

Influência do Teor de Calcário no Comportamento Físico, Mecânico e Microestrutural de Cerâmicas Estruturais

R. A. L. Soares^{a,b*}, R. J. S. Castro^a, R. M. do Nascimento^a, A. E. Martinelli^b

^a*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN*

^b*Programa de Pesquisa e Extensão, Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI*

*e-mail: arruda-soares@uol.com.br

Resumo: O estado do Piauí tem jazidas de argilas utilizadas para cerâmica vermelha estrutural que naturalmente estão contaminadas com veios de calcário, o que impede a sua exploração de forma adequada, principalmente para a produção de telhas. O presente trabalho tem o objetivo de verificar a influência do teor de calcário nas propriedades tecnológicas da cerâmica estrutural, visando definir um teor máximo de calcário admissível na massa cerâmica utilizando-se dos padrões de produção da indústria local. Para isso, foram caracterizadas as matérias-primas argila e calcário por FRX e DRX. Também foram conformados por extrusão e queimados na temperatura de 900 °C os corpos-de-prova com 0, 5, 10, 15 e 20% de teor de calcário, em seguida, realizados ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água e resistência mecânica à flexão.

Palavras-chave: argila, calcário, cerâmica estrutural, propriedades tecnológicas.

1. Introdução

O principal pólo cerâmico do estado do Piauí, localizado na região da cidade de Teresina, configura entre as cadeias produtivas de maior importância no Estado, com destaque especial para o Setor de Cerâmica Estrutural, principalmente na produção de telhas, que está entre as melhores do Brasil¹. Apesar desta representatividade, muitas indústrias ainda apresentam problemas relacionados com a sua produtividade, uso tecnológico na produção, conhecimento da matéria-prima, qualidade e valor agregado aos seus produtos.

Na região de Teresina encontram-se grandes jazidas de argilas com qualidade para utilização na cerâmica vermelha, com predominância do tipo caulinitica-ilitica de forma segmentada². Encontram-se também nestas jazidas, impurezas como matéria orgânica e outros minerais que, presentes na massa cerâmica, podem melhorar ou prejudicar o processo de produção e a qualidade dos produtos cerâmicos.

Apesar de ser um componente importante na fabricação de cimento Portland e alguns tipos de cerâmicas, o calcário é um mineral contaminante que se destaca como uma impureza indesejada pelos ceramistas do setor de cerâmica estrutural. A sua presença na massa cerâmica, em alguns casos, provoca estouros na peça durante e após a queima, deixando crateras e comprometendo assim a qualidade do produto em suas propriedades tecnológicas e estéticas.

Jazidas de argilas com veios de calcário não estão sendo utilizadas de forma adequada ou são abandonadas pelos ceramistas do pólo industrial do Piauí. A exploração dessas jazidas pode trazer benefícios econômicos em função de sua localização (algumas próximas do local de produção e já legalizadas), acessibilidade, facilidade de exploração e transporte. Além disso, ressaltam-se os benefícios ambientais com a diminuição da busca por jazidas ainda não exploradas, evitando desmatamentos, queimadas, crateras, degradação do solo e desbarrancamento de matas ciliares.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do teor de calcário proveniente das jazidas de argilas nas características físicas, mecânicas e microestruturais de formulações para cerâmicas estruturais de forma que possa direcionar o uso mais adequado destas jazidas.

2. Materiais e Método

Para realização do trabalho foram utilizados uma argila sem contaminação carbonática e calcário, ambos oriundos de jazidas de argilas localizadas no Pólo Cerâmico de Teresina - PI. A argila foi coletada no pátio de uma indústria de cerâmica vermelha cujos principais produtos produzidos são telhas e blocos de vedação. A argila foi fornecida em forma de torrões e seca ao ar livre. Utilizou-se em sua desagregação um moinho de martelo até atingir uma granulometria próxima da utilizada na indústria cerâmica do Piauí. O calcário também foi coletado em forma de torrões no pátio da mesma indústria, em um estoque de argila contaminada com calcário proveniente de veios encontrados na jazida, não passando por nenhum beneficiamento. O processo de desagregação utilizado foi o mesmo da argila. Também foi separada certa quantidade de cada matéria-prima para a realização dos ensaios de caracterização.

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). Para isso, utilizou-se o equipamento Espectrômetro por Fluorescência de Raios X EDX-700 da Shimadzu. Para realizar as análises utilizou-se o método semiquantitativo, numa atmosfera de vácuo. Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. A análise mineralógica das matérias-primas foi obtida por ensaios de DRX. O equipamento é um XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente foi de 30 mA, com varredura de

2° a 80° para 2θ, com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°/passo. A avaliação das fases de cada matéria-prima foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data). As composições das massas cerâmicas foram feitas com os teores de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de calcário adicionado à argila conforme apresentada na Tabela 1.

As composições foram umedecidas em 20% de água da massa total, homogeneizadas e em seguida colocadas em recipientes plásticos vedados por um período de 24 horas. Os corpos de prova foram conformados por extrusão na forma de paralelepípedo de dimensões 2,64 × 1,65 × 10 cm, depois foram secos em estufa a 110 °C também por um período de 24 horas. A etapa de queima dos corpos de prova foi realizada em forno de laboratório com temperatura máxima de queima de 900°C, sendo esta a temperatura média praticada pelas indústrias piauienses na fabricação de cerâmica estrutural. A taxa de aquecimento foi de 2 °C/min e patamar de 45 minutos na temperatura máxima. O resfriamento ocorreu de forma natural, com as amostras dentro do forno desligado, até alcançar a temperatura ambiente. 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 por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 1. Composições das massas em diferentes teores de calcário.

Composições das massas	Concentrações em peso (%)	
	Argila	Calcário
C0	100	0
C5	95	5
C10	90	10
C15	85	15
C20	80	20

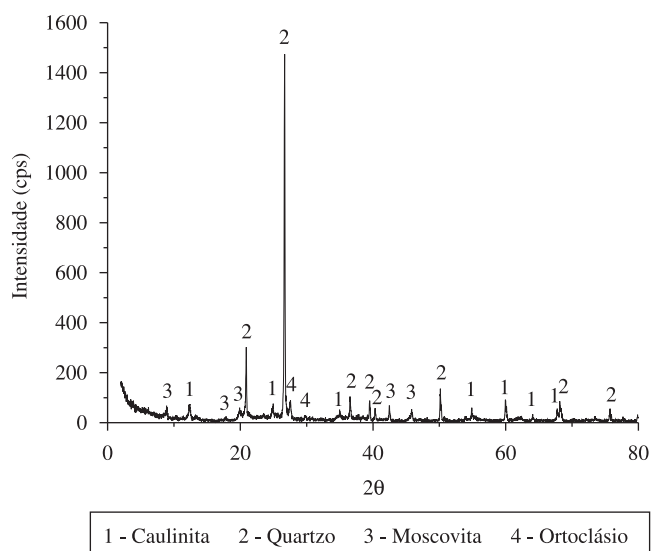


Figura 1. Difratograma de raios X da argila.

Tabela 2. Componentes químicos das matérias-primas.

Matéria-prima	Componentes químicos (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	PF
Argila	63,59	18,26	4,95	4,53	1,08	0,60	0,11	6,38
Calcário	16,03	6,09	3,67	0,63	0,87	2,31	40,59	29,46

3. Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X da argila e do calcário.

Na argila (Figura 1) foram identificados picos de difração referentes as fases cristalinas da caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), quartzo (SiO₂), moscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH,F)₂) e ortoclásio (KAlSi₃O₈), enquanto o calcário (Figura 2) apresenta picos característicos dos carbonatos calcita (CaCO₃) em maior quantidade e dolomita (CaMg(CO₃)₂), além do quartzo (SiO₂) e a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄). O argilomineral caulinita proporciona um caráter refratário à massa cerâmica³. A presença do quartzo na argila garante uma melhor secagem e a liberação de gases durante a queima, minimiza a retração e desempenha um importante papel na microestrutura da peça cerâmica⁴. A moscovita e o ortoclásio são materiais fundentes que promovem uma maior formação de fase líquida durante a queima devido a presença do potássio em suas estruturas, porém a ação fundente só ocorre de forma mais significativa em temperaturas maiores que 1000 °C. A presença da caulinita e do quartzo no calcário ocorre devido sua proveniência de veios de jazidas de argilas utilizadas na indústria de cerâmica estrutural.

A Tabela 2 mostra a composição química das matérias-primas utilizadas na pesquisa. A composição da argila é típica para o uso em fabricação de telhas e tijolos, apresentou como constituintes básicos os óxidos SiO₂ e Al₂O₃, com predominância significativa da sílica que está associada principalmente ao quartzo e à caulinita em combinação com a Al₂O₃. Também apresentou teor de 4,95% de Fe₂O₃ cuja presença é responsável pela coloração vermelha da peça cerâmica e 4,53% de K₂O, que é um componente fundente responsável pela diminuição da temperatura de sinterização e essencial para fabricação de cerâmica de baixa porosidade. O calcário apresentou como constituinte majoritário o CaO (40,59%) que o caracteriza como carbonato calcítico, e em menor proporção o MgO (2,31%) que deve está ligado a presença da dolomita em menor quantidade. Os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) se comportam como fundentes em

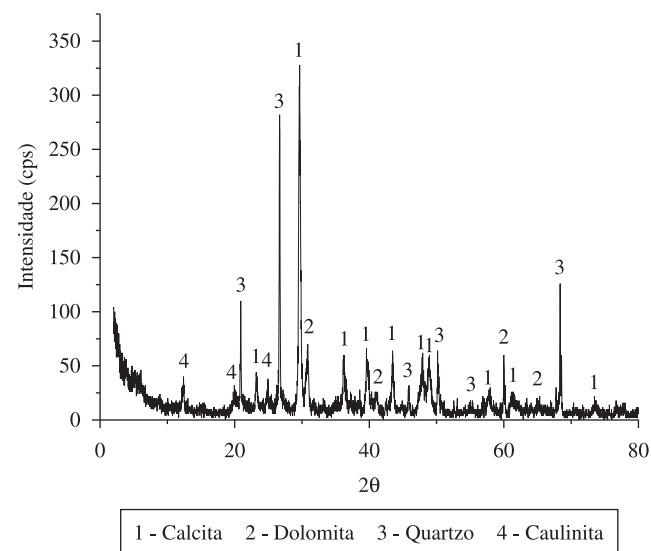
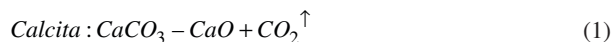
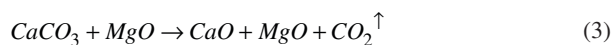


Figura 2. Difratograma de raios X do calcário.

uma massa cerâmica durante a queima, porém em temperaturas mais elevadas que as verificadas com os óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O). Além disso, combinados com os demais componentes da massa, podem formar fases cristalinas à base de cálcio e magnésio que promovem ao corpo cerâmico uma maior resistência mecânica⁵. Observa-se também uma maior perda ao fogo do calcário (29,46%) em relação a argila (6,38%). A perda ao fogo da argila está associada principalmente a perda de água de constituição dos argilominerais, onde ocorreu a quebra da estrutura cristalina da caulinita para formar a fase amorfa metacaulinita⁶. Já com o calcário, além da perda ao fogo promovida pela fração argilosa presente, a maior perda se dá pela decomposição da calcita e da dolomita durante a queima a partir de 600 °C, e a respectiva saída do gás carbônico de acordo as seguintes Equações 1, 2, e 3.



e



Os corpos de prova queimados das composições com calcário (C5, C10, C15 e C20) apresentaram em sua superfície pequenas trincas e crateras com pigmentos brancos. A quantidade de pontos brancos foi cada vez maior com o aumento do teor de calcário na massa cerâmica, o que não é agradável do ponto de vista estético em uma cerâmica estrutural, principalmente em telhas. Os defeitos na peça cerâmica ocorrem por causa da granulometria grosseira da massa utilizada na cerâmica estrutural e a decomposição do calcário na etapa de queima. Os defeitos surgem durante a queima pela forte pressão exercida com a saída do CO_2 , e também após a queima, com a partícula grosseira de CaO livre que se hidrata, expande e estoura a peça cerâmica⁷⁻⁸. Este fato é um indicio do prejuízo tecnológico que o calcário pode atribuir as cerâmicas estruturais e é agravado com o aumento da concentração de carbonatos na massa. Uma diminuição da granulometria da massa composta com calcário pode diminuir a pressão de saída dos gases nos pontos de maior concentração de carbonatos na peça, assim como pode promover uma maior reatividade entre os componentes da massa diminuindo assim a quantidade dos álcalis terrosos livres.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram, respectivamente, os resultados dos ensaios tecnológicos de retração linear de queima (RL), absorção de água (AA) e resistência mecânica (TRF) das amostras queimadas a 900 °C:

Conforme é observado na Figura 3, a retração linear dos corpos de prova queimados é pequena. Isto normalmente ocorre em corpos cerâmicos queimados em temperatura abaixo de 1000 °C, onde prevalece a sinterização por via fase sólida que acontece de forma lenta e é menos efetiva na densificação da peça cerâmica. Em temperaturas maiores ocorre uma maior quantidade de formação de fase líquida promovida pelo material fundente presente na massa, este líquido tende a preencher os espaços vazios entre o material inerte do corpo de prova aumentando significativamente a retração. O quartzo presente na massa conferiu aos corpos cerâmicos uma estabilidade dimensional por conta da formação de uma estrutura de grãos que são pouco atacadas pela massa circundante. Pode-se observar também que a retração foi diminuída com o aumento da concentração de calcário na massa. Isto ocorre por causa da interação dos óxidos alcalinos terrosos provenientes da decomposição do calcário com os demais componentes da massa, principalmente a sílica e alumina, formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio e magnésio, fases estas que promovem um retardamento da densificação e conferem a

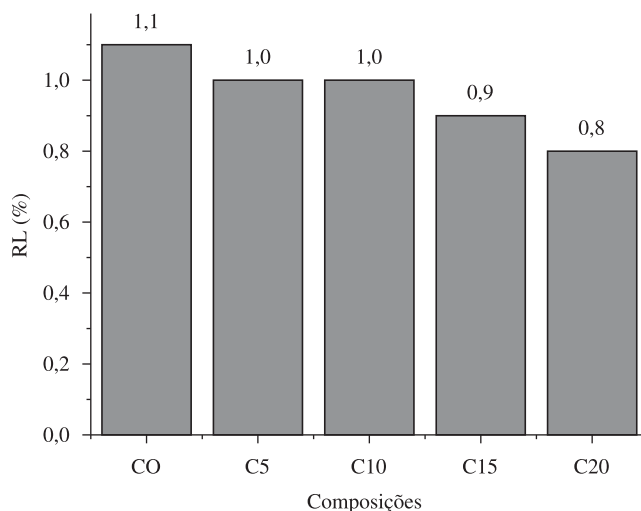


Figura 3. Retração linear de queima das composições.

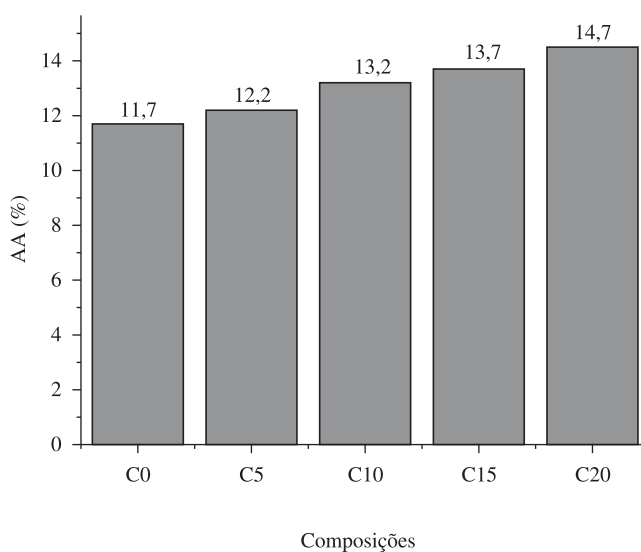


Figura 4. Absorção de água das composições.

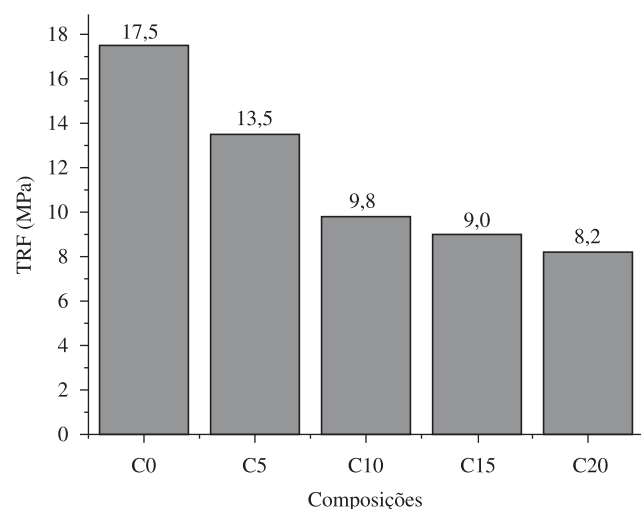
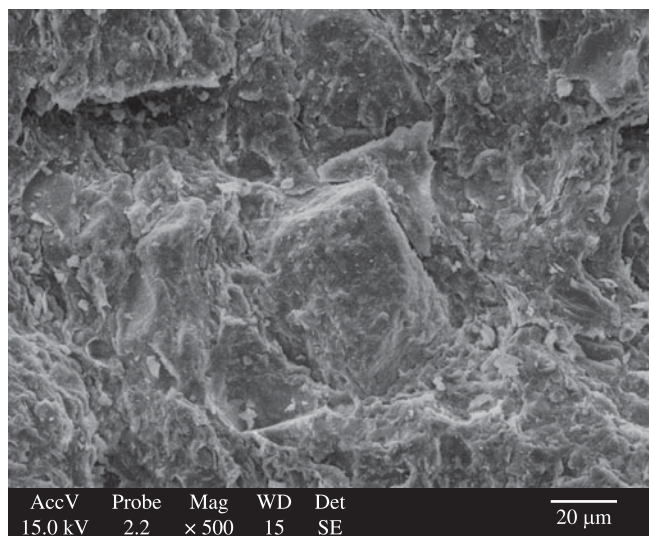
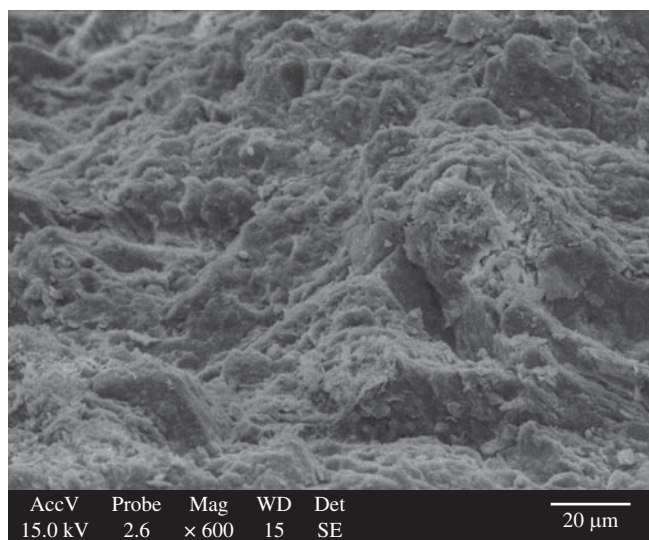


Figura 5. Tensão de ruptura à flexão das composições.

Tabela 3. Comportamento físico para tijolos e telhas segundo a ABNT¹⁰.

Tipo de cerâmica	AA (%)	TRF (MPa)
Tijolos	≥ 8 e ≤ 22	≥ 3
Telhas	≤ 20	≥ 10

**Figura 6.** Micrografia por MEV da composição C0 queimada a 900 °C, 500x.**Figura 7.** Micrografia por MEV da composição C20 queimada a 900 °C, 600x.

peça cerâmica uma menor retração de queima. Este fato é confirmado com os resultados da AA (Figura 4), onde se percebe um aumento da porosidade a medida que se aumenta a participação do teor de calcário na massa devido a densificação e, conseqüente, fechamento dos poros ficar cada vez menos efetivo com os corpos de prova compostos com mais calcário. O aumento da porosidade também é decorrente da maior quantidade de gases que sai dos corpos de prova com maior teor de carbonatos, principalmente o CO_2 .

Os resultados da TRF corroboram com os resultados da AA, sendo que a resistência mecânica foi diminuída com aumento da concentração de calcário na massa. Estas duas propriedades normalmente se comportam de maneira proporcional, ou seja, quanto

menor a AA, maior será a resistência mecânica do material cerâmico. Um ponto importante a ser observado é que com as composições com calcário não ocorreu uma formação satisfatória de fases à base de cálcio e magnésio que pudesse aumentar a resistência mecânica dos corpos de prova, e desta forma poderia compensar o prejuízo provocado pela maior porosidade presente nestes corpos cerâmicos. Isto é atribuída a baixa temperatura de queima praticada nas indústrias de cerâmica estrutural, ou seja, não é o suficiente de modo que possa permitir que se completem as reações de decomposição dos carbonatos e de formação de compostos de cálcio e magnésio, assim como também não permite que estes álcalis terrosos se comportem como fundentes energéticos. Além disso, a resistência dos materiais compostos com calcário foi prejudicada pelos defeitos surgidos após a etapa de queima, sendo que a diminuição da resistência destes materiais foi proporcional ao aumento da quantidade de defeitos presentes na peça.

As normas NBR 15270:2005 e NBR 15310:2005 da ABNT⁹⁻¹⁰ estabelecem, respectivamente, os limites mínimo e/ou máximo de absorção de água e de resistência mecânica que devem apresentar tijolos e telhas, conforme apresentado na Tabela 3.

Apesar da diminuição da qualidade tecnológica dos corpos cerâmicos com o aumento do teor de carbonatos na massa, os resultados tecnológicos mostraram que todas as composições apresentaram absorção de água dentro dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras vigentes para telhas e tijolos. Em relação a resistência mecânica, todas as composições apresentaram resultados bem superiores ao limite estabelecido para tijolos, mas somente as composições C0 e C5 apresentaram resistência mecânica acima do mínimo permitido para telhas.

As Figuras 6 e 7 apresentam as micrografias por MEV dos corpos de prova queimados das composições C0 e C20, respectivamente. Na composição sem calcário (Figura 6), observa-se que a superfície de fratura apresenta-se com morfologia grosseira e rugosa, com poucas áreas lisas. Também são observados defeitos como vazios, trincas e pequenos poros. Estes defeitos na microestrutura estão associados ao baixo grau de sinterização. A composição C20 (Figura 7) apresenta estes defeitos com mais intensidade, além de uma superfície de fratura mais grosseira e rugosa, com regiões em que parece ter ocorrido desprendimento de material. Esta microestrutura está associada tanto ao pouco nível de sinterização, quanto a granulometria grosseira e a decomposição do calcário durante a queima. Assim fica mais evidente o efeito nocivo que a alta concentração de calcário em uma massa de cerâmica estrutural pode provocar na peça queimada.

4. Conclusões

- As massas com calcário comparadas a composição C0 tiveram prejuízos estéticos pelo surgimento de defeitos na superfície das peças, ocasionados principalmente por pequenas crateras com pigmentos brancos. Assim como uma redução da qualidade tecnológica, principalmente referente a resistência mecânica que foi sensivelmente reduzida com o aumento do teor de calcário na massa. Sendo que estes problemas estéticos e tecnológicos decorrentes da presença de calcário na massa poderiam ser minimizados com a redução da granulometria.
- Todas as composições apresentaram resultados satisfatórios em termos de absorção de água e resistência mecânica segundo as normas da ABNT para tijolos. Somente as composições C0 e C5 atenderam estas exigências estabelecidas para telhas.
- O experimento realizado dentro dos parâmetros adotados na maioria das indústrias piauienses (granulometria, conformação e queima) mostrou que é possível utilizar as jazidas de argila contaminada com calcário na produção de cerâmicas estruturais, porém é necessário misturar esta argila a outra(s) sem contaminação de modo que possa diminuir a concentração de

carbonatos na massa em até 5%. Também dentro da capacidade moagem de cada indústria, procurar diminuir ao máximo a granulometria das massas com calcário para se evitar possíveis defeitos estéticos.

Referências

1. FUNDAÇÃO CENTRO DE PESQUISAS ECONÔMICAS E SOCIAIS DO PIAUÍ – CEPRO. **Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí**. Teresina, 2005.
2. SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL - SENAI. **Especial de Tecnologia em Cerâmica Vermelha**. Teresina, 2006.
3. SOUZA, E. T. A. de; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA C. M. F. *Cerâmica*, v. 50, n. 314, 2004.
4. ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.
5. OLIVEIRA, A. P. N. *Cerâmica industrial*, v. 5, n. 6, p. 37, 2000.
6. SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de Argilas*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.
7. OLIVEIRA, A. P. N. et al. Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. **Seção Cerâmica Estrutural**, 2000.
8. SOARES, R. A. L. **Influência do teor de calcário no comportamento físico, mecânico e microestrutural de cerâmicas estruturais**. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15270/2005**. Blocos cerâmicos para alvenaria, especificação. Rio de Janeiro, 2005.
10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15310/2005**. Telhas, especificação. Rio de Janeiro, 2005.