



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física- INFI
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Mestrado Acadêmico em Ciência dos Materiais



CARACTERIZAÇÃO, COMPORTAMENTO DE QUEIMA E PROPRIEDADES CERÂMICAS DE MATERIAIS ARGILOSOS GEOLÓGICO E SINTÉTICO.

RAFAEL HENRIQUE DE OLIVEIRA

Campo Grande - MS
14 de fevereiro de 2019.

RAFAEL HENRIQUE DE OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO, COMPORTAMENTO DE QUEIMA E
PROPRIEDADES CERÂMICAS DE MATERIAIS ARGILOSOS
GEOLÓGICO E SINTÉTICO.

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
da Universidade Federal de Mato Grosso
do Sul para obtenção do título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Orientador: Dr. Diogo Duarte dos Reis.
Coorientador: Dr. Cícero Rafael Cena da
Silva.

Área de concentração: Física e Química de
Materiais.

Campo Grande - MS

14 de fevereiro de 2019.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por sua graça e bondade que me guiaram até aqui.

Ao meu orientador Dr. Diogo Duarte dos Reis que sempre esteve de portas abertas para direcionar-me quando me deparava com um ponto problemático ou tinha uma pergunta sobre minha pesquisa ou escrita. Ele consistentemente permitiu que este trabalho fosse meu próprio trabalho, mas me guiou na direção certa sempre quando foi preciso.

Eu também gostaria de agradecer ao meu Coorientador Dr. Cícero Rafael Cena da Silva pelos direcionamentos e comentários muito valiosos.

Devo expressar minha profunda gratidão a minha família, e em especial a minha mãe, Geni, por fornecer-me um apoio infalível e encorajamento contínuo ao longo dos meus anos de estudo.

Também, agradeço aos docentes e técnicos do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais pelo suporte que direta e indiretamente contribuíram para concretização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, à qual externo meus agradecimentos.

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo e a caracterização de dois materiais argilosos, um de origem geológica coletado no município de Angélica/MS e outro de composição sintética comercialmente preparado para artesanato. O objetivo foi identificar as composições elementar e mineralógica dessas amostras de argila, correlacioná-las com as propriedades físicas e indicar as potencialidades desses materiais para aplicações em produtos cerâmicos. A espectroscopia de plasma induzido por laser foi utilizada para determinar a composição elementar. Para a caracterização mineralógica, empregaram-se a análise termogravimétrica e a difratometria de raios X. As variações no módulo de ruptura à flexão, retração linear, absorção de água, massa específica aparente, perda de massa ao fogo, cor e morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura foram verificadas a partir de corpos de prova prensados e sinterizados a 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. Os resultados indicaram que as argilas são mineralogicamente e quimicamente similares, com predominância de quartzo, caulinita e muscovita. Com o aumento da temperatura de queima, a retração linear e resistência à flexão aumentaram, a absorção de água diminuiu. Seguindo os valores de referência de propriedades físicas estabelecidos em norma, verificou-se que a argila geológica é adequada para fabricação de cerâmicas estruturais, como tijolos e telhas de alvenaria. A argila sintética também pode ser utilizada como cerâmica estrutural nas queimas à 1000 °C ou acima dessa temperatura.

Palavras-chave: Caracterização de argila; Comportamento térmico; Cerâmica; Caulinita.

ABSTRACT

This study aims to characterize two samples of clays, one collected in a geological source in Angelica/MS (Brazil) and the other, synthetic used for handicrafts. The objective was to identify the mineralogical and elementary compositions of the clays and to correlate them with their physical and mechanical properties in order to indicate the potentialities of these materials for applications in ceramic products. For this purpose, the clays samples were characterized by X-ray diffraction, laser induced breakdown spectroscopy, plasticity measurements, thermogravimetric analysis. To evaluate firing behaviors, pressed clay samples were fired separately at the following temperatures: 800 ° C, 900 ° C, 1000 ° C, 1100 ° C, 1200 ° C. Fired specimens were evaluated by flexural strength, linear shrinkage, bulk density, water absorption, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The clays are mineralogical and chemically similar, dominated by quartz, kaolinite and muscovite. The plasticity tests indicate that the both clays are high plastic clays. Linear shrinkage and flexural strength increased as water absorption decreased with an increase in the firing temperatures. Based on the technological characteristics, the geological clay could be used as structural ceramics: masonry brick and tiles. Synthetic clay can also be used to produce structural ceramics if it is fired at 1000 ° C or above that temperature.

Key words: Clay characterization; Thermal behavior; Ceramic material; Kaolinite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das ligações do tetraedro de silicato [12]	17
Figura 2 - Estruturas de íons de silicato formadas a partir de tetraedros de Silício-Oxigênio [3].	18
Figura 3 – Desenho demonstrado argilomineral de folha estrutural tetraédrica, a) arranjo tetraédrico de SiO_4 , b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros e c) esquema da folha de sílica [15].	19
Figura 4 - Estrutura formadora das folhas octaédricas, a) unidade octaédrica e b) folha octaédrica e c) representação simplificada da folha de gibsita octaédrica [15].	19
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura dos argilominerais [16].	20
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita, em a) Estrutura da folha unitária estrutural 1:1, b) Esquema simplificado dos agrupamentos entre octaédrico de gibsita e tetraedro de sílica e c) Indicação do espaçamento entre unidades estruturais da caulinita [16].	22
Figura 7 - Imagem MEV de caulinita bem cristalizada [20].	23
Figura 8 – Estrutura do argilomineral montmorilonita [6].	25
Figura 9 – MEV do argilomineral montmorilonita [24].	26
Figura 10 - Micrografia eletrônica de varredura do argilomineral Ilita [24].	27
Figura 11 - Estrutura esquemática da moscovita [26].	28
Figura 12 - Classificação das argilas para uso cerâmico [5,27].	33
Figura 13 - Fluxograma da metodologia utilizada.	37
Figura 14 - Argila Geológica em torrões antes da preparação.	38
Figura 15 - Argila sintética branca utilizada nos estudos.	38
Figura 16 – a) Moinho de bolas e b) visão interna com material e bolas.	39
Figura 17 – a) Aparelho de Casagrande para medição do limite de liquidez. b) detalhe da concha e o formato do corpo de prova antes e após o ensaio.	41
Figura 18 –a) Argila diluída em processo de vácuo e c) Resfriamento da solução de argila com água para verificação da massa.	42
Figura 19 –Detalhe do posicionamento do corpo de prova no ensaio de flexão por 3 pontos.	49
Figura 20 - Máquina: Emic DL10000 configurada para ensaio de flexão por 3 pontos.	

Figura 21 - Curvas simultâneas de TGA e DTG da amostra de argila geológica.	53
Figura 22 - Curvas simultâneas de TGA e DTG da amostra de argila sintética.	54
Figura 23 - Difratoograma de raios X da argila sintética <i>in natura</i> e submetida a diferentes temperaturas de queima (abreviaturas: k – Caulinita, q – Quartzo, m – Moscovita, mu - Mulita, cr - Cristobalita).	56
Figura 24 - Difratoograma de raios X da argila geológica <i>in natura</i> e submetida a diferentes temperaturas de queima (abreviaturas: k – Caulinita, q - Quartzo, m – Moscovita, mu - Mulita, cr – Cristobalita).....	57
Figura 25 - Espectros LIBS das amostras de argila geológica a diferentes temperaturas de queima.	59
Figura 26 - Espectros LIBS das amostras de argila sintética a diferentes temperaturas de queima.....	60
Tabela 4 - Resultados de análise de DRX e LIBS de corpos cerâmicos geológico e sintético.	60
Figura 27 - Limite de liquidez (LI) da amostra de Argila Geológica.	61
Figura 28- Limite de liquidez (LI) da amostra de Argila Sintética.	62
Figura 29 - Imagens de MEV da argila geológica (a) sinterizada a 600 °C com ampliação de 40000X e da argila sintética (b) sinterizada a 800 °C com ampliação de 20000X.....	64
Figura 30 – Imagens de MEV das amostras de argila geológica queimadas a 800 °C (A1 e A2), 900 °C (B1 e B2), 1000 °C (C1 e C2), 1100 °C (D1 e D2) e 1200 °C (E1 e E2). Ampliação de 3000X para a amostra A1 e de 10000x para a amostra A2, 2500X para as amostras B1, C1 e D1 e de 20000X para as amostras B2, C2 e D2.....	65
Figura 31 - Imagens de MEV das amostras de argila sintética queimadas a 800 °C (F1 e F2), a 900 °C (G1 e G2), a 1000 °C (H1 e H2), a 1100 °C (I1 e I2) e a 1200 °C (J1 e J2). Ampliação de 2500X para as amostras F1, G1, H1, I1 e J1 e de 20000X para as amostras F2, G2, H2, I2 e J2.	66
Figura 32 – Massa Específica Aparente dos corpos de prova de argila geológica e sintética.	68
Figura 33 - Perda de Massa ao Fogo, PF(%), dos corpos de prova de argila geológica e dos de argila sintética.....	69
Figura 34 - Curva de gresificação da amostra de argila geológica em função da Temperatura de queima, Absorção de água e Retração linear.	70

Figura 35 - Curva de gresificação da amostra de argila sintética em função da Temperatura de queima, Absorção de água e Retração linear.....	72
Figura 36 - Módulo de Ruptura à Flexão (MRF) em função da temperatura de queima dos corpos de prova de argila geológica e dos de argila sintética.	73
Figura 37 - Corpo de prova de argila geológica após secagem em estufa.	74
Figura 38 - Cores dos corpos de prova de argila geológica após queima a 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.....	75
Figura 39 - Cores dos corpos de prova de argila sintética após queima a 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comportamento térmico das argilas caulinitas [21,22].....	24
Tabela 2 - Comportamento térmico da illita [14].....	29
Tabela 3 – Percentuais de perda de massa identificados através da curva TGA.	55
Tabela 5 - Limites de Atterberg das amostras de argila.	62
Tabela 6 - Tipos de solos baseados em índice de plasticidade (IP).....	62
Tabela 7 – Valores de massa específica dos grãos das argilas.....	63
Tabela 8 - Valores típicos de massa específica dos grãos de solo. [48].....	63
Tabela 9 - Limites indicados para absorção de água e módulo de ruptura para tijolos de alvenaria, furados, telhas e Revestimentos Cerâmicos [58,59,60,45].....	76
Tabela 10 – Valores de absorção de água AA(%), módulo de resistência a flexão MRF e retração linear RL(%) dos corpos de prova após queima das argilas geológica e sintética.	76
Tabela 11 – Destinação provável dos materiais argilosos G – Geológico e S – Sintético como base nas propriedades físicas. O X indica a destinação provável da matéria-prima. 77	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	MATERIAIS CERÂMICOS	15
3.2	A ARGILA E SUA CONSTITUIÇÃO	15
3.3	CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS QUANTO À ESTRUTURA CRISTALINA	16
3.3.1	Estrutura cristalina dos silicatos	17
3.4	ESTRUTURA BÁSICA DOS ARGILOMINERAIS	18
3.5	GRUPO DOS ARGILOMINERAIS	21
3.5.1	Grupo da caulinita	21
3.5.2	Grupo esmectita	24
3.5.3	Grupo Ilita	26
3.6	CLASSIFICAÇÃO INDUSTRIAL OU TECNOLÓGICA	29
3.6.1	Caulim	29
3.6.2	Bentonita	30
3.6.3	<i>Ball-clay</i> ou argila plástica	30
3.6.4	<i>Fire clay</i>	31
3.6.5	<i>Fuller's Earth</i> ou terra Fuller	31
3.6.6	Argila comum ou tradicional	31
3.7	A PLASTICIDADE DAS ARGILAS	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
4.2	ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADOS AMOSTRAS EM PÓ	39
4.2.1	Análise Térmica	39
4.2.2	Índice de Plasticidade - IP	40
4.2.3	Massa Específica dos Sólidos	42
4.2.4	Difratometria de Raios X - DRX	43
4.3	ENSAIOS E ANÁLISES EM CORPOS DE PROVA	44
4.3.1	Preparação das argilas antes das prensagens	44

4.3.2	Conformação e queima dos corpos de prova	45
4.3.3	Massa Específica Aparente - MEA	46
4.3.4	Retração Linear - RL(%)	47
4.3.5	Perda de Massa ao Fogo - PF(%)	47
4.3.6	Absorção de Água - AA(%)	48
4.3.7	Curva de Gresificação	48
4.3.8	Determinação do Módulo de Ruptura à Flexão - MRF	49
4.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	51
4.3.10	Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser -LIBS	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS ARGILAS	53
5.2	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS ARGILAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	55
5.3	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DAS ARGILAS ATRAVÉS DE LIBS.....	59
5.4	LIMITES DE CONSISTÊNCIA DE ATTERBERG	61
5.5	MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS	63
5.6	ANALISE MORFOLÓGICA SUPERFICIAL DOS CORPOS CERÂMICOS.....	64
5.7	MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA).....	68
5.8	PERDA DE MASSA AO FOGO - PF(%)	69
5.9	CURVAS DE GRESIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ARGILA.....	70
5.10	MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO - MRF.....	73
5.11	POTENCIALIDADES DAS ARGILAS ESTUDADAS NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS	74
5.11.1	Indicativo de aplicação com base na coloração após queima	74
5.11.2	Indicativo de aplicação com base em propriedades físicas/mecânicas	76
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica tradicional brasileira é de grande importância nacional, contribuindo para geração de divisas e de empregos, com maior destaque para as produtoras de cerâmica estrutural (tijolos, telhas e placas cerâmicas, etc). Estima-se que aproximadamente 1,3 milhão de empregos entre diretos e indiretos, além de faturamento anual de cerca de R\$ 18 bilhões são decorrentes do setor cerâmico tradicional no ano de 2016. Esse setor consome grandes quantidades de matérias-primas, sendo a principal a argila [1,2].

Para fabricação de produtos estruturais, a argila deve, via de regra, ser facilmente desagregável, possuir distribuição granulométrica apropriada, ter percentuais de materiais plásticos e não plásticos adequados, bem como conferir a peça resistência mecânica antes da queima satisfatória para manuseio e resistência após queima [2]. Todavia, as argilas para cerâmica estrutural possuem elevada heterogeneidade de composição química, constituição mineralógica e de propriedades, as quais são influenciadas pelo tipo de formação geológica e do local de extração. Dessa forma, é importante realizar estudos e caracterizações das matérias-primas argilosas, pois assim é possível estabelecer formulações e condições de processamento adequadas para obter produtos com propriedades e qualidade finais desejadas [3].

Tendo em vista a relevância do tema, este trabalho tem o intuito estudar e caracterizar duas amostras distintas de argila, uma de origem geológica e outra de formulação sintética. A argila sintética foi escolhida como amostra de controle, a qual é comercializada para a fabricação de artesanato. A argila geológica foi obtida de depósitos argilosos explorados por uma olaria da região do município de Angélica/MS que a utiliza na produção de tijolos maciços e extrudados para uso na construção civil. Entanto, essa olaria não possui estudos e dados de caracterização matéria-prima utilizada ou que indiquem seu real potencial tecnológico.

Para tanto, o presente trabalho foi estruturado em sete capítulos para um melhor acompanhamento. O primeiro capítulo um refere-se a introdução, no qual é

feita uma breve contextualização sobre o estudo. No segundo capítulo são apresentados os objetivos geral e específicos. O terceiro trata a respeito da revisão bibliográfica, em que é comentado principalmente sobre as argilas, suas constituições e classificações.

Os materiais e métodos adotados são descritos no capítulo quatro, já os resultados obtidos e sua discussão estão no capítulo cinco. As conclusões a respeito dos resultados são apontadas no sexto capítulo e, por fim, as fontes consultadas estão relacionadas no capítulo sete.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo estudar e caracterizar amostras de argilas, uma de origem geológica coletada no município de Angélica – MS, utilizada para fabricação de cerâmica estrutural, e outra sintética, comercializada para artesanato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar mineralogicamente as amostras por difratometria de raios X e analisar as transformações de fase que decorrem da queima.
- Caracterizar a composição química elementar via espectroscopia de plasma induzida por laser – LIBS.
- Descrever o comportamento térmico e identificar seus produtos de decomposição por meio de Análise Termogravimétrica;
- Analisar a morfologia superficial, resistência à flexão, retração linear, absorção de água e cor de corpos de prova prensados e queimados a 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.
- Relacionar o comportamento térmico e físico das argilas com suas composições mineralógica e elementar.
- Identificar as potencialidades das argilas como matérias-primas para fabricação de produtos cerâmicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são compostos de elementos metálicos e não metálicos; frequentemente formados de óxidos, nitretos e carbonetos. Por exemplo, materiais cerâmicos comuns incluem óxido de alumínio (ou alumina, Al_2O_3), dióxido de silício (ou sílica, SiO_2), carboneto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4) e, além disso, o que alguns chamam de cerâmica tradicional, ou seja, aqueles compostos de minerais de argila (por exemplo, porcelana, caulim), bem como cimento e vidro [3,4].

Do ponto de vista microscópico, estes apresentam ligações interatômicas totalmente iônicas, ou predominantemente iônicas, mas com algum caráter covalente. As ligações atômicas são muito mais fortes nas ligações covalente e iônica do que na metálica, assim, de modo geral, as cerâmicas são frágeis, bons isolantes térmicos e elétricos, além de apresentar maior resistência a altas temperaturas e tolerância a ambientes corrosivos se comparadas a materiais poliméricos ou metálicos [4,3,5]. Outra característica de destaque das cerâmicas, sobretudo, as produzidas com argila, é que somente após o processo de queima, que essas adquirem resistência mecânica necessárias para as aplicações [6].

3.2 A ARGILA E SUA CONSTITUIÇÃO

Ainda não há uma nomenclatura única para argila, assim como para sua definição. No entanto, a argila pode ser entendida como um material de ocorrência natural proveniente da desintegração das rochas metamórficas ou ígneas sob a ação contínua dos agentes atmosféricos. Ela é composta principalmente de minerais de granulometria extremamente fina e constituição química complexa, denominados argilominerais, os quais formam com água uma pasta plástica, que endurece após a secagem ou queima [7]. E pode conter minerais que não são considerados argilominerais, matéria orgânica e outras impurezas, como óxidos de bário, cálcio, sódio, potássio, ferro [6].

Sob a perspectiva granulométrica, a argila corresponde a fração de conjunto de partículas inferiores a 2 μm segundo a escala de Atterberg [6], ou 4 μm segundo a escala de Wentworth [8].

As substâncias constituintes das argilas são responsáveis, em parte, pelas características dos produtos cerâmicos finais. Por exemplo, uma quantidade significativa de óxido de ferro misturado à caulinita é a responsável pela cor avermelhada das peças, daí o nome cerâmica vermelha, ou em outros casos, pode formar manchas [9,10].

A destinação da argila depende do ambiente de deposição, processo de desagregação de rochas e lixiviação desta matéria-prima. Dessa forma, ainda que a argila seja extraída de uma mesma jazida, as propriedades do material serão diferentes conforme os pontos de extração [11].

Apesar disso, as argilas são compostas basicamente de óxidos, principalmente de Sílica (SiO_2) cujos percentuais são de 40 a 80% do total da matéria-prima. Outro componente que geralmente é encontrado em maior proporção é a alumina (Al_2O_3), que compõem entre 10 a 40% da argila. Outros óxidos, como o óxido de ferro (Fe_2O_3), apresentam ordinariamente teor em entorno de 7%, e como mencionado, é responsável pela coloração avermelhada após sinterização e também pelo baixo ponto de fusão desta. Também estão presentes os óxidos de cálcio (CaO) em quantidades inferiores a 10%, magnésia (MgO) com teor inferior a 1%, álcalis (Na_2O e K_2O) em torno de 10%. Também, por meio análises químicas mais detalhadas revelam a presença de anidrito carbônico (CO_2) e anidrito sulfúrico (SO_3) [10].

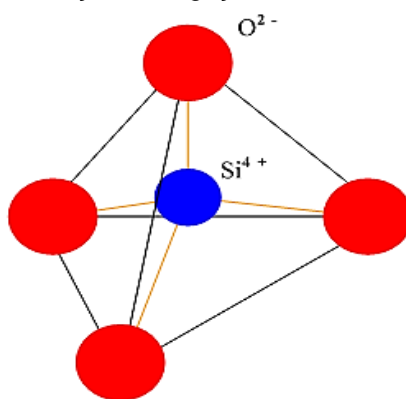
3.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS QUANTO À ESTRUTURA CRISTALINA

É vasta as possibilidades de se classificar as argilas, que pode ser segundo a sua aplicação tecnológica, local de extração, características e propriedades essenciais e a sua estrutura cristalina. Diante desse fato, a seguir é feito a classificação quanto à estrutura cristalina e, posteriormente, a classificação industrial ou tecnológica na fabricação de produtos cerâmicos [11].

3.3.1 Estrutura cristalina dos silicatos

Os silicatos são materiais compostos principalmente de silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre; conseqüentemente, a maior parte das argilas estão sob a classificação dos silicatos. Os silicatos têm como unidade estrutural o tetraedro de silício e oxigênio, SiO_4 , em que um átomo de silício está no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro, conforme representado na Figura 1.

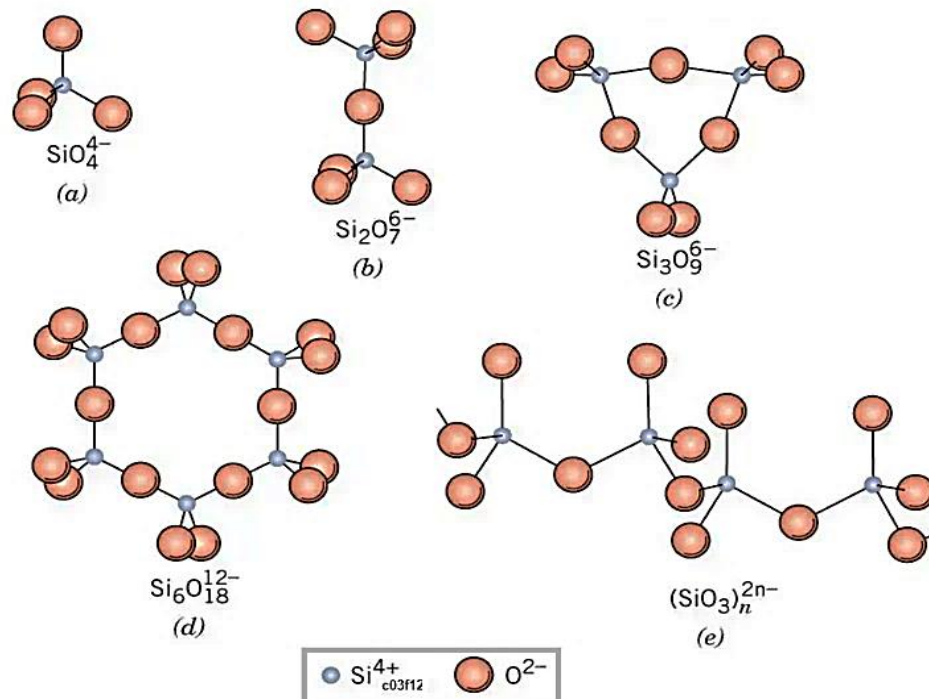
Figura 1 – Representação das ligações do tetraedro de silicato [12]



Os átomos estão ligados no SiO_4 através de ligações covalentes, que são ligações fortes e direcionais. A unidade tetraédrica SiO_4 por meio agrupamentos com outras unidades tetraédricas formam os diversos silicatos, e, por substituição iônica, dão origem às várias estruturas cristalinas dos argilominerais [3].

O dióxido de silício ou sílica (SiO_2), por sua vez, é o mineral mais simples do grupo dos silicatos, cuja rede cristalina tridimensional é formada por átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro e que podem ser partilhados de maneiras diferentes por tetraedros vizinhos, segundo representação na Figura 2 [3,13,14].

Figura 2 - Estruturas de íons de silicato formadas a partir de tetraedros de Silício-Oxigênio [3].



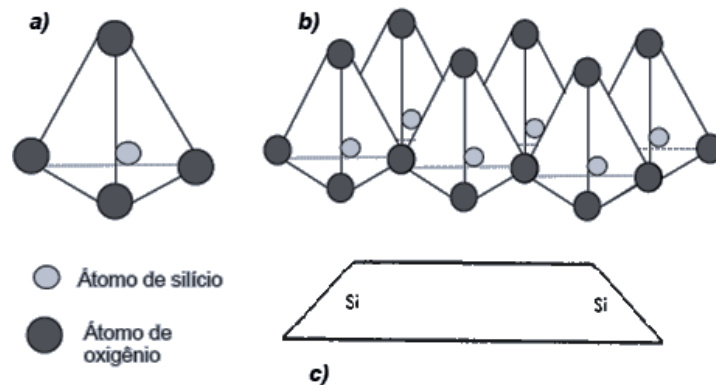
3.4 ESTRUTURA BÁSICA DOS ARGILOMINERAIS

O argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, quimicamente são silicatos de alumínio hidratado, como a caulinita, a illita e a montmorilonita, e também os óxidos de ferro e magnésio, com percentuais de álcalis e de alcalinos-terrosos. Juntamente a esses elementos básicos estão a sílica, a alumina, a mica, o calcário e matéria orgânica [9,10].

A maioria dos argilominerais tem uma estrutura cristalina em camadas semelhante a uma folha e, portanto, são também denominados de minerais filossilicatos. As estruturas em folhas dos argilominerais consistem em dois tipos diferentes de camadas, uma composta de unidades tetraédricas e outra de unidades octaédricas, que são organizadas em diferentes sequências para formar os diferentes argilominerais [7].

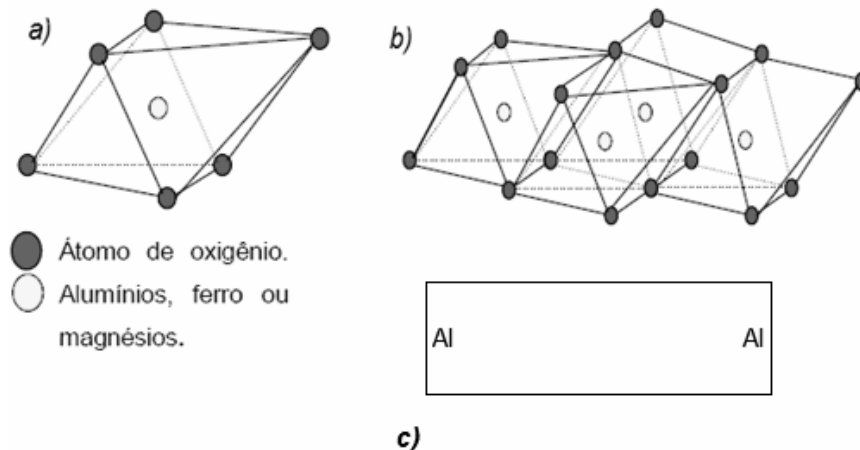
Uma unidade tetraédrica, veja na Figura 3, consiste de um cátion central que é circundado por quatro átomos de oxigênio localizados nos cantos de um tetraedro. Uma combinação de tetraedros contendo silício forma uma folha de sílica ou siloxana.

Figura 3 – Desenho demonstrado argilomineral de folha estrutural tetraédrica, a) arranjo tetraédrico de SiO_4 , b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros e c) esquema da folha de sílica [15].



A folha octaédrica, que é composta de cátions octaédricamente coordenados com oxigênio, Figura 4, ocorre em duas formas. Se o cátion é trivalente, apenas dois terços dos espaços possíveis em uma camada são preenchidos e a estrutura é dioctaédrica. A folha dioctaédrica mais comum em minerais argilosos é a folha de gibsita, na qual os cátions são de alumínio. Se o cátion na folha octaédrica é bivalente, todos os espaços catiônicos disponíveis são preenchidos e a estrutura é denominada trioctaédrica. A folha olha trioctaédrica mais comumente encontrada em argilominerais é a folha de brucita, na qual os cátions são de magnésio, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ [7].

Figura 4 - Estrutura formadora das folhas octaédricas, a) unidade octaédrica e b) folha octaédrica e c) representação simplificada da folha de gibsita octaédrica [15].



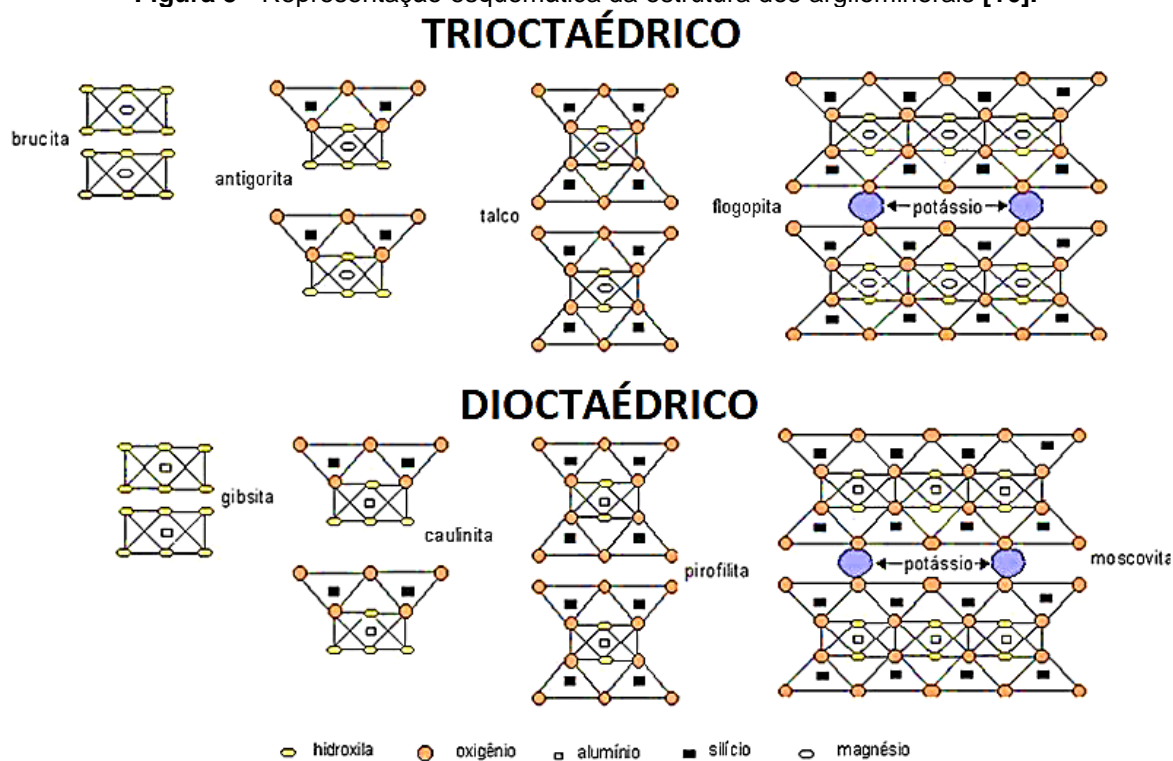
As folhas tetraédricas e octaédricas podem se empilhar de várias maneiras para constituir camadas compostas por duas ou mais folhas, assim, originam-se as estruturas dos argilominerais. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma

folha octaédrica forma uma camada 1:1 (TO), e arranjo 2:1 (TOT) refere-se a duas camadas de folhas tetraédricas para cada folha octaédrica.

As estruturas dos argilominerais podem ser todas derivadas pela combinação da folha de Si_3O_5 com qualquer das folhas de gibscita ou brucita [16]. Por exemplo, na Figura 5 são apresentadas as estruturas de dois argilominerais: a antigorita (Si_3O_5 + brucita) e a caulinita (Si_3O_5 + gibscita).

Um aspecto importante no que tange ao comportamento dos argilominerais é a substituição isomórfica, que resulta em déficit de carga na estrutura cristalina e carga negativa na superfície do mineral. Basicamente, a substituição isomórfica consiste na substituição dos cátions presentes na estrutura cristalina ideal por diferentes cátions, mas de tamanhos semelhantes, sem uma mudança na estrutura. As substituições de cátions dos argilominerais comumente ocorrem de alumínio (Al^{+3}) por silício (Si^{+4}), magnésio (Mg^{+2}) por alumínio (Al^{+3}) e ferro (Fe^{+2}) por magnésio (Mg^{+2}) nas folhas tetraédricas e octaédricas ideais descritas acima [5,7].

Figura 5 - Representação esquemática da estrutura dos argilominerais [16].



A variedade de substituições de cátions, tanto dentro como entre as folhas cristalinas, e o intercrescimento de camadas de caráter diferente resultam na diversidade dos argilominerais.

Os argilominerais também são classificados em diversos agrupamentos em função do espaçamento basal entre as suas unidades estruturais. Pode-se dizer, então, que uma partícula de um dado argilomineral é constituída da sobreposição de várias unidades estruturais básicas (folhas tetraédrica e octaédrica) e do espaçamento basal disponível em cada uma [17].

Os argilominerais dos grupos caulinita, illita e esmectita são os de maior importância tecnológica e também os mais frequentemente encontrados na natureza, portanto, será feita, a seguir, uma breve revisão sobre esses grupos.

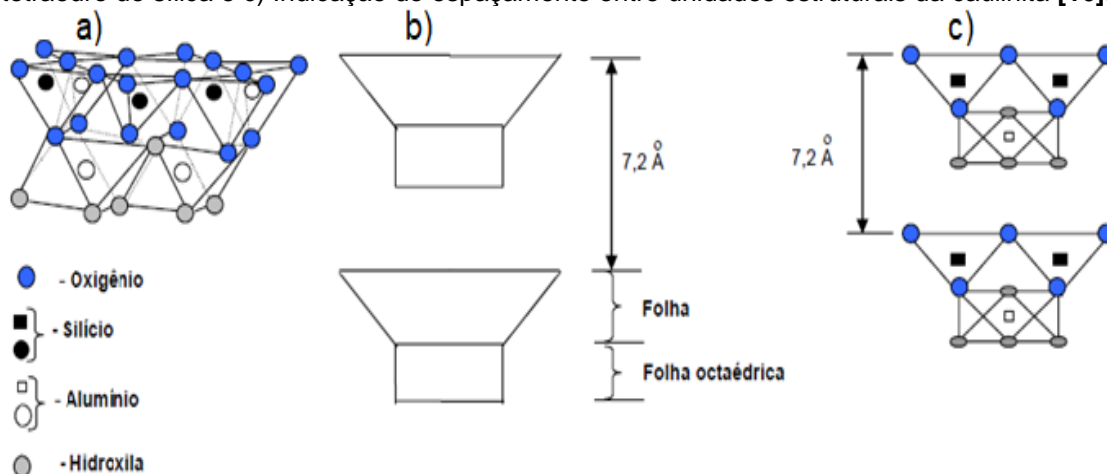
3.5 GRUPO DOS ARGILOMINERAIS

Esta seção descreve a composição estrutural básica de grupos de argilominerais comuns. Embora cada mineral de argila tenha uma estrutura "ideal" definida, muitas argilas que ocorrem naturalmente são complexas e não se encaixam nas fórmulas ideais descritas. Argilas de camada mista podem ocorrer com cristais contendo unidades estruturais de mais de um grupo argilomineral. Além disso, os solos compostos por um único mineral argiloso ou argilomineral são relativamente raros, sendo os solos multiminerais mais comumente encontrados [18].

3.5.1 Grupo da caulinita

Este grupo possui três membros, incluindo a caulinita, dictita e nacrita, os quais são polimorfos, o que significa que eles têm a mesma fórmula, mas estruturas diferentes. A estrutura geral do grupo caulinita é um arranjo 1: 1 de uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina $Al_2(OH)_6$ (gibbsite) cujo espaçamento entre essas camadas estruturais 1:1 é de 7,2 Å, conforme ilustrado na Figura 6 [16,5,6].

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita, em a) Estrutura da folha unitária estrutural 1:1, b) Esquema simplificado dos agrupamentos entre octaédrico de gibsita e tetraedro de sílica e c) Indicação do espaçamento entre unidades estruturais da caulinita [16].



Os minerais no grupo caulinita são compostos de pilhas de unidades estruturais 1:1 (células unitárias) descritas acima. Estas células unitárias são mantidas unidas pelas forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (entre íons de O^{2-} e grupos de $(OH)^-$ de planos atômicos justapostos) entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas das células unitárias adjacentes. Essas ligações são fortes o suficiente para impedir a introdução de água entre as células unitárias e, portanto, qualquer inchaço intercamadas [18].

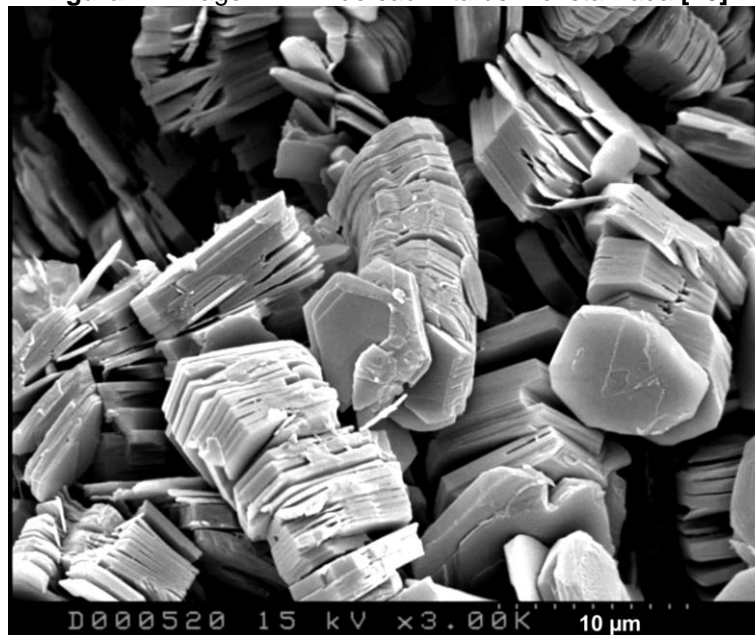
Todavia, a energia de ligação é variável de acordo com a espécie, mas em temperaturas entre 500 °C e 700 °C todos os grupos hidroxila $(OH)^-$ são eliminados. A fórmula estrutural da célula unitária da caulinita é $Al_2Si_4O_{10}(OH)_8$ e a composição percentual: 39,8% de Al_2O_3 ; 46,3% de SiO_2 e 13,9% de H_2O . Além disso, a célula unitária da caulinita pode surgir na forma de $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4H_2O$, $4SiO_2 \cdot 6MgO \cdot 4H_2O$ ou $Si_4Mg_6O_{10}(OH)_8$ [16,6,19].

A caulinita bem cristalizada possui um empilhamento regular das folhas unitárias; os planos entre as camadas são planos de clivagem, porém essa clivagem não é fácil, devido às ligações de hidrogênio entre as camadas. Micrografias eletrônicas mostram que a caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da

caulinita, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicatos e de hidróxido de alumínio [16,6].

Na Figura 7 observa-se a morfologia da caulinita bem cristalizada obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV, em que são observadas as placas de perfil hexagonal, superfícies basais lisas e abundância de poros em forma de cunha e fenda.

Figura 7 - Imagem MEV de caulinita bem cristalizada [20].



Em relação ao comportamento térmico da caulinita, este pode ser descrito conforme apresentado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Comportamento térmico das argilas caulinitas [21,22].

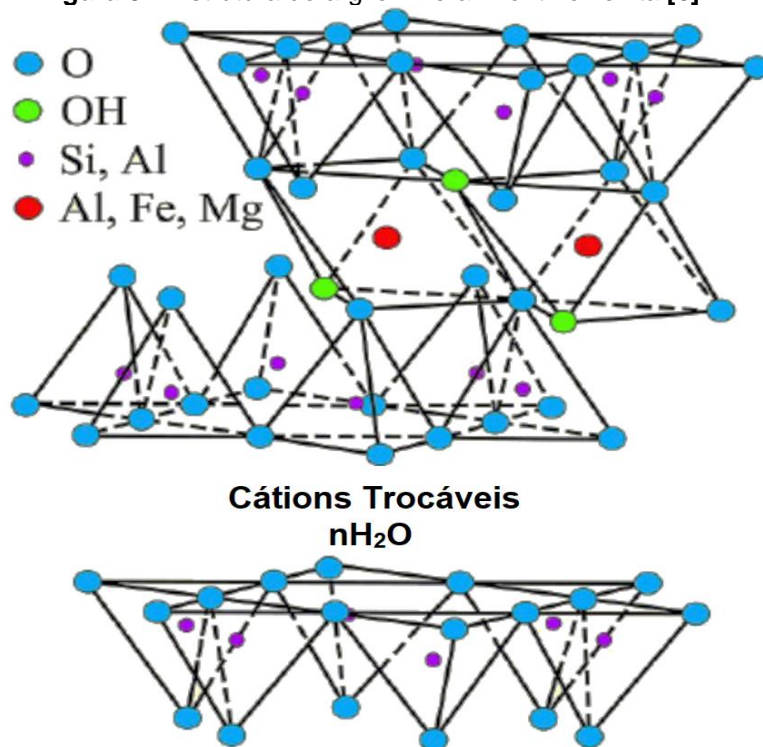
TEMPERATURA (°C)	COMPORTAMENTO TÉRMICO	OBSERVAÇÕES
110	Perda de água de umidade.	
450	Início da reação de desidroxilação, que é completada a 600 °C, formando a metacaulinita.	
950	No caso das caulinitas bem cristalizadas, há um pequeno pico endotérmico antes do pico exotérmico intenso, cujo pico máximo ocorre a 975 °C; as caulinitas mal cristalizadas não apresentam esse pequeno pico endotérmico.	A retração de queima da caulinita atinge o valor máximo, e a vitrificação se inicia até 1225 °C, devido à liberação de cristobalita (SiO ₂).
1100	A cristobalita é facilmente identificada, quando a fase espinélio alumínio-silício se transforma em um tipo de mulita mais rica em sílica, que, posteriormente, se transforma em mulita, com mais liberação de cristobalita.	
1225	Tem-se o pico exotérmico, que corresponde à transformação total do espinélio em mulita, com liberação de sílica.	
1470	Há o pico de cristalização da cristobalita.	

Assim, o grupo da caulinita compõe as matérias-primas de que engloba as argilas plásticas para cerâmica branca e estruturalmente é composta de agrupamentos entre folhas tetraédrica de sílica e octaédrica de alumina.

3.5.2 Grupo esmectita

Este grupo é composto de vários argilominerais, incluindo pirofilita, talco, vermiculita, sauconita, saponita, nontronita e montmorilonita. O grupo esmectita de minerais argilosos inclui minerais 2:1 cuja célula unitária é composta por uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas de sílica, veja na Figura 8.

Figura 8 – Estrutura do argilomineral montmorilonita [6].

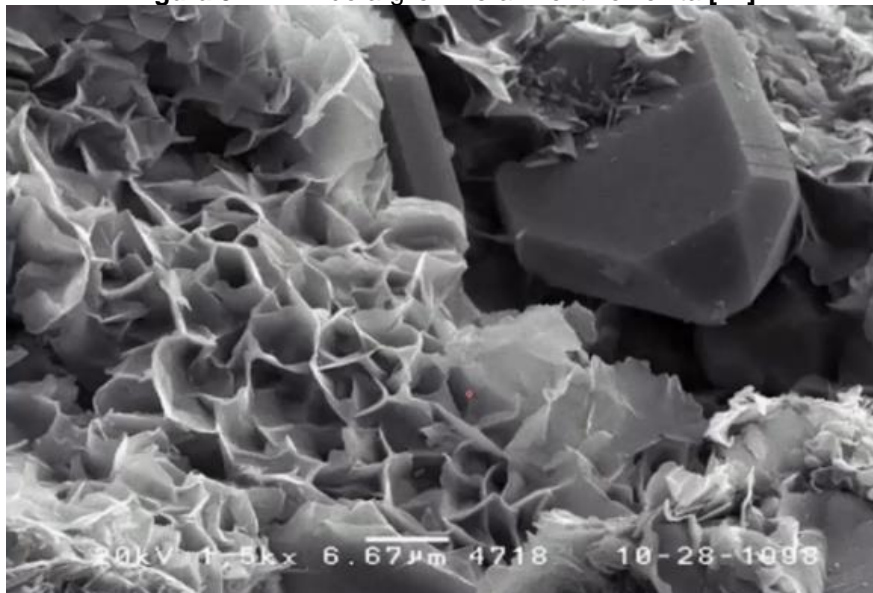


A ligação entre essas camadas 2:1 é feita pelas forças e cátions de van der Waals que podem estar presentes para compensar deficiências de carga estrutural na camada 2:1. Essa ligação é fraca e, como resultado, as camadas são facilmente separadas por adsorção de água ou outros líquidos polares. Assim, o espaçamento entre camadas de esmectitas pode variar de 9,6 Å à completa separação, e isso resulta na absorção de uma grande quantidade de água causando inchaço, porém, quando exposta ao ambiente com baixa umidade, ocorre retração [6,18,7].

As partículas de esmectitas, em geral, são de pequeno diâmetro e extremamente finas; por isso, não tem sentido medir sua distribuição granulométrica, uma vez que variações de concentração da fase dispersa e do eletrólito dispersante provocam uma separação ou agregação das camadas estruturais. Esta é uma diferença fundamental com a caulinita: enquanto é possível isolar um cristal ou uma partícula de caulinita, no caso das montmorilonitas têm-se sempre agregadas de espessura variável, com um mínimo de até 10 Å [16,23,6].

Na imagem MEV da Figura 9 verifica-se o argilomineral montmorilonita com sua estrutura floclada extremamente fina.

Figura 9 – MEV do argilomineral montmorilonita [24].



Nos argilominerais esmectícticas, a fórmula estrutural pode ser também considerada como intermediária entre as fórmulas estruturais do talco e da pirofilita.

A forma “anidra” da montmorilonita pode atingir um espaçamento basal de cerca de 10 Å (por exemplo, por aquecimento a 300 °C). Se o cátion trocável for potássio, ter-se-á uma composição e estrutura cristalina próxima à mica moscovita de ligação iônica muito forte entre as camadas, além dos grupos hexagonais de íons oxigênio, formando um empacotamento muito fechado. Daí resulta, por secagem, uma transformação irreversível; ela ocorre na secagem das argilas chamadas “metabentonitas potássicas” e pode ser obtida experimentalmente em laboratório [5,6,16].

3.5.3 Grupo Ilita

Os argilominerais ilíticos são compostos de um arranjo de três camadas em que uma folha octaédrica está entre duas folhas tetraédricas de sílica (camadas de 2: 1). Essas camadas tipo "sanduíche" são, por sua vez, ligadas por cátions fixos ou trocáveis. As espécies minerais específicas deste grupo são determinadas por

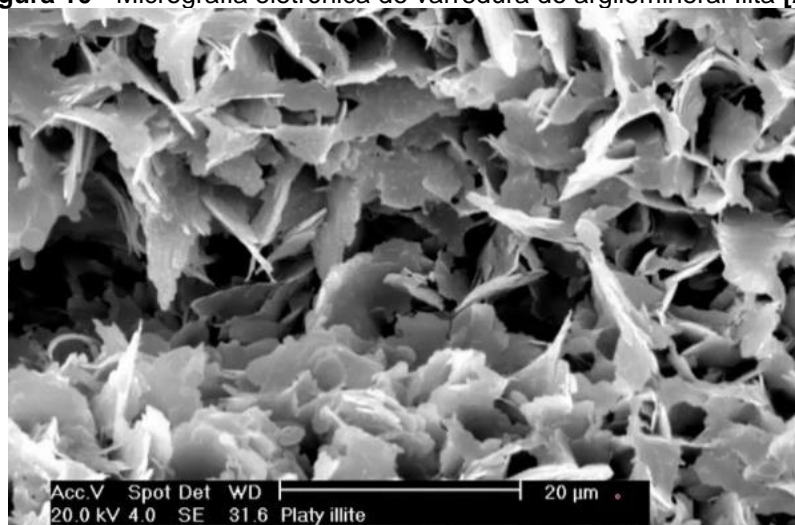
diferenças na composição das folhas octaédricas e no tipo de cátions intercamadas. [18].

Este grupo é composto de minerais argilosos não expansivos intimamente relacionados. A illita é um mineral precipitado secundário, e um exemplo de um silicato de alumínio hidratado em camadas com elevado grau de óxido de potássio. As argilas desse grupo são muito plásticas em decorrência da sua granulometria extremamente fina, contribuindo de forma positiva na moldagem dos produtos cerâmicos e no processo de secagem. Algumas vezes, colabora para a coloração avermelhada do produto, no caso de haver ferro em sua composição, o qual é liberado, por volta de 900 °C, em forma de hematita [25,19].

Os argilominerais dos grupos illita e montmorilonita possuem estruturas cristalinas semelhantes. Estes se diferem devido que na illita há uma substancial substituição de alumínio por silício o que dá uma maior carga à estrutura cristalina. Como consequência dessa diferença, as camadas estruturais são rigidamente ligadas, não expandem, e o argilomineral tem uma distância interplanar fixa de 10,1 Å. O alumínio é o cátion octaédrico dominante, porém o magnésio e o ferro podem estar presentes [16,23,6,21].

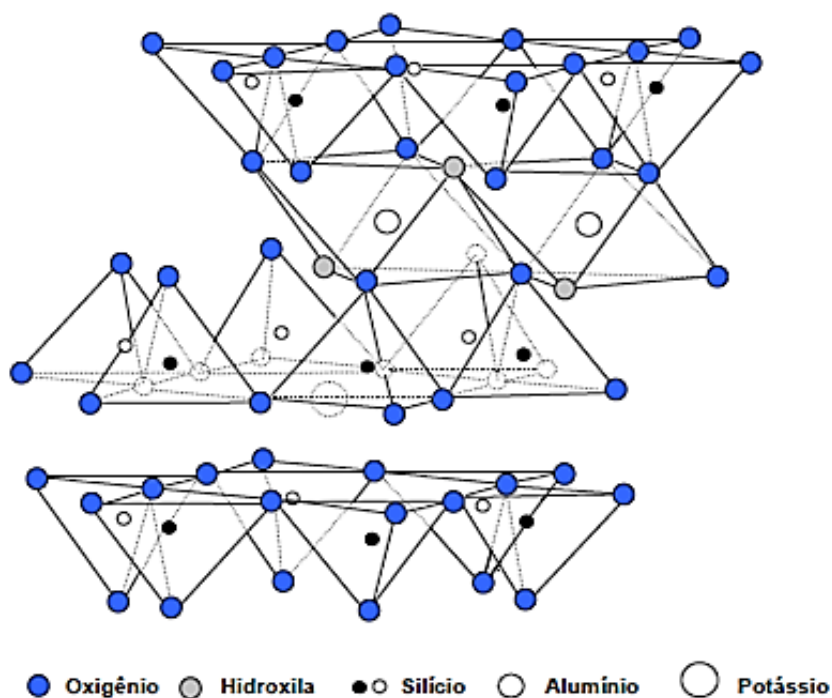
A Figura 10 traz a imagem MEV do argilomineral illita com sua estrutura em colmeia extremamente fina com abundância de poros em forma de cunha e fenda.

Figura 10 - Micrografia eletrônica de varredura do argilomineral Illita [24].



Estruturalmente a illita é bastante semelhante a moscovita, mas com percentuais maiores de silício, magnésio, ferro e água e inferiores de alumínio tetraédrico e potássio entre camadas. A representação estrutural da moscovita pertencente é apresentada na Figura 11 a seguir.

Figura 11 - Estrutura esquemática da moscovita [26].



Em relação ao comportamento térmico da illita, uma característica interessante é a pequena expansão do material para temperaturas de sinterização superiores à 600 °C. Demais dados sobre o comportamento térmico desse argilomineral podem ser vistos na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Comportamento térmico da illita [14]

TEMPERATURA °C	COMPORTAMENTO TÉRMICO
100 a 200	Pico máximo a 150 °C. Existe um pequeno pico endotérmico devido à água intercalada entre suas camadas.
450 a 600	Pico endotérmico pequeno: o pico máximo ocorre a 530 °C ou 550 °C de perda de água de hidroxilas. Essa perda não destrói a estrutura cristalina das illitas dioctaédricas, porém destrói a estrutura das illitas trioctaédricas.
Acima de 600	Há uma pequena expansão do material.
880 a 930	Picos máximos a 900 °C e 920 °C, respectivamente endotérmico e exotérmico. O pico endotérmico (a 900 °C) é de perda da estrutura cristalina, e o pico exotérmico (a 920 °C) é de formação do espinélio.
1200	Há um pequeno pico exotérmico de formação de mulita

3.6 CLASSIFICAÇÃO INDUSTRIAL OU TECNOLÓGICA

A diversidade de argilas e sua complexidade estão correlacionadas à variação qualitativa e quantitativa do mineiras argilosos e não argilosos presentes, assim como à distribuição dimensional de suas partículas e características texturais. Isso acaba dificultando a classificação das argilas, dando a impressão de inexistência de duas argilas iguais [27].

Nas seções anteriores classificou-se as argilas com base na estrutura cristalina e em seus argilominerais. Nesta seção, será discutido sobre a classificação em função de suas características, propriedades específicas e as suas aplicações industriais ou tecnológicas, na qual destacam-se os seguintes tipos de argila:

3.6.1 Caulim

É uma argila constituída principalmente por minerais do grupo caulinita. O valor comercial do caulim é baseado na brancura do mineral e sua granulometria fina e controlável. O tamanho da partícula afeta a fluidez, resistência, plasticidade, cor, abrasividade e facilidade de dispersão. Outras propriedades importantes incluem a forma planar dessas partículas, a sua textura macia, não abrasiva e inércia química.

O teor de caulinita do caulim processado varia, mas está geralmente na faixa de 75 a 94% [28].

3.6.2 Bentonita

Argila formada pela alteração de pequenas partículas vítreas derivadas de cinzas vulcânicas ácidas, possui granulação muito fina, composta por minerais do grupo da montmorilonita. As bentonitas são caracterizadas por um brilho semelhante ao de ceras ou de pérolas e por tato untoso [6].

Basicamente existem as bentonitas que são expansivas (o cátion de troca é o sódio) e não expansivas, diferindo estas da primeira por apresentarem interestratificados illita-montmorilonita. As bentonitas expansivas apresentam grande tixotropia quando imersa em água. O volume pode aumentar até vinte vezes em relação ao da argila seca [27].

3.6.3 *Ball-clay* ou argila plástica

Argilas relativamente escassas globalmente devido à combinação incomum de fatores geológicos necessários para a sua formação e posterior preservação [28]. Tratam-se de argilas sedimentares de granulometria muito fina, apresentando partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 1 micrão. Após a queima apresentam cor clara ou quase branca. Elas são usadas principalmente na fabricação de cerâmica branca e valorizadas por suas principais propriedades: ótima plasticidade, resistência mecânica mesmo antes da queima e coloração clara [6].

As composições apresentadas pelas *ball-clays* são muito variáveis e consistem em uma mistura, principalmente de caulinita, mica e quartzo, com cada uma contribuindo com diferentes propriedades. A cristalinidade do componente-chave, a caulina, tem uma influência marcada no desempenho cerâmico. Este tipo de argila age como um agente de ligação e contribui para a plasticidade, trabalhabilidade e resistência em um corpo cerâmico pré-cozido. Alguns são altamente valorizados pela fluidez e propriedades de fundição, particularmente na fabricação de sanitários [5].

3.6.4 Fire clay:

Argila sedimentar ou residual, que tem refratariedade que não é inferior a 1541 °C, possuindo impurezas de ferro significativas. Pode variar em plasticidade ou em outras propriedades físicas e queima com uma cor castanho-clara [6]. Esse tipo de argila é constituído essencialmente por caulinita associada a quantidades variáveis de quartzo, mica, diquite, illita, montmorilonita, interestratificados illita-montmorilonita e matéria orgânica. A sua aplicação é para fabricação de tijolos e formas para os elementos estruturais em fornos e fornos [27].

3.6.5 Fuller's Earth ou terra Fuller

Refere-se a um tipo de argila que tem capacidade de absorver óleos, gorduras ou corantes. São normalmente utilizadas na limpeza de roupas de lã, na purificação de óleos vegetais e animais, como diluente de inseticidas e pesticidas, na composição de agentes absorventes para limpeza de pavimentos e ainda como material auxiliar de filtração [16,6].

Neste tipo de argila, geralmente o magnésio é o cátion de troca, e é predominantemente montmorilonita, porém apresenta uma interestratificação de illita-montmorilonita e clorita-montmorilonita. Algumas terras *fuller* contêm paligorskita ou sepiolita. Por vezes, terra *fuller* montmorilonítica e bentonita que não incha não se distinguem mineralogicamente e nem geologicamente. Mas, geralmente este tipo de bentonita não produz qualquer clarificação de óleos, a não ser depois de tratada com ácido, enquanto que, mesmo em estado natural, quase todas as terras *fuller* montmoriloníticas são bons agentes descorantes de óleos [16,6].

3.6.6 Argila comum ou tradicional

Esse tipo de argila é a mais abundante na natureza, utilizada para fabricação de produtos cerâmicos de menor valor comercial. Como base na aplicação industrial, dois tipos principais de argila como são: argila para olaria e argila para tijolo [5].

A argila para olaria é utilizada essencialmente em cerâmica ornamental de terracota, devido a sua plasticidade pode ser moldada com facilidade no torno de oleiro. Possui cores diversificadas que varia do cinzento, cinzento esverdeado, castanho ou castanho avermelhado. A composição inclui o quartzo, feldspatos, micas (moscovita e biotita), óxidos e hidróxidos de ferro, pirite e carbonatos (calcita e dolomita, geralmente em baixos teores) [5].

Os corpos cerâmicos após queima apresentam diversas possibilidades de cores, desde o cinzento ao amarelo-ocre, castanho ou vermelho. As cores dependem dos minerais presentes como o ferro, titânio e manganês e da atmosfera que preside à queima. Em sua queima, esta argila apresenta uma região de vitrificação pouco ampla (1000 a 1100 °C), e uma fusão acentuada (1150 a 1330 °C) [16,5].

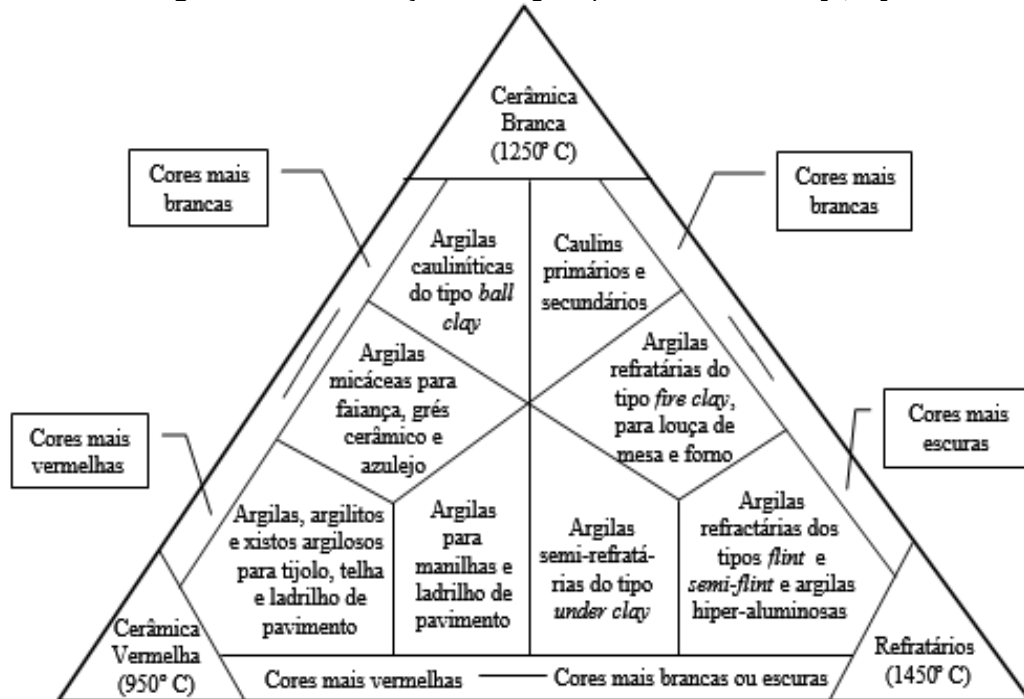
A cor vermelha característica da olaria tradicional é mantida para temperaturas de queima inferiores a 950 °C, se for superior a cor irá escurecer. No entanto, teores elevados de CaO + MgO favorecem o aparecimento de uma cor amarelo-ocre, típica de argilas magras (argila misturada com calcário) com temperaturas de queima entre 1000 °C e 1100 °C [5].

A argila para tijolo possui cores variadas (preto, cinzento, vermelho, castanho, amarelo e verde), é uma argila grosseira com grandes quantidades de silte e areia. O percentual de minerais argilosos é significativamente baixo (entre 20 a 50 %), porém suficiente para a coesão e trabalhabilidade na conformação dos corpos cerâmicos, bem como a resistência mecânica a seco e após queima. A sua utilização basicamente está na produção de tijolos maciços e furados, telhas, ladrilhos, azulejos e outros materiais cerâmicos, destinados essencialmente à construção civil [23].

Na sua composição podem conter: quartzo, mica, fragmentos de rocha, carbonatos (calcitas, dolomitas) em grão ou concreções, sulfatos (gesso), sulfetos (pirita, marcassita), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goetita e limonita), matéria carbonácea, caulinita, illita, montmorilonita, clorita e interestratificado [16,5].

É possível estabelecer uma classificação das argilas, para uso cerâmico conforme proposto na Figura 12 a seguir.

Figura 12 - Classificação das argilas para uso cerâmico [5,27].



A classificação das argilas para uso cerâmico acima, baseou-se na cor após queima a 950 °C, 1250 °C e 1450 °C, em atmosfera oxidante. Assim, as temperaturas de queima apresentadas são comumente empregadas às diferentes indústrias cerâmicas, tais como: a indústria da cerâmica vermelha ou de construção (950 °C); indústria da cerâmica branca (1250 °C); e indústria de refratários (1450 °C) [5,23].

3.7 A PLASTICIDADE DAS ARGILAS

A água está intimamente relacionada aos argilominerais, presente em formas diversas conforme itens abaixo [29]:

a) água absorvida, levada para dentro do retículo cristalino da argila durante a exposição ao ar úmido, facilmente eliminada se aquecida levemente acima da temperatura ambiente até 110 °C.

b) água livre, preenche os vazios formados pelos grãos e inclui todo o excesso de água presente naturalmente ou acrescentado no processamento e requer pouca energia para ser eliminada, geralmente em temperaturas acima da temperatura ambiente.

c) água adsorvida, presente na superfície dos cristais separando-os e facilitando a trabalhabilidade ou processamento dos produtos cerâmicos, é eliminada em temperaturas entre 100 e 150 °C.

d) água de constituição, que forma parte da rede cristalina dos argilominerais e necessita de temperaturas superiores a 300 °C para sua eliminação.

A água livre ao ser eliminada, no processo de secagem ou queima de peças cerâmicas, é responsável pela retração dessas peças. A quantidade da água adsorvida está relacionada com a porosidade do mineral, visto que é aquela que preenche os poros; sua eliminação não modifica a estrutura cristalina do mineral, sendo um fenômeno reversível [29].

Entretanto, a água de constituição está presente no retículo cristalino na forma de grupos de hidroxilas, que durante o aquecimento, normalmente entre 500°C e 700°C, são eliminados da estrutura cristalina sob a forma de água [29]. A eliminação dessa água altera a estrutura cristalina e produz perda da plasticidade. Assim, quando toda água é eliminada, a peça cerâmica adquire dureza e sonoridade, aumentando a sua porosidade [30].

A plasticidade no processamento de materiais à base de argila é uma propriedade fundamental, uma vez que define os parâmetros técnicos para converter uma massa cerâmica em uma dada forma por aplicação de pressão. A plasticidade, neste caso, e particularmente nos compostos argilominerais, é definida como a propriedade de um material que lhe permite que seja deformado repetidamente sem ruptura ao ser aplicado uma força suficiente para causar deformação e que lhe permite manter sua forma após a força aplicada ser removida [31].

Um sistema de argila-água de alta plasticidade requer mais força para deformar-se e quando se deforma, apresenta maior deformação sem se romper em comparação ao um de plasticidade baixa, o qual se deforma mais facilmente e se rompe mais rapidamente [31].

As moléculas de água estão unidas às superfícies dos argilominerais por ligações secundárias do tipo ponte de hidrogênio, com isso as partículas dos argilominerais se conectem entre si, dando origem à resistência mecânica da argila verde, ou melhor, que não passou por processo de queima [11].

A plasticidade das argilas está relacionada à morfologia das partículas dos argilominerais lamelares, ou seja, em forma de lâminas, que deslizam entre si quando a água é adicionada, atuando como um lubrificante. À medida que o teor de água da argila aumenta, a plasticidade aumenta, dependendo da natureza da argila [3].

Os que trabalham com argilas estão acostumados a falar de argila "gorda" referindo-se às altamente plásticas e cuja granulometria é fina e contém matéria-orgânica na sua composição. A argila "magra" é o termo relativo às não plásticas, pois possuem muita areia em sua composição. No entanto, é muito difícil expressar esses termos em quantidades mensuráveis. Na indústria, a plasticidade também é referida como extrudibilidade, ductilidade, trabalhabilidade ou consistência [31,32].

O termo "consistência" refere-se aos estados das matérias-primas cerâmicas que dependem do conteúdo líquido. Quando a água é adicionada à argila seca, o primeiro efeito é um aumento da coesão, que tende a atingir um máximo quando a água quase substitui todo ar dos poros entre as partículas. A quantidade mínima de água necessária para fazer a argila tornar-se plástica é comumente chamada de "limite de plasticidade" (LP) [31].

Para que o sistema apresente plasticidade, existem algumas condições, as quais estão expressas em seguida:

a) a plasticidade de minerais finamente moídos em presença de água deve-se a presença de filmes estáveis de água na superfície das partículas [6].

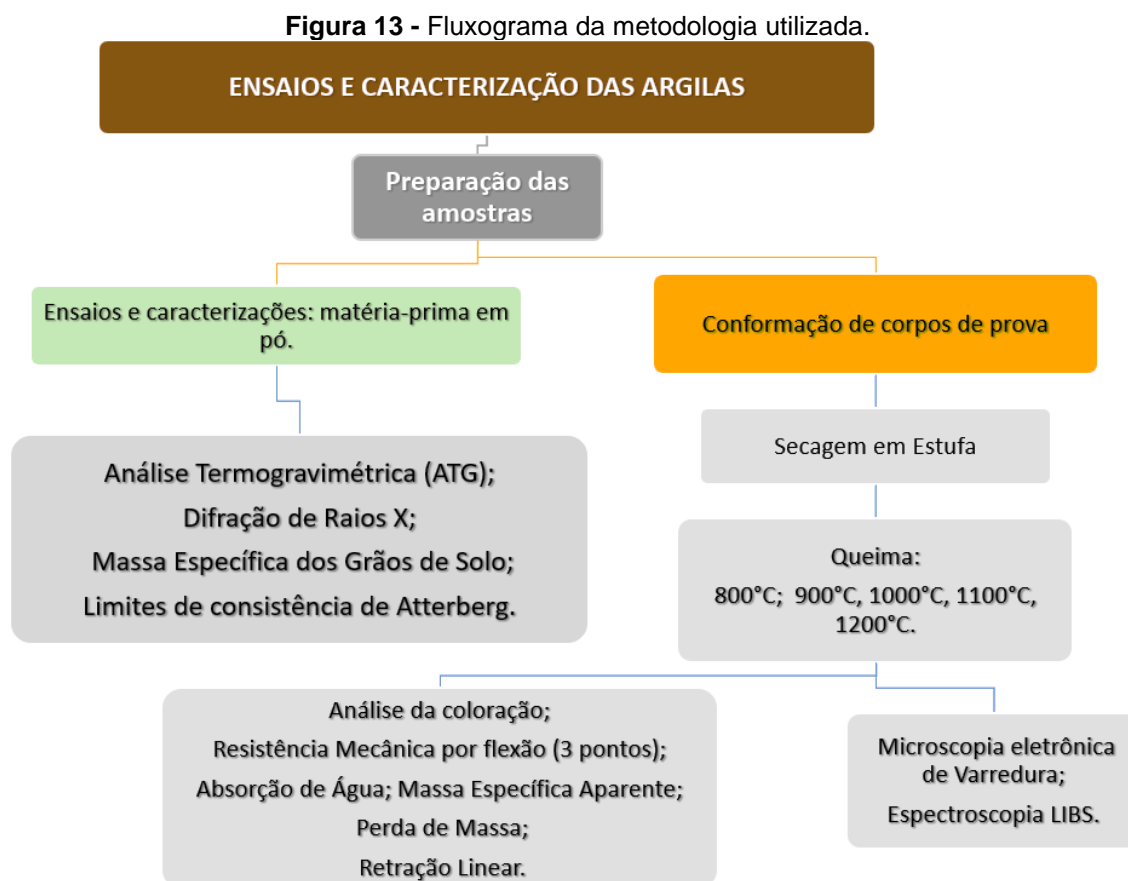
b) minerais com clivagens definidas têm maior plasticidade do que os que não as têm, pois, as superfícies clivadas facilitam a epitaxia das moléculas de água. Os minerais de morfologia lamelar são mais plásticos que os que têm clivagem perfeita em outro hábito cristalino [6].

c) os argilominerais de morfologia lamelar são os mais plásticos. Caulinita só apresenta plasticidade quando a área específica das partículas fica superior a $1,80\text{m}^2/\text{g}$ de argila, assim, a plasticidade está diretamente correlacionada com a granulometria das partículas: quanto menor for a granulometria, maior é a plasticidade das partículas; como a área específica aumenta com a diminuição da granulometria, é possível estabelecer uma relação matemática entre a plasticidade e a área específica [6].

Em mecânica dos solos, a plasticidade costuma ser avaliada por meio dos limites de Atterberg, limite de plasticidade, limite de liquidez e índice de plasticidade, os quais serão aplicados nas caracterizações e estudos das argilas utilizadas neste trabalho. Diante disso, no próximo capítulo será apresentada a metodologia aplicada, destacando os métodos e ensaios adotados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar o entendimento dos procedimentos realizados nesta pesquisa, na Figura 13 é apresentado um fluxograma que descreve a metodologia utilizada.



Para este estudo foram utilizados dois tipos de amostras de minerais argilosos. A primeira trata-se de uma argila de origem geológica obtida em torrões húmidos, como mostrado na Figura 14. Essa amostra foi adquirida de uma olaria localizada no município de Angélica/MS, cujos depósitos de argilas foram formados a partir de jazidas de várzeas menores de afluentes do Rio Ivinhema, os córregos Cereja e São João. Essas jazidas são constituídas, basicamente, por argilas arenosas cinza-escura pouco espessas cujos depósitos variam de 0,70 a 1,10 m de espessura, muito plásticas e com grande conteúdo de matéria orgânica.

Figura 14 - Argila Geológica em torrões antes da preparação.



A segunda amostra analisada é de composição sintética, cuja destinação recomendada pelo fabricante é para escultura e artesanato. Esta argila é comercializada sob a marca Resende na forma de blocos de 1 kg e umedecidas conforme mostra a Figura 15.

Figura 15 - Argila sintética branca utilizada nos estudos.



Para facilitar a identificação das amostras neste estudo, amostra de argila de ocorrência natural será denominada de argila geológica e a comercialmente preparada, de argila sintética.

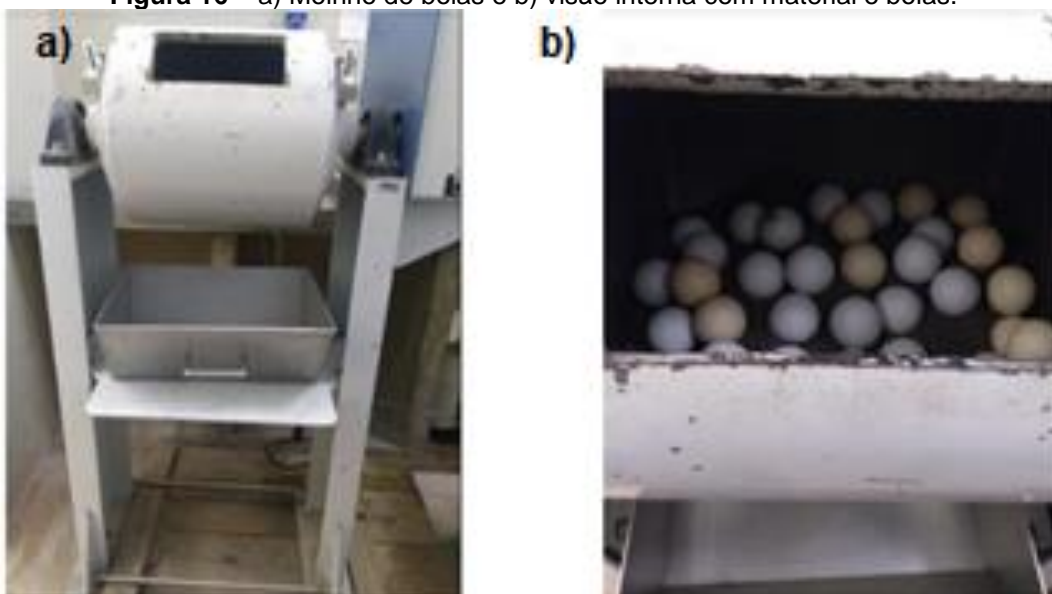
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de argila geológica e sintética seguiram basicamente os mesmos procedimentos de preparação, porém, sem misturá-las.

Inicialmente, separou-se 4 kg da argila geológica e 2 kg da argila sintética, as quais foram desagregadas manualmente em torrões pequenos e depositadas em recipientes para secagem ao ar ambiente por 14 dias, nesse período procurou-se revolvê-las a cada 2 dias.

Após esse período, as argilas foram moídas em moinho de bolas por 4 horas conforme Figura 16, e na sequência, passadas em peneira ABNT 40 de abertura 0,42 mm.

Figura 16 – a) Moinho de bolas e b) visão interna com material e bolas.



Os demais procedimentos preparatórios seguiram as condições exigidas nos ensaios e caracterizações realizados, os quais serão descritos nas respectivas seções.

4.2 ENSAIOS E ANÁLISES REALIZADOS AMOSTRAS EM PÓ

4.2.1 Análise Térmica

A análise térmica tem sido largamente utilizada pelas indústrias cerâmicas no controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento. Trata-se de um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças das propriedades físicas ou químicas de uma substância ou material em função da temperatura. Neste trabalho empregou-se a Análise Termogravimétrica (TGA).

A TGA consiste no aquecimento da argila em velocidade constante em ligação com uma balança (termobalança), o que permite o registro das variações de massa em função da temperatura da amostra.

A análise das curvas de variação de massa em função da temperatura obtidas permite a elaboração de conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e também sobre a composição do resíduo obtido [6].

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química da UFMS através do analisador termogravimétrico da marca *T. A. Instruments*, modelo Q50, para qual foram utilizados cerca de 7 mg de cada amostra nas condições finais citadas na seção 4.1. As medidas foram tomadas sob atmosfera de nitrogênio, aquecimento de 20 - 900°C e taxa de 10°C/min.

4.2.2 Índice de Plasticidade - IP

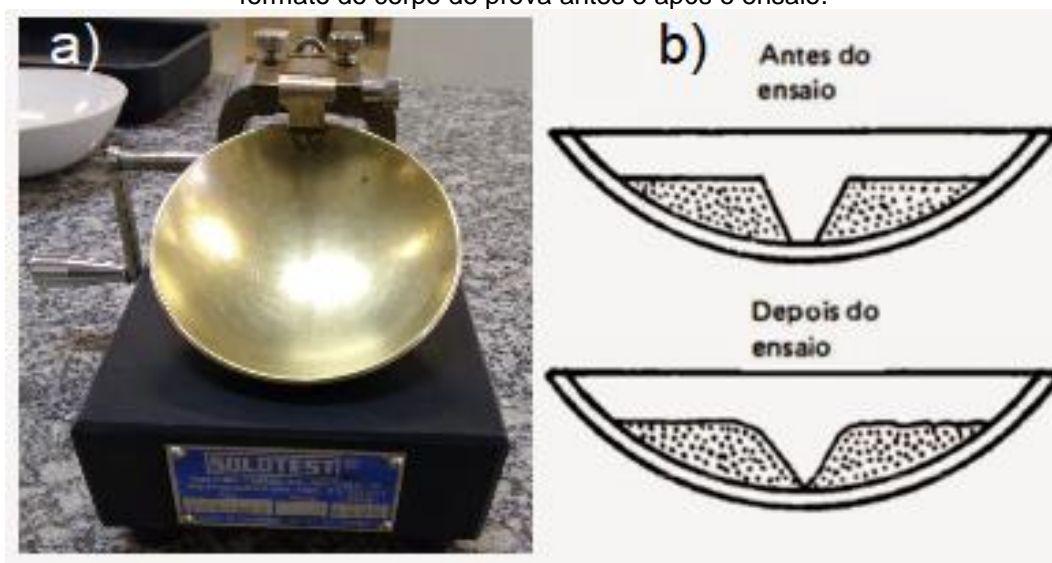
Existem vários métodos para medir e caracterizar a plasticidade de uma amostra de argila. Entre os métodos existentes, os mais usados são: Atterberg, Pfefferkorn, curvas de tensão/deformação, indentação e medidas reológicas [31].

Para este trabalho, foi escolhido o método proposto por Atterberg. Albert Atterberg (1846-1916) foi um químico sueco e cientista agrícola, que descobriu que a plasticidade é uma característica particular da argila e dependente da quantidade água em que a mesma se torna facilmente moldável. As argilas consideradas altamente plásticas requerem maior percentual de água na composição do que as argilas plásticas para atingir o mesmo nível de moldabilidade. Com base em seus trabalhos definiu-se os limites de consistência chamados de limites Atterberg [31].

O limite de menor umidade, Atterberg denominou-o como limite de plasticidade (LP), sendo este o percentual mínimo de umidade da argila que, quando moldada, ainda se quebra, ou seja, uma pequena adição de água fará com que a argila seja moldada sem se quebrar. Tecnicamente, esse limite define o menor teor de água (expresso em porcentagem em massa da argila seca a 110°C) em que o corpo pode ser enrolado na forma de um cilindro de 3 mm de diâmetro sem se fragmentar [31].

Já o limite de liquidez (LI), é definido como o teor de água em que a amostra de argila começa a fluir. Para realizar esse ensaio é utilizado um aparato específico, chamado de aparelho de Casa Grande, Figura 17, o qual possui forma de concha e é ligado a uma manivela com sistema de quedas. A concha do aparelho cai de uma altura padronizada até que a ranhura de 12,7 mm, aberta por um cinzel, se feche em uma extensão de 1,3 cm convencionalizada sob o impacto de 25 golpes do aparelho de Casagrande [11].

Figura 17 – a) Aparelho de Casagrande para medição do limite de liquidez. b) detalhe da concha e o formato do corpo de prova antes e após o ensaio.



A diferença entre os valores do limite plasticidade e de liquidez é chamada de índice de plasticidade, $IP = LI - LP$.

Ressalta-se que o grau de moagem da argila é um dos fatores que pode influenciar a plasticidade das massas cerâmicas. Assim, uma moagem mais fina tem

como consequência um aumento da superfície específica das partículas, o que provoca um aumento da plasticidade [33].

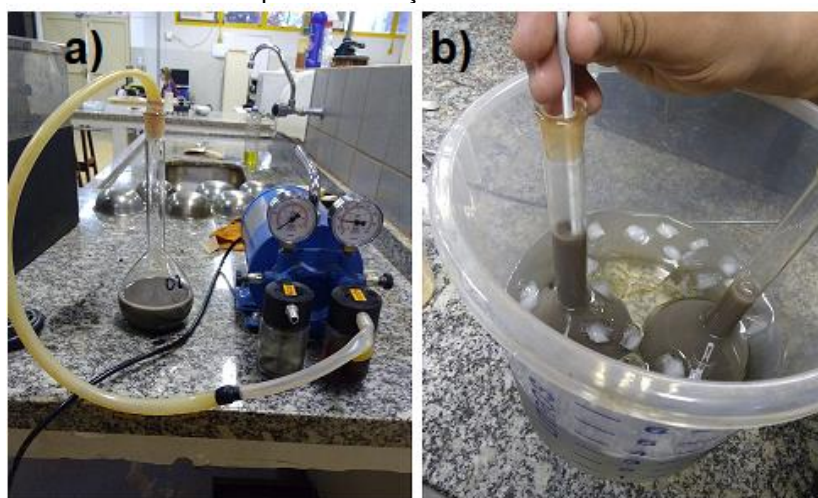
Para os ensaios de determinação dos limites de liquidez e plasticidade foram utilizadas 200 g de cada amostra nas condições finais indicada na seção 4.1. As especificações e métodos destes ensaios seguiram as recomendações das normas técnicas NBR 6457:2016 e NBR 6459:2016. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Transportes e Geotecnia da Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia (FAENG) da UFMS.

4.2.3 Massa Específica dos Sólidos

A massa específica dos sólidos é uma propriedade física que diz respeito quão mais ou menos densos são os grãos de argila em relação a água. Para isso é obtida a relação entre a massa de um dado volume de argila e a massa de um volume igual de água a 20 °C, nessa medida são incluídos os vazios impermeáveis e excluídos os vazios permeáveis e os vazios entre os grãos.

As massas específicas dos grãos das amostras de argila foram determinadas conforme norma NBR 6508/84, que prescreve o método de determinação da massa específica dos grãos de solos menores que 4,8 mm por meio de um picnômetro, cujo esquema básico está representado na Figura 18 a seguir.

Figura 18 –a) Argila diluída em processo de vácuo e c) Resfriamento da solução de argila com água para verificação da massa.



Para calcular a massa específica dos grãos de argila, adotou-se a seguinte equação:

$$\rho_s = \frac{M_1}{M_1 + [M_3 - M_2]} \times \rho_{\text{água}T} \quad (1)$$

Onde:

ρ_s = Massa específica dos grãos de argila (g/cm³)

$\rho_{\text{água}T}$ = Massa específica da água na temperatura T de ensaio, obtida na Tabela da NBR6508/84.

M1 = Massa do solo úmido (g)

M2 = Massa do balão + solo úmido + água na temperatura T de ensaio (g).

M3 = Massa de calibração do Balão + água na temperatura de ensaio (g).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Transportes e Geotecnia da Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia (FAENG) da UFMS.

4.2.4 Difractometria de Raios X - DRX

A Difractometria de Raios X é uma técnica versátil que pode ser usada para identificar quaisquer substâncias cristalinas, como a maioria dos argilominerais, através da determinação da estrutura cristalina e do espaçamento interplanar [34].

Esta técnica se baseia no fenômeno da difração ao submeter um material cristalino a um feixe monocromático de raios X. Como os comprimentos de onda de raios X são aproximadamente do mesmo tamanho que os espaçamentos interatômicos do material cristalino ocorre a difração. Neste fenômeno, raios X espalhados pela amostra apresentam máximos de intensidade em direções (ângulos) bem definidas, determinadas pelas características cristalinas do material como parâmetro de rede e tipos atômicos constituintes. Desta forma, é possível através da

determinação dessas direções de espalhamento e da intensidade relativa dos raios X espalhados determinar qual é o material constituinte da amostra [3,34].

Para tal, é utilizada fundamentalmente a lei de Bragg, que especifica a condição para a difração de raios X, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) [34]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Sendo que n é número inteiro, λ refere se ao comprimento de onda dos raios X incidentes e d é a distância interplanar.

Para as caracterizações por DRX, foram utilizadas amostras das argilas *in natura* (crua) e fragmentos dos corpos de prova queimados nas diferentes temperaturas conforme indicado na seção 4.32, os quais foram previamente moídos em almofariz e passadas em peneira ABNT 40.

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Metalurgia do IFMS através do difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo 6100, sendo os parâmetros de varredura de $8^\circ - 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$ e fonte de radiação $\text{Co-K}\alpha$ $1,7891 \text{ \AA}$.

4.3 ENSAIOS E ANÁLISES EM CORPOS DE PROVA

O comportamento das propriedades físicas das argilas em função da temperatura de queima foi avaliado em corpos de prova. Os ensaios e análises empregados são descritos a seguir.

4.3.1 Preparação das argilas antes das prensagens

Amostras das argilas moídas e preparadas, conforme indicado na seção 4.1, passaram por processo de homogeneização do teor de umidade. A água absorvida foi eliminada por secagem em estufa à 110°C durante 24 horas com resfriamento até a temperatura ambiente na própria estufa.

Após a homogeneização do teor de humidade, foi feita a adição de água em percentuais controlados. Para amostra de argila geológica foi adotada a seguinte receita: à cada 100 g de argila foi adicionado 20 g (20%p.) de água destilada. Para argila sintética, a receita seguida foi: para cada 100g dessa argila, adicionou-se 35g (35%p.) de água destilada. A argila e água foram misturadas até que todos os grãos de argila estivessem umedecidos e a massa estivesse plástica.

A diferença entre as receitas decorre é decorrente do fato que em percentuais inferiores de umidade, a argila sintética não atingiu a plasticidade adequada para a moldagem dos corpos de prova.

4.3.2 Conformação e queima dos corpos de prova

Aproximadamente 60g da mistura de argila umedecida, conforme seção anterior, foi utilizada para conformação de cada corpo de prova. A mistura foi colocada dentro de um molde metálico com as seguintes dimensões: comprimento 100 mm, altura 38 mm e largura 51 mm. Em seguida, levado à prensa hidráulica manual MARCON MPH15 com capacidade de até 15 toneladas, na qual recebeu uma pré-carga de 125 kgf para melhor acomodação da mistura e saída do ar. Depois aplicou-se uma carga de 250 kgf durante 45 segundos.

Recém-prensados, os corpos de prova foram limpos com pincel de cerdas macias para remoção de rebarbas e, em seguida, identificados com código, pesados em uma balança eletrônica digital com precisão na ordem de $\pm 0,001\text{g}$ e, com paquímetro de precisão da ordem de 0,01mm mensurou-se as suas dimensões.

Por meio dessas medições, o volume e densidade de cada corpo de prova “verdes” foram determinados, assim nomeados por serem medições tomadas antes da secagem em estufa. Depois disso, tais corpos de prova são levados para secagem a 110 °C em estufa por 24 horas visando a remoção da umidade, sendo então denominados medidas a seco.

Após as secagens e tomadas as medidas a seco, os corpos de prova, individualmente, foram destinados à queima em forno tubular Nabetherm modelo

RHTH 120/300/16 para altas temperaturas. As temperaturas de queima deram-se nos seguintes patamares: 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. Em cada temperatura de queima citada, foram queimados três corpos de prova de cada tipo de argila por 3 horas, sem uso de fluxo de gás, ou seja, em ar atmosférico. O aquecimento até atingir o patamar foi fixado em 3 horas, e o resfriamento até a temperatura ambiente aconteceu no próprio forno. Após a queima as massas e dimensões dos corpos cerâmicos foram determinadas.

Vale ressaltar que todas as medidas de dimensões foram tomadas sempre nos mesmos pontos no intuito de amenizar as imperfeições geométricas que por ventura existissem nos corpos de prova.

4.3.3 Massa Específica Aparente - MEA

A massa específica aparente é a razão entre a massa de uma amostra pelo seu volume aparente, ou seja, o volume que inclui os vazios permeáveis e impermeáveis do material. O cálculo do MEA foi realizado pela fórmula:

$$MEA = \frac{M}{V_a} \quad (3)$$

Em que: M é a massa da amostra e V_a , o volume aparente.

As massas dos corpos de prova foram obtidas por pesagens em balança e os volumes aparentes determinados pelo processo geométrico, ambos obtidos antes e após as queimas.

O cálculo geométrico do volume aparente (V_a) dos corpos de prova é calculado pela seguinte equação:

$$V_a = C.L.e \quad (4)$$

Sendo que C é o comprimento, L é a largura, e é a espessura do corpo de prova.

4.3.4 Retração Linear - RL(%)

Os corpos cerâmicos de argila estão sujeitos a alterações dimensionais em decorrência de processos físicos e/ou físico-químicos durante a secagem e a queima, essas variações são denominadas de expansão ou retração linear.

Para determinação da retração linear, as dimensões dos corpos verdes, secos em estufa, e após queima foram medidas com um paquímetro digital Mitutoyo, com resolução de 0,01mm.

A retração linear após secagem em estufa a 110°C, RLs(%), foi calculada através da equação a seguir:

$$RLs(\%) = \frac{Cv - Cs}{Cv} * 100 \quad (5)$$

Onde: Cv é o comprimento do corpo de prova verde e Cs é o comprimento do corpo de prova seco em estufa.

A equação utilizada para determinar a retração linear após queima, RLq (%), é dada por:

$$RLq(\%) = \frac{Cs - Cq}{Cq} * 100 \quad (6)$$

Em que: Cq é o comprimento do corpo de prova após a queima e Cs é o comprimento do corpo de prova seco em estufa.

4.3.5 Perda de Massa ao Fogo - PF(%)

Este ensaio visa avaliar o comportamento do corpo cerâmico de material argiloso durante a queima, medindo-se a diferença a massa deste antes e depois da queima, o resultado é expresso em porcentagem (%) [35].

Para isso, os corpos de prova secos em estufa foram pesados com o auxílio de uma balança digital (precisão de $\pm 0,01g$), denominada massas secas em estufa, Ms.

Após a queima desses corpos de prova novas pesagens foram realizadas para determinar a massa queimada M_q . Com estes valores, a perda de massa ao fogo foi calculada com a equação a seguir:

$$PF\% = \frac{M_s - M_q}{M_s} * 100 \quad (7)$$

4.3.6 Absorção de Água - AA(%)

A absorção de água é dada pelo quociente da massa de água absorvida pelo corpo de prova, saturado de água e sem excesso superficial, pela massa do corpo de prova queimado [6].

Para obtenção do AA(%), os corpos de prova foram pesados após o processo de queima, para determinação das massas secas (m_s), em uma balança eletrônica de precisão *Ohaus Adventure, Modelo ARD110*. Na sequência, eles foram colocados em um recipiente com água durante 24h e enxutos com um pano umedecido após a retirada da imersão. Novas medidas de massa após esse procedimento foram feitas para determinar as massas saturadas (m_u). A seguinte equação foi utilizada para determinara o valor de absorção de água:

$$AA\% = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (8)$$

4.3.7 Curva de Gresificação

As principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a queima são a diminuição da porosidade, que pode ser caracterizada pela absorção de água (AA), e a retração, que é geralmente caracterizada através da retração linear (RL). A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água, AA(%), e retração linear, RL(%), da peça com a temperatura de queima [36].

Essa curva pode ser utilizada com fins tecnológicos na indústria cerâmica, sendo possível identificar a temperatura de queima que irá resultar na faixa de absorção de água desejada e para as dimensões admissíveis do produto cerâmico

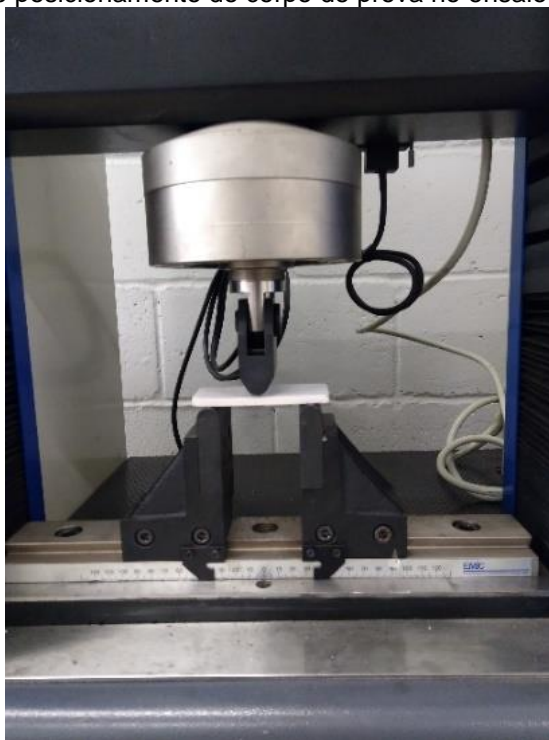
final. Também, pode-se observar a tolerância da massa às variações de temperaturas; controlar a qualidade dos produtos; verificar as variações das características entre diferentes lotes e tomar as ações corretivas necessárias [36].

4.3.8 Determinação do Módulo de Ruptura à Flexão - MRF

Devido a ductilidade extremamente baixa, os corpos de prova cerâmicos não permitem a medição de suas propriedades mecânicas pelo teste de tração convencional, que é amplamente utilizado para metais [3].

Uma maneira de se obter informações a respeito da resistência mecânica destes é através do módulo de ruptura à flexão, que exprime a tensão máxima resistida pelo material nas fibras mais externas no momento da ruptura, seja no lado de compressão ou de tração da amostra, através de um carregamento de flexão por três pontos. A Figura 19 demonstra a configuração típica de um ensaio de flexão por 3 pontos.

Figura 19 –Detalhe do posicionamento do corpo de prova no ensaio de flexão por 3 pontos.



O valor do módulo de ruptura à flexão depende da distribuição granulométrica e da composição mineralógica da argila, além de outras variáveis, tais como: pressão de prensagem e temperatura de queima [6].

Para este ensaio, foram adotados os corpos de prova após queima, posicionados sobre dois apoios distantes 70 mm entre si e uma carga crescente aplicada no centro dos corpos de prova com velocidade de ensaio de 5 mm/min (avanço da célula de carga). Os valores obtidos decorrem dos ensaios realizados em 3 corpos de prova para cada temperatura de queima citada, num total de 15 corpos de prova para cada tipo de argila.

Para este ensaio foi utilizada a máquina universal de ensaios da marca Emic modelo DL10000 com uma célula de carga TRD 28 (1000 kN), como mostrado na Figura 30, no laboratório de Materiais do Centro Universitário Anhanguera de Campo Grande.

Figura 20 - Máquina: Emic DL10000 configurada para ensaio de flexão por 3 pontos.



Ressalta-se que os valores de MEA, PF(%), AA(%), RL(%) e MRF foram determinados a partir das médias entre três resultados obtidos para cada temperatura de queima e o erro refere-se ao desvio padrão em relação a essas médias.

4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Nesta análise adota-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), o qual usa um feixe concentrado de elétrons de alta energia para gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas. Os sinais que derivam de interações de elétron-amostra revelam informações sobre a amostra, incluindo morfologia externa (textura), composição química e estrutura cristalina e orientação dos materiais que a compõem [37].

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada visando a análise morfológica superficial, poros e microestrutura dos corpos de cerâmicos das argilas submetidos às diferentes temperaturas de queima. Pequenos fragmentos das amostras foram suportados em porta-amostra de cobre contendo uma fita de carbono. Após o preparo, as amostras sofreram metalização com ouro para então, serem analisadas. O equipamento utilizado foi um JEOL modelo JSM-6380 do Laboratório Multiusuário de Análises de Materiais do Instituto de Física da UFMS.

4.3.10 Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser -LIBS

LIBS é uma técnica espectroscópica de emissão atômica que utiliza pulsos de laser altamente energéticos para provocar a excitação óptica da amostra. A interação entre pulsos de laser focalizados e a amostra cria plasma composto de matéria ionizada. Emissões de luz de plasma podem fornecer “assinaturas espectrais” de composição química de muitos tipos diferentes de materiais em estado sólido, líquido ou gasoso. Assim, essa técnica fornece uma análise química fácil, rápida e *in situ* com uma precisão razoável, limites de detecção e custo [38].

Para determinar a composição química elementar das argilas, a diferentes temperaturas de queima, foram utilizados os espectros LIBS médios coletados a partir dos corpos dos prova fraturados no ensaio de flexão por três pontos via equipamento de bancada do Laboratório de Ótica e Fotônica do Instituto de Física da UFMS. O equipamento é composto por um espectrômetro Stellarnet, range de 190 nm - 300 nm, resolução de 0,2nm, janela de integração de 2 ms, laser Nd:YAG com largura temporal

de 10 ns e energia de 100 mJ por pulso. Para análise em questão, o delay entre o disparo do laser e a aquisição do espectro foi de 500 ns.

No próximo capítulo serão apresentados os resultados adquiridos com os ensaios e caracterizações descritos neste capítulo, assim como as discussões relacionadas aos dados obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DAS ARGILAS

As curvas de variação de massa TGA em função da temperatura foram analisadas com auxílio das curvas de DTG, sua derivada primeira. Com a curva DTG possibilitou identificar a quantidade de etapas em que decomposição térmica das amostras ocorreram.

Os argilominerais, via de regra, apresentam características de comportamento térmico análogos, como perda de água e transformações de fases. Dessa forma, o comportamento das argilas geológica e sintética a diferentes temperaturas são identificados nas curvas TGA e DTG simultâneas das Figuras 21 e 22, respectivamente, a seguir.

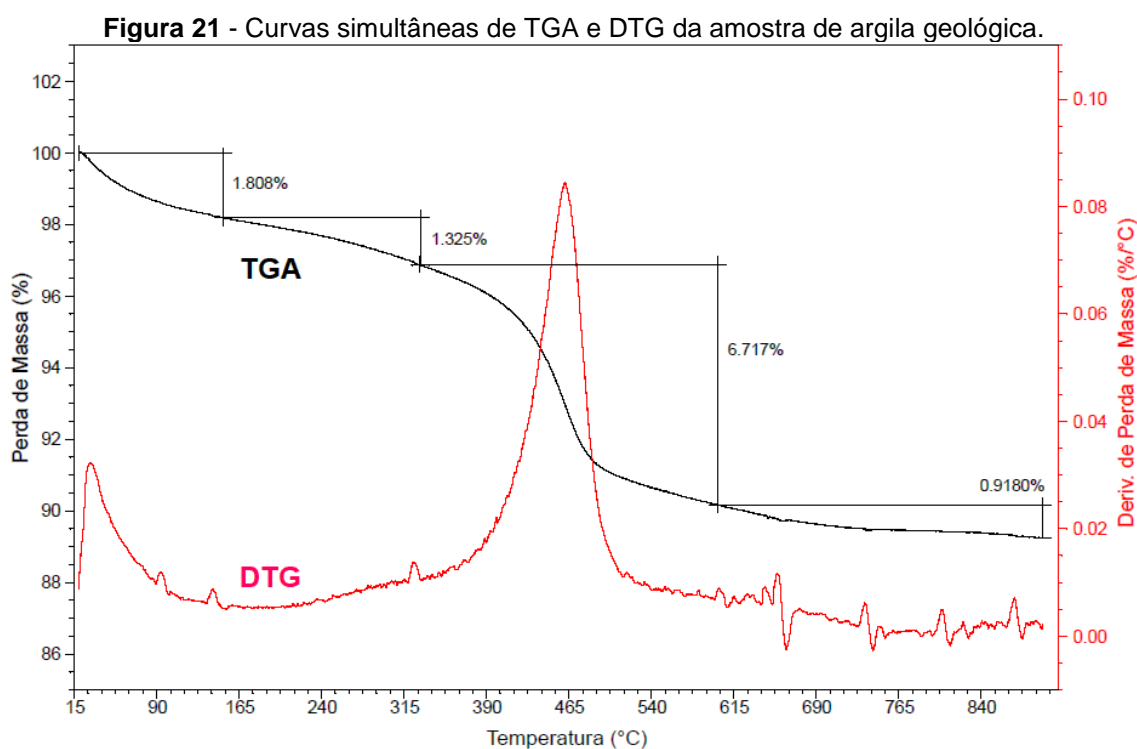
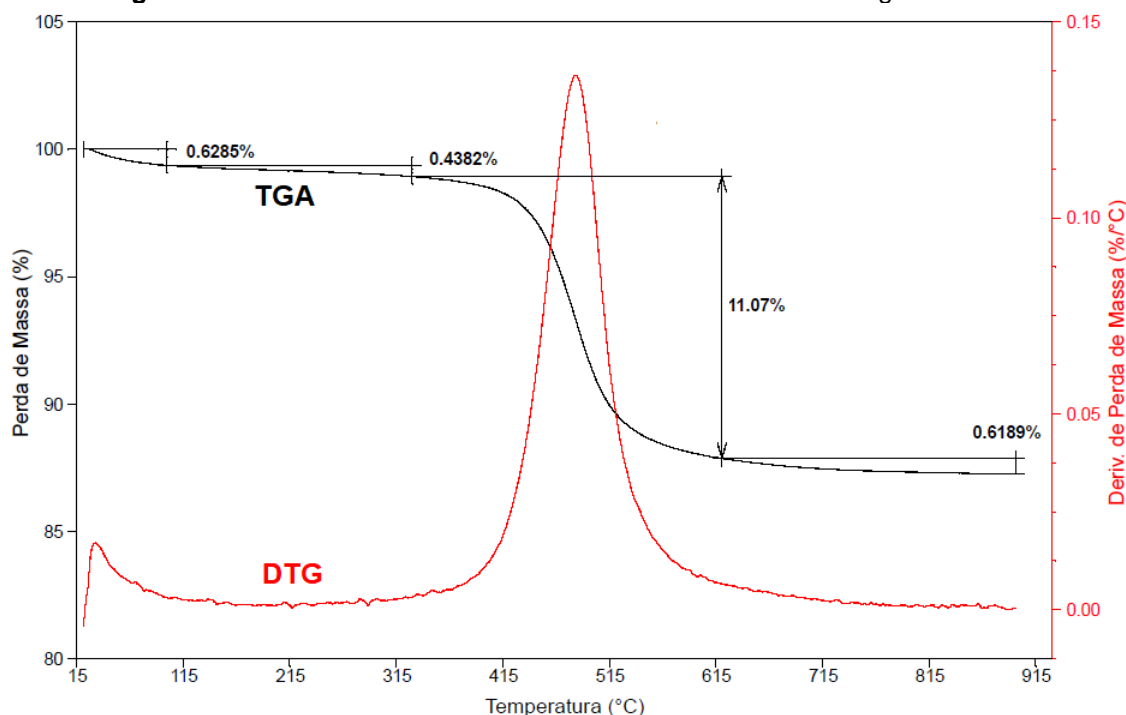


Figura 22 - Curvas simultâneas de TGA e DTG da amostra de argila sintética.



Segundo as curvas TGA e DTG apresentadas, nota-se entre 20 °C e 150 °C, para ambas as amostras, perda de massa associadas à eliminação de água livre, ou seja, aquela absorvida do meio ambiente, sendo em maior percentual para argila geológica. Quando esta água é removida, as partículas de argila coalescem (devido às forças capilares), e ocorre contração do material [39,26,40].

A amostra de argila geológica entre 150 °C e 330 °C tem perda de massa que decorre provavelmente devido à combustão de matéria orgânica e sulfetos. Por outro lado, a argila sintética apresenta variação pouco significativa em sua massa neste intervalo, evidenciando quantidade reduzida de matéria orgânica em sua composição que pode influir diretamente no seu comportamento plástico [39,26]

As maiores perdas de massa ocorreram entre 330 °C e 600 °C, as quais estão relacionadas à dissociação da água de constituição ou desidroxilação dos argilominerais presentes. Refere-se a perda de água quimicamente combinada da argila. Esta é a água que faz parte da estrutura molecular da argila, não a água anteriormente descrita que está entre as partículas da argila. A exemplo das hidroxilas que compõem o argilomineral do grupo caulinita, em que caulinita é transformada em

metacaulinita tornando-se instável. Com a perda água de constituição as propriedades argilosas, associadas à plasticidade, são perdidas de modo irreversível [39,40].

Entre 600 °C e 900 °C acontece uma pequena perda de massa em consequência da decomposição dos carbonatos, os quais se transformam em óxido de cálcio e não reagem com os silicatos [39,40].

As perdas de massa dos fenômenos térmicos descritos anteriormente sofridos pelas amostras estão indicadas na Tabela 3.

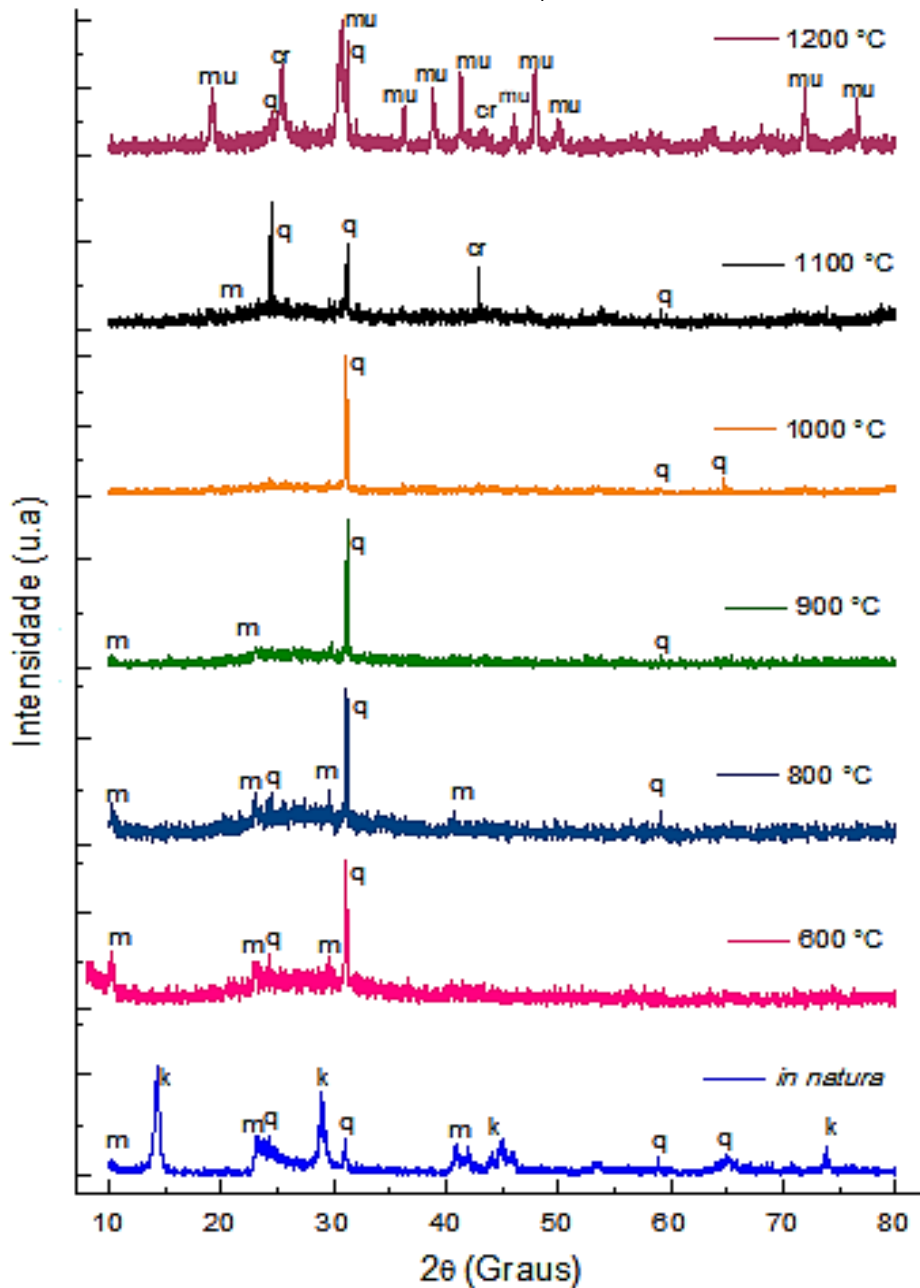
Tabela 3 – Percentuais de perda de massa identificados através da curva TGA.

Amostras	Água Livre (H₂O)	Matéria Orgânica/Sulfetos	Desidroxilação (Oh)	Descarbonatação	Total
Argila Geológica	1,808%	1,325%	6,717%	0,9180%	10,76%
Argila Sintética	0,6285%	0,4382%	11,07%	0,6189%	12,75%

5.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS ARGILAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

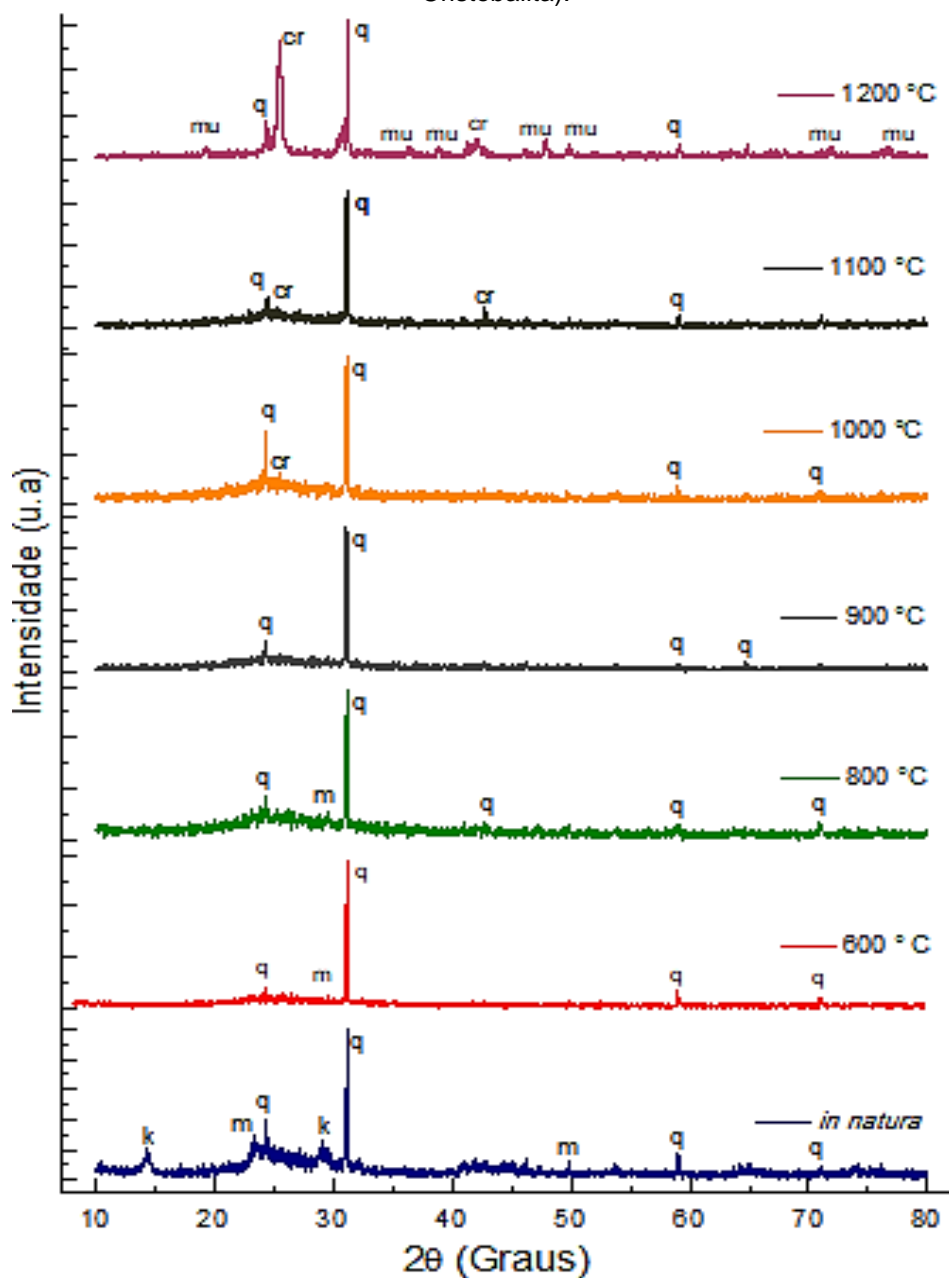
A composição mineralógica das amostras de argila *in natura* ou crua e as transformações de fase decorrentes do processo de queima a 600 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C são apresentadas nas Figuras 23 e 24. As identificações qualitativas de fases foram efetuadas via software Qualx2.0, cujos padrões de difração são da *Crystallography Open Database* (COD) disponibilizados na base POW_COD [41].

Figura 23 - Difratoograma de raios X da argila sintética *in natura* e submetida a diferentes temperaturas de queima (abreviaturas: k – Caulinita, q – Quartzo, m – Moscovita, mu - Mulita, cr - Cristobalita).



De acordo com o difratograma da Figura 23 é possível observar que a argila sintética *in natura* é composta por caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), moscovita, ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$), e quartzo, SiO_2 . Embora uma análise quantitativa não tenha sido realizada o difratograma indica que a caulinita é preponderante sobre o quartzo.

Figura 24 - Difratoograma de raios X da argila geológica *in natura* e submetida a diferentes temperaturas de queima (abreviaturas: k – Caulinita, q - Quartzo, m – Moscovita, mu - Mulita, cr – Cristobalita).



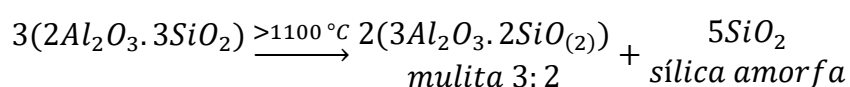
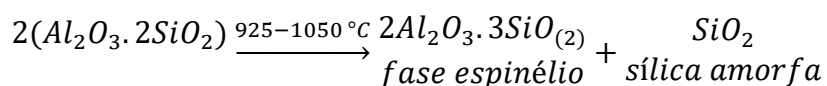
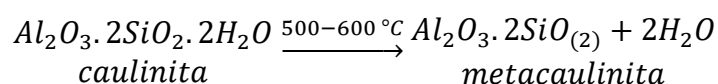
O difratograma da argila geológica *in natura*, Figura 24, revela composição mineralógica semelhante ao da amostra de argila sintética *in natura*; apesar dos picos do argilomineral caulinita possuírem menor intensidade em relação ao quartzo.

A caulinita, presente em ambas as amostras, não está sujeita aos efeitos de temperatura abaixo de 300 °C, mas desaparece completamente a uma temperatura

de queima de 600 ° C. Isso se dá devido à perda de grupos hidroxila (desidroxilação), transformado em metacaulinita acima de 450 °C [6], conforme observado nas curvas TGA e DTG na seção anterior.

Assim, os difratogramas das amostras sinterizadas à 600 °C, 800 °C, 900 °C e à 1000 °C apresentam picos relativos somente ao quartzo e a moscovita. Acima de 1000 °C, a intensidade do pico de quartzo começa a diminuir devido à dissolução e à conversão de uma parte de SiO₂ em cristobalita, que é uma das fases alotrópicas do quartzo presente na forma de sílica livre [42]. O pico da cristobalita aumenta de intensidade na sinterização a 1200 °C, sendo de maior intensidade na argila geológica, o que pode estar relacionado ao alto percentual de SiO₂ na sua composição.

Além da cristobalita e quartzo, uma presença significativa de picos da fase do argilomineral mulita são identificados nas amostras de argila queimadas a 1200°C. Este argilomineral é formado a partir da caulinita que se encontrava em sua forma não cristalina, conforme pode ser observado na sequência de reações térmicas a seguir [43].



Do ponto de vista de propriedades físicas, a mulita auxilia na estabilidade dimensional dos corpos cerâmicos e na sua resistência mecânica, uma vez que exerce um papel estruturante [44].

Pode-se dizer, então, que ambas argilas analisadas são caulínicas, porém, com base nos padrões de difração observa-se que as amostras de argila geológica

apresentam caulinita mal cristalizada, devido à baixa intensidade dos picos de difração.

5.3 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR DAS ARGILAS ATRAVÉS DE LIBS

Os espectros LIBS das Figuras 25 e 26 a seguir mostram os picos indicativos dos elementos químicos presentes nas argilas geológica e sintética, respectivamente.

Figura 25 - Espectros LIBS das amostras de argila geológica a diferentes temperaturas de queima.

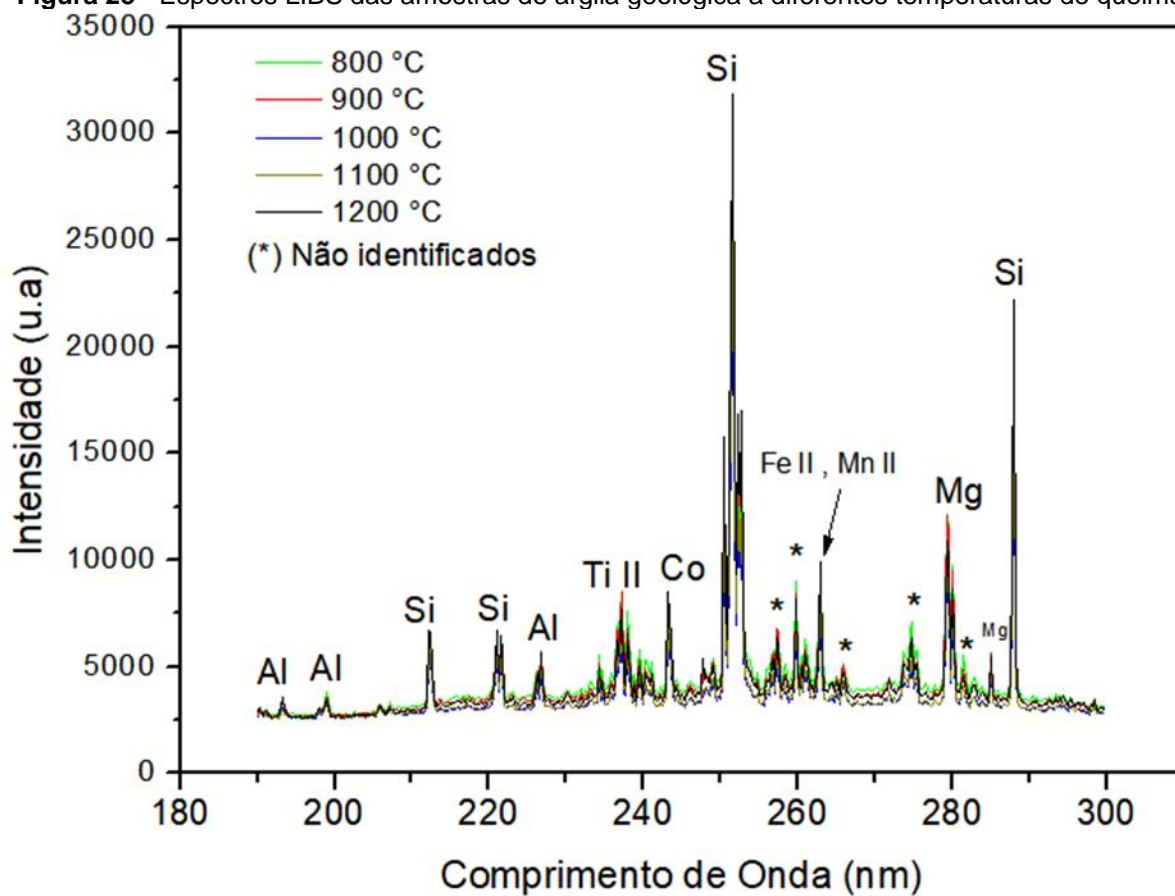
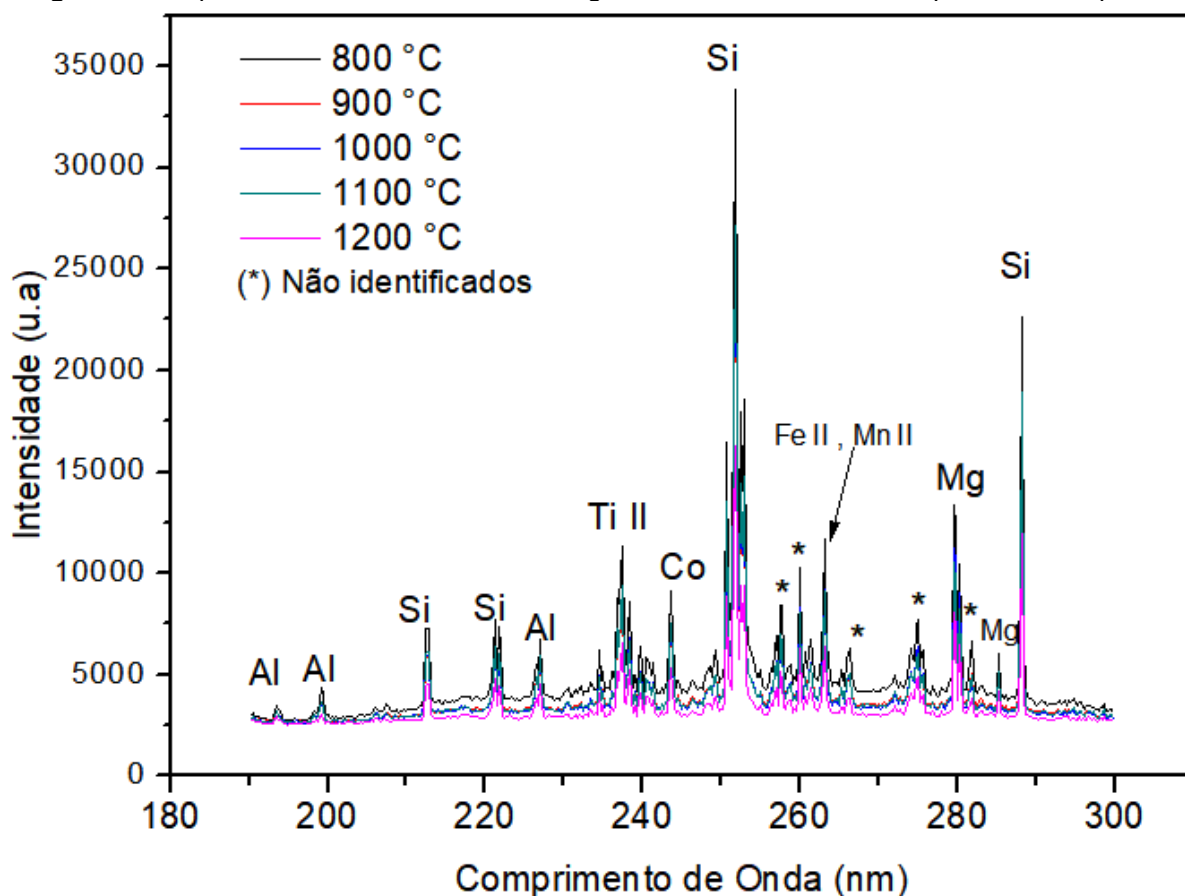


Figura 26 - Espectros LIBS das amostras de argila sintética a diferentes temperaturas de queima.



As análises elementares obtidas por LIBS para corpos cerâmicos de ambas argilas têm boa concordância com a análise mineralógica obtida a partir da DRX, conforme apresentado na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Resultados de análise de DRX e LIBS de corpos cerâmicos geológico e sintético.

Minerais Identificados por DRX	Elementos Identificados por LIBS	
	Majoritário	Minoritário
Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Alumínio (Al) Silício (Si)	Ferro (Fe) Titânio (Ti) Cobalto (Co) Magnésio (Mg) Manganês (Mn)
Moscovita - $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
Mulita - $\text{Al}_6\text{O}_5(\text{SiO}_4)_2$		
Quartzo/Cristobalita - SiO_2		

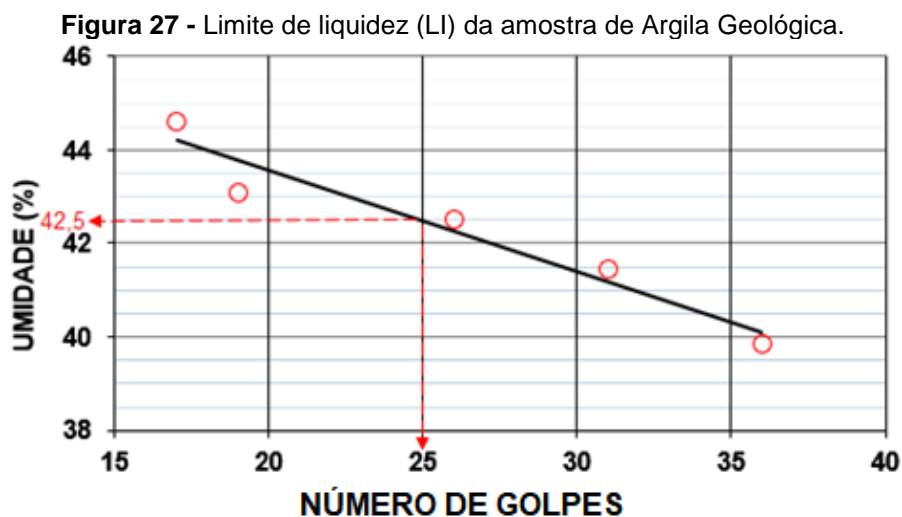
Conforme os resultados mostrados na Tabela 4, observa-se que as argilas geológica e sintética possuem silício e alumínio como elementos predominantes uma

vez que estes são os elementos em maior quantidade na matéria-prima dos corpos de prova, a argila. Em menor quantidade foram identificados Fe, Ti, Mg, Mn e Co, também, em ambas as amostras.

O Magnésio e o Ferro quando no estado oxidado atuam com fluxos fundentes. Além disso, temos que o Fe, Ti e Mg são os principais agentes corantes dos corpos cerâmicos com cores que vão do amarelo ao vermelho escuro [45].

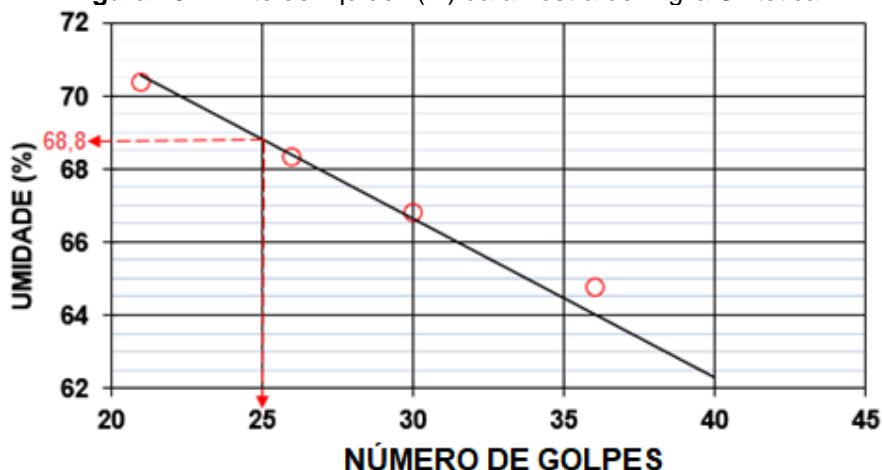
5.4 LIMITES DE CONSISTÊNCIA DE ATTERBERG

Os gráficos das Figuras 27 e 28 apresentam os resultados do limite de liquidez (LI) das amostras de argila geológica e sintética que, por definição, é o teor de umidade para que a ranhura aberta por um cinzel se feche em uma extensão de 1,3 cm com 25 golpes.



Nota-se que através do limite de liquidez da argila geológica demonstrado na Figura 27, que esta argila passa do estado plástico para fluir como um líquido quando agitada ligeiramente sob umidade de 42,5%.

Figura 28- Limite de liquidez (LI) da amostra de Argila Sintética.



A argila sintética apresentou limite de liquidez superior ao da geológica, a qual precisou de 68,8% de umidade para essa mudança de estado plástico para líquido.

A Tabela 5 exhibe os resultados dos testes de plasticidade segundo os limites de Atterberg.

Tabela 5 - Limites de Atterberg das amostras de argila.

AMOSTRA	Limite de Plasticidade (LP)	Limite de Liquidez (LI)	Índice de Plasticidade (IP)
Argila Geológica	22,0%	42,5%	22,5%
Argila Sintética	36,0%	68,8%	32%

O índice de plasticidade (IP) é utilizado na classificação do solo e em correlações com outras propriedades [46]. Desta forma, Atterberg fez correlações entre o IP, o tipo de solo e o grau de plasticidade que este apresenta conforme Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 - Tipos de solos baseados em índice de plasticidade (IP) [46].

Índice de Plasticidade (%)	Tipo de solo	Grau de plasticidade
0	Areia	Não plástica
<7	Silte	Plasticidade baixa
7-17	Argila siltosa	Plasticidade média
>17	Argila	Altamente plástica

Assim, baseando-se nos valores da Tabela 6, as amostras são classificadas como argilas altamente plásticas ($IP > 17$). Além disso, ambas apresentaram valores altos para o limite de plasticidade (LP), que possui uma importante aplicação tecnológica, pois indica o percentual mínimo de umidade necessária para atingir uma condição de plasticidade.

O teor de umidade para a moldagem dos corpos de prova para as queimas refletiu os resultados dos limites de plasticidade encontrados. Em virtude do LP superior apresentado pela amostra de argila sintética em relação à amostra de argila geológica, esta precisou de maior umidade para adquirir plasticidade adequada à moldagem. A argila sintética necessitou 35%p. de água para poder ser moldada, ante 20%p. aplicados à argila geológica. Como se nota, os valores de umidades citados estão bem próximos aos LP determinados pelos ensaios, 36% e 22%, para argila sintética e geológica, respectivamente.

5.5 MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS

Os resultados da massa específica dos grãos de argila são apresentados na Tabela 7, cujos valores indicam quão mais ou menos densas as partículas do solo são em relação a água, ou seja, referem-se à massa de matéria sólida de uma determinada amostra de solo em comparação com um volume igual de água [47].

Tabela 7 – Valores de massa específica dos grãos das argilas.

Amostra	ρ_s [g/cm^3]
Argila geológica	2,36
Argila sintética	2,80

Os valores típicos de massa específica dos grãos de solos e suas classificações são dados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores típicos de massa específica dos grãos de solo. [48]

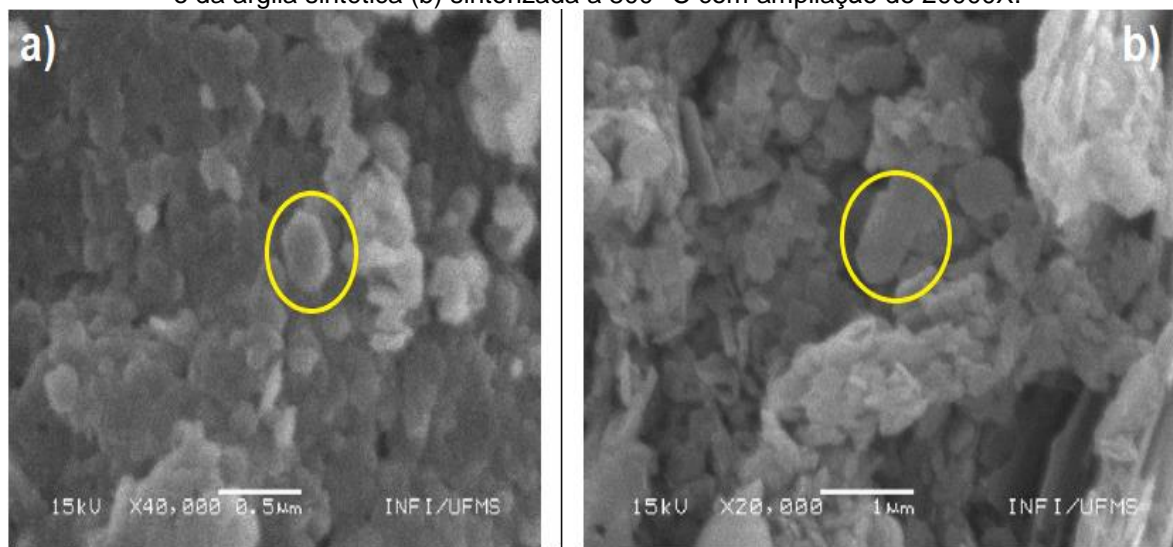
Tipo de solo	Massa específica dos grãos ρ_s [g/cm^3]
Areia	2,65-2,67
Argila inorgânica	2,70-2,80
Solo com mica ou ferro	2.75-3.00
Solo orgânico	1,00-2,60

Nota-se que amostra de argila geológica apresentou $\rho_s = 2,36 \text{ g/cm}^3$, valor característico de solo com quantidades elevadas de matéria orgânica ou partículas porosas, sendo classificada como solo do tipo orgânico. Amostra de argila sintética enquadrou-se como solo inorgânico pela sua $\rho_s = 2,80 \text{ g/cm}^3$, concordando com seu caráter sintético [49,50].

5.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA SUPERFICIAL DOS CORPOS CERÂMICOS

Na Figura 29 são apresentadas as imagens MEV das superfícies dos corpos cerâmicos das argilas geológica e sintética prensados e tratados termicamente a 600 °C e 800 °C, respectivamente.

Figura 29 - Imagens de MEV da argila geológica (a) sinterizada a 600 °C com ampliação de 40000X e da argila sintética (b) sinterizada a 800 °C com ampliação de 20000X.



Nota-se que estas amostras são compostas principalmente de aglomerados com bordas irregulares e de formas arredondadas, resultantes da aglomeração de partículas de morfologia pseudo-hexagonal (destacada com círculo amarelo) em camadas laminares típicas da metacaulinita produzida pela desidroxilação da caulinita em decorrência da faixa de queima adota [6].

As imagens de MEV das Figuras 30 e 31 mostram as microestruturas das superfícies dos corpos cerâmicos das argilas estudadas em ordem crescente de

temperatura de queima, as quais evidenciaram aumento característico da densificação dos corpos cerâmicos com a elevação da temperatura.

Figura 30 – Imagens de MEV das amostras de argila geológica queimadas a 800 °C (A1 e A2), 900 °C (B1 e B2), 1000 °C (C1 e C2), 1100 °C (D1 e D2) e 1200 °C (E1 e E2). Ampliação de 3000X para a amostra A1 e de 10000x para a amostra A2, 2500X para as amostras B1, C1 e D1 e de 20000X para as amostras B2, C2 e D2.

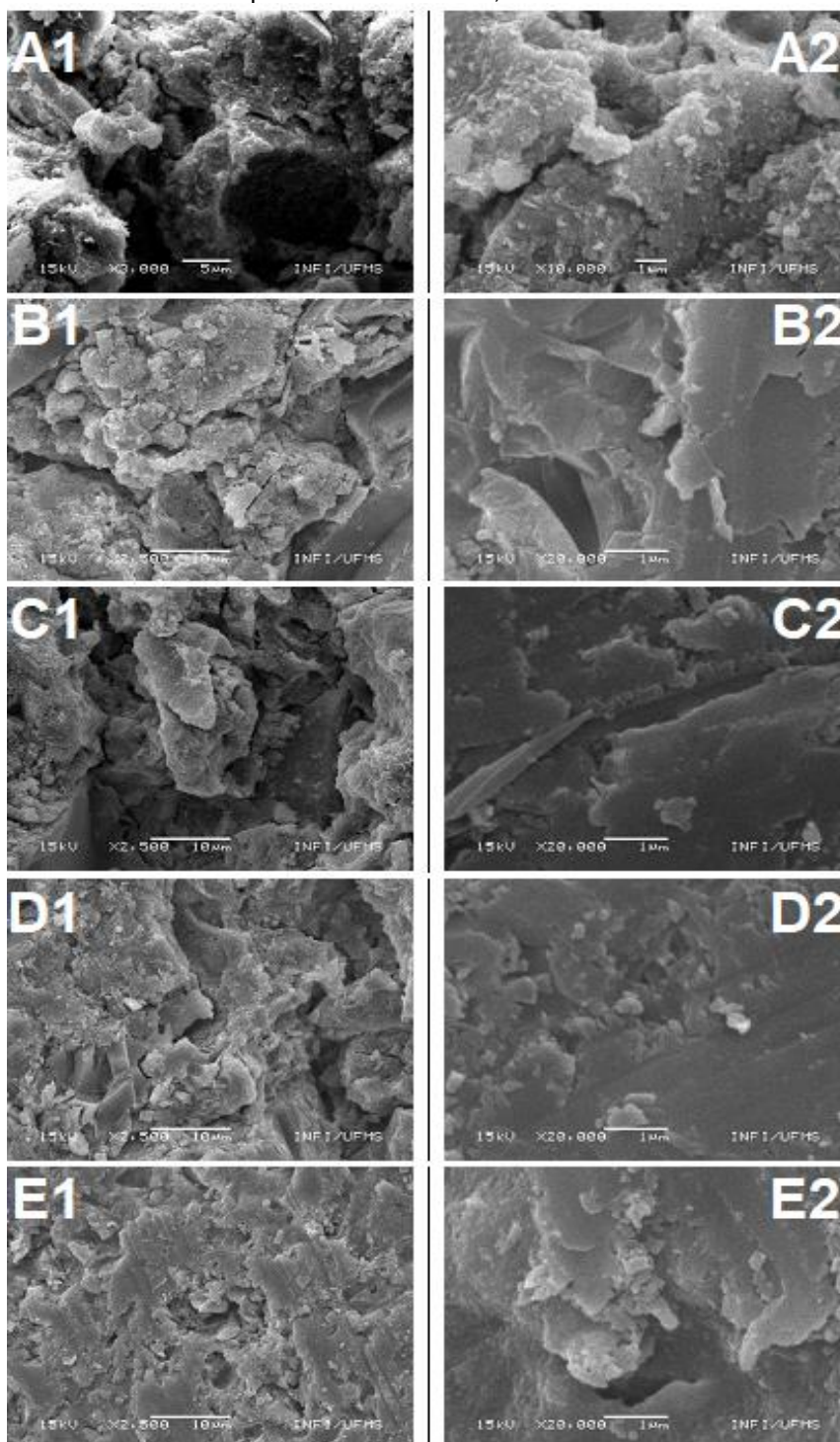
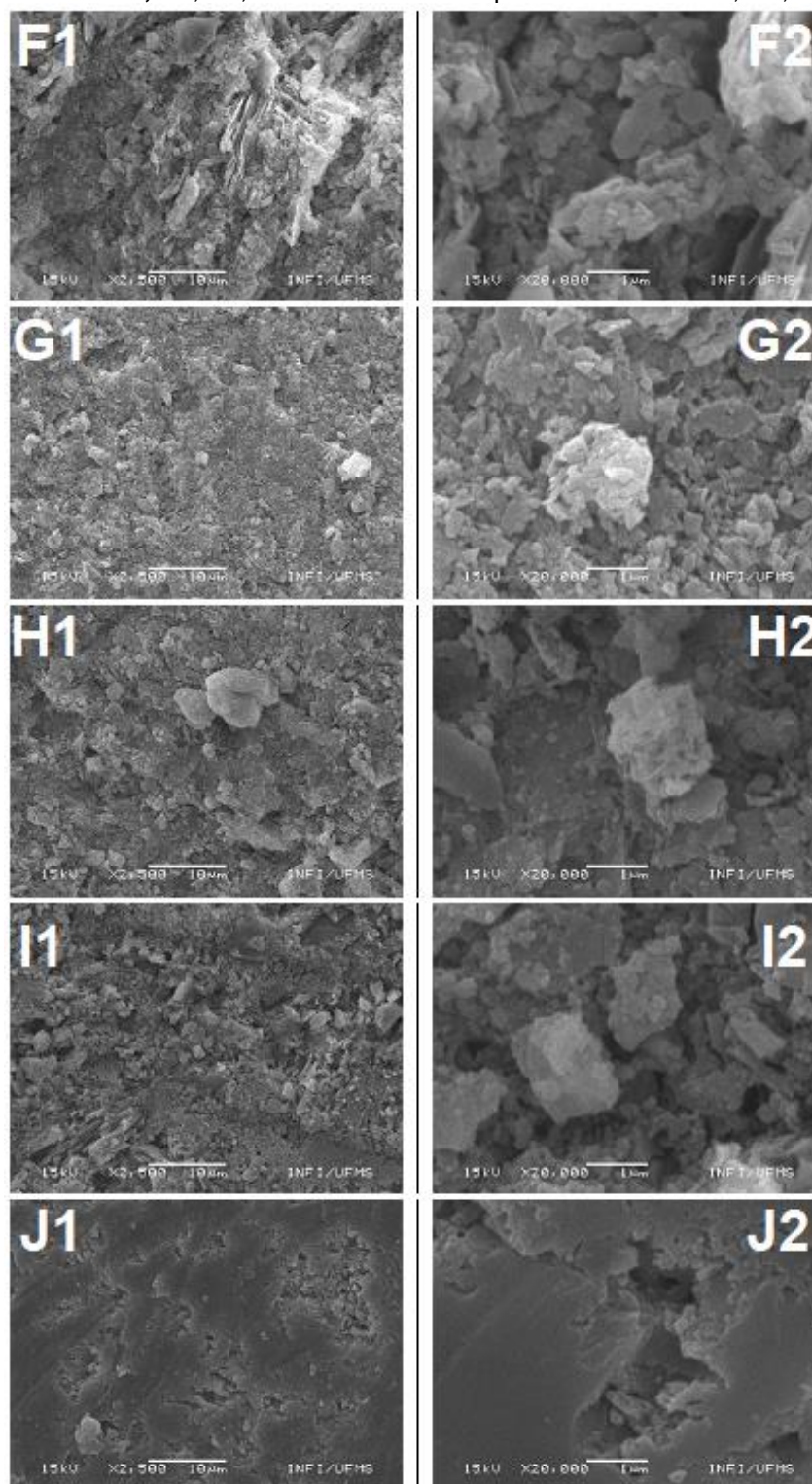


Figura 31 - Imagens de MEV das amostras de argila sintética queimadas a 800 °C (F1 e F2), a 900 °C (G1 e G2), a 1000 °C (H1 e H2), a 1100 °C (I1 e I2) e a 1200 °C (J1 e J2). Ampliação de 2500X para as amostras F1, G1, H1, I1 e J1 e de 20000X para as amostras F2, G2, H2, I2 e J2.



Conforme imagens por MEV da Figura 30, os corpos cerâmicos de argila geológica nas queimas à 800 °C e à 900 °C apresentaram microestruturas grosseiras, com vazios de tamanhos e formas irregulares. Demonstrando que ainda não aconteceu sinterização de estado sólido completo, uma vez que as partículas individuais de argila ainda existem.

Nas queimas acima de 1000 °C, os grãos coalesceram e aumentou-se a densificação, o que pode estar ligado ao começo da formação da fase líquida a qual contribuiu para os vazios entre os grãos reduzirem-se. À 1200 °C, ocorre a vitrificação e a liberação de cristobalita (SiO₂), percebe-se, dessa forma, uma morfologia estrutural muito mais densa que nas queimas anteriores, porém alguns poros ainda podem ser observados.

Nota-se que as superfícies dos corpos cerâmicos de argila sintética, Figura 31, apresentaram estruturas grosseiras, pouco compactadas até 1000 °C, indicando que esta matéria-prima requer temperaturas de queima mais elevadas para que ocorra a sinterização de estado sólido completo. Essa baixa densificação refletiu na resistência mecânica dos corpos conforme será visto adiante. A 1200 °C, observa-se uma superfície lisa e vitrificada com alguns poros isolado, o que caracteriza um bom nível de sinterização.

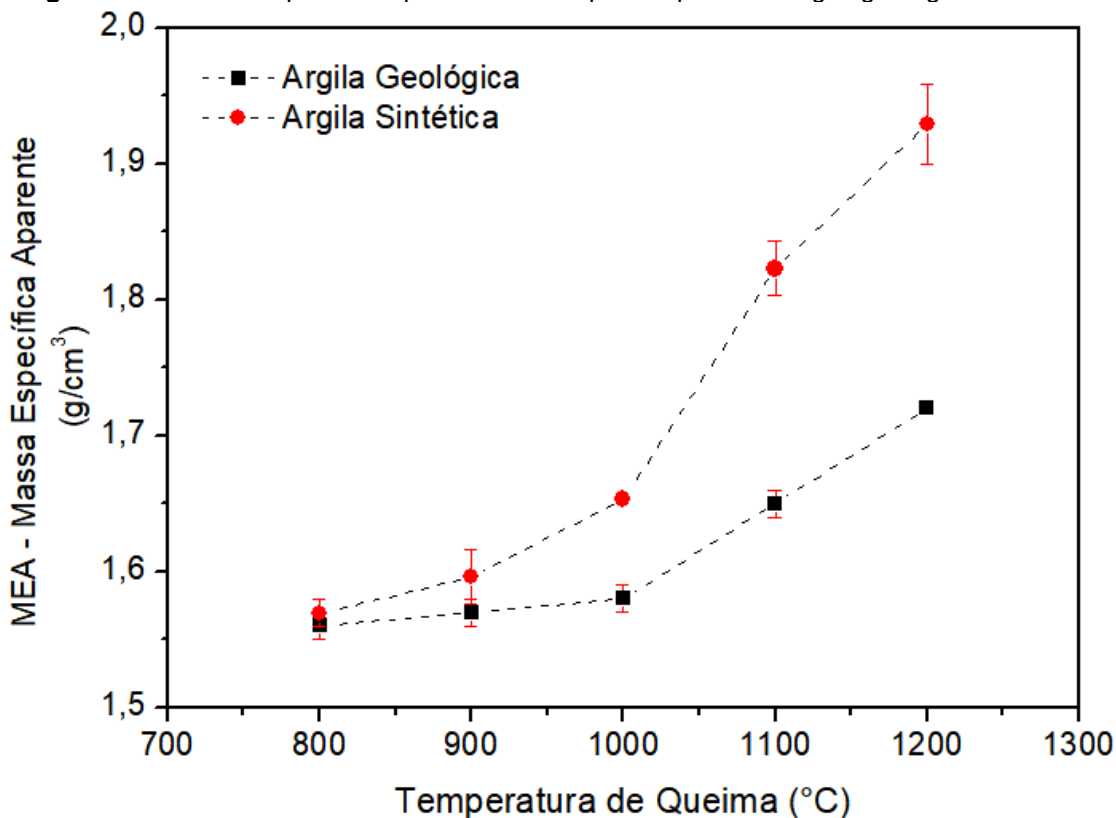
Nas queimas abaixo de 1200 °C, a morfologia da argila geológica apresentou-se melhor densificada que a argila sintética. Além disso, todas as morfologias dos corpos de prova mostraram irregularidades sob análise de MEV. As diferenças de morfologias das superfícies das argilas estão obviamente relacionadas à sua mineralogia, como por exemplo, a presença do argilomineral moscovita que é fonte do óxido de potássio, o qual atua como fundente [6]. A argila geológica pode conter teores elevados de óxidos fundentes, que atuaram como fluxos efetivos na melhoria do processo de densificação por fase vítrea e redução nessa temperatura [51].

O comportamento de densificação é um fator importante, especialmente na seleção de matérias-primas no desenvolvimento da formulação de corpos cerâmicos para a indústria ceramista.

5.7 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

O gráfico da Figura 32 mostra os valores de massa específica aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova das argilas analisadas.

Figura 32 – Massa Específica Aparente dos corpos de prova de argila geológica e sintética.



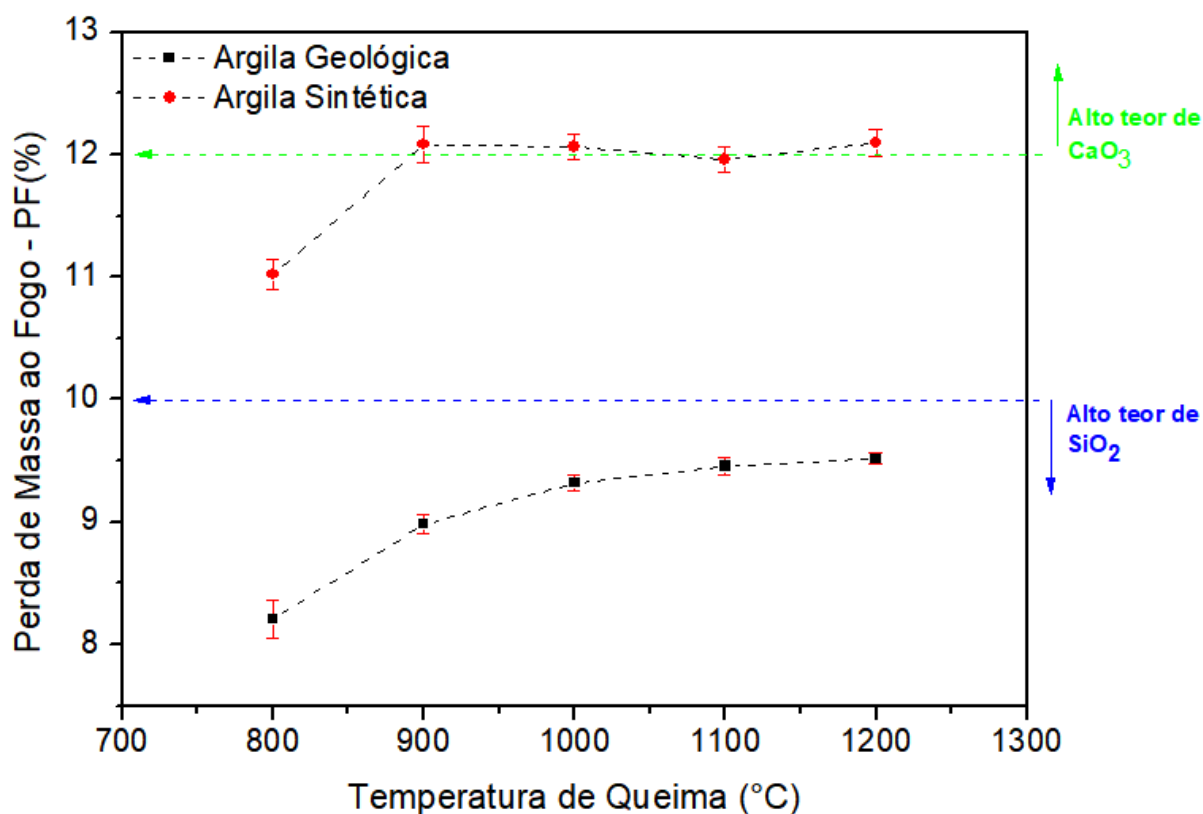
Independentemente do tipo de argila, observa-se que as massas específicas aparentes sofreram pouca alteração até a temperatura de queima de 900 °C, com aumento de 4,5% para a argila sintética e 2% para a geológica. Nas queimas de 1000 °C até 1200 °C, os valores desta propriedade aumentaram de forma mais expressiva, 17% para a argila sintética e 8,8% em para a geológica, indicando o início da gresificação ou vitrificação.

Entorno de 1000 °C ocorre o amolecimento dos silício-aluminatos e assimilação de pequenas partículas menos fundentes, conferindo maior compacidade e dureza ao corpo de prova, assim com a contração resultante da densificação resulta em valores de MEA elevados [40].

5.8 PERDA DE MASSA AO FOGO - PF(%)

No que se refere à perda de massa ao fogo, Figura 33, a 1000 °C e acima, a perda de massa foi quase constante, indicando que as reações ocorreram nas temperaturas mais baixas. Argilas caulíníticas, em geral, mostram uma maior perda de massa em temperaturas abaixo de 600 °C [6], onde há perda de umidade, água estrutural (hidroxilas), hidróxidos (principalmente ferro e alumínio) e matéria orgânica, tal como observado nas curvas TGA e DTG.

Figura 33 - Perda de Massa ao Fogo, PF(%), dos corpos de prova de argila geológica e dos de argila sintética.

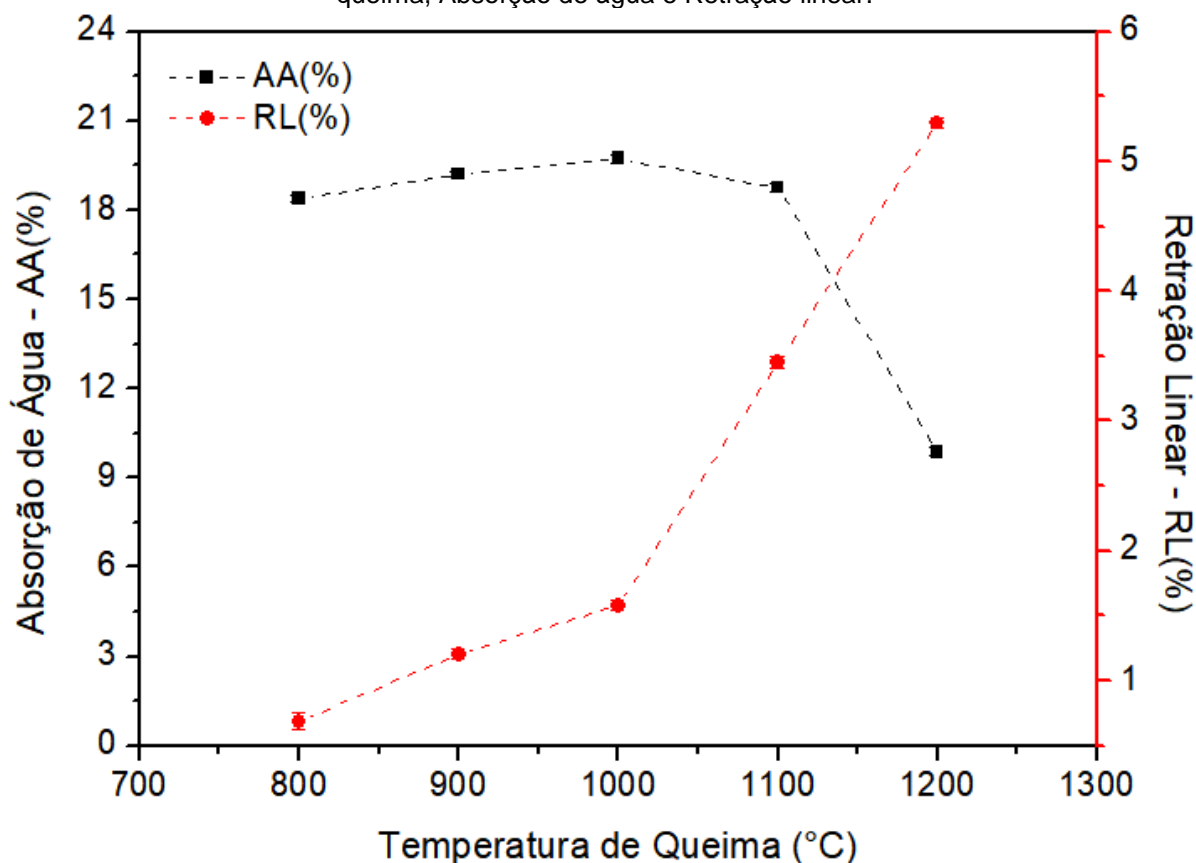


Os corpos de prova de argila geológica apresentaram as menores PF(%) (<10%), o que pode ser explicado devido a presença de componentes magros, como areia, indicando se tratar uma argila rica em quartzo. Uma perda ao fogo elevada ($\geq 12\%$), como no caso da argila sintética, demonstra a presença de calcário [52].

5.9 CURVAS DE GRESIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ARGILA

O comportamento da retração linear e absorção de água em função da temperatura de queima é exposto nos diagramas de gresificação mostrados na Figura 34 e 35.

Figura 34 - Curva de gresificação da amostra de argila geológica em função da Temperatura de queima, Absorção de água e Retração linear.



Para a argila geológica, a retração linear após a secagem em estufa foi, em média, de 0,17%, e com valores abaixo de 1,6% até queima 1000 °C. Após essa faixa de temperatura, devido provavelmente aos processos de recristalização, com formação de novas fases cristalinas, a retração linear atinge 3,45% na queima a 1100 °C e 5,30% a 1200 °C. Com esses valores, nota-se corpos de prova de baixa variações em suas dimensões, o que pode estar associadas ao quartzo presente na mistura, pois ele atua como preenchimento, sendo a fase estável à temperatura de

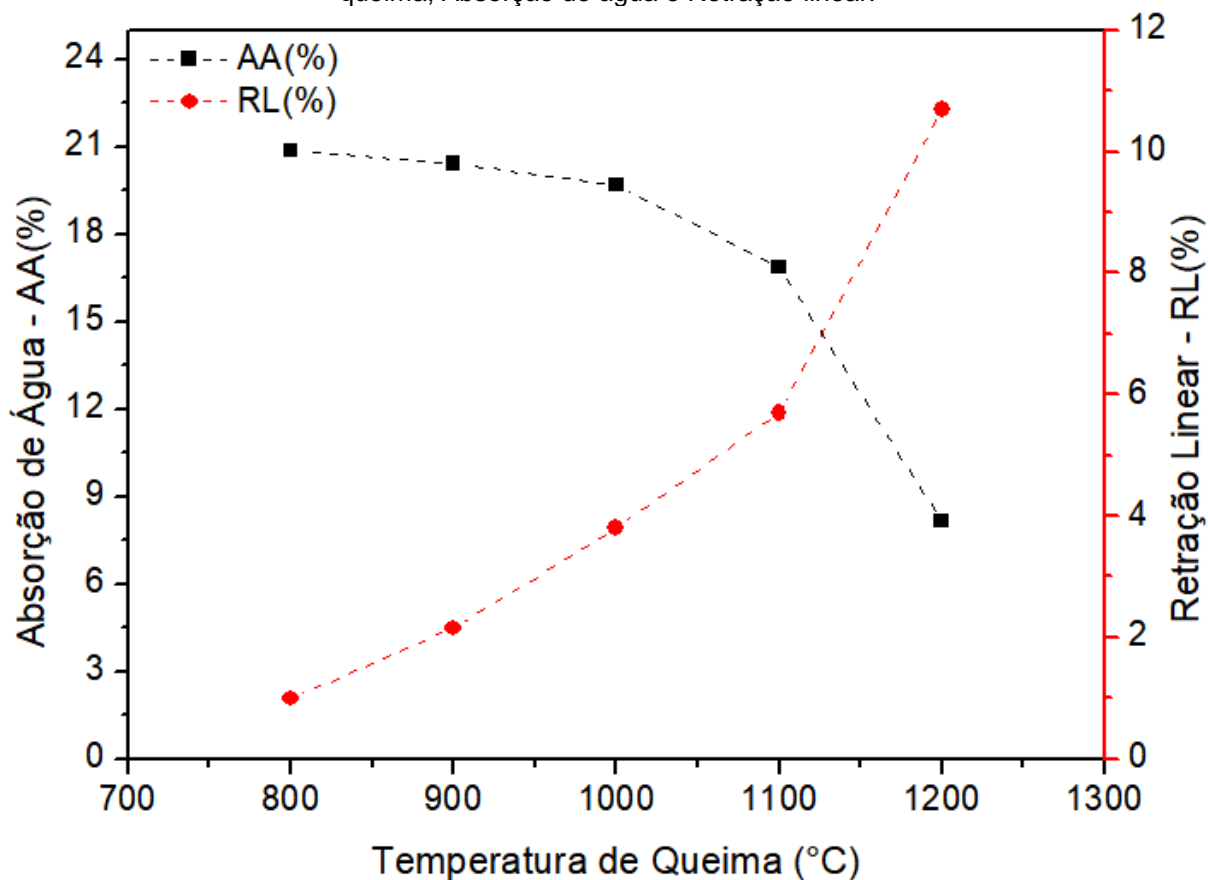
sinterização, reduzindo a retração, atuando no controle da dilatação e na distorção da peça cerâmica [53].

Em relação a absorção de água após queimas a 900 °C e 1000 °C, os corpos cerâmicos de argila geológica apresentaram um leve incremento na absorção de água, este comportamento pode estar associado ao óxido de cálcio formado durante a decomposição do carbonato, como visto nas curvas TG e DTG da Figura 20. Isso acontece porque durante o aquecimento na faixa de temperatura de 800-900 °C, ocorre uma reação entre a fase amorfa, produzida pela decomposição da caulinita e óxido de cálcio que afetam a formação da fase líquida. Esta sequência reacional e a reduzida formação de fase líquida resultam em maior porosidade e maior faixa de queima [54]. Acima de 1000 °C até 1200 °C, ocorre uma mudança acentuada na tendência das curvas, indicando uma diminuição significativa na AA(%) de 19,7% para 9,9%. Essas mudanças decorrem do mecanismo de vitrificação que é a formação da fase líquida, que preenche parcialmente os poros entre as partículas, promovendo densificação dos corpos de prova [55,40].

É importante destacar que corpos de cerâmicos de argila geológica queimados a 800 °C e 900 °C apresentam características similares no que se refere a RL(%) e AA(%), pois essas propriedades físicas variaram pouco nessa faixa de queima.

A argila sintética resultou em corpos cerâmicos cujas retrações lineares foram superiores a argila geológica em todas as faixas de queima, acentuando-se com o aumento da temperatura empregada na queima conforme observa-se no diagrama de gresificação da Figura 35.

Figura 35 - Curva de gresificação da amostra de argila sintética em função da Temperatura de queima, Absorção de água e Retração linear.



Os corpos cerâmicos sinterizados à 900 °C retraíram em média 2,16%, e à 1000 °C e 1100 °C retraíram, respectivamente, 3,81% e 5,7%. Na queima a 1200 °C houve a retração máxima de 10,69%.

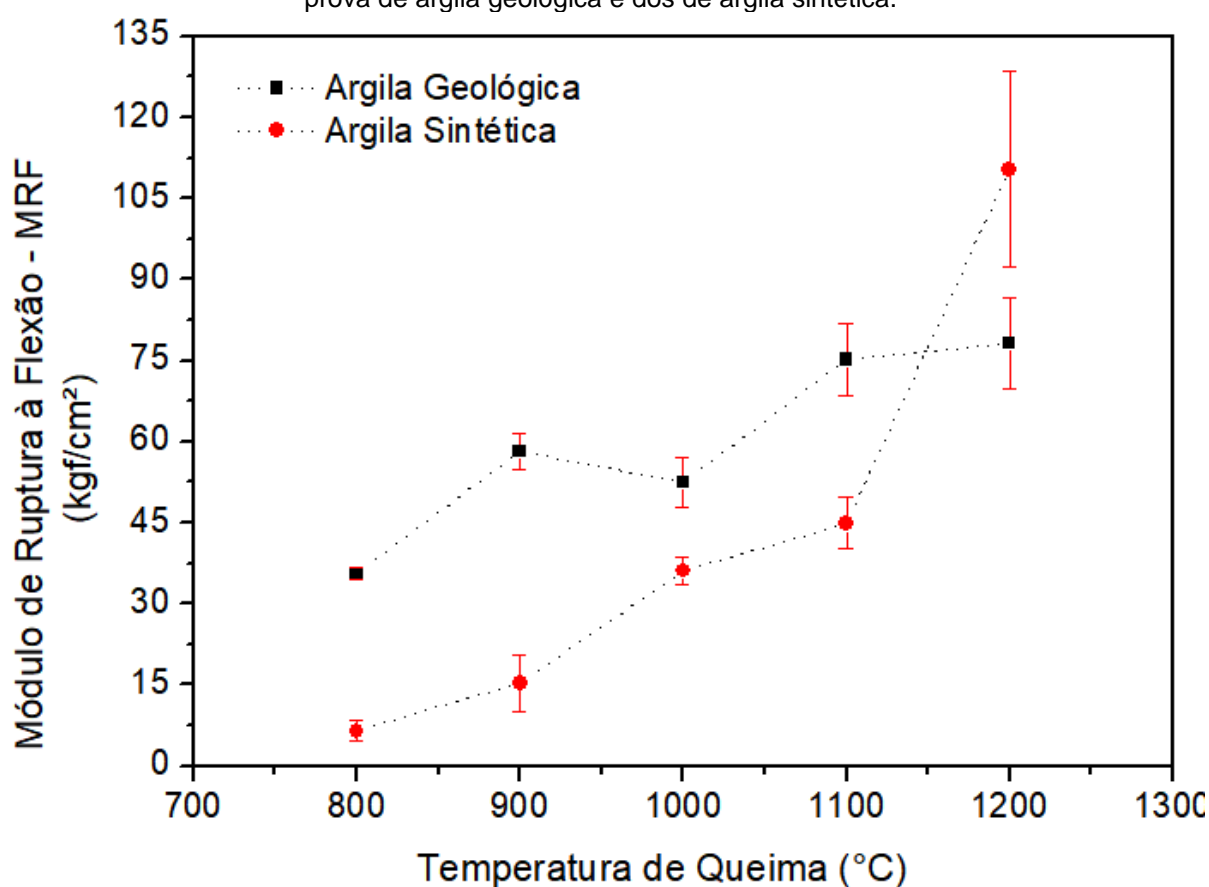
Os corpos de cerâmicos de argila sintética apresentaram o comportamento considerado “normal” em relação a absorção de água, decaindo com aumento da temperatura de queima. Entretanto, apesar desse comportamento, os valores de AA(%) ficaram entorno de 20% até a queima a 1000 °C, o que reflete do ponto de vista de aplicações estruturais como matéria-prima muito quebradiça e não adequada para este fim para queimas nessa faixa. Os altos percentuais de AA% podem estar associados à presença a um teor elevado de CaCO_3 em sua composição, o qual retardou o processo de sinterização, causando uma maior porosidade [56]. Um comportamento menos fundente que reflete na alta absorção de água também pode

estar associado a teores baixos de compostos com ferro e titânio, como óxidos e hidróxidos [57].

5.10 MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO - MRF

A Figura 36 apresenta os valores obtidos para módulo de ruptura à flexão após a queima dos corpos de prova obtidos com as argilas para 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.

Figura 36 - Módulo de Ruptura à Flexão (MRF) em função da temperatura de queima dos corpos de prova de argila geológica e dos de argila sintética.



Observa-se que o módulo de ruptura cresce com o aumento da temperatura de queima para as duas argilas, exceto a 1000 °C para argila geológica, faixa na qual o MRF decaí. Este comportamento, como já mencionado, pode estar relacionado ao CaO formado durante a decomposição do CaO_3 que afeta a formação da fase líquida responsável pela densificação dos corpos cerâmicos e pelos preenchimentos dos poros, o que ocasiona na redução na resistência mecânica [56].

Os corpos de prova de argila sintética apresentaram incremento no MRF mais acentuado, comparando-se uma temperatura de queima à outra. O maior MRF obtido foi de 110,41 kgf/cm² para temperatura de 1200 °C ante 78,16 kgf/cm² apresentado pelos corpos de prova de argila geológica nesta mesma temperatura. Contudo, para as demais temperaturas de queima seus valores ficaram inferiores aos dos corpos de prova de argila geológica, além de quebradiços quando sinterizados abaixo de 1000 °C. Em virtude dos baixos MRF, elevada absorção de água e morfologia superficial pouco densificada nessa faixa de queima, pode-se dizer que essa argila apresenta maior teor de CaCO₃ em sua composição do que a geológica, pois, como citado, o CaCO₃ retardada o processo de formação de fase líquida e densificação o que traz os efeitos deletérios observados [56].

5.11 POTENCIALIDADES DAS ARGILAS ESTUDADAS NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS

5.11.1 Indicativo de aplicação com base na coloração após queima

A argila geológica quando apenas seca em estufa apresentou cor cinza escuro como pode ser visto na Figura 37. Nas queimas de 800 °C a 1100°C a coloração foi creme levemente rosado, e a cor alaranjada foi observada nas queimas a 1200 °C, veja na Figura 38. A cor alaranjada após queima pode estar relacionada a teores elevados de ferro, manganês e titânio na composição, que durante a queima oxidaram colorindo a amostra.

Figura 37 - Corpo de prova de argila geológica após secagem em estufa.

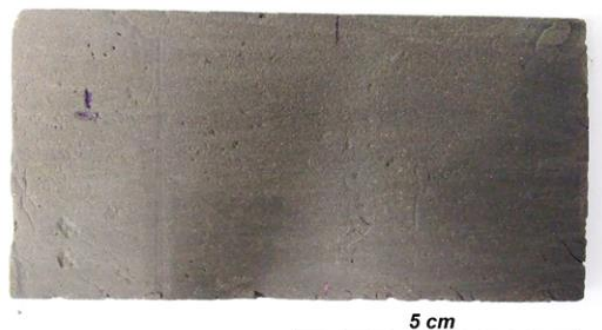
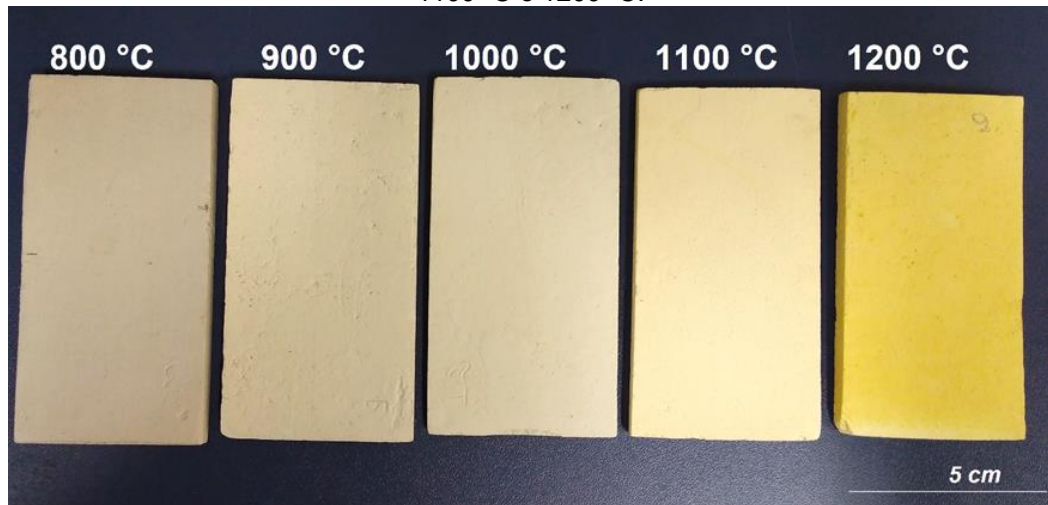
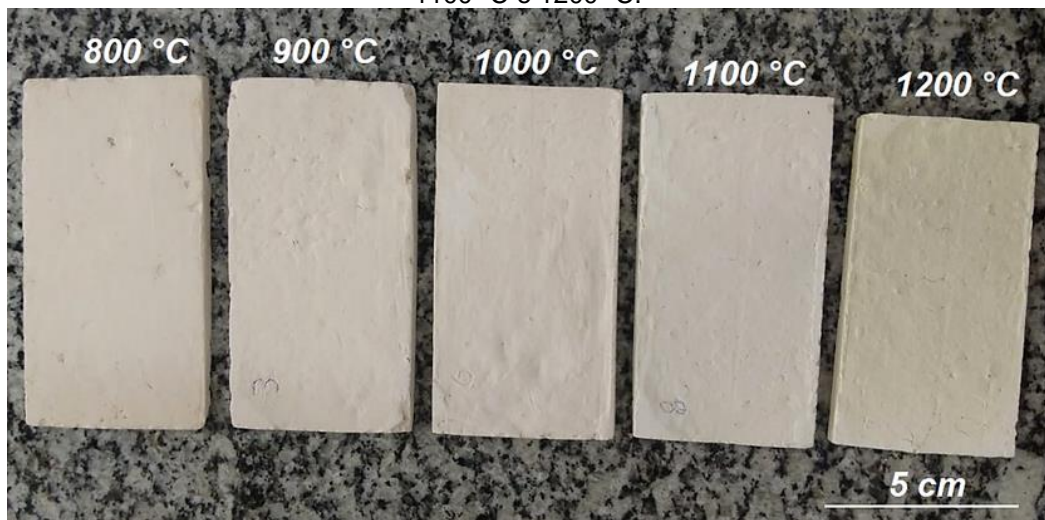


Figura 38 - Cores dos corpos de prova de argila geológica após queima a 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.



Os corpos cerâmicos de argila sintética *in natura* e após queima, Figura 39, mantiveram coloração branca dentro da faixa de temperatura estudada, mas com pequeno escurecimento na queima a 1200 °C. A partir disso, pode-se inferir que esta matéria-prima apresenta baixo teor de óxidos cromóforos na composição.

Figura 39 - Cores dos corpos de prova de argila sintética após queima a 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.



A cor clara é um indicativo de que a argila geológica pode ser utilizada para fabricação de cerâmica branca nas queimas abaixo de 1200 °C e a sintética em todas as faixas de queima analisadas. Entretanto, a cor de queima não é a única propriedade importante que uma argila deve apresentar para ser utilizada em produtos cerâmicos,

desse modo, a seguir é apresentado a indicação de suas potencialidades como base em propriedades físicas.

5.11.2 Indicativo de aplicação com base em propriedades físicas/mecânicas

A Tabela 9 apresenta os limites para as propriedades físicas requeridas para determinadas aplicações de acordo com o reportado na literatura e normas técnicas brasileiras.

Tabela 9 - Limites indicados para absorção de água e módulo de ruptura para tijolos de alvenaria, furados, telhas e Revestimentos Cerâmicos [58,59,60,45]

Propriedade física	Tijolos de Alvenaria	Tijolos Furados	Telhas	Placas cerâmicas para revestimentos
Absorção de Água Máxima (%)	Não especificado	25	20	10
Módulo de Resistência a Flexão Mínimo (MPa)	2	5,5	6,6	12
Retração Linear (%)	Não especificado	Não especificado	Não especificado	±0,5%

A tabela 10 traz os valores das propriedades físicas das amostras de argilas obtidos nos ensaios realizados neste trabalho.

Tabela 10 – Valores de absorção de água AA(%), módulo de resistência a flexão MRF e retração linear RL(%) dos corpos de prova após queima das argilas geológica e sintética.

Temperatura de Queima (°C)	Argila Geológica			Argila Sintética		
	AA (%)	MRF (MPa)	RL (%)	AA (%)	MRF (MPa)	RL (%)
800	18,4	3,5	0,7	20,9	0,6	1,0
1000	19,7	5,1	1,6	19,7	3,5	3,8
1100	18,8	7,3	3,4	16,9	4,4	5,7
1200	9,9	7,6	5,3	8,2	10,8	10,7

Comparando-se os valores de referência da Tabela 9 com os resultados das propriedades físicas determinadas para as amostras na Tabela 10, chega-se às seguintes potencialidades de aplicações das argilas na Tabela 11.

Tabela 11 – Destinação provável dos materiais argilosos G – Geológico e S – Sintético como base nas propriedades físicas. O X indica a destinação provável da matéria-prima.

Temperatura de Queima (°C)	Tijolo Maciço		Tijolo Furado		Telha		Placa cerâmica	
	G	S	G	S	G	S	G	S
800	X							
1000	X	X						
1100	X	X	X		X			
1200	X	X	X	X	X	X		

A partir dos critérios analisados, observa-se que nenhuma das amostras de argila se mostrou adequadas para produção de placas cerâmicas para revestimento, tendo em vista que seus módulos de ruptura à flexão ficaram abaixo de 12 MPa e absorção de água superiores a 10% nas queimas abaixo de 1200 °C.

Os corpos cerâmicos de argila geológica apresentaram baixas variações dimensionais nas queimas empregadas, aliado à facilidade de conformação por prensagem, a alta porosidade, inferida a partir da absorção de água, e a baixos módulos de ruptura à flexão. Com base nisso, essa matéria-prima possui propriedades físicas dentro dos limites estipulados para a confecção de tijolos maciços, como aqueles empregados em revestimento de fornos a lenha, lareiras e churrasqueiras. Também, demonstra-se adequada para ser empregada como tijolos aparentes, onde a resistência do material não tão importante quanto à tolerância às temperaturas elevadas. Essa argila pode aplicada na fabricação de tijolos furados e telhas claras quando submetida à queima nas temperaturas designadas na Tabela 10.

Em se tratando da argila sintética, esta não apresentou os requisitos que a permitisse ser aplicada na fabricação tijolos furados e telhas nas queimas abaixo de 1200 °C, sobretudo, pela resistência mecânica extremamente baixa. Apesar de não estar especificado os limites máximos de RL(%) para fabricação de tijolos ou telhas nas normas consultadas, é importante destacar que esta matéria-prima quando queimada produziu retrações elevadas, isso implica em produtos cerâmicos com elevadas variações dimensionais ou defeitos. Sendo, portando, matéria-prima de baixa potencialidade em aplicações em produtos em estruturais como os citados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi conduzido o estudo e caracterização de propriedades físicas em função da temperatura de queima das amostras de argila geológica e sintética. A partir dos resultados obtidos, as seguintes considerações podem ser mencionadas:

As argilas estudadas correspondem a argilas altamente plásticas, cujas composições mineralógicas indicam o quartzo como mineral primário. Caulinita e moscovita são os principais minerais argilosos identificados. Durante a queima ocorreram transformações de fase, cujas fases finais obtidas foram cristobalita, mulita e quartzo. Os elementos químicos identificados nas amostras através da LIBS foram: Si, Fe, Al, Ti, Mg, Mn e Co.

As mudanças nas propriedades físicas em função da temperatura de queima demonstram comportamentos crescentes no módulo de resistência a flexão, retração linear e massa específica aparente, enquanto os valores de absorção de água diminuíram. Imagens MEV dos corpos de prova, tomadas a temperaturas crescentes de queima, mostram redução da porosidade e a progressão da densificação com o aumento da temperatura. Nestas imagens, nota-se que a argila geológica apresentou melhor densificação em comparação com a argila sintética nas queimas até 1100 ° C. Que, por sua vez, resultou em corpos de prova de maiores módulos de resistência à flexão e menores percentuais de absorção de água nessa faixa de queima.

A argila sintética resultou em corpos cerâmicos de cor branca; a geológica, por sua vez, produziu corpos cerâmicos de cores claras, porém mais pigmentados, o que provavelmente se deve a teores mais elevados de ferro, titânio e manganês na sua composição. A cor clara traz um diferencial estético aos produtos cerâmicos, podendo ser empregados como cerâmica branca.

Com base na absorção de água e módulo de ruptura a flexão determinados, pode-se indicar que a argila geológica é adequada para a confecção de tijolos maciços para revestimento como os aplicados em fornos a lenha, lareiras e churrasqueiras ou tijolos maciços aparentes. Além disso, essa matéria-prima pode ser empregada na

fabricação de tijolos furados e telhas claras quando submetida a queima acima de 1000 °C.

Por fim, constatou-se que a argila sintética é inapropriada para uso em produtos cerâmicos estruturais como como tijolos maciços ou furados, telhas e placas cerâmicas para revestimento quando queimada abaixo de 1000 °C em decorrência da alta absorção de água e baixo módulo de ruptura à flexão. Nas queimas a 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C essa matéria-prima adquiri os requisitos exigidos para produção dos produtos mencionados.

REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA. **Relatório Trienal 2016-2018**. ANICER. Rio de Janeiro, p. 50. 2018.
2. SILVA, A. L. D. L. C. B. B. C. A. C. N. G. D. A. Caracterização tecnológica de novos depósitos de argilas da região sul do Amapá visando aplicações na indústria Cerâmica. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, Maio 2017.
3. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2016. 912 p.
4. ASKELAND; R., D.; WRIGHT, W. J. **Ciência dos materiais**. 1ª. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 672 p.
5. GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 457 p.
6. SANTOS, P. D. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgar Blucher, v. 1, 1989.
7. GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hil, 1953.
8. WENTWORTH, C. K.. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. **The Journal of Geology**, Chicago, 1922. 377-392.
9. BAUER, L.; FALCÃO, A. **Materiais de construção**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2000. 705 p.
10. PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 11ª. ed. São Paulo: Globo, 1998. 435p. p.
11. RANIERI, M. G. A. **Caracterização tecnológica das argilas da cidade de Cunha para fins de cerâmica artística**. UNESP. Guaratinguetá, p. 104. 2007.
12. SUBSTECH. Structure of ceramic materials. **Substech**, 2018. Disponível em: <http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/detail.php?id=structure_of_ceramic_materials&cache=cache&media=silicate_block.png>. Acesso em: 23 Agosto 2018.

13. NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradução de Jefferson Vieira de Souza. 1ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 324 p.
14. SILVA, M. G. **Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço de petróleo e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 157. 2012.
15. HOLTZ, R. D.; KOVACS, W. D. **An Introduction to Geotechnical Engineering**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1981.
16. ALVES, A. L. **Determinação das propriedades físicas de corpos de prova conformados com a argila da região de Angélica/MS**. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, p. 117. 2004.
17. MOTTA, J. F. M. et al. As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 9, p. 33-46, 2004.
18. GOLDMAN, L. J.; GREENFIELD, L. L. CLAY SOIL, North Carolina, 2 Junho 1990. Disponível em: <http://www.groundwaterresearch.com.au/reference_files/clay_liners/clay_liners.php>. Acesso em: 2 Junho 2018.
19. MORAIS, D. M. D. **Briquetes de Resíduos Ligno-celulósicos como Potencial Energético para a Queima de Blocos Cerâmicos: Aplicação em uma Indústria de Cerâmica Vermelha que Abastece Distrito Federal**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 229. 2007.
20. WILSON, M. J.; WILSON, L.; PATEY, I. The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights. **The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland**, v. 49, n. 2, p. 147-164, Abril 2014.
21. BRINDLEY, G. W. Quantitative analysis of Clay mixtures: In: Brown, G. The X-ray identification and crystal structures of clays minerals. **Great Britain: Mineralogical Society**, p. 489-493, 1961.

22. SILVA, M. G. D. **Avaliação Da Incorporação Combinada Dos Resíduos De Cascalho De Perfuração De Poço Petrolífero E De Polimento Do Porcelanato Em Cerâmica Vermelha.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 158. 2012.
23. ALVES, T. F. L. P. **Formulação de Pastas Cerâmicas a partir de Matérias-Primas Argilosas dos Concelhos de Vila Viçosa e Redondo para a Produção de Olaria Tradicional.** Universidade de Évora. Évora, p. 281. 2015.
24. KITCH, W. A. **CE 531 class presentation on clay mineralogy.** [S.l.]. 2014.
25. VARELA, M. L. **Desenvolvimento de uma metodologia para análise racional de argilo mineral.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2004.
26. ALVES, A. L. et al. **Caracterização Térmica Da Argila De Angélica/Ms.** Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba-PR: [s.n.]. 2004. p. 9.
27. MEIRA, J. M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. **Comunicações técnicas: Visa Consultores**, v. 9, p. 1-7, 2001. Disponível em: <http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em: 1 março 2018.
28. KABCA. What is Kaolin? **The Kaolin and Ball Clay Association**, 2007. Disponível em: <<http://www.kabca.org/what-is-kaolin.php>>. Acesso em: 1 março 2018.
29. GRIMSHAW, R. W. **The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials.** 4ª. ed. London: Ernest Benn Limited, 1971. 1024 p.
30. VISCONTINI, Y. S. **Argilas e minerais afins: Estrutura, propriedade, ensaios e análises - terras descorantes em geral.** 1ª. ed. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de, 1951. 189 p.
31. ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, 51, 2011. 7.
32. HÄNDLE, F. **Extrusion in Ceramics.** 1ª. ed. New York: Springer, 2007. 488 p.

33. RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A. Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmicas Vermelhas, v. 8, p. 37 – 42, Janeiro/Fevereiro 2003.
34. ALBERS, A. P. F. et al. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, 2002. 48:34-37.
35. BIONDIV, J. C. E. A. Características físicas dos minérios de caulim das minas floresta, Cavalheiro, Turvo e Kowalski, em Campo Alegre (SC. **Cerâmica**, São Paulo, 2000. 67-75.
36. MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, 1, n. 4/5, 1996. 30-31.
37. SWAPP, S. Scanning Electron Microscopy (SEM). **Geochemical Instrumentation and Analysis**, 2017. Disponível em: <https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html>. Acesso em: 19 Outubro 2018.
38. ANABITARTE, F.; COBO, A.; LOPEZ-HIGUERA, J. M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. **ISRN Spectroscopy**, 2012. 1-13.
39. SOUZA et al. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 349, p. 147-155, Março 2013.
40. BOGAS, J. A. **Materiais de Construção: Materiais Cerâmicos**. Instituto Superior Técnico. Lisboa. 2013.
41. ALTOMARE, A. et al. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD, n. 48, p. 598-603, 2015.
42. CHAKRABORTY, A. K. **Phase Transformation of Kaolinite Clay**. [S.l.]: Springe, 2014. 342 p.
43. FISCHER, R. X.; SCHNEIDER H., S. M. Crystal Structure of Al-Rich Mullite. **American Mineralogist**, v. 79, p. 983-990, 1994.
44. PRADO, A. C. A. . Z. A. . M. M. M. T. . M. A. P. M. Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes

- através da adição de matérias-primas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 7-20, 2008.
45. SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1989.
 46. PRAKASH, S.; JAIN, P. K. **Engineering Soil Testing**. 3. ed. [S.l.]: Nem Chand & Bros, 2002.
 47. ROY, S.; BHALLA, S. K. Role of Geotechnical Properties of Soil on Civil Engineering Structures. **Resources and Environment**, 7, n. 4, 2017. 103-109.
 48. BOWLES, J. E. **Engineering Properties of Soils and their Measurements**. 4. ed. New Delhi: McGraw Hill Education, 2012.
 49. ARMY, D. O. T. **MATERIALS TESTING**. [S.l.]: Don C. Warrington, 2014.
 50. MARQUES, M. E. S. et al. **Caracterização Geotécnica de um Depósito de Solo Compressível de Itaguaí**. IV Congresso Luso Brasileiro de Geotecnia. Coimbra.: [s.n.]. 2008.
 51. YANTI, E. D.; PRATIWI, I. **Correlation between thermal behavior of clays and their chemical and mineralogical composition: a review**. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. [S.l.]: [s.n.]. 2018. p. 4.
 52. MAS, E. **Diagnóstico das matérias primas e metodologia da extração das matérias primas (Apostila 1)**. Pólo Produções. São Paulo. 2002.
 53. ALBUQUERQUE, F. R. . S. I. M. G. . L. S. J. G. . C.-S. M. R. . S. L. E. B. . S. A. G. . M. A. E. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 327, p. 300-398, Setembro 2007.
 54. SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. D. Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process. **Mat. Res**, São Carlos, 8, n. 2, Junho 2005. 197-200. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392005000200020&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 3 Julho 2018.

55. VIEIRA, C. M. F. et al. Microstructural Evaluation and Properties of a Ceramic Body for Extruded Floor Tile. **Matéria**, v. 10, n. 4, p. 526 – 536, 2005.
56. ALCÂNTARA, A. C. S. et al. Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe — Brazil. **Applied Clay Science**, v. 39, n. 3-4, p. 160-165, Maio 2008.
57. THOMAZELLA, H. R. **Estudo De Um Depósito De Argila Ball Clay de Tambáú (SP), para Aplicação na Indústria Cerâmica de Revestimentos**. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro - SP, p. 172.
58. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio**. ABNT. Rio de Janeiro, Brasil. 1997.
59. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15310: Componentes cerâmicos- Telhas - terminologia, requisitos e métodos de ensaio**. ABNT. Rio de Janeiro. 2005.
60. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7170: Tijolos maciços cerâmico para alvenaria**. ABNT. Rio de Janeiro. 1983.
61. VLACK, L. H. V. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. 14. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 318 p.
62. UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 992 p.
63. GUIRE, E. D. History of Ceramics. **The American Ceramic Society**, 2014. Disponível em: <<http://ceramics.org/learn-about-ceramics/history-of-ceramics>>. Acesso em: 03 fevereiro 2017.
64. COSTA, M. L. Como interpretar curvas de TGA e DSC. **Analisestermicas.com.br**, 2013. Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>>. Acesso em: 30 Junho 2018.

65. SOUZA, A. E. et al. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 147-155, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000100017&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 30 Junho 2018.
66. CASAGRANDE, A. **Plasticity Chart for the Classification of Cohesive Soils**. [S.l.]: Trans Am Soc Civ Eng: 783-811., 1947.
67. SOUZA, G. P.; SANCHEZ, R.; HOLANDA, J. N. F. Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials. **Cerâmica**, v. 48, p. 102-107, Abr/Mai/Jun 2002.
68. MACEDO, R. S. et al. Study of clays used in red ceramic. **Cerâmica**, v. 54, p. 411-417, Dezembro 2008.
69. CHO, J.; BOCCACCINI, A. R.; SHAFFER, M. S. P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1934-1951, Fevereiro 2009.
70. CAPITANEO, J. L. . V. C. M. F. . M. S. N. . S. F. T. **Caracterização Tecnológica de Argila Branca do Município de Silva Jardim-RJ**. Anais do XV CBECIMAT. Natal: [s.n.]. 2002. p. 173-179.
71. SOUZA FILHO, A. G. D.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
72. FERREIRA, M. M. et al. Transformações mineralógicas e cristal químicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas. **Cerâmica**, v. 58, p. 105-110, 2012.
73. PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Effect of the firing temperature on some mechanical properties of red ceramic. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 339, p. 237-243, Julho 2010.
74. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios**. ABNT. Rio de Janeiro. 1997.