

Efeitos do dolomito da Formação Irati em uma Massa Cerâmica de Comportamento Fundente como Aditivo em Revestimentos Cerâmicos

M. H. O. Souza^{a*}, L. A. Gaspar Jr.^b, S. R. Christofolletti^c

^a Instituto de Geografia, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, MG, Brasil

^b Instituto de Ciências da Natureza, Universidade Federal de Alfenas – Unifal, Alfenas, MG, Brasil

^c Instituto Florestal, Secretaria do Meio Ambiente – FEENA, Rio Claro, SP, Brasil

*e-mail: mhsouza@ig.ufu.br

Resumo

Os efeitos da adição de carbonatos em argilas utilizadas para revestimentos cerâmicos têm sido intensivamente estudados, porém, a grande maioria dos trabalhos enfoca apenas a adição de calcita pura ou de calcário calcítico, em detrimento da adição do calcário dolomítico. Neste trabalho, tomou-se uma argila empregada em uma indústria de revestimentos cerâmicos e um calcário dolomítico (dolomito), ambos extraídos na região do Polo de Santa Gertrudes, e os mesmos foram caracterizados quanto à sua composição mineralógica e química. Posteriormente o dolomito foi incorporado à argila sob duas diferentes condições: para utilização como revestimento cerâmico (pisos) e monoporoso (azulejos). As misturas foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas e identificou-se as fases minerais presentes nos corpos de prova queimados. Observou-se que o dolomito pode ser utilizado com sucesso em massas cerâmicas para pisos, ao passo que a argila escolhida possui propriedades fundentes, o que dificulta o seu uso na indústria de azulejos.

Palavras-chave: dolomito, aditivo, caracterização.

1. Introdução

As rochas calcárias da Formação Irati no Estado de São Paulo, particularmente na região de Rio Claro, são uma riqueza mineral muito importante para a economia da referida região, sendo que o calcário extraído é de vital importância para a agricultura como corretivo de solo. No entanto, o valor de mercado deste bem mineral como corretivo de solo é baixo, e os custos de produção sempre são crescentes, pois é cada vez maior o teor de rejeito de lavra, sendo que em algumas minerações, a proporção minério:rejeito atinge 1:13¹. Portanto, buscar aplicações alternativas a este bem mineral, a fim de se diversificar sua utilização, alcançar um maior valor de mercado e enobrecer o produto em questão, é uma opção mais do que conveniente e eficaz. Uma das possíveis aplicações das rochas calcárias da Formação Irati seria como aditivo natural na indústria cerâmica.

Carbonatos são frequentemente usados como aditivos cerâmicos, porém, quase sempre em processos de via úmida com biqueima, onde o processo de fabricação admite várias matérias primas². Em processos de via seca com monoqueima, predominantes no Polo Cerâmico de Santa Gertrudes, os carbonatos são considerados contaminantes quando presentes na massa cerâmica, ao invés de aditivos. Isto se deve ao fato de as argilas da Formação Corumbataí (praticamente a única matéria-prima utilizada no referido Polo) apresentarem comumente níveis com cristais carbonáticos (calcíticos ou dolomíticos), de

granulometria muito grossa. Sob estas condições (ou seja, concentrado em níveis e com granulometria grossa), os carbonatos realmente comportam-se como contaminantes, comprometendo a absorção de água, a porosidade aparente e a resistência mecânica do produto final³.

Porém, se o carbonato estiver homogeneamente disseminado na massa cerâmica e com uma granulometria fina (passante em peneira ABNT 270), este pode vir a melhorar a qualidade do produto final, porque os carbonatos tendem a aumentar a fase cristalina durante a queima, em detrimento da fase vítrea.

O objetivo deste trabalho, portanto, consistiu em determinar a viabilidade da incorporação de um calcário dolomítico coletado em uma mineração da região de Rio Claro (SP) em massas cerâmicas de revestimentos e monoporosa (azulejos).

2. Metodologia

A metodologia adotada para a execução deste trabalho consistiu de: coleta de amostras, caracterização mineralógica, caracterização química e ensaios tecnológicos cerâmicos.

Coletou-se um dolomito proveniente de uma mineração em funcionamento no distrito de Assistência (Rio Claro, SP), sendo a coleta efetuada em forma de calha (a coleta não foi realizada de modo pontual para se obter o máximo possível de representatividade nas análises laboratoriais). O banco de dolomito explorado

comercialmente é finamente laminado, com uma espessura média de 3m. Coletou-se também uma massa cerâmica devidamente misturada e homogeneizada (denominada neste trabalho de argila X), de características fundentes, utilizada por uma indústria cerâmica localizada no Polo de Santa Gertrudes. Efetuadas as duas coletas, ambas as amostras foram caracterizadas.

A caracterização mineralógica das amostras se deu por difração de raios X, sendo utilizado o método do pó. As amostras foram caracterizadas sob duas condições: integralmente (amostra total) e apenas a parte argilosa das mesmas (fração argila, analisada de forma natural, glicolada e aquecida a 500°C durante 4h). Para se obter a fração argila, as amostras foram decantadas, e o material em suspensão (fração argila) foi separado do material decantado. O equipamento utilizado foi o difratômetro SIEMENS D5000 e os difratogramas foram analisados através do *software* EVA 2.0.

A caracterização química se deu pela fluorescência por raios X (FRX) e pela análise do teor de carbono orgânico. A função do método de fluorescência por raios X é determinar a composição dos elementos maiores, complementada pelo teor de voláteis (a chamada perda ao fogo ou LOI), sendo que os elementos sempre são calculados na forma de óxidos e expressos em porcentagem. A análise do teor de carbono orgânico é simples e visa mensurar o teor de matéria orgânica da amostra.

Para a análise por espectrometria de FRX, confeccionou-se uma pastilha para ambas as amostras. Tais pastilhas foram inicialmente impregnadas por uma resina e posteriormente prensadas em equipamento apropriado. Depois de confeccionadas, as pastilhas foram submetidas ao espectrômetro de fluorescência de raios X PHILIPS modelo PW2400.

Para a determinação do teor de carbono orgânico, empregou-se o método de Walkley-Black.

Quanto aos ensaios tecnológicos cerâmicos, a primeira etapa realizada foi a preparação das massas cerâmicas. Para tal fim, a argila X foi moída em moinho de cruzeta a uma granulometria passante em peneira ABNT 30 (para os pisos cerâmicos) e em moinho pendular a uma granulometria passante em peneira ABNT 120 (para os revestimentos de monoporosa). Após a moagem, efetuou-se a aditivação do dolomito previamente caracterizado e moído a uma granulometria passante em peneira ABNT 270. Para os pisos cerâmicos, tomou-se quatro porções da argila X moída em moinho de cruzeta (sendo que cada uma delas continha aproximadamente 1kg) e aditivou-se três delas com o dolomito, nas seguintes proporções: 2%, 5% e 10% (a quarta porção não sofreu qualquer aditivação). Para os revestimentos de monoporosa, foram colocadas duas porções da argila X moída em moinho pendular (sendo que cada uma delas continha aproximadamente 1kg) e ambas foram aditivadas com o dolomito, nas seguintes proporções: 10% e 20%.

Concluída a etapa de preparação das massas cerâmicas, a próxima etapa realizada foi a prensagem dos corpos de prova. Esta foi efetuada por uma prensa mecânica manual, com umidade média de 8%, fixando-se a densidade

aparente a verde das peças a 1,79g/cm³. Os corpos de prova destinados à análise como pisos cerâmicos foram confeccionados com dimensões de 7x2cm, ao passo que os corpos de prova destinados à análise como revestimentos de monoporosa foram confeccionados com dimensões de 10x5cm.

A secagem dos corpos de prova foi a próxima etapa realizada. Os corpos de prova foram acondicionados em uma estufa a 110°C durante 24 horas.

Após a secagem, os corpos de prova foram queimados em forno gradiente MAITEC a três temperaturas diferentes para os pisos cerâmicos (1020°C, 1070°C e 1120°C) e a duas temperaturas para os revestimentos de monoporosa (1070°C e 1120°C). O tempo de queima para todas as amostras foi de 50 minutos. Com os corpos de prova queimados, para cada temperatura realizou-se os seguintes ensaios: módulo de ruptura à flexão, retração linear de queima, absorção de água e expansão por umidade. Utilizou-se difração de raios X para identificar as fases minerais presentes nos corpos de prova queimados (apenas amostra total).

3. Resultados e Conclusões

O difratograma de amostra total do dolomito (Figura 1) apontou a existência de dolomita (com picos nítidos de $d = 2.68\text{Å}$ e 2.19Å e muito bem definidos, denotando alto grau de cristalinidade), quartzo (cristalinidade igualmente bem definida) com $d = 3.35\text{Å}$ e feldspato (pequenos picos de cristalinidade baixa) de $d = 3.19\text{Å}$, além de um pico a 15Å , muito provavelmente relacionado a um argilomineral. Não se encontrou calcita.

O difratograma de fração argila do dolomito mostrou que os argilominerais presentes nesta amostra são a clorita (do tipo expansiva) e illita (subordinada à clorita), além de quartzo remanescente. Os argilominerais possuem cristalinidade elevada, com grandes e nítidos picos.

O difratograma de amostra total da argila X (Figura 2) identificou quartzo com $d = 3.33\text{Å}$ como a fase mineral de maior cristalinidade e com picos mais evidentes; feldspato com $d = 3.19\text{Å}$, hematita com $d = 2.70\text{Å}$ e calcita com $d = 3.00\text{Å}$ aparecem em menor grau de cristalinidade e com picos de menor intensidade.

O difratograma de fração argila da argila X evidenciou a montmorillonita como o argilomineral predominante e com melhor cristalinidade. Illita ocorre de maneira subordinada, porém com picos de cristalinidade definida e a caulinita ocorre na forma de um pequeno pico mal definido. Como minerais que resistiram ao processo de decantação, tem-se quartzo e feldspato.

Através do gráfico da composição química das amostras coletadas (Tabela 1), nota-se que o dolomito apresenta um teor de SiO₂ e Al₂O₃ acima do esperado, e um teor de voláteis abaixo da média. Tal fenômeno provavelmente se deve ao fato de o dolomito coletado ser bastante argiloso, portanto, ter maior quantidade de impurezas do que os outros dolomitos que ocorrem na mesma região⁴. A argila X possui teores relativamente baixos de SiO₂ e Al₂O₃ e altos teores de CaO, MgO e Na₂O.

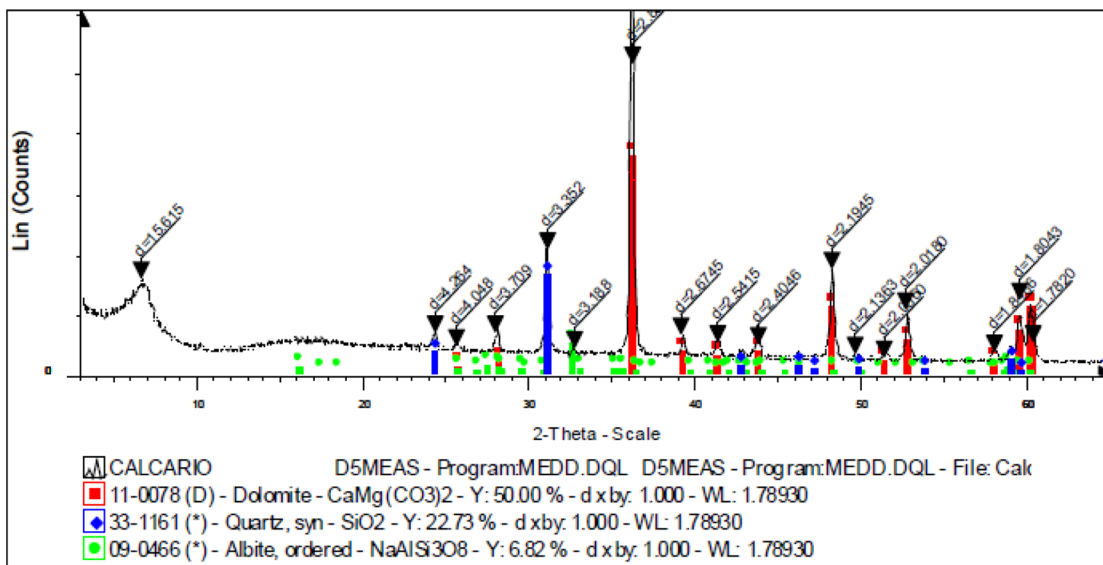


Figura 1. Difratoograma de amostra total do dolomito.

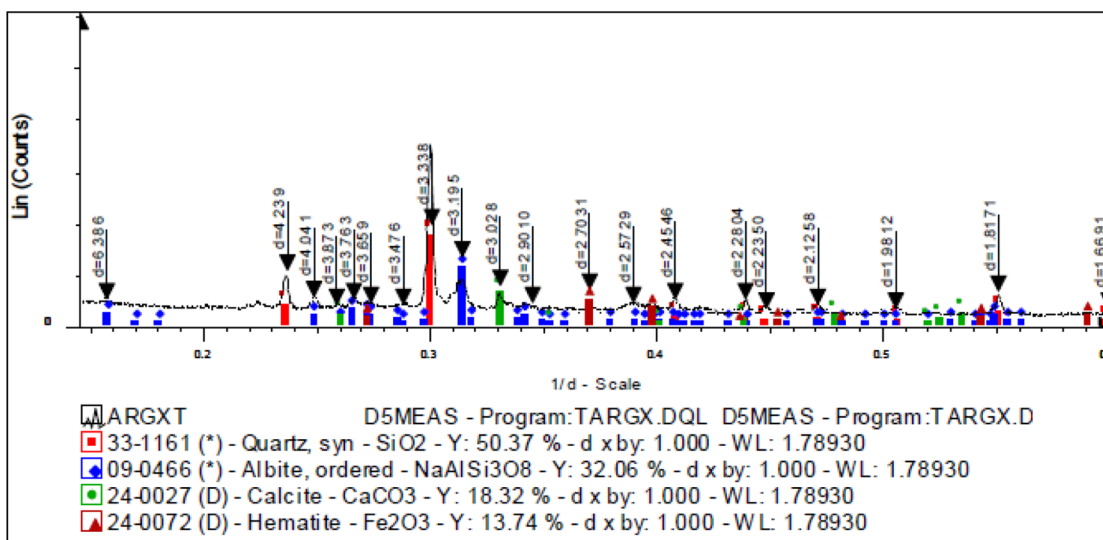


Figura 2. Difratoograma de amostra total da Argila X.

Isto indica que a argila X possui propriedades fundentes. No entanto, apenas com a composição química não se pode chegar a tal conclusão, pois em certos casos duas argilas podem apresentar composição química próxima e grandes diferenças nas propriedades cerâmicas; deve-se aliar a composição química com a composição mineralógica⁵. Aliando-se estes dois parâmetros para a argila em questão, a existência de feldspato e de montmorillonita reforça a hipótese de que a mesma realmente possua propriedades fundentes.

A determinação do teor de carbono orgânico das amostras está exposta na Tabela 2. Esta propriedade é de uso importante para a indústria cerâmica de revestimentos, pois recomenda-se que o produto final contenha menos

que 0,5% em teor de carbono orgânico, para evitar a formação de bolhas e a consequente redução da resistência mecânica. Sob este ponto de vista, a argila X está dentro da recomendação supracitada; o dolomito é bem mais rico em carbono orgânico, mas como foi utilizado apenas como aditivo, não deve apresentar grandes problemas neste aspecto.

Os resultados dos ensaios físicos cerâmicos estão expostos na Tabela 3.

Para os pisos cerâmicos, observou-se que:

- A adição do dolomito à argila X para corpos de prova queimados a 1020°C, em quase todas as proporções, afeta de maneira negativa as

Tabela 1. Composição química do dolomito e da Argila X.

Litologias	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Dolomito	15,98	2,23	0,87	23,02	20,99	0,33	0,27	0,11	0,09	0,09	36,02
Argila X	61,86	12,41	5,67	2,50	5,35	2,34	2,77	0,07	0,55	0,13	6,35

Tabela 2. Determinação do teor de Carbono Orgânico do dolomito e da argila X.

AMOSTRA	CARBONO ORGÂNICO (%)
Dolomito	1,30
Argila X	0,38

propriedades da massa cerâmica. A própria argila X isoladamente não apresenta bons resultados a esta temperatura, relativamente baixa para os padrões de queima vigentes na maior parte das indústrias do Polo de Santa Gertrudes, pois os seus valores de absorção de água a incluiriam no grupo BIII (acima de 10%); contudo, a adição de 2% de dolomito a esta temperatura melhora as propriedades da massa, abaixando a absorção de água a valores que incluiriam a massa cerâmica no grupo BIIb (entre 6% a 10%) e aumentando a resistência mecânica. A expansão por umidade diminuiu com o aumento da incorporação do dolomito, porém, em quase todos os casos, os valores estão muito acima do valor mínimo recomendado (0,60 mm/m).

- A adição do dolomito à argila X para corpos de prova queimados a 1070°C, ao contrário da situação anterior, afeta de forma positiva as propriedades da massa cerâmica. Nota-se que o dolomito aqui desempenha um papel fundente, chegando a extremos na massa aditivada com 10% deste material (neste caso, os corpos de prova sofreram empeno considerável, inviabilizando sua utilização como pavimento). A massa cerâmica com 5% foi a que apresentou os melhores valores, em comparação com a massa isenta de dolomito; a absorção de água caiu consideravelmente (3,66%), porém, ainda dentro do grupo BIIa (valores variando de 3% a 6%), a exemplo da massa sem aditivo (5,70%). A expansão por umidade diminuiu com o aumento da incorporação do dolomito à massa cerâmica, mas apenas as massas aditivadas com 5% e 10% apresentaram valores iguais ou menores que o valor recomendado.
- A 1120°C, todas as amostras sofreram empenamento, mesmo a massa isenta de dolomito. Este fato comprova que a argila X tem comportamento fundente, o que impede sua utilização com esta temperatura máxima de queima. Novamente, o dolomito desempenhou papel fundente, abaixando ainda mais os valores de absorção de água e de retração linear de queima e aumentando a resistência mecânica. A expansão por umidade de todas as amostras estaria dentro do limite recomendado.

Para os revestimentos de monoporosa, observou-se que:

As propriedades dos corpos de prova queimados a 1070°C dependem diretamente da proporção do aditivo. Os corpos de prova aditivados com 10% de dolomito apresentaram valores de resistência mecânica, absorção de água e expansão por umidade dentro dos limites exigidos para este tipo de produto; porém, a retração linear de queima apresenta um valor muito alto (4,75%), enquanto que o limite máximo recomendado não deve passar de 1%. Os corpos de prova aditivados com 20% de dolomito não se enquadraram dentro dos limites exigidos, especialmente a absorção de água, cujo valor calculado (9,75%) não se enquadrou dentro do grupo BIII, o grupo exigido para os azulejos. A retração linear de queima é ainda maior do que na situação anterior (6,75%), o que descarta definitivamente esta composição para tal fim. A expansão por umidade de ambas as composições ficou abaixo do valor máximo recomendado.

- Os corpos de prova queimados a 1120°C se fundiram e se deformaram de tal maneira que se tornou impossível determinar os parâmetros dimensionais dos mesmos (Figura 3). Portanto, não foi possível calcular retração linear de queima, resistência mecânica e expansão por umidade. A absorção de água, obviamente, abaixou de forma extrema.
- A partir do fenômeno observado no item anterior, concluiu-se que a argila X não é adequada para a indústria de azulejos, pois possui propriedades muito fundentes, não suportando temperaturas iguais ou maiores do que 1120°C, comumente empregadas neste tipo de indústria. Portanto, torna-se necessário procurar argilas de características mais refratárias para investigar se há a possibilidade de se utilizar os dolomitos da Formação Irati como aditivo em produtos de monoporosa.

Quanto à identificação das fases minerais nos corpos de prova queimados, para os pisos cerâmicos, observou-se que:

- Os corpos de prova isentos de dolomito apresentaram apenas quartzo e hematita como fases minerais remanescentes após a queima. O pico principal do quartzo a 1020°C é bastante proeminente e com cristalinidade muito bem definida; com o aumento da temperatura, este pico diminuiu consideravelmente de tamanho e torna-se mais aberto, denotando perda da cristalinidade em função da alta temperatura (início de fusão). Os picos de hematita praticamente não sofreram alteração com o aumento da temperatura;

Tabela 3. Resultado dos ensaios físicos cerâmicos das misturas cerâmicas preparadas. XXX = não foi possível determinar, devido à deformação dos corpos de prova.

Propriedades	0%-pis.	2%-pis.	5%-pis.	10%-pis.	10%-mon.	20%-mon.
MRF-1020°C (MPa)	19,91	21,64	19,03	16,16		
RLQ-1020°C (%)	6,94	7,22	6,24	5,84		
AA-1020°C (%)	10,70	9,31	11,14	13,37		
EPU-1020°C(mm/m)	2,10	1,20	1,00	0,60		
MRF-1070°C (MPa)	25,91	26,60	30,55	35,08	17,00	19,00
RLQ-1070°C (%)	9,60	9,96	10,20	11,46	4,75	6,75
AA-1070°C (%)	5,70	5,14	3,66	1,89	13,32	9,75
EPU-1070°C(mm/m)	0,90	0,90	0,60	0,40	0,54	0,21
MRF-1120°C (MPa)	34,05	40,70	43,76	44,72	XXX	XXX
RLQ-1120°C (%)	10,96	11,61	12,00	12,56	XXX	XXX
AA-1120°C (%)	1,91	0,76	0,16	0,15	1,84	0,19
EPU-1120°C(mm/m)	0,60	0,50	0,50	0,30	XXX	XXX

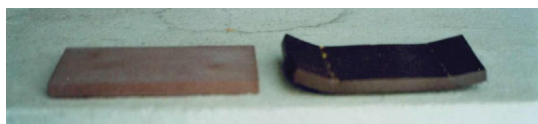


Figura 3. Comparação entre a peça de monoporosa queimada a 1.070°C (esquerda), que não sofreu deformação, e a queimada a 1.120°C (direita), fortemente deformada (ambas as peças são provenientes da massa aditivada com 10% de dolomito).

- Os corpos de prova aditivados com 2% de dolomito também apresentaram apenas quartzo e hematita como fases minerais remanescentes. Observou-se o mesmo fenômeno descrito acima;
- Os corpos de prova aditivados com 5% de dolomito apresentaram, além do quartzo e da hematita (apresentando o mesmo comportamento já descrito), diopsídio (proveniente da reação do CaO e do MgO do dolomito com os silicatos presentes na argila). Este último ocorreu nos corpos de prova queimados a 1020°C e a 1070°C, sendo virtualmente inexistente nos corpos de prova queimados a 1120°C;
- Os corpos de prova aditivados com 10% de dolomito também apresentaram quartzo, hematita e diopsídio, porém neste caso o diopsídio persistiu mesmo nos corpos de prova queimados a 1120°C.

Para os revestimentos de monoporosa, observou-se que:

- Para os corpos de prova aditivados com 10% de dolomito, identificou-se como fases minerais remanescentes quartzo, hematita e diopsídio, além de traços de anortita, fase mineral que não foi identificada nos difratogramas anteriores (possivelmente o maior aporte de CaO e de MgO e a granulometria mais fina da argila X contribuiu para a formação desta fase mineral). Os picos de quartzo, porém, são muito mais modestos do que

os identificados nos difratogramas anteriores, e apenas quartzo e hematita permaneceram quando os corpos de prova foram queimados a 1120°C;

- Os corpos de prova aditivados com 20% de dolomito apresentaram a mesma composição mineralógica dos corpos de prova aditivados com 10% de dolomito, porém, neste caso o dolomito e a anortita (com picos mais proeminentes aqui) persistiram mesmo quando os corpos de prova foram queimados a 1120°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio logístico oferecido.

Referências

1. SOUZA, M. H. O. **Separação do calcário e do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati para utilização como corretivo e como aditivo na indústria cerâmica.** 2003. 202 f. Tese (Doutorado)-IGCE/UNESP, Rio Claro, 2003.
2. BARBA, A. et al. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.** Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE, 1997. 292 p.
3. CHRISTOFOLETTI, S. R. et al. Os principais contaminantes minerais das rochas sedimentares da formação corumbataí e sua influência na matéria-prima cerâmica, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro, **Anais...** São Pedro, 2000. 1 CD-Rom.
4. SOUZA, M. H. O. **Caracterização das rochas sedimentares da Formação Irati e seus produtos intempéricos para utilização como aditivo no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP).** 1999. 121 f. Dissertação (Mestrado)-IGCE/UNESP, Rio Claro, 1999.
5. MORENO, M. M. T., CHRISTOFOLETTI, S. R., VALARELLI, J. V. Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 4, 47-50, 2000.