

# ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE MASSAS CERÂMICAS COM ADIÇÃO REJEITO DE CAULIM PARA A PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA<sup>1</sup>

Talita Almeida Vida<sup>2</sup>  
Elias Fagury Neto<sup>3</sup>  
Adriano Alves Rabelo<sup>4</sup>

## Resumo

A incorporação de rejeitos industriais às misturas cerâmicas tem se mostrado viável na redução do passivo ambiental. No presente trabalho, procurou-se estudar a potencialidade do uso de formulações cerâmicas com a adição de rejeitos da produção de caulim in natura às argilas da região do Município de Marabá-PA. Foram obtidas formulações com duas argilas dessa região com adição de até 60% em peso de rejeito de caulim. As análises microestruturais foram realizadas a partir de corpos de prova sinterizados a 1000 e 1200°C com patamar de 3 horas. Os corpos de prova preparados foram utilizados para a observação das microestruturas através de microscópio óptico, para a determinação dos constituintes de cada formulação após a queima. Posteriormente, realizou-se análise de difração de raios X, para quantificar as fases presentes. Observou-se que o aumento do teor de caulim na mistura das argilas ocasionou a reação da caulinita primária formando a fase mulita a partir de 1000 °C. Para a temperatura de queima de 1200 °C observou-se a presença da fase mulita mesmo para a adição de 20% de caulim, observando-se também a presença de caulinita secundária.

**Palavras-chave:** Rejeito de caulim in natura; Cerâmica vermelha; Microestrutura; Difração de raios X.

## MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF CERAMIC MASSES WITH WASTE KAOLIN ADDITION FOR THE RED CERAMIC PRODUCTION

### Abstract

Incorporating reject industrial ceramic mixtures has proved viable in the reduction of environmental liabilities. In this study, we sought to study the potential use of ceramic formulations with the addition of tailings from the production of kaolin clay to the region of the city of Marabá-PA. Formulations were obtained with two clays of this region with the addition of up to 60% by weight of kaolin waste. The microstructural analyses were carried out from the preparation of specimens that were sintered at 1000 and 1200 °C with level 3 hours. The samples prepared were used to observe the microstructure by optical microscope, to determine the constituents of each formulation after burning. And later analysis was performed X-rays diffraction, to quantify the phases present. It was observed that increasing the content of the mixture of kaolin clay caused the reaction of kaolinite forming the primary mullite from 1000 °C. For a firing temperature around 1200 °C showed the presence of mullite even the addition of 20% kaolin, noting also the presence of secondary kaolinite.

**Key words:** Waste kaolin; Red ceramic; Microstructure; X-ray diffraction.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Aluna de Graduação, Universidade Federal do Pará – UFPA. talitaengmat@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Professor Doutor, Universidade Federal do Pará – UFPA. fagury@ufpa.br

<sup>4</sup> Professor Doutor, Universidade Federal do Pará – UFPA. adrianoalves@ufpa.br

## 1 INTRODUÇÃO

Caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e de boa inércia química, e devido as suas características é amplamente utilizado na indústria. A principal aplicação do caulim é na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria prima para produção de tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes e outros. O argilomineral constituinte do caulim é a caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , cuja composição química teórica de 39,50% de  $Al_2O_3$ , 46,54% de  $SiO_2$  e 13,96% de  $H_2O$ .<sup>(1)</sup>

A extração e beneficiamento de caulim é um segmento muito importante da indústria mineral do estado e vem obtendo um crescimento significativo nos últimos anos. Dois tipos básicos de resíduos são gerados pela indústria de processamento do caulim, um oriundo da primeira etapa do beneficiamento chamado de primário, onde ocorre a separação da areia (sílica) do minério caulim, e representa cerca de 70% do total do resíduo produzido e é gerado pelas empresas mineradoras logo após a extração.<sup>(2)</sup> Dar um destino a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser aproveitados com matéria-prima básica em outros processos industriais.<sup>(3)</sup> Uma possibilidade de otimizar o processo de produção, na indústria de cerâmica vermelha, está relacionada à necessidade de reciclagem de resíduos provenientes das indústrias de mineração e metalurgia.<sup>(4)</sup>

A indústria de cerâmica vermelha é um segmento muito importante na geração de renda (riqueza) do setor industrial brasileiro. No ano 2000, o setor de cerâmica vermelha correspondia cerca de 40% de toda a renda gerada no setor da indústria cerâmica.<sup>(5)</sup>

Existem grandes possibilidades de melhorias nos processos de produção da indústria cerâmica, a maioria delas está ligada à necessidade de reciclagem de resíduos minerais que não foram tratados ou que estão sendo descartados de maneira incorreta, sem serem aproveitados. Por suas propriedades químicas, físicas e mecânicas os rejeitos utilizados também oferecem uma excelente oportunidade de reciclagem através de diferentes misturas e processamentos cerâmicos adequados. Outra importante propriedade destes resíduos é a fina granulometria, pois a maioria deste material sofreu de alguma forma o processo de beneficiamento antes de serem descartados. Este trabalho procurou-se utilizar os rejeitos das atividades de mineração como insumos para fabricação de materiais cerâmicos. Tais procedimentos, além de diminuir a quantidade de rejeitos de mineração, possibilitam a fabricação de produtos de boa qualidade. Assim, possibilita o desenvolvimento de melhores produtos, além de oferecer uma alternativa para a destinação dos resíduos de mineração.<sup>(6)</sup>

A utilização de caulim primário através da incorporação na massa cerâmica é viável, ao passo que o caulim aumenta significativamente a resistência mecânica e principalmente para obtenção da fase mulita, pois apresentam teores elevados de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ .<sup>(7)</sup>

O presente trabalho analisou a viabilidade na produção de massa cerâmica constituindo de uma mistura de duas argilas da região do município de Marabá e Caulim *in natura*, variando a porcentagem em 20%, 40% e 60%, determinando seus limites superiores de adição e a temperatura apropriada de queima, caracterizando as etapas de processamento cerâmico. O tempo e a temperatura de sinterização podem ser considerados parâmetros fundamentais para o processo de sinterização, as amostras foram queimadas à temperatura de 1.000°C e 1.200°C.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como matérias-primas o caulim in natura fornecido pela Ímerys Rio Capim e duas argilas representativas das indústrias da região sudeste paraense próximo a Marabá/PA e coletadas as margens do rio Tocantins, as mesmas são: a argila A, coletada em Marabá, e a argila B, coletada em Itupiranga e cedida por uma empresa local.

A Tabela 1 apresenta as formulações 1, 2, 3, 4 analisadas nesta pesquisa, mostrando os teores de argilas e caulim para cada formulação. Esses valores foram calculados com o intuito de se obter massas cerâmicas que apresentassem bons resultados para a proporção: sempre 60% da argila A, e 40% da argila B, variando as porcentagens de caulim de 20%, 40% e 60%.

**Tabela 1:** Formulações trabalhadas

<b>Matérias - Primas</b>	<b>Quantidade em massa (g)</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
<b>Formulação 1</b>		
Argila A	180	60
Argila B	120	40
Total	300	100
<b>Formulação 2</b>		
Formulação 1	240	80
Caulim	60	20
Total	300	100
<b>Formulação 3</b>		
Formulação 1	180	60
Caulim	120	40
Total	300	100
<b>Formulação 4</b>		
Formulação 1	120	40
Caulim	180	60
Total	300	100

As argilas e o caulim foram triturados com o auxílio de almofariz porcelana capacidade 500 ml e pistilo N<sup>o</sup> 1, e pesadas para a confecção de 20 corpos de provas de cada formulação. Em seguida as formulações foram homogeneizadas granulometricamente em peneira Tyler com abertura de 75 µm (ABNT N<sup>o</sup> 200). As formulações foram misturadas até a total homogeneização via úmida, em seguida foram postas para secar. Posteriormente, os corpos de prova (formato cilíndrico nas dimensões 60 x 20 x 6 mm) foram confeccionados por prensagem uniaxial, em um molde metálico (matriz) utilizando lubrificante mineral, aplicando-se carga de 45 MPa.

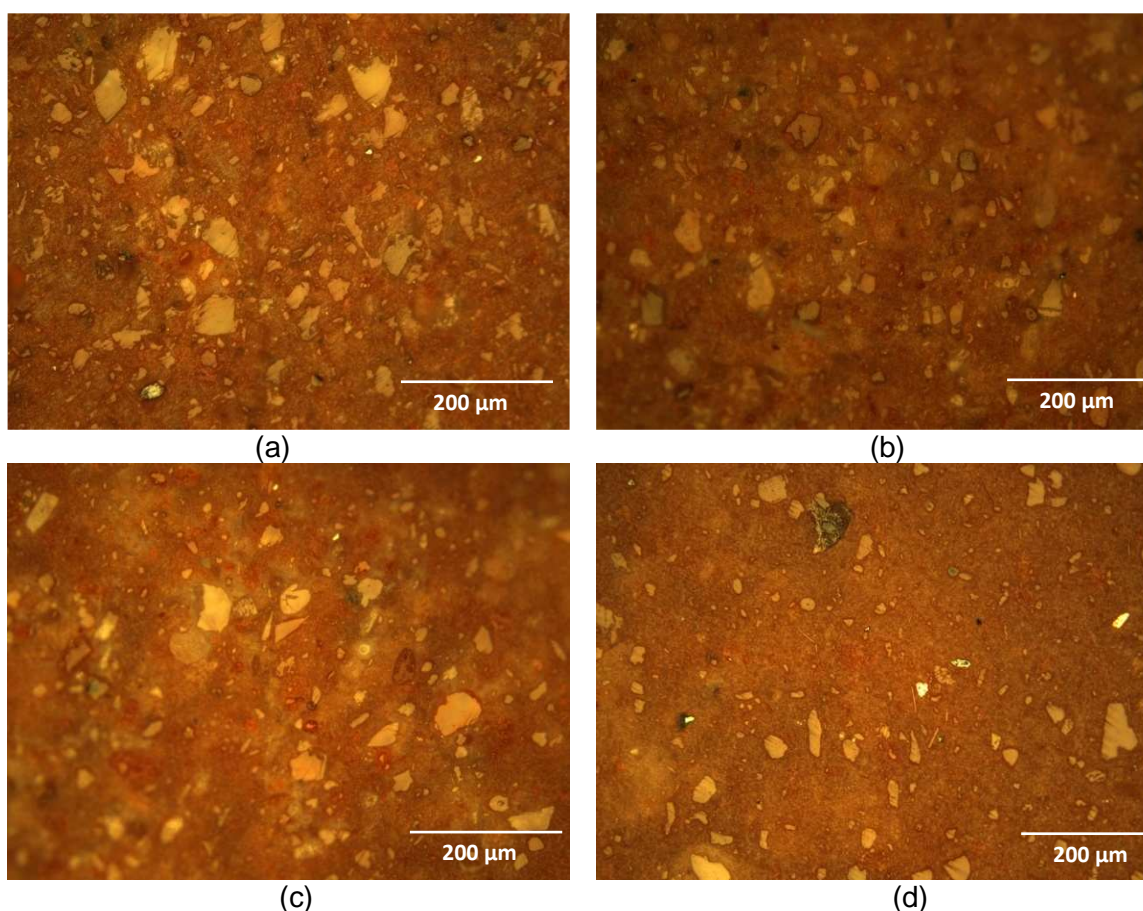
Os corpos de prova foram sinterizados nas temperaturas de 1.000°C e 1.200°C, permanecendo 15 minutos no patamar intermediário de 500°C e por 3 horas na temperatura de queima. O resfriamento foi realizado à taxa de resfriamento do forno. Após as queimas, as amostras passaram pelo processo de corte, embutimento a frio com resina acrílica, lixamento utilizando lixas d'água de

carbeto de silício de 100 mesh, 220 mesh, 320 mesh, 400 mesh, 600 mesh e 1.200 mesh, polimento com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ .

As micrografias foram obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Em uma parte das amostras realizou-se a difração de raios-x.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta aspectos microestruturais das formulações analisadas e sinterizadas a 1.000°C. Nota-se a presença de porosidade, elevada quantidade de quartzo, algumas impurezas distribuídas, hematita e a matriz mulítica observada apenas nas formulações 3 e 4.



**Figura 1** – Micrografia das formulações sinterizadas a 1.000°C: (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, (c) Formulação 3 e (d) Formulação 4.

A Figura 1a refere-se à microestrutura da formulação 1, observa-se pouca porosidade e grãos de quartzo separados da matriz e algumas impurezas mostradas através de pontos mais escuros (preto). Pode-se ainda verificar em pequena quantidade de hematita. O ferro é um elemento prejudicial às propriedades do material cerâmico e sua representação está no mineral hematita.

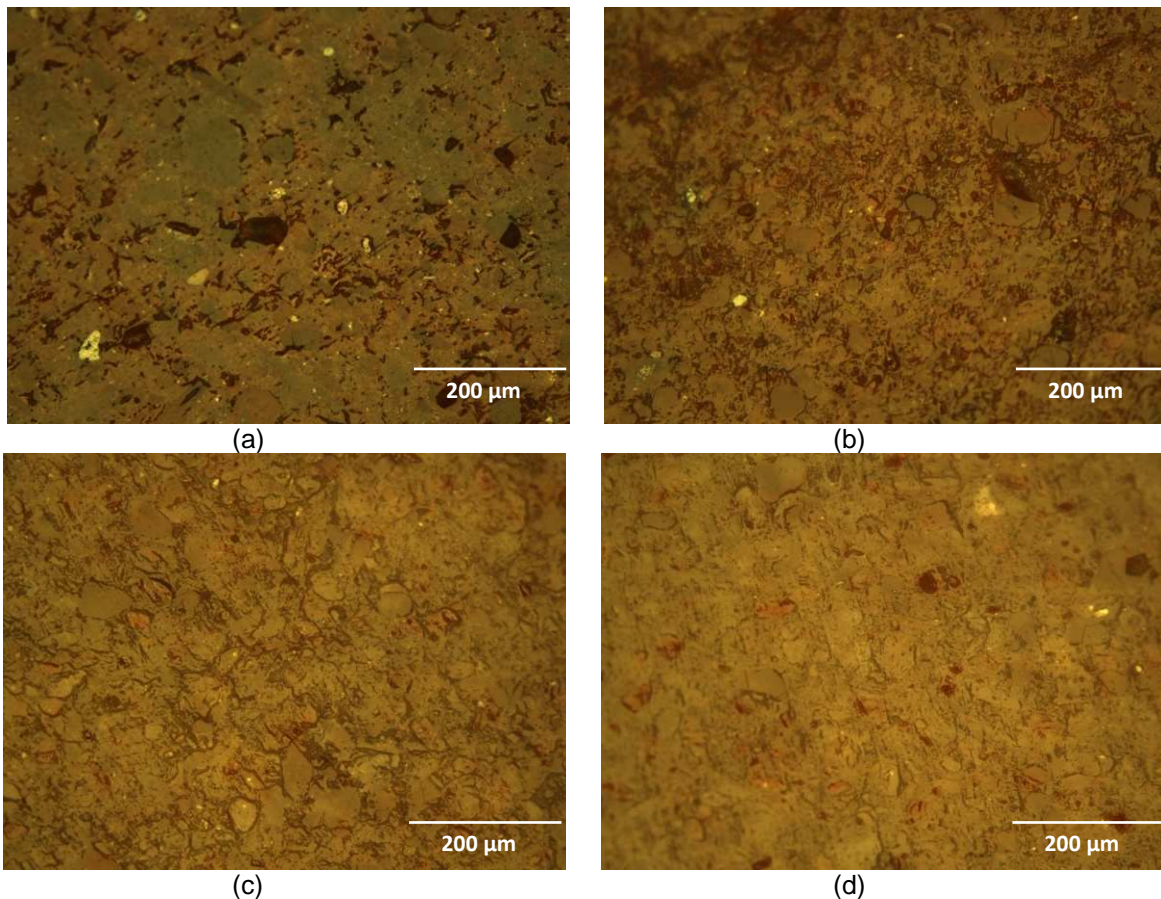
A microestrutura da formulação 2 é mostrada na Figura 1b. A imagem mostra possivelmente a presença de quartzo, com alguns pontos de algumas porosidades presentes, além da menor presença de hematita.

Através da análise microestrutural da formulação 3 representada na Figura 1c, percebe-se a existência de matriz mulítica formada por uma fase vítrea e a presença de grânulos com formatos irregulares, aparentando ser quartzo e

estruturas porosas, vista com mais precisão. Nota-se o desaparecimento da hematita, fato este de grande importância, pois favorece as propriedades do material cerâmico. A hematita possivelmente sofreu uma transformação de fase.

A Figura 1d é a microestrutura da formulação 4, como existe uma maior concentração de caulim neste corpo de prova acredita-se numa possível distribuição de aglomerados e de uma matriz vítrea formada durante o processo de multização.

A Figura 2 apresenta aspectos microestruturais das formulações analisadas e sinterizadas a 1.200°C.



**Figura 2** – Micrografia das formulações sinterizadas a 1.200°C: (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, (c) Formulação 3, (d) Formulação 4.

A Figura 2a relacionada à formulação 1 apresenta uma textura grosseira juntamente com algumas impurezas pontos mais escuro, ainda nota-se uma microestrutura mais porosa com grãos de quartzo separados da matriz, ou seja, observa-se menor porosidade com o aumento da temperatura.

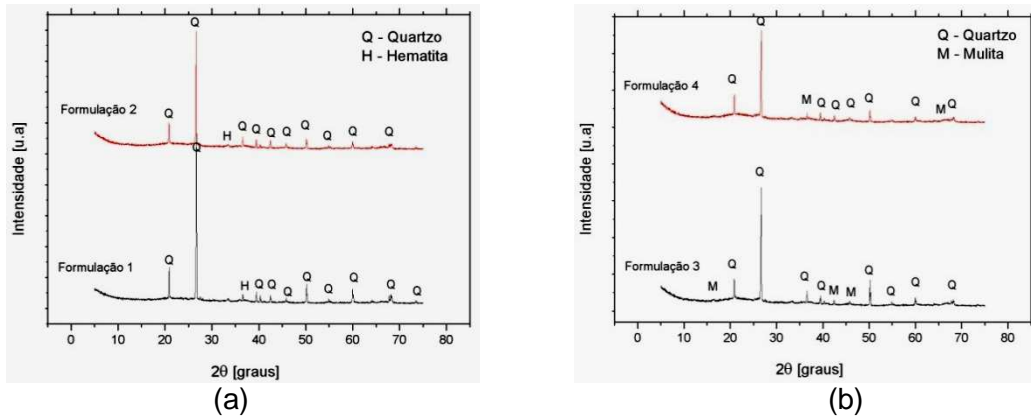
A microestrutura da formulação 2 é mostrada na Figura 2b. Nota-se que a formulação é constituída principalmente por uma matriz vítreo, devido à adição de caulim e da alta temperatura utilizada.

A análise microestrutural da formulação 3 está representada na Figura 2c. Através da imagem é possível verificar o teor da matriz vítreo, assim como uma diminuição da porosidade. Percebe-se uma maior quantidade, devido ao aumento da temperatura.

Para a microestrutura da formulação 4 (Figura 2d), observa-se provavelmente a existência de poros distribuídos e um maior teor da matriz vítreo,

por possuir maior concentração de caulim e uma temperatura elevada de sinterização.

A Figura 3 apresenta a análise de difração de raios X das formulações estudadas e sinterizadas a 1.000°C. A fase cristalina predominante para essa temperatura é o quartzo, em seguida mulita, hematita.

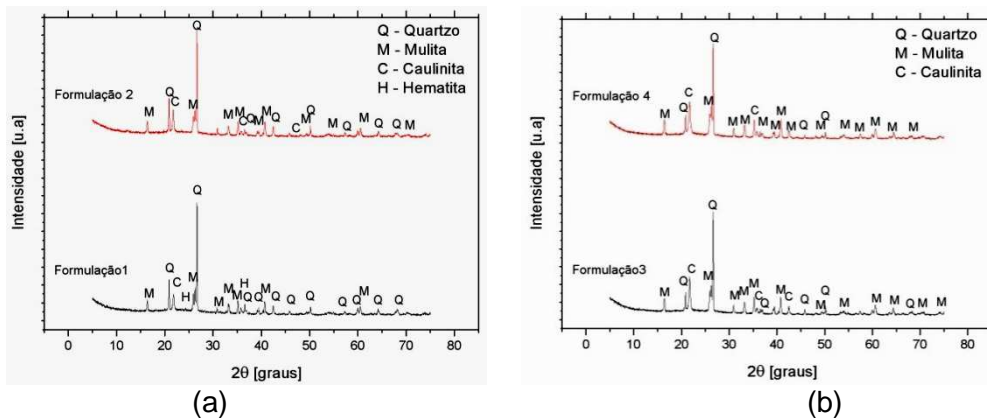


**Figura 3:** Difração de raios X das amostras sinterizadas a 1.000°C; (a) formulações 1 e 2 e (b) formulações 3 e 4.

A Figura 3a refere-se à difração de raios X das formulações 1 e 2 para uma temperatura de 1.000°C, observa-se a presença de quartzo e hematita. Entretanto a Figura 3b mostra a difração de raios X das formulações 3 e 4, nela percebe-se a existência da fase mulítica e a presença de quartzo para as duas formulações analisadas. A presença da fase de mulita se dá devido à maior concentração de caulim nos corpos de prova. A diminuição da intensidade dos picos de difração do quartzo indica que ocorreu sua dissolução na fase líquida formada.

A mulita é uma fase desejável que confere excelentes propriedades físicas, tais como resistência à fluência a altas temperaturas, estabilidade química, baixa constante dielétrica e baixo coeficiente de expansão térmica ao material cerâmico.<sup>(8)</sup>

A Figura 4 apresenta a análise de difração de raios X das formulações estudadas e sinterizadas a 1.200°C. Verifica-se a existência das fases de quartzo, mulita, caulinita, hematita. Nota-se que as fases de maior predominância são de mulita e quartzo.



**Figura 4:** Difração de raios X das amostras sinterizadas a 1.200°C:(a) formulações 1 e 2 e (b) formulações 3 e 4.

A Figura 4a está relacionada às formulações 1 e 2 nota-se a presença da mulita, a diminuição na intensidade dos picos de quartzo, o desaparecimento da hematita e um pequeno teor de caulinita. A diminuição da intensidade dos picos de difração do quartzo indica que ocorreu sua dissolução na fase líquida formada. Quanto ao desaparecimento da hematita sugere que ocorreu sua dissolução na fase líquida ou formação de solução sólida na mulita. Verifica-se a presença de hematita apenas na formulação 1. Através da Figura 4b observa-se à difração de raios X das formulações 3 e 4. É possível verificar a presença de quartzo, mulita e caulinita. Tem-se para a formulação 3 uma intensidade de picos de mulita, devido ao aumento da temperatura. Ainda nota-se na formulação 4 um maior do teor da fase mulita se comparada com a formulação 3, por possuir maior concentração de caulim e uma elevada temperatura de sinterização

Através das análises utilizadas pode-se dizer que a fase mulítica teve início a uma temperatura mais baixa para a formulação 3 e 4, possivelmente devido a maior adição de caulim nas formulações.

#### 4 CONCLUSÕES

Na análise microestrutural foi observado que nas formulações analisadas há boa densificação, indicada pela pouca presença de porosidades.

A análise de difração de raios X possibilitou a identificação da fase mulítica a partir da formulação 3 para a temperatura de 1.000°C, diferente da temperatura de 1.200°C que apresentou a fase mulítica para todas as formulações analisadas. A fase mulítica aumentou com o aumento do teor de caulim e da temperatura.

O aumento da temperatura de sinterização proporcionou um aumento na intensidade dos picos característicos da fase mulita;

A partir dos dados obtidos e analisados, chegou-se a conclusão que a adição do resíduo de caulim *in natura* pode tornar-se uma alternativa potencialmente viável como constituinte de cerâmica vermelha, visto que, sua incorporação para as proporções analisadas não interferiram negativamente nas propriedades das argilas puras. Este resultado é de suma importância, pois comprova a eficácia do resíduo de caulim na obtenção de cerâmica vermelha, tornando a obtenção do material mais econômica e ecologicamente correta.

#### REFERÊNCIAS

- 1 ARAÚJO, J.C., ASSIS, J.T., MONINE, V.I., BERTOLINO, L.C., Revista Matéria, v. 11, n. 3, pp. 361 – 371, 2006.
- 2 SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE, Relatório geral de levantamento das atividades extratoras em trechos ao longo dos rios Itacaiúnas e Tocantins no município de Marabá-PA. Marabá, 2005.
- 3 SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE, Diagnóstico do setor produtivo Oleiro - cerâmico do município de Marabá-PA. Marabá, 2003.
- 4 CASAGRANDE, M.C. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. Cerâmica Industrial, 2008.
- 5 TANAKA, A., RANIERI, M. G. A. “Estudo de argilas para uso em cerâmica vermelha”. *Anais do 17º CBECIMat*. Foz do Iguaçu, PR. 2006.



- 6 ALMEIDA, M. L. B.; DE MELO, G. C. B. Alternativas de usos e aplicações dos resíduos sólidos das indústrias independentes de produção de ferro gusa do estado de Minas Gerais. In: Anais do 21<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro, 2005.
- 7 MENESES, M. F. OLIVEIRA, M. I., N. L. SANTANA, G. de A. NEVES “A influência das matérias primas em corpos cerâmicos contendo resíduos de caulim”, In: Anais do 51<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica.
- 8 MONTEIRO, A.C.S., SABIONI, da COSTA, G.M., Preparação da mulita a partir do mineral topázio. In; Cerâmica 50 (2004), P-318-323.