

Características e efeito da fração granulométrica < 2 μm no comportamento de queima de uma argila

(Characteristics and effect of the granulometric fraction < 2 μm on the firing behavior of a clay)

C. M. F. Vieira, L. A. Terrones, R. Sánchez, S. N. Monteiro

Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF

Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, RJ 28013-602

vieira@uenf.br

Resumo

Este trabalho tem por objetivo caracterizar a chamada “fração argila”, isto é, com fração granulométrica < 2 μm , e avaliar por meio de dilatomia, análise termogravimétrica e térmica diferencial, e difração de raios X, seu efeito no comportamento de queima de uma argila sedimentar caulinitica. A amostra foi obtida por técnica de sedimentação baseada na lei de Stokes e submetida à caracterização mineralógica, química e morfológica por meio de difração de raios X, fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados indicaram que a fração granulométrica < 2 μm da argila apresenta uma composição mineralógica constituída de caulinita, haloisita, mineral micáceo, goetita e gibbsita. Durante a queima, a “fração argila” é a principal responsável pela sinterização da argila.

Palavras-chave: argila, caracterização, granulometria, mineralogia, queima.

Abstract

This work has for objective to characterize the so-called “clay fraction”, i.e., that fraction with particle size < 2 μm , and to evaluate by dilatometry, thermogravimetric and differential thermal analysis, and X-Ray diffraction, its effect on the firing behavior of a sedimentary kaolinitic clay. The “clay fraction” sample was obtained by the sedimentation technique based on the Stokes law and submitted for mineralogical, chemical and morphological characterization by X-Ray diffraction, X-Ray fluorescence and transmission electron microscopy. The results showed that the clay's granulometric fraction with size < 2 μm displays a mineralogical composition formed by kaolinite, halosite, micaceous mineral, goethite and gibbsite. During the firing, this “clay fraction” is the main responsible for the sintering of the clay body.

Keywords: clay, characterization, particle size, mineralogy, firing.

INTRODUÇÃO

A granulometria de uma argila tem uma importante função no processamento de cerâmica vermelha, devido à sua relação direta com a composição mineralógica. A chamada “fração argila”, associada a partículas com tamanho inferior a 2 μm , é geralmente constituída de argilominerais. Estes minerais, de origem secundária, são os principais responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade do sistema argila-água [1-3]. Outras características, como elevada área superficial, solubilidade e instabilidade térmica são típicas dos minerais secundários constituintes da “fração argila”.

A plasticidade é uma propriedade fundamental para permitir que massas argilosas alcancem a consistência plástica adequada para serem conformadas pelo processo de extrusão [4, 5]. Para um mesmo tipo de argila, isto é, similar mineralogia, será mais plástica a argila que apresente maior quantidade de minerais argilosos. Isto significa que mais

água será necessária adicionar para que se alcance o estado de consistência plástica. Vulgarmente argilas muito plásticas são denominadas de “gordas” ou “fortes”. A utilização destas argilas em cerâmica vermelha pode trazer problemas de processamento, dificultando a etapa de conformação e secagem. Por outro lado, geralmente peças produzidas com estas apresentam uma resistência mecânica a verde e a seco satisfatórias, pois as partículas de argilominerais apresentam uma boa coesão entre si.

Durante a queima, a sinterização pode ocorrer em baixas temperaturas [6]. Entretanto, a baixa permeabilidade destas peças pode dificultar a saída de gases no estágio inicial de queima e podem retrair demasiadamente, acarretando defeitos no produto final. Desta forma, argilas “magras” ou “fracas”, com menor teor de argilominerais e maior quantidade de quartzo, principal impureza das argilas, são geralmente utilizadas na formulação da massa cerâmica.

Devido à diversidade mineralógica, a sinterização de

argilas é um fenômeno bastante complexo, sendo influenciado pelas características das matérias-primas e parâmetros de processo [7-10]. Em princípio, as diferentes frações granulométricas que compõem uma argila comportam-se de maneira distinta durante a sinterização.

Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar e avaliar o efeito do comportamento de queima da fração granulométrica < 2 µm de uma argila na consolidação das partículas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila estudada corresponde a um material sedimentar de origem flúvio-lacustre encontrado no município de Campos dos Goytacazes, Estado do Rio de Janeiro. Esta argila vem sendo utilizada para fabricação de cerâmica vermelha, sobretudo tijolos e, em menor quantidade, telhas e pisos.

A fração granulométrica < 2 µm da argila foi avaliada comparativamente com sua granulometria natural, submetida a um peneiramento em malha de 20 mesh (< 840 µm), constituindo assim a “fração total”. A fração < 2 µm foi obtida por técnica de sedimentação, baseada no princípio da lei de Stokes, de acordo com norma técnica [11].

A composição química das amostras foi realizada por fluorescência de raios X em equipamento Philips, modelo PW 2400. A composição mineralógica qualitativa foi obtida por difração de raios X (DRX), em difratômetro Seifert, modelo URD 65, operando com radiação Cu-K_α e 2θ variando de 5° a 40°.

A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MET foram obtidas num microscópio Jeol, modelo 2000FX da COPPE/UFRJ.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial foram realizadas em analisador térmico simultâneo TA Instruments, modelo SDT 2960, utilizando atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise dilatométrica foi realizada em um dilatômetro Orton com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Foram preparados corpos-de-prova cilíndricos por prensagem a 20 MPa, com 3,13 cm de diâmetro e 0,8 cm de espessura. Os corpos de prova após secagem em estufa a 110 °C, foram queimados em forno de laboratório em temperaturas variando de 400 a 1100 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min e tempo de patamar de 60 min. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno.

As fases cristalinas de queima foram determinadas

por DRX em amostras na forma de pó, utilizando o mesmo equipamento e procedimento como descrito anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição mineralógica e química

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de argila correspondentes às frações < 840 µm e < 2 µm. É observado que a amostra da “fração total” < 840 µm é composta pela caulinita, mineral micáceo, gibsitita, goetita e quartzo. Já a “fração argila”, < 2 µm, apresenta similar composição mineralógica em comparação com a “fração total”, à exceção do quartzo. Isto indica que além de argilomineral, os hidróxidos apresentam-se com tamanho de partícula extremamente pequeno. Já o mineral micáceo pode estar associado a um argilomineral, a illita, e/ou a mica não hidratada, possivelmente do tipo muscovita. Se por um lado sedimentos quaternários, típicos da região de Campos são considerados recentes e não propícios a ocorrência de illita, há na região sedimentos de origem marinha que são favoráveis à formação deste tipo de argilomineral.

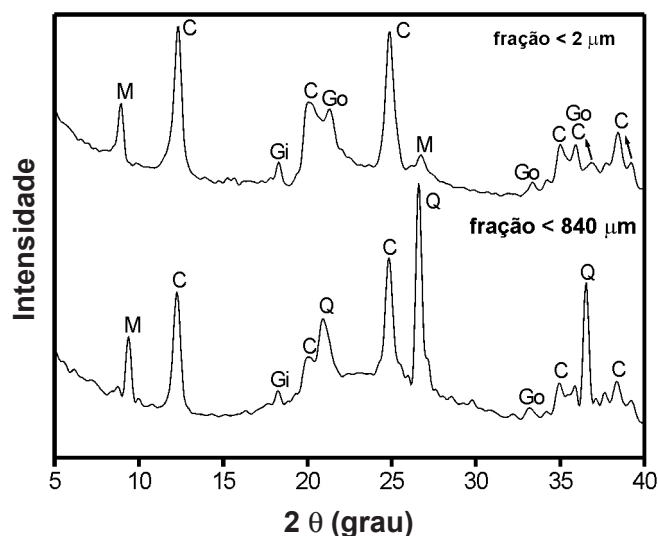


Figura 1: DRX das amostras. C = caulinita; Gi = gibsitita; Go = goetita; M = mineral micáceo; Q = quartzo.
[Figure 1: XRD of the samples. C = kaolinite; Gi = gibbsite; Go = goethite; M = micaceous mineral; Q = quartz.]

A Tabela I apresenta a composição química das amostras. Observa-se que a “fração argila”, < 2 µm, apresenta um menor teor de SiO₂ e maior teor de que a “fração total”.

Tabela I - Composição química das amostras (% em peso).
[Table I - Chemical composition of the samples (Wt. %).]

fração	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	PF
< 840 µm, “total”	44,56	29,64	8,72	1,22	1,40	0,51	0,34	0,89	11,40
< 2 µm, “argila”	38,80	33,58	8,97	1,11	0,88	0,29	0,25	1,06	13,83

Isto indica um maior percentual de minerais argilosos presente na “fração argila”. De fato, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um parâmetro indicativo da quantidade de argilomineral e quartzo. De acordo com a composição química teórica da caulinita, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 1,18. Valores maiores que este indicam sílica livre na forma de quartzo. A “fração total” apresenta razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,50, enquanto na “fração argila” esta razão é praticamente a da caulinita pura de 1,16. Pode-se então inferir que existe uma excessiva quantidade de quartzo na “fração total” e alguma quantidade adicional de alumina na “fração argila” que está associado à presença de hidróxido de alumínio na forma de gibsitita. Observa-se que o percentual de Fe_2O_3 é bem parecido para ambas às frações granulométricas. Isto indica que o ferro está presente na goetita, no mineral micáceo e possivelmente em substituição parcial ao Al na estrutura da caulinita. O incremento da perda ao fogo da fração $< 2 \mu\text{m}$ está relacionado, predominantemente, ao aumento de mineral argiloso.

Morfologia

A Fig. 2 apresenta uma micrografia obtida por MET da “fração argila”, $< 2 \mu\text{m}$. É possível observar a predominância de partículas lamelares de formato pseudo-hexagonal com tamanhos menores que $2 \mu\text{m}$, associadas com a caulinita. Partículas de morfologia tubular, associadas a haloisita, são também observadas em pequena quantidade. Este resultado

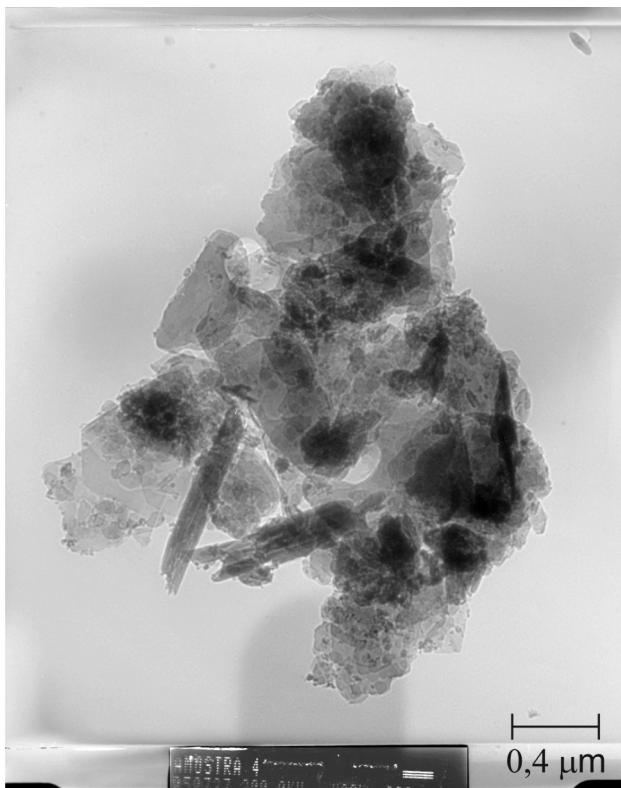


Figura 2: Micrografia obtida por MET da “fração argila”, $< 2 \mu\text{m}$.
[Figure 2: TEM micrograph of the “clay fraction”, $< 2 \mu\text{m}$.]

evidencia a presença, do argilomineral haloisita nas argilas cauliniticas de Campos dos Goytacazes. Entretanto, sua identificação por DRX é dificultada devido à sobreposição de picos de difração com a caulinita. Além disso, a ocorrência de haloisita associada com partículas predominantes de caulinita é uma situação relativamente comum.

Comportamento térmico

As Figs. 3 e 4 apresentam as curvas de ATD/TG/DTG das frações $< 840 \mu\text{m}$ e $< 2 \mu\text{m}$, respectivamente. Observa-se na Fig. 3 três picos endotérmicos a $59,0^\circ\text{C}$, $267,0^\circ\text{C}$ e $497,6^\circ\text{C}$ e um pico exotérmico a $947,8^\circ\text{C}$. Na curva de DTG, três picos correspondentes à perda de massa são observados. A perda de massa, 1,82%, do primeiro pico de DTG a $55,6^\circ\text{C}$ corresponde também ao primeiro pico da curva de ATD e está associada à eliminação de água higroscópica. A perda de massa, 2,93%, do segundo pico de DTG a $263,0^\circ\text{C}$ está associada à decomposição de hidróxidos como a goetita e gibsitita. A perda de massa, 8,28%, do último pico de DTG a $495,9^\circ\text{C}$ é a mais significativa. Esta última perda de massa está associada à eliminação de água de constituição da caulinita, formando a metacaulinita. Em proporção em menor também ocorre eliminação de água de constituição da haloisita. Na Fig. 3 existe também, conforme mostra a seta, um discreto pico endotérmico associado à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β . Uma prova da existência deste pico será apresentada mais adiante neste trabalho, por dilatometria. Por fim, a $947,8^\circ\text{C}$ é observado o único pico exotérmico que está associado a decomposição da metacaulinita com formação de novas fases [12-14].

Em comparação com a “fração total”, $< 840 \mu\text{m}$, a “fração argila”, $< 2 \mu\text{m}$, não apresenta o pico endotérmico correspondente ao quartzo. Por outro lado, a perda de massa associada à água de constituição da caulinita/haloisita, pico de DTG a $484,8^\circ\text{C}$, é mais significativa, 11,34%, do que a correspondente na Fig. 3. Este resultado indica ausência de quartzo e maior quantidade de mineral argiloso na “fração

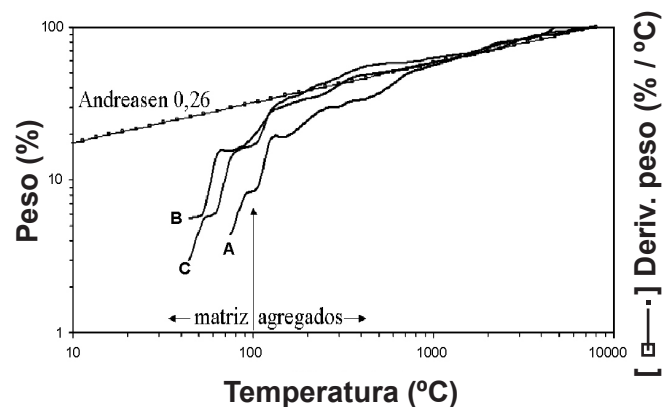


Figura 3: Curvas de análise térmica (ATD/TG/DTG) da “fração total”, $< 840 \mu\text{m}$.

[Figure 3: Thermal analysis curves (DTA/TG/DTG) of the “total fraction”, $< 840 \mu\text{m}$.]

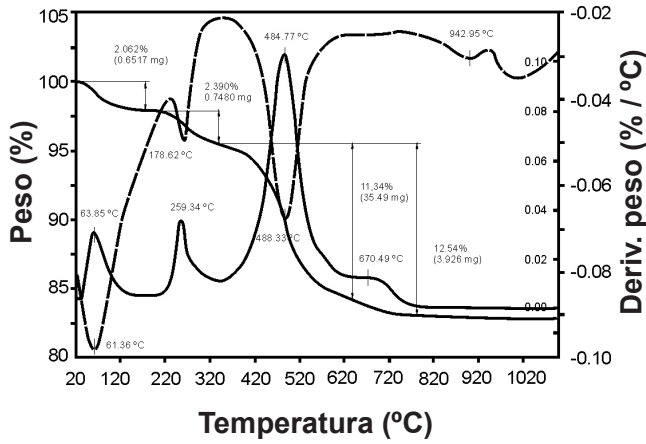


Figura 4: Curvas de análise térmica (ATD/TG/DTG) da “fração argila”, <math>< 2 \mu\text{m}</math>. [Figure 4: Thermal analysis curves (DTA/TG/DTG) of the “clay fraction”, <math>< 2 \mu\text{m}</math>.]

argila”. Há também uma perda de massa de 1,2% (12,54 - 11,34) associado ao pico de DTG a 670,5 °C. Este resultado pode estar relacionado com a eliminação de água de constituição de mineral micáceo ou de grupos de hidroxilas remanescentes dos minerais argilosos ou dos hidróxidos. A curva de DTG não mostra o tipo de reação que esteja ocorrendo.

Dilatometria

As Figs. 5 e 6 apresentam as curvas de dilatométrica de peças cruas correspondentes às frações <math>< 840 \mu\text{m}</math> e <math>< 2 \mu\text{m}</math>, respectivamente. É evidente a diferença de comportamento das diferentes frações granulométricas avaliadas. A “fração argila”, Fig. 6, apresenta maior retração e máxima taxa de sinterização em temperatura inferior, 890,9 °C e temperatura de vitrificação, máxima retração, a 1050 °C. Por outro lado, a “fração total”, apresenta máxima taxa de sinterização a 1124,5 °C e alcança o limite de detecção do equipamento a 1300 °C.

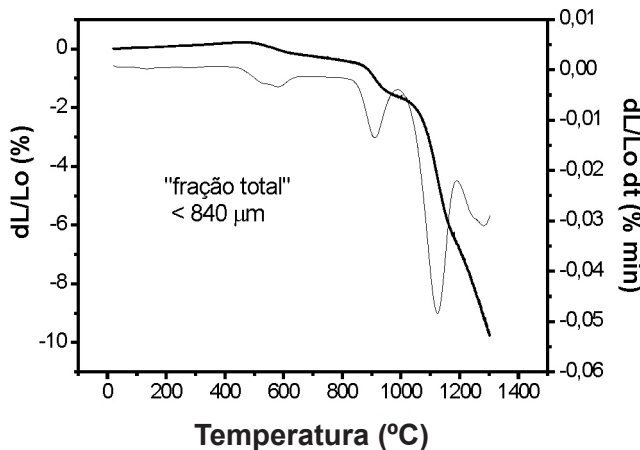


Figura 5: Comportamento dilatométrico da “fração total”, <math>< 840 \mu\text{m}</math>. [Figure 5: Dilatometric behaviour of the “total fraction”, <math>< 840 \mu\text{m}</math>.]

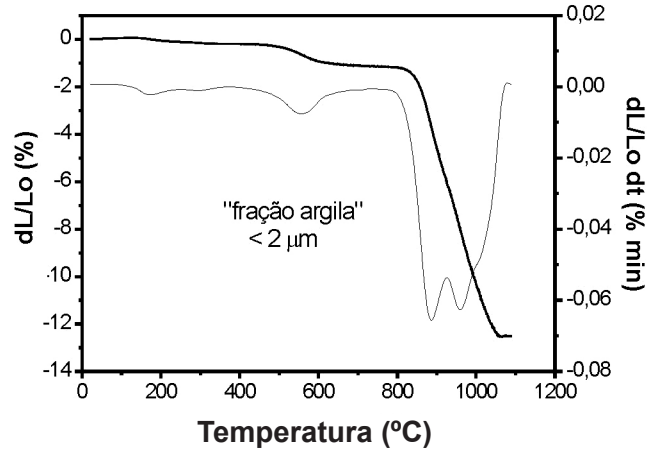


Figura 6: Comportamento dilatométrico da “fração argila”, <math>< 2 \mu\text{m}</math>. [Figure 6: Dilatometric behaviour of the “clay fraction”, <math>< 2 \mu\text{m}</math>.]

Na Fig. 7 é possível concluir sobre a presença ou não do quartzo nas amostras estudadas. De acordo com a Fig. 7a nota-se que a 559,2 °C ocorre uma mudança no ângulo da curva dilatométrica referente à presença de quartzo livre. Já na Fig. 7b não é observada variação na curva o que indica ausência de transformação alotrópica do quartzo.

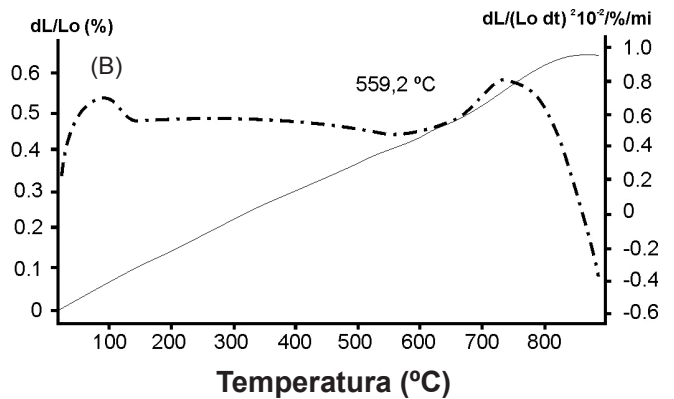
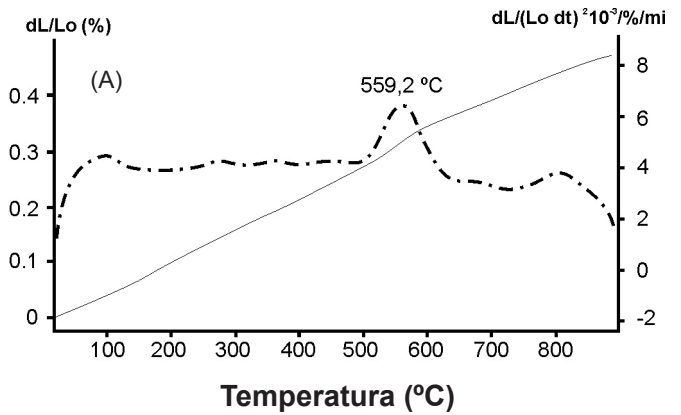


Figura 7: Curvas de dilatométrica das frações <math>< 840 \mu\text{m}</math> e <math>< 2 \mu\text{m}</math> para avaliar a presença de quartzo. [Figure 7: Dilatometric curves of the fractions <math>< 840 \mu\text{m}</math> and <math>< 2 \mu\text{m}</math> to evaluate the presence of quartz.]

Fases cristalinas de queima

As Figs. 8 e 9 apresentam, respectivamente, as curvas de DRX das frações < 840 μm e < 2 μm queimadas em temperaturas no intervalo de 400 a 1100 $^{\circ}\text{C}$. Conforme pode ser observado na Fig. 8, a “fração total”, < 840 μm , apresenta a 400 $^{\circ}\text{C}$, caulinita, mineral micáceo, hematita e quartzo. As diferenças em relação ao material natural consistem na ausência dos hidróxidos de ferro e alumínio, decompostos por volta de 267 $^{\circ}\text{C}$, e a presença de hematita, formada a partir da goetita. A partir de 600 $^{\circ}\text{C}$, a caulinita não é mais detectada, devido à formação, da fase amorfa, metacaulinita. Nenhuma mudança nas fases cristalinas ocorre até 900 $^{\circ}\text{C}$. Há 1000 $^{\circ}\text{C}$, as controversas fases de alumina- γ e mulita, formadas a partir da decomposição da metacaulinita, são detectadas [12-14], além da formação de feldspato plagioclásio. Na temperatura de 1100 $^{\circ}\text{C}$, os picos de mulita aumentam de intensidade e o mineral micáceo não é mais detectado.

Nas curvas de DRX, Fig. 9, da “fração argila”, < 2 μm , observa-se a 400 $^{\circ}\text{C}$ a presença de mineral micáceo, caulinita, e hematita. Em comparação com a amostra somente seca a 110 $^{\circ}\text{C}$, Fig. 1, a gibsita e goetita estão ausentes. Em comparação com a “fração total”, Fig. 8, não é observada a presença de quartzo. A partir de 600 $^{\circ}\text{C}$ não são mais observados picos de difração correspondentes à caulinita. A partir daí, nenhuma alteração ocorre nas fases cristalinas até 1000 $^{\circ}\text{C}$. A 1100 $^{\circ}\text{C}$, mulita e alumina- α são detectadas. Este tipo de mulita, conforme já mencionado, é proveniente da decomposição da metacaulinita. Já a alumina- α aparece de acordo com a seguinte seqüência: gibsita : alumina- γ : alumina- κ : alumina- α [15]. A menor intensidade de pico de fases cristalinas identificadas na “fração argila”, Fig. 9, em comparação com a “fração total”, Fig. 8, é um indicativo de

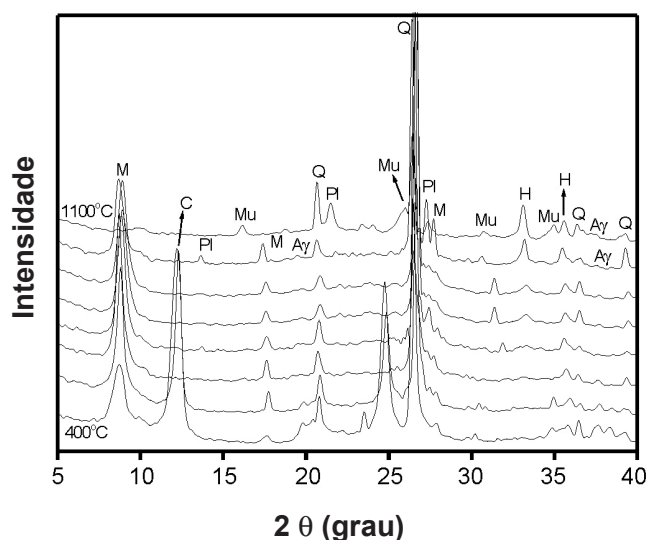


Figura 8: DRX da “fração total”, < 840 μm , queimada de 400 a 1100 $^{\circ}\text{C}$. Ay = alumina- γ ; C = caulinita; H = hematita; M = mineral micáceo; Mu = mulita; Pl = plagioclásio; Q = quartzo.

[Figure 8: XRD of the “total fraction”, < 840 μm , fired at 400 to 1100 $^{\circ}\text{C}$. Ay = alumina- γ ; C = kaolinite; H = hematite; M = micaceous mineral; Mu = mullite; Pl = plagioclase; Q = quartz.]

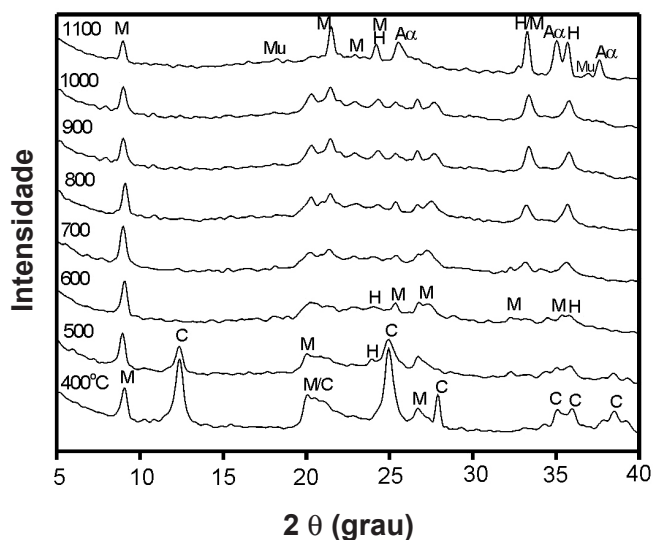


Figura 9: DRX da “fração argila”, < 2 μm , queimada de 400 a 1100 $^{\circ}\text{C}$. $\text{A}\alpha$ = alumina- α ; C = caulinita; H = hematita; M = mineral micáceo; Mu = mulita.

[Figure 9: XRD of the “clay fraction”, < 840 μm , fired at 400 to 1100 $^{\circ}\text{C}$. $\text{A}\alpha$ = alumina- α ; C = kaolinite; H = hematite; M = micaceous mineral; Mu = mullite.]

maior formação de fase amorfa, devido à ausência de quartzo e elevada reatividade das partículas, da “fração argila”.

CONCLUSÕES

O trabalho de caracterização e avaliação do comportamento de queima da fração de partículas < 2 μm de uma argila caulínica de Campos dos Goytacazes permitiu concluir que: a “fração argila”, < 2 μm , é composta de caulinita, haloisita, mineral micáceo e hidróxidos de ferro e de alumínio. A única diferença na mineralogia em comparação com a “fração total”, < 840 μm , é a ausência de quartzo; a “fração argila” apresenta um início de sinterização em temperaturas mais baixas em comparação com a “fração total”, acarretando maior retração linear; devido ao tamanho reduzido das partículas e predomínio de minerais argilosos, a “fração argila” é a principal responsável pela consolidação das partículas de uma argila na etapa de queima.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, FAPERJ e Tecnorte/Fenorte o apoio concedido a esta pesquisa na forma de auxílio e bolsas.

REFERÊNCIAS

- [1] R. E. Grim, Am. Ceram. Soc. Bull. **44** (1965) 687.
- [2] A. G. Verduch, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. **24** (1985) 395.
- [3] P. S. Santos, Ciência e Tecnologia das Argilas, vol 1, 2^a Ed., Edgard Blücher, S. Paulo (1989) 3-4.
- [4] W. C. Lawrence, J. Am. Ceram Soc. **41** (1958) 147.
- [5] M. F. Abajo, Moldeo por Extrusión de los Productos

Cerámicos de Construcción, Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos, Beralmar S. A., Barcelona (2000) 125.

[6] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, *Ceram. Int.* **30**, 3 (2004) 381.

[7] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, *Tile & Brick Int.* **15** (1999) 176.

[8] M. M. Jordán, A. Boix, T. Sanfeliu, C. de la Fuente, *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 225.

[9] G. Cultrone, E. Sebastián, K. Elert, M. J. de la Torre, O. Cazalla, C. Rodríguez-Navarro, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 547.

[10] M. Hajjaji, S. Kacim, M. Boulmane, *Appl. Clay Sci.*

21 (2002) 203

[11] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Determinação da Análise Granulométrica dos solos, NBR-7181-84 (1984).

[12] K. Okada, N. Otsuda, J. Osaka, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) C-251.

[13] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 837.

[14] W. M. Carty, U. Senapati, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3.

[15] Alcoa, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper n. 19 (1987).

(*Rec. 15/05/2006, Ac. 18/05/2007*)