado para a análise foi uma mistura de água destilada (10 mL) e detergente neutro (2 mL) para cada 2 g de material. A dispersão das matérias-primas no meio acima mencionado ocorreu por 60 s em ultra-som.

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) em espectrômetro Shimadzu EDX-700 pelo método semi-quantitativo sob 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 difração de raios X em difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubo de Cu

( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) sob 40 kV e 30 mA, com varredura de 5° a 80° para 2 $\theta$ , com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A avaliação das fases de cada matéria-prima e do produto final analisados foi feita por comparação entre os picos gerados no difratograma com arquivos JCPDF.

Após a secagem das matérias-primas as massas foram obtidas por diferentes combinações das proporções da massa industrial com a argila com calcário, conforme mostra a Tabela I:

Tabela I - Composições das massas cerâmicas.  
[Table I - Composition of ceramic bodies.]

Composições das massas	Concentrações em peso (%)	
	Massa industrial	Argila com calcário
MI	100	0
AC25	75	25
AC50	50	50
AC75	25	75
AC	0	100

Então foram adicionados em cada composição 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 h para melhor distribuição da água entre as partículas da massa cerâmica. A conformação dos corpos de prova foi feita por prensagem uniaxial sob uma pressão de 25 MPa, obtendo peças na forma de paralelepípedo nas dimensões 60 x 20 x 5 mm. Após a etapa de conformação, os corpos de prova foram secos em estufa com controle de temperatura de 110 °C por 24 h. A etapa de queima dos corpos de prova foi realizada no forno da indústria de revestimento do Piauí. 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 min. Os corpos de prova queimados foram avaliados em suas propriedades tecnológicas de retração linear (RL), absorção de água (AA) 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.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme se observa na Fig. 1, a massa industrial apresenta uma granulometria fina, com todas as partículas com diâmetro inferior a 35  $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de 7,78  $\mu\text{m}$ . Isto mostra um bom nível de moagem da massa industrial, o que favorece um bom empacotamento na etapa de compactação e proporciona uma maior reatividade

entre as partículas, favorecendo também a sinterização em menor temperatura. A argila com calcário apresenta uma granulometria um pouco mais fina que a da massa industrial, com diâmetro médio de  $6,54\mu\text{m}$ . Esta ocorrência é atribuída ao processo de moagem adotado em laboratório e supostamente pela a argila possuir uma maior quantidade de argilominerais presentes em sua composição. Observa-se também uma proximidade entre as curvas de distribuição cumulativa das duas matérias-primas, o que pode favorecer uma boa interação entre suas partículas na etapa de compactação, promovendo um melhor empacotamento dos grânulos das formulações obtidas com a mistura das matérias-primas.

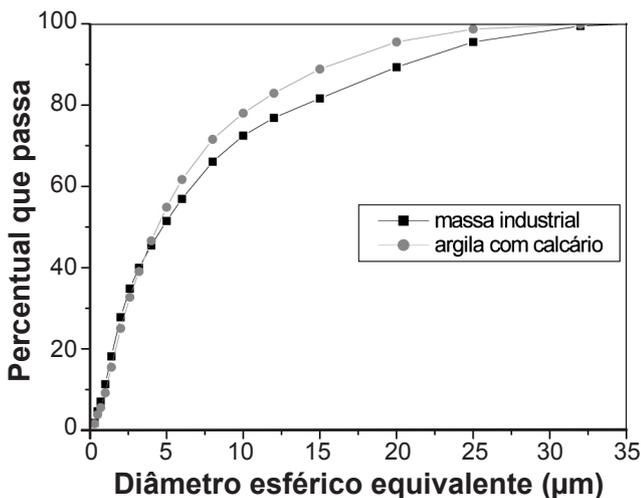


Figura 1: Distribuição granulométrica das matérias-primas.  
[Figure 1: Particle size distribution of raw materials.]

Os resultados da composição química dos principais componentes das matérias-primas estão apresentados na Tabela II. Como pode ser observado, a massa industrial é constituída essencialmente pelos óxidos de silício (50,87%) e alumínio (24,81%) e de natureza não carbonática devido ao baixo teor de CaO (0,37%). O alto teor de ferro (10,10%)

Tabela II - Composição química das matérias-primas.  
[Table II - chemical composition of raw materials.]

Componentes químicos	Concentração nas matérias-primas (%)	
	Massa industrial	Argila com calcário
SiO <sub>2</sub>	50,87	48,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,81	23,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,10	8,57
K <sub>2</sub> O	6,63	2,18
TiO <sub>2</sub>	1,11	1,61
CaO	0,37	4,63
MgO	1,70	-
PF	4,40	10,50

confere coloração vermelha após queima, além de reduzir a refratariedade da massa. O teor de 6,63% de potássio mostra que a massa industrial é composta por argilas fundentes que sinterizam em menor temperatura. A argila com calcário também é composta majoritariamente por SiO<sub>2</sub> (48,55%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23,95%), possui um alto teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,57%) e menor teor do álcali potássio (2,18%). A maior concentração do óxido de cálcio é devido à presença de carbonato na argila.

As Figs. 2 e 3 mostram os resultados da análise mineralógica da massa industrial e da argila com calcário, respectivamente. No difratograma da massa industrial (Fig. 2) constatou-se picos de difração de fases cristalinas referentes a ilita [(K,H<sub>3</sub>O)Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Al<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], quartzo (SiO<sub>2</sub>), ortoclásio [K(Al,Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] e vermiculita [(Mg,Al)<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]. A argila ílítica é largamente utilizada na produção de revestimento de base vermelha. É uma argila fundente, pois é fonte de potássio, principal agente de sinterização da massa cerâmica. Além disso, verificou-se a presença do feldspato potássico, o ortoclásio. A fase cristalina vermiculita é justificada pela

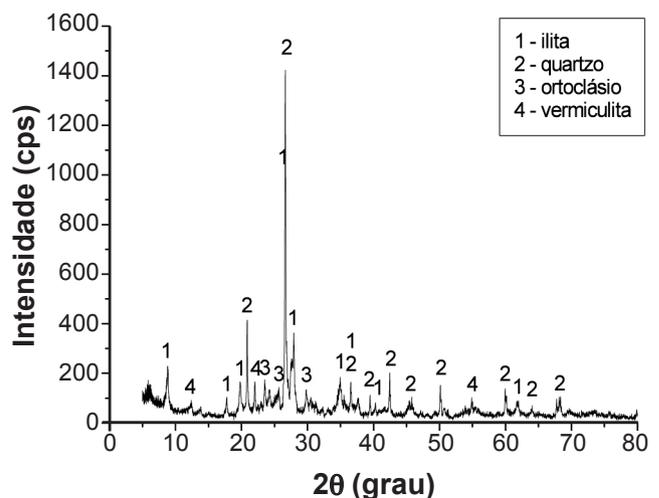


Figura 2: Difratograma de raios X da massa industrial.  
[Figure 2: X-ray diffraction pattern of industrial mass.]

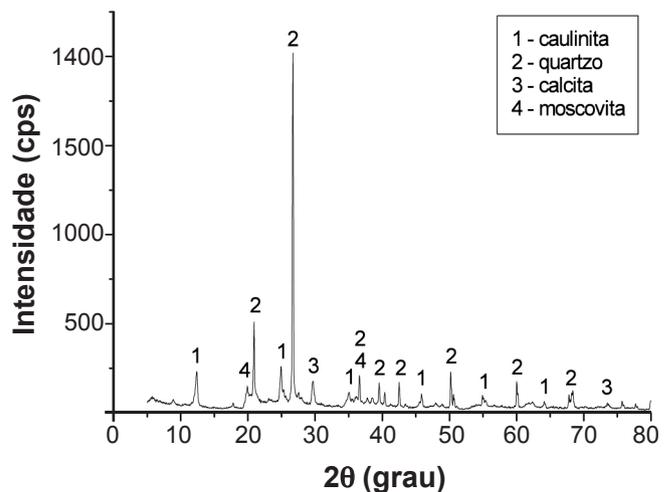


Figura 3: Difratograma de raios X da argila com calcário.  
[Figure 3: X-ray diffraction pattern of the clay limestone.]

presença do MgO detectado na fluorescência de raios X. A vermiculita é um mineral semelhante à mica, formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio que sofre expansão quando submetida à alta temperatura. A presença do quartzo na massa melhora o processo de secagem, a liberação de gases na queima e minimiza a retração, além de desempenhar um importante papel na microestrutura da peça cerâmica [5].

O difratograma da argila com calcário (Fig. 3) corrobora com os resultados encontrados na fluorescência de raios X, onde foram detectados picos referentes a caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , o quartzo, o carbonato calcita ( $CaCO_3$ ) e a moscovita  $[H_2KAl_3(SiO_4)_3]$ . O argilomineral caulinita tem comportamento refratário, enquanto a moscovita tem ação fundente durante a queima devido a presença do potássio. A predominância do argilomineral caulinita juntamente com o carbonato calcítico justificam a maior perda ao fogo da argila com calcário (10,50%) comparada a massa industrial (4,40%). As argilas cauliniticas têm maior perda ao fogo devido a maior presença do alumínio em sua composição [4]. Além disso, a fração carbonática tem uma perda de massa durante queima em torno de 44% com a sua decomposição e saída do gás carbônico segundo a reação:



O ferro encontrado na composição da argila com calcário deve está associado a componentes amorfos não identificáveis pela análise por DRX. As Figs. 4, 5 e 6 mostram os difratogramas de queima dos corpos de prova queimados em forno industrial das composições MI, AC e AC50, respectivamente:

As fases remanescentes foram quartzo e ortoclásio. A composição química das matérias-primas proporcionou também, após o tratamento térmico, a formação de novas fases cristalinas como a hematita ( $Fe_2O_3$ ), espinélio ( $Al_2MgO_4$ ),

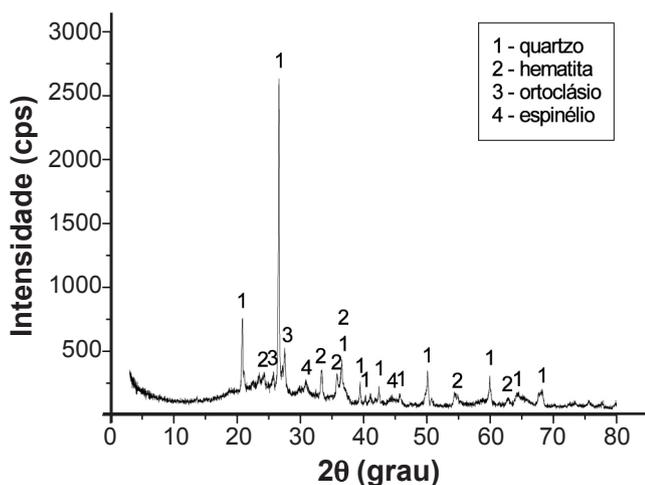


Figura 4: Difratograma de raios X da composição MI queimada em forno industrial.

[Figure 4: X-ray diffraction pattern of the composition MI burned in industrial furnace.]

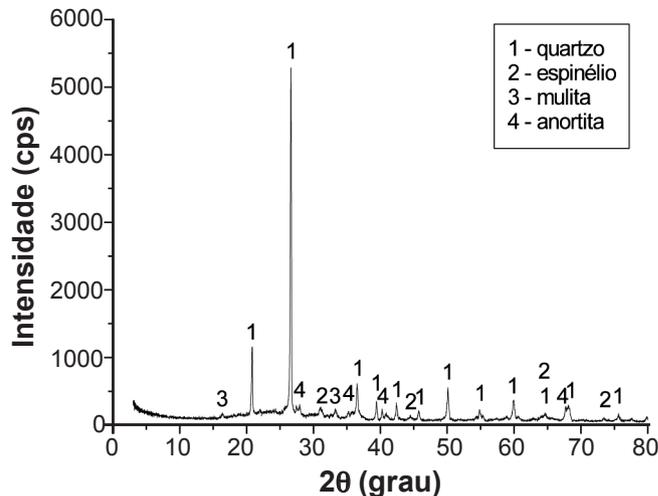


Figura 5: Difratograma de raios X da composição AC queimada em forno industrial.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern of the composition AC burned in industrial furnace.]

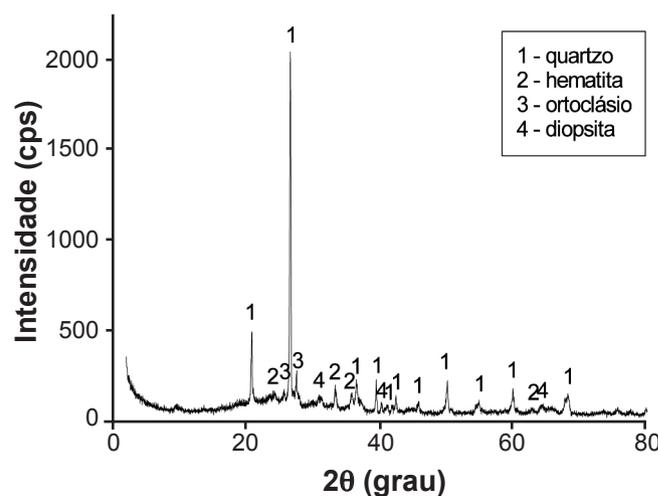


Figura 6: Difratograma da composição AC50 queimada em forno industrial.

[Figure 6: X-ray diffraction pattern of the composition AC50 burned in industrial furnace.]

anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) e diopsita ( $CaMgSi_2O_6$ ). A formação da hematita nas composições MI e AC50 é devido ao alto teor de ferro presente na massa industrial. Além disso, a presença do ortoclásio nestas duas composições evidencia que o ciclo de queima adotado pela indústria não permitiu a fusão total deste componente, o que pode comprometer as propriedades tecnológicas do material devido a menor formação de fase vítrea promovida pelo potássio. O espinélio é uma fase cristalina formada a partir da fase amorfa proveniente dos argilominerais e promove o aumento da resistência mecânica das peças cerâmicas. Já a presença da anortita e da diopsita ocorreu exclusivamente por causa da presença do CaO. O MgO presente na massa industrial beneficiou a formação da diopsita na composição AC50 ao invés da anortita como verificado na composição AC. As fases dos argilominerais não foram mais identificadas devido a perda

de sua estrutura cristalina a partir de 600 °C com a saída das moléculas de água que destroem o arranjo cristalino característico dos argilomerais, formando uma nova fase amorfa.

As Figs. 7 e 8 mostram, respectivamente, os resultados dos ensaios tecnológicos de retração linear de queima (RL), absorção de água (AA) e resistência mecânica (TRF) das amostras queimadas a 900 °C.

Pela Fig. 7, a massa industrial obteve a maior retração e menor absorção de água entre as outras composições. Isto ocorre devido a sua constituição básica ser de argilas fundentes ricas em potássio, ou seja, o elevado teor de  $K_2O$  da MI conduz a formação de fase líquida acima de 1000 °C. Também O alto teor de  $Fe_2O_3$  presente faz com que diminua ainda mais a viscosidade desse líquido. Assim, o líquido formado escoava preenchendo os espaços vazios e, por força de capilaridade leva aproximação

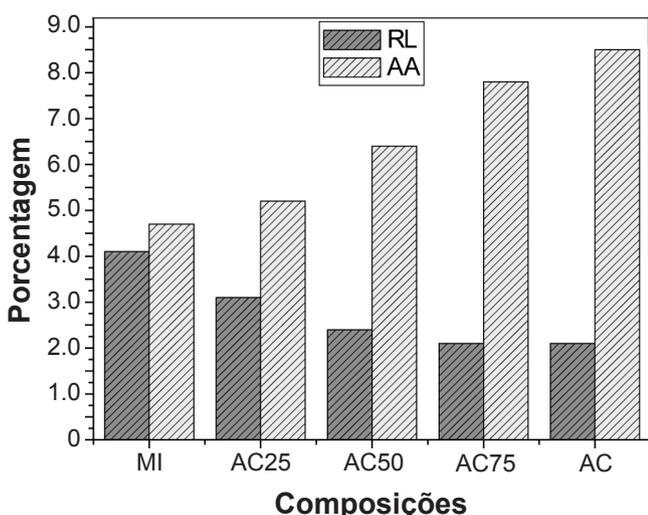


Figura 7: Retração linear e absorção de água das composições. [Figure 7: Linear shrinkage and water absorption of the compositions.]

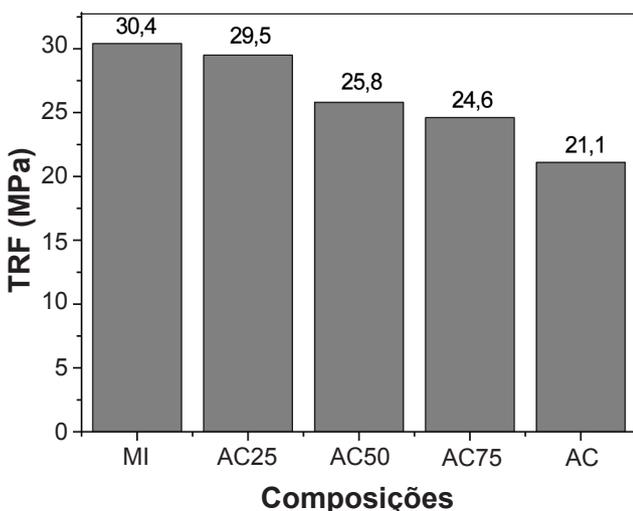


Figura 8: Resistência mecânica das composições. [Figure 8: Mechanical strength of the compositions.]

das partículas, promovendo assim o adensamento do corpo cerâmico. Quanto maior a quantidade do líquido formado, maior será a RL e menor a AA. Estes resultados são corroborados com os da TRF que mostram os maiores valores de resistência mecânica na composição MI, já que geralmente os comportamentos físicos de absorção de água e resistência mecânica de um material cerâmico se apresentam de forma inversa. Também se observa que a medida aumenta a participação da argila com calcário na massa ocorre uma redução da RL, aumento da AA e a conseqüente diminuição da resistência mecânica. A diminuição da retração de queima mostra que a argila com calcário promoveu uma melhoria na estabilidade dimensional das peças comparada as obtidas com a MI, sendo um fator positivo quando se busca obter homogeneidade dimensional dos produtos fabricados. Outro ponto a ser observado é que mesmo com o aumento da absorção de água e diminuição da resistência mecânica comparadas aos resultados da MI, todas as composições compostas com argila com calcário obtiveram resultados dentro dos limites especificados pelas normas da ABNT [6] para revestimento do tipo semiporoso, ou seja, AA < 10% e TRF > 18 MPa. A mudança no comportamento tecnológico das composições compostas com argila com calcário se deve a presença do argilomineral caulinita que tem comportamento refratário, mas se deve principalmente a formação das fases cristalinas à base cálcio e magnésio como foi verificado na análise mineralógica dos copos cerâmicos queimados. O CaO livre proveniente da decomposição do calcário, tende a combinar com os outros componentes da massa, principalmente a sílica e alumina, formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio e magnésio, fases estas que promovem o retardamento da densificação do material cerâmico. Também pode se verificar que o ciclo de queima industrial não permitiu que os álcalis terrosos agissem como fundentes mais energéticos, ou seja, o CaO tendeu a formar mais fases cristalinas ao invés de fase vítrea (amorfa) durante o processo de queima.

## CONCLUSÕES

A presença do calcário proporcionou a formação de fases cristalinas à base de cálcio e magnésio, fases estas que promoveram uma melhoria na estabilidade da massa cerâmica, mas em conseqüência disto aumentou a absorção de água e diminuiu a resistência mecânica das peças cerâmicas quando comparada aos corpos cerâmicos obtidos com a massa industrial. Todas as formulações compostas com argila com calcário obtiveram os resultados de absorção de água e resistência mecânica dentro dos parâmetros exigidos pelas normas da ABNT para revestimento semiporoso. Além disso, tiveram bom comportamento ao ciclo de queima e ao ambiente interno do forno industrial, o que mostra a potencialidade da aplicação da argila contaminada com calcário na fabricação de revestimento cerâmico.

**REFERÊNCIAS**

- [1] CEPRO - Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí. Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí, Teresina, PI, Fundação CEPRO (2008).
- [2] R. A. L. Soares, Diss. Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN (2008).
- [3] R. A. L. Soares, R. J. S. Castro, R. M. Nascimento, A. E. Martinelli, *Influência do Teor de Calcário no Comportamento Físico, Mecânico e Microestrutural de Cerâmicas Estruturais*, Ceram. Ind. **15** (2010) 2.
- [4] M. A. P. Jordão, Curso Internacional de treinamento, em grupo em tecnologia cerâmica, “Cerâmica Branca” IPT/JICA (1995).
- [5] P. Souza Santos, “Ciência e tecnologia de Argilas”, Ed. Edgard Blücher LTDA, S. Paulo, SP (1989).
- [6] ABNT, NBR 13818: *Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios*, Rio de Janeiro, RJ (1997).  
(Rec. 21/09/2011, Ac. 21/01/2012)