CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS UTILIZANDO MATÉRIA-PRIMA DO PARÁ: CAULIM IN NATURA

T. A. Vida.(1); E. F. Neto.(1):, A. A. Rabelo.(1) Folha 17, Qd. 06, Lt. 10 – CEP: 68505-140 – e-mail: talitaengmat@yahoo.com.br Universidade Federal do Pará – (1) Faculdade de Engenharia de Materiais Campus de Marabá – Marabá – Pará

RESUMO

A incorporação de rejeitos às misturas tem se mostrado viável na redução do passivo ambiental e para a obtenção de uma melhor qualidade da massa cerâmica. No presente trabalho, procurou-se estudar a potencialidade do uso de formulações cerâmicas com a adição de caulim in natura às argilas. Formulações com duas argilas da região do município de Marabá com adição de até 60% em peso de caulim foram preparadas e caracterizadas. Para a determinação das propriedades físicas e mecânicas foram confeccionados corpos de prova por prensagem uniaxial e depois queimados em temperatura de 900 a 1200°C com patamar de 3 horas. As matérias-primas foram caracterizadas através de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Os corpos de prova preparados foram utilizados para determinação da retração linear (RL), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA), perda ao fogo (PF) e módulo de ruptura a flexão (MRF). Os resultados foram satisfatórios para os menores teores de caulim na massa cerâmica, sendo que a massa com 20% apresentou módulo de ruptura elevados, na temperatura de 1200°C.

Palavras-chave: caulim in natura, cerâmica vermelha, caracterização

INTRODUÇÃO

A indústria mineral do estado do Pará é responsável pela produção de várias substâncias minerais, dentre as quais cabe destacar no setor das indústrias de beneficiamento, as de bauxita, manganês, calcário, ouro, ferro e caulim. As inúmeras indústrias instaladas no estado sejam de beneficiamento ou de transformação, em razão do grande volume de produção, são responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente. ⁽¹⁾

A extração e beneficiamento de caulim é um segmento muito importante da indústria mineral do estado e vem obtendo um crescimento significativo nos últimos anos. Dois tipos básicos de resíduos são gerados pela indústria de processamento

do caulim. Um oriundo da primeira etapa do beneficiamento chamado de primário, onde ocorre a separação da areia (sílica), do minério caulim, e representa cerca de 70% do total do resíduo produzido e é gerado pelas empresas mineradoras logo após a extração ⁽²⁾.

A indústria de cerâmica vermelha é um segmento muito importante na geração de renda (riqueza) do setor industrial brasileiro. No ano 2000, o setor de cerâmica vermelha correspondia cerca de 40% de toda a renda gerada no setor da indústria cerâmica ⁽³⁾.

O presente trabalho analisou a viabilidade na produção de massa cerâmica constituindo de uma mistura de duas argilas da região do município de Marabá e caulim *in natura*, variando a porcentagem em 20%, 40% e 60%.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como matérias-primas o caulim *in natura* proveniente da Imerys e duas argilas representativas da região de Marabá/PA, as mesmas são: a argila A, coletada as margens do rio Tocantins (localidade do balneário Vavazão) e cedida pela Cerâmica Barro Bom, e a argila B, coletada numa área próximo às margens do mesmo rio só que da cidade de Itupiranga/PA e cedida por uma empresa local. As argilas e o caulim foram caracterizados através de análise de difratograma de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).

Os teores de matérias-primas das formulações adotadas foram utilizando sempre 60% da argila A, e 40% da argila B, variando as porcentagens de caulim de 20%, 40% e 60%. As argilas e o caulim foram desaglomerados em almofariz de porcelana e peneira Tyler com abertura de 75 µm (ABNT N° 200). As matérias-primas foram misturadas via úmida até a total homogeneização, em seguida foram postas para secar até umidade controlada de 8% em peso e depois confeccionados corpos de prova nas dimensões de 60 x 20 x 6 mm por prensagem uniaxial (prensa hidráulica Maron A, capacidade 15 toneladas), auxiliado de um molde metálico (matriz) e lubrificante mineral, aplicando-se carga de 45 MPa.

Os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C, permanecendo 15 min no patamar inermediário de 500 °C e por 3 horas na temperatura de queima. O resfriamento foi realizado à taxa do forno. Após as queimas, as densidades foram determinas pelo Método de Archimedes. As caracterizações físicas realizadas foram: Retração linear (RL), Absorção de água (AA); Porosidade aparente (PA); Densidade aparente (DA); Perda ao fogo (PF); Módulo de ruptura à flexão (MRF). que foi realizado com a máquina universal de ensaios da marca IMEC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figura 1 e 2 apresentam as curvas das análises térmicas diferencial (ATD) e gravimetria (TG – Termogravimetria e DTG – Diferencial da curva termogravimétrica) das argilas e permite relacionar a temperatura de queima com perda de massa ao fogo das amostras. Encontra-se presente dois picos, endotérmico e exotérmico. Para a argila A, a curva ATD apresenta pico endotérmico em torno de 514 ºC que provavelmente está relacionada com a desidroxilação da caulinita, enquanto que o pico exotérmico está em torno de 954 ºC provavelmente associado à nucleação da mulita. Com base nas curvas observa-se uma acentuada perda de massa entre 450 e 600 °C e entre 780 a 860 °C associadas provavelmente com a desidroxilação da caulinita e da mica respectivamente ⁽⁴⁾. Verifica-se uma perda total de massa em torno de 6,8%. Enquanto que para a argila B a curva ATD apresentou pico endotérmico em torno de 500 °C referente à desidroxilação da caulinita e um pico exotérmico em torno de 942 ºC associado à nucleação da mulita. A perda total da massa também foi verificada de forma bem significativa, em torno de 5,5%.



Figura 1: TG (verde) e DTG (vermelho) para a argila A.



Figura 2: TG (verde) e DTG (vermelho) para a argila B.

A Figura 3 apresenta as curvas das análises térmicas diferencial (ATD) e gravimetria (TG – Termogravimetria e DTG – Diferencial da curva termogravimétrica) do caulim. Na curva de ATD observa-se um pico endotérmico por volta de 580 °C, provavelmente associado à desidroxilação da caulinita e um pico exotérmico em torno de 980 °C, provavelmente relacionado à nucleação de mulita. Através das curvas de TG e DTG verifica-se perda de massa entre 450 e 600 °C, entre 700 e 760 °C e entre 780 e 860 °C, relacionadas provavelmente à desidroxilação da caulinita e mica e também a recristalização da mica respectivamente, havendo uma perda de massa total de aproximadamente 6,5%.



Figura 3: TG (verde) e DTG (vermelho) para o caulim in natura.

Através do difratograma de raios X apresentado nas Figuras 4 e 5 verifica-se que a argila A apresenta as fases quartzo, caulinita, rutilo, mica e feldspato. Em dominância está o quartzo e caulinita, enquanto que em menores quantidades encontram-se a mica/ilita e feldspatos. E a argila B apresentou muita semelhança com a argila A, pois mostrou a presença das fases quartzo e caulinita predominando e a pequena identificação de mica/ilita e provavelmente feldspatos. As diferenças que podemos mencionar é a coloração das amostras que pode estar relacionado com a pequena quantidade de minerais de ferro dentre outros (por ex., goetita), também não detectados na análise devido às baixas concentrações ⁽⁵⁾.

Verifica-se ainda que o teor de quartzo na argila A é provavelmente menor, uma vez que os picos difratados são de menor intensidade ou esta fase está menos cristalina. A argila A contém maior presença do argilomineral caulinita, matéria-prima que confere maior plasticidade, do que na argila B. Uma vez que a argila B provavelmente é menos plástica, adotou-se a proporção de 60% da argila A, e 40% da argila B.



Figura 4: Figuras sobrepostos das fases constituintes da argila A (azul) e da argila B (vermelho).



Figura 5: Comparação dos difratogramas de raios X das fases que constituem as argilas A (azul) e B (vermelho).

Na Figura 6 foi apresentado o difratograma de raios X da amostra de caulim, que possibilitou a compreensão de que não existe a presença de fases secundárias, ou seja, mostrou apenas a fase caulinita presente.



Figura 6: Difratograma de raios X da amostra de caulim *in-natura*.

Os resultados da caracterização tecnológica foram (Figuras 7 a 11): retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, módulo de ruptura a flexão e perda ao fogo (Tabela 1). Os cálculos foram realizados a partir das fórmulas citadas anteriormente. A representação da Tabela 2 mostrou os

resultados referentes ao teste de perda ao fogo. Verifica-se que a perda de massa foi menor para as temperaturas de 1000°C e 1200°C para as formulações 1, 2 e 3 e maior para as temperaturas 900 °C e 1100°C, enquanto que para a formulação 4 ocorreu ao contrário, devido ao maior teor de caulim presente nas amostras.

	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
Temperatura (°C)	Perda ao Fogo (%)			
900 °C	12,9	11,7	14,6	14,5
1000 °C	10,6	10,1	11,8	14,7
1100 °C	13	14,3	14,2	14,2
1200 °C	10,7	10,4	13,2	15,6

Tabela 1 – Perda ao Fogo das diferentes formulações.

Na Figura 7 podemos observar que a todas as formulações diminuíram em relação ao tamanho original das amostras antes da queima, ou seja, a retração linear aumenta com o aumento da temperatura, sendo, portanto proporcional a temperatura. A formulação 2 foi a que sofreu maior retração para a temperatura de 1100°C e 1200°C, sendo que o mesmo não coincidiu para a queima a 1000°C. Observa-se ainda que a formulação 4 sofreu menor retração à temperatura de 1100°C, ao contrario da temperatura 1000°C.





As Figuras 8 e 9 apresentam a absorção de água e porosidade aparente das formulações estudadas, respectivamente. Pode-se observar que a absorção de água

diminui com o aumento da temperatura de queima para todas as composições a partir de 1100°C, o mesmo ocorre para a porosidade aparente. Verifica-se que as composições têm maior variação na temperatura de 1200 °C. As duas análises são inversamente a temperatura de queima.



Figura 8 – Absorção de Água em relação às temperaturas de queima.





Na Figura 10 temos o comportamento da densidade dos corpos de prova em relação às temperaturas de queima. Observa-se que a densidade aparente dos compactos aumenta com o aumento da temperatura, devido à maior compactação da peça – retração linear – e diminuição do numero de porosidade, assim podemos dizer que a o aumento da densidade implicará na diminuição do numero de poros, dados verificado com alta precisão para as formulações 2 e 3 em todas as temperaturas utilizadas. Verificam-se também maiores valores para a formulação 1

que não apresenta adição de caulim as argilas a temperatura de 1200°C, ao fato de que a sinterização em altas temperaturas aumenta significativamente a densificação do corpo cerâmico.



Figura 10 – Densidade Aparente em relação às temperaturas de queima.

A Figura 11 apresenta o módulo de ruptura à flexão das composições estudadas que esta diretamente relacionada com todas as variações aqui analisadas, retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e perda ao fogo. De forma geral, há um aumento do módulo de ruptura com o aumento da temperatura de queima utilizada para o processo de sinterização. O módulo de ruptura diminui quando a fase vítrea responsável pelo aumento da resistência mecânica do material não está formada, ocorrendo o processo de impermeabilização dos corpos, reduzindo a absorção de água e a porosidade. Provavelmente somente para a temperatura acima de 1200 °C o processo de vitrificação estará completo, assim materiais sinterizados nesta ou acima desta temperatura apresentarão melhores resultados para resistência, porosidade e absorção de água, e conseqüentemente uma maior retração linear de queima. Verifica-se que a formulação III e IV desempenharam melhores resultados de módulo de ruptura.



Figura 11 – Módulo de Ruptura à Flexão em relação às temperaturas de queima.

CONCLUSÕES

A formulação 3 apresenta os melhores resultados para a adição de caulim *in natura* a 900 °C quando se analisa os resultados de absorção de água e porosidade aparente. O módulo de ruptura à flexão das formulações 3 e 4 aumentou com o aumento da temperatura. Na temperatura de 1200°C as formulações 1 e 2 apresentaram os melhores resultados entre as formulações propostas, alcançando valores acima de 40 MPa.

O melhor resultado de formulação obtida foi para o emprego de 20% de caulim na massa cerâmica para a temperatura de 1100 °C, apresentando bom desempenho quanto à densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água. Verificou-se ainda que a adição do caulim *in natura* pode se tornar uma alternativa potencialmente viável para ganhos em propriedades mecânicas em relação à massa cerâmica sem adição de caulim, para adições inferiores a 20%.

REFERÊNCIAS

1. SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE, Diagnóstico do setor produtivo Oleiro - cerâmico do município de Marabá-PA. Marabá, 2003.

2. SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE, Relatório geral de levantamento das atividades extratoras em trechos ao longo dos rios Itacaiúnas e Tocantins no município de Marabá-PA. Marabá, 2005.

3. TANAKA, A., RANIERI, M. G. A. "Estudo de argilas para uso em cerâmica vermelha". *Anais do 17º CBECIMat*. Foz do Iguaçu, PR. 2006.

4. MUÑOZ, L. S., *Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento* Universidad Jaume I, Castellón, Espanha.

5. LUZ, A. B., CHAVES, A. P., *Tecnologia do caulim: ênfase na indústria do papel*, Rio de Janeiro CETEM/ MCT, 2000.

CHARACTERIZATION OF CERAMIC MASSES USING RAW MATERIAL OF PARÁ: KAOLIN IN NATURA

ABSTRACT

The incorporation rejects to the mixtures has if shown viable in the reduction of the environmental liability and for the obtaining of a better quality of the ceramic mass. In the present work, is tried to study the potentiality of the use of ceramic formulations with the addition of kaolin in natura to the clays. Formulations with two clays of the area of the municipal district of Marabá with addition of up to 60% in kaolin weight were prepared and characterized. For the determination of the physical and mechanical properties proof bodies were made by prensagem uniaxial and later burned in temperature from 900 to 1200°C with landing of 3 hours. The raw materials were characterized through diffraction of rays X (DRX) and analysis termogravimétrica (TG/DTG). The proof bodies prepared were used for determination of the lineal retraction (RL), absorption of water (AA), apparent porosity (PA), apparent density (DA), loss to the fire (PF) and rupture module the flexing (MRF). The results were satisfactory for the smallest kaolin tenors in the ceramic mass, and the mass with 20% presented rupture module elevated, in the temperature of 1200°C.

Key-words: Kaolin in natura, red Ceramic, Characterization