

## Comparação do Desempenho da Adição de Carbonatos Calcítico e Dolomítico em Massa Cerâmica de Revestimento Queimada em Forno Industrial

R. A. L. Soares<sup>a\*</sup>, R. J. S. Castro<sup>b</sup>, C. A. Paskocimas<sup>c</sup>, R. M. do Nascimento<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Teresina, PI, Brasil

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina – IFSC, São Carlos, SC, Brasil

<sup>c</sup> Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, Brasil

\*e-mail: robertoarruda@ifpi.edu.br

### Resumo

A calcita e a dolomita possuem em sua composição química elementos que, combinados a outros constituintes de uma massa cerâmica e a alta temperatura, podem promover a formação de fases cristalinas ou amorfas que proporcionam aos corpos cerâmicos características físicas e microestruturais desejáveis para revestimentos. Assim, o presente trabalho apresenta os resultados da aplicação em diferentes teores de dois carbonatos, um calcítico e outro dolomítico, em uma massa cerâmica de revestimento de base vermelha e com queima em forno industrial. Os resultados mostraram que a adição dos carbonatos na massa cerâmica promoveu mudanças significativas no produto final, principalmente com o aumento da concentração desses carbonatos.

**Palavras-chave:** carbonatos, massa cerâmica, forno industrial, propriedades tecnológicas.

## 1. Introdução

Os carbonatos de cálcio e/ou magnésio são bastante utilizados na produção de cerâmica de revestimento devido as características pertinentes conferidas ao produto final com sua aplicação na massa cerâmica. Dependendo também das impurezas presentes na calcita e dolomita, assim como sua concentração, podem influenciar de diversos modos no processo de queima e produto final como estabilidade dimensional, porosidade e resistência mecânica.

As principais matérias-primas calcárias que são utilizadas como fonte de elementos alcalinos terrosos (CaO e MgO) na indústria de revestimento cerâmico são a calcita (CaCO<sub>3</sub>) e a dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), sendo a calcita a mais utilizada. Além disso, os carbonatos de cálcio e magnésio têm vasta aplicação em diversos setores produtivos como na produção de cimento portland e cal, para corrigir o pH do solo para agricultura, fundente em metalurgia e fabricação de vidro.

Na massa cerâmica, pode ser incorporado em pequena ou grande quantidade, dependendo da finalidade de tal adição. Aplicação na massa para produção de cerâmicas vítreas ou semivítreas se limita em até 3%, pois se comporta como fundente auxiliar, ao mesmo tempo em que minimiza problemas de trincas e proporciona uma melhor compactação [1]. As matérias-primas carbonáceas são de fundamental importância na produção de revestimento poroso, cuja adição pode atingir proporções em torno de 20% na composição da massa [2]. Porém, seu excesso pode aumentar sensivelmente os poros da peça comprometendo a resistência mecânica [3].

Com a adição de carbonatos na massa do revestimento poroso se consegue um rigoroso controle dimensional (fundamental para este tipo de revestimento), confere a porosidade adequada e aumento da resistência mecânica da peça. Tudo isto é possível porque os óxidos de cálcio e magnésio, procedentes da decomposição dos carbonatos durante a queima, reagem com as fases amorfas, principalmente sílica e alumina, provenientes da decomposição dos argilominerais, formando novas fases cristalinas à base de cálcio e magnésio que são as principais responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final [4].

O uso de carbonatos na massa cerâmica requer alguns cuidados principalmente na granulometria (quanto mais fina melhor), quantidade adicionada e ciclo de queima. Uma granulometria grosseira diminui a reatividade do CaO com os demais componentes da massa, ficando parte do CaO livre. Isto pode ocasionar trincas durante e após a queima, promovido pelo excesso de CO<sub>2</sub> que sai durante queima ou pelo do aumento de volume do CaO livre que reage com a umidade [5].

De acordo com o exposto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar e comparar a aplicação de um carbonato calcítico e outro dolomítico adicionados em uma massa cerâmica para revestimento com queima em forno industrial.

## 2. Materiais e Método

Para realização da pesquisa foram coletados uma massa cerâmica aplicada na produção de revestimento do tipo semiporo, o mineral calcita oriundo de veios de

calcário de uma jazida de argila e a dolomita, proveniente de uma jazida explorada para aplicação de correção da acidez de solo.

A massa industrial foi fornecida na granulometria utilizada pela indústria e não sofreu nenhum beneficiamento em laboratório. A calcita foi coletada em forma de torrões e sua desagregação foi feita por um moinho de martelo. Posteriormente, a calcita foi moída em um moinho de bolas por uma hora. Com isso, foi possível atingir a granulometria desejada, ou seja, toda amostra passando na peneira 200 mesh. A dolomita foi fornecida pela mineradora com toda ela passando pela peneira 200 mesh.

As técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar as matérias-primas foram: análise química por fluorescência de raios X (FRX); análise mineralógica por difração de raios X (DRX); análises térmicas por dilatométrica, termogravimetria (TG) e termodiferencial (DTA).

As massas foram obtidas por diferentes combinações de proporções dos carbonatos aplicados na massa industrial, conforme mostra a Tabela 1. Foram adicionados às massas água em 10% do peso total, em seguida misturou-se cada formulação até obter homogeneidade da massa, depois foram granuladas em peneira malha 40 e colocadas em sacos plásticos e vedadas por período de 24 horas para melhor distribuição da umidade entre as partículas da massa cerâmica.

Na conformação se utilizou porções de 15g para obtenção de corpos de prova de mesma massa. Foram confeccionados corpos de prova de cada formulação com dimensões de 60 x 20 x 5mm, por prensagem uniaxial sob uma pressão de 25 MPa. Após a etapa de conformação, os corpos de prova foram secos em estufa com controle de temperatura de 110° C por 24 horas, depois foi avaliada a resistência mecânica de todas as composições após secagem.

A etapa de queima foi realizada no forno da própria indústria fornecedora da massa cerâmica. A temperatura máxima de queima foi de 1140° C e o período total dentro do forno foi de 45 minutos. Após a queima, os corpos de prova de cada formulação foram avaliados em suas propriedades técnicas como perda ao fogo, retração linear, absorção de água, massa específica aparente e resistência mecânica. Além disso, foram avaliadas a mineralogia e a microestrutura de algumas formulações.

### 3. Resultados e Discussão

Como pode ser observado na Tabela 2, a massa industrial é constituída basicamente pelos óxidos de silício (51,9%) e alumínio (25,5%) e com baixo teor de CaO (0,4%). O teor de ferro é elevado (10,4%) o que confere ao biscoito da peça cerâmica uma coloração avermelhada. O potássio presente na massa (6,6%) indica que a massa industrial

**Tabela 1.** Formulações das massas cerâmicas.

FORMULAÇÕES DAS MASSAS	CONCENTRAÇÕES EM PESO (%)		
	MASSA INDUSTRIAL	CARBONATO CALCÍTICO	CARBONATO DOLOMÍTICO
MI	100	-	-
C2	98	2	-
D2	98	-	2
C4	96	4	-
D4	96	-	4
C8	92	8	-
D8	92	-	8
C16	84	16	-
D16	84	-	16
C32	68	32	-
D32	68	-	32

**Tabela 2.** Componentes químicos das matérias-primas.

COMPONENTES QUÍMICOS	% EM PESO DOS ÓXIDOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS		
	MASSA INDUSTRIAL	CARBONATO CALCÍTICO	CARBONATO DOLOMÍTICO
SiO <sub>2</sub>	51,9	17,6	12,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,5	8,5	4,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	4,6	5,2
K <sub>2</sub> O	6,6	1,0	1,5
CaO	0,4	63,3	52,5
MgO	2,0	2,6	20,8
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,7	0,2
OUTROS	2,3	1,7	2,8

possui agentes fundentes que possibilitam a sinterização em menor temperatura. O teor de MgO (2,0%) é um indício da presença de argilominerais do grupo da mica e/ou argilominerais esmectícos. O carbonato de cálcio é composto basicamente por CaO (63,3%). A identificação da presença dos óxidos de silício, alumínio, ferro e potássio é devida procedência da calcita. Em sua composição, o carbonato dolomítico tem a maior participação dos óxidos de cálcio (52,5%) e magnésio (20,8%). A presença de outros óxidos em menor proporção indica que também a dolomita apresenta impurezas em sua composição.

No difratograma da massa industrial (Figura 1), constatou-se picos de difração de fases cristalinas referentes a ilita  $[(K,H_3O)Al_2Si_3Al_{10}(OH)_2]$ , quartzo ( $SiO_2$ ), ortoclásio  $[K(Al,Fe)Si_2O_8]$  e hematita ( $Fe_2O_3$ ). A argila ílitica é muito empregada na produção de revestimento de base vermelha, pois é fonte de potássio, sendo o principal agente de sinterização da massa cerâmica. Além disso, verificou-se a presença do feldspato potássico ortoclásio. A fase cristalina hematita é justificada pelo alto teor de ferro detectado na fluorescência de raios X. A presença do quartzo na massa melhora a secagem e a liberação de gases na queima, além minimizar a retração, sendo um importante componente na microestrutura da peça cerâmica.

Os difratogramas dos carbonatos (Figuras 2 e 3) corroboram com os resultados encontrados na fluorescência de raios X, onde foram detectados picos referentes a calcita ( $CaCO_3$ ) e dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ) respectivamente. No carbonato calcítico, além da fase cristalina calcita, foram identificados picos referentes a caulinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), quartzo e moscovita ( $Al_3H_2KO_{12}Si_3$ ), justificados pela presença dos óxidos de silício, alumínio, potássio em sua composição química. O teor de MgO identificado na fluorescência da calcita pode está relacionado a presença do argilomineral do grupo da mica (moscovita). Segundo [6], o magnésio pode estar presente como cátion octaedral em substituição parcial do alumínio. O carbonato dolomítico apresenta de forma mais pura que o calcítico. Isto pode ser verificado pelos altos teores de CaO e MgO determinados na fluorescência de raios X e pela quantidade e intensidade dos picos da fase cristalina dolomita identificados no difratograma de raios X. A dolomita também apresenta impurezas como quartzo e ortoclásio  $[K(Al,Fe)Si_2O_8]$ , que devem estar associada a presença dos óxidos de silício, alumínio, potássio e ferro encontrados em sua composição química. O ferro encontrado na composição da calcita pode estar associado a algum tipo de mineral não identificado na análise mineralógica devido a sua baixa concentração.

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos com as análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da massa industrial:

A curva termogravimétrica (Figura 4) mostra perda de massa de 2,564% até em torno de 230° C correspondente a saída da água livre e eliminação da água adsorvida. Estes fenômenos podem ser corroborados através dos picos endotérmicos em 30° C e 120° C (maior intensidade) verificados na curva termodiferencial (Figura 5) da massa industrial. Depois, 230° C até 1200° C, houve

uma perda de massa por volta de 4%. Esta perda está relacionada com a carbonização da matéria orgânica, eliminação da água de constituição dos argilominerais que é responsável pela maior perda de massa neste intervalo de temperatura. Também na DTA é observado mais três picos endotérmicos de baixa intensidade, o primeiro (485° C) corresponde a perda de água de hidroxilas,

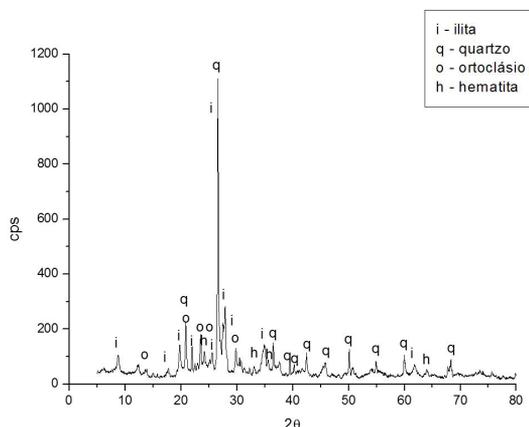


Figura 1. Difratograma de raios X da massa industrial.

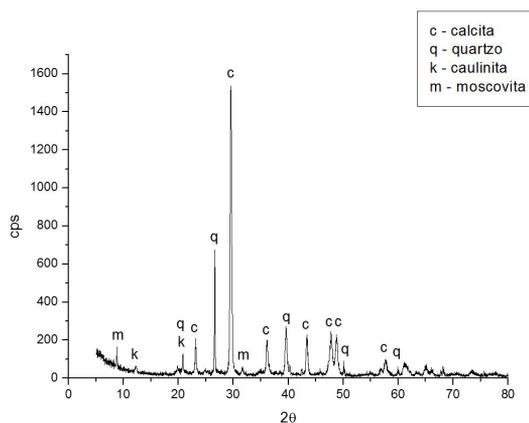


Figura 2. Difratograma de raios X da calcita.

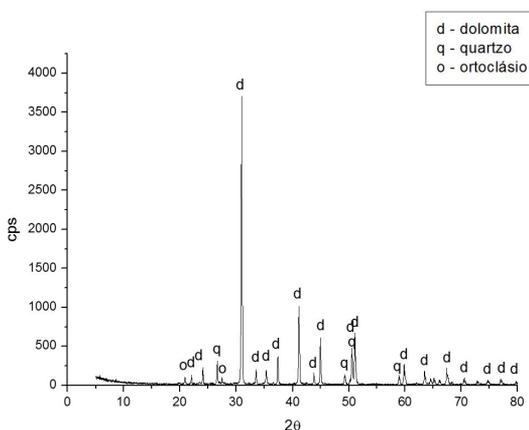
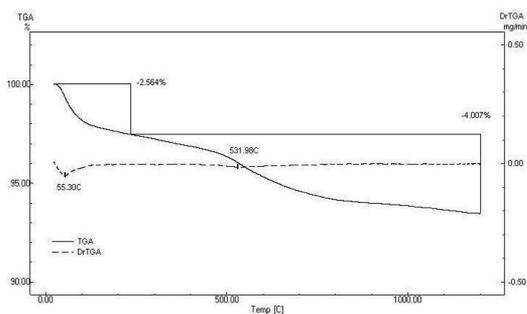
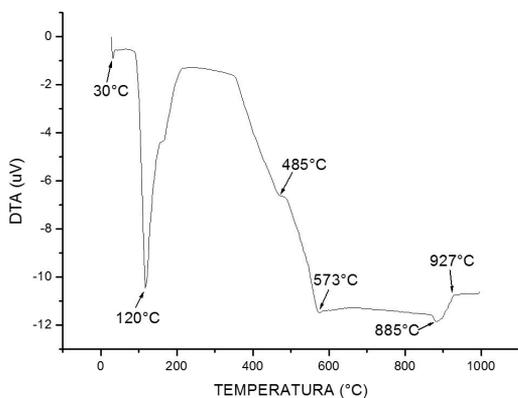


Figura 3. Difratograma de raios X da dolomita.



**Figura 4.** Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da massa industrial.

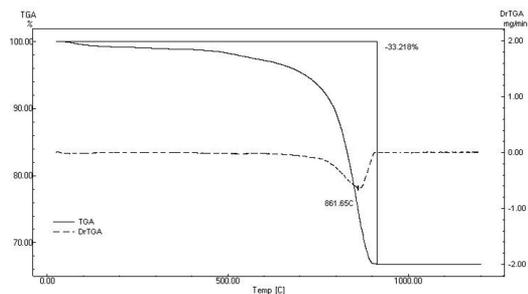


**Figura 5.** Curva termodiferencial (DTA) da massa industrial.

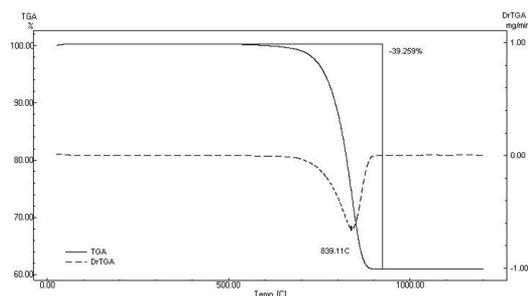
mas não destrói a estrutura cristalina das ílíticas. Nesta faixa de temperatura pode está havendo o encobrimento de um pico exotérmico relacionado a carbonização da matéria orgânica. O segundo pico endotérmico (573° C) é devido a transformação polimórfica do quartzo  $\alpha$  em  $\beta$ . Por fim, o terceiro (885° C) está relacionado a perda da estrutura cristalina das argilas ílíticas que compõem a massa industrial. A 927° C verifica-se um pico exotérmico de baixa intensidade que pode estar relacionado com a formação de espinélio.

As Figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam os resultados das curvas TG e DTA obtidas a partir dos carbonatos utilizados neste estudo:

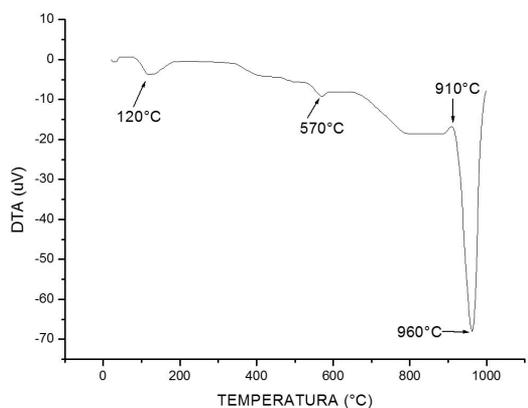
Como pode ser observado na curva TG da calcita (Figura 6), a perda de massa foi de 33,218%, que está relacionada a eliminação da água livre e adsorvida, combustão da matéria orgânica, desidroxilação da fração argilosa (formação da metacaulinita), mas principalmente, com a saída do  $\text{CO}_2$  decorrente da decomposição do mineral calcítico, onde verifica-se a maior inclinação da curva TG em torno de 800° C. No caso da dolomita (Figura 7), a perda de massa foi 6% maior. Isto é decorrente de uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  eliminado, devido a dolomita apresentar uma maior fração carbonática. Em relação a curva DTA da calcita (Figura 8), verifica-se picos endotérmicos de pequena intensidade em 120° C e 570° C que devem estar relacionados a eliminação de água,



**Figura 6.** Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da calcita.



**Figura 7.** Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da dolomita.



**Figura 8.** Curva termodiferencial (DTA) da calcita.

transformação do quartzo  $\alpha$  em  $\beta$  e/ou a saída da água estrutural da caulinita, além disso, observa-se um pequeno pico exotérmico a 910° C e logo em seguida a 960° C, um pico endotérmico de grande intensidade. Estes picos estão relacionados, respectivamente, a formação de espinélio a partir da metacaulinita (fase amorfa) obtida com a perda da cristalinidade da caulinita, e com a decomposição da calcita. Segundo [7], a decomposição dos carbonatos é uma reação fortemente endotérmica, ou seja, absorve muito calor à medida que ocorre. A curva DTA dolomita (Figura 9) apresenta dois picos significativos, um em 790° C e outro a 970° C. O primeiro está relacionado a saída do  $\text{CO}_2$  ligado ao  $\text{MgO}$ , o segundo, a eliminação do  $\text{CO}_2$  ligado ao  $\text{CaO}$ .

A Figura 10 apresenta o comportamento dilatométrico da massa industrial.

De acordo com a Figura 10, observa-se que entre 100° C e 200° C a massa industrial sofreu uma pequena retração, consequência da eliminação da água de conformação. Com a saída da água surgem vazios por ela deixados, assim ocorre uma aproximação das partículas em consequência das forças de atração eletrostáticas provocando o adensamento. De 200° C a 600° C, a curva dilatométrica tem comportamento de expansão linear. Este comportamento verificado nos materiais é causado pelo aumento na amplitude vibracional entre seus átomos a medida que se aumenta a temperatura. Vale ressaltar que nesta faixa de temperatura, pode ocorrer retração do corpo cerâmico em consequência da carbonização da matéria orgânica e a desidroxilação do argilomineral, porém a expansão se sobrepôs à retração. Entre 600° C e 640° C, a curva dilatométrica sofre uma inclinação ascendente mais acentuada. Este comportamento está relacionado com a transformação polimórfica do quartzo que provoca um aumento de seu volume. A expansão do corpo cerâmico continua até em torno de 870° C (temperatura de expansão máxima). Em seguida ocorre uma acentuada retração provocada pelo início da sinterização com a formação de fase líquida e densificação. A inclinação descendente bem acentuada da curva dilatométrica mostra que há uma formação de grande quantidade fase líquida, a partir de 870° C, promovida pelos óxidos fundentes presente na massa industrial. O silício proveniente da decomposição dos argilominerais reage com estes óxidos formando fase líquida que preenche vazios entre as partículas mais refratárias, e por ação de capilaridade, promove a aproximação das partículas do corpo cerâmico.

A Figura 11 apresenta os resultados da TRF<sub>s</sub> das composições.

Conforme se pode observar, os valores obtidos na TRF<sub>s</sub> variaram de 2,2 - 3,9 MPa. As formulações com adição de carbonatos obtiveram valores superiores que o da MI, com exceção da D32 que teve o mesmo valor. Vale ressaltar que estes resultados podem diferir de outros que possam ser realizados em biscoitos cerâmicos de dimensões da linha industrial. O comportamento frágil de um material obedece a lei de Griffith, quanto maior o tamanho do defeito presente no material, menor será a sua resistência. Desta forma, compactos maiores têm a probabilidade de apresentar uma menor resistência mecânica comparados com outros de menor tamanho. Mas como a massa de referência (MI) já é utilizada em escala industrial e as outras formulações obtiveram resultados de resistência mecânica igual ou superior a mesma, conclui-se que as massas com carbonatos também suportariam as demais etapas do processamento após a compactação.

Os resultados da resistência mecânica das amostras após secagem estão ligados aos poros intergranulares (porosidade entre os grânulos), já que os intragranulares (porosidade dentro dos grânulos) são bem menores. Assim, quanto menor os tamanhos dos poros intergranulares, maior será a resistência do compacto seco.

A Figura 12 apresenta os resultados da perda ao fogo das massas obtida na queima realizada em forno industrial.

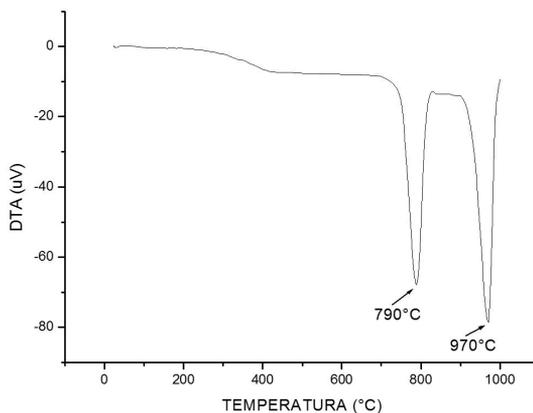


Figura 9. Curva termodiferencial (DTA) da dolomita.

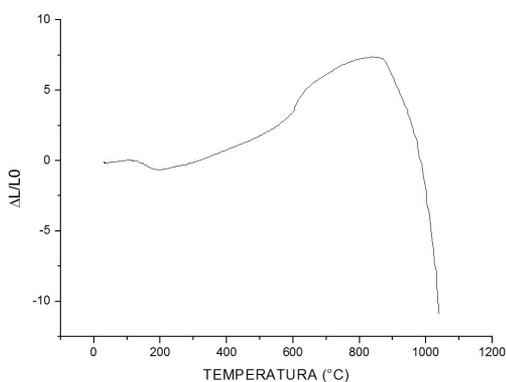


Figura 10. Curva dilatométrica da massa industrial.

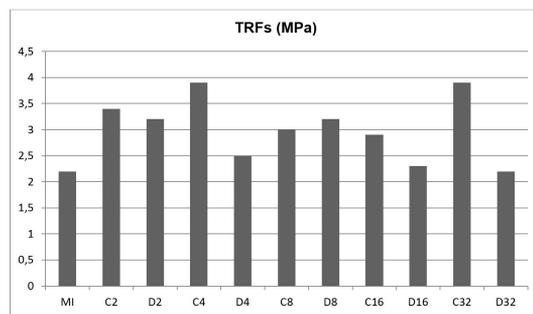


Figura 11. Resistência mecânica de secagem das formulações.

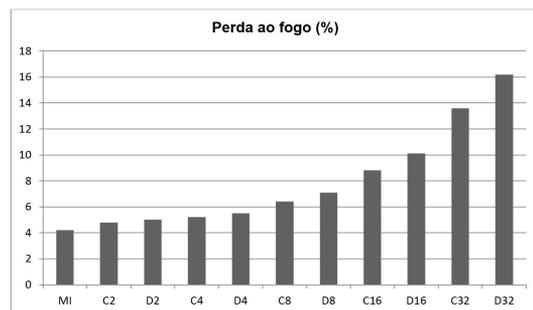


Figura 12. Perda ao fogo das formulações.

A MI, cuja constituição majoritária é de argilas íliticas, teve uma perda ao fogo baixa (4,2%). Segundo [8], as argilas íliticas têm baixa perda ao fogo, o que facilita o processo de queima rápida, minimizando possíveis defeitos durante esta etapa e evita retração excessiva. [9], afirma que a perda ao fogo das argilas acontece entre as temperaturas de 1000 – 1100° C, e que é atribuída, principalmente, às águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas, à água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidroxilas existentes, tais como  $Al(OH)_3$  e  $Fe(OH)_3$ . Também componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes.

Também se observa que com o aumento da concentração de carbonatos na massa, há o aumento da perda ao fogo e as composições com dolomita, obtiveram maior perda ao fogo quando comparadas a da calcita com a mesma concentração. Isto corrobora com os resultados da TG que mostraram a maior perda de massa da dolomita. Este aumento da perda ao fogo com o aumento da concentração de carbonatos na massa já era esperado, devido a maior quantidade de gás carbônico que sai com a sua decomposição durante a queima. Uma massa com maior perda ao fogo se exige uma queima cuidadosa devido a eliminação de gases e vapor de água.

Como se pode observar na Figura 13, com o aumento do teor de carbonatos na massa e consequente diminuição do material argiloso (plástico), verifica-se uma redução na retração linear de queima chegando a expandir na formulação D32. A estabilidade dimensional promovida pelos carbonatos está ligada ao CaO. Este reage com os demais componentes da massa formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio que sofrem expansão por apresentarem densidades menores que as fases originais. Além disso, estas fases a base de cálcio interferem na formação na formação de fase líquida, principal responsável pela densificação e consequente retração da peça cerâmica.

A Figura 14 apresenta os resultados da absorção de água das amostras queimadas em forno industrial.

Os resultados da absorção de água da MI corroboram com as análises química, mineralógica e dilatométrica. Estes resultados mostraram que a composição da massa é formada basicamente por argilas íliticas (fundentes) que sinterizam em temperatura mais baixa, ou seja, promovem a formação apreciável de fase líquida a partir de 1000 °C. Segundo [10], a porosidade aberta dos corpos cerâmicos compostos basicamente de argilas está relacionada à redução do volume inicial devido à perda de massa pelos processos de desidratação e, principalmente, desidroxilação.

Em relação as formulações com a adição da calcita e da dolomita, verifica-se o aumento da absorção de água com o aumento do teor de carbonatos na massa. Com exceção da formulação C2, todas as outras composições com carbonatos tiveram uma absorção de água maior que a MI, aumentando a diferença a medida que se aumenta a concentração de carbonatos. Este comportamento está relacionado com a maior quantidade de  $CO_2$  que

sai dos corpos de prova com maior teor de carbonatos, principalmente das composições com dolomita.

Concordando com os resultados anteriores de retração linear e absorção de água, os resultados da massa específica aparente, apresentados na Figura 15, mostram a diminuição da densificação com o aumento da concentração dos carbonatos na massa, ocorrendo de forma mais acentuada nas formulações com dolomita, devido sua maior pureza em seu estado natural. Fica também evidente que os óxidos alcalinos terrosos presentes na calcita e na dolomita, modificaram as reações que poderiam ocorrer com sua ausência de modo a aumentar a densidade dos corpos de prova, ou seja, os óxidos de cálcio e magnésio, proveniente dos carbonatos, promoveram um efeito de retardar a densificação do corpo cerâmico.

A Figura 16 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão da queima realizada em forno industrial.

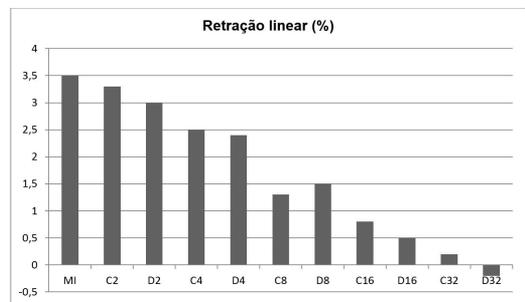


Figura 13. Retração linear de queima obtida em forno industrial a 1140° C.

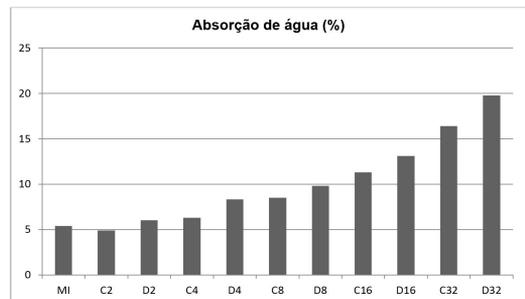


Figura 14. Absorção de água obtida na queima em forno industrial a 1140° C.

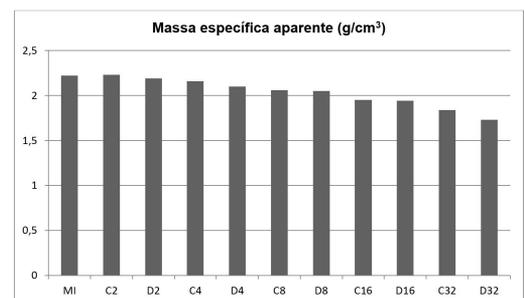


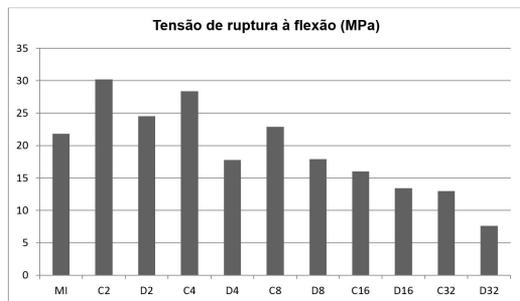
Figura 15. Massa específica aparente obtida na queima em forno industrial a 1140° C.

Observa-se nos resultados de resistência mecânica que as formulações C2, D2, C4 e C8 tiveram uma maior resistência que a massa industrial, mesmo as formulações que apresentaram maior porosidade que a massa de referência (D2, C4 e C8). Isto se deve provavelmente a formação de fases cristalinas à base de cálcio e/ou magnésio que proporcionam maior resistência mecânica a peça cerâmica, se sobrepondo aos resultados da absorção de água, como poderá ser confirmado na análise mineralógica de queima.

De acordo com a norma NBR 13818 da ABNT [11], as características físicas que as placas cerâmicas obtidas pelo método de prensagem devem apresentar segundo a absorção de água e correspondente resistência mecânica, são apresentadas na Tabela 3.

Assim, de acordo com os resultados de absorção de água e tensão de ruptura à flexão apresentados nesta pesquisa, pode-se verificar que as formulações C2 e D2 obtiveram resultados que atendem a norma especificada para revestimento do tipo semigrês; a massa de referência (MI) e as formulações C4, D4, C8 e D8, para o tipo semiporoso; C16, D16 e C32, para o tipo poroso. A formulação D32 não obteve resistência mecânica compatível a nenhum tipo de revestimento cerâmico.

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de difração de raios X após a queima das amostras MI, C16 e D16 queimadas em forno industrial:



**Figura 16.** Tensão de ruptura à flexão obtida na queima em forno industrial a 1140° C.

**Tabela 3.** Características físicas das placas cerâmicas segundo a NBR 13818.

Produto	Absorção de água (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)
Grês porcelanato	AA ≤ 0,5	≥ 35
Grês	0,5 < AA ≤ 3	≥ 30
Semigrês	3 < AA ≤ 6	≥ 22
Semiporoso	6 < AA ≤ 10	≥ 18
Poroso	AA > 10	≥ 15 para espessura ≥ 7,5mm
		≥ 12 para espessura < 7,5mm

**Tabela 4.** Fases cristalinas identificadas após queima.

Formulação	Fases identificadas
MI	quartzo, hematita, ortoclásio
C16	quartzo, hematita, ortoclásio, anortita
D16	quartzo, hematita, ortoclásio, anortita, aquermatita

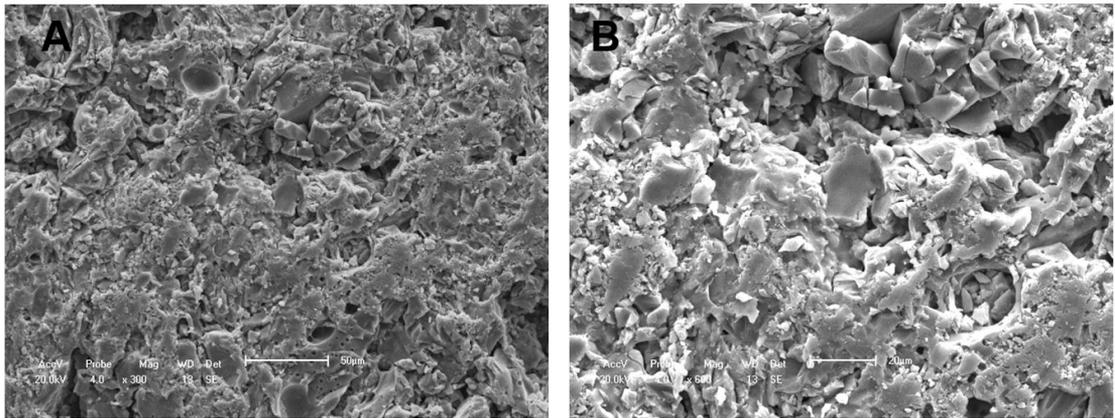
Como pode ser observado na Tabela 4, o quartzo, a hematita e o ortoclásio são as fases que estão presentes em todas as formulações estudadas, sendo o quartzo a fase predominante devido seu alto ponto de fusão. Durante a queima o quartzo se dissolve apenas parcialmente e mantém a estrutura do corpo cerâmico. A identificação do ortoclásio evidencia que a queima rápida de 45 minutos em forno industrial não permitiu o feldspato potássico fundir-se completamente e agiu como material inerte, ou seja, não contribuiu de forma efetiva na formação da fase líquida responsável pelo adensamento do material cerâmico.

A fase ilita não foi identificada devido a perda de sua estrutura cristalina em 885 °C observado na curva termodiferencial da massa industrial. A saída das moléculas de água da estrutura cristalina da ilita destrói o seu arranjo cristalino característico, formando uma nova fase amorfa.

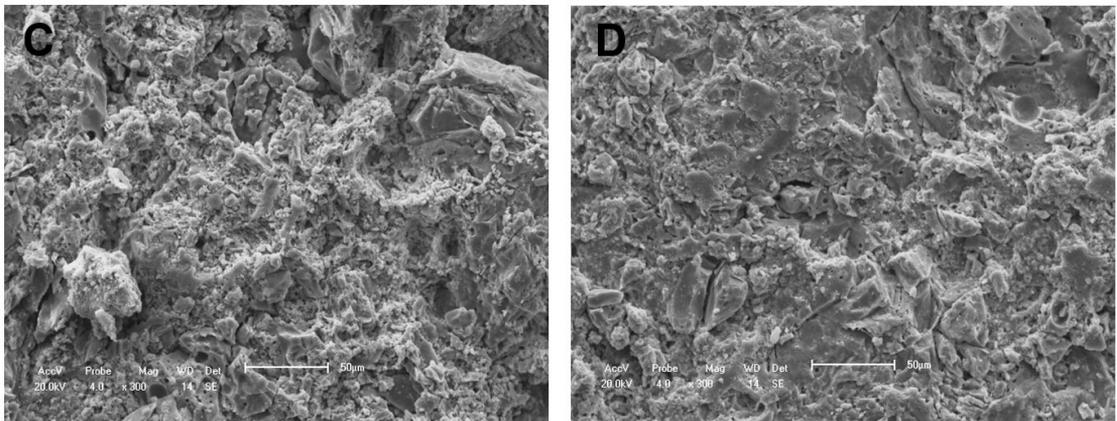
Em relação as composições com carbonatos, a formulação C16 apresentou no difratograma de raios X da queima industrial picos característicos do quartzo, hematita, ortoclásio e anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). A formulação D16 apresentou na queima industrial as mesmas fases verificadas na formulação C16 mais a fase aquermatita [Ca<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)], ambos justificados pela presença dos álcalis terrosos presentes nos carbonatos. A formação destas novas fases cristalinas pode justificar o bom desempenho de resistência mecânica de algumas amostras compostas com calcita e com dolomita, mesmo aquelas que apresentaram maior porosidade. Estes óxidos de cálcio e magnésio modificam a cinética das reações, retardam o processo de densificação e promovem a formação de novas fases cristalinas que proporcionam maior resistência mecânica aos corpos cerâmicos.

A Figura 17 apresenta as micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da região da amostra MI cortada com um disco diamantado, ampliadas em 300 (micrografia A) e 600 (micrografia B) vezes:

Percebe-se nas micrografias A e B que a amostra da MI queimada em forno industrial obteve uma sinterização pouco acentuada, como também ficou evidenciado nos resultados do DRX de queima, ou seja, não propiciou aos corpos cerâmicos da MI as transformações necessárias para formação de novas fases cristalinas, assim como uma



**Figura 17.** Microestrutura da MI queimada em forno industrial a 1140 °C: micrografia A (ampliação de 300x) e micrografia B (ampliação de 600x).



**Figura 18.** Microestrutura das composições C16 (micrografia C) e D16 (micrografia D) queimadas em forno industrial a 1140 °C.

maior formação de fase vítrea. Desta forma, verifica-se que a microestrutura da massa industrial apresenta uma topografia um pouco grosseira e rugosa com poros com de tamanho e formas irregulares, Além de apresentar uma menor quantidade de fase vítrea formada.

Em relação as composições composta com os carbonatos calcítico e dolomítico, as micrografias com ampliação de 300 vezes (Figura 18) obtidas por MEV das formulações C16 (micrografia C) e D16 (micrografia D) mostram que ambas apresentam topografias semelhantes e com as mesmas características verificadas na MI.

Com isso, pode-se dizer que as composições com carbonatos avaliadas também tiveram uma sinterização pouco efetiva, principalmente pela ação dos óxidos de cálcio e magnésio presentes na massa cerâmica. A microestrutura das composições com carbonatos cálcio e magnésio é resultado principalmente da decomposição e saída do CO<sub>2</sub> e das reações dos óxidos alcalinos terrosos com os demais componentes da massa que tendem a formar novas fases cristalinas e inibe a formação de fase vítrea. Esta análise também corrobora com os resultados mineralógicos e as propriedades tecnológicas avaliados nas amostras das composições com maior teor de carbonato na massa,

onde se verificou uma formação de fases cristalinas à base de cálcio e magnésio, mas a maior concentração de calcita e de dolomita na massa promoveu um aumento considerável na porosidade e decréscimo nos resultados de resistência mecânica.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos nesta pesquisa permite concluir que:

- Verificou-se que nos carbonatos calcítico e dolomítico apresentaram em sua composição química e mineralógica a presença de outros óxidos e fases cristalinas que conferiram uma característica própria a estes minerais, sendo a dolomita que se encontra em seu estado puro;
- Observou-se que a presença dos óxidos de cálcio e magnésio na massa cerâmica alterou o curso das reações e transformações durante a queima, proporcionando a formação de novas fases e dificultando a uma maior formação de fase vítrea e que, desta forma, alteraram as propriedades

tecnológicas do produto final, como foi verificado nos ensaios físico-mecânico dos corpos de prova e na análise microestrutural;

- As formulações com 2, 4, 8% de calcita e 2% de dolomita na massa cerâmica, obtiveram resultados de resistência mecânica superior ao da massa industrial de referência, promovida pela formação de novas cristalinas à base dos álcalis terrosos;
- Os resultados tecnológicos de absorção de água e tensão de ruptura à flexão mostraram que a composição com 2% de calcita atendeu as especificações da norma brasileira 13818 para revestimento do tipo semigrês, enquanto as composições com concentração de 4% e 8% dos dois carbonatos atenderam as especificações para o tipo semiporoso. As formulações com 16% e 32% de calcita e 16% de dolomita, obtiveram resultados compatíveis para revestimento do tipo poroso.
- Os carbonatos apresentaram potencialidades para aplicação em massa cerâmica de revestimento, sendo a calcita o carbonato que obteve os melhores resultados tecnológicos.

## Referências

- [1] JORDÃO, M. A. P. Curso internacional de treinamento em grupo em tecnologia cerâmica, “cerâmica branca”. IPT/JICA, 05, 1995.
- [2] MOTTA, J. F. M., JÚNIOR, M. C., TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios do setor produtivo. *Cerâmica industrial*, 3, 4/6 ((1998) 30.
- [3] SEGURA, A. Monococción porosa. *Cerâmica*, n° 270, vol 61, 24, 1995.
- [4] SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Formulação de massas de revestimento cerâmico poroso (BIII) com matérias-primas do norte fluminense. *Cerâmica industrial*, 11, 4 (2006) 29.
- [5] SOARES, R. A. L., R. J. S. Castro, R. M. Nascimento, Martinelli, A. E. Influência do Teor de Calcário no Comportamento Físico, Mecânico e Microestrutural de Cerâmicas Estruturais. *Cerâmica industrial*, 15, (2), 2010.
- [6] VIEIRA, C. M. F., HOLANDA, J. N. F., PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. *Cerâmica*, vol. 46, n° 297, São Paulo, 2000.
- [7] MELCHIADES, F. G., SILVA, L. L., QUINTEIRO, E., ALBERS, A. P. F., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca. *Cerâmica industrial*, 6, 1 (2001) 7.
- [8] ANDRADE, P. M., NETO, H. S. N., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulínica. *Cerâmica*, vol 51, 320, São Paulo, 2005.
- [9] SANTOS, P. Souza, Ciência e tecnologia de Argilas. São Paulo: Ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.
- [10] SANCHEZ, E., GARCÍA, J., GINÉS, F., NEGRE, F. Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidade de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas. *Cerâmica industrial*, 1, 3 (1996) 13.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.