



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS DEPOSITOS DE ARGILAS DO
ESTADO DA PARAÍBA VISANDO SEU USO COMO MATÉRIAS-
PRIMAS CERÂMICAS**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lisiane Navarro de Lima Santana (UAEMa/UFCEG)

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves (UAEMa/UFCEG)

Campina Grande - PB

Agosto de 2015

IGOR PINHEIRO DE BRITO

**CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS DEPOSITOS DE ARGILAS DO ESTADO DA
PARAÍBA VISANDO SEU USO COMO MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB

Agosto de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B862c Brito, Igor Pinheiro.
Caracterização de novos depósitos de argilas do estado da Paraíba visando seu uso como matérias-primas cerâmicas / Igor Pinheiro Brito. – Campina Grande, 2015.
58 f. : color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".
Referências.

1. Argilas. 2. Caracterização. 3. Propriedades. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 666.32(043)

VITAE DO CANDIDATO

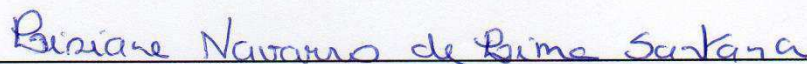
- Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2012).

IGOR PINHEIRO DE BRITO

**CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS DEPÓSITOS DE ARGILAS DO ESTADO DA
PARAÍBA VISANDO SEU USO COMO MATÉRIAS - PRIMAS CERÂMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

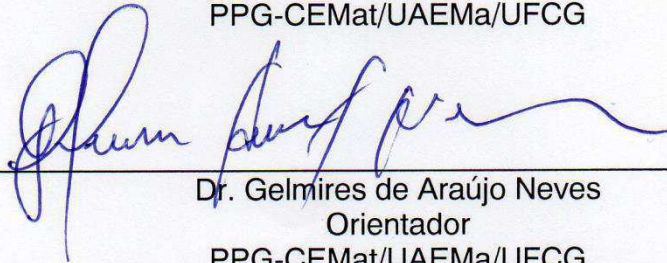
Aprovado em: 31/08/2015



Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientadora


PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmiros de Araújo Neves

Orientador

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Regina do Severo de Macedo

Examinador Interno

UAEMa/UFCG



Dr.^a Ester Pires de Almeida

Examinadora Externa

UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado a vida e também força de vontade para chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais e minha irmã, por todo o apoio e incentivo pelos os estudos durante todos os meus anos na vida escolar e universitária.

Agradeça a minha orientadora, Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, pela sua orientação segura, por todo o tempo que se dispôs a me orientar, por toda confiança, dedicação e incentivo, pelas propostas de modificações e inclusões no conteúdo para torná-lo melhor e mais compreensivo, pela paciência e pela compreensão.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Gelmires de Araújo Neves, pela atenção e sugestões prestadas no decorrer deste trabalho.

Agradeço a Dra. Ester Pires de Almeida, pela atenção, orientação e sugestões dadas para realização deste trabalho.

Agradeço a todos os professores e funcionários do departamento de Engenharia de Materiais, que fazem desse departamento um centro de excelência.

Agradeço a todos os meus companheiros de laboratório pela ajuda no trabalho experimental.

Agradeço ao Dr. Valmir José da Silva, por todas as análises de DRX, pelas orientações e colaboração para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço aos alunos bolsistas de iniciação científica Ana Carolina, João e Paulo.

Agradeço aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, André e Márcia, que sempre estiveram dispostos ao atendimento.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG.

Agradeço a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFCG, especialmente ao Laboratório Tecnologia de Materiais (LTM).

Agradeço a CAPES que contribuiu financeiramente para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todas as pessoas que não foram mencionadas aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a realização desta Dissertação.

Muito obrigado.

CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS DEPOSITOS DE ARGILAS DO ESTADO DA PARAÍBA VISANDO SEU USO COMO MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

RESUMO

Nos últimos anos, novos depósitos de argilas foram descobertos no Estado da Paraíba, a caracterização destes depósitos é de fundamental importância para estabelecer o melhor uso industrial dos mesmos. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar argilas provenientes de jazidas do município de Cubati-PB, visando estabelecer seus usos adequados como matérias-primas cerâmicas. Para tanto, as matérias-primas foram submetidas às seguintes técnicas de caracterizações: física, química, mineralógica e térmica. Posteriormente, foram preparados corpos de prova por prensagem uniaxial a 19 MPa, estes foram secos em estufa a 110°C, e submetidos a queima nas temperaturas de 750°C, 850°C, 950°C e 1150°C. Em seguida determinadas as propriedades físico-mecânicas: retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), densidade aparente (DAp), porosidade aparente (PA) e módulo de ruptura à flexão (MRF). As argilas A, B e C são adequadas para uso em cerâmica branca e a argila D para cerâmica vermelha. E todas as argilas contém composição mineralógica adequada para uso em cerâmica vermelha.

Palavras-chave: Argilas. Caracterização. Propriedades.

CHARACTERISTICS OF NEW DEPOSITS OF CLAY OF THE STATE PARAÍBA SEEKING THEIR USE AS RAW MATERIALS CERAMIC

ABSTRACT

In recent years, new clays deposits have been discovered in the state of Paraíba, the characterization of these deposits is of fundamental importance to establish the best industrial usage. In this context, the aim of this study was characterized clays in the municipality of Cubati-PB, to establish their appropriate uses as ceramic raw materials. Therefore, the raw materials were subjected to the following characterization techniques: physical, chemical, mineralogical and thermal. Later, specimens were prepared by uniaxial pressing at 19 MPa, before dry at 110°C, and submitted to firing at temperatures of 750°C, 850°C, 950°C and 1150°C. It were determined the physical and mechanical properties: linear firing shrinkage (LFS), water absorption (WA), apparent density (DAp), apparent porosity (PA) and flexural modulus of rupture (MRF). The clays A, B and C are suitable for use in white ceramic and D to red ceramic. And all the clays contain adequate mineralogical composition for use in red ceramic.

Keywords: Clays. Characterization. Properties.

S. Paulo, 30 de Maio de 2015

Referência: 1926

Título: Avaliação de novos depósitos de argilas do estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas
(Assessment of new clay deposits in Paraíba state, Brazil, for application as ceramic raw materials)

Autores: I. P. Brito, E. P. Almeida, G. A. Neves, R. R. Menezes, V. J. Silva, L. N. L. Santana

Recebido 17/04/2015 **Revisado** **Aceito** 30/05/2015..

Este artigo foi **aceito** para publicação. Após edição do texto, será programado para um dos próximos números da revista **Cerâmica**.

Agradecemos a colaboração

Atenciosamente

R. Muccillo
Editor
Cerâmica

EDITORES ASSOCIADOS

Dr. J. A. Rodrigues
Depto. de Engenharia de Materiais - DEMa
Universidade Federal de S. Carlos -
UFSCar, C. P. 676
S. Carlos, SP 13565-905

Dr. J. A. Varela
Instituto de Química - IQ
Universidade Estadual Paulista - UNESP
C. P. 355
Araraquara, SP 14.800-900

Dr. A. E. Martinelli
Departamento de Química - DQ
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte - UFRN, Campus Lagoa Nova s/n
Natal, RN 59072-970

josear@power.ufscar.br

varela@iq.unesp.br

aemart@uol.com.br

Conselho de Editores (Editorial Board)

E. A. T. Berg - UEPG - PR
C. P. Bergmann - UFRGS - RS
C. E. Borsa - U. Tuiuti - PR
A. H. A. Bressiani - IPEN - SP
J. C. Bressiani - IPEN - SP
J. A. Eiras - UFSCar - SP
D. Gouvêa - USP - SP
J. N. F. Holanda - UENF - RJ
D. Hotza - UFSC - SC
R. G. H. A. Kiminami - UFSCar - SP
P. Kiyohara - USP - SP
F. A. Lameiras - CDTN - MG
E. R. Leite - UFSCar - SP
L. H. Leme Louro - IME - RJ
E. Longo - UFSCar - SP

J. N. F. Holanda - UENF - RJ
R. H. G. A. Kiminami - UFSCar - SP
D. M. A. Melo - UFRN - RN
E. N. S. Muccillo - IPEN - SP
R. M. Nascimento - UFRN - RN
M. C. S. Nóbrega - UFRJ - RJ
V. C. Pandolfelli - UFSCar - SP
J. O. A. Paschoal - IPEN - SP
S. A. Pianaro - UEPG - PR
S. H. Pulcinelli - UNESP - SP
W. de Souza Resende - IBAR - SP
H. G. Riella - UFSC - SC
C. V. Santilli - UNESP - SP
M. Sekler - IPT - SP
C. R. M. Silva - CTA - SP

D. P. F. de Souza - UFSCar - SP
W. L. Vasconcelos - UFMG - MG
C. M. F. Vieira - UENF - RJ
E. D. Zanotto - DEMa - UFSCar - SP

J. L. Baptista - Univ. de Aveiro - Portugal
R. C. Bradt - U. Alabama - USA
J. B. Carda - U. Castellón - Spain
M. S. Castro - U. Mar del Plata - Argentina
J. F. Fernandez - ICV-CSIC - Spain
P. Greil - F-Alexander-U. Erlangen - Germany
A. M. Segadães - Univ. de Aveiro - Portugal
A. Sin - Pirelli Labs - Italy
M. C. Steil - U. Lille - France
E. Traversa - NIMS, Tsukuba - Japan
M. Velez - U. Missouri-Rolla - USA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização dos depósitos minerais no estado da Paraíba. (Fonte: CDRM, 2015).....	15
Figura 2 – a) Unidade tetraédrica; b) unidade octaédrica; c) modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila 1:1 (Caulinita) e d) 2:1 (Montmorilonita e Illita). (Fonte: Adaptado de Caputo, 1988).....	17
Figura 3 – Telhas (Telhas Salinas, 2015) e blocos cerâmicos (Disk Tijolo, 2015)....	19
Figura 4 – Banheira (Casa e const., 2015) e cadinho de porcelana (Tek-Lab, 2015).....	19
Figura 5 - Fluxograma das etapas de pesquisa.....	25
Figura 6 - Distribuição do diâmetro das amostras: (a) argila A; (b) argila B; (c) argila C e (d) argila D.....	33
Figura 7 - Difração de raios X das amostras.....	35
Figura 8 - Análise térmica diferencial e gravimétrica das amostras de argilas: (a) A; (b) B; (c) C e (d) D.....	36
Figura 9 – Retração linear de queima dos corpos de prova após queima.....	38
Figura 10 – Absorção de água dos corpos de prova após queima.....	39
Figura 11 – Densidade aparente dos corpos de prova após queima.....	40
Figura 12 – Porosidade aparente dos corpos de prova após queima.....	40
Figura 13 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após queima.....	41
Figura 14 – Difração de raios X das amostras após queima de: (a) 750°C; (b) 850°C; (c) 950°C e (d) 1150°C.....	42
Figura 15 – Dilatometria das argilas A, B, C e D.....	47
Figura 16 – Corpos de prova após a queima (de cima para baixo: 750, 850, 950 e 1150°C): (a) argila A; (b) argila B; (c) argila C e (d) argila D.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das amostras analisadas em percentual.....	31
Tabela 2 - Composição granulométrica das argilas estudadas.....	32
Tabela 3 – Percentuais de fases da amostra A após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.....	45
Tabela 4 – Percentuais de fases da amostra B após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.....	45
Tabela 5 – Percentuais de fases da amostra C após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.....	46
Tabela 6 – Percentuais de fases da amostra D após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.....	46
Tabela 7 – Cores dos corpos de prova após queima a 750, 850, 950 e 1150°C.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Análise Granulométrica por Difração de Laser
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
b	Largura do corpo de prova no local da ruptura
Cq	Comprimento do corpo de prova após queima
Cs	Comprimento do corpo de prova após secagem
D _{Ap}	Densidade Aparente
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDX	Análise Química por Fluorescência de Raios X
h	Altura do corpo de prova no local da ruptura
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológica
L	Distância entre os apoios do corpo de prova
M _i	Massa do corpo de prova imerso em água
M _q	Massa do corpo de prova queimado
MRF	Módulo de Ruptura à Flexão
M _u	Massa do corpo de prova úmido
OH	Hidroxilas
P	Carga atingida no momento de ruptura
PA	Porosidade Aparente
PF	Perda ao fogo
PIB	Produto Interno Bruto
RLQ	Retração Linear de Queima
rpm	Rotação por minuto
TG	Análise Termogravimétrica
µm	Micrômetros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo Geral.....	14
2.2. Objetivos Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Depósitos de Argilas no Estado da Paraíba.....	15
3.2. Argilas.....	16
3.2.1. Usos industriais de argilas.....	18
3.2.2. Importância da caracterização de argilas.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. MATERIAIS	25
4.2. METODOLOGIA	25
4.2.1. Beneficiamento.....	26
4.2.2. Caracterização.....	26
4.2.2.1. Análise granulométrica por difração de laser.....	26
4.2.2.2. Análise química por fluorescência de raios X.....	26
4.2.2.3. Difração de raios X.....	27
4.2.2.4. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG).....	27
4.2.2.5. Análise dilatométrica.....	27
4.2.3. Conformação e tratamento térmico dos corpos de prova.....	27
4.2.4. Propriedades físico-mecânicas.....	28
4.2.4.1. Retração linear de queima (RLq).....	28
4.2.4.2. Absorção de água (AA).....	28
4.2.4.3. Densidade aparente (DAp).....	29
4.2.4.4. Porosidade Aparente (PA).....	29
4.2.4.5. Módulo de ruptura à flexão a seco (MRF).....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6. CONCLUSÕES	51
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm uma grande gama de aplicações, pois é usado desde o adobe, tipo de tijolo cru usado nas construções das civilizações do crescente fértil na antiga mesopotâmia e ainda bastante utilizado em áreas rurais do México, até prótese dentária, isolante elétrico e revestimento de reatores nucleares. Entretanto, o uso mais visível da cerâmica é na indústria da construção civil. Segundo dados oficiais da ANICER (Associação Nacional da Indústria Cerâmica, 2014) a indústria cerâmica participa com aproximadamente 1% do Produto Interno Bruto – PIB - nacional, sendo que cerca de 40% desta participação está representada pelo setor de cerâmica vermelha.

A principal matéria-prima da indústria cerâmica é a argila, que é definida por Souza Santos (1992) como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade; quimicamente, são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais. Estes argilominerais têm dimensões muito pequenas, abaixo de 1/256 milímetros ($4 \mu\text{m}^1$) de diâmetro, que pode ser formado por apenas um mineral argiloso, ou por misturas deles com predomínio de um.

Por ser composta de combinações de diversos minerais, a argila pode ser classificada conforme a sua origem, composição química e concentração dos argilominerais (SANTOS, 2009). Coelho e Santos (2007) mencionaram que existem cerca de quarenta variedades de argilas e mais utilizadas nas indústrias cerâmicas são as cauliníticas, ilíticas, montmoriloníticas sendo acompanhada de minerais acessórios tais como: sílica, mica, carbonatos, sulfatos, hematita, etc.

O controle de qualidade dos produtos é dificultado pelas variações mineralógicas das argilas e grau de alteração que as rochas apresentam. Esta situação gera problemas tais como queda na produção, geração de rejeitos, extração inadequada da matéria-prima, danos ao meio ambiente, entre outros, sendo que para diminuir estes efeitos indesejáveis é necessário conhecimento das características das matérias-primas e suas combinações (MORENO, 2009).

Com o conhecimento das características das argilas, é possível saber que produto pode ser fabricado com a mesma, alcançando as propriedades exigidas

¹ μm (micrômetro) = 10^{-6} m

pelas especificações técnicas. Por outro lado, quando não se analisa corretamente uma argila, a mesma pode ser empregada de forma inadequada para um determinado fim, produzindo um produto de baixa qualidade. Nos últimos anos vêm crescendo o interesse pelo conhecimento mais aprofundado das características das argilas (FORMIGA et al., 2013; MAESTRELLI et al., 2013; AZEVEDO et al., 2014; REIS et al., 2014).

Dentro deste contexto, a caracterização dos materiais argilosos, por meio das técnicas de análises: química, térmica, mineralógica e granulométrica é de fundamental importância, garantindo o uso correto da argila, sendo este o foco deste trabalho, caracterizar argilas de uso ainda desconhecido.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal estudar novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba, visando definir seu uso em um dos setores da cerâmica tradicional.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar as matérias primas através das técnicas de análises: química, granulométrica, mineralógica e térmica.
- Conformar, submeter os corpos de prova a tratamento térmico em forno convencional (750, 850, 950 e 1150°C, taxas de 2°C/min e permanência de 2 hs) e determinar as propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova.
- Caracterizar, por difração de raios X, as amostras submetidas as diferentes ciclos de aquecimento
- Comparar os resultados com os estabelecidos pelo IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica) e definir os prováveis usos das argilas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Depósitos de Argilas no Estado da Paraíba

Na Paraíba há jazidas de minérios espalhadas em quase todo o seu território. Elas podem acumular minerais metálicos ou não-metálicos. A Figura 1 ilustra a localização dos depósitos minerais no Estado da Paraíba. Ao longo de todo o Estado observa-se a predominância dos depósitos não-metálicos, como maior concentração nas microrregiões do Seridó. Os depósitos metálicos são relativamente poucos, porém distribuídos por quase toda Paraíba, enquanto, os depósitos de recursos energéticos (que não enquadram os metálicos e os não-metálicos) encontram-se na microrregião da Serra do Teixeira e vizinhança.

Alguns depósitos não-metálicos são aplicados em produtos e processos, tendo a argila como matéria-prima. As argilas podem ser utilizadas em diversas aplicações, seja em cerâmica vermelha, branca ou refratária. No entanto, existem novos depósitos com uso desconhecidos.

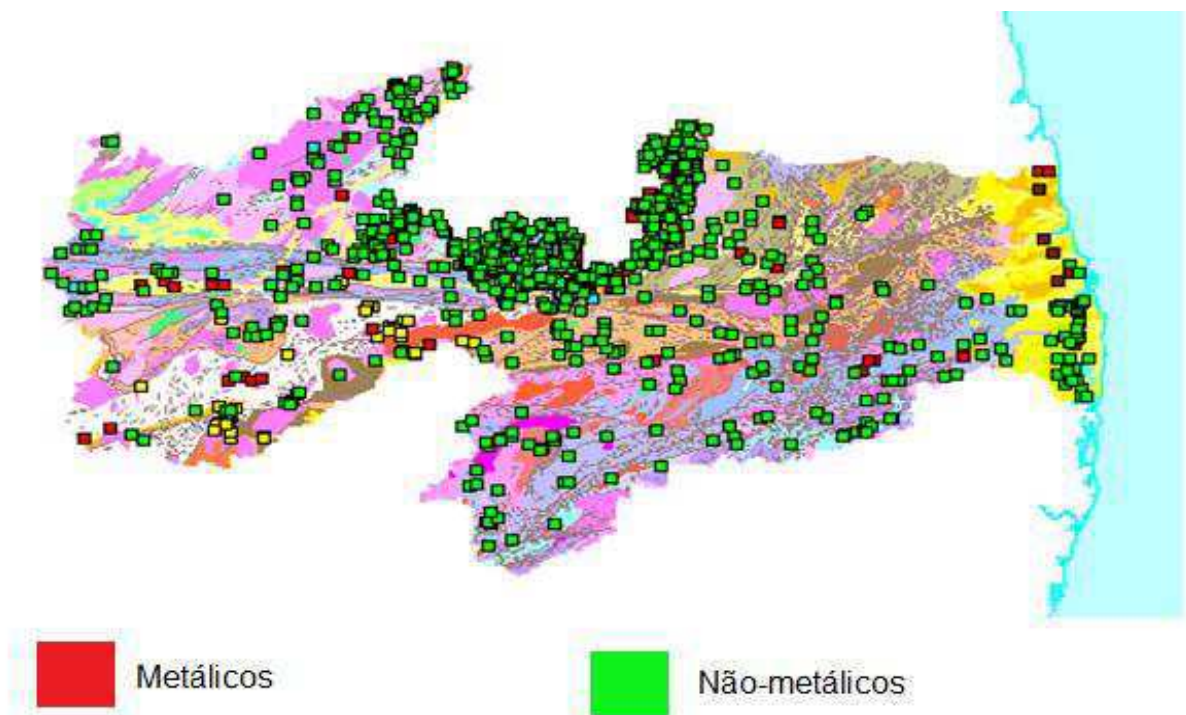


Figura 1 – Localização dos depósitos minerais no Estado da Paraíba. (Fonte: CDRM, 2015).

3.2. Argilas

O termo argilominerais é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Segundo Branco (2014), as aplicações industriais das argilas estão baseadas nas suas propriedades físico-químicas, as quais derivam de três fatores, a saber: o reduzido tamanho das partículas; a morfologia dos cristais em forma de lâminas e as substituições isomórficas que ocorrem nesses minerais. Este também destacou algumas características das argilas, tais como:

- **Elevada área superficial** com ligações químicas não saturadas, o que lhes permite interagir com diversas substâncias. Por isso, possuem um comportamento plástico quando misturadas com água e, em alguns casos, são capazes de inchar, aumentando muito de volume.
- **Capacidade de troca de cátions.** Íons positivos existentes em soluções aquosas que entram em contato com a argila podem facilmente infiltrar-se entre as lâminas dos minerais argilosos e dali saírem também facilmente, pois suas ligações químicas são fracas. Ocasionalmente essa troca iônica pode acontecer também em meio não aquoso. Essa propriedade tem grande influência na plasticidade das argilas, pois se o cátion trocável é o cálcio, as propriedades plásticas serão diferentes das presentes quando o cátion é o sódio.
- **Capacidade de absorção.** As mais absorventes chegam a reter água numa proporção de mais de 100% do seu próprio peso.
- **Hidratação e o inchamento** são outras importantes propriedades, sobretudo das argilas do grupo da montmorillonita.
- **Plasticidade** é outra característica fundamental das argilas. Como são formadas de folhas, a água, ao se introduzir entre elas, funciona como um lubrificante, permitindo que as folhas deslizem umas sobre as outras.
- **Tixotropia** é a propriedade que tem o mineral argiloso em pó que está em suspensão em muita água de se tornar um gel. Isso ocorre, por exemplo, com uma suspensão de 3% de montmorillonita em água.

Por outro lado, Albanez (2008) descreveu que os múltiplos usos das argilas na indústria são decorrentes do conjunto de propriedades específicas das argilas e que outras rochas ou minerais não os têm simultaneamente, excetuando-se, possivelmente, as zeólitas. Neste trabalho, o autor listou sete propriedades das argilas, sendo que pelo menos uma delas não está contemplada nas mencionadas por Branco (2014), que é a propriedade na qual as argilas podem ocorrer em depósitos grandes e bastante homogêneos, sendo, portanto, bastante útil para indústria de processamento químico que exigem matérias-primas com propriedades mais constantes possíveis.

As camadas da estrutura dos argilominerais são constituídas por folhas de dois tipos: tetraedros e octaedros. Na folha de tetraedros, o cátion dominante é o Si^{4+} , substituído frequentemente pelo Al^{3+} e raramente pelo Fe^{3+} , enquanto que, na de octaedros observa-se dois planos de oxigênios com cátions ocupando os sítios octaédricos resultante entre dois planos.

Os argilominerais podem ser formados pela combinação de uma lâmina tetraédrica e uma octaédrica (1:1) ou pela combinação de duas lâminas tetraédricas e uma octaédrica (2:1). A Figura 2 representa as estruturas de argilominerais pertencentes às famílias 1:1 e 2:1.

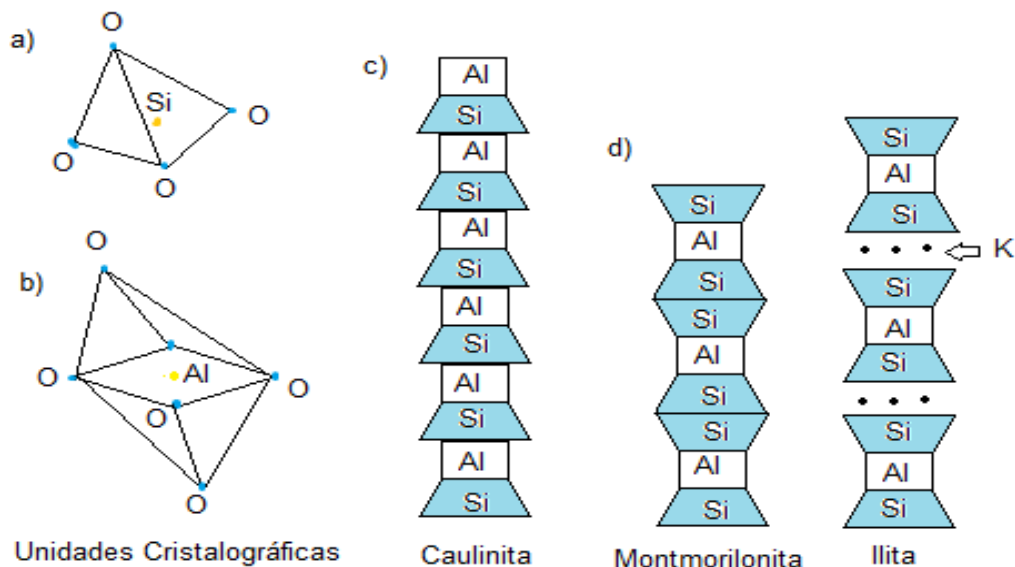


Figura 2 – a) Unidade tetraédrica; b) unidade octaédrica; c) modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila 1:1 (Caulinita) e d) 2:1 (Montmorilonita e Illita). (Fonte: Adaptado de Caputo, 1988).

Ainda com relação às propriedades dos argilominerais o autor elencou as seguintes:

- Caulinita – mineral branco, de partículas cristalinas em placas hexagonais, com uma fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Montmorillonita – mineral hidratado, de partículas muito finas, de fórmula teórica $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- Vermiculita – silicato altamente hidratado de alumínio e de magnésio, apresentando-se em placas paralelas hexagonais. A fórmula atribuída à vermiculita é $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 61/2\text{H}_2\text{O}$.
- Clorita – nome inicialmente usado para indicar um grupo de silicatos hidratados de cor verde. Geralmente não apresentam uso industrial, podendo fazer parte dos argilominerais constituintes das argilas comuns para Cerâmica Vermelha.
- Sepiolita – argilomineral magnésiano, é um material terroso ou fibroso, formado de silicato de magnésio hidratado, fórmula química $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2$ ou $4 \text{H}_2\text{O}$.
- Paligorsquita – representa uma família de hidrossilicatos de estrutura fibrosa, formando séries isomórficas entre dois membros-limites: um limite aluminoso e outro magnésiano.

3.2.1. Usos industriais de argilas

Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009) descreveram que argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas (Figura 3) e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas, tais como: adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. A importância de seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais, ao seu baixo preço e possibilidade de modificação química da sua superfície, agregando valor a esse abundante recurso natural.



Figura 3 – Telhas (Telhas Salinas, 2015) e blocos cerâmicos (Disk Tijolo, 2015).

Branco (2014) classificou as argilas em dois tipos: comuns (argilas vermelhas) e argilas especiais. As argilas comuns são constituídas geralmente de dois minerais argilosos, a esmectita e a illita, podendo haver outras espécies associadas, é usada na fabricação de tijolos, telhas, urnas funerárias, vasos. São também usados como fonte de alumina e na fabricação de cimento e agregados leves ou argilas expandidas. O mesmo também mencionou que as especiais têm usos muito diversificados, sendo quase impossível descrever sobre todos. Alguns exemplos são relacionados a seguir.

O caulim é usado na fabricação de porcelanas (Figura 4), na obtenção de isolantes térmicos e elétricos, produtos químicos, catalisadores, fibra de vidro, cosméticos.



Figura 4 – Banheira (Casa e const., 2015) e cadinho de porcelana (Tek-Lab, 2015).

Há cinco tipos de porcelana: dura (empregada em vasilhames e aparelhos de laboratório); tenra (usada em objetos ornamentais); porcelana de cinza de ossos (com 40% de cinza de ossos); dentária (70-80% de feldspato e 15-25% de quartzo, além de caulim e mármore) e elétrica (com quantidades iguais de caulim, feldspato, quartzo e ball-clay)(BRANCO, 2014). Ressalta-se que nem todo argilomineral tem uso, valor e importância industrial, entretanto, muitos se destacam, entre estes estão a bentonita.

Matérias-primas contendo argilas são normalmente utilizadas no desenvolvimento de formulações de massas da cerâmica tradicional e as melhorias nos processos cerâmicos dependem da formulação adequada das massas, pois as interações entre os minerais afetam qualquer etapa do processamento.

No processo industrial, as argilas desempenham funções imprescindíveis na etapa de conformação das peças, conferindo: resistência mecânica às peças a verde e a seco, reologia adequada para os diversos processos de conformação. Adicionalmente fornece cor às peças queimadas e contribui na formação da mulita no processamento térmico, o que propicia a elevada resistência dos produtos cerâmicos. Caso tenha elementos fundentes, contribui também para reduzir a temperatura de sinterização (MOTTA et al., 2008).

A matéria-prima exibe diferentes características físico-químicas, devido à sua heterogeneidade. Com isso, a preparação das massas sem um controle dirigido pode ser inadequada, dificultando o controle do produto. Contudo é possível alcançar bons níveis de qualidade com um bom conhecimento mineralógico e tecnológico dessas matérias-primas, permitindo a preparação de misturas com base nas propriedades das matérias-primas individuais, obtendo características próximas às requeridas para um determinado produto final (PÉREZ et al., 2010; BARTOLOMEU et al., 2011).

3.2.2. Importância da caracterização de argilas

Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração, observando-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazimentos muito próximos, em virtude de suas características e particularidades geológicas. Para se ter conhecimento do real potencial tecnológico das argilas,

essas precisam ser submetidas a caracterizações e diversos estudos foram realizados buscando entender o comportamento desses materiais (MENEZES et al., 2009; CELIK et al., 2010; FADIL-DIENABOU et al., 2015; ZANELLI et al., 2015).

Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, para estabelecer quais as formulações e condições de processamento são mais adequadas para se obter produtos com as propriedades finais desejadas (MORAIS e SPOSTO, 2006; MACEDO et al., 2008). As propriedades do produto final e sua composição mineralógica estão estreitamente relacionadas às características iniciais das matérias-primas; (ESCALERA et al., 2014). As aplicações das argilas são também dependentes da estrutura, composição e propriedades físicas, o conhecimento destas propriedades é importante para definir usos, estabelecer parâmetros de processamento, compreender a tecnologia de produção e definir propriedades do produto final (CELIK et al., 2010; GENCEL, 2015).

O conhecimento das características das matérias-primas contribui diretamente para a melhora das propriedades do produto final e possibilita ao fabricante flexibilidade, redução de custos de produção e aumento no valor agregado do seu produto. Assim, o conhecimento das características das argilas não tem valor apenas acadêmico, mas também grande interesse comercial (SOUZA et al., 2005; MACEDO et al., 2008). O conhecimento destas características pode ajudar para uma melhor exploração e, eventualmente, pode abrir-se novas áreas de aplicação. As argilas são amplamente utilizadas em fabricação de produtos cerâmicos tradicionais. Cada produto cerâmico requer argilas com características específicas e adequadas, que não deve conter uma fase de inchaço, sua perda de peso e retração, após queima, tem que ser baixa (NAHDI et al., 2001 apud BACCOUR et al., 2009).

Entre as principais caracterizações das argilas, pode-se citar: análise química, granulométrica, mineralógica e térmica. A realização da análise química permite determinar a composição de uma matéria-prima, que determina fornecendo os percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo. Cada óxido presente nas matérias-primas e massas cerâmicas é responsável por certa característica específica, que irá ter uma função específica durante o processamento. Segundo Lahcen et al. (2014), a predominância de óxidos de SiO_2 e de Al_2O_3 estão principalmente associados a illita, vermiculita e caulinita. O teor de

SiO_2 é também associado com partículas de quartzo. Ngun et al. (2011) mencionam que o Fe_2O_3 fornece coloração avermelhada aos produtos de base argilosa após queima. De acordo com Lucena et al. (2013), o teor de óxido de cálcio (CaO) indica a provável presença de calcita e a presença de óxido de magnésio (MgO) indica a provável presença de dolomita. Os teores de óxidos alcalino terrosos (CaO e MgO) pode também indicar a presença de carbonatos e o percentual de K_2O pode indicar a presença de ilita em sua composição.

O conhecimento da distribuição granulométrica é importante para se ter conhecimento da influência das partículas durante a conformação das massas, da mesma forma que na evolução da sinterização, uma vez que está relacionada parcialmente à quantidade de contatos inter-granulares (MORENO et al., 2009). A distribuição granulométrica da massa cerâmica interfere na estabilidade dimensional à medida que o tamanho, o formato, a rugosidade e a homogeneização do pó determinam o preenchimento do molde de prensagem e, posteriormente, determinam os pontos de contato entre as partículas, pontos, estes, onde ocorrem as reações de sinterização (PRADO et al., 2008). A distribuição do tamanho de partícula da argila é um fator essencial na determinação da sua adequação para várias aplicações, e especial atenção deve ser dada para a fração mais fina (menor que $2 \mu\text{m}$) para produtos cerâmicos (MAHMOUDI et al., 2008 apud CELIK et al., 2010).

Dondi et al. (1998) descreveram que a granulometria da matéria-prima influencia o seu comportamento durante o processo tecnológico e afeta muitas propriedades dos produtos contendo argilas, e que nos últimos anos as olarias italianas se modernizaram tecnologicamente. Além disso, os requisitos de tamanho de grãos foram modificados para garantir um bom comportamento durante corte e secagem. Portanto, sugeriram que os esquemas de referência utilizados para avaliar a adequação de argilas, tais como o esquema clássico Winkler, deveriam ser atualizados. Para tanto, Dondi et al. (1998) utilizaram a sedimentação monitorada por raios X como técnica de análise de tamanho de partícula para analisar a granulometria de 350 argilas usadas em aproximadamente 240 olarias italianas. A fim de melhorar a caracterização de dimensão de grão de argila, propuseram usar um diagrama ternário, cujos vértices situam as frações $< 2 \mu\text{m}$, $2\text{-}10 \mu\text{m}$ e $> 10 \mu\text{m}$, que permite classificar as matérias-primas de acordo com as suas características granulométricas específicas. A importância do estudo de Dondi et al. (1998) foi a

ação de mostrar que com o avanço tecnológico as referências delineadas para as especificações de matéria-prima para a indústria de cerâmica são mutáveis e podem ser modificadas objetivando um produto de melhor qualidade.

A análise mineralógica das argilas também é importante para que se possa utilizá-las adequadamente nos diversos processos industriais. A partir do maior constituinte dos argilominerais tem-se o seu potencial de emprego em um determinado segmento cerâmico (MORAIS e SPOSTO, 2006). A análise mineralógica é um fator primário que controla o tamanho, forma e propriedades das partículas do solo (MITCHELL e SOGA, 2005 apud JANNUZZI et al., 2015).

As análises térmicas, como ferramentas de caracterização das argilas, são muito importantes no processamento dos produtos cerâmicos. A análise térmica diferencial (ATD) tem como principal função indicar através de picos endotérmicos ou exotérmicos a comprovação da existência de minerais essenciais às argilas e que influenciam as propriedades finais da peça (SILVEIRA e SALLET, 2002). Já a análise termogravimétrica (TG) determina a perda ou ganho de massa que uma amostra sofre em função da temperatura e /ou tempo (BARBA et al., 1997).

Baccour et al. (2009) mencionam que as técnicas após queima de argilas (retração, absorção de água e resistência mecânica) são utilizados em muitas pesquisas, e que o controle de retração de queima é um dos critérios importantes para fabricação de produtos cerâmicos porque a retração excessiva provoca deformação dos mesmos durante a queima. Já Celik et al. (2009) afirmam que a absorção de água é o parâmetro utilizado para definir a classe que os produtos cerâmicos pertencem. E Charfi et al. (2013) afirmam que a resistência mecânica é um parâmetro crucial porque as propriedades de muitos materiais cerâmicos obtidos da matéria-prima cerâmica estão muitas vezes relacionados com a sua força e morfologia.

Escalera et al. (2014) relatam que os aspectos estéticos tais como a cor do produto final é também importante. Para confirmar o que eles dizem, eles citam que Stepkowska e Jefferis (1992) mencionaram a possibilidade de uma cerâmica alcançar uma coloração vermelha ou vermelha-castanho se a matéria-prima da mesma contiver Fe, que se transforma em hematita (Fe_2O_3) durante a queima sob condições oxidantes.

A avaliação de cor das argilas e propriedades físico-mecânicas, também conhecidas como ensaios tecnológicos, que avaliam a retração linear de queima,

absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão. Essas técnicas são bastante utilizadas na avaliação de argilas com propriedades ainda desconhecidas, visando seu emprego na indústria cerâmica.

Para cada uso industrial, a argila tem que ter especificações apropriadas. Em geral, essas especificações são tratadas em normas técnicas que tem como finalidade a qualidade do produto final. De acordo com Barba et al.(1997), as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturaram durante o processo de formação. Devido a este fator, suas propriedades dependem da natureza dos minerais presentes, do seu estado de degradação e de suas proporções.

A dilatométrica 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 (VARELA et al., 2005 apud FORMIGA et al., 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas argilas provenientes de depósitos recém-descobertos dos municípios paraibanos de Cubati, respectivamente identificadas por A, B, C e D.

4.2. Metodologia

A Figura 5 ilustra o fluxograma com as etapas de pesquisa.

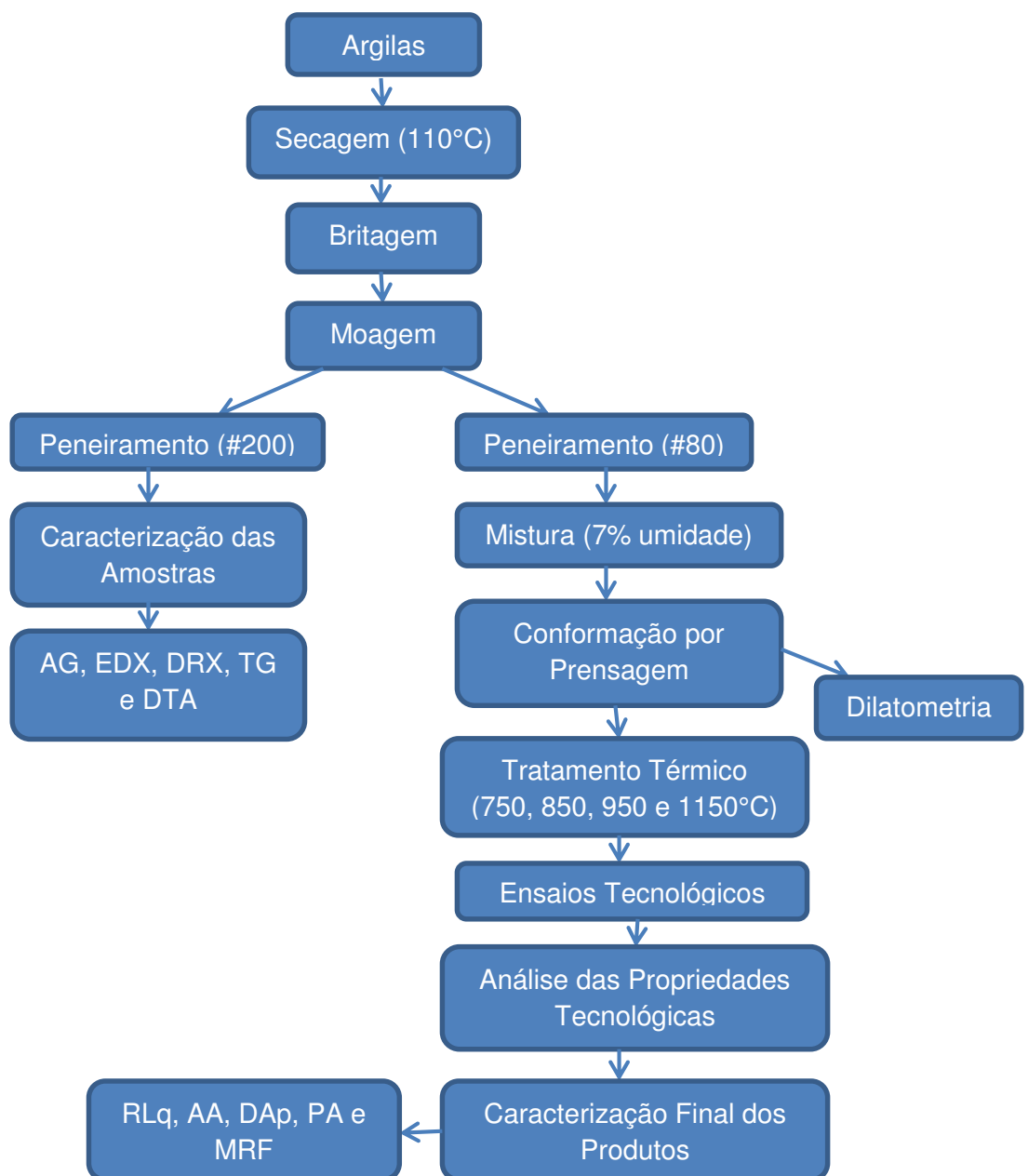


Figura 5 - Fluxograma das etapas de pesquisa.

4.2.1. Beneficiamento

As argilas foram secas em estufa na temperatura de 110°C, em seguida submetidas ao processo de britagem, em um britador de mandíbula, para proporcionar redução no tamanho dos aglomerados. Posteriormente a etapa de britagem, as argilas foram submetidas a etapa de moagem, em moinhos de martelo e galga com objetivo de transforma-lo em pó. Após moagem as argilas foram passada em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) para os ensaios de caracterização, e em peneira ANNT N° 80 (0,018mm) para os ensaios tecnológicos.

4.2.2. Caracterização

A caracterização das amostras das argilas foi realizada por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA).

4.2.2.1. Análise granulométrica por difração de laser

A análise granulométrica por difração de laser emprega o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas.

Para realização desta caracterização, as argilas foram peneiradas em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm), e dispersas em uma solução de 250 mL de água destilada no agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min. Em seguida, a dispersão será colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em via úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

4.2.2.2. Análise química por fluorescência de raios X

Nessa fase, as amostras de argilas foram passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) e em seguida serão submetidas à análise química por fluorescência

de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

4.2.2.3. Difração de raios X

Na análise de difração de raios X, o primeiro passo foi a realização do peneiramento das amostras de argilas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm), em seguida foram acondicionadas em porta amostra de Al, e colocadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. Para essa análise a radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (40Kv/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; com realização de varredura 2θ de 5° a 60°.

4.2.2.4. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

Os ensaios de TG e DTA foram obtidos através de um sistema de Análises Térmicas Simultâneo, no equipamento Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C, a atmosfera utilizada foi ar comprimido e o padrão utilizado na DTA será o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

4.2.2.5. Análise dilatométrica

A análise dilatométrica foi realizada em corpos de prova com dimensões (7x7x50) mm. Os ensaios foram realizados em um dilatômetro fabricado pela marca BP ENGENHARIA modelo RB 3000. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min até a temperatura de 1100°C.

4.2.3. Conformação e tratamento térmico dos corpos de prova

As matérias-primas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas e posteriormente foi adicionado água até atingir 7,0% de umidade, visando atingir a consistência adequada para o processo de prensagem, essas serão submetidas ao

processo de mistura, moinho de bolas por 24 horas, e em seguida ficaram em repouso por mais 24 horas.

Após preparação, as massas cerâmicas foram submetidas à pré-prensagem uniaxial de aproximadamente 133 kgf/cm² e pressão final de 190 kgf/cm². Foi utilizada uma prensa da marca Servitech, modelo CT-335.

Após conformação os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C, e em seguida foram queimados nas temperaturas 750, 850, 950 e 1150°C, taxa de aquecimento 2°C/min, tempo permanência de 2 horas na temperatura máxima utilizando forno Flyever Equipamento FE50RP.

4.2.4. Propriedades físico-mecânicas

Após a queima foram determinadas as seguintes propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova: retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), densidade aparente (DAp), porosidade aparente (PA) e módulo de ruptura à flexão (MRF).

4.2.4.1. Retração linear de queima (RLq)

A retração linear de queima (RLq) é determinada com base na variação dimensional linear dos corpos de prova sinterizados. As medidas de comprimento dos corpos de prova antes e após da queima na temperatura de sinterização são medidas com o uso de um paquímetro digital DIGIMESS 100.178BL PLUS, e a retração linear de queima é calculada através da Equação 1:

$$RLq (\%) = \frac{(C_s - C_q)}{C_s} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde: RLq é a retração linear de queima (%)

C_s é o comprimento do corpo de prova após secagem (mm)

C_q é o comprimento do corpo de prova após queima (mm)

4.2.4.2. Absorção de água (AA)

A absorção de água é o valor em percentagem (%) da massa de água absorvida pelo corpo de prova após a queima, que é calculada pela Equação 2:

$$AA(\%) = \frac{Mu - Mq}{Mq} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde: AA é a absorção de água (%)

Mu é a massa do corpo de prova úmido (g)

Mq é a massa do corpo de prova queimado (g)

4.2.4.3. Densidade aparente (DAp)

A densidade aparente (DAp) é definida como a relação entre a massa de uma amostra e a soma dos volumes ocupados pelas partículas e pelos poros, a qual é determinada pela Equação 3:

$$DAp \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{Mq}{(Mu - Mi)} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde: DAp é a densidade aparente (g/cm³)

Mu é a massa do corpo de prova úmido (g)

Mq é a massa do corpo de prova queimado (g)

Mi é a massa do corpo de prova imerso em água (g)

4.2.4.4. Porosidade Aparente (PA)

O cálculo da porosidade aparente (PA) fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos de prova em relação ao seu volume total. É avaliada através do método de Arquimedes utilizando-se como fluido de imersão a água na temperatura ambiente segundo a Equação 4:

$$PA (\%) = \frac{Mu - Mq}{Mu - Mi} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: PA é a porosidade aparente (%)

Mu é a massa do corpo de prova úmido (g)

Mq é a massa do corpo de prova queimado (g)

Mi é a massa do corpo de prova imerso em água (g)

4.2.4.5. Módulo de ruptura à flexão a seco (MRF)

O módulo de ruptura à flexão mede a resistência da massa a se romper quando submetida a uma carga. Uma equação que considera esta força, a distância dos apoios, a largura e a espessura da placa cerâmica, expressa um índice que chamamos de módulo de ruptura a flexão. Essa expressão está representada pela Equação 4:

$$MRF \left(\frac{Kgf}{cm^2} \right) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde: MRF é o módulo de ruptura à flexão (kgf/cm²)

P é a carga atingida no momento de ruptura (kgf)

L é a distância entre os apoios do corpo de prova (cm)

b é a largura do corpo de prova no local da ruptura (cm)

h é a altura do corpo de prova no local da ruptura (cm)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 consta a composição química das amostras analisadas, observa-se que a fração de sílica (dióxido de silício – SiO₂) variou de 46,76% para a argila C a 51,98% para a A. Com relação ao teor de alumina (Al₂O₃) verificou-se que os valores variaram de 22,39% para a argila D a 30,11% para a argila B. Para óxido de ferro (Fe₂O₃) nota-se que a argila D apresentou o maior teor, 11,45%, e a argila A o menor, 4,00%.

Em trabalho realizado por Gonçalves et al. (2014), que tinha como objetivo analisar a influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as mudanças mineralógicas e microestruturais de esmectitas, estes observaram que os óxidos mais abundantes em todas as argilas foram: SiO₂ variando de 49,99% a 57,86%; Al₂O₃ variando de 22,42% a 27,49%; e de Fe₂O₃ variando de 3,82% a 4,66%. Esta tendência também foi observada para as argilas analisadas neste trabalho.

Tabela 1 – Composição química das amostras analisadas em percentual.

Amostras	PF (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Outros óxidos	Al ₂ O ₃ / SiO ₂
Argila A	9,92	51,98	29,60	4,00	1,71	1,36	0,46	0,71	0,26	0,57
Argila B	10,67	50,63	30,77	4,26	1,34	1,23	0,49	0,50	0,11	0,61
Argila C	11,16	46,76	29,13	6,44	2,45	1,15	0,80	0,48	1,63	0,62
Argila D	8,46	50,60	22,39	11,45	3,12	0,79	0,45	2,11	0,63	0,44

PF – Perda ao fogo.

Os teores de SiO₂ e Al₂O₃ estão associados principalmente à presença de argilominerais, sílica livre, feldspato e mica. A razão das frações de alumina e sílica (Al₂O₃/SiO₂) variou de 0,44, para argila D, a 0,62, para argila C, estes resultados estão de acordo com os obtidos em trabalhos realizados por Pereira et al. (2014) e por Oikonomopoulos et al. (2015).

Para as argilas no centro de Camboja, Ngun et al. (2011) observaram que essas também apresentaram altos teores de SiO₂ e Al₂O₃, no entanto o teor de Fe₂O₃ variou de 5,49 a 10,96%, sendo inadequado para cerâmica branca, mas segundo estes podem ser utilizadas como matéria-prima na produção de cerâmica estrutural. A argila D foi a única que apresentou teor de ferro tão elevado quanto as das argilas no centro de Camboja.

Na Tabela 1 ainda pode ser observado que as frações de Fe_2O_3 , MgO e K_2O da argila D são superiores as das demais amostras, estes podem estar presentes em materiais que irão agir como fundentes durante a etapa de queima.

Com relação à perda de massa (PF – perda ao fogo na Tabela 1) verifica-se que esta variou de 8,46%, para argila D, a 11,16%, para a argila C, estas perdas possivelmente estão relacionadas com a evaporação da água livre e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica.

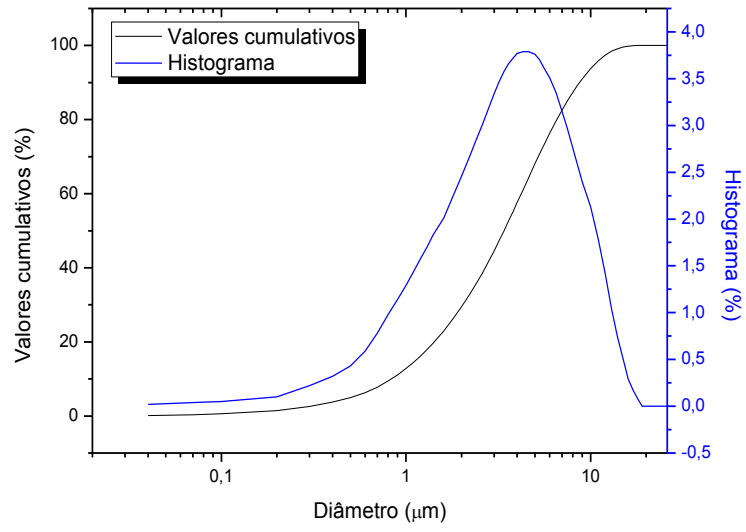
Na Tabela 2 consta a distribuição granulométrica das quatro amostras de argilas: A, B, C e D. Observa-se que a argila A é composta de 29,5% de argila e 70,5% de silte e apresenta diâmetro médio de 4,16 μm ; a argila B apresenta fração volumétrica de 50,18% de argila e 49,82% de silte, diâmetro médio de 3,17 μm ; a argila C contém 63,16% de argila e 36,84% de silte, diâmetro médio de 2,30 μm enquanto, a argila D é composta de 32,90% de argila, 66,59% de silte e 0,51% de areia e diâmetro médio de 4,27 μm .

Tabela 2 - Composição granulométrica das argilas estudadas.

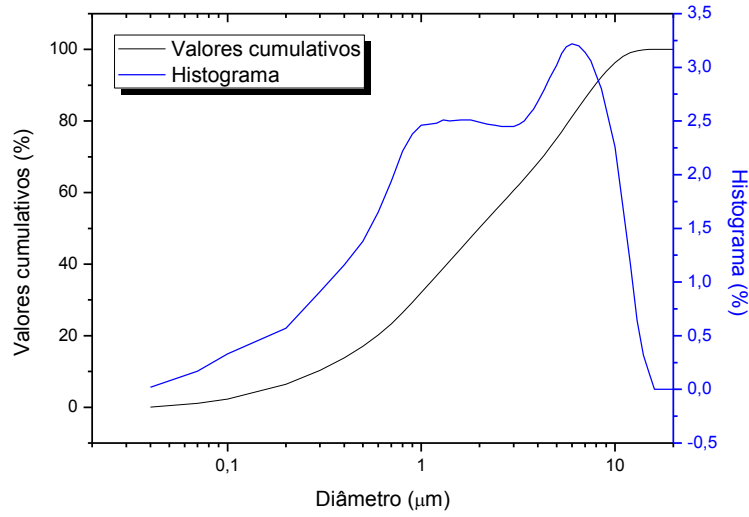
Amostra	Argila (%) ($x \leq 2 \mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x \leq 20 \mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20 \mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
Argila A	29,50	70,50	0,0	4,16
Argila B	50,18	49,82	0,0	3,17
Argila C	63,16	36,84	0,0	2,30
Argila D	32,90	66,59	0,51	4,27

Estudando as argilas de quatro localidades ao longo do rio Sanaga (Centro de Camarões), Nzeukou et al. (2013) encontrou valores um pouco mais elevado do que a argila C em relação ao teor de partículas menores que 2 μm .

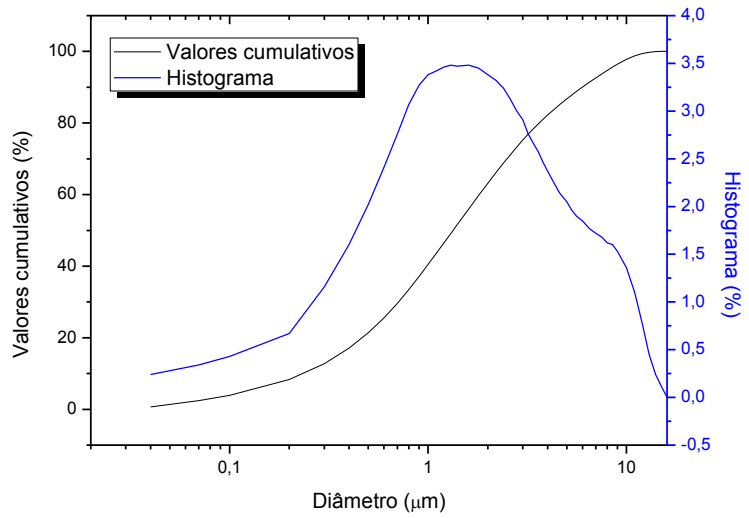
As curvas de distribuição granulométrica das amostras das argilas A, B, C e D estão ilustradas na Figura 6. Observa-se que as curvas dos histogramas de frequência das amostras das argilas C e D são bimodais, da argila A é unimodal e da argila B é multimodal. Verifica-se que para a argila A (Figura 3a) 29,5% das partículas tem diâmetro inferior a 2,0 μm , a maior concentração de partícula encontra-se entre 1,6 μm e 6,0 μm e as maiores partículas, representando 0,19%, apresentaram diâmetro entre 16 e 18 μm .



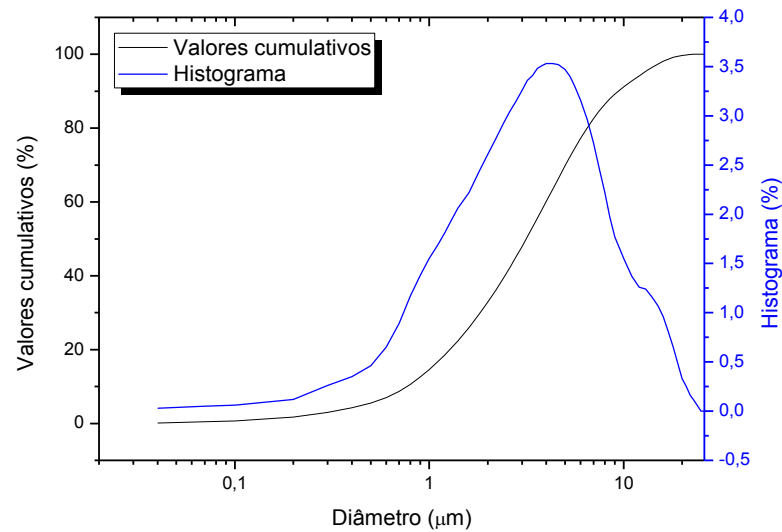
(a)



b)



c)



d)

Figura 6 - Distribuição do diâmetro das amostras: (a) argila A; (b) argila B; (c) argila C e (d) argila D.

Ressalta-se que, Menezes et al. (2009) descreveram que uma determinada argila, oriunda do município de Boa Vista, PB, é utilizada em uma série de aplicações comerciais e apresenta um diâmetro médio de 2,6 μm e uma fração volumétrica média inferior a 2 μm de 46%. Portanto, observa-se que as argilas B e C apresentam concentração de partícula com fração volumétrica com diâmetro menor que 2,0 μm superiores a argila descrita por Menezes et al. (2009), com destaque para a argila C (63,16%) e também apresentou um diâmetro médio das partículas inferior ao da mesma.

Silva et al. (2013) analisaram quatro amostra de argilas oriundas do município de Pedra Lavrada e encontraram diâmetro médio das partículas variando entre 3,29 μm e 12,25 μm . Com relação à fração volumétrica com diâmetro inferior a 2 μm obtiveram valores variando entre 47,23% e 9,26%.

A Figura 7 ilustra os difratogramas de raios X para as amostras estudadas. Analisando os difratogramas pode-se observar a presença dos seguintes argilominerais: esmectita (JCPDS 13-0135) e caulinita (JCPDS 79-1570), e dos minerais, quartzo (JCPDS 46-1045) e feldspato (JCPDS 89-8575).

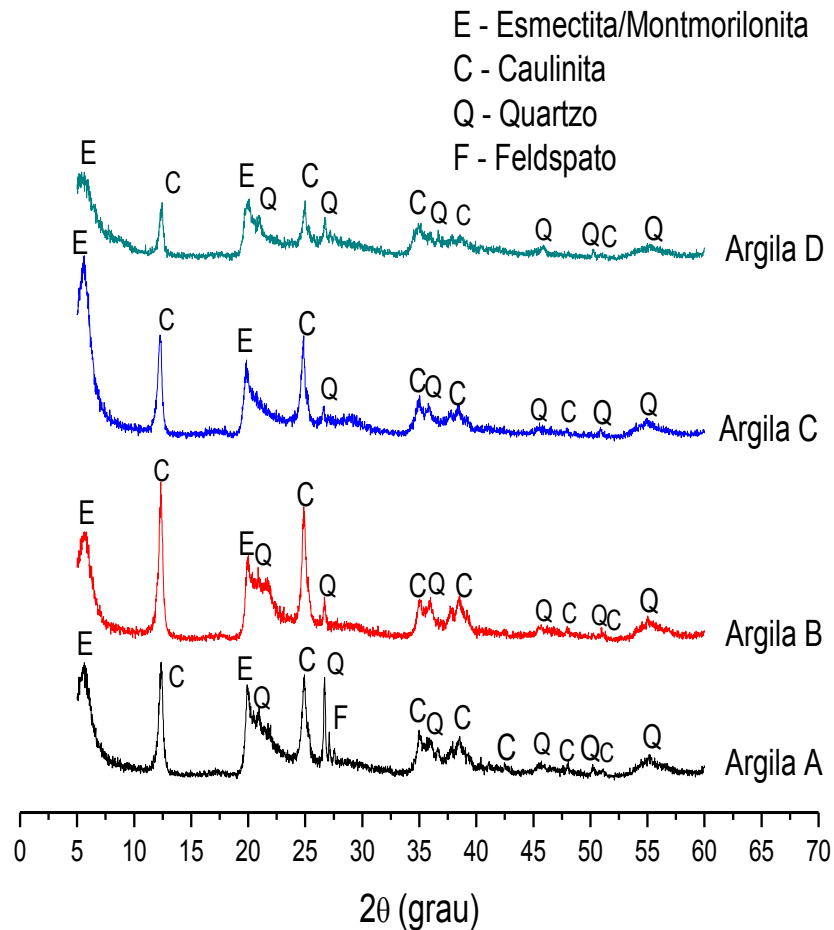
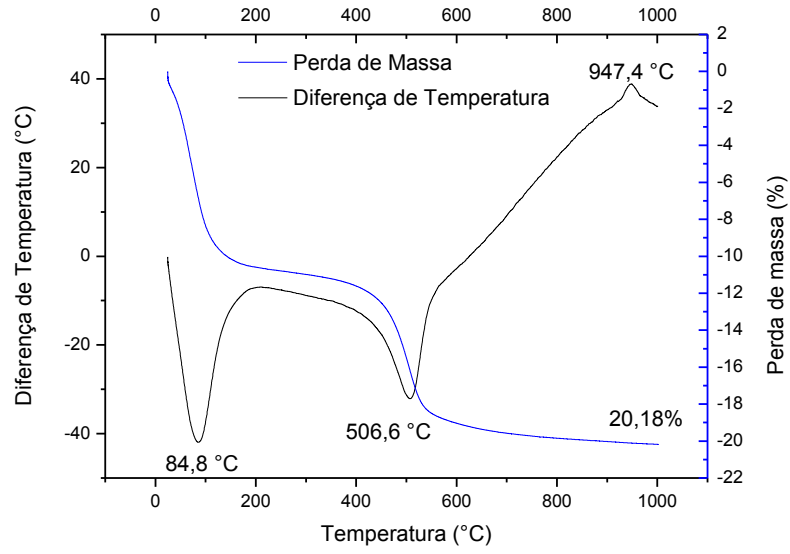
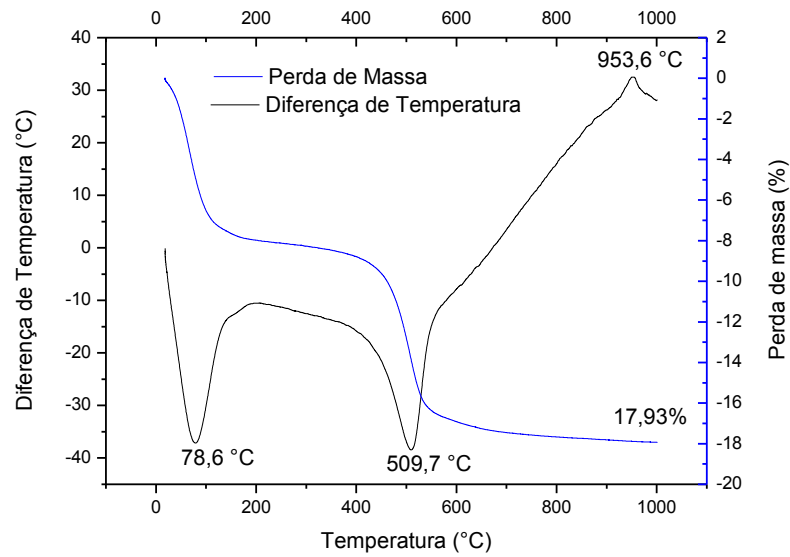


Figura 7 - Difração de raios X das amostras.

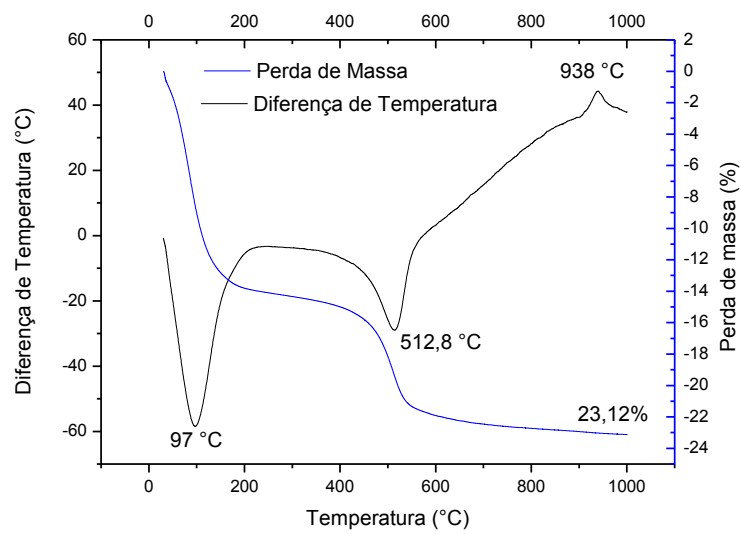
A Figura 8 ilustra as curvas das análises térmicas diferenciais (diferença de temperatura) e térmicas gravimétricas (perda de massa). Nas curvas ΔT – diferença de temperatura, observa-se um pico endotérmico mais intenso em $84,8^{\circ}\text{C}$ para argila A; $78,6^{\circ}\text{C}$ para argila B; 97°C para argila C e $93,8^{\circ}\text{C}$ para a D. A existência deste pico provavelmente esteja associada à evaporação de água livre e adsorvida, uma vez que a evaporação é um processo endotérmico. Por outro lado, observam-se pequenos picos exotérmicos próximo de 200°C , provavelmente decorrente da queima de matérias orgânicas presentes nas amostras. Outro pico endotérmico é observado entre 500°C e 520°C , nas quatro amostras, possivelmente decorrente da desidroxilação dos argilominerais presentes.



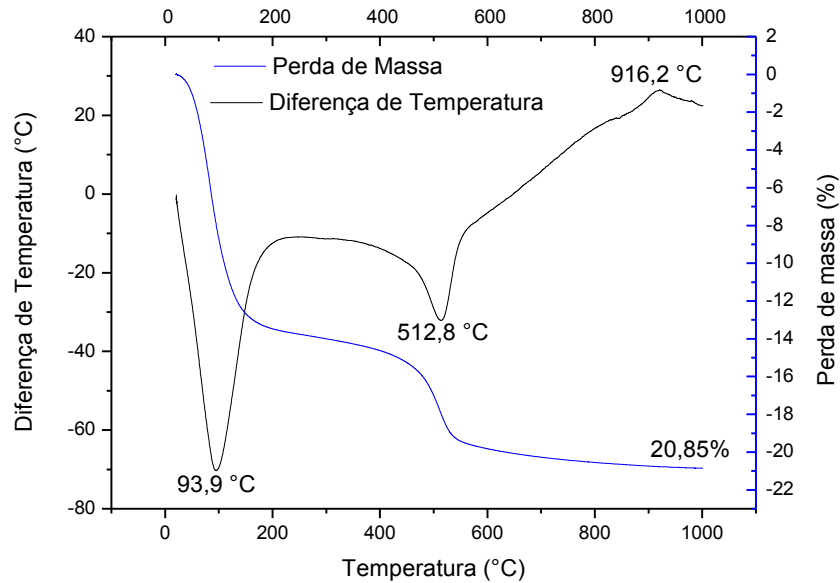
a)



b)



c)



d)

Figura 8 - Análise térmica diferencial e gravimétrica das amostras de argilas: (a) A; (b) B; (c) C e (d) D.

Picos exotérmicos em todas as amostras são observados entre 915°C e 955°C, que pode estar relacionado com o rearranjo estrutural e com a nucleação de mulita, uma vez que ambas as amostras apresentaram a presença de caulinita e esmectita em sua composição como está ilustrado na Figura 7.

As curvas termogravimétricas comprovam que as argilas apresentam perdas de massa totais entre 17,93 e 23,12%, com duas faixas de temperaturas com intensa perda de massa, entre 25 e 100°C aproximadamente, e entre 400 e 600°C, provavelmente relacionadas a perda de água adsorvida e a desidroxilação dos argilominerais.

Selmani et al. (2015) que analisaram as características químicas e físicas de argilas da Tunísia observaram reações endotérmicas e exotérmica dentro das mesmas faixas observadas neste trabalho, estes justificaram que a baixa temperatura de desidroxilação pode ser um resultado da fraca cristalinidade de caulinita.

As Figuras 9 a 13 apresentam os resultados dos ensaios físico-mecânicos das argilas após queima nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C.

A Figura 9 apresenta os valores obtidos para retração linear após a queima das argilas A, B, C e D, nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C.

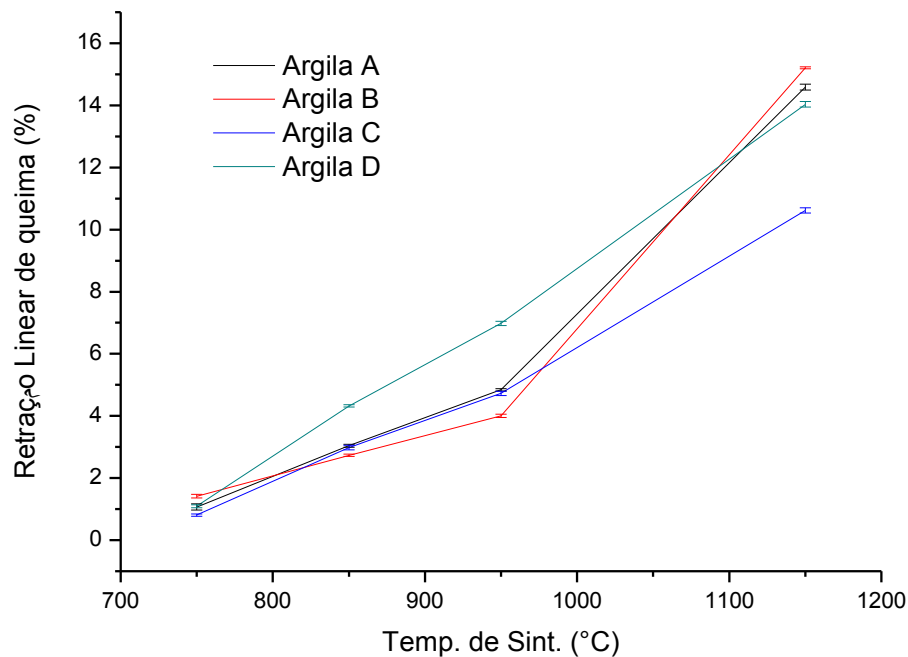


Figura 9 – Retração linear de queima dos corpos de prova após queima.

Observa-se que a retração linear aumenta com o aumento da temperatura de queima para as argilas estudadas. Este comportamento estaria relacionado ao maior grau de sinterização e densificação, provocado por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova. De uma forma geral, a argila D foi a que apresentou maior retração, podendo esse resultado ser relacionado com o maior teor de óxidos fundentes, que favorece a formação da fase líquida e a maior densificação.

A Figura 10 apresenta os valores obtidos para absorção de água após a queima das argilas nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C. Pode-se observar que o teor de absorção de água diminui com o aumento da temperatura. A explicação para esse fato seria o preenchimento dos poros devido a fusão dos óxidos fundentes presente nas massas cerâmicas, o que acarretaria na redução da porosidade. A argila B por conter menor quantidade de óxidos fundentes foi entre as argilas estudadas a que apresentou a maior absorção de água. Diferentemente, os corpos de prova da argila D, que possui elevada quantidade de óxidos fundentes, apresentaram menor absorção de água após queima. Comparando os resultados da absorção de água das argilas na temperatura de 950°C com os de argilas industriais brasileiras tomadas como referência por Souza Santos (1992), verifica-se que as argilas A, B e C encontram classificadas na faixa de variação da absorção de água

para argilas plástico-refratárias (10 a 54%), e a argila D para cerâmica vermelha (2,5 a 27%).

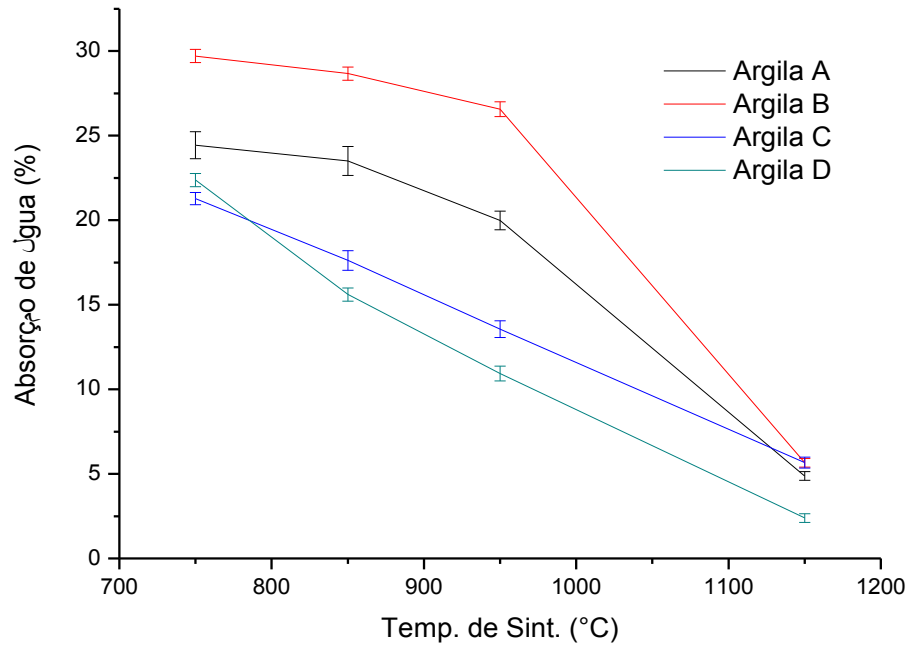


Figura 10 – Absorção de água dos corpos de prova após queima.

A Figura 11 apresenta os valores de densidade aparente para as temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C. Observou-se que a densidade aparente aumenta com o aumento da temperatura de queima para todas as argilas, indicando um bom grau de sinterização das partículas que compõem as massas cerâmicas. Isso se dá pela melhor acomodação das partículas devido ao processo de difusão e também formação da fase líquida que, durante o processo de sinterização, penetra nos poros existentes, densificando o material. De acordo com Souza Santos (1992), os valores obtidos na densidade aparente de todas as argilas, exceto a argila D, na temperatura de 950°C encontram-se dentro da faixa para as argilas plástico-refratárias (1,1 a 2,1 g/cm³), enquanto que a argila D está dentro da faixa para cerâmica vermelha (1,7 a 2,4 g/cm³).

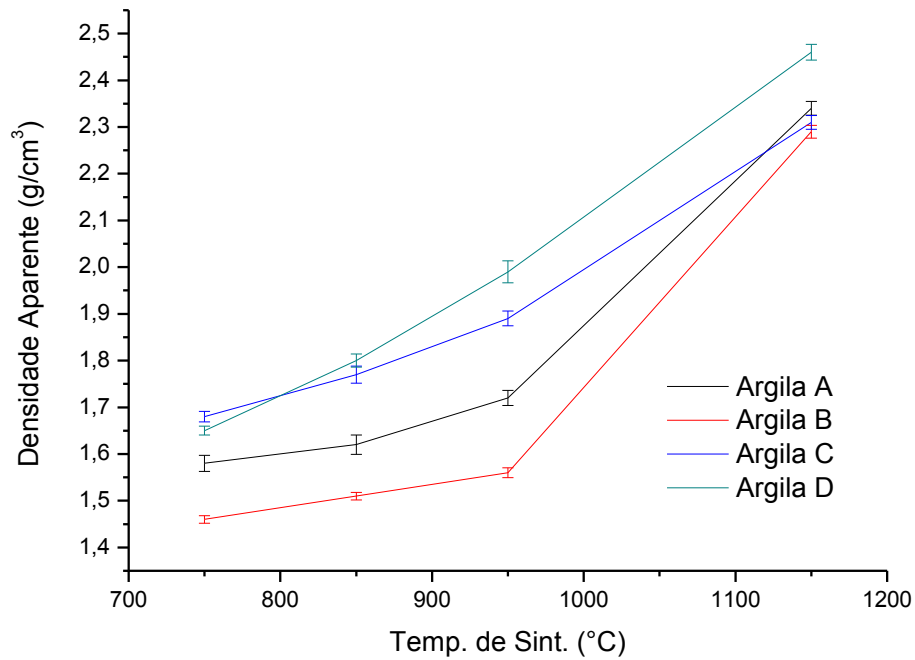


Figura 11 – Densidade aparente dos corpos de prova após queima.

A Figura 12 apresenta os valores obtidos para porosidade aparente para as temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C. Observou-se que a porosidade aparente diminuiu com o aumento da temperatura em todas as argilas estudadas. A porosidade dos corpos de prova foi menor para a argila D devido a sua menor absorção.

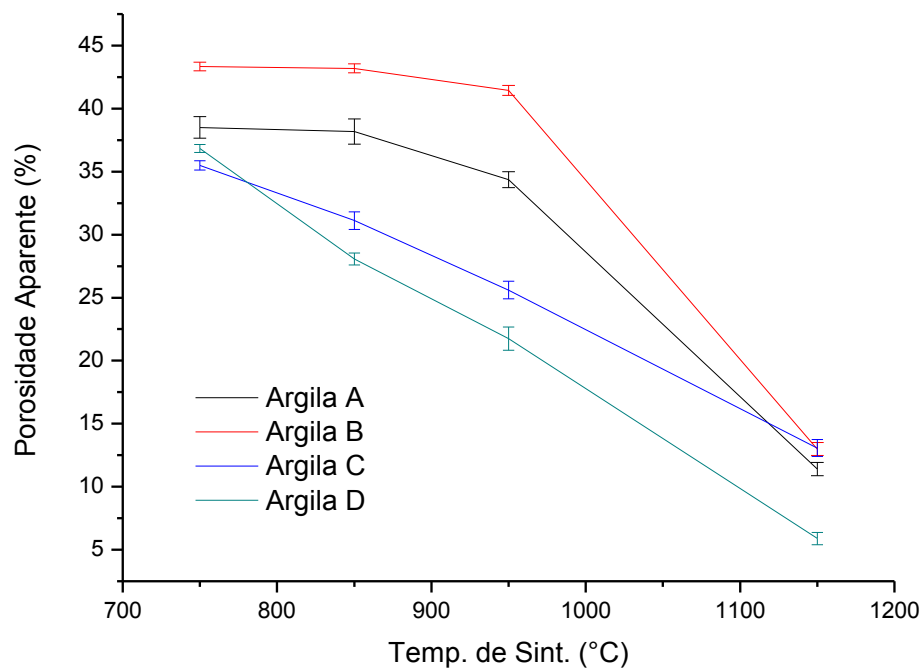


Figura 12 – Porosidade aparente dos corpos de prova após queima.

A Figura 13 apresenta os valores obtidos para módulo de ruptura à flexão após a queima dos corpos de prova obtidos com as massas A, B, C e D, nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C.

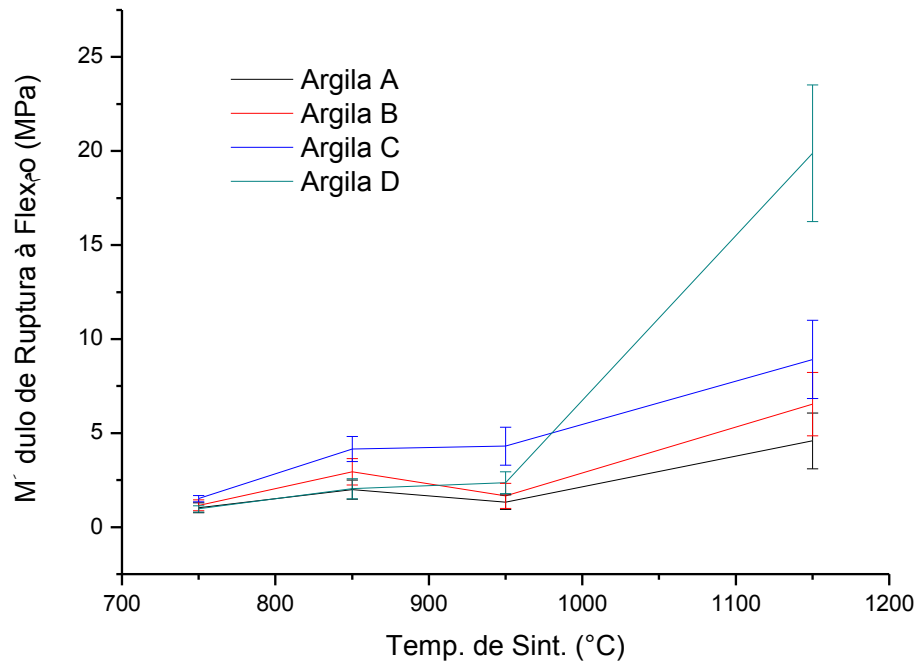


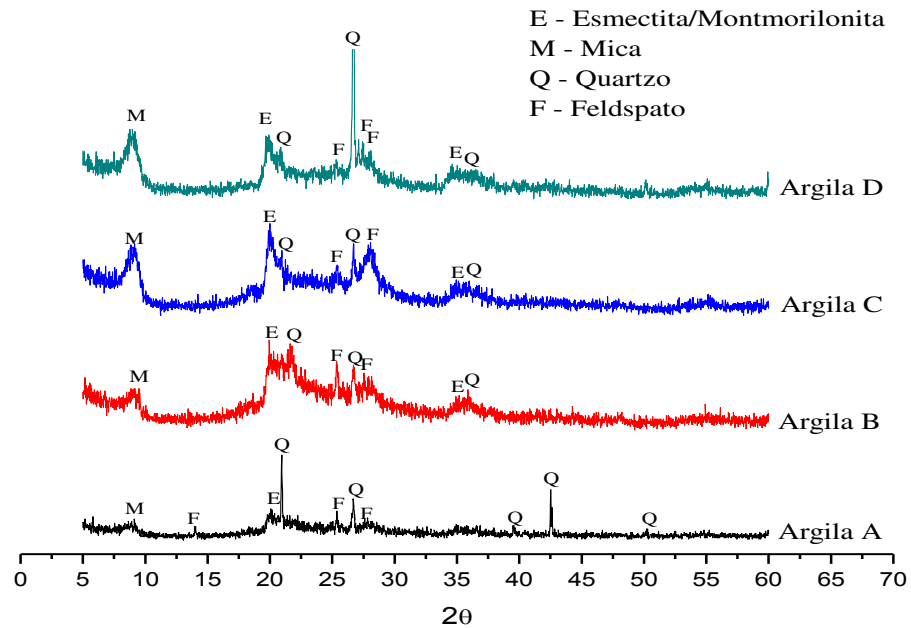
Figura 13 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após queima.

De forma geral, o módulo de ruptura cresce com o aumento da temperatura de queima empregada para o processo de sinterização. Pode-se observar que entre 750 a 950°C a amostra C foi a que revelou o melhor desempenho mecânico, comparando com as suas propriedades química e granulométrica, nota-se que essa argila apresentou o menor teor de sílica, a maior relação Al_2O_3/SiO_2 , uma larga distribuição granulométrica e o menor diâmetro médio de partículas, esses são os fatores primordiais para a compactação e densificação das partículas, favorecendo as propriedades físico-mecânica. Os resultados do módulo de ruptura à flexão das argilas na temperatura de 950°C ao serem comparados com os de argilas que Souza Santos (1992) tomou como referência indica que todas as argilas são empregadas para o uso em argilas plástico-refratárias, até mesmo a argila D.

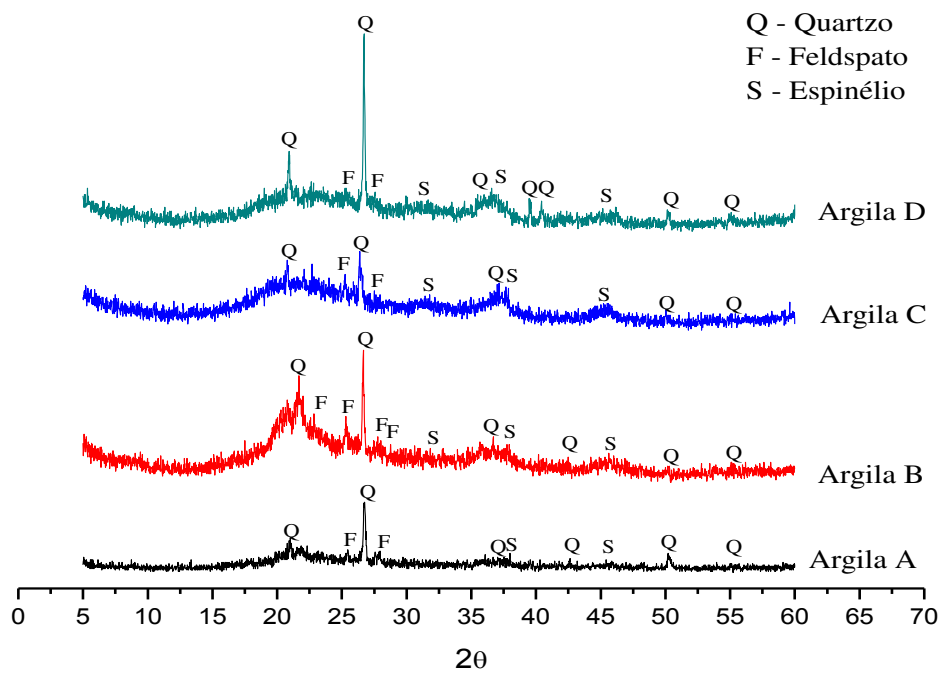
Verificou-se que para 1150°C a argila D apresentou maior módulo de ruptura, fazendo uma correlação com a composição química da mesma verifica-se que ela tem o maior teor de óxidos fundentes, estes formam fase líquida, preenche

os poros, que são defeitos volumétricos concentradores de tensões e que podem comprometer as propriedades mecânicas.

A Figura 14 (a-d) ilustra curvas de DRX das argilas A, B, C e D após queima às temperaturas de 750, 850, 950 e 1150°C.



a)



b)

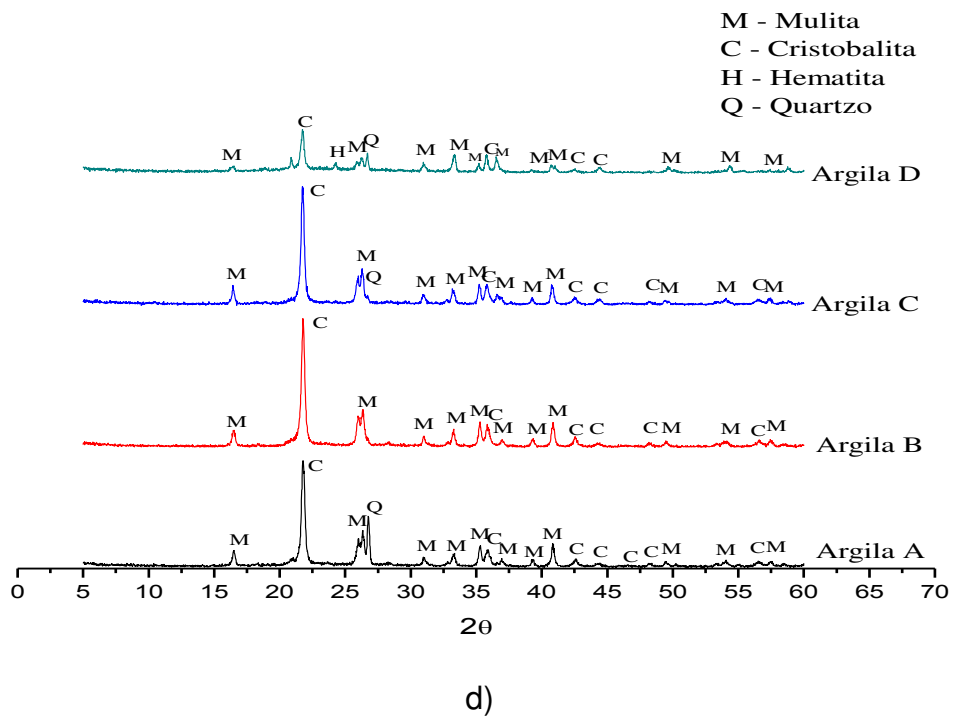
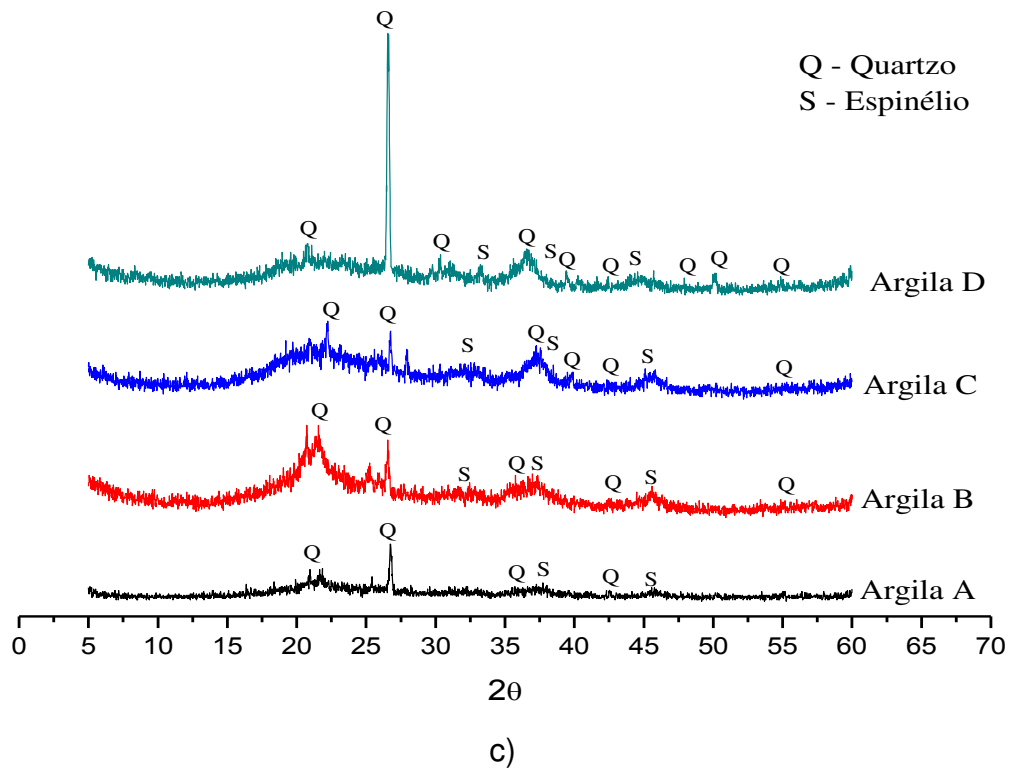


Figura 14 – Difração de raios X das amostras após queima de: (a) 750°C; (b) 850°C; (c) 950°C e (d) 1150°C.

A evolução das fases cristalinas presentes nas argilas A, B, C e D em função da temperatura de queima pode ser resumidas das seguintes maneiras: a 750°C, as

fases cristalinas presentes na amostra são mica (JCPDS 83-1808), esmectita, quartzo e feldspato; na temperatura de 850°C observa-se a presença do quartzo, feldspato e espinélio (JCPDS 87-0340); a 950°C, apenas o quartzo e o espinélio são detectados; já a 1150°C, é possível observar picos de mulita (JCPDS 83-1881), cristobalita (JCPDS 82-0512), hematita (JCPDS 87-1164) e quartzo.

Pode-se observar que, para a temperatura de 750°C picos de esmectita e mica ainda foram detectados, no entanto, já se observa que houve a desidroxilação da estrutura da caulinita, pois não apareceram picos característicos da mesma. Esses dados estão de acordo com a literatura quando estudos sobre transformações de argilas altamente aluminosas brasileiras durante a queima demonstraram que a desidroxilação da caulinita ocorreram entre 450 e 600°C (Santos et al., 2006).

Para as temperaturas de 850°C e 950°C observa-se a presença de uma banda, entre 2θ variando de 17 à 23°, sendo esta característica da formação da fase líquida. Para as argilas (C e D) que apresentaram maior teor de óxidos fundentes, a intensidade da banda foi maior. E na temperatura de 1150°C foram identificados picos de mulita, de cristobalita e de hematita.

McConville e Lee (2005), quando estudaram as transformações de fases de argilas esmectitas submetidas a tratamento térmico entre 800 e 1300°C, identificaram picos característicos da esmectita até 800°C, picos de espinélio entre 900 e 1200°C, e a cristalização da cristobalita acima da temperatura de 1000°C. A nucleação e crescimento dos cristais de mulita só foram observados a partir da temperatura de 1100°C. Estes dados corroboram com os estudos de Lee et al. (2008) e Zhou et al. (2013).

Gonçalves et al. (2014), quando estudaram a influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas em temperaturas variando de 800 a 1100°C, observaram essas mesmas fases, porém, a presença da fase hematita não foi detectada, fato este atribuído a composição química das argilas que apresentaram teores de Fe_2O_3 inferiores aos observados na argila D (Tabela 1).

Na Tabela 3 constam os percentuais de fases da amostra A obtidos pelos difratogramas de raios X após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Tabela 3 – Percentuais de fases da amostra A após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Amostras/ Fases cristalinas	%					
	Quartzo	Feldspato	Espinélio	Mulita	Cristobalita	Cristalinidade
A (850°C)	20,70	27,59	2,28	-	-	50,57
A (950°C)	47,79	-	10,58	-	-	58,37
A (1150°C)	16,60	-	-	43,99	22,92	83,51

Na Tabela 3 observa-se que para a temperatura de 850°C as fases majoritárias foram o quartzo e o feldspato, com percentuais de 20,70 e 27,59%, respectivamente. E verifica-se uma fase em menor proporção que é o espinélio (2,28%). Com o aumento da temperatura para 950°C observa-se um aumento no percentual das fases do quartzo (47,79%) e do espinélio (10,58%) e o desaparecimento da outra fase, feldspato.

Para a temperatura de 1150°C observou-se uma diminuição no percentual da fase do quartzo (16,60%), o desaparecimento da fase do espinélio e o surgimento de duas novas fases, mulita (43,99%) e cristobalita (22,92%).

Em relação à cristalinidade pode-se constatar que esta aumentou ao longo do aquecimento. Este fato está relacionado com a difusão de íons de Al na fase líquida rica em Si, favorecendo a formação e aumento dos cristais de mulita.

Na Tabela 4 constam os percentuais de fases da amostra B obtidos pelos difratogramas de raios X após a queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Tabela 4 – Percentuais de fases da amostra B após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Amostras	%					
	Quartzo	Feldspato	Espinélio	Mulita	Cristobalita	Cristalinidade
B (850°C)	19,85	24,11	6,86	-	-	50,82
B (950°C)	22,98	-	21,66	-	-	44,64
B (1150°C)	2,15	-	-	51,13	28,99	82,27

Na Tabela 4 pode-se observar, também, que para 850°C o quartzo e o feldspato foram às fases majoritárias, com os percentuais de 19,85 e 24,11%, respectivamente, e o espinélio em quantidade menor (6,86%). Com o aumento da temperatura para 950°C observa-se um aumento no percentual das fases do quartzo (22,98%) e do espinélio (21,66%) e o desaparecimento do feldspato. No entanto, para a temperatura de 1150°C, de acordo com o resultado já observado no

difratograma para a argila B, surgem duas novas fases, de mulita (51,13%) e cristobalita (28,99%), e a diminuição do teor de quartzo para 2,15%.

Com relação à cristalinidade, nota-se que diminui quando a temperatura aumenta de 850 para 950°C, provavelmente devido ao surgimento da fase líquida, no entanto, para 1150°C a cristalinidade aumentou, devido à formação da fase mulita.

Na Tabela 5 constam os percentuais de fases da amostra C obtidos pelos difratogramas de raios X após a queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Tabela 5 – Percentuais de fases da amostra C após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Amostras	%					
	Quartzo	Espinélio	Mulita	Cristobalita	Hematita	Cristalinidade
C (850°C)	31,82	22,04	-	-	-	53,86
C (950°C)	22,23	30,49	-	-	-	52,72
C (1150°C)	2,30	-	47,36	27,18	5,49	82,33

A amostra C para a temperatura de 850°C apresentou como fases majoritárias o quartzo e o espinélio, com percentuais de 31,82 e 22,04%, respectivamente. Com o aumento da temperatura para 950°C observa-se uma diminuição no percentual da fase do quartzo (22,98%) e um aumento no percentual da fase do espinélio (21,66%). No entanto, para a temperatura de 1150°C, a fase do espinélio desaparece e surgem três novas fases, de mulita (51,13%), cristobalita (28,99%) e hematita (5,49%) e o teor de quartzo a diminui para 2,30%. Em relação à cristalinidade, a argila C apresentou o mesmo comportamento que a B.

Na Tabela 6 constam os percentuais de fases da amostra D obtidos pelos difratogramas de raios X após a queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Tabela 6 – Percentuais de fases da amostra D após queima nas temperaturas de 850, 950 e 1150°C.

Amostras	%						
	Quartzo	Feldspato	Espinélio	Mulita	Cristobalita	Hematita	Cristalinidade
D (850°C)	54,10	15,72	6,66	-	-	-	76,48
D (950°C)	82,60	-	11,10	-	-	-	93,70
D (1150°C)	12,88	-	-	38,44	21,12	15,94	88,38

Pode observar que a amostra D para a temperatura de 850°C teve como fases majoritárias o quartzo e o espinélio, com percentuais de 54,10 e 15,72%, respectivamente, e em proporção menor o espinélio (6,66%). Com o aumento da temperatura para 950°C observa-se um aumento nos percentuais de fases do quartzo (82,60%) e do espinélio (11,10%), o desaparecimento da outra fase, feldspato. No entanto, para a temperatura de 1150°C, a fase do espinélio desaparece e surgem três novas fases, de mulita (38,44%), cristobalita (21,12%) e hematita (15,94%) e o teor de quartzo a diminui para 12,88%. A cristalinidade aumentou quando a temperatura aumentou de 850 para 950°C e diminuiu para 1150°C, devido ao surgimento da fase da hematita.

A Figura 15 ilustra o comportamento dilatométrico dos corpos de prova obtidos com as argilas A, B, C e D.

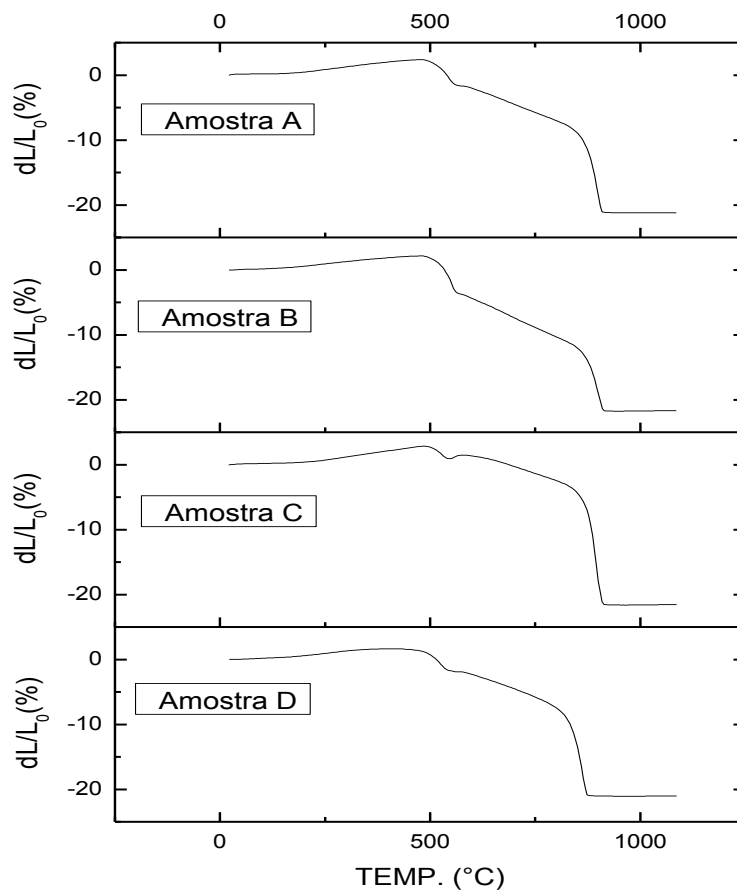


Figura 15 – Dilatometria das argilas A, B, C e D.

Durante o aquecimento das quatro amostras, ocorrem diversas reações termicamente ativadas, essas são afetadas pela composição química, granulometria,

temperatura e tempo de queima. No início do aquecimento pode-se observar que houve dilatação, até aproximadamente a temperatura em torno de 500°C. Segundo Marino e Boschi (1998) esse fenômeno ocorre devido à expansão individual de todas as partículas que constituem o corpo verde. Posteriormente observou-se uma retração, na faixa da temperatura de 500 a 560°C, provavelmente devido a inversão do quartzo de α para β ($dL/L_{0A} = -1,66\%$; $dL/L_{0B} = -3,52\%$; $dL/L_{0C} = 0,89\%$; $dL/L_{0D} = -1,77\%$).

Entre 500 e 750°C a retração esta relacionada também, com a perda das hidroxilas (OH) do material argiloso. E entre 750°C e 860°C as amostras estão parcialmente fundidas e o líquido proveniente dessa fusão escoava para os interstícios entre as partículas mais refratárias, que não se fundiram, e, por força de capilaridade, provoca a aproximação dessas partículas o que resulta em uma retração bastante significativa.

Pode-se observar que a argila D apresentou maior retração linear, fazendo uma correlação com a análise química, Tabela 1, essa apresentou maior quantidade de fundentes, quanto maior for a quantidade de material que se fundi e menor a viscosidade do líquido formado, maior será a retração.

Na Tabela 7 constam as cores dos corpos de prova após queima a 750, 850, 950 e 1150°C e o seu uso provável das mesmas baseando na cor de queima.

Tabela 7 – Cores dos corpos de prova após queima a 750, 850, 950 e 1150°C.

Amostras/ Temperatura (°C)	750	850	950	1150	Uso provável
Argila A	Creme	Creme	Creme	Amarelo Claro	Cerâmica branca e material refratário sílico-aluminoso
Argila B	Creme	Creme	Creme	Amarelo Claro	Cerâmica branca e material refratário sílico-aluminoso
Argila C	Marrom	Creme	Creme	Laranja avermelhado	Cerâmica branca e material refratário sílico-aluminoso
Argila D	Marrom avermelhado	Laranja	Laranja	Vermelho	Cerâmica vermelha

A definição do uso provável das argilas a partir da cor de queima foi estabelecido tomando como referência por Souza Santos (1992), as argilas A, B e C provavelmente podem ser utilizadas na cerâmica branca e fabricação de material refratário sílico-aluminoso e a argila D em cerâmica vermelha ou estrutural. As amostras A e B queimam com cor creme nas temperaturas a 750, 850 e 950°C e

com cor amarela clara a 1150°C; a amostra C queima com cor marrom na temperatura de 750°C, com cor creme nas temperaturas de 850 e 950°C, e com cor laranja avermelhado na temperatura de 1150°C. E a amostra D que foi a única que apresentou característica de argila para cerâmica vermelha, apresentando cores: marrom avermelhado após queima a 750°C, laranja a 850 e 950°C e vermelha a 1150°C.

A Figura 16 são fotografias dos corpos de prova das argilas A, B, C e D queimados a 750, 850, 950 e 1150°C. As amostras com cores de queima mais claras foram A, B e C e a amostra D apresentou cores de queima relativamente mais avermelhadas e mais escuras que as anteriores, principalmente na temperatura mais elevada.

Pode-se perceber que na temperatura de 750°C as argilas A e B, por possuir um baixo teor de óxido de ferro, apresenta uma coloração mais clara (creme) do que as argilas (C e D) que apresentam esse teor mais elevado. Nesta mesma temperatura, as cores dos corpos de prova das argilas C e D são marrom e marrom avermelhado, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 16 – Corpos de prova após a queima (de cima para baixo: 750, 850, 950 e 1150°C): (a) argila A; (b) argila B; (c) argila C e (d) argila D.

À medida que a temperatura de queima aumenta a intensidade das cores mais escuras aumenta. Na temperatura 1150°C, as argilas A e B apresentam uma coloração amarelo claro, e as argilas C e D, laranja avermelhado e vermelho, respectivamente. Segundo Spinelli et al. (2003) a cor vermelha é originária da hematita (cuja fórmula química é Fe_2O_3), identificada no difratograma de raio X da argila D para a temperatura de 1150°C, e que o ferro é um elemento de transição que promove um elétron de um nível energético menor para o outro nível, os saltos de energia eletrônica menores aparecem como uma absorção na região do visível produzindo cor.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- ✓ as amostras são compostas por argilomineral esmectita, caulinita e quartzo;
- ✓ a argila contendo maior razão de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, menor teor de sílica, distribuição granulométrica mais larga e o menor diâmetro médio de partícula foi a que apresentou o melhor desempenho mecânico;
- ✓ as propriedades tecnológicas foram dependentes principalmente da composição química e da temperatura de queima;
- ✓ a argila com maior quantidades de fundentes foi a que apresentou maior retração e resistência mecânica;
- ✓ a composição química influenciou na cor após a queima.

De acordo com a literatura os percentuais de óxidos apresentados por três das argilas estudadas estão dentro da faixa estabelecida para argilas plásticas aplicadas em cerâmica branca do tipo ball-clay, enquanto, uma das argilas apresentou percentual de ferro dentro da faixa estabelecida para utilização em cerâmica vermelha ou estrutural.

Os resultados das propriedades físico-mecânicas das argilas na temperatura de 950°C ao serem comparados com aqueles que são tomados como referência segundo a literatura constatou-se que três das argilas estudadas são adequadas para uso em argilas plástico-refratárias, enquanto, que uma das argilas para cerâmica vermelha.

Em duas amostras de argila ao aumentar a temperatura de 950°C para 1150°C ocorre o desaparecimento do espinélio, possivelmente devido à ebulição do magnésio que ocorre a 1107°C, e o aparecimento da hematita decorrente do teor de óxido de ferro presente nas amostras.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da pressão de compactação sobre as propriedades tecnológicas.
- Produzir corpos de provas utilizando o processo de extrusão para verificar se as massas cerâmicas apresentarão comportamentos diferentes em função do método de conformação.
- Avaliar o comportamento térmico das argilas aplicando-se temperaturas entre 1200 e 1400°C.
- Aplicar diferentes taxas de aquecimento durante a etapa de queima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argila esmectitas (Bentonita), amido e sacarose.** 2008. 91f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

AZEVEDO, A. R. G.; ALEXANDRE, J.; OLIVEIRA, R. P.; SOUZA, R. C.; ZANELATO, E. B. Avaliação das propriedades da matéria-prima de uma indústria cerâmica localizada no município de São José de Ubá/RJ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2014, Bento Gonçalves. **Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Brasil, 2014.

Barba A.; Beltán, V.; Feliu, C.; Garcia, J.; Ginés, F.; Sánches, E.; Sanz, V. **Materias primas para la fabricación de soporte de baldosas cerâmicas**, 1ª ed. Instituto de Tecnologia Cerámica. Castellón. España. 1997, 291p.

BACCOUR, H.; MEDHIOUBB, M.; JAMOUISSIC, F.; MHIRIA, T. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 2812–2817, 2009.

BARTOLOMEU, D.; MORENO, M. M. T.; ROCHA, R. R. Efeitos da composição mineralógica e distribuição de partículas na formulação de massas: polo cerâmico de Santa Gertrudes. **Revista Escola de Minas**. Ouro Preto, v. 64, p. 63-68, 2011.

BRANCO, P. M. **Os Minerais Argilosos.** IN: CPRM. Canal Escola. Brasília: CPRM. Serviço Geológico do Brasil. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1255&sid=129>. Acessado em 07 de julho de 2014.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações fundamentos.** V. 1. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC. 1988.

CELIK, H. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 245-254, 2010.

CHARFI, A.; SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, J. Characterization and mechanical properties of phosphate-kaolin clay. **Powder Technology**, v. 235, p. 633–639, 2013.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 3, p. 146-152, 2007.

DONDI, M.; FABBRI, B.; GUARINI, G. Grain-size distribution of Italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram. **Clay Minerals**, v. 33, p. 435-442, 1998.

ESCALERA, E.; TEGMANA, R.; ANTI, M. L.; ODÉNC, M. High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic–illitic clays heated to 1250°C. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 100–105, 2014.

FADIL-DIENABOU, S.; NDJIGUI, P. D.; MBEY, J. A. Mineralogical and physicochemical characterization of Ngaye alluvial clays (Northern Cameroon) and assessment of its suitability in ceramic production. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, p. 50-58, 2015.

FORMIGA, F. L.; ARAÚJO, P. A. S.; DUTRA, R. P. S.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. Uso da Técnica de Dilatometria no Estudo do Efeito da Adição de Resíduo de Caulim na Massa de Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 1-5, 2008.

FORMIGA, F. L.; ANDRADE, J. C. S.; ARAÚJO, P. A. S.; MACEDO, D. A.; MARTINELLI, A. E.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. Indústrias Cerâmicas da Região do Seridó (RN): Panorama Sócio-econômico e Caracterização Tecnológica de Matérias-primas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, p. 30-36, 2013.

GENCEL, O. Characteristics of fired clay bricks with pumice additive. **Energy and Buildings**, v. 102, p. 217–224, 2015.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, v. 60, p. 316-322, 2014.

JANNUZZI, G. M. F.; DANZIGER, F. A. B.; MARTINS, I. S. M. Geological – geotechnical characterisation of Sarapuí II clay. **Engineering Geology**, v. 190, p. 77–86, 2015.

LAHCEN, D.; HICHAMA, E. E.; LATIFA, S.; ABDERRAHMANE, A.; JAMAL, B.; MOHAMED, W.; MERIAM, E.; NATHALIE, F. Characteristics and ceramic properties of clayey materials from Amezmiz region (Western High Atlas, Morocco). **Applied Clay Science**, v. 102, p. 139-147, 2014.

LEE, W. E.; SOUZA, G. P.; MCCONVILLE, C. J.; TARVORNPANICH, T.; IQBAL, Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 465–471, 2008.

LUCENA, D. V.; LIRA, H. L.; AMORIM, L. V. Caracterização de folhelhos: uma análise sobre a capacidade de expansão. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 10, p. 287-295, 2013.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p. 411-417, 2008.

MAESTRELLI, S. C.; ROVERI, C. D.; NUNES, A. G. P.; FAUSTINO, L. M.; AIELO, G. F.; PINTO, L. P. A.; MANOCHIO, C.; CAL, T. M. L.; RIBEIRO, F. F.; MARIANO, N. A. Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG. **Cerâmica**, v. 59, p. 242-248, 2013.

MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; ZARGOUNI, F. The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 125–129, 2008.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 17-21, 1998.

MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2267-2276, 2005.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAME, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MITCHELL, J.K.; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. John Wiley&Sons, 2005. ISBN: 0471463027

MORAIS, D. M.; SPOSTO R. M. Propriedades Tecnológicas e Mineralógicas das Argilas e suas Influências na Qualidade de Blocos Cerâmicos de Vedação que Abastecem o Mercado do Distrito Federal. **Cerâmica Industrial**, v. 11, p.35-38, 2006.

MORENO, M. M. T.; BARTOLOMEU, D.; LIMA, R. H. C. Análise do comportamento de queima de argilas e formulações para revestimento cerâmico. **Cerâmica**, v. 55, p. 286-295, 2009.

MOTTA, J. F. M.; LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; BEZERRA, M. S.; CABRAL JUNIOR, M.; COELHO, J. M. **Rochas Minerais Industriais: uso e especificações**, p. 771-791. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

NAHDI, K.; GASMI, N.; TRABELSI AYEDI, M.; KBIR-ARIGUIB, N. Characterization and thermal behaviour of Jebel Ressas clay. **J. Soc. Chim. Tunisie**, v. 4, p. 125–134, 2001.

NGUN, B. K.; MOHAMAD, H.; SULAIMAN, S. K.; OKADA, K.; AHMAD, Z. A. Some ceramic properties of clays from central Cambodia. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 33-41, 2011.

NZEUKOU, A. N.; FAGEL, N.; NJOYA, A.; KAMGANG, V. B.; MEDJO, R. E.; MELO, U. C. Mineralogy and physico-chemical properties of aluvial clays from Sanaga valley (Center, Cameroon): Suitability for ceramic application. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 238-243, 2013.

OIKONOMOPOULOS, I. K.; PERRAKI, M.; TOUGIANNIDIS, N.; PERRAKI, T.; KASPER, H. U.; GURK, M. Clays from Neogene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): A prospective resource for the ceramics industry. **Applied Clay Science**, v. 103, p.1-9, 2015.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, p. 223-230, 2014.

PÉREZ, C. A. S.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. Caracterização de Massas Cerâmicas Utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha em São Domingos do Sul – RS. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 38-43, 2010.

PRADO, A. C. A.; ZANARDO, A.; MENEGAZZO, A. P. M.; MORENO, M. M. T.; Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p. 466-471, 2008.

REIS, A. S.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; OLIVEIRA, J. N.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Caracterização de argila usada em massa de cerâmica vermelha. In: CONGRESSO

BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2014, Bento Gonçalves. **Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Brasil, 2014.

SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. **Cerâmica**, v. 52, p. 125-137, 2006.

SANTOS, A. S. **As Argilas como Matérias-Primas Cerâmicas**. Apostila Universidade Federal da Bahia (Escola Politécnica - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais). 2009, 13 p.

SELMANI, S.; ESSAIDI, N.; GOUNY, F.; BOUAZIZ, S.; JOUSSEIN, E.; DRISS, A.; SDIRI, A.; ROSSIGNOL, S. Physical-chemical characterization of Tunisian clays for the synthesis of geopolymers materials. **Journal of African Earth Sciences**, v. 103, p. 113-120, 2015.

SILVA, I.A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. G. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. **Revista Escola de Minas**. Ouro Preto, v. 66, p. 485-491, 2013.

SILVEIRA, G. C. L.; SALLET, R. G. Caracterização Físico-Química de Argilas do Município de Itajá-RN para Utilização em Indústria Cerâmica Vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal. **Anais 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT**, Brasil, 2002.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. v. 1, 2ª edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1992.

SPINELLI, A.; OLIVEIRA, P. N.; PASKOCIMAS, C. A. Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200 °C). **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 46-50, 2003.

SOUZA, G. P.; SOUSA, S. J. G.; TERRONES, L. A. H.; HOLANDA, J. N. F. Análise mineralógica de argilas sedimentares brasileiras usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 51, p. 382-387, 2005.

STEPKOWSKA, E. T.; JEFFERIS, S. A. Influence of microstructure on firing colour of clays. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 319–342, 1992.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.

VARELA M. L.; VALE S. A.; NASCIMENTO R. M.; PASKOCIMAS C. A.; FORMIGA F. L. Utilização dos resíduos proveniente da cadeia da construção civil e da indústria do beneficiamento do caulim na produção de pisocerâmico. **XXI ENTMME**, 2005.

ZANELLI, C.; IGLESIAS, C.; DOMÍNGUEZ, E.; GARDINI, D.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 102-110, 2015.

ZHOU, H. M.; QIAO, X. C.; YU, J. G. Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p.176-181, 2013.