

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE CERÂMICA CONFECCIONADA A PARTIR DA MISTURA DE ARGILAS CAULÍNÍCAS COM FILITO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO- MINAS GERAIS

A.F.D.C. VARAJÃO^{1*}, M.D.C. Santos ¹, A.M. Morales-Carrera², M.G. Peralta-Sánchez ², A.C. GOMES ¹

1- Departamento de Geologia (DEGEO)/Escola de Minas/ Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Campus Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000 Ouro Preto (MG), Brasil..

*E-mail: angelica@degeo.ufop.br

2- Coordenação de Mineração. Departamento de Áreas Acadêmicas II. Instituto Federal Goiás - Campus Goiânia.

RESUMO

As características mineralógicas, químicas e morfológicas de corpos de prova cerâmicos formulados a partir matérias primas de baixo valor econômico da região do Quadrilátero Ferrífero-MG, foram determinadas visando a sua aplicação na cerâmica estrutural. Argilas caulínicas e caulínicas ferruginosas foram misturadas com diferentes proporções (10, 30 e 50 %) com filito. Os melhores resultados tecnológicos e morfológicos foram obtidos para as misturas de 10% de filito, independente da amostra de base. Os corpos de prova queimados a 900°C não apresentam sinterização completa. Nota-se a decomposição térmica da caulinita formando a metacaulinita sem a fase mulita. A queima a 1100°C permite uma melhor sinterização e a formação de mulita em algumas amostras.

Palavras Chave: caulim, fluorescência de raios X, difratometria de Raios X, MEV

INTRODUÇÃO

O Quadrilátero Ferrífero constitui uma das províncias minerais mais importantes do hemisfério sul que é conhecida mundialmente desde o final do século XVII pela sua complexa geologia e riquezas minerais. Vários depósitos “argilosos” estão presentes nesta região, alguns destes são explorados economicamente e outros constituem estéries devido a suas características naturais que impossibilitam a aplicação industrial direta.

Neste sentido, visando viabilizar uma aplicação econômica destes depósitos argilosos, foram selecionados, para um estudo de detalhe, duas ocorrências de argilas caulínicas no sinclinal Moeda (mina de Padre Domingos⁽¹⁾) e um talude da rodovia BR-356) e uma no sinclinal Dom Bosco (Figura 1), denominado Morro do Caxambu^(2, 3). Como aditivo utilizou-se um filito sericítico, que tem uma ampla distribuição na região além de ser também um material de baixo aproveitamento econômico.

Após uma etapa inicial de caracterização tecnológica (retração linear, absorção de água e resistência à compressão) dos corpos de prova obtidos destes 3 depósitos juntamente com o aditivo de filito^(4, 5, 6), foram selecionados os melhores produtos para uma caracterização detalhada por meio de análises químicas por fluorescência de raios X, mineralógicas por difração de raios X, morfológica e microquímica ao microscópico eletrônico de varredura (MEV), que foi o foco do presente trabalho.

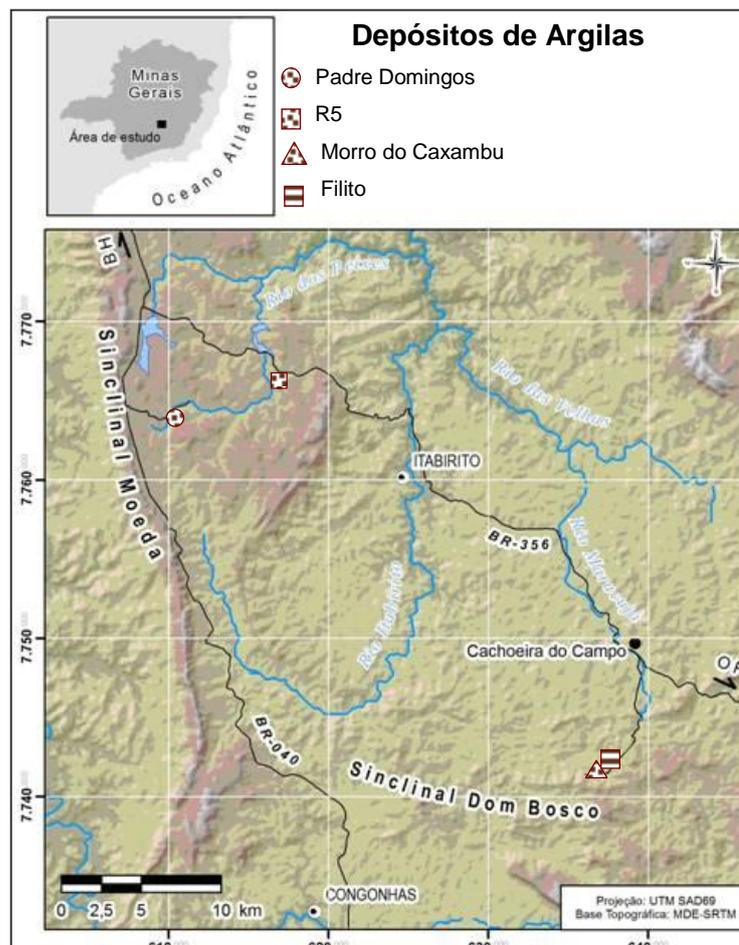


Figura 1 - Mapa de localização dos depósitos de argilas e do filito/aditivo⁽⁷⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas selecionadas para o estudo são argilas caulínicas e caulínicas ferruginosas oriundas do talude da rodovia BR-356, das fácies arenito coesivo maciço (ACM) e diamictito branco (DB), do depósito de Padre Domingos⁽¹⁾ e das fácies argilosa friável (FS) e argilosa maciça (AM) do depósito do Morro do Caxambu^(2, 3).

Para todas as fácies o filito foi adicionado em diferentes proporções (10, 30 e 50%) resultando em um grupo 15 corpos de prova. Estas misturas foram designadas de acordo com o nome da amostra e o teor do aditivo, por exemplo, ACM10F (ACM com 10% de filito). Mais precisamente, as misturas analisadas são as seguintes: ACM10F, ACM30F, ACM50F; DB10F, DB30F, DB50Q; R510F, R530F, R550F, FS10F, FS30F, FS50F; AM10F, AM30F, AM50F.

Corpos de prova foram confeccionados (7,0 cm X 2,0 cm X 1,5 cm) e queimados a 900°C e 1100°C.

A mineralogia de todos os corpos cerâmicos (45) obtidos das misturas no estado natural, a 900°C e 1100°C foi analisada por difração de raios X, em preparações não orientadas, utilizando um difratômetro de marca RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX-B (com radiação monocromática CuK α), com faixa angular entre 2 e 70 ° e velocidade de leitura de 1,2 °/min.

As análises em microscópio eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas numa seleção de 18 amostras (natural, queimada a 900°C e 1100°C) que apresentavam superfícies mais homogêneas, sem fissuras. Algumas destas foram analisadas no Microlab do DEGEO no Microscópio eletrônico – JEOL 5510 (Scanning Electron Microscope), outras no centro de microscopia da UFMG nos seguintes microscópios MEV JEOL JSM - 6360LV e MEV-FEG - Quanta 200 FEI.

As análises químicas por fluorescência de raios X, dos elementos maiores e menores, foram efetuadas em 5 corpos de prova queimados a 1100°C. O equipamento utilizado foi da Philips - PANalytical, modelo MagiX com amostrador automático PW 2540, equipado com tubo de ródio a 2,4 kW no laboratório da Geosol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos ensaios tecnológicos⁽⁶⁾ mostrou que os corpos de prova obtidos de misturas com 10% apresentam maior resistência mecânica independentemente da proveniência da argila e da temperatura de queima (Tabela 1). Entretanto, maior resistência mecânica foi obtida para os corpos queimados a 1100°C. Para esta proporção de filito de 10%, apesar da retração linear ser maior do que para as outras proporções, atingindo um máximo de 0,54 %, este valor ainda é considerado como baixo para sua utilização na cerâmica estrutural⁽⁸⁾.

Tabela I - Valores da Retração Linear, Absorção de água e Resistência à compressão dos corpos cerâmicos⁽⁶⁾

Amostra	Retração linear (%)		Absorção de água (%)		Resistência à compressão (MPa)	
	1100 °C	900°C	1100 °C	900°C	1100 °C	900°C
ACM 10F	0,40	0,04	4,99	8,04	52,93	38,50
ACM30F	0,23	-0,05	5,91	8,61	31,96	29,69
ACM50F	0,13	-0,10	6,77	8,57	23,68	31,16
DB 10F	0,25	0,03	5,56	7,77	69,25	61,35
DB30F	0,18	-0,07	5,74	7,95	4,16	44,33
DB50F	0,11	-0,11	5,85	8,17	50,33	33,29
R510F	0,19	0,05	8,94	9,66	48,42	28,31
R530F	0,10	-0,06	8,93	10,28	35,56	24,68
R550F	0,03	-0,10	9,18	10,49	28,56	22,78
AM10F	0,54	0,06	4,46	8,85	39,06	33,47
AM 30F	0,27	-0,02	6,60	8,89	9,90	23,75
AM50F	0,14	-0,11	7,82	9,43	17,68	21,92
FS10F	0,33	0,03	6,56	9,21	47,85	36,74
FS 30F	0,15	-0,06	7,73	9,38	28,57	29,59
FS50F	0,00	-0,09	8,87	9,62	22,61	27,60

A mineralogia dos corpos de prova das misturas naturais é muito similar: caulinita (predominante), quartzo e, moscovita. O conteúdo em hematita e goethita varia em função das amostras de base e o de rutilo é raro (Figura 2). Quando aquecidas a 900°C a caulinita reduz ou desaparece, a moscovita tende a reduzir igualmente e os picos do quartzo e da hematita aumentam. Nesta temperatura a mulita foi identificada pontualmente. Em efeito, a temperatura de desidroxilação da moscovita pode variar de 750°C a 1050°C em função dos polimorfos⁽⁹⁾.

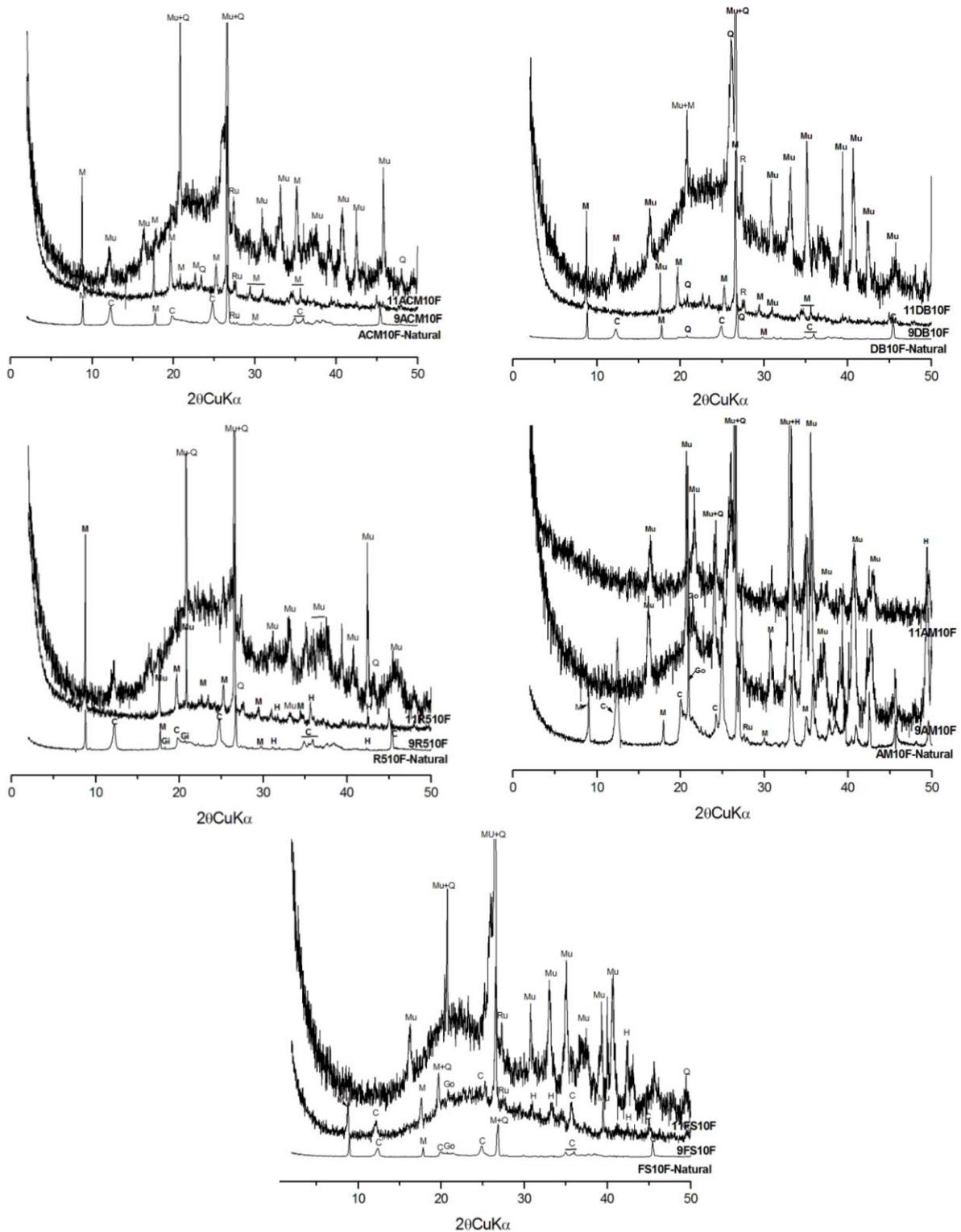


Figura 2 – Difractogramas de raios X de corpos de prova confeccionados com misturas de argilas e filito a temperatura natural e, queimadas a 900°C e 1100°C. C=caulinita; Q=quartzo, M=Moscovita, Go= Goethita, H=hematita, Ru=rutilo, Mu=mulita.

Uma fase amorfa, detectada pela banda no intervalo entre 20° e 24°, é frequente nas temperaturas de queima. Essa assinatura pode ser relacionada a formação de me-

tacaunita (mistura amorfa de alumina e sílica) que ocorre entre 550°C e 980°C⁽¹⁰⁾ além de uma fase vítrea de SiO₂ amorfo, que ocorre a partir de 985°C, em presença de K₂O⁽¹¹⁾. Existindo alumínio disponível, como o caso das amostras de argila utilizadas, o produto da reação da sílica da fase vítrea pode ser mulita.

A 1100°C nota-se o desaparecimento quase completo da mica, o aparecimento dos picos da mulita com maior frequência e a zona amorfa da fase vítrea aumenta. Entre 550°C e 980°C ocorre a formação de mistura amorfa de alumina e sílica⁽¹⁰⁾. A partir de 1000°C e 1050 °C a metacaunita, que foi formada entre 550°C e 980°C, é completamente desidroxilisada, formando a mulita (Al₂SiO₅). Contudo, a cristalização completa da mulita pode chegar a 1800°C si existir elementos disponíveis para sua formação conforme observado no diagrama de fase alumina (Al₂O) e sílica (SiO₂)⁽¹²⁾. A composição química (Tabela II) das misturas indica a relação SiO₂/Al₂O₃ inferior a 1,4, exceto para 11FS10F. O excedente de sílica observado pode estar relacionado à variação no conteúdo de quartzo (SiO₂) nas argilas, que é confirmado com a difratometria de raios X (Figura 2) e microscopia eletrônica (Figura 3). Da mesma forma, a variação nos teores de Fe₂O₃ é decorrente da presença de hematita e goethita nas argilas (Figura 2), variando entre 7,8 e 17,5 % nas mais ricas nestes óxidos e hidróxidos e, inferior a 5%, nas mais empobrecidas.

O teor de K₂O é baixo (<2%), apesar da adição de filito, utilizada para aumentar o conteúdo de fundentes.

Tabela II – Composição química das amostras queimadas a 1100°C

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	LOI
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
11 ACM10F	53,2	37,1	3,08	1,84	2,07	0,46	<0,1	0,07	0,33	0,01	1,4	0,54
11 DB10F	53,2	37,4	2,92	1,97	1,8	0,086	0,21	0,01	0,34	<0,01	1,4	4,15
11 R510F	51,7	41,1	4,3	1,59	2,25	0,076	0,11	0,06	0,23	0,01	1,2	0,57
11 AM 10F	44,6	33,2	17,5	1,77	2,27	0,08	0,12	0,02	0,42	0,13	1,3	0,18
11 FS10F	53,4	33,6	7,81	1,67	1,78	0,056	<0,1	0,02	0,24	0,01	1,59	0,78

Ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), observa-se uma evolução progressiva do processo de sinterização partindo do estado natural, 900°C a 1100°C (Figura 3):

-a 900°C a sinterização dos minerais é incompleta. Nota-se que a caunita perde sua forma hexagonal e a mulita é raramente observada. A mica branca conserva, localmente, seu habitus fibroso. O quartzo não tem forma definida e encontra-se

imiscível nas fases metacaulinita e mica branca. Nota-se a formação de porosidade, microfaturas de retração no contato entre o quartzo e as outras fases.

- a 1100°C a sinterização é mais eficaz e homogênea. Nesta temperatura observa-se a presença de mulita em coexistência com pouca mica residual, sílica amorfa e outras fases amorfas. A mulita é comum em produtos refratários cerâmicos de alta resistência mecânica.

CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização mineralógica, química e morfológica (MEV) de corpos de prova formulados a partir de misturas de argilas cauliníticas e cauliníticas ferruginosas com filito mostram que:

- independente da amostra inicial e de sua composição mineralógica a adição de 10% de filito é suficiente para melhorar suas características reológicas e sua sinterização. Valores superiores a 10% reduzem a resistência mecânica;
- a sinterização é incompleta para os corpos de prova queimados a 900°C;
- a sinterização é mais eficaz e homogênea a 1100°C. Nesta temperatura observa-se a presença de mulita com maior frequência que em 900°C. A mulita ocorre em coexistência com pouca mica residual e sílica amorfa.

O estudo mostrou que os corpos cerâmicos obtidos de misturas com 10% de filito e queimados a 1100°C apresentaram as melhores características para utilização na indústria de cerâmica estrutural e refratários.

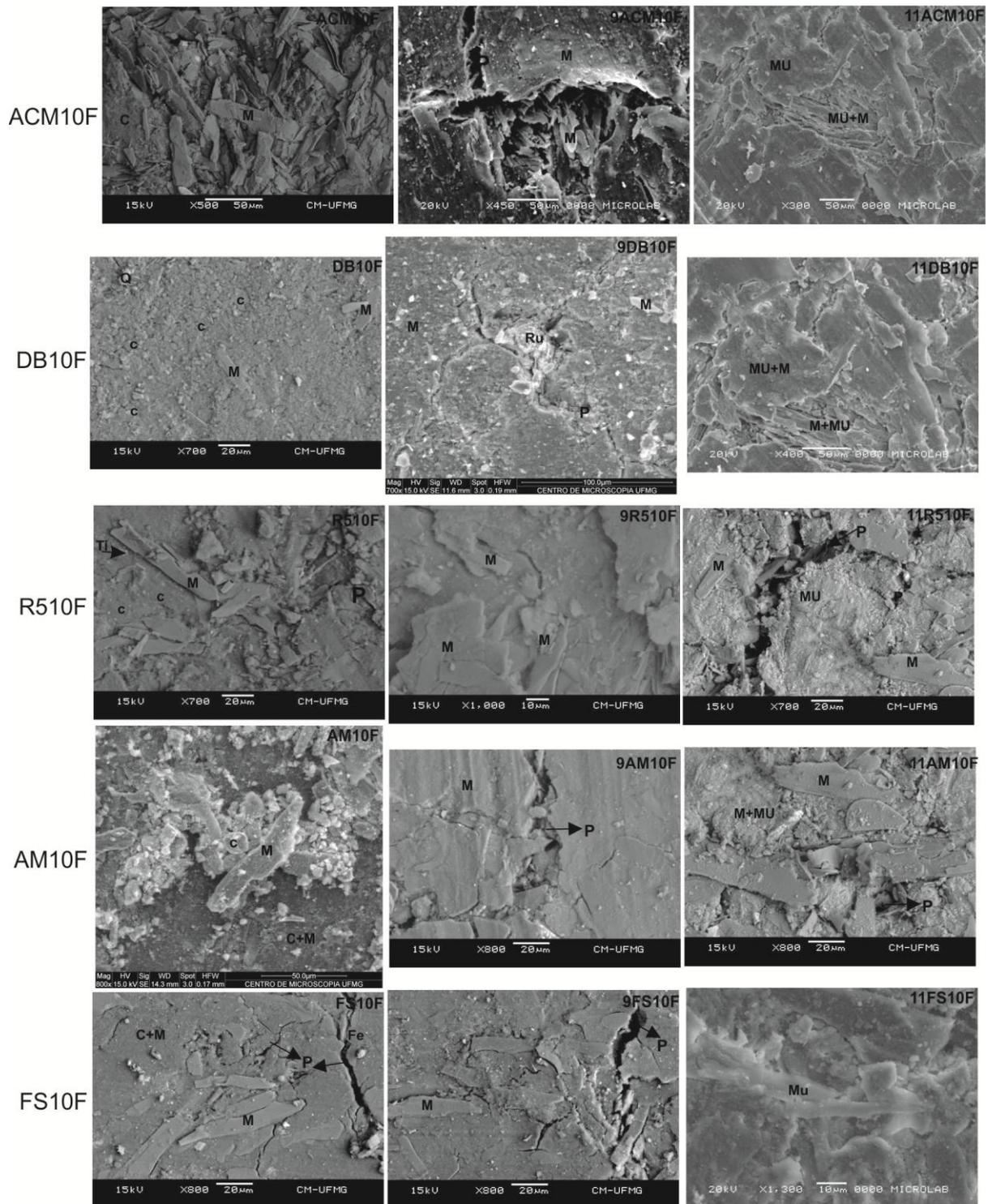


Figura 3 – Fotomicrografias de microsonda eletrônica de varredura (MEV) das misturas naturais e queimadas a 900°C e 1100°C. Imagens elétrons retroespalhados a partir do MEV JEOL JSM - 6360LV (ACM10F, DB10F, R510F, 9R510F, 9AM10F, 11AM10F, FS10F, 9FS10F), imagens MEV -FEG- Quanta 20 (ACM50F, 9ACM50F, 11ACM50F, 9DB10F, AM10F). Q=quartzo, M=Muscovita, Go= Goethita, H=hematita, MU=mulita, P=Porosidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a contribuição financeira da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) para a apresentação deste trabalho neste evento (57ºCBC). O desenvolvimento deste estudo foi feito pelo suporte financeiro da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - PPM-00131-10) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Projeto nº 5501712010-0). Agradecemos ainda a colaboração técnica dos laboratórios de: materiais cerâmicos, difração de raios X, fluorescência de raios X, microlab, do Departamento de Geologia; do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, M.D.C. Caracterização dos depósitos argilosos da porção centro-sul do Sinclinal Moeda, Quadrilátero Ferrífero, MG: macromorfologia, micromorfologia, cristaloquímica, gênese e considerações industriais. 2003, 199p. Tese (Doutorado em geologia e Geoquímica ambiental) - Departamento de Geologia-Escola de Minas DEGEO/UFOP/MG, Ouro Preto.
- (2) SANTOS, M.D.C. Gênese dos corpos argilosos do Morro do Caxambu e da Mina do Vermelhão, Sinclinal Dom Bosco, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. 1998, 176p. Dissertação de Mestrado (Geologia e Petrologia Sedimentar) - Departamento de Geologia-Escola de Minas DEGEO/UFOP/MG, Ouro Preto.
- (3) SANTOS, M.D.C.; VARAJÃO A.F.D.C. Sedimentation and pedogenic features in a clay deposit in Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Geociências*, V.76, n1, p.147-159, 2004.
- (4) PERALTA-SÁNCHEZ M.G.; MORALES-CARRERA A. M.; VARAJÃO, A.F.D.C.; FERREIRA M.M. Viabilidade do uso de argilas caulínicas do quadrilátero ferrífero para a indústria cerâmica. *Cerâmica*, v.57, n.343, p.254-262, 2011.
- (5) MORALES-CARRERA, A.M.; PERALTA-SÁNCHEZ, M.G.; VARAJÃO, A.F.D. C.; FERREIRA, M.M. Aproveitamento de argilas caulínicas naturais e com aditivos do Quadrilátero Ferrífero na obtenção de materiais cerâmicos. In: Berrezueta, E. y Dominguez-Cuesta, M. J. (Eds.), *Técnicas Aplicadas a la Caracterización y Aprovechamiento de Recursos Geológicos-Mineros*, Oviedo, España, 2010. p. 160-169.
- (6) PERALTA-SÁNCHEZ M.G.; MORALES-CARRERA A. M.; VARAJÃO, A.F.D.C. Caracterização tecnológica de cerâmicas obtidas com argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero em misturas com aditivos econômicos. In: 15º ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Goiânia, Go, 2013. *Anais... 2013 in press*.
- (7) FERREIRA, M.M.; VARAJÃO, A.F.D.C.; MORALES-CARRERA, A.M.; PERALTA-SÁNCHEZ, M.G.; DA COSTA, G.M. Transformações mineralógicas e cristaloquímicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p.105-110, 2012.
- (8) ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6460, "Tijolo maciço cerâmico para alvenaria - Verificação da resistência à compressão - Método de ensaio", Rio de Janeiro, RJ, 1984.
- (9) Mackenzie, R. C. "The differential thermal investigation of clays". Mineralogical Soc., London, UK, 1957.
- (10) MURRAY, H.H. Applied clay mineralogy Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Elsevier. 2007.
- (11) CHEN, C. Y.; LAN, G.S.; TUAN, W. H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceram. Intern.*, v.26, p. 715-720, 2000.
- (12) DAVIS, R. F.; PASK, J. A. Diffusion and reaction studies in the system Al₂O₃-SiO₂: *J. Am. Ceram. Soc.*, v.55, n.10, p.525-531, 1972.

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION AND CHIMISTRY OF POTTERY MADE FROM MIXING KAOLINITIC CLAYS AND PHYLLITE OF REGION QUADRILÁTERO FERRÍFERO-MINAS GERAIS

ABSTRACT

The mineralogical, chemical and morphological properties of test specimens made from ceramic raw materials of low economic value of the Iron Quadrangle region-MG were determined to the application in structural ceramics. Ferruginous kaolinitic clay and kaolinite were mixed with different proportions (10, 30 and 50%) with phyllite. The best results mechanical and morphological were obtained for mixtures of 10% phyllite has independent sample basis. The specimens sintered at 900°C do not show complete sintering (the thermal decomposition of kaolinite metakaolin without forming mullite). The burning at 1100°C allows better sintering and the formation of mullite in some samples.

Key-words: KAOLIN, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, SEM