

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ARGILAS DO VALE DO ASSÚ/RN UTILIZADO NA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

Melise Carina Duarte de Almeida ⁽¹⁾, Igor Jefferson Cabral Araújo ⁽²⁾, Kerson Carlos Lima dos Santos ⁽¹⁾, Andréa Santos Pinheiro ⁽³⁾, José Nildo Galdino ⁽³⁾,

⁽¹⁾ Escola de Ciências e Tecnologia (ECT), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Avenida Sen. Salgado Filho, Campus Lagoa Nova, Caixa Postal 1524, 59078-900, Natal/RN (meliseduarte@hotmai.com).

⁽²⁾ Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

⁽³⁾ Laboratório de Ensaios de Materiais (LABEMAT), Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGÁS-ER).

Resumo

O estado do Rio Grande do Norte se destaca como um importante polo de indústria de cerâmica vermelha, onde estas empresas estão concentradas nas proximidades de Natal, no vale do Rio Assú, e na região do Seridó. Além destes pontos, elas podem ainda ocorrer dispersas, em diversos municípios. Este estudo tem por objetivo avaliar o potencial de argilas oriundas da região do vale do Assú utilizadas na produção de peças cerâmicas. Para tanto, foram realizados ensaios para caracterização química e mineralógica, utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX) com perda ao fogo e Difractometria de Raios-X (DRX), respectivamente. Além disso, foi feito o ensaio de Índice de Plasticidade, Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termodiferencial (DTA). Posteriormente, o material foi sinterizado nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C, para determinar propriedades como: Absorção de Água, Porosidade Aparente, Densidade Aparente, Retração Linear de Queima e Limite de Ruptura a Flexão. Sendo realizada também, análise de Microscopia Eletrônica de Varredura na argila in natura e da superfície de fratura dos corpos de prova após ensaio de flexão. As argilas estudadas apresentam propriedades para confecção de produtos de maior valor agregado em comparação aos atuais produtos fabricados pelas indústrias no Vale do Assú.

Palavras-chave: Caracterização, Argila, Vale do Assú, Cerâmica Vermelha.

INTRODUÇÃO

O setor cerâmico, em especial as indústrias de cerâmica estrutural (ICE's), figura entre as cadeias produtivas de maior importância na economia potiguar, principalmente em municípios do interior do Estado. O vale do Açu, a região do Apodi e o Seridó destacam-se pela concentração das ICE's, embora haja unidades produtivas espalhadas em todo o Estado ⁽¹⁾.

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo cerâmico, as matérias primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico. As principais matérias-primas plásticas utilizadas no preparo das massas de revestimentos são argilas plásticas (queima branca ou clara), caulim e argilas fundentes (queima vermelha) ^(2,3).

Neste trabalho será apresentado um estudo preliminar das propriedades e características das matérias-primas utilizadas e dos produtos da indústria cerâmica vermelha, com impacto direto no processo produtivo desse setor, avaliando uma maior possibilidade de uso dessas matérias-primas, principalmente no que diz respeito à produção de produtos cerâmicos de maior valor agregado, e melhor aproveitamento tecnológico de suas características, proporcionando melhoria na qualidade dos produtos já produzidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram coletadas duas amostras de argila utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha no Vale do Assú, ambas foram fornecidas pela empresa A.B. Cerâmica LTDA, localizada no município de Itajá.

As matérias-primas foram secadas na estufa a 110°C durante 24 horas. Posteriormente foram moídas e passadas em peneira de 100 mesh (μm), para ensaios de caracterização física, química e mecânica.

ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

A composição química foi determinada pelo método semiquantitativo da amostra em pó, sob atmosfera de vácuo, em espectrômetro de fluorescência de

raios-X, Shimadzu, modelo EDX 720, o qual identifica elementos contidos entre os elementos Sódio (Na) a Urânio (U).

A análise mineralógica foi feita por um difratômetro de raios-X (DRX) Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com a tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram identificados entre 2° e 80° com ângulo 2θ a uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$

ANÁLISE TÉRMICA

Em cada argila foram realizadas as seguintes análises térmicas: Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG), no equipamento TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão de $50 \text{ ml}/\text{min}$ e utilizando-se um cadinho de platina com 15 mg, aproximadamente.

A perda ao fogo foi feita após o material ser secado em uma estufa por 24 horas a temperatura de 110°C , onde este foi aquecido em forno mufla até 1000°C por uma hora.

ÍNDICE DE PLASTICIDADE

A plasticidade da argila A foi avaliada através da determinação dos limites de Atterberg: Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP), compondo o Índice de Plasticidade (IP). Estes índices foram determinados com auxílio do aparelho de Casagrande, de acordo com as normas NBR 7180 (ABNT, 1984b) ⁽⁴⁾ e NBR 6459 (ABNT, 1984c) ⁽⁵⁾.

DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES

A definição das formulações teve como parâmetro a composição de massa utilizada pela indústria cerâmica que forneceu as argilas. Atualmente a mistura é de uma porção da argila não plástica para duas porções da argila plástica. Neste trabalho foram feitas três formulações, sendo uma formulação igual à utilizada pela indústria e as demais variando a quantidade de argila plástica acima e abaixo da formulação utilizada na indústria, conforme Tabela 01.

Tabela 01: Formulações das argilas.

FORMULAÇÕES	Argila A (Plástica)	Argila B (Baixa Plasticidade)
AM 01	1	1
AM 02	2	1
AM 03	3	1

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Para os ensaios tecnológicos foram confeccionados corpos de prova de 20g de perfil retangular em quadruplicatas, com dimensões 10x10x100mm com 10% de umidade, conformados sob pressão de 300 Kgf/cm². Depois de preparados, a etapa seguinte constituiu-se em secagem a 110 °C durante 24 horas. A queima dos corpos de prova foi realizada em forno tipo mufla em temperaturas de 800°C, 850 °C, 900 °C e 950°C, da temperatura ambiente até 450°C, com taxa de 10°C/min, de 450°C a 550°C a taxa aplicada foi de 5°C/min, com patamar de 30 minutos. Desta temperatura até a temperatura final desejada, a rampa de aquecimento foi de 10°C/min, com patamar de 60 minutos. Realizaram-se pesagens e medições dos corpos de prova em todas as etapas de secagem e sinterização. Os corpos de prova sinterizados foram submetidos aos ensaios de Arquimedes para obtenção dos dados de AA, MEA e PA.

Também foi avaliado a Retração Linear de Queima (RLQ) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF), este ultimo ensaio feito em máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-1 250kN, adaptada para flexão em três pontos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

A composição química das argilas A e B, determinada por FRX, podem ser observadas na Tabela 02. O material é composto essencialmente por SiO₂, Al₂O₃, MgO e K₂O. O óxido SiO₂ presente nas duas argilas é essencialmente do Quartzo e do argilomineral Montmorilonita presente nestas argilas, confirmado pelo Difractograma de Raios-X mostrado pelas Figuras 1 e 2, para as argilas A e B, respectivamente.

Os teores de óxido de ferro de 5,82% presente na argila A e de 6,38% na argila B, que confere aos produtos uma coloração avermelhada após queima, como foi constatado nas argilas em estudo. A perda ao fogo foi aproximadamente de 7% para a argila A e de 3% para a argila B, que são basicamente devido às perdas de água da estrutura do argilomineral montmorilonita. O maior percentual de perda ao fogo da Argila A em relação à Argila B se deve a maior concentração de argilomineral presente nesta argila.

Tabela 02 - Composição química (%) das Argilas A e B.

Argila/Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MnO	V ₂ O ₅	P.F.
Argila A	45,88	33,56	5,82	4,10	2,32	0,80	0,73	0,09	0,05	7,11
Argila B	52,58	35,23	6,38	1,60	0,43	0,25	0,17	0,24	0,01	3,19

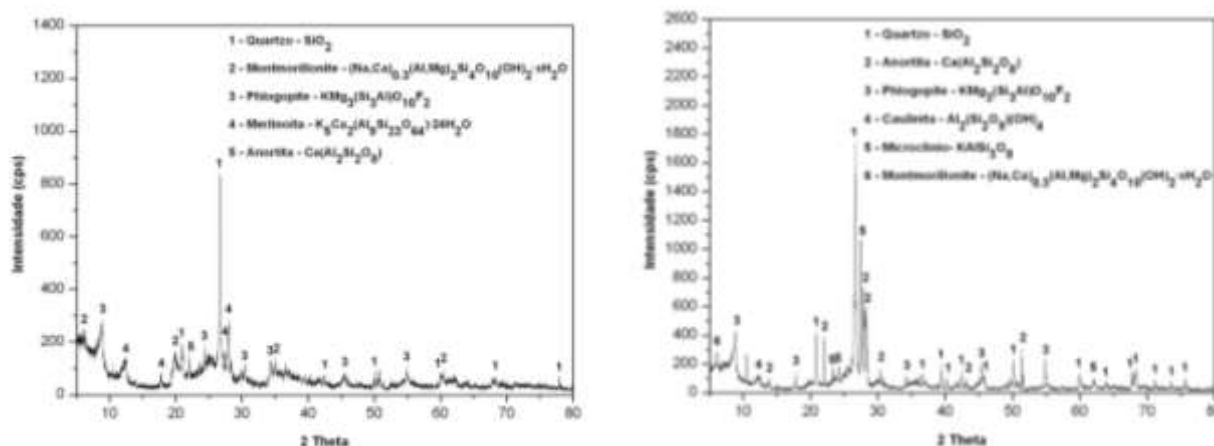


Figura 01 – Difratoograma apresentando as fases cristalinas identificadas nas Argilas A e B.

ANÁLISE TÉRMICA

As curvas de Análise Termogravimétrica (TG) das argilas A e B são visualizadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Para Argila A, ocorre dois eventos, um referente à água livre, adsorvida nas partículas, apresentando uma perda de massa de 4,2%, com pico na temperatura de 48°C e o segundo evento referente à liberação de hidroxila da estrutura do argilomineral montmorilonita (confirmado pelo difratograma da referida argila) com perda de aproximadamente 5,4%, com pico máximo na temperatura de 451°C.

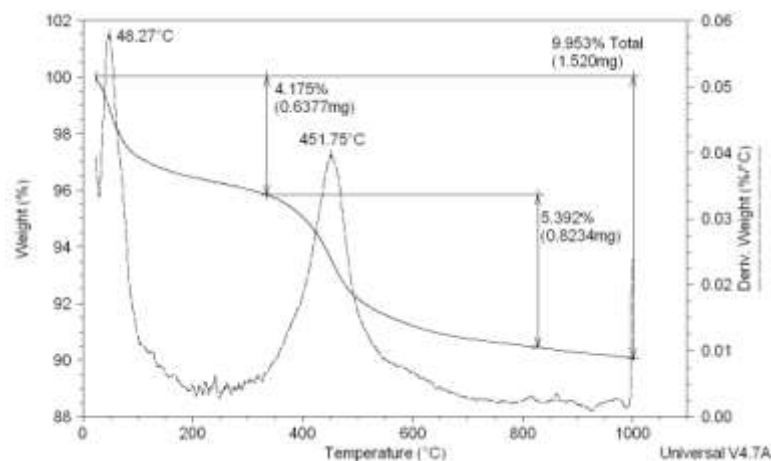


Figura 02 - Curva de termogravimetria da Argila A

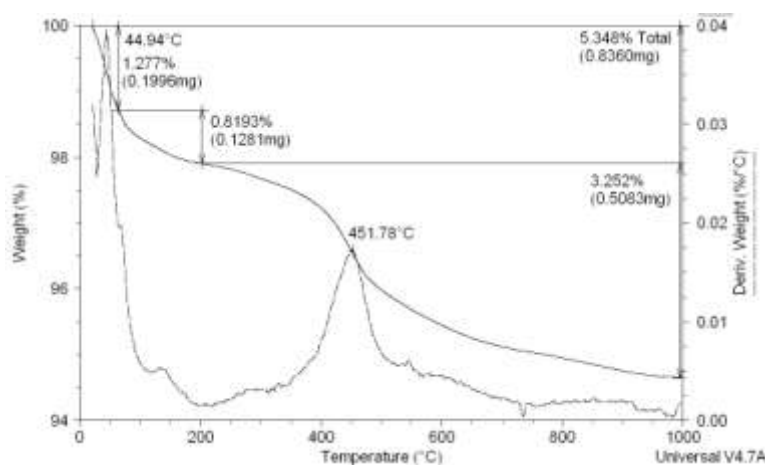


Figura 03 - Curva de termogravimetria da Argila B

Para Argila B, observam-se três eventos, o primeiro corresponde a água adsorvida com pico em 45°C, com perda de massa de 1,2%, o segundo evento está associado à decomposição de matéria orgânica do material, com 0,8% de perda e o terceiro, refere-se à liberação da água de estrutura dos argilominerais caulinita e montmorilonita, este confirmado pela análise de difratometria.

As Figuras 04 e 05 apresentam as Análises Térmicas Diferenciais (DTA) das Argilas A e B, respectivamente. Na Figura 04, Argila A, a curva exibe um pico endotérmico que ocorre entre 25°C e 150°C, corresponde à evaporação da água adsorvida, e outro pico endotérmico entre 416°C e 500°C devido liberação da hidroxila da estrutura do argilomineral montmorilonita, na sequencia há um evento exotérmico observado entre 838°C e 910°C, referente à formação da fase espinélio Si-Al. Na Figura 05, a curva DTA da argila B exibe dois picos endotérmicos, o primeiro entre 45°C e 150°C, referente à evaporação da água adsorvida, e o segundo entre 386°C e 453°C devido à reação de liberação da água de estrutura dos argilominerais.

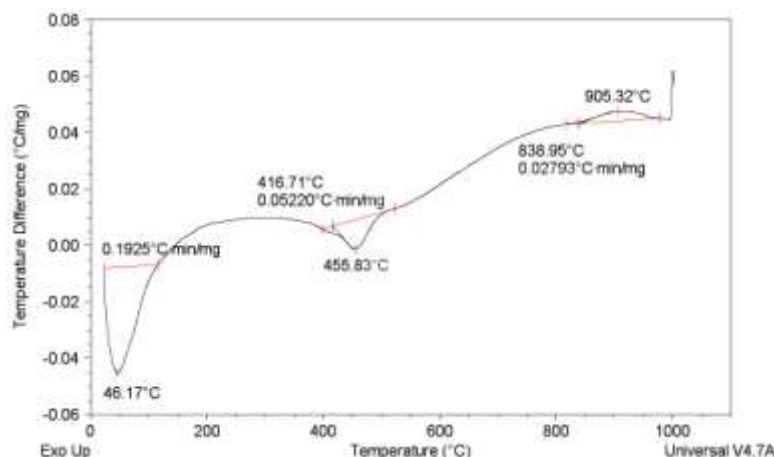


Figura 04 - Curva termodiferencial da amostra da argila A.

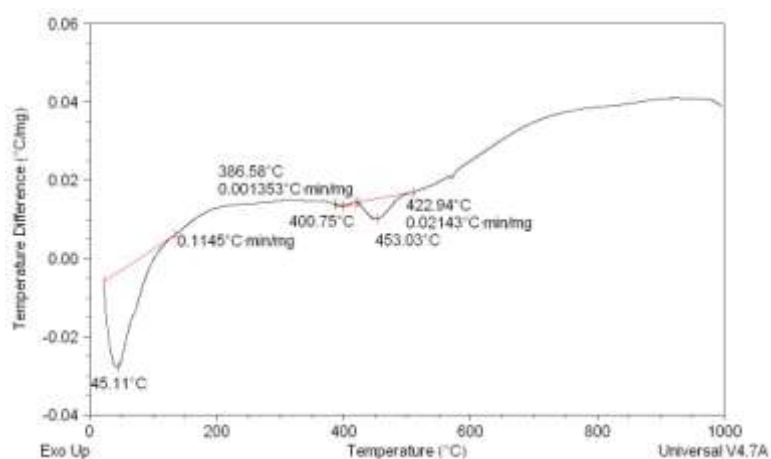


Figura 05 - Curva termodiferencial da amostra da argila B.

ÍNDICE DE PLASTICIDADE

Para a argila A, o limite de liquidez (LL) obtido foi 46,85 e o limite de plasticidade (LP) 29,07, assim o Índice de Plasticidade (IP) foi 17,78, sendo classificada como argila altamente plástica. Isto é importante visando o processamento das matérias primas, uma vez que a plasticidade facilita o processo de extrusão, reduz o desgaste do equipamento de moagem e de conformação (prensa) e confere aos produtos cerâmicos um ótimo acabamento superficial ⁽⁶⁾, por outro lado, esse tipo de argila apresenta dificuldade de secagem e necessita de blenda com outras argilas de baixa plasticidade. Já a argila B não apresentou plasticidade, possivelmente em uma classificação granulométrica essa matéria prima seja classificada como silte. A função dessa argila na formulação é reduzir a plasticidade, ajustando à formulação as necessidades do processo, evitando trincas

durante a secagem e defeitos geométricos (desvios de esquadro e diferenças de tamanho dos produtos).

PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

Os resultados das propriedades tecnológicas são apresentados nas Figuras de 06 a 10. A Massa Específica Aparente (MEA), Porosidade Aparente (PA), Retração Linear (%) e Absorção de Água(%) são apresentadas nas Figuras 06 a 09. Observa-se que, para estas propriedades, entre as temperaturas de 800°C e 900°C houve pouca variação e entre 900° e 950° houve uma variação mais acentuada. Essa redução de porosidade e consequente redução da porosidade e elevação da massa específica podem ser justificadas pela atuação dos elementos fundentes (Anortita, Flogopita) presente nas argilas, principalmente Argila A, conforme já apresentado na análise química desta argila.

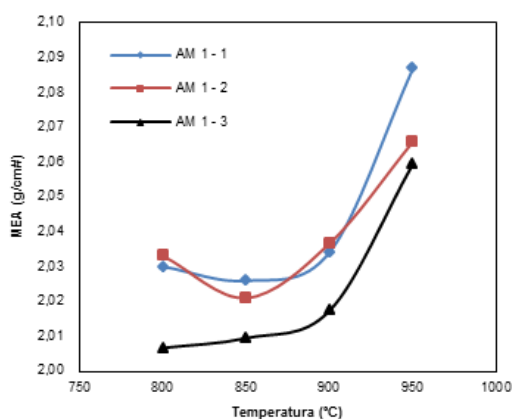


Figura 06– Massa Específica Aparente (g/cm^3)

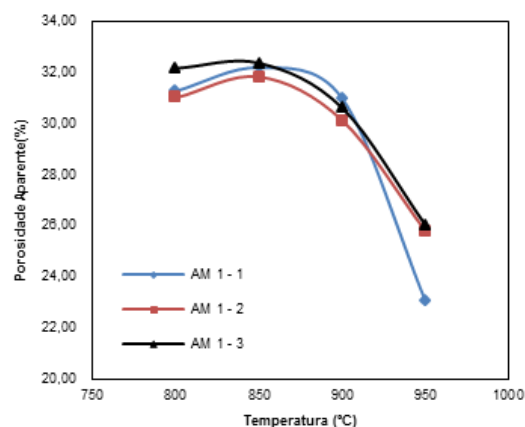


Figura 07– Porosidade Aparente (%)

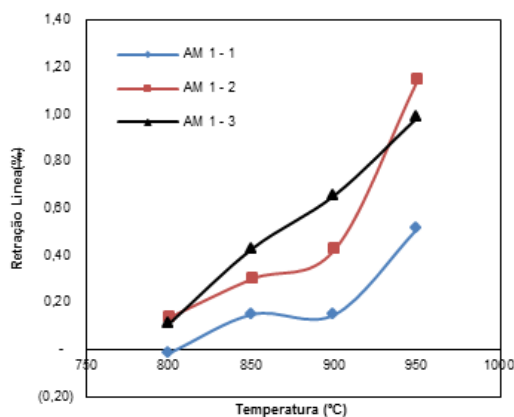


Figura 08– Retração Linear (%)

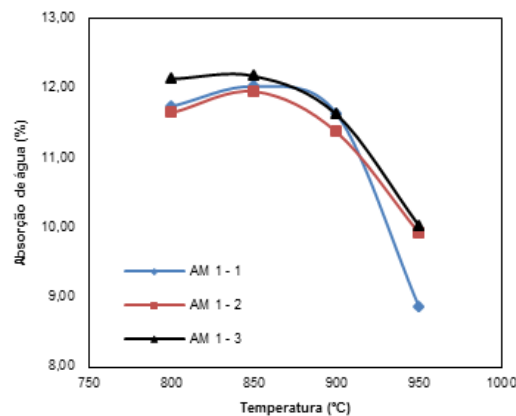


Figura 09– Absorção de Água (%)

Os resultados mostram que a variação de MEA, PA, RL e AA em relação ao tipo de formulação foram aproximados, não tendo uma tendência predominante. Já para Resistência Mecânica à Flexão houve variações significativas, conforme pode ser constatado na Figura 10. A Formulação AM-01 que tem o maior percentual de argila não plástica, 50%, consequentemente o maior percentual de resíduo, foi a que apresentou os menores valores RMF.

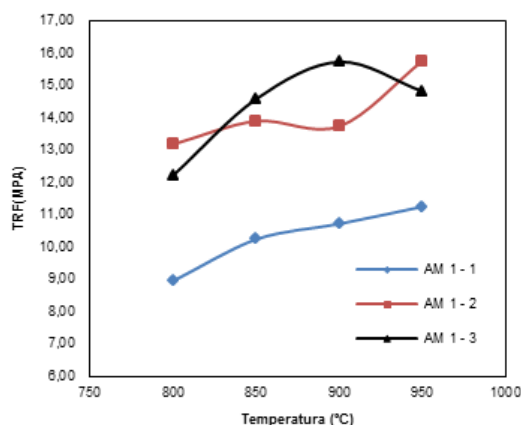


Figura 10– Resistencia Mecânica á Flexão(Mpa)

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de fratura da formulação AM 02 são apresentadas pelas Figuras 11 a 13, onde mostra a evolução da sinterização da dessa formulação entre as temperaturas de 850°C e 950°C. As camadas, foliações, são ortogonais a superfície de fratura, consequência da forma de compactação dos corpos de provas.



Fig. 11: Micrografia de MEV da AM 02 a 850°C, 1000x.

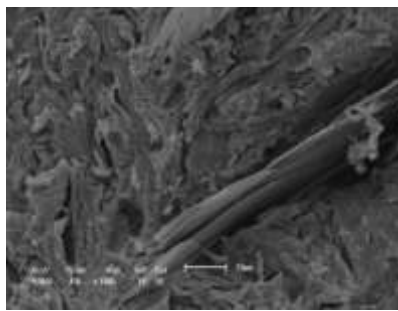


Fig. 12: Micrografia de MEV AM 02 a 900°C, 1000x.

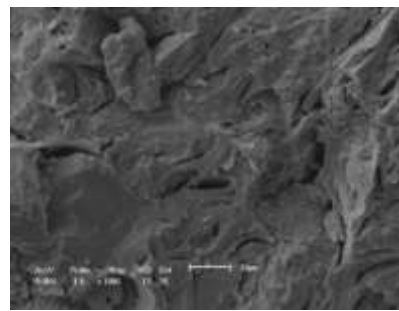


Fig. 13: Micrografia de MEV AM 02 a 950°C, 1000x.

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de fratura das formulações AM 01, AM 02 e AM 03 sinterizadas a 900°C são apresentadas pelas Figuras 14 a 16, respectivamente. Observa-se pelas imagens uma significativa redução da porosidade da formulação AM 03 em relação a AM 01, justificada pela quantidade de minerais de maior granulometria, como o quartzo, presente na Argila B, onde amostra AM 01 contém 50% dessa argila enquanto a amostra AM 03 contém apenas 25%.

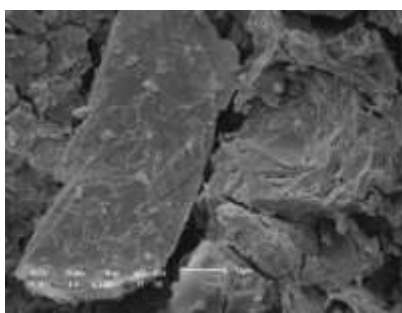


Fig. 14: Micrografia de MEV AM 01 a 900°C, 1000x.

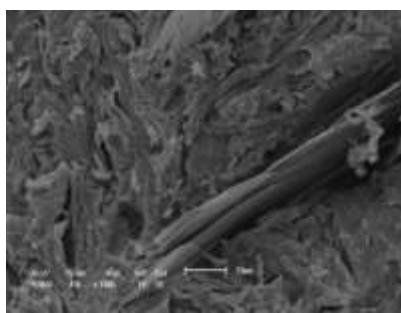


Fig. 15: Micrografia de MEV AM 02 a 900°C, 1000x.

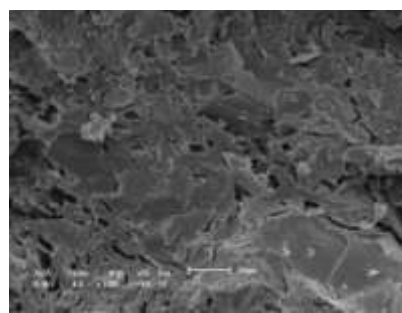


Fig. 16: Micrografia de MEV AM 03 a 900°C, 1000x.

CONCLUSÕES

As argilas estudadas apresentam propriedades tecnológicas para confecção de produtos de maior valor agregado em comparação aos atuais produtos fabricados pelas indústrias no Vale do Assú. A argila denominada de Argila A apresenta excelente plasticidade e em proporção de mistura adequada, com argilas de menor plasticidade, pode-se confeccionar desde blocos de vedação até produtos estruturais.

As formulações AM 02 e AM 03 apresentaram propriedades tecnológicas semelhantes o que defini uma faixa de mistura (66,6% a 75% da Argila A) que a indústria pode usar para confeccionar produtos, como bloco de vedação e lajotas, sem ter perdas da qualidade desses produtos.

O uso da Argila B em proporção acima de 33,3% pode comprometer as propriedades dos produtos cerâmicos, principalmente a resistência mecânica.

REFERÊNCIAS

1. SALES JUNIOR, J.C.C. Avaliação da potencialidade de argilas de queima clara como matérias-primas para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos. Dissertação de mestrado. UFRN, Natal, 2008.
2. CAVALCANTI, R. B., SOUSA, M.R. Análise das propriedades tecnológicas dos produtos da cerâmica vermelha da cidade do Apodi. Holos, Ano 25, Vol. 4, p. 113-119.
3. CELIK, H. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. Applied Clay Science, vol. 50, p. 245–254, 2010.
4. NBR 7180. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 3 p., 1984.
5. NBR 6459. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 6 p., 1984.
6. SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2º edição, Edgard Blucher, São Paulo, 1989.