

## Uso da Técnica de Dilatometria no Estudo do Efeito da Adição de Resíduo de Caulim na Massa de Porcelanato

**Felipe Lira Formiga<sup>a,b\*</sup>, Pedro Alighieri Silva de Araújo<sup>a,b</sup>,**

**Ricardo Peixoto Suassuna Dutra<sup>b</sup>, Márcio Luiz Varela<sup>c</sup>,**

**Rubens Maribondo do Nascimento<sup>a,b</sup>, Carlos Alberto Paskocimas<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM,  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,

Avenida Salgado Filho 2860, Lagoa Nova, 59075-900 Natal - RN, Brasil

<sup>b</sup>Laboratório de Cerâmica – LABCER – UFRN,

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,

Avenida Salgado Filho 2860, Lagoa Nova 59075-900 Natal - RN, Brasil

<sup>c</sup>CEFET/PI – UNED,

Rodovia BR 402 km 3, Estrada Parnaíba – Chaval, 64215-000 Parnaíba - PI, Brasil

\*felipe.formiga@hotmail.com

**Resumo:** Nos últimos anos vem sendo estudado a adição de resíduos em massas cerâmicas na busca de diminuir o custo das empresas com matéria-prima e a minimização dos impactos ambientais devido ao descarte indevido desses resíduos. Este trabalho visou o estudo do comportamento da sinterização de uma massa padrão de porcelanato fornecida por uma indústria de revestimentos cerâmicos com a adição do resíduo de caulim nas quantidades de 1%, 2%, 4%, 8%, 16% e 32%. As experiências foram realizadas num dilatômetro e os resultados da sinterização são dados em termos de retração linear em função da temperatura de queima. Verificou-se que os valores de retração média de 8,6%, com o percentual de 8,0% de resíduo estando dentro dos valores esperados para revestimentos cerâmicos de alta qualidade que está abaixo de 9,0%. Um fato importante é que o resíduo de caulim pode ser visto como matéria-prima promissora na indústria de revestimentos cerâmicos.

**Palavras-chave:** dilatometria, retração linear, porcelanato.

### 1. Introdução

A norma NBR 13818 estabelece uma série de exigências necessárias para que os revestimentos cerâmicos possam receber o Certificado de Conformidade conferido pelo CCB – INMETRO. As características geométricas podem ser subdivididas em dois aspectos: a) as características dimensionais e b) as características relativas à forma das peças. É importante salientar que a determinação das dimensões está atrelada a forma das peças<sup>1</sup>. Nesse sentido, por exemplo, se os lados da peça não são paralelos, a distância entre eles dependerá do local em que se faz a medida. Assim sendo, estritamente, não se pode abordar isoladamente os aspectos mencionados acima.

O tamanho do produto final pode ser determinado à partir das dimensões do estampo da prensa e das variações de tamanho sofridas pela peça durante o processo<sup>2</sup>, como expressa pela Equação 1:

$$C_f = C_i + RE + RL_s + RL_q \quad (1)$$

onde:  $C_f$ : comprimento final;  $C_i$ : comprimento do molde; RE: expansão na extração do molde;  $RL_s$ : retração linear de secagem;  $RL_q$ : retração linear de queima.

Entretanto, tendo em vista o caráter didático do presente trabalho, por simplicidade, optou-se por abordar os aspectos dimensionais relacionados a retração linear de queima, através da técnica de dilatometria.

A dilatometria é uma ferramenta muito importante para levantar dados para o desenvolvimento de programas de sinterizações, tais como, temperatura de início de formação da fase líquida, transformação de fases, tempo de isoterma, etc.<sup>3</sup>.

### 2. Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho utilizou-se um resíduo de caulim (RC) gerado por uma indústria de beneficiamento de caulim localizada na cidade de Equador - RN e a massa padrão (MP) industrial para produção de porcelanato de uma indústria de cerâmica.

A intenção do uso do resíduo de caulim como matéria-prima na produção do grês porcelanato é de substituir o caulim e entrar na composição como material fundente, no caso, em substituição ao feldspato, por seu alto teor de mica muscovita<sup>4</sup>.

O processamento do resíduo de caulim realizado em moinho de bolas por via úmida, na relação de 40%, em massa, de água. Após a moagem, a barbotina foi colocada em uma bandeja e seca a 110 °C por 24 horas em estufa. Em seguida, o resíduo moído foi desaglomerado em almofariz e passado em peneira de malha 200 mesh e acondicionado em sacos plásticos. A massa padrão industrial foi fornecida em condições de mistura. As principais características do resíduo estão apresentadas na Tabela 1<sup>3,4</sup>. Foram preparadas sete misturas, cujas composições estão mostradas na Tabela 2<sup>3</sup>.

Para o estudo da retração e os respectivos estágios da sinterização, os ensaios foram conduzidos em dilatômetro da BP Engenharia modelo RB-115, com razão de aquecimento de 20 °C/min até as temperaturas de início de formação de fase líquida. As dimensões dos corpos de prova foram de 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

### 3. Resultados e Discussão

A retração linear após queima é apresentada a seguir, Tabela 3, para todas as formulações que contém resíduo de caulim (MP1 a MP32) e para a massa padrão (MP0). Os corpos-de-prova com presença de resíduo de caulim em sua massa apresentam uma tendência semelhante, apresentando um percentual de retração variando de 8,58% a 9,13%, para as formulações com maior teor de resíduo de caulim. Os resultados da análise da massa específica aparente estão intrinsecamente ligados à quantidade de poros existente no corpo cerâmico sinterizado. No resultado apresentado a seguir, pode-se notar um crescimento gradual da massa específica aparente à medida que se aumenta a porcentagem de resíduo.

A curva dilatométrica do resíduo do beneficiamento do caulim, Figura 1, apresenta o comportamento do mesmo, quando submetido a um aquecimento sob uma taxa de 20 °C/min. Até a temperatura de 900 °C, aproximadamente, o resíduo apresenta uma expansão linear, explicado de forma simples pelo coeficiente linear de expansão térmica. Nesta faixa de temperatura, ocorrem fenômenos como a eliminação da água de umidade e da água adsorvida em forma de gás, que ocorre até a temperatura máxima de 200 °C, reações de desidroxilação das matérias-primas, Mg(OH)<sub>2</sub>, encontrado na fluorescência de raios X, e da caulinita. Há também o aumento de volume sofrido pelo quartzo, quando se transforma da fase  $\alpha$  para fase  $\beta$  que tem seu início a 573 °C e seu final em 900 °C. Entre 900 °C e 980 °C o corpo-de-prova deixa de dilatar e inicia o processo de retração, observando-se assim uma mudança na inclinação da curva dilatométrica. Neste ponto, tem-se o início da vitrificação com a liberação da cristobalita, que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidro, principalmente os alcalinos, alcalinos-terrosos e ferro. A partir de 980 °C até 1020 °C ocorre uma pequena expansão. A partir desta temperatura, nota-se uma queda brusca, que pode ser atribuída à difusão volumétrica, que é a responsável pela retração e densificação, ao lado da formação de fase líquida. O líquido proveniente desta região escapa para os interstícios entre as partículas mais refratárias, que não se fundiram, e por capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas, o que resulta em uma retração bastante significativa<sup>5</sup>. Quanto maior for a quantidade de material que se fundiu e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração.

Observa-se na MP0, Figura 2, o mesmo comportamento de expansão ocorrido no resíduo, até a temperatura de 930 °C. Porém, além dos fatos mencionados anteriormente, tem-se ainda a presença de material carbonácio, CaCO<sub>3</sub> e das argilas que são matérias-primas constituintes dessa massa. Dessa forma, a perda do CO<sub>2</sub> proveniente do calcário, até a temperatura de 930 °C, e da matéria orgânica e as hidroxilas (OH), existente nas argilas, contribuem de maneira efetiva para a expansão apresentada na análise dilatométrica da MP0 até esta temperatura, Figura 2. Entre as temperaturas de 930 °C e 1020 °C ocorre uma pequena retração, que pode ser atribuída ao rearranjo da matéria-prima e ao

**Tabela 1.** Características do resíduo processado.

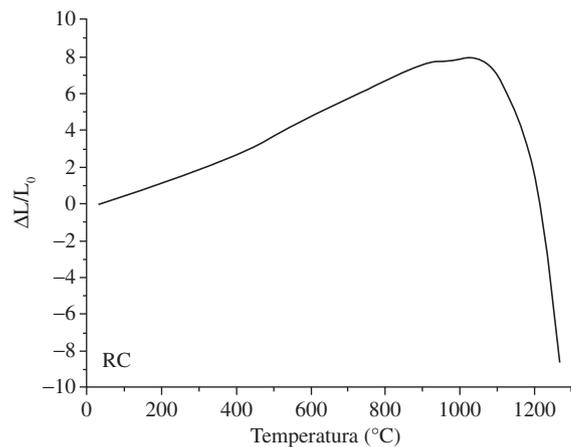
Caracterização	Valores
Composição química (%) massa	
SiO <sub>2</sub>	44,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02
K <sub>2</sub> O	5,24
MgO	0,44
Outros	0,39
Análise racional	
Quartzo	3,0
Hematita	1,0
Mica Muscovita	41,0
Caulinita	54,0
Acessórios	1,0

**Tabela 2.** Composição das misturas usadas no trabalho.

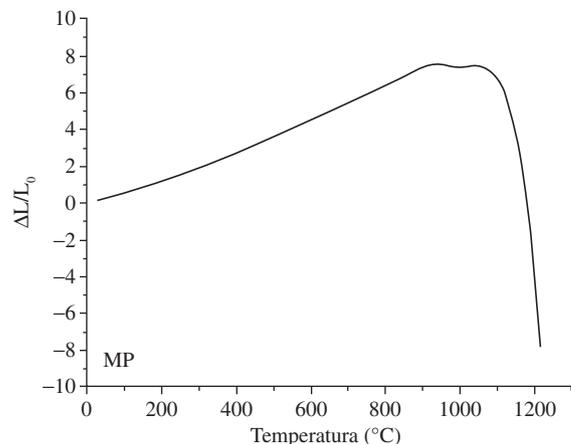
Misturas	MP	RC
	(% em peso)	
MP0	100	0
MP1	99	1
MP2	98	2
MP4	96	4
MP8	92	8
MP16	84	16
MP32	68	32

**Tabela 3.** Resultado da Retração Linear de Queima (RLq) e Massa específica aparente (MEA) após sinterização.

Misturas	RLq (%)	MEA (g.cm <sup>-3</sup> )
MP0	8,16	2,37
MP1	8,62	2,41
MP2	8,58	2,41
MP4	8,62	2,41
MP8	8,76	2,41
MP16	8,76	2,41
MP32	9,13	2,42



**Figura 1.** Análise dilatométrica do resíduo de caulim.

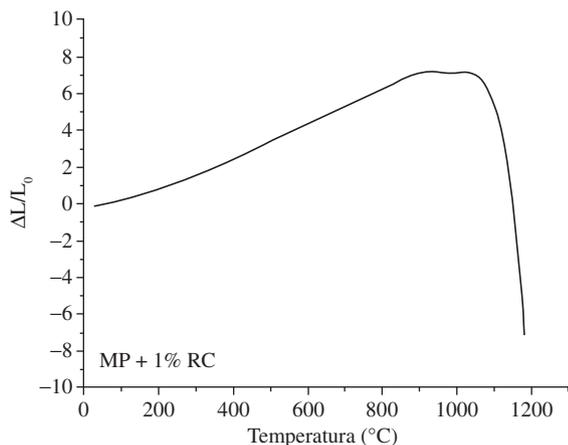


**Figura 2.** Análise dilatométrica da massa padrão.

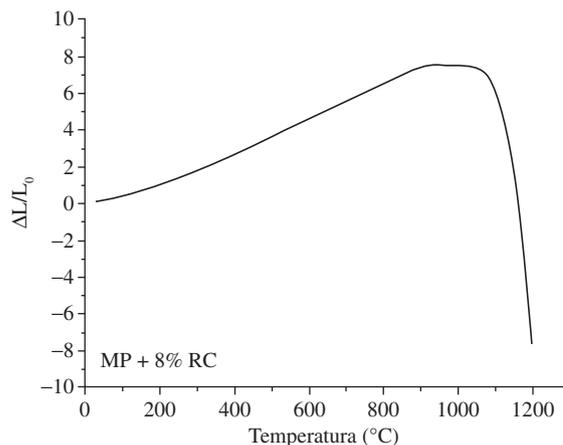
início da vitrificação com a liberação da cristobalita, que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidro, principalmente os alcalinos, alcalinos-terrosos e ferro. A partir da temperatura 1020 °C até 1060 °C, não ocorrem variações dimensionais, então a partir desta temperatura, ocorre uma queda brusca na curva dilatométrica, também atribuída à difusão volumétrica, que é a responsável pela retração e densificação, ao lado da formação de fase líquida. Como pode ser observado nas Figuras 1 e 2, respectivamente, o resíduo do beneficiamento do caulim apresenta a inclinação descendente da sua curva dilatométrica menos acentuada

que a curva da massa padrão, MP0, o que indica uma tendência de formação de fase líquida em temperatura maior que a MP0.

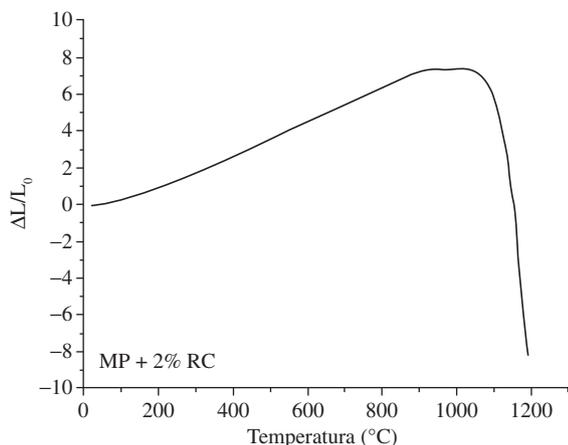
Ao analisar as dilatometrias das novas massas propostas, MP1 a MP16, percebe-se a ocorrência de uma interação positiva entres as matérias-primas, já que as inclinações descendentes das curvas tendem a ficar mais acentuadas, ou seja, ocorre uma tendência de abaixamento da temperatura de início da formação da fase líquida das massas propostas, à medida que aumenta o percentual de resíduo de caulim, conforme apresentado nas Figuras 3 a 7.



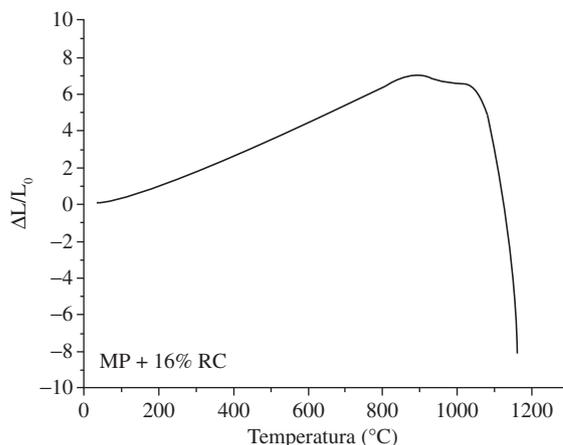
**Figura 3.** Análise dilatométrica do massa padrão com adição de 1% de resíduo de caulim.



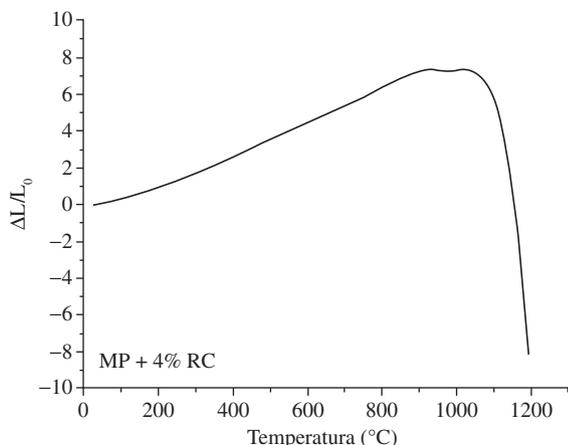
**Figura 6.** Análise dilatométrica do massa padrão com adição de 8% de resíduo de caulim.



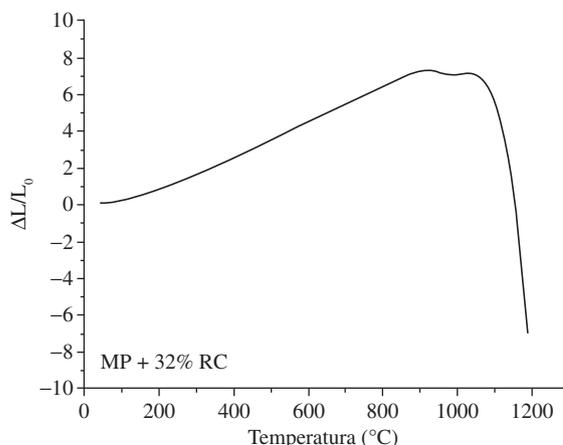
**Figura 4.** Análise dilatométrica do massa padrão com adição de 2% de resíduo de caulim.



**Figura 7.** Análise dilatométrica do massa padrão com adição de 16% de resíduo de caulim.



**Figura 5.** Análise dilatométrica do massa padrão com adição de 4% de resíduo de caulim.



**Figura 8.** Análise dilatométrica do massa padrão com adição de 32% de resíduo de caulim.

Esse comportamento pode ser atribuído à existência de calcita e da albita (ricos em CaO e Na<sub>2</sub>O) provenientes da massa padrão e do resíduo de caulim (rico em K<sub>2</sub>O – mica moscovita), óxidos altamente fundentes, que contribuem para o abaixamento da temperatura de fusão da massa. Ou seja, a albita e a calcita estariam potencializando a formação de fase líquida pela mica moscovita. Assim, promoveram a antecipação dos processos de sinterização da massa, contribuindo para a densificação do corpo-de-prova em temperaturas mais baixas.

Deve-se observar que, para a dilatométrica da MP32, Figura 8, ocorre uma alteração na curva, ou seja, a inclinação da curva volta a ascender. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento considerável de caulim acrescido a massa com a inclusão de 32% de resíduo, aumentando assim a refratariedade da massa.

Realizou-se um exame microestrutural detalhado das amostras padrão, sendo que, em poucos locais da microestrutura, foi possível identificar a formação de mulita secundária. A micrografia da Figura 9, referente à amostra padrão, MP0, ilustra uma das raras ocorrências microestruturais em que foi possível identificar a presença de mulita secundária. Neste caso, as formações de mulita secundária estão sempre associadas a uma formação massiva de cristais de mulita primária. Este tipo de ocorrência microestrutural é típico de sistemas que desenvolvem pouca fase líquida ou que são submetidos a um patamar de queima muito curto. Nestes sistemas a presença de mulita secundária é observada estritamente em regiões de poros internos com uma interface entre a mulita primária e a fase líquida formada pela fusão de feldspatos. A Figura 10 contém a micrografia referente

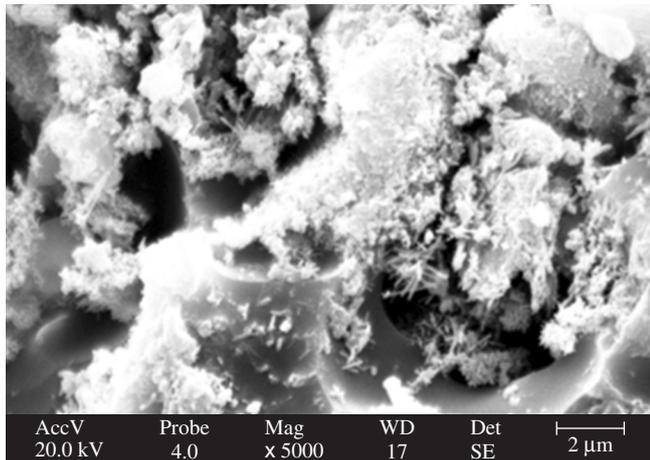


Figura 9. Micrografia por MEV da amostra MP0 com aumento de 5000x.

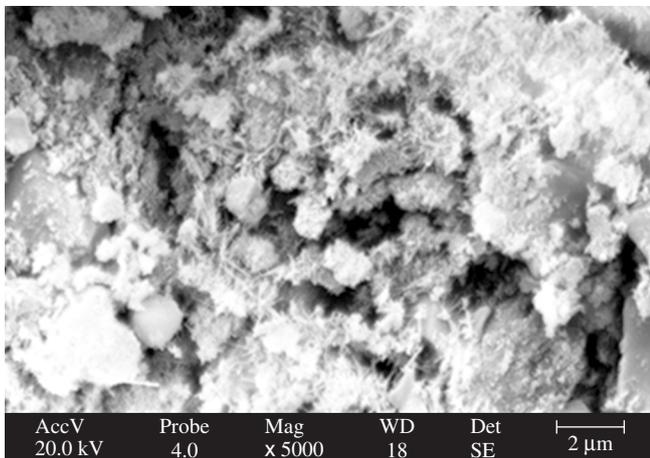


Figura 10. Micrografia por MEV da amostra MP2 com aumento de 5000x.

à amostra MP2, os resultados mostram que a amostra apresentou uma microestrutura com melhor formação de cristais de mulita secundária comparativamente à amostra sem resíduo. Sendo assim, a presença de resíduo de caulim contribui para melhorar a formação de mulita secundária. Este resultado pode ser atribuído ao aumento da quantidade de fase vítrea proporcionado pela introdução de mica no sistema.

Na Figura 11, é apresentada a micrografia correspondente a amostra MP4. Os resultados mostram que o aumento da quantidade de resíduo provoca uma redução da formação de mulita secundária, este comportamento pode ser associado ao aumento da quantidade de fase líquida, devido ao maior teor de resíduo. A Figura 12 contém a micrografia correspondente a amostra MP16. Neste caso não foi verificada a presença de mulita secundária, mas somente a indicação de mulita primária envolta em fase vítrea.

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados expostos anteriormente, pode ser verificado que, devido à presença de fases altamente fundentes na constituição das matérias-primas, os valores de retração média, após sinterização, é de 8,6% para percentuais de adição de até 8% de resíduo, estando dentro dos valores esperados para produtos de cores únicas que varia de 8,5 a 9,0%.

Através das análises microestruturais dos corpos sinterizados confirmou-se que todas as fases necessárias no produto final estavam presentes nas massas produzidas com resíduo de caulim, não causando, o mesmo, nenhum tipo de prejuízo à formação das mesmas.

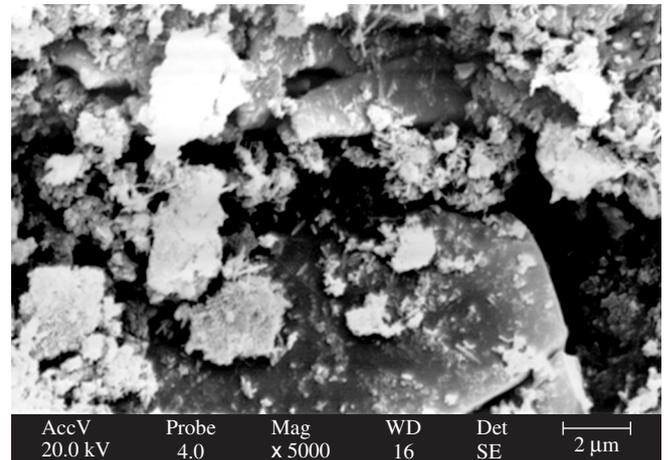


Figura 11. Micrografia por MEV da amostra MP4 com aumento de 5000x.

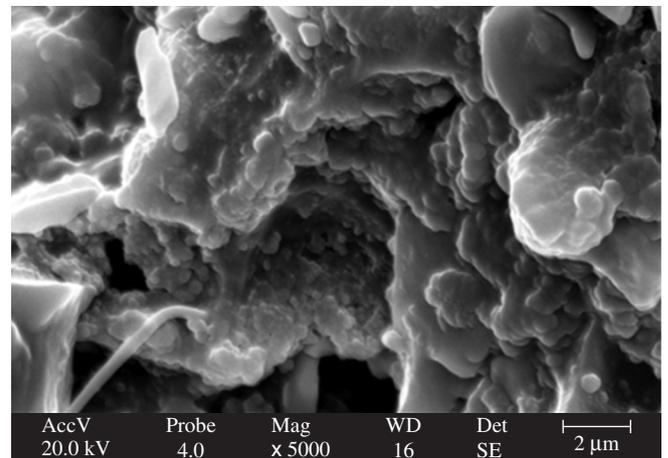


Figura 12. Micrografia por MEV da amostra MP16 com aumento de 5000x.

Ao reunir todos os resultados, confirma-se a tendência de diminuição da temperatura de sinterização, devido à maturação da massa antes da temperatura utilizada atualmente no processo industrial. Tal fato contribuirá de maneira positiva para a diminuição dos impactos negativos causados pelos descartes desordenado deste material além de contribuir para a diminuição do passivo das empresas.

## Referências

1. BIFFI, G. **O Grês porcelanato, manual de fabricação e técnicas de emprego**. Faenza: Editrice do Brasil Ltda, 2002.
2. ORTZ, T. M. J. **Sinterización de piezas de pavimento grésificado**. 1991. Tese de Doutorado – Universitat de València, Castellón, 1991.
3. VARELA, M. L. et al. Utilização dos resíduos proveniente da cadeia da construção civil e da indústria do beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico. In: **ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21. Proceedings...** [S.L]: [s.n], 2005.
4. VARELA, M. L. et al. **Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais**. *Cerâmica*, v. 51, p. 388-392, 2006.
5. SAINZ, J. G.; RIPOLLÉS, R. R. Controles de laboratórios para o grês porcelanato. *Cerâmica Informação*, v. 5, 1999.
6. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818/1997**. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.