

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE CALCÁRIOS CALCÍDICOS E DOLOMÍDICOS A MASSA SOBRE A REGULARIDADE DIMENSIONAL E INÉRCIA À ÁGUA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS POROSOS

Henrique Cislagui da Silva – T-cota Engenharia e Minerais Industriais Ltda.
henrique@t-cota.com.br

Nilson Schwartz da Silva – T-cota Engenharia e Minerais Industriais Ltda.
nilson@t-cota.com.br

Felipe Augusto Corbellini de Souza – T-cota Engenharia e Minerais Industriais Ltda.
henrique@t-cota.com.br

Rua coronel Izidoro, 1022 – Tijucas – SC – CEP 88200-000
Telefone: 055-48-3263 6743

— **RESUMO:** A monoporosa – revestimento cerâmico para paredes de banheiros e cozinhas, principalmente, possui grande precisão dimensional, resistência mecânica adequada, superfície esmaltada isenta de furos e irregularidades, e inércia ante ácidos, bases e a água. Com exceção da inércia ante os ácidos e as bases, todos os demais requisitos de produto dependem da massa, e o comportamento da massa, por sua vez, depende do calcário que, ao lado da argila, é o seu principal componente. Devido à importância do calcário para a qualidade do produto e também para a produtividade industrial, estudamos o comportamento técnico de calcários calcínicos e dolomíticos em massas de monoporosa com o objetivo de desenvolver, em parceria com a Mineração Rio do Ouro, calcário específico para a indústria de monoporosa. Através da técnica de delineamento de misturas por superfícies de resposta selecionamos o calcário que melhor atende aos requisitos de produto e processo dependentes da massa.

Palavras-chave: Revestimentos porosos, Calcário, Delineamento de Misturas, Massas Cerâmicas.

1. INTRODUÇÃO

1.1. REVESTIMENTO POROSO

Revestimentos cerâmicos porosos são placas esmaltadas pertencentes à classe BIII (segundo a norma NBR 13817) chamadas, popularmente, monoporosas, ou azulejos. A monoporosa possui alta precisão dimensional e inércia ante os ácidos, bases e a água.

Devido a sua porosidade, as placas são muito permeáveis à água, permitindo a hidratação de fases amorfas e vítreas. As reações de hidratação provocam o aumento do tamanho do suporte queimado que, sob determinadas condições, expande a ponto de produzir trincas na superfície esmaltada (gretagem) ou mesmo o descolamento de placas da parede. Devido à problemática das trincas e do descolamento das placas é preciso que sejam formadas, na queima, fases cristalinas (estáveis) e evitada a presença de fases amorfas hidratáveis causadoras dos ditos problemas.

Além da queima, a formação de fases cristalinas estáveis se consegue com o uso de calcários que, após decomposição térmica, liberam óxido de cálcio que reage com fases de outras matérias-primas para formar compostos a base de cálcio de elevada cristalinidade. Fases a base cálcio (Ca) são mais estáveis que fases a base de magnésio (Mg).

1.2. CARBONATOS

Os carbonatos de cálcio (na forma de calcita) e de cálcio/magnésio (dolomita) são os principais constituintes das rochas sedimentares carbonáticas encontradas na superfície terrestre. Os minerais que contêm estes carbonatos são classificados, de acordo com critério químico, conforme apresentado no quadro 1.

Denominação	MgO (%)
calcário calcítico	0 a 1,1
calcário magnesiano	1,1 a 2,1
calcário dolomítico	2,1 a 10,8
dolomito calcítico	10,8 a 19,5
dolomito	19,5 a 21,7

Quadro 1 - Classificação de calcários. (Pettijohn, 1949 ^[2])

Os calcários possuem aplicações industriais diversas; eles são principalmente empregados na fabricação de cimentos de pega hidráulica, cal, preparados para corretivos de agricultura e britados para construção civil. É recorrente, nos catálogos de produtos de mineradores, a inexistência de calcários desenvolvidos e produzidos para o atendimento das especificações da indústria de revestimentos cerâmicos.

Buscando mudar esse quadro de dificuldade de fornecimento qualificado, causado pela falta de foco das minerações de calcário no segmento cerâmico e pelo pouco conhecimento tecnológico sobre o papel e o comportamento do calcário em massas porosas, a T-cota Engenharia e Minerais Industriais e a Mineração Rio do Ouro desenvolveram o Calcário Botuverá.

1.3. DELINEAMENTO

Grande parte dos desenvolvimentos de minerais industriais feitos pela T-cota fundamenta-se na aplicação da técnica de delineamento de misturas por superfícies de resposta, técnica esta que se apresenta como ferramenta de engenharia para o estudo, o desenvolvimento e a otimização de produtos cerâmicos, uma vez que possibilita avaliar a sinergia entre matérias-primas dentro de misturas. O delineamento revela a real função e comportamento da matéria-prima na massa considerando ainda os efeitos que cada matéria-prima exerce sobre as demais. Esta técnica consiste em planejar e executar um experimento de processamento de misturas.

Para a organização do experimento, são definidos três grupos de variáveis: parâmetros de processo, variáveis de controle e variáveis de resposta, e se obtém, como resultado, coeficientes numéricos, superfícies de respostas e variáveis estatísticas que permitem validar o experimento, mensurar sua capacidade preditiva, fazer previsões e formular. As definições de condições de contorno e de coeficiente são as seguintes:

Parâmetros de processo: condições experimentais, p.ex.: resíduo de moagem, umidade de granulado, pressão de compactação de pó, temperatura de queima;

Variável de controle (entrada): fator de controle previamente fixado como, p.ex., o intervalo de participação de matérias-primas no delineamento;

Variável de resposta (saída): propriedade de interesse tecnológico da mistura processada como, p.ex., resistência mecânica, absorção de água, etc;

Coefficiente: valor numérico que expressa o efeito relativo de determinada matéria-prima sobre uma propriedade.

A validação do experimento e da sua capacidade preditiva ocorre através da análise das seguintes variáveis estatísticas:

R² do modelo: coeficiente de determinação; varia de 0 a 1 e determina a capacidade preditiva do modelo: quanto mais próximo a 1, maior é a sua capacidade.

Probabilidade de significância do modelo: indica se o modelo ajustado pode ser utilizado para descrever a relação entre as variáveis de entrada e de saída.

Probabilidade de significância do coeficiente: avalia se o coeficiente pode ser utilizado para explicar determinado comportamento ou propriedade.

Os resultados dos experimentos propostos pelo delineamento de misturas têm altíssima capacidade de avaliar comportamentos individuais de matérias-primas em misturas, formular massas e indicar parâmetros de seu processamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. SELEÇÃO DOS CALCÁRIOS

Para o estudo, quatro calcários foram selecionados; três deles são já utilizados por fábricas de monoporosa, mais o calcário Botuverá, desenvolvido especificamente para este fim.

O calcário Botuverá foi selecionado de Jazida pertencente à Mineração Rio do Ouro (figura 1) e caracteriza-se por possuir elevada concentração de CaO e baixas de MgO e Fe₂O₃.



Figura 1: Áreas de extração da jazida de calcário da Mineração Rio do Ouro.

Nos quadros 2 e 3 são apresentadas as composições químicas e a classificação dos calcários selecionados para o experimento.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	% PF
Botuverá	3,03	0,83	0,35	51,14	0,00	0,21	0,00	0,04	0,92	0,09	31,25
B	10,94	1,93	0,76	41,51	0,00	0,01	0,00	0,08	5,48	0,00	36,58
C	12,61	2,13	0,73	40,24	0,00	0,45	0,00	0,09	8,01	0,00	38,47
D	1,20	0,35	0,16	31,03	0,00	0,04	0,01	0,01	21,32	0,00	45,64

Quadro 2: Composição química dos calcários selecionados.

Material	Classificação
Botuverá	Calcário Calcítico
B	Calcário Dolomítico
C	Calcário Dolomítico
D	Dolomita

Quadro 3 - Classificação dos calcários empregados.

Os calcários são classificados de acordo com os teores de CaO e MgO que apresentam. Assim, o calcário Botuverá é classificado como calcita devido a baixíssima quantidade de MgO que possui; o calcário D é dolomita (por causa do seu alto teor de MgO) e os demais (B e C), são dolomíticos porque apresentam percentual de MgO intermediário, maior que o da calcita e menor que o da dolomita. O comportamento térmico do calcário depende da sua composição química e

microestrutura como pode ser observado nas figuras 1 e 2 onde são apresentadas as análises térmicas do calcário Botuverá e da dolomita.

No calcário Botuverá (A) observa-se apenas um pico de decomposição, referente à decomposição de CaCO_3 em $\text{CaO} + \text{CO}_2$; na dolomita (D) observam-se dois picos de decomposição, o primeiro do MgCO_3 em $\text{MgO} + \text{CO}_2$, e o segundo de CaCO_3 em $\text{CaO} + \text{CO}_2$. A primeira reação de decomposição da dolomita libera grande quantidade de MgO que forma eutéticos de baixa temperatura e influencia de forma significativa a estabilidade das massas de monoporosa além de outras propriedades conforme veremos adiante.

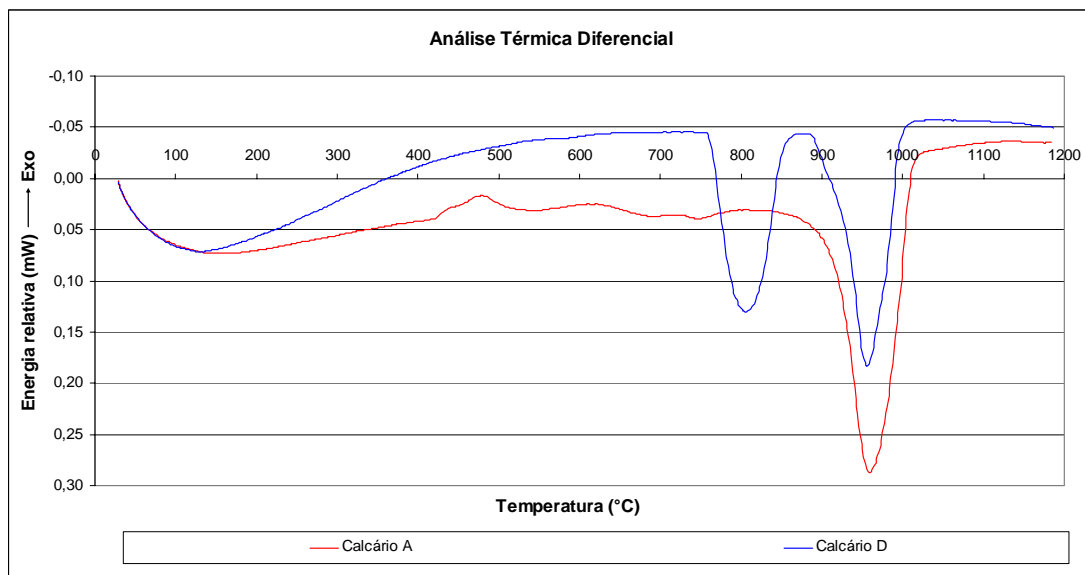


Figura 1 – Análises térmicas diferenciais da calcita Botuverá e da dolomita.

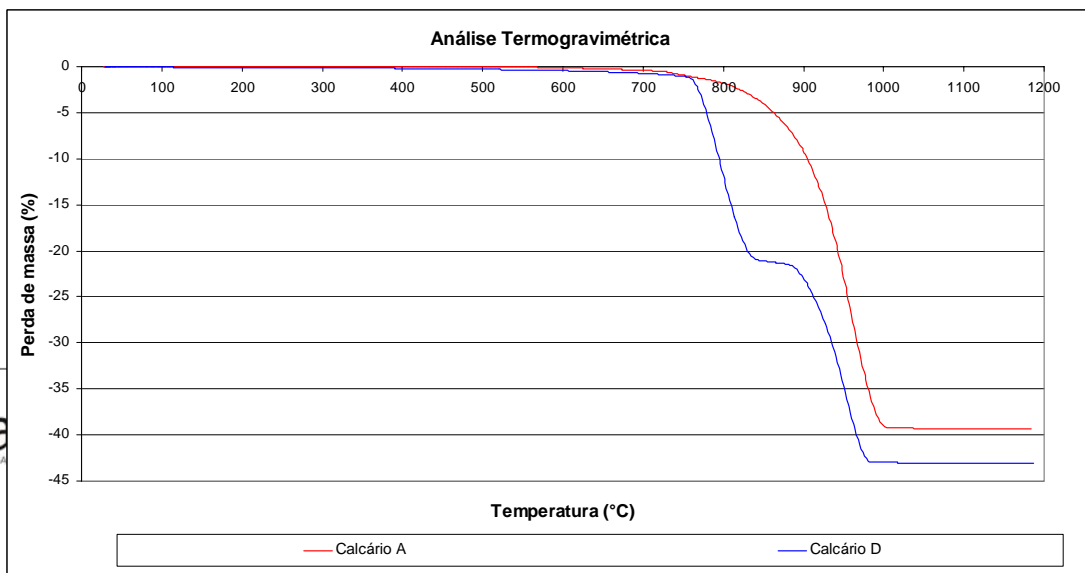


Figura 2 – Análise termogravimétrica da calcita Botuverá e da dolomita.

2.2. DELINEAMENTO DE MISTURAS

Na metodologia experimental guiada pelo delineamento de misturas, coloca-se como variável de entrada o tipo de calcário e como variável de saída as propriedades de interesse tecnológico das massas de revestimento, sendo mantidos constantes os parâmetros de processamento, demais matérias-primas e fórmula.

O fluxograma da Figura 3 apresenta, de forma esquemática, a seqüência das atividades que compõem o estudo guiado pelo delineamento de misturas. Ressalta-se que as formulações são processadas em laboratório cujo processo representa as condições industriais.

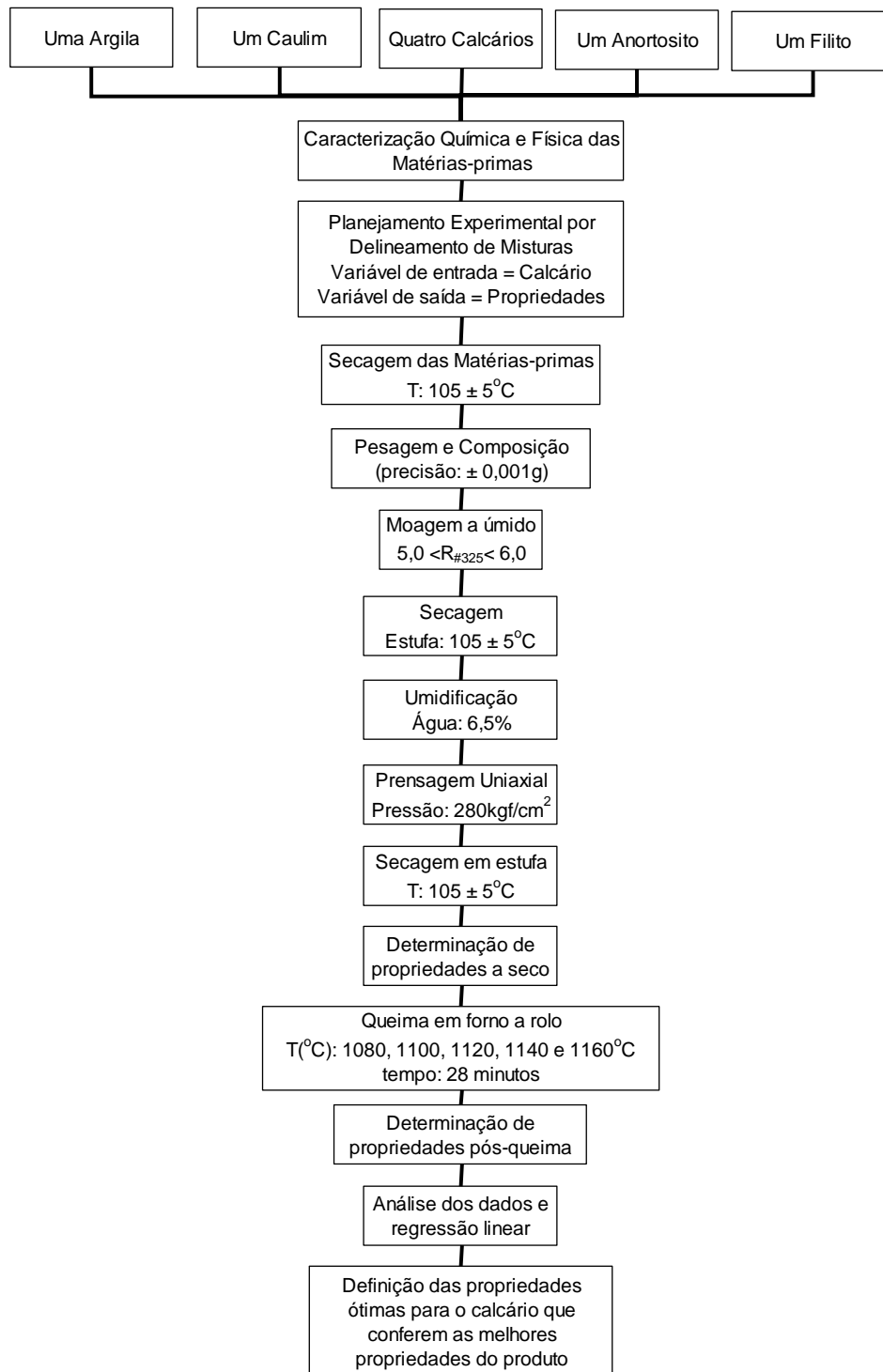


Figura 3 – Fluxograma de processamento do experimento guiado pelo delineamento de misturas.

Para o planejamento experimental, definem-se as variáveis de saída (propriedades de interesse tecnológico), variável de entrada (calcário) e condições de contorno (variáveis físicas de processamento e tipo e quantidade das outras matérias-primas).

O processamento consiste na reprodução do ciclo industrial de fabricação de monoporosas. A moagem é via úmida e a prensagem, uniaxial. Durante e após o processamento dos corpos-de-prova são determinados os itens de controle de massa (densidade aparente a seco, resistência mecânica pós-queima, gradiente de retração linear de queima, absorção de água e hidratação pós-queima). Estas propriedades são determinadas segundo procedimentos prescritos pelas normas ISO 10545-3 e por procedimentos experimentais aplicados pela T-cota.

Pelo fato de todas as propriedades de interesse serem medidas, é possível analisar e avaliar a influência de cada calcário sobre as propriedades das massas de monoporosa. A influência é avaliada através de coeficientes numéricos determinados por regressão linear dos resultados obtidos em laboratório.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os coeficientes gerados pelo modelo linear imposto ao experimento são apresentados em gráficos nos quais se verifica a contribuição de cada calcário sobre os itens de controle de massa de monoporosa.

A figura 4 mostra a influência dos calcários sobre a densidade aparente a seco da massa de monoporosa. O coeficiente do calcário Botuverá apresenta valores adequados ao processamento de massas de monoporosa, com coeficiente de densidade aparente a seco próximo à densidade observada industrialmente para massas de monoporosa típicas. Os calcários B e C apresentam baixo empacotamento e podem, por essa razão, causar diminuição de resistência mecânica a seco e aumento da retração linear de queima da massa.

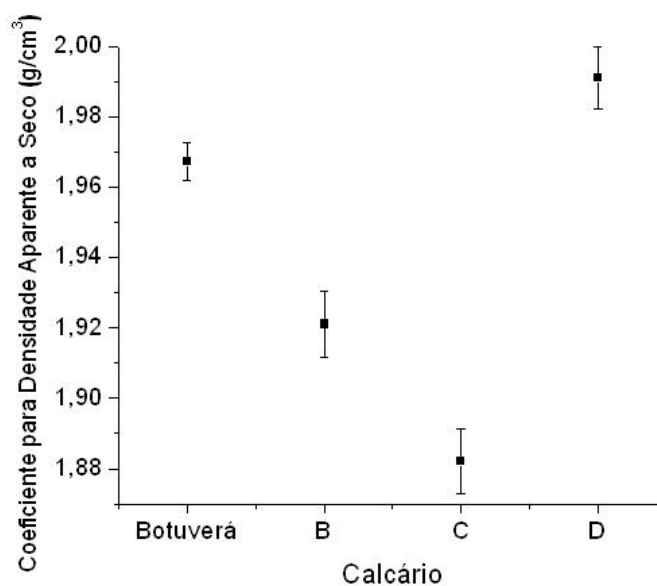


Figura 4 – Contribuição dos calcários para o aumento da densidade aparente a seco da massa.

Na Figura 5 são apresentados os coeficientes para absorção de água de corpos-de-prova queimados a 1140°C. Observa-se que o calcário Botuverá apresenta valores intermediário de coeficiente de absorção de água e garante que a condição exigida pela norma (AA > 10%) seja cumprida.

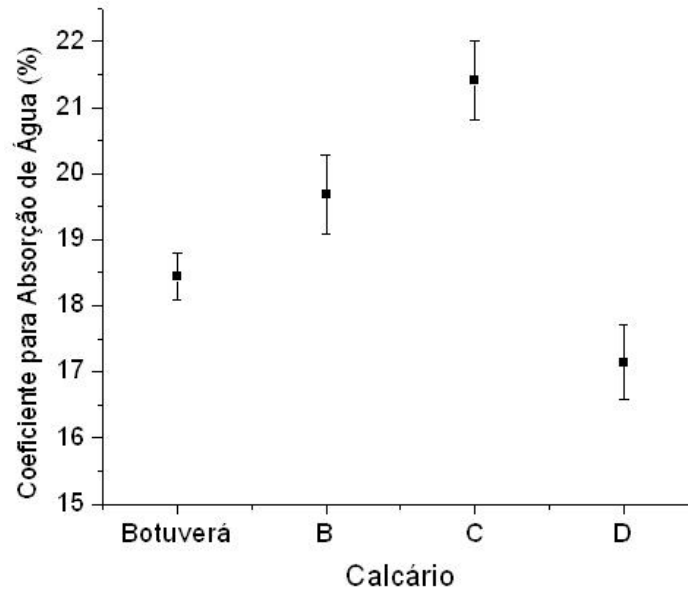


Figura 5 – Contribuição dos calcários para a absorção de água da massa.

Os coeficientes da resistência mecânica pós-queima de corpos-de-prova retangulares queimados a 1140°C são apresentados na Figura 6. Observa-se que o melhor resultado desta propriedade se consegue com o calcário Botuverá, que garante o cumprimento do requisito de resistência mecânica estabelecido pela norma ISO-10545-3.

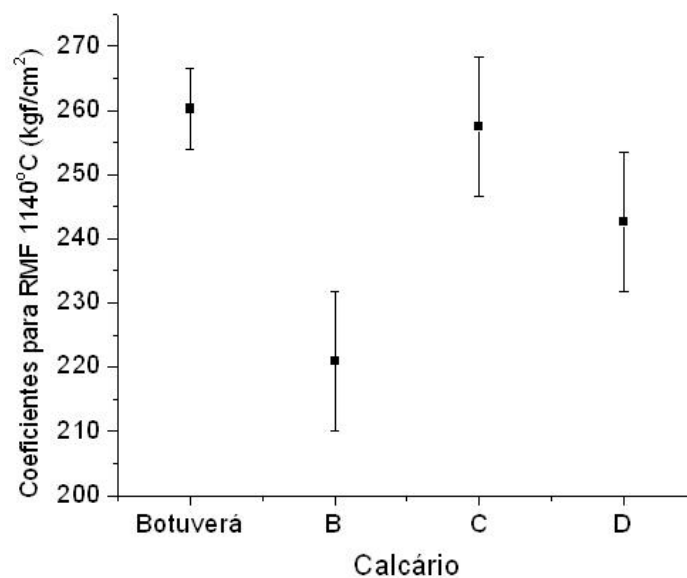


Figura 6 – Contribuição dos calcários para a resistência mecânica a flexão da massa queimada à 1140°C.

A regularidade de tamanho de placas cerâmicas é determinada pela variação da retração linear da massa com a temperatura ao longo do intervalo de queima do produto: quanto menor a variação mais regular será o tamanho. Para avaliar o comportamento dos calcários com relação à regularidade de tamanho do revestimento, determinou-se a variação de retração linear de cada calcário entre 1120 e 1160°C. A figura 7 mostra a influência de cada calcário sobre a regularidade de tamanho da massa.

No gráfico verifica-se que o calcário D é o que mais contribui para a variação de tamanho da massa, uma vez que sua composição química apresenta 21,32% de MgO. O MgO combina-se com SiO₂ e outros óxidos componentes da mistura para formar eutéticos de baixo ponto de fusão.

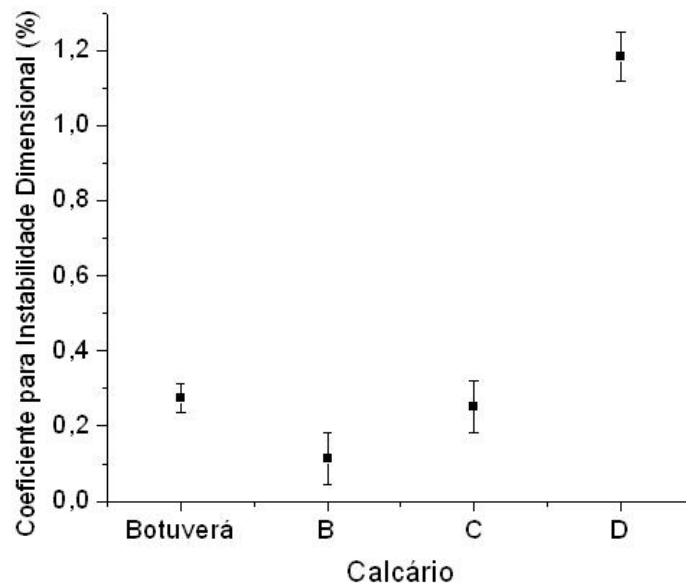


Figura 7 – Contribuição dos calcários para aumento da instabilidade dimensional.

Os demais calcários apresentam boa estabilidade dimensional devido aos seus baixos teores de MgO.

A hidratação da massa, com o tempo, também provoca alterações dimensionais no produto instalado porque as fases hidratáveis têm maior volume que estas mesmas fases não hidratadas. Outra consequência da hidratação é o descolamento do revestimento. O diagrama da Figura 8 mostra que o coeficiente de hidratação do calcário D é maior do que os dos demais calcários estudados. Ressalta-se que o calcário D é o mais rico em MgO, sendo, por isso, responsável pela formação de fases hidratáveis quando combinado com outros componentes da massa.

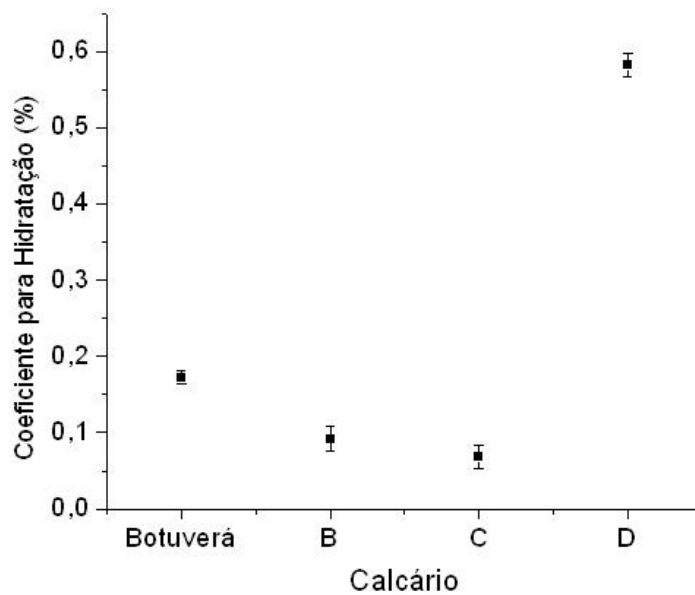


Figura 8 – Contribuição dos calcários para o aumento da hidratação de fases amorfas e/ou vítreas.

4. CONCLUSÕES

Placas de monoporosa produzidas com massas que contenham calcário calcítico (ou calcita) de característica química similar à do calcário Botuverá – alto teor de CaO e baixos teores MgO e SiO₂ – apresentam alta regularidade dimensional, inércia ante a água e adequada resistência mecânica. Ocorre deterioração destes requisitos tecnológicos à medida que aumenta o teor de MgO do calcário utilizado na massa do revestimento.

Experimentos conduzidos por delineamento de misturas são adequados ao desenvolvimento de massas industriais porque fornecem resultados de itens de controle de massa combinados, dos quais depende a qualidade do produto acabado, além de se avaliar o comportamento individual de cada matéria-prima nas próprias misturas.

5. BIBLIOGRAFIA

- BARROS NETO, B. et al. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 1996;
- CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures: designs, models, and analysis of mixture data**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002;
- MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros** 2. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros técnicos e científicos editora S.A., 2003.