

## ENSAIOS TECNOLÓGICOS EM CERÂMICAS DE ESTEATITO E ARGILAS CAULÍNÍICAS

Harley Sander Silva Torres<sup>1</sup>, Angélica Fortes Drummond Chicarino  
Varajão<sup>2</sup>, Antônio Claret Soares Sabioni<sup>3</sup>

- 1- Doutorando REDEMAT-UFOP/CETEC/UEMG. IFMG-Campus Santa Luzia. Rua Érico Veríssimo, 370, Bairro Londrina, Santa Luzia, MG. 36415-00. [harleytorres@ifmg.edu.br](mailto:harleytorres@ifmg.edu.br)
- 2- Departamento de Geologia. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário, Morro do Cruzeiro s/n, Ouro Preto, MG 35400-000. [angelicavarajao@gmail.com](mailto:angelicavarajao@gmail.com).
- 3- Departamento de Física. Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário, Morro do Cruzeiro s/n, Ouro Preto, MG.35400-000 [claret.sabioni@gmail.com](mailto:claret.sabioni@gmail.com)

*Transformações químicas, mineralógicas e texturais foram investigadas em corpos cerâmicos, fabricados a partir de misturas de resíduos de esteatito de oficinas artesanais e argilas caulínicas da região de Ouro Preto, MG, no Quadrilátero Ferrífero. As cerâmicas contendo de 25% a 2,5% de argila caulínica, foram queimadas a 1000 e 1200°C, por 2h, em ar. Antes e após a queima, o material da mistura foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectrofotômetro de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Talco e caulinita são os minerais predominantes nos corpos verdes. Após a queima, o talco evolui para enstatita e a 1200°C há surgimento de mulita e cordierita que interferem diretamente nas propriedades físicas dos corpos cerâmicos, ou seja, maiores quantidades de argila inibem a absorção de água, porém provocam maior retração linear de queima e maior perda de massa.*

Palavras-chave: esteatito, argila caulínica, DRX, MEV, flexão.

### INTRODUÇÃO

A histórica extração mineral de esteatito, vulgarmente conhecido como pedrasabão, destinada a atividade artesanal e industrial da região de Ouro Preto, é uma

tradicional fonte de renda mas tem causado problemas ambientais para a região. Tais atividades tem sido responsáveis pelo descarte inadequado dos resíduos de esteatito, que contribuem para a contaminação dos leitos dos rios e para o empobrecimento do solo. Da mesma forma, a região é rica em argilas cauliníticas que ainda não possuem aproveitamento tecnológico.

O talco, principal mineral presente no esteatito, é utilizado industrialmente na fabricação de velas, tintas, polímeros, borrachas e tem importantes propriedades como baixas condutividades térmica e elétrica, além de melhorar as características mecânicas e a estabilidade dimensional das cerâmicas. As argilas cauliníticas, utilizadas largamente na indústria tradicional de cerâmica, têm propriedades refratárias, baixas condutividade térmica e elétrica, e desenvolvem alta resistência mecânica.

Sendo assim, esse estudo propõe a avaliação tecnológica de cerâmicas tradicionais, fabricadas a partir de misturas de resíduos de esteatito e argilas cauliníticas do Quadrilátero Ferrífero. Esta pode ser uma alternativa de utilização dos resíduos e uma forma de reduzir os impactos ambientais causados pelo descarte irregular.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova foram preparados com uma massa cerâmica proveniente da mistura de resíduos de esteatito (E) coletados de oficinas artesanais da região de Ouro Preto, com argilas cauliníticas (AC) provenientes de um talude na BR-383, próximo ao município de Itabirito - MG.

Foram coletadas 10kg de amostras que foram secadas, destorradas, homogeneizadas, quarteadas e passadas pela peneira de 35#.

A umidade foi ajustada a 10%, valor considerado mais adequado para fabricação de corpos de prova sob pressão (Gaspar Júnior, 2003; Morales-Carrera *et al.*, 2010), em uma balança de aquecimento por resistência elétrica, ID200-Marte. Foram confeccionados 6 corpos de prova com diferentes proporções de argila caulinítica e esteatito (Tabela 1).

Tabela 1: Percentagem de argila caulínica (AC) na composição da mistura de esteatito (E) + argila caulínica (AC).

Corpo de prova	Proporção das misturas	Corpo de prova	Proporção das misturas
C1	E+AC(25%)	C4	E+AC (10%)
C2	E+AC(20%)	C5	E+AC (5%)
C3	E+AC(15%)	C6	E+AC (2,5%)

Os corpos de prova de 7,0cm x 2,0cm x 1,0cm foram obtidos utilizando uma prensa hidráulica uniaxial, SOLOCAP- C1, modelo LM-02, com marcador Digital Dynamometry Apnea, com velocidade de 1kN/s até atingir 50kN, correspondente a uma pressão final de 35Mpa. Após conformação, os corpos de prova foram secados em estufa a 65°C, por 72h, em ar, tempo suficiente para atingir a estabilidade dimensional e queimados a 1000 e 1200°C, por 2 horas, em ar, utilizando-se um forno elétrico Giron 1200.

A composição química das massas cerâmicas e a mineralogia foram obtidas por meio de ICP/OES e o difratômetro EMPYREAN da Panalytical (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , intervalo de varredura de 2 a 70° e passo de 0,02°/s), respectivamente.

A morfologia das superfícies dos corpos de prova foi caracterizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento JEOL JSM-551. Foram analisados os corpos de prova queimados a 1000 e 1200°C.

O módulo de ruptura à flexão foi analisado utilizando-se uma prensa marca EMIC com adaptação de célula de carga de 5kN. Junto a prensa foi acoplado um flexômetro de três pontos, modelo DL 2000, marca EMIC, abertura máxima de 240mm. O ensaio seguiu as instruções da NBR 13818 (ABNT, 1997) Testes de perda ao fogo, retração linear de queima, absorção de água e resistência à flexão foram realizados de acordo com as normas NBR 15270-3 (ABNT, 2005) e NBR 13818 (ABNT, 1997).

## RESULTADOS

A composição química dos corpos queimados a 1000°C e 1200°C é formada por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgO}$ , seguido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e menores quantidades de  $\text{CaO}$  (Tabela 2).

Tabela 2 - Análise química por Fluorescência de Raios X ICP/ OES

T(°C)	Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	PPC*
1000	C1	50,8	14	9,18	3,05	22,9	0,72	0,063	0,16	0,11	0,49
	C2	49,9	12	9,09	3,03	23,9	0,62	0,058	0,13	0,11	0,81
	C3	49,8	10,1	9,64	3,46	25,5	0,5	0,053	0,1	0,11	0,7
	C4	49,8	8,54	9,84	3,45	26,8	0,42	0,044	0,07	0,12	0,61
	C5	49,5	6,88	10,4	3,73	28,1	0,32	0,045	0,04	0,13	0,67
	C6	49,6	5,98	10,6	3,83	29,1	0,27	0,042	0,03	0,13	0,79
1200	C1	49,8	13,5	9,05	2,91	22,3	0,7	0,062	0,18	0,1	0,1
	C2	50,6	12,1	9,68	3,26	24,2	0,61	0,057	0,14	0,12	0,03
	C3	50,6	10,5	9,79	3,41	26,2	0,51	0,054	0,1	0,12	0,08
	C4	49,2	8,54	9,91	3,49	26,6	0,41	0,049	0,07	0,12	0,1
	C5	50	6,97	10,4	3,72	28,4	0,32	0,043	0,05	0,13	0,08
	C6	50,4	6,02	10,8	3,92	29,4	0,27	0,041	0,03	0,14	0,11

\*PPC: Perda por calcinação.

Os corpos verdes apresentaram predominantemente talco, caulinita e clorita, seguidos de quartzo, cordierita e magnetita. Com aquecimento a 1000°C o talco desaparece para dar lugar à fase enstatita. Há surgimento também de hematita, periclásio, pequenos traços de clinoenstatita, mulita e a formação de uma pequena fase amorfa (Figura 1). Os grãos se apresentam individualizados, com tamanhos bastante diferentes e sob a forma de placas, revelando uma transição para a formação da cordierita (Figuras 2(a, b, c) e 3 (g, h, i)). As mesmas placas são sobrepostas por pequenos grãos que mostram o início da sinterização principalmente em C1 e C3 (Figura 2(a) e 2(c)).

A 1200°C há predominância da fase enstatita acompanhada da cordierita e hematita, com traços de mulita, protoenstatita, clinoesntatita e periclásio. A cordierita diminui à medida em que se reduz a quantidade de argila AC na mistura. A 1200°C, é possível verificar estruturas lamelares típicas da fase enstatita resultado da transformação do talco (Figura 3(k) e 3(l)). As amostras apresentam grandes placas com alto teor em alumínio, características da cordierita, placas disformes de hematita e formas alongadas características da mulita em C1 (Figura 2(d)) C4 e C5 (Figuras 3(j) k(k)).

A sinterização é mais clara nas amostras C2, C3 e C6 (Figuras 2(e), 2(f), 3(l)) e mais avançada na amostra C3(Figura 2(f)), principalmente na região com predominância de enstatita e hematita. Em C3 as placas disformes indicam a presença de cordierita (Figura 2(f)). Em todos os casos, a 1000°C, a superfície não

se mostra compacta havendo sempre muitos poros entre os grãos. A porosidade diminui a 1200°C para todas as amostras (Figuras 2 e 3).

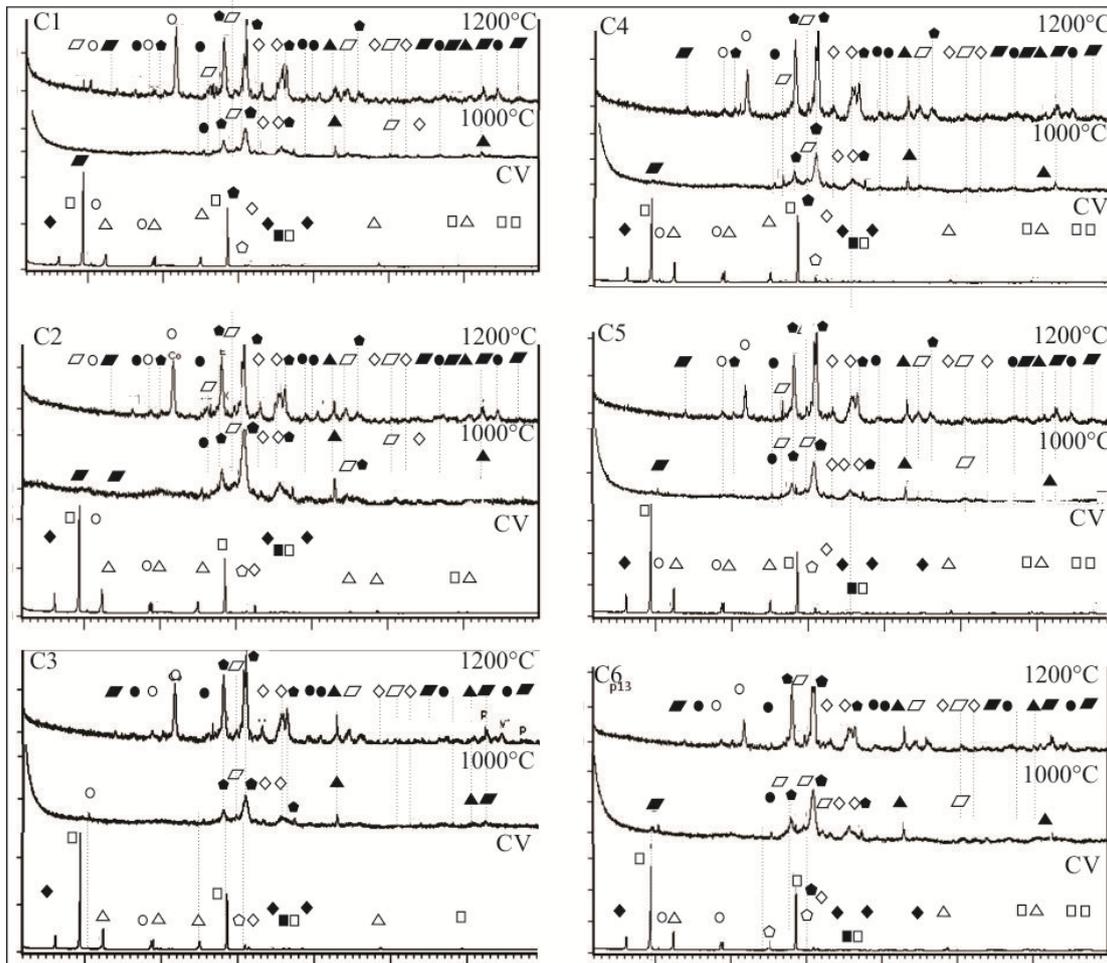


Figura 1: Difratomia de raios X das amostras C1, C2, C3, C4, C5 e C6 dos corpos verdes e queimados a 1000 and 1200 °C, sendo: □ Talc, ◆ Chlorite, ■ Magnetite, ● Enstatite, ▀ Protoenstatite, ▲ Periclase, □ Clinoenstatite, ○ Cordierite, △ Kaolinite, ◇ Hematite, ⬠ Quartz, ● Mullite.

Os corpos queimados a 1200°C tem absorção de água menor que aqueles queimados a 1000°C (Figura 4), mas a absorção de água aumenta à medida que se reduz a quantidade de argila caulínica AC na mistura

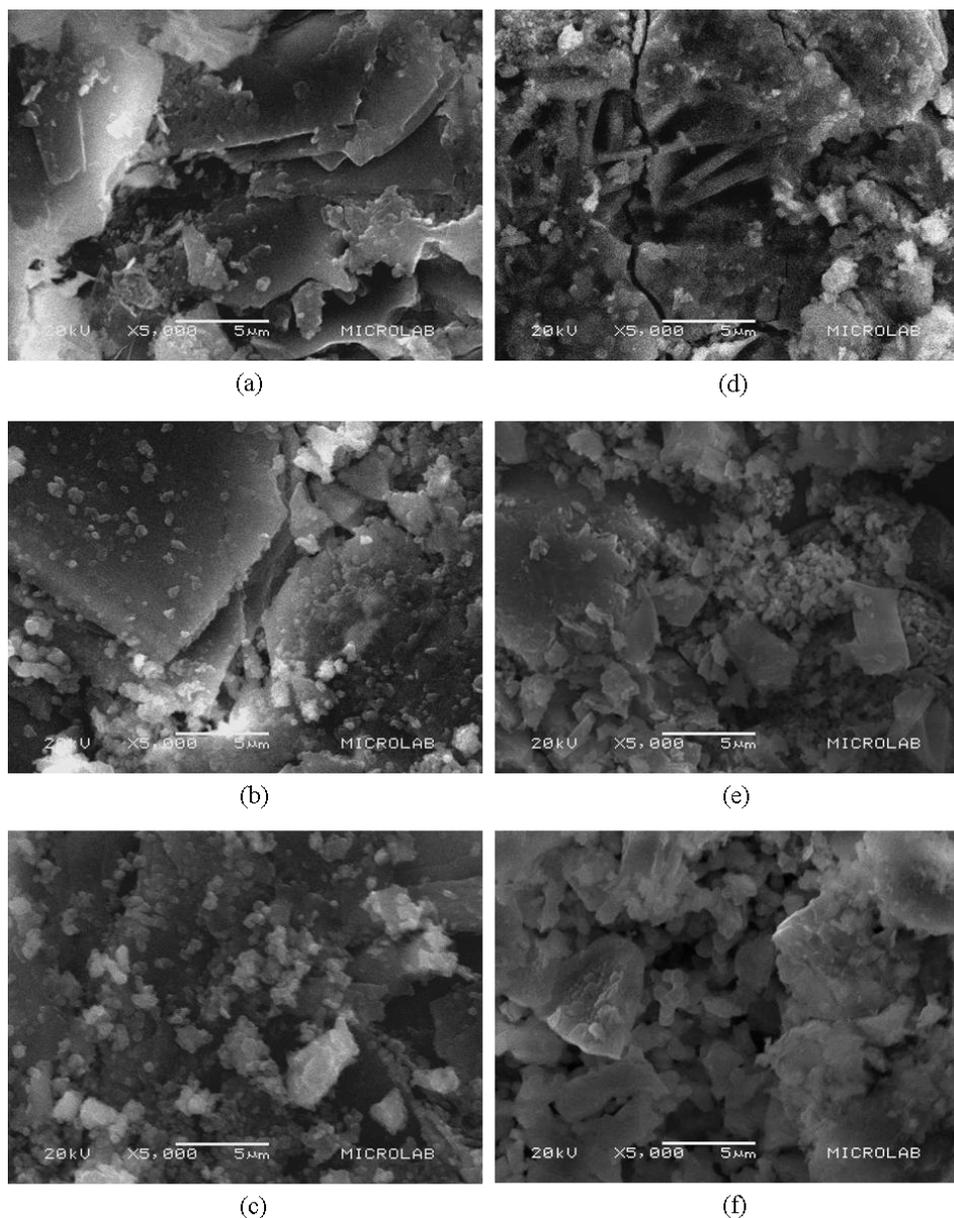


Figura 2: micrografias das amostras C1(a), C2(b), C3(c) queimadas a 1000°C e C1(d), C2(e) e C3(f) queimadas a 1200°C.

A perda de massa e a retração linear de queima são maiores para quantidades maiores de argila na massa cerâmica. Da mesma forma, os dois parâmetros aumentam com a elevação da temperatura. A perda de massa aumenta em torno de 0,5% quando a temperatura varia de 1000 para 1200°C (figura 5(a)). A retração linear de queima tende a se estabilizar na medida que se reduz a quantidade de argila na mistura (Figura 5(b)).

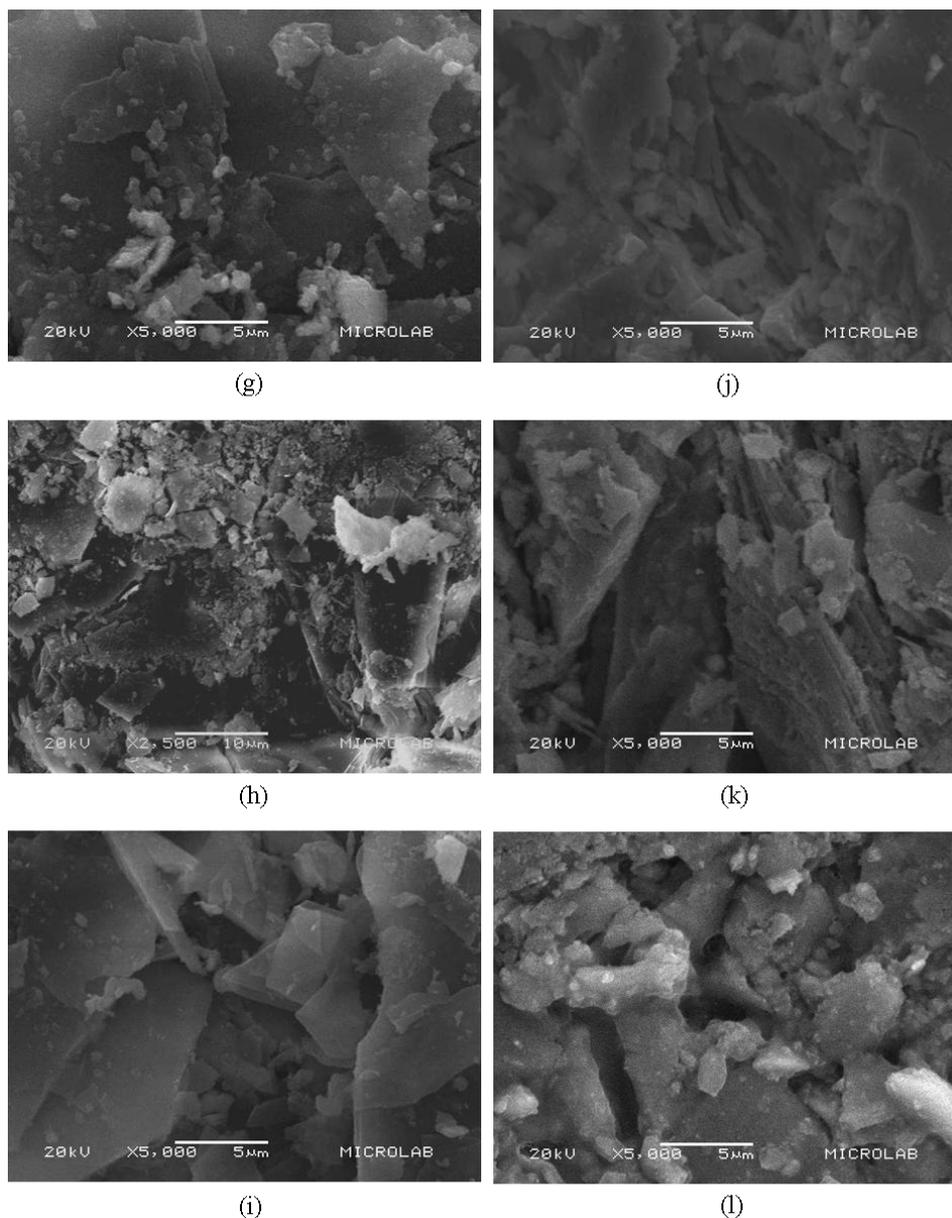


Figura 3: micrografias das amostras C4(g), C5(h), C6(i) queimadas a 1000°C e C4(j), C5(k) e C6(l) queimadas a 1200°C.

Apesar da amostra C4, queimada a 1000°C, apresentar a menor retração linear de queima, pode-se notar que o corpo de prova C3, queimado a 1200°C, apresenta um comportamento peculiar quando surge no ponto mais baixo da curva. Para todas as amostras a retração linear de queima é menor que 2,5%.

O módulo de ruptura a flexão é maior para maiores quantidade de argila caulínica presente na mistura. Os valores mais altos aparecem para C2 e C3 (Figura 6).

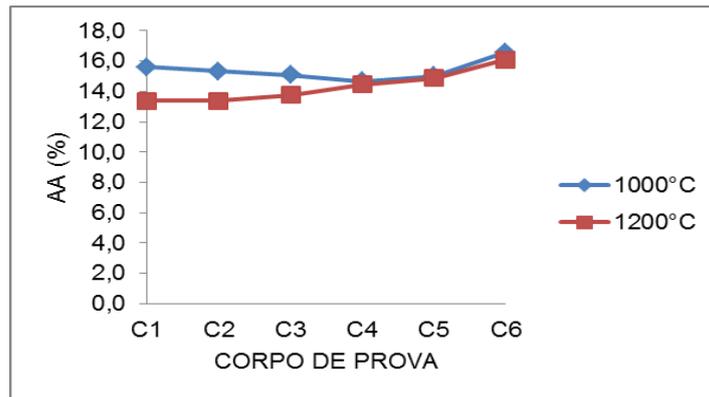


Figura 4: Absorção de água (AA) nos corpos de prova em relação à quantidade de argila presente na massa cerâmica dos corpos de prova.

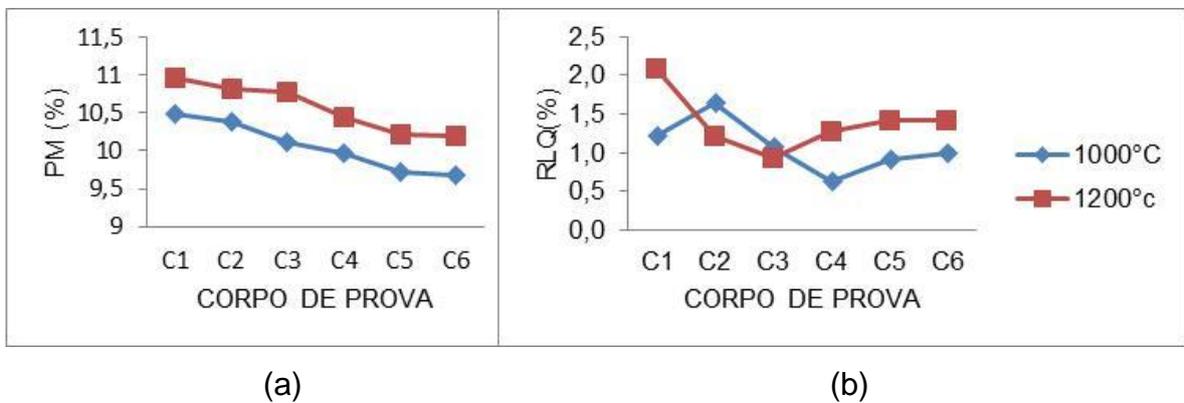


Figura 5: (a) Perda de massa (PM) e (b) Retração linear de queima (RLQ) dos corpos de prova queimados a 1000 e 1200°C.

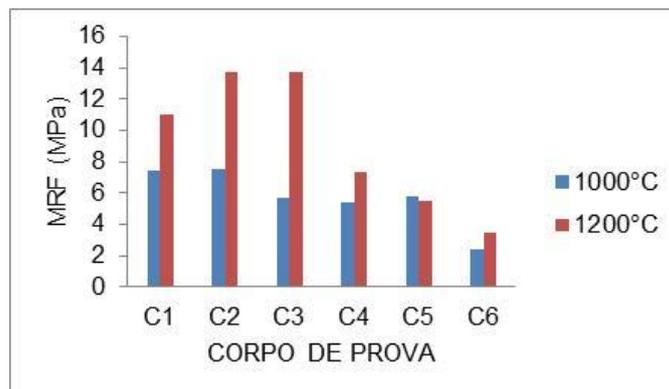


Figura 6: Módulo de ruptura a flexão (MRF) para os corpos de prova queimados a 1000 e 1200°C.

## DISCUSSÃO

A análise química mostra que a proporção dos óxidos não se modifica com a evolução térmica de 1000°C para 1200°C (Tabela 2), mas a análise mineralógica evidencia transformações de acordo com a temperatura, demonstrando que a formação das novas fases passa por uma reorganização estrutural que vai modificar as propriedades dos corpos. Com a queima, há formação de protoenstatita e sílica amorfa a 1000°C, consequência da desidroxilação do talco a 850°C (Wesolowski, 1984). A desoxidilação modifica a fase amorfa, a 1000°C, e provoca a nucleação da enstatita. Já formada, a enstatita passa a predominar na estrutura (Liao e Senna, 1992) a 1200°C. A enstatita é caracterizada por placas disformes observadas na superfície da amostra (Figura 2). A formação da clinoenstatita é consequência da decomposição da protoenstatita (Reynard et al, 2008) e de parte da enstatita, mas a sua cristalização total só acontece acima de 1400°C (Wesolowski, 1984). Em função da transformação enstatita-protoenstatita, a densificação e a sinterização das amostras são lentas. (Gökçe et al. 2011, Rohana et al. 2004).

A decomposição do talco conta ainda com a formação do periclásio. Sua presença acelera o crescimento dos grãos de mulita e faz reduzir o coeficiente de expansão térmica das cerâmicas (Viswabaskaran et al., 2004, Kim et al., 2009). O periclásio ajuda a formar grãos de mulita maiores e mais alongados, reduzindo os poros e aumentando a densidade, o que faz aumentar a resistência mecânica do material. Por sua vez, os grãos disformes de hematita que surgem a 1000°C, associados ao periclásio, provocam o aumento da resistência do contorno de grão e impedem a propagação das trincas (Melendez-martínez et al., 2001).

A 1000°C, há também início da formação de mulita, resultado da sinterização e da cristalização em estado sólido da caulinita em altas temperaturas (Silva et al., 2011). Ela passa a ser vista principalmente a 1200°C nas amostras C1 e C4 (Figuras 2(d) e 3(j)).

A 1200 °C há o surgimento da cordierita, consequência do tratamento térmico da mistura do caulim e talco (Acimovic, 2003).

A absorção de água é reduzida pela presença da cordierita. O surgimento dessa fase é acompanhado da redução dos poros e da contração dos corpos de prova. Além disso, a caulinita, presente em grande quantidade na argila caulínica, é termicamente menos estável que o talco e sua presença provoca maior retração

linear (Wesolowski, 1984). Nesse caso, a retração linear não ultrapassou 2,5%. Assim, os corpos C1, C2 e C3, que possuem maior quantidade de argila caulínica, conseqüentemente os que apresentam maior quantidade de cordierita após a queima, possuem menor porosidade, menor absorção de água e são as amostras que apresentaram os valores mais altos para o módulo de resistência à flexão. Essas amostras possuem referências claras do avanço da sinterização na sua superfície, e essa transformação é consequência da associação da mulita proveniente da cristalização da caulinita, com a transformação da cordierita na presença de periclásio.

## CONCLUSÕES

Maior porcentagem de argila caulínica propicia menor absorção de água.

Mulita, periclásio e cordierita são responsáveis pelo aumento da sinterização e conseqüentemente do módulo de flexão a ruptura.

Os valores para absorção de água estão dentro dos parâmetros definidos pelo INMETRO, 8 e 25%, e os índices de retração linear foram menores que aqueles usados como referência no Polo Cerâmico de Santa Gertrudes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a contribuição financeira do CNPq, FAPEMIG, CAPES, e a colaboração técnica dos laboratórios de materiais cerâmicos, difração de raios X, fluorescência de raios X, geoquímica e Microlab- microscopia eletrônica de varredura do Departamento de Geologia e Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

## REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 13818, "Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e métodos de ensaio", Rio de Janeiro, RJ (1997).

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15270, "Componentes cerâmicos Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Métodos de ensaio", Rio de Janeiro, RJ (2005) 1.

- ACIMOVIC, Z. PAVLOVIC, LTRUMBULOVIC, L. ANDRIC, L. STAMOTOVIC, M. Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry. *Materials letters*, v.57, p.2651-2656. 2003.
- GASPAR JÚNIOR, Lineo Aparecido. Adição experimental de novos materiais às argilas da região do polo cerâmico de Santa Gertrudes (SP). 2003. 213 folhas. Tese (Doutorado em Geociências). Departamento de Petrologia e Metalogenia. Universidade Estadual Paulista, 2003.
- GÖKÇE, H. AGAOGULLARI, D. LÜTFİ ÖVEC, M. DUMAN, I. BOYRAZ, B. Characterization of microstructural and thermal properties of steatite/cordierite ceramics prepared by using natural raw material. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, p.2741-2747. Nov.2011.
- KIM, B. M.; CHO, Y. K.; STEVENS, R.; PARK, H. C. Mullite whiskers derived from kaolin. *Ceramic international*, v. 35, p. 597-583. 2009.
- LIAO, J. SENNA, M. Thermal behavior of mechanically amorphized talc. *Thermochemical Acta*, v. 197, p. 295-306. 1992.
- MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, J. J. JIMÉNEZ-MELENDO, M. DOMÍNGUEZ-RODRIGUEZ, A. Wötting, G. High temperature mechanical behavior of aluminium titanate-mullite composites. *Journal of the Europe Ceramic Society*, v.21, p.63-70, 2001.
- MORALES-CARRERA, A.M. ; PERALTA-SÁNCHEZ, M. G. ; VARAJAO, A. F. D. C. ; FERREIRA, M. M. . Aproveitamento de argilas cauliníticas naturais e com aditivos do Quadrilátero Ferrífero na obtenção de materiais cerâmicos. In: Edgar Raúl Berzuzeta Alvarado; Maria José Dominguez-Cuesta. (Org.). : Técnicas Aplicadas a La Caracterización y Aprovechamiento de Recursos Geológico-Mineros. 1 ed. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2010, v. 1, p. 160-169.
- REYNARD, B; BASS, J. D.; JACKSON, J. M. Rapid identification of steatite–enstatite polymorphs at various temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, p 2459–2462, 2008.
- ROHAN. P, NEUFUSS, K. MATĚJČEK, J. DUBSKÝ, J. L. PRCHLÍK, L. HOLZGARTNER, C. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying. *Ceramics International*, v. 30, p. 597–603, 2004.
- SILVA, R. A. TEIXEIRA, S. R. SOUZA, A. E. SANTOS, D. I. Romero, M. Rincón, J. Ma. Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. *Applied Clay Science*, V. 52, p. 165–170, 2011.

VISWABASKARAN V. GNANAM, F.D. BALASUBRAMANIAN, M. Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application. Applied Clay Science, v. 25 p. 29– 35, 2004.

WESOLOWSKI, M. Thermal decomposition of talc: a review. Thermochemical Acta, 78. P. 395-421. 1984.

### **Technological essays in ceramics of esteatite and kaolinitics clays**

#### **ABSTRACT**

*Mineralogical, textural and chemical transformations were investigated in ceramics bodies composed of steatite residues and kaolinitic clays from the Quadrilátero Ferrífero , Minas Gerais. Ceramics containing from 2,5% to 25% (in weight) kaolinitic clays were burned at 1000 and 1200°C, for 2h, in air. The chemical composition and mineralogy, before and after burning, was determined by X-ray diffraction (XRD) and ICP/OES analyses, respectively, and morphological features were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Talc and kaolinite are the predominant minerals in the raw samples. After burned, the talc changes to entatite. At 1200°C occur the appearance of mullite and cordierite. These minerals interfere in the physical properties, because reduce water absortion and increase linear shrinkage and loss mass.*

Key words: esteatite, kaolinitic clay, XRD, SEM, bending tests.