

EFEITO DA ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CAULIM EM UMA FORMULAÇÃO DE ARGILAS PREDOMINANTEMENTE ILÍTICA

R. J. S. Castro^a, R. A. L. Soares^b, M.C. Bina^a.

^aInstituto Federal Catarinense – IFC

^bInstituto Federal do Piauí – IFPI

^ae-mail: raimundo.castro@ifc-videira.edu.br

RESUMO

O resíduo de caulim é um resíduo que tem trazido problemas de ordem ambiental, pois 75% da matéria prima utilizada para beneficiamento de caulim se transforma em resíduo. Este trabalho tem por objetivo verificar o efeito da adição de resíduo de caulim em uma formulação de argilas predominantemente ilítica. Todas as matérias primas foram moídas a seco, analisadas do ponto de vista granulométrico, químico e mineralógico. Os corpos de prova foram confeccionados por prensagem uniaxial, queimados em forno elétrico em três temperaturas: 1080°C, 1120°C, 1160°C, depois foram realizados ensaios tecnológicos: RL, AA, TRF, e por último analisados microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a utilização do resíduo de caulim com até 16% em uma argila predominantemente ilítica aumentam a resistência mecânica, com valores superiores as exigidas por norma para produção de revestimento semi-poroso conforme a NBR 13817 da ABNT.

Palavras-chave: Revestimento semi-poroso, resíduo de caulim, ilita, moscovita, caulinita.

INTRODUÇÃO

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil é constituído por 94 empresas, com 117 plantas industriais instaladas em 18 estados brasileiros. Essas empresas têm sua maior concentração em São Paulo e Santa Catarina e estão em expansão na região Nordeste do país. É um segmento produtivo de capital essencialmente nacional e também um grande gerador de empregos, com mais de 25 mil postos de trabalho diretos e em torno de 200 mil indiretos ao longo de sua cadeia produtiva. Os fabricantes brasileiros estão alinhados com a melhor tecnologia disponível no mundo e a quase totalidade de sua produção está em conformidade com as normas internacionais de qualidade⁽¹⁾.

Cada vez mais o setor cerâmico tem sido utilizado com o objetivo de dar destinos aos mais diversos tipos de resíduos, por vários fatores, tais como: redução do impacto ambiental provocado pelos mesmos, redução dos custos produtivos ao serem incorporados nos produtos, redução do uso das matérias primas e busca da melhoria da qualidade técnica⁽²⁾.

Devido ao aumento da produção de produtos cerâmicos que necessitam dos mais diversos tipos de minerais e que para serem incorporados em massa cerâmica necessitam de um beneficiamento prévio, grandes volumes de resíduos são gerados, em particular o do beneficiamento de Caulim, pois 75% de todo o volume de material que entra no processo de beneficiamento se transforma em resíduo, material que vem trazendo problemas ao meio ambiente que, muitas vezes sem nenhuma modificação do seu estado natural, é lançado em encostas de estradas e margens de rios ou diretamente ao solo. Embora não sendo um produto tóxico, podem trazer problemas de saúde as pessoas que inalam o seu pó fino, sem contar a mudança do aspecto natural do meio ambiente⁽³⁾. Vários estudos já foram realizados com o objetivo de tornar o resíduo de caulim matéria prima alternativa na indústria cerâmica, principalmente para a produção de corpos cerâmicos porosos e revestimentos com baixos teores de óxidos corantes. Este trabalho foi desenvolvido com objetivo verificar o efeito da adição de resíduo de caulim em uma formulação de argilas predominantemente ílítica, (massa básica de uma indústria), ideal para produção de revestimento semi-poroso, e utilizando-se a moagem a seco.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas (massa básica e o resíduo de caulim) foram inicialmente submetidas a um processo de secagem, sendo realizada em estufa elétrica a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas. Após essa secagem o resíduo foi submetido a moagem a seco por moinho de bolas por 1 hora em rotação de 210 rpm e, em seguida, passado na peneira ABNT N° 200, com malha igual a 0,074 mm. A massa básica foi colhida em um dos cilos da indústria e passou por completo na peneira ABNT N° 40 com granulometria inferior a 0,42 mm. As matérias primas foram analisadas do ponto de vista granulométrica realizadas através da classificação de partículas por difração a

laser, utilizando-se um granulômetro modelo 920L do fabricante CILAS, auxiliado com o programa The Particle Expert e, como meio dispersante, utilizou-se água.

Em seguida, as matérias primas foram separadamente acondicionadas em recipientes plásticos codificados para o início da formulação e depois serem caracterizados. Para analisar a mineralogia das matérias primas, ensaios de DRX foram realizados com material moído abaixo de 325 mesh (44 μm). O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XDR 6000, utilizando radiação Cu K α e ângulo de varredura 2 θ , variando de 5 a 80°. As fases presentes nas amostras de cada matéria prima foram analisadas com o auxílio do software XPert HighScore, da Philips, que faz a comparação entre os picos obtidos no difratograma com cartas padrões JCPD, cadastradas no ICDD (*Internacional Centre for Diffraction Data*). A composição química das matérias primas foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). Para isso, utilizou-se o equipamento espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720, que utiliza o método semi-quantitativo, numa atmosfera de vácuo.

As matérias primas, após moagem e secagem, como já citadas, foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,01g, dosadas e homogeneizadas em sacos plásticos devidamente codificados, para em seguida, serem umidificadas e granuladas. O processo deu origem a cinco formulações com as seguintes codificações: R2, R4, R8, R16 e R32, com os seus respectivos percentuais mostrados na Tabela 1. a seguir.

Tabela 1 - Composição de cada formulação em função das matérias primas.

Formulações	Percentual mássico das matérias primas	
	massa básica	resíduo
MB	100%	0 %
R2	98 %	2 %
R4	96 %	4 %
R8	92 %	8 %
R16	84 %	16 %
R32	68 %	32 %

Depois de formuladas e secas, as massas foram umidificadas com água a um teor de umidade em (± 10)%. Em seguida, granuladas em peneira ABNT N° 40. O pó granulado foi separado em porções de 14g e após 24h de descanso foram confeccionados de cada formulação 5 réplicas com as dimensões de (60,0 x 20,0 x 5,0) mm³, por prensagem uniaxial sob uma pressão de 25 MPa, utilizado-se uma prensa hidráulica Schulz modelo PHS, com capacidade para 15 toneladas. Após a obtenção dos corpos-de-prova, estes foram submetidos à secagem em estufa elétrica a 110°C \pm 5°C por um período de 24 horas e posteriormente queimados em um forno elétrico JUNG modelo 2314 com temperatura máxima de trabalho de 1400°C, nas temperaturas de 1080°C, 1120°C e 1160°C, com taxa de aquecimento fixada em 10°C/min até a temperatura final e o tempo de patamar foi fixado em 10 minutos. 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 do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550 de marca Shimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra que a massa básica apresenta uma granulometria mais fina que a do resíduo o que pode trazer a massa uma melhor cinética de sinterização, aumentar a resistência mecânica dos corpos a verde, já o resíduo de caulim apresenta uma granulometria maior, o que pode favorecer um melhor empacotamento dos grãos, reduzir a retração de secagem e minimizando os efeitos deletérios produzidos durante a secagem⁽³⁾.

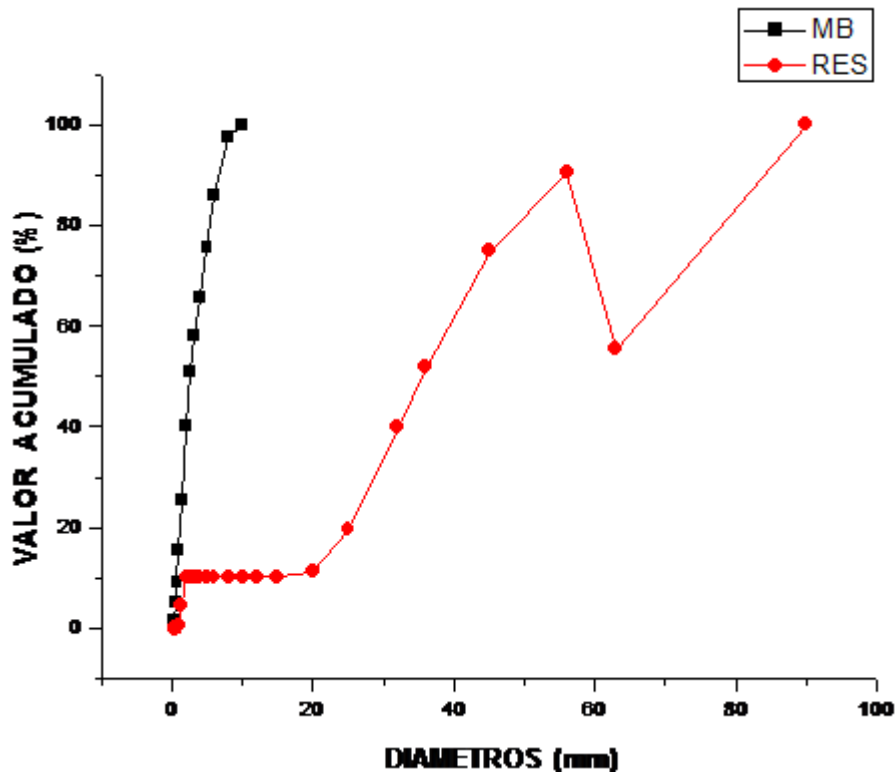


Figura 1 - Distribuição granulométrica das matérias primas.

Observa-se, conforme a Tabela 2, que a massa básica apresenta elevado teor de óxido de silício SiO_2 (48,5%), que se deve à presença de quartzo SiO_2 , elementos presente em argilas além da illita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2]$ e outros minerais argilosos e não argilosos que possuem o silício na sua composição química, bem como um baixo teor de alumina Al_2O_3 (23,8%), se comparado ao valor teórico da caulinita, que é 39,5% de Al_2O_3 . A razão silício/alumina é de 2,0, que pode evidenciar a presença de sílica livre, pois quanto menor esta razão maior o teor de argilominerais e evidenciará maior plasticidade. Há elevado teor de óxido de potássio K_2O (6,1%), podendo este estar presente na argila, fazendo parte do ortoclásio ou fazendo parte da estrutura cristalina de argilominerais da illita, Os teores de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) são baixos e estão geralmente associados à presença de minerais como CaCO_3 (calcita) e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita). Já o óxido de ferro Fe_2O_3 (9,7%), deve estar substituindo parcialmente o alumínio na rede cristalina dos argilominerais, atua como redutor da refratariedade, formador de fase vítrea e dá ao corpo cerâmico uma cor vermelha quando o teor for acima de 2%.

O resíduo de caulim possui um teor elevado de óxido de silício SiO_2 (59,9%) e de alumina Al_2O_3 (30,0%), apresentando uma razão silício/alumina de 1,99, valor este bem próximo da massa básica.

Outro ponto observado é o considerável teor de óxido de potássio K_2O (4,2%). Este óxido se deve a presença de ortoclásio. Devido ao teor elevado de alumina e ao baixo teor de óxido de Fe_2O_3 (0,9%).

Tabela 2- composição química das matérias primas utilizadas:

óxidos presentes	massa básica(%)	resíduo de caulim (%)
SiO_2	48,5	59,9
Al_2O_3	23,8	30,0
K_2O	6,1	4,2
Fe_2O_3	9,7	0,9
MgO	1,9	0,0
CaO	0,4	0,0
TiO_2	0,8	0,0
outros	8,8	1,1
PF	6, 6	3,9
TOTAL	100%	100%

Conforme análise mineralógica verificada a través das Figuras 2 e 3 a massa básica (Figura 2) apresentou quatro fases cristalinas a ilita $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2]$, quartzo (SiO_2), ortoclásio $[\text{K}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8]$ e a vermiculita $[(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. 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 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 em presença de água ou quando submetida a 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.

O difratograma do resíduo de caulim (Figura 3) Identificam-se quatro fases cristalinas: o quartzo (SiO_2); a moscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], que atua como um fundente em temperaturas mais elevadas; o ortoclásio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); e a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que é um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperatura de queima. A presença destas três fases se deve ao processo de formação da caulinita, quer por intemperismo quer por ação hidrotermal da transformação do feldspato em caulinita, onde o mesmo deve passar por uma forma intermediária que é a mica moscovita⁽⁴⁾.

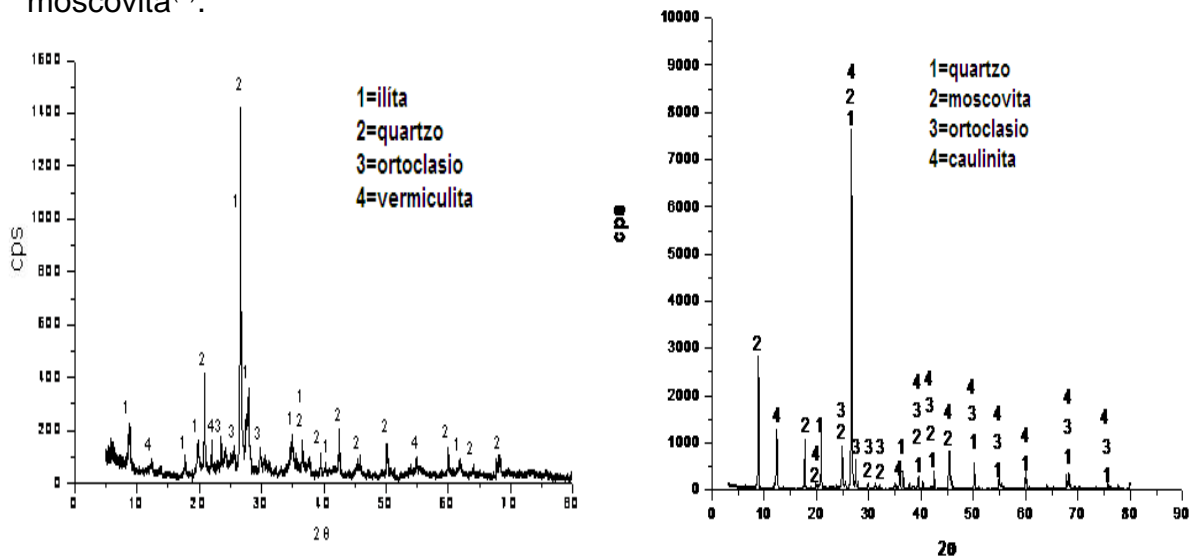


Figura 2

Figura 3

Figura 2- Difratograma de raios-X da massa básica

Figura 3- Difratograma de raios-X do resíduo de caulim

O que se observa conforme (Figura 4) é que à medida que a temperatura aumenta para as mesmas formulações os valores para retração também aumentam. Isto se deve às reações provenientes do ortoclásio contido na massa básica verificada na (Figura 2), pois a medida que a temperatura vai aumentando a sinterização em fase líquida aumenta reduzindo a porosidade e por conseguinte aumentando a retração de queima, um dos motivos deste aumento de fase líquida também é favorecida devido a presença de mica moscovita contida no resíduo de caulim verificados na (Figura 3), e que também se observa é que para uma mesma faixa de temperatura até 1120°C, quando aumenta o teor de resíduo a retração está reduzindo de valor, este fato se deve ao aumento do teor de grãos de maior granulometria, reduzindo a

cinética de sinterização do produto, tornando-os menos reativos que na temperatura de 1160°C, sendo que para a temperatura de 1160°C os corpos produzidos com até 16% de resíduo tiveram um retração maior que os corpos produzidos a partir da massa básica, isto se deve a maior reação proveniente da mica moscovita e da caulinita contidas no resíduo de cauim, pois a esta temperatura se tornam mais reativos.

As normas mundiais escolheram como um dos parâmetros de classificação das placas cerâmicas a absorção de água, pois está diretamente relacionada à porosidade das mesmas⁽¹⁾.

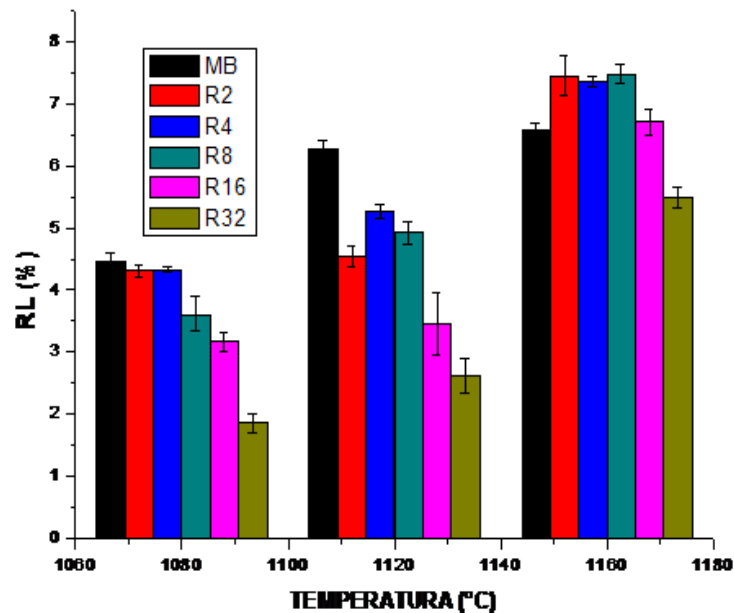


Figura 4- Retração Linear de queima das amostras.

O que se observa conforme (Figura 5) é que à medida que a temperatura aumenta para as mesmas formulações os valores para absorção de água diminuem, isto se deve ao fato que a medida que a temperatura aumenta as reações de sinterização vão atingindo o seu maior grau, tornando o produto mais denso e com menor absorção, fato corroborado com a retração linear de queima visto na (Figura 4), e que dentro da mesma faixa de temperatura a medida que aumenta-se o teor de resíduo a absorção de água aumenta, conforme a ABNT em sua norma NBR 13817⁽⁵⁾, baseada na ISO 13.006/1995⁶ que estabelece a classificação do revestimento cerâmico de acordo com sua absorção de água em semi-poroso, cuja $6\% < AA \leq 10\%$, todas as formulações dentro do erro estatístico estão em conformidade com este

parâmetro para a temperatura de 1080°C, e para a temperatura de 1120 °C as formulações com até 8% de resíduo estão abaixo dos níveis de absorção estipulado para revestimento semi-poroso, já a temperatura 1160°C todas as formulações apresentaram absorção bem abaixo do estipulado para revestimento semi-poroso, isto se deve ao fato de ser esta temperatura em que todas as formulações apresentaram o maior grau de sinterização e que os corpos produzidos a partir da formulação R4 apresentaram o menor grau de absorção de água.

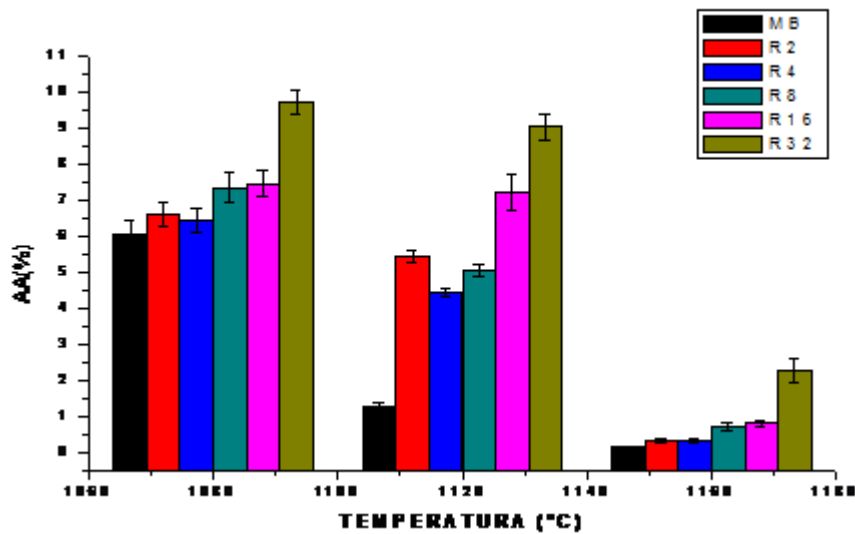


Figura 5- Absorção de água das amostras.

O que se observa conforme (Figura 6) é que à medida que a temperatura aumenta para as mesmas formulações os valores para tensão de ruptura a flexão aumentam dentro do erro estatísticos quase que linearmente, isto vem a corroborar com o visto com a absorção de água na (Figura 5), e que a medida que aumentam os teores dentro da mesma faixa de temperatura há uma redução na resistência mecânica, isto se deve ao aumento da quantidade de grãos de maior granulometria que aumenta a porosidade do material reduzindo a cinética de sinterização e conseqüentemente a resistência mecânica, de acordo com a NBR 13.818/1997⁽⁷⁾ que estipula a TRF ≥ 18 MPa, as formulações com até 16% de resíduo nas temperaturas de 1080°C e 1120°C estão dentro deste parâmetro, já a temperatura de 1160°C todas formulações apresentam resistência superior ao permitido por norma.

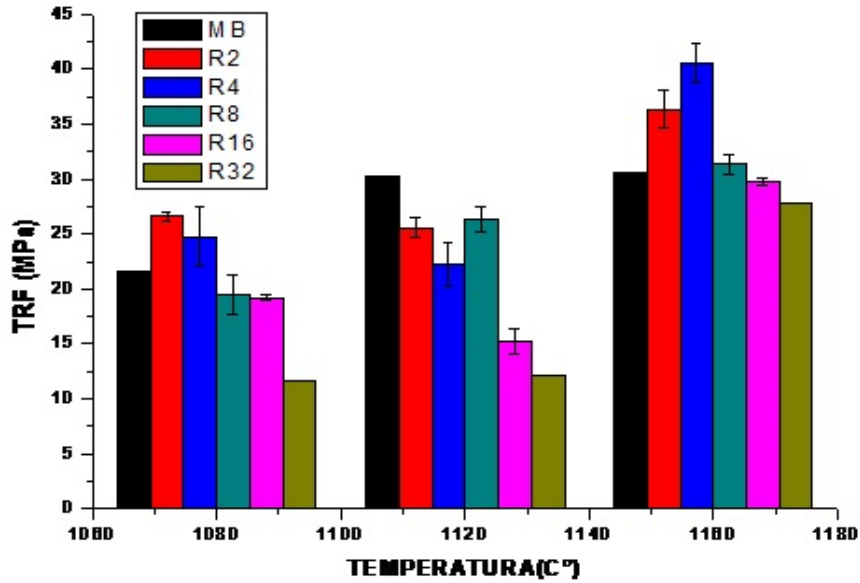


Figura 6- Tensão de ruptura a flexão das amostras.

O que pode ser observado na Figura 7. é que comparando as micrografias da massa básica e da formulação R4 , ampliadas a 300 vezes, apresentam características bem parecidas, poros distribuídos de uma forma quase homogênea e com formatos quase circulares, textura lisa e com aspectos de farta quantidade de fase vítrea, o que corrobora com a melhoria dos resultados nas propriedades tecnológicas, o que é evidente que em uma temperatura mais elevada favorece uma maior formação de fase líquida e a formação de novas fases cristalinas

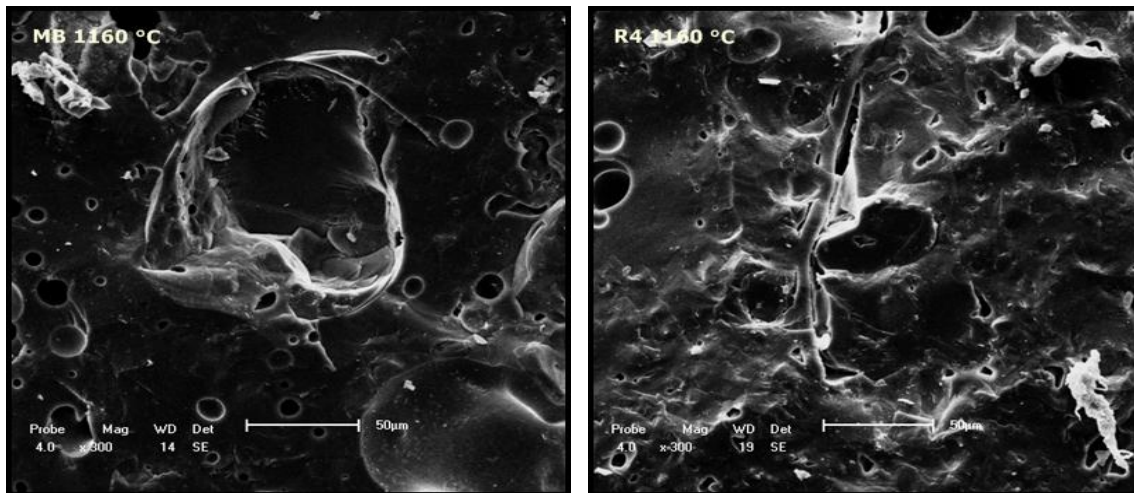


Figura 7- Micrografias das superfícies dos corpos de prova preparados a partir da massa básica e da formulação R4 respectivamente.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados encontrados neste trabalho, é possível afirmar que o efeito produzido pelo resíduo de caulim em uma formulação de argilas predominantemente ílítica foram os seguintes:

O resíduo de caulim interferiu na estabilidade dimensional dos corpos;

Os melhores resultados nas propriedades tecnológicas foram encontrados a temperatura de 1160°C, em que houve dentro do erro estatístico uma evolução da resistência mecânica dos corpos produzidos com até 16% de resíduo quando comparado com os corpos produzidos a partir da massa básica e conseqüentemente ocorrendo aumento de absorção de água.

Que é viável a utilização do resíduo de caulim para produção de revestimento cerâmico com propriedades superior as exigidas por norma para produção de revestimento semi-poroso.

REFERÊNCIAS

- [1] ANFACER. Dados estatísticos das indústrias brasileiras. Brasil, 2010. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>> Acesso em: fevereiro de 2010.
- [2] SEFAZ-PI. Núcleo de informações fazendárias. Disponível em<<http://www.sefaz.pi.gov.br>> Acesso em 15 set. de 2008.
- [3] JORDÃO, M. A. P., - **Curso Internacional de treinamento, em grupo em tecnologia cerâmica, "Cerâmica Branca"** IPT/JICA, 05/1995.
- [4] VARELA, M. L. N. M. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico**. 2007. 149f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13817: **Placas cerâmicas para revestimento – Classificação**. Rio de Janeiro, 1997.
- [6] ISO 13006:1998, **Ceramic tiles — Definitions, classification, characteristics and marking**.

[7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: **Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios**. Rio de Janeiro, 1997.

ABSTRACT

EFFECT OF ADDITION OF KAOLIN WASTE IN A PREDOMINANTLY CLAY FORMULATION ILÍTICA

The kaolin waste is a waste that has brought environmental problems, because 75% of the raw materials used for processing of kaolin turns into waste. This work aims to check the effect of the addition of kaolin waste in a predominantly ilítica clay formulation. All the raw materials were ground dry, analyzed from the viewpoint of grading, mineralogical and chemical. The specimens were made by uniaxial pressing, burned in electric oven in three temperatures: 1080° C, 1120° C, 1160° C, after technological tests were carried out: RL, AA, TRF, and finally analyzed by scanning electron microscopy microstructural. The results showed that the use of the waste of kaolin with up to 16% in a predominantly ilítica clay increases the mechanical resistance, with values higher than those required by standard for coating production semi-porous according to ABNT NBR 13817.

Keywords: *coating semi-porous, kaolin waste, illite, Muscovite, kaolinite.*