



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 591

**ESTUDO DE UMA OCORRÊNCIA DE ARGILA DO TIPO
BALL CLAY NA REGIÃO DE MIRASSELVAS, NE-PARÁ,
PARA A APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE CERÂMICA
BRANCA**

Dissertação apresentada por:

JORGE EDUARDO OLIVEIRA DE SOUZA
Orientador: Prof. Dr. José Augusto M. Corrêa (UFPA)

**BELÉM - PARÁ
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S719e Souza, Jorge Eduardo Oliveira de
Estudo de uma ocorrência de argila do tipo ball clay na
região de Mirasselas, NE-Pará, para a aplicação na
indústria de cerâmica branca / Jorge Eduardo Oliveira de
Souza. — 2020.
xi, 53 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação
em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Ball clay. 2. Caracterização. 3. Cerâmica
Branca. I. Título.

CDD 666.42



Universidade Federal do Pará
Instituto De Geociências
Programa De Pós-Graduação Em Geologia E Geoquímica

**ESTUDO DE UMA OCORRÊNCIA DE ARGILA DO TIPO
BALL CLAY NA REGIÃO DE MIRASSELVAS, NE-PARÁ,
PARA A APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE CERÂMICA
BRANCA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

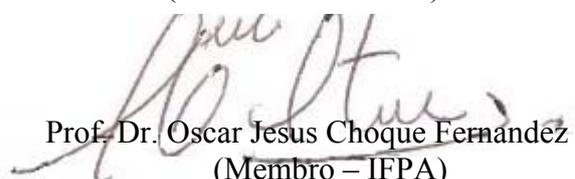
JORGE EDUARDO OLIVEIRA DE SOUZA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área
de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, linha de pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação: 11 /11 / 2020

Banca Examinadora:


Prof. Dr José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)


Prof. Dr. Oscar Jesus Choque Fernandez
(Membro – IFPA)


Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
(Membro – UFOPA)

AGRADECIMENTOS

A realização de todo trabalho, independentemente de sua natureza, só é possível com a contribuição de colaboradores e neste trabalho não foi diferente. Antes de qualquer coisa, o agradecimento primordial se direciona ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela disponibilidade da bolsa de estudos que é tão necessária para o sustento mínimo de todo e qualquer pesquisador brasileiro, sem a qual o desenvolvimento da ciência ficaria grandemente prejudicado.

Após isso, agradeço ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG pelo auxílio financeiro para a realização das atividades de campo, sem a qual este trabalho não teria sido realizado e também ao meu orientador, Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa, que não mediu esforços para a concretização das atividades previstas desta pesquisa.

Agradecimentos e admiração para equipe de trabalho do laboratório de solos da Faculdade de Engenharia Civil que, na figura da engenheira Jaqueline Santos, contribuiu com a realização dos ensaios de plasticidade, liquidez, bem como a obtenção das curvas granulométricas presentes neste trabalho.

Agradeço à equipe da usina de materiais da faculdade de Engenharia Química, na figura do técnico Augusto, e ao laboratório de Ecocompositos da Faculdade de Engenharia Mecânica, na figura do técnico Thomaz, pela disponibilidade de ajuda e pela realização dos ensaios tecnológicos. Ao laboratório de micro análises do Instituto de Geociências, na figura das técnicas Gisele Tavares e Ana Paula, meus agradecimentos pelo auxílio técnico, pela parceria e amizade de todos esses anos, sempre contribuindo para a obtenção de bons resultados nos trabalhos que desenvolvo.

Aos amigos de curso, agradeço a amizade, as conversas produtivas e a parceria. À amiga geóloga Janylle Trindade pelo ajuda indispensável no trabalho de campo e pela amizade que me motiva a sempre fazer o melhor. À amiga Marcela, pela ajuda com os cálculos de ruptura e flexão, à amiga engenheira química, Leda Racanelli, pela ajuda super importante que se estende do início ao fim deste trabalho. Ao amigo Geólogo, Alan Queiroz pela ajuda inestimável com a descrição pedológica dos perfis. Aos graduandos em Geologia Genesis e Júlio, por terem me auxiliado em quase todas as atividades de laboratório, desde o início deste trabalho. Nunca irei esquecer da disposição e da solicitude de todos vocês.

À biblioteca do instituto de geociências da UFPA, na figura da bibliotecária Lucia Imbiriba, pelo auxílio na normatização do trabalho.

A todos e todas citado (as) o meu MUITO OBRIGADO!!!!

[...] Não é sobre vencer, é sobre não desistir [...]

Lady Gaga, 2019

RESUMO

A caracterização dos depósitos de argilas é de fundamental importância para estabelecer o seu melhor uso industrial. Este trabalho teve como objetivo a caracterização química, mineral e tecnológica de uma argila da região de Mirasselas, distrito de Capanema, NE-PA. Foram realizadas análises por fluorescência de raios X, difração de raios X, além de teste de limite de plasticidade e liquidez. Posteriormente foram preparados os corpos de prova em matriz metálica de 10cmX5cm, com prensagem a 100KN, secos em estufa a 110°C e submetidos a queima em 950°C e 1200°C. Foram determinadas as propriedades tecnológicas pelos ensaios de retração linear de queima, absorção de água, perda ao fogo e módulo de ruptura e flexão. Os resultados comprovam que o quantitativo de Fe_2O_3 está abaixo do limite máximo estabelecido para a classificação de uma *ball clay* (1%) e tem o quartzo, a caulinita e a muscovita como os minerais essenciais. Mesmo tendo 75% do seu total de partículas com granulometria $< 0,062 \mu m$, o material não possui plasticidade. Entretanto, apresenta cor de queima branca e resultados de retração, absorção de água e perda ao fogo dentro do intervalo dos resultados das argilas de referência nacional e internacional, demonstrando potencial uso na formulação de massas cerâmicas e até mesmo na fabricação direta de cerâmica branca.

Palavras-Chave: Ball Clay. Argila. Caracterização. Cerâmica branca.

ABSTRACT

The characterization of clay deposits is of fundamental importance to establish its best industrial use. This work aimed at the chemical, mineral and technological characterization of a clay from the Mirasselas region, Capanema district, NE-PA. Analyzes were carried out by fluorescence of X rays, X ray diffraction, in addition to limit test of plasticity and liquidity. Subsequently, 10cmX5cm metallic matrix specimens were prepared, pressed at 100KN, dried in an oven at 110°C and subjected to firing at 900°C and 1200°C. The technological properties were determined by the linear shrinkage tests of burning, water absorption and loss to fire. The results prove that the amount of Fe₂O₃ is below the maximum limit established for the classification of a ball clay (1%) and has quartz, kaolinite and muscovite as the essential minerals. Even with 75% of its total particle size <0.062 µm, the material has no plasticity. However, it presents white burning color and results of retraction, water absorption and loss to fire within the range of the results of national and international reference clays, demonstrating potential use in the formulation of ceramic masses and even in the direct manufacture of white ceramics.

Keywords: Ball Clay. Clay. Characterization. White ceramic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1	Gráfico do percentual das reservas de argilas no Brasil.....	1
Figura 1.2	Mapa de localização da região.....	4
Figura 1.3	Mapa geológico da região do Gurupi.....	5
Figura 3.1	Mapa de localização da área de estudo e pontos de coleta das amostras....	19
Figura 3.2	Exemplo de preparação de uma das mostras pelo “método do pó” quando a amostra pulverizada é prensada dentro do suporte através de uma lâmina de vidro. Análise de DRX.....	21
Figura 3.3	A: Material disposto na matriz metálica para prensagem. B: Corpo de prova pós prensagem.....	24
Figura 4.1	Características do solo no ponto de coleta da amostra 1. A) Mosqueados oriundos da oxidação de compostos ferrosos; B) Presença constante de água no solo.....	27
Figura 4.2	A) Cava abandonada da antiga mineradora AZP. B) Início do horizonte glei a aproximadamente 50 cm da superfície. Ponto de coleta da Amostra 2.....	28
Figura 4.3	Difratogramas das amostras antes e após a queima. A: Amostra 1 antes da queima. B: Amostra 2 antes da queima. C: Amostra 1 após a queima em 950°C. D: Amostra 2 após queima em 950°C. E: Amostra 1 após queima em 1200°C; F: Amostra 2 após queima em 1200°C; Ms: Muscovita; Mul: Mulita; Qz: Quartzo; Kln: Caulinita.....	30
Figura 4.4	Imagens de elétrons secundários do MEV. (A) amostra 1 e (B) amostra 2.....	32
Figura 4.5	Imagens de Mev da amostra 2 queimada em diferentes temperaturas. A: produto da queima em 950°C. B: Produto da queima em 1200°.....	33
Figura 4.6	Imagens de MEV da amostra 1 queimada em diferentes temperaturas: A: Produto pós queima em 950°C com seus respectivos mapas de elementos à esquerda. B: Produto pós queima em 1200°C com seus respectivos mapas de elementos à esquerda.....	34
Figura 4.7	Comportamento da amostra durante o ensaio de plasticidade.....	35

Figura 4.8	Curva granulométrica demonstrando o comportamento da distribuição do tamanho de partículas da amostra 1.....	37
Figura 4.9	Curva granulométrica demonstrando o comportamento da distribuição do tamanho de partículas da amostra 2.....	37
Figura 4.10	Percentual de absorção de água das Amostras 1 e 2 queimadas em 950 °C e 1.200 °C	38
Figura 4.11	Retração linear (%) em diferentes temperaturas de queima das amostras...	39
Figura 4.12	Resistência à flexão em três pontos das amostras 1 e 2 queimadas em diferentes temperaturas.....	40
Figura 4.13	Esquema de classificação de cores HUE 10YR da carta de Munsell	40
Figura 4.14	Classificação da cor dos corpos de prova (CP) antes e após a queima.....	41
Figura 4.15	Representação gráfica dos resultados de perda ao fogo (A) e de absorção de água (B).....	42
Figura 4.16	Representação gráfica do % de retração linear de queima das argilas de referência e da argila de Mirasselas.....	43

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ASPECTOS GERAIS.....	1
1.2 PROBLEMÁTICA.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	3
1.4 LOCALIZAÇÃO E ACESSO.....	3
1.5 GEOLOGIA REGIONAL.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 A INDÚSTRIA CERÂMICA.....	7
2.2 ARGILAS.....	8
2.3 TIPOS DE ARGILA.....	9
2.3.1 Caulim ou Argila da China	9
2.3.2 Bentonita	9
2.3.3 Argila de Grês	10
2.3.4 Argila Vermelha	10
2.3.5 Argila Refratária	10
2.3.6 Ball Clay	10
2.4 EXTRAÇÃO.....	11
2.5 PREPARO.....	12
2.6 CONFORMAÇÃO.....	13
2.6.1- Conformação por Extrusão	13
2.6.2 - Conformação por Prensagem	13
2.7 SECAGEM.....	14
2.8 QUEIMA.....	14
2.8.1 Reações Produzidas Durante a Queima	15
3.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	19
3.2 ATIVIDADE DE CAMPO.....	19

3.3. ATIVIDADES DE LABORATÓRIO.....	20
3.3.1 Caracterização Mineral e Química.....	20
3.3.1.1 Caracterização Mineral por Difração de Raios X	20
3.3.1.2 Caracterização Química por Fluorescência de Raios X.....	21
3.3.1.3 Caracterização micromorfológica e microquímica por MEV/SED	21
3.3.2 Caracterização Tecnológica	22
3.3.2.1 Propriedades Físicas e Mecânicas.....	22
3.3.2.1.1 <i>Determinação do Limite de Plasticidade e Liquidez</i>	22
3.3.2.1.2 <i>Distribuição de Tamanho de Partícula</i>	23
3.3.2.1.3 <i>Conformação, Secagem e Queima dos Corpos de Prova</i>	23
3.3.2.1.4 <i>Retração Linear de Queima (%)</i> :.....	24
3.3.2.1.5 <i>Módulo de Ruptura a Flexão</i>	24
3.3.2.1.6 <i>Absorção de Água (%)</i>	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS NA ÁREA ESTUDADA	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERAL, QUÍMICA E MICROESTRUTURAL	29
4.2.1 Caracterização Mineral	29
4.2.1.2. Caracterização Química	31
4.2.1.3 Micromorfológica e Microquímica	32
4.2.2. Caracterização Tecnológica	35
4.2.2.1 Índice de Plasticidade.....	35
4.2.2.2 Resultados da Distribuição de Tamanho de Partículas da Matéria-Prima	35
4.2.2.3 Resultados da Absorção de Água.....	36
4.2.2.4 Resultados de Retração Linear de Queima	38
4.2.2.5 Resultados de Ruptura a Flexão	39
4.2.2.6 Cor de Queima das Amostras 1 e Amostra 2	40
4.3 COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM AS ARGILAS <i>BALL CLAY</i> REFERÊNCIAS NOS CENÁRIOS NACIONAL E INTERNACIONAL	42
5 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS	44
APÊNDICE A	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

Recursos naturais provenientes de processos geológicos vêm sendo cada vez mais estudados como fonte de matéria prima para a indústria em seus mais variados ramos. Nesse contexto, a Inglaterra, reconhecida pelas argilas de Devon e Dorset, juntamente com os EUA, se apresentam no cenário mundial como países pioneiros, líderes na produção e exportação de argilas, em especial a do tipo *Ball Clay*.

Em âmbito nacional, percebe-se um acentuado crescimento no setor cerâmico para a produção de pisos e revestimento, destacando-se como um produtor em potencial, uma vez que é detentor de reservas dos mais variados tipos de argilas. Somente em 2010, o Brasil foi responsável por 7,5% do total da produção mundial de revestimentos cerâmicos, acumulando um total de 754 milhões de m², sendo 700 milhões de m² apenas para o mercado interno (DNPM 2012).

Na Figura 1.1 tem-se o percentual das reservas de argilas no Brasil ratificando como sendo um potencial produtor de cerâmica.

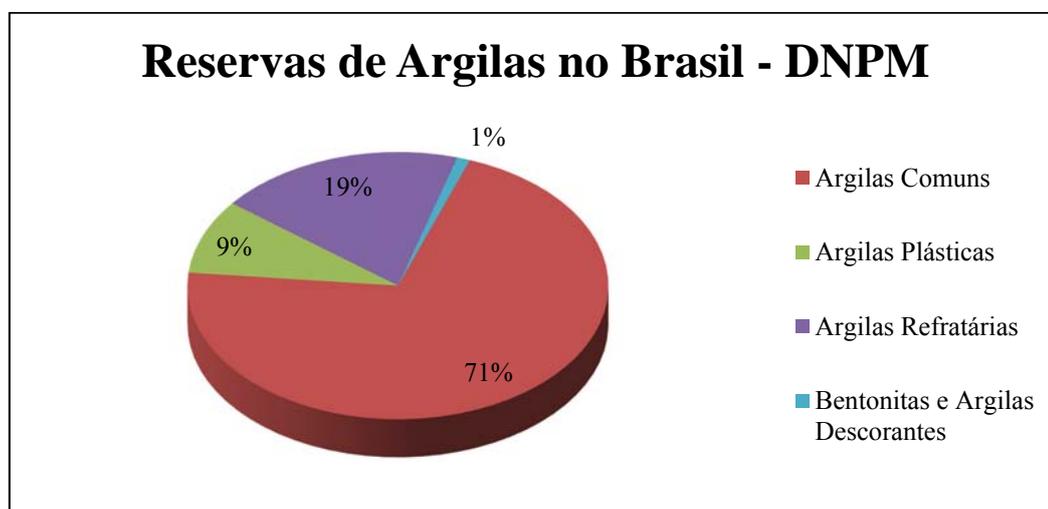


Figura 1.1- Gráfico do percentual das reservas de argilas no Brasil. Fonte: DNPM (2012).

No cenário nacional, as duas regiões com depósitos de *Ball Clay* correspondem a São Simão (SP) e Oeiras (PI). A partir do aumento da demanda e a tendência de regionalização do parque cerâmico brasileiro, entraram em produção mais de duas dezenas de novas minas. Entretanto, mesmo com o desenvolvimento de novas jazidas de argilas plásticas no Brasil, ainda persiste uma série de dificuldades no suprimento dessas matérias-primas, bem como a competitividade com a qualidade das demais argilas comercializadas.

A maior dificuldade de matéria prima para a produção de cerâmica é a de argila plástica com queima branca. De acordo com o dicionário cerâmico (*The Institute of Materials*; 1994), argilas do tipo *Ball Clay* são “argilas sedimentares caulínicas que apresentam elevada plasticidade devido ao grande percentual de partículas muito pequenas”.

Essas argilas são materiais que foram geologicamente transportados de seu local de origem para outros locais a partir da ação do meio ambiente. Geralmente são originados da deposição de material sedimentar em pântanos, lagos, deltas de rios e planícies que sofreram inundações (Murray 2007); estão associados a bacias terciárias, formando, geralmente, várias camadas de argila alternadas com matéria-orgânica e areias (Motta 2004).

Devido a sua coloração branca ao serem queimadas, as *Ball Clay* constituem um importante componente no processo de formulações cerâmicas, além de servir como matéria prima para outros produtos dentro das atividades do processo cerâmico. São ainda utilizadas como matéria prima para a fabricação de louças sanitárias, porcelanas, porcelanatos, porcelanas elétricas etc.

Pesquisas realizadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM apontam que no Brasil as argilas que apresentam melhor desempenho são as argilas caulínicas do Pará e as bentoníticas da Paraíba e da Bahia. Entretanto, a região ainda é carente em pesquisas que visem a caracterização mineralógica e geotecnológica das argilas plásticas presentes na área, de modo que se possa destacá-la também na produção de cerâmica branca, não só em âmbito regional, mas principalmente em caráter nacional. Isso justifica a importância de trabalhos científicos que visem contribuir de forma direta com a sociedade acadêmica regional e com a atividade econômica local.

Partindo dessa perspectiva, este trabalho realiza um estudo acerca das argilas do tipo caulínicas da região de Mirasselas, localizada no município de Capanema, nordeste do Pará. Para isso, serão feitas análises de caracterização química, mineral e tecnológica desse tipo de argila visando assim identificar seu potencial de exploração industrial para a produção de cerâmica branca.

1.2 PROBLEMÁTICA

Os recursos naturais provenientes de processos geológicos vêm sendo cada vez mais estudados como fonte de matéria prima para a indústria, em seus mais variados ramos, e no contexto da produção e exportação de argilas, em especial a do tipo *Ball Clay*, a Inglaterra é

reconhecida pelas argilas de Devon e Dorset, juntamente com os EUA, que se apresentam no cenário mundial como países pioneiros e líderes nesse setor (Motta 2008).

No cenário nacional, as duas regiões com depósitos clássicos correspondem a São Simão (SP) e Oeiras (PI) (Motta 1993). Um levantamento realizado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM aponta que a região paraense ainda é carente em pesquisas que visem a caracterização mineralógica e tecnológica das argilas plásticas brancas presentes no estado.

O serviço geológico brasileiro, a partir da carta metalogenética previsional – CPRM (Costa 2000) aponta a ocorrência de depósitos de argilas na região de Mirasselas para a possível aplicação na produção de cerâmica branca. Entretanto, nos estudos feitos pela CPRM, não foram realizadas análises envolvendo estudos aplicados de caracterização química, mineral e tecnológica do material, que são indispensáveis para o real conhecimento das propriedades do material e assim classificá-lo como apto ou não para o uso na indústria cerâmica, de acordo com as normas técnicas vigentes.

Portanto, torna-se necessário a realização de um estudo aplicado acerca das propriedades químicas, mineral e tecnológica das amostras da região de Mirasselas, contribuindo para o desenvolvimento deste tipo de estudo na região.

1.3 OBJETIVOS

Avaliar o uso potencial das argilas do tipo *Ball Clay* que ocorrem na região de Capanema, nordeste paraense, como matéria prima para a fabricação de cerâmica branca, com base nas suas propriedades mineralógicas, químicas e tecnológicas.

1.4 LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área de estudos está localizada no distrito de Mirasselas, município de Capanema, nordeste paraense. Partindo de Belém, o acesso se dá pela Rod. BR 316, até o trevo de Capanema, a partir de onde se acessa a Rod. PA 308 para até o início da Rod. PA 448, que a liga ao centro de Mirasselas (Figura 1.2). O ponto em estudo corresponde a uma cava abandonada de exploração mineral de argila, utilizada pela então mineradora AZPA (Azulejos do Pará).

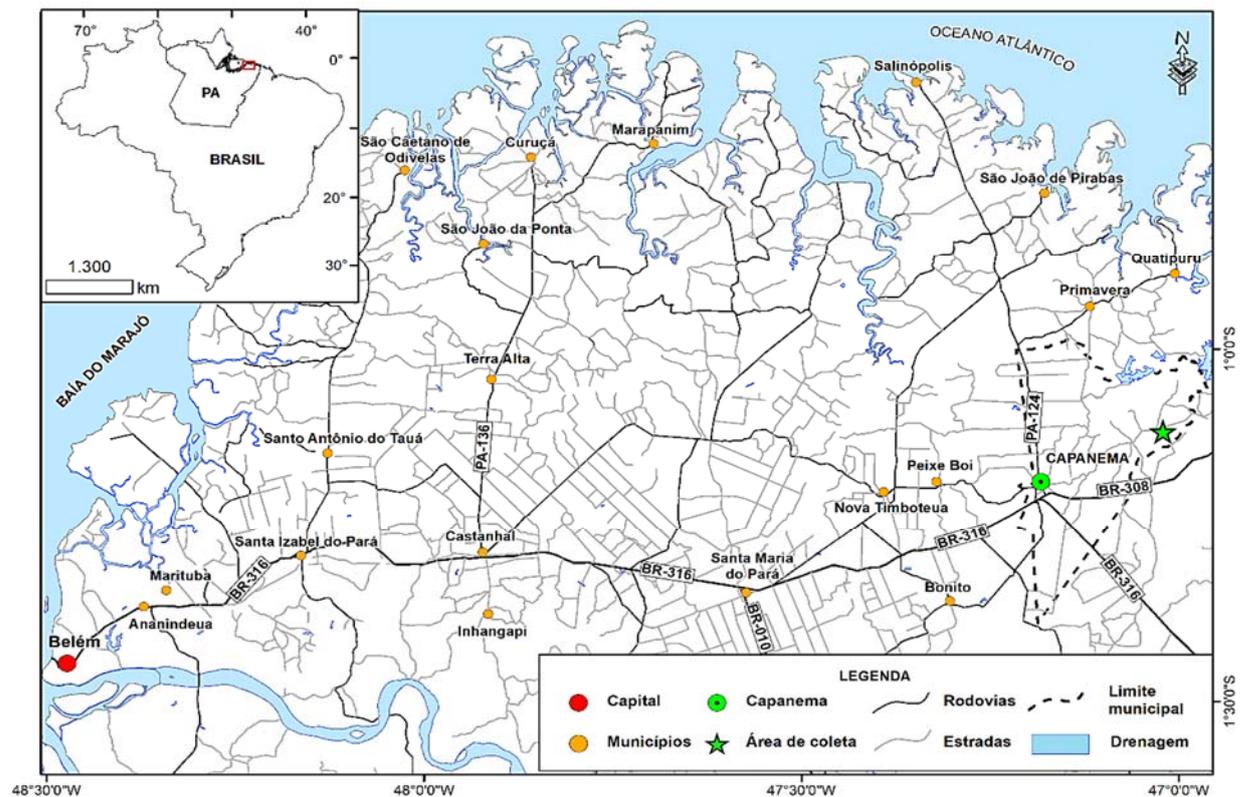


Figura 1.2- Mapa de localização da região.

1.5 GEOLOGIA REGIONAL

A área de estudo está inserida no contexto de rochas Pré cambrianas pertencentes ao Arqueano e Algonquiano do Grupo Gurupi (Klein 2004). Essas rochas são recobertas por uma sequência sedimentar de idade miocênica inferior que é representado pela Formação Pirabas, composta de rochas calcárias, alternadas com arenitos e siltitos, tendo o Grupo Barreias sobreposto em contato geralmente concordante.

O Grupo Gurupi é assim definido a partir da classificação proposta por Pastana (1995) *apud* Klein (2004), que restringiu sua ocorrência aos limites do Cinturão Gurupi, tendo sua subdivisão estratigráfica definida por Costa *et al.* (1996) em três formações: Rio Piritoró, Jaritequara e Vila Cristal.

A formação Rio Piritoró é definida pela ocorrência de filitos carbonosos, sericita filito/xisto, quartzo-mica xistos e raramente ardósia, quartzito feldspático com pouca mica e rocha vulcânica ultramáfica (Klein *et al.* 2005). Estas rochas foram metamorfizadas em condições anquimetamórficas a fácies xisto verde baixo (isógrada da sericita/clorita).

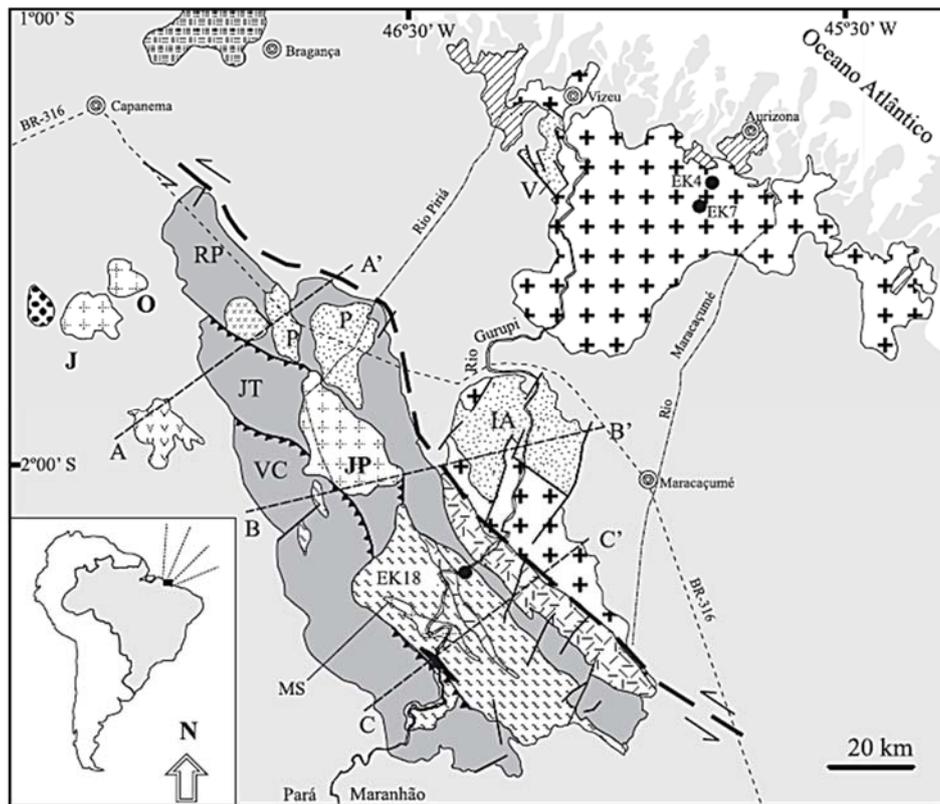
As formações Jaritequara e Vila Cristal, correspondem as unidades intermediária e de topo e foram originadas de sequências de pelitos, psamitos e grauvacas, com paragênese

metamórfica indicando, condições de fácies xisto verde alto (Klein 2004). A Formação Jeritequara é constituída basicamente por xistos micáceos e quartzosos.

A Formação Vila Cristal é composta por xistos feldspáticos bandados, contendo granada, cloritóide e estauroлита, metamorfizados em facies epidoto-anfibolito a anfibolito. Klein (2004) afirma que esta unidade necessita ser melhor discutida, mesmo tendo passado por diversas interpretações e reinterpretações no que se refere à sua denominação, conteúdo litológico, litoestratigrafia idade e distribuição geográfica.

Segundo Klein *op. cit.* essa unidade ainda requer estudos (mapeamento, geoquímica, metamorfismo) e uma redefinição quanto ao conteúdo litológico e conceito, pelo menos da Formação Rio Piritoró, se faz necessário.

Na Figura 1.3 é apresentado o mapa geológico da região do Gurupi mostrando através deste um geral sobre o domínio e coberturas sedimentares.



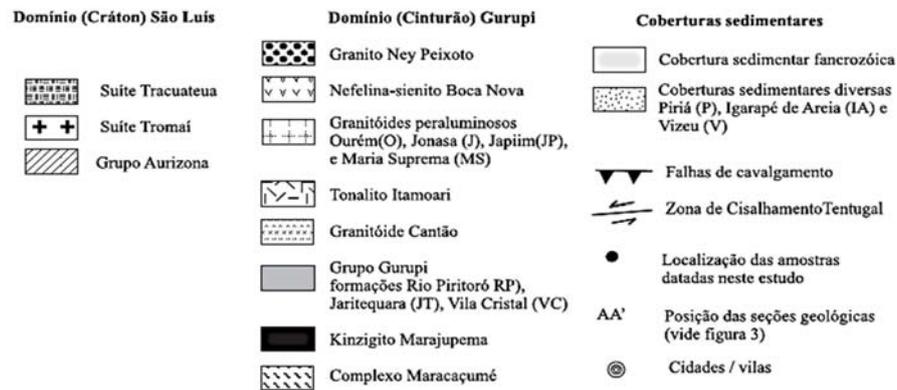


Figura 1.3- Mapa geológico da região do Gurupi (compilado e modificado de Almeida 2000, Costa 2000, Pastana 1995 *apud* Klein & Moura 2003).

De acordo com relatório final do “Projeto Materiais Industriais”, realizado pelo CPRM (1973), as argilas caulínicas que ocorrem na região de Mirasselas, mais precisamente aquelas encontradas na cava abandonada da mineradora AZPA, são produtos da decomposição de sericita-xisto ou filito da Série Gurupi (Klein 2004) ou Grupo Gurupi (Klein *et al.* 2005). As características geológicas da área de estudo sinalizam o seu potencial para a instalação de um possível polo de extração de argila e a própria produção de cerâmica branca, cujos resultados iniciais acerca das propriedades minerais, químicas e tecnológicas do material coletado podem ser acompanhados neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA CERÂMICA

O Brasil atualmente é o segundo maior produtor de cerâmica de revestimentos e o segundo maior mercado consumidor do mundo. Essa produção atingiu em 2010 perto de 753 milhões de m², divididos em cerâmicas para piso, parede, fachadas e porcelanatos. Ainda, a indústria de revestimentos contempla cerca de 100 indústrias instaladas em dezoito estados do Brasil, embora os polos cerâmicos regionais de Santa Catarina e São Paulo concentrem mais de 80% da produção (Prado & Bressiani 2012).

A indústria de cerâmica vermelha é a maior em número de fábricas, mais diversificada quanto ao porte dessas unidades, e mais dispersa geograficamente, muito embora adensada em aglomerados produtivos ou Arranjos Produtivos Locais (APLs). É o segmento mais interiorizado de todos os subsetores, refletindo o peso da localização das matérias-primas e da distribuição dos produtos no mercado. Essa indústria tem por base a instalação de unidades industriais nas proximidades das jazidas. Quanto à distribuição, seus produtos atingem o mercado local e, por vezes, o mercado consumidor regional (Mello 2011).

No Brasil a tecnologia da produção de tijolos e telhas se deu com a chegada dos imigrantes europeus, que mediante as organizações familiares, contribuíram para o surgimento das pequenas olarias em diversas regiões do país. No começo, os oleiros imigrantes, ingressaram na agricultura, e somente em uma segunda etapa, houve o real exercício da profissão (SECTME 1990).

Vale ressaltar que foi depois da segunda guerra mundial que ocorreu o grande desenvolvimento da indústria cerâmica. Essa evolução se deu por conta da abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e tecnologias embutidas nos equipamentos industriais que se encontravam com mais disponibilidade (Macêdo 1997).

Em relação à cerâmica branca, o Estado de São Paulo contribui de maneira importante nesta busca pela competitividade, uma vez que abriga três dos quatro maiores polos cerâmicos de revestimentos do Brasil, são eles: o pólo cerâmico de Santa Gertrudes- Cordeirópolis, o pólo de Mogi-Guaçu, e o pólo da grande São Paulo.

Estudo publicado pelo BNDES (2006) registra que os pólos de Mogi-Guaçu/Grande São Paulo (11 empresas), e de Santa Gertrudes (45 empresas) explicam, respectivamente, 6,5% e 53,0% da produção do país.

A região norte do Brasil possui diversos depósitos e ocorrências de argilas que foram superficialmente estudadas para a aplicação de cerâmica branca. Entretanto, esta região é ainda

carente de incentivos econômicos e tecnológicos que sejam destinados à promoção de estudos mais detalhados das argilas caulínicas que aqui ocorrem, visando sua aplicação na fabricação de cerâmica branca, tornando seus estados comercialmente dependentes de outras regiões do Brasil.

2.2 ARGILAS

As argilas comuns são as principais matérias-primas utilizadas no processo de fabricação de materiais cerâmicos. São originadas a partir de modificações de minerais primários da rocha de origem pela atuação de processos ligados ao intemperismo químico da água das chuvas, auxiliadas pelos ácidos provenientes da decomposição de restos vegetais.

A consequência dessa transformação é uma mistura de argilominerais com minerais que pouco ou não se alteram, como por exemplo, o quartzo. Essas são as chamadas argilas residuais ou primárias. No entanto, a natureza continua agindo através da água das chuvas e desloca esses minerais formados para locais, às vezes, distantes milhares de quilômetros de onde foram originados. Durante esse transporte há uma seleção das partículas por tamanho, e os novos depósitos formados são considerados mais puros. Essas são as chamadas argilas transportadas, secundárias ou sedimentares (Chrispim *et al.* 2010).

Um depósito de argila é uma mistura de diferentes minerais com tamanhos diminutos (< 4 micra) e variados de partículas. Alguns minerais são denominados argilominerais. Este tipo de mineral caracteriza-se por: possuir um diâmetro geralmente inferior a 2 μm , formar uma massa plástica, quando misturado à água, tornar-se consistente e rígido após seco e quando submetido uma temperatura superior a 1.000 °C adquirir elevada dureza (Gomes 1988, Santos 1989). A plasticidade é característica dos argilominerais encontrados nas argilas.

Os argilominerais têm capacidade de troca iônica, onde os íons fracamente ligados (Na^+ e K^+) presentes na superfície das partículas podem ser trocados por outros na solução aquosa (Santos 1989). A argila se constitui na principal matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica. Suas propriedades tecnológicas como granulometria, plasticidade e composição mineralógica, dentre outros fatores, determinam a qualidade das peças a serem fabricadas (Morais *et al.* 2006).

Embora as argilas se encontrem em quase toda a superfície terrestre, as suas propriedades variam de forma significativa consoante a zona onde são encontradas. Algumas podem ser utilizadas tal como são extraídas, enquanto outras devem ser purificadas e misturadas para se tornarem moldáveis (Chrispim *et al.* 2010).

2.3 TIPOS DE ARGILA

2.3.1 Caulim ou Argila da China

O grupo de minerais caulim é também chamado de grupo 1:1 porque são formados pelo empilhamento de uma lâmina de tetraedros de Si e uma lâmina de octaedros de Al, uma no topo da outra. A ligação entre essas duas lâminas é uma ligação iônica entre o oxigênio apical da lâmina de tetraedros e o Al da lâmina octaédrica (Muggler 2005).

As unidades 1:1 são seguras por pontes hidrogeniônicas entre os oxigênios da camada tetraédrica e hidroxilas da camada octaédrica. Essas pontes hidrogeniônicas promovem uma forte ligação entre as unidades 1:1, o que confere a este tipo de minerais uma característica de não expansibilidade e também da inexistência de troca de materiais entre as unidades 1:1 (Muggler 2005).

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um mineral argiloso silicatado de ocorrência extremamente grande em solos brasileiros. Normalmente tem uma morfologia hexagonal, superfície específica bastante baixa na faixa de 10 – 20 m^2/g e uma CTC que varia na faixa de 3 – 10 meq/100g. A CTC é altamente dependente do pH, o que parece mostrar que, predominantemente, as cargas da caulinita são desenvolvidas em função do pH e não são o produto de substituições isomórficas na estrutura. A caulinita é, em geral, uma argila de atividade bastante baixa, em termos de atividade coloidal. Assim ela apresenta baixa plasticidade e baixa capacidade de expansão e contração (Muggler 2005).

A presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, muscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade. Porém, não se pode esquecer do diâmetro das partículas e a sua forma de distribuição que também influenciam nas propriedades físicas e mecânicas (Motta 2008).

2.3.2 Bentonita

Argila muito plástica que se origina da alteração intempérica das cinzas vulcânicas. Apresenta uma aparência e tato untoso, pode aumentar entre 10 e 15 vezes seu volume ao entrar em contato com a água. Adicionada a argilas para aumentar sua plasticidade. Funde por volta de 1.200°C (Santos 1989).

2.3.3 Argila de Grês

Misturas de argilas fundentes e argilas refratárias que queima a altas temperaturas como a porcelana e é de grande dureza. Em sua composição não entram argilas tão brancas ou puras como na porcelana o que apresenta possibilidades de coloração avermelhada, branca, cinza, preto, etc. Depois de queimadas são impermeáveis, vitrificadas e opacas. A temperatura de queima vai de 1.250°C a 1.300°C (Monteiro *et al.* 2007).

2.3.4 Argila Vermelha

A argila vermelha é um material muito heterogêneo, dependendo da sua formação geológica e da localização de extração. Possui grande plasticidade e em sua composição química entra uma ou mais variedades de minerais (Dutra *et al.* 2006). Produzidas sem tanta preocupação com seu estado de pureza, quando queimadas no máximo até 1.100°C, adquirem colorações que vão do creme aos tons avermelhados, o que mostra o maior ou menor grau da porcentagem de óxido de ferro.

2.3.5 Argila Refratária

Argila que adquire este nome em função de sua qualidade de resistência ao calor. Suas características físicas variam, umas são muito plásticas e finas, outras não. São bastante utilizadas na produção de placas refratárias que atuam como isolantes e revestimentos para fornos (Santos 1989).

2.3.6 Ball Clay

De acordo com Motta *et al.* (2008), argilas caulínicas (ou argilas plásticas *Ball Clays*), são definidas como materiais sedimentares de elevada plasticidade, refratárias, de coloração variada de creme-clara a branca, após queima em ambiente atmosférico oxidante e granulometria muito fina, com cerca de 80% em peso abaixo de 2 µm.

Galos (2011) contribuem detalhando que as propriedades cerâmicas das argilas plásticas dependem do conteúdo dos minerais de argila (especialmente ilita e esmectitas), mas também no nível de cristalinidade da caulinita e da ilita. Afirma também que devem conter maiores

quantidades de caulinita e baixa quantidade de illita, além de demonstrar alta resistência à flexão após secagem a 110 °C.

Os estudos acerca das características minerais das argilas plásticas são cada vez mais detalhados, principalmente quanto a influências de sua composição química e mineral nas suas propriedades tecnológicas. Ribeiro *et al.* (2004), realizaram estudos detalhados sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade do material argiloso, visando suprir uma carência de conhecimento científico a respeito do assunto. Entretanto, eles concluem que a matéria orgânica não parece afetar a plasticidade, mas acentua a retração para temperaturas entre 960°C e 1050°C.

Ainda sobre se tratando da plasticidade, Crozetta *et al.* (2016) verificou a influência da granulometria na retração de secagem e concluiu que a adição de areia nas “argilas pouco plásticas e de várzea”, nas malhas (Tyler) entre 16 (1,19mm) e 200 (0,074mm) mesh, nas proporções de 10% e 20%, ajudam a diminuir o teor de água utilizado para a extrusão da massa cerâmica.

A retração do material durante o processo de secagem é mais estável com as malhas 80 (0,177mm) -200 mesh nas proporções de 10% e 20% para “argilas pouco plásticas”. Nas argilas de várzea a estabilidade se obteve nas malhas <200 mesh nas proporções de 10% e 20%. Portanto, A granulometria da areia teve efeito em todos os resultados das análises.

Sobre a influência da composição mineralógica, Galos (2011) destaca que a ordem estrutural da caulinita e a quantidade de materiais finos presentes na argila, exercem influências decisivas no índice de retração.

2.4 EXTRAÇÃO

Um completo estudo das características de uma jazida de argila para a exploração indicará quais os produtos que poderão ser fabricados. De acordo com os resultados encontrados, podem-se estabelecer misturas com outras argilas ou materiais e, finalmente, definir quais os equipamentos e processos que deverão ser implantados para o produto pretendido. Na maioria das vezes, não importa a cor inicial da argila, que geralmente é modificada pelo calor. O que interessa é a cor após queima em temperaturas pré-estabelecidas e as propriedades físicas e mecânicas adquiridas (Loyola 1998).

A extração subterrânea é obtida pela construção de túneis subterrâneos que acompanham as camadas da matéria-prima. A extração a céu aberto é aplicada para a maioria das matérias-primas cerâmicas. Dentre os métodos, para ambos, deve-se prever o local de

entrada e saída para os caminhões, escavadeiras e outros equipamentos. A matéria-prima removida deverá ser depositada em local que não interfira na extração, bem como não eleve o custo operacional. Convém depositar o material estéril (solo arável e outros que não interessam) em áreas que não ocupam terrenos com valores agrícolas ou futuras possibilidades de extração de matérias-primas (Loyola 1998).

Os equipamentos utilizados para a extração são retroescavadeiras, pás carregadeiras, tratores de esteiras, etc. Em caso de materiais mais duros ou compactos, utiliza-se dinamite para sua fragmentação.

2.5 PREPARO

A preparação da mistura consiste nas seguintes etapas: moagem, dosagem e alimentação, controle de umidade, desintegração e laminação. A moagem é o método utilizado após a extração, com o objetivo de reduzir a granulometria e aumentar a área superficial da argila, transformando-a em pó. Para esta operação, são utilizados os moinhos de martelos e moinhos perpendiculares. O material moído apresenta 5% do teor de umidade proveniente da água que acompanha as argilas a partir da extração.

A etapa de dosagem consiste em abastecer o processo produtivo com as matérias primas, respeitando as devidas proporções. Isto é basicamente feito por volume de material ou por peso (com maior precisão) (Más 2002).

As dosagens de matérias-primas são medidas através do volume denominado “conchas” da pá-carregadeira. Vale ressaltar, que para utilizar esta metodologia as matérias-primas devem ser armazenadas em lotes separados. No caso de dosagem por peso, ela pode ser feita através de esteira rolante, onde as matérias-primas são dosadas por um caixão alimentador com registro regulável sobre uma esteira aferida (é preciso verificar o peso dosado por minuto), ou por meio de balanças eletrônicas (Más 2002).

Após a moagem e a dosagem, as matérias-primas são misturadas e o teor de água verificado. Depois ela é encaminhada ao desintegrador que irá desfazer os torrões maiores que 30 cm que estão contidos nas argilas. Para se ter um melhor resultado, em alguns casos, há a necessidade de repetir este processo.

A etapa de mistura é realizada por um misturador composto por facas intercaladas que giram em sentidos opostos com a finalidade de diminuir ainda mais o tamanho dos torrões. Se necessário, acrescenta-se água à mistura (Motta *et al.* 2001). Em seguida, encaminha-se a argila para a laminação, onde serão desagregados os torrões e a homogeneização da massa é obtida.

2.6 CONFORMAÇÃO

A conformação é a etapa do processo que dá forma à peça. Existem pelo menos quatro métodos de conformação: tornearia, colagem, extrusão e prensagem. A escolha de cada método específico vai depender das condições de trabalho das massas, do tamanho das peças, das dificuldades de fabricação, das tolerâncias especificadas, do fator econômico etc. A conformação, por exemplo, de produtos de cerâmica vermelha para a construção civil como tijolos, blocos cerâmicos e telhas, pode ser realizada por dois tipos de técnicas: por extrusão e prensagem.

2.6.1- Conformação por Extrusão

Este processo de conformação industrial tem se revelado essencial nas indústrias cerâmicas, mostrando grande potencialidade na obtenção de produtos técnicos. A extrusão é uma técnica de produção associada à elevada produtividade, principalmente para produtos de seção transversal constante (Ribeiro *et al.* 2003, Reed 1995).

As composições extrusadas incluem cerâmicas óxidas e cerâmicas não-óxidas tais como carbetos e nitretos. Os materiais de construção tradicionais como: tijolos e telhas, refratários (tubos de proteção dos termopares), isoladores elétricos de porcelana e manilhas. Os substratos podem ser extrusados em uma espessura menor que um milímetro, podendo-se obter peças com geometrias complexas e de baixo custo de produção (Reed 1995).

2.6.2 - Conformação por Prensagem

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (Albajo 2000).

A compactação pode ser feita em baixa pressão onde os grãos conseguem fluir e se arranjar no interior das cavidades da matriz. O aumento da pressão gera a deformação plástica

dos grãos, diminuindo a porosidade intergranular do corpo, porém esta deformação ocorre somente sobre pressões extremamente elevadas (Albajo 2000).

Em relação à produção de peças que possuem seções menores em relação ao seu comprimento, exerce-se a pressão somente sobre a face maior com o intuito de facilitar a extração da peça (Albajo 2000). Esta foi a técnica utilizada para a conformação dos corpos de prova analisados neste estudo que será melhor descrita no item materiais e métodos,

2.7 SECAGEM

A etapa de secagem tem por objetivo eliminar a água utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica (Vieira *et al.* 2003). Devido à complexidade de formas das peças, a etapa de conformação utiliza uma quantidade de água relativamente alta, entre 16 e 26% dependendo das matérias-primas utilizadas (Más 2002).

A secagem pode ser feita em galpão ou estufa, sendo a secagem em galpão mais utilizada pelas olarias. As perdas durante o processo de secagem giram em torno de 5 %. Após a secagem, o produto deve ter resistência suficiente para possibilitar a manipulação que o acabamento e o transporte até a queima do corpo cerâmico exigem (Holanda & Silva 2011).

Argilas muito plásticas requerem muita água para conformação, implicando em uma retração de secagem elevada. A secagem deve ser feita de maneira lenta e controlada para que não ocorram defeitos (Tubino & Borba 2006). Existem vários processos de secagem de produtos cerâmicos, a citar secagem natural, secagem artificial, secador túnel.

2.8 QUEIMA

As propriedades finais do processo cerâmico são adquiridas na etapa de queima. Esta etapa é a mais importante para a fabricação, cujo objetivo é a ocorrência das reações e as transformações químicas e físicas dos componentes da massa, de maneira a conferir ao corpo cerâmico as propriedades necessárias à sua utilização (Pinheiro 2009).

A queima é considerada a etapa “mais cara” da fabricação de cerâmica devido ao elevado custo para o suprimento da fonte térmica, visto que a queima é um processo essencialmente energético. A queima industrial de cerâmicas implica na aplicação de grande quantidade de energia térmica, consumindo altos volumes de combustível. Este combustível pode ser óleo, gás ou lenha, sendo a lenha o combustível mais acessível às cerâmicas brasileiras (Vieira *et al.* 2003).

Ao longo dos anos o setor da indústria de cerâmica vermelha tem experimentado as mais diversas mudanças referentes à política energética, principalmente quando o combustível utilizado é derivado do petróleo. Esta instabilidade leva os ceramistas a procurar alternativas energéticas, na tentativa de adequar os seus custos produtivos à realidade do mercado consumidor, para permitir a sobrevivência da empresa.

Com a introdução do gás natural na matriz energética do país, principalmente com a construção do gasoduto Bolívia-Brasil, surge à expectativa para os ceramistas de uma solução mais duradoura para a questão “combustível”, mas os investimentos para a conversão dos fornos são expressivos, principalmente em um setor composto por pequenas empresas e que historicamente trabalha com uma margem de ganhos reduzida (Jahn *et al.* 2003).

A utilização do gás natural implica em menor produção de CO₂, frente a combustíveis como óleo e lenha nativa, e apresenta as vantagens deste ser um combustível gasoso, isento de enxofre e cinzas, fácil de controlar e queimar, com baixa produção de particulados, além de não necessitar de manuseio e possibilitar um elevado rendimento de combustão e um menor consumo específico que a lenha (CTGÁS 1998).

É necessário ter conhecimento tecnológico para tornar-se capaz de realizar uma análise cuidadosa de todo o processamento cerâmico e da matéria-prima. Desta maneira detectam-se os problemas potenciais antes deles ocorrerem e as formas de evitá-los. A introdução de ciclos de queima rápidos constitui-se numa das mais importantes inovações do setor de revestimentos cerâmicos.

O comportamento das diferentes matérias-primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia de produto a serem fabricadas, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima (Pinto 2005). Este é um estágio que deve ser alcançado por aquele que pretende aumentar a qualidade e a quantidade de produtos cerâmicos que saem dos fornos e reduzir o seu custo de fabricação.

2.8.1 Reações Produzidas Durante a Queima

A queima provoca variações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da peça cerâmica, diferenciando-se de acordo com a matéria-prima utilizada na fabricação, a citar mudanças na estrutura química e cristalina, na porosidade, na cor, no tamanho (dilatação ou contração), aumento da resistência a umidade, aumento da estabilidade a certos agentes

químicos, etc. (Carniglia 1983). As possíveis alterações provenientes do processo de queima observadas são:

i) Alterações físicas: Aumento da resistência à compressão, à tração, à abrasão, etc. (Monteiro *et al.* 2007).

ii) Alterações químicas: Desidratação, calcinação (reações que provocam perda de massa na forma de gases, transformando a estrutura cristalina e a composição química da peça), oxidação (ligação de elementos químicos presentes na peça com o oxigênio da atmosfera do forno), formação de silicatos, sinterização e entre outros (Loyola 1998).

Segundo Souza *et al.* (2003), essas reações químicas são identificadas a partir das curvas de ATD que demonstram o comportamento dos argilominerais quando aquecidos a uma determinada temperatura através de reações endotérmicas e exotérmicas. Para as argilas com predominância cauliníticas verifica-se a formação de três reações endotérmicas e uma exotérmica.

A primeira reação endotérmica entre 60-64 °C está relacionado à remoção da água adsorvida da argila que é típica de materiais argilosos com partículas de caulinita. A segunda reação endotérmica entre 268-276 °C está relacionada com a remoção de água da gibbsita, ou seja, desidratação dos hidróxidos de alumínio a uma transformação de fase de transição de alumina. Essa transição produz fases metaestáveis (Carniglia 1983).

A terceira reação endotérmica em torno de 449-503 °C é mais elevado do que os outros, se deve principalmente à formação de metacaulinita. Neste caso, a remoção de água quimicamente ligada a caulinita. Esta perda de água estrutural não modifica o aspecto morfológico das plaquetas pseudo-hexagonais da caulinita. No entanto, esta nova fase é amorfa. A transformação de fase de caulinita para metacaulinita é dada por:



A reação exotérmica na faixa de 950-959 °C está relacionado com a formação de novas fases cristalinas de alta temperatura, tais como a formação de mulita e espinélio após a destruição total da estrutura de metacaulinita (Chen *et al.* 2000). Estas transformações de fase podem ser determinadas por:



ou



De acordo com Souza *et al.* (2003), as amostras com predominância caulinitica, apresentam uma perda de massa total durante o aquecimento dentro de 4,47-4,98 mg (14,2-16,3%). Esta perda de massa pode ser acompanhada em três etapas.

Na primeira etapa, há uma perda entre 2,8-4,3%, devido à liberação de umidade livre, ou seja, relaciona-se a água mecânica normalmente adicionada durante a fabricação de produtos cerâmicos estruturais. Já na segunda etapa, ocorre uma pequena perda de massa entre 2,0-3,5%, devido, principalmente, à decomposição de gibbsita, liberando moléculas de H₂O a partir de sua estrutura. A terceira etapa apresenta uma maior perda de massa de 8,3-10,4% devido principalmente à remoção de água química ligada à matriz de argila.

Em relação a peças cerâmicas com maiores dimensões como o tijolo, por exemplo, mais lento deve ser o aquecimento e o resfriamento. Peças com seções mais finas podem ser queimadas mais rapidamente que aquelas de maior espessura. Massas com elevado conteúdo em sílica devem ser queimadas com mais cuidado do que aquelas com teor mais baixo, principalmente naqueles intervalos de temperatura onde ocorrem as mudanças de volume.

É necessário saber em que faixa de temperatura acontece essas mudanças para evitar que uma elevação rápida da temperatura possa provocar defeitos e até o rompimento da peça. Em geral, a temperatura, no secador não passa de 80 °C. Nos secadores ao ar livre e instalações de secagem com baixa temperatura, a porcentagem de água remanescente é elevada e deve ser eliminada no forno.

Portanto, ocorre na queima o mesmo que na secagem rápida desenvolvem-se tensões quando o vapor d'água formado não consegue sair com suficiente rapidez pelos poros da peça. Para uma queima em perfeitas condições, o produto cerâmico deve entrar no forno o mais seco possível. O primeiro efeito do calor no forno é, portanto, a eliminação da água residual, o que se verifica até 120 °C, devendo efetuar-se em períodos de acréscimos suaves de temperatura para evitar a quebra da peça em consequência da formação rápida de vapor.

As várias matérias-primas que compõem a massa cerâmica, e, em particular, a argila, contém água combinada quimicamente, que é eliminada em seguida também pelo efeito do calor, determinando o início do endurecimento. Esta desidratação ocorre em diferentes temperaturas para cada material, começando provavelmente ao redor de 250 °C, completando quando a temperatura da peça chega a 600 °C. A presença de matéria orgânica, qualquer que seja, também queimará a esta temperatura.

A água de cristalização deve ser retirada em temperatura mais baixa possível, uma vez que impede as reações de oxidação. Esta água deve ser liberada antes que tenha início a

vitriificação superficial, para permitir que o oxigênio penetre nos poros promovendo a combustão do carbono e outras impurezas combustíveis.

Partes dos componentes orgânicos se decompõem em produtos voláteis que deixam a peça, partes se transformam num resíduo carbonoso difícil de queimar, visto que, o ar necessário para sua combustão deve penetrar através dos poros até o núcleo, o que requer muito tempo.

Em temperaturas em torno de 573 °C têm início as transformações físicas da sílica, sendo acompanhada de grande expansão no aquecimento e contração no resfriamento. Deve-se ter um controle de velocidade tanto no aquecimento como no resfriamento para não romper a peça. À medida que a temperatura aumenta, entre 800 °C e 900 °C, decompõem-se os carbonatos. Começa a se manifestar a porosidade na massa e uma diminuição da densidade. Em se tratando de argilas para cerâmica vermelha, ao redor de 1.000 °C, segundo a maior ou menor quantidade de fundente na massa, tem início a vitriificação, fenômeno que vem acompanhado com uma diminuição da porosidade do produto, aumentando a sua resistência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse estudo foi fundamentalmente baseado na metodologia proposta por Santos (1989), que consiste em realizar análise mineralógica, química, confecção dos corpos de prova e realização dos ensaios tecnológicos. Para isso, as atividades foram divididas em etapas que serão explicadas a seguir.

3.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Consistiram em levantamento de dados da literatura sobre a geologia da região, mineralogia das rochas e matérias-primas utilizadas, tecnologias e metodologias de caracterização e processamento de matérias-primas cerâmicas. Consultaram-se artigos e livros sobre a temática abordada e assim prosseguiu-se até o fim da pesquisa.

3.2 ATIVIDADE DE CAMPO

A atividade de campo teve como finalidade o reconhecimento da área de estudos, a identificação das litologias e as devidas coletas de amostras, imagens e demais dados geológicos. Na Figura 3.1 indica-se o local onde foram feitas cada coleta da matéria-prima. As amostras analisadas neste trabalho correspondem à cava 1, foram coletadas a 2 metros de profundidade (Amostra 1) e à cava 2, coletada à 1,5 metros de profundidade (Amostra 2). As cavas foram feitas de modo a abranger as duas extremidades principais da cava pré-existente da antiga mineradora AZPA, sendo descartada do estudo a cava 3 presentes no mapa.

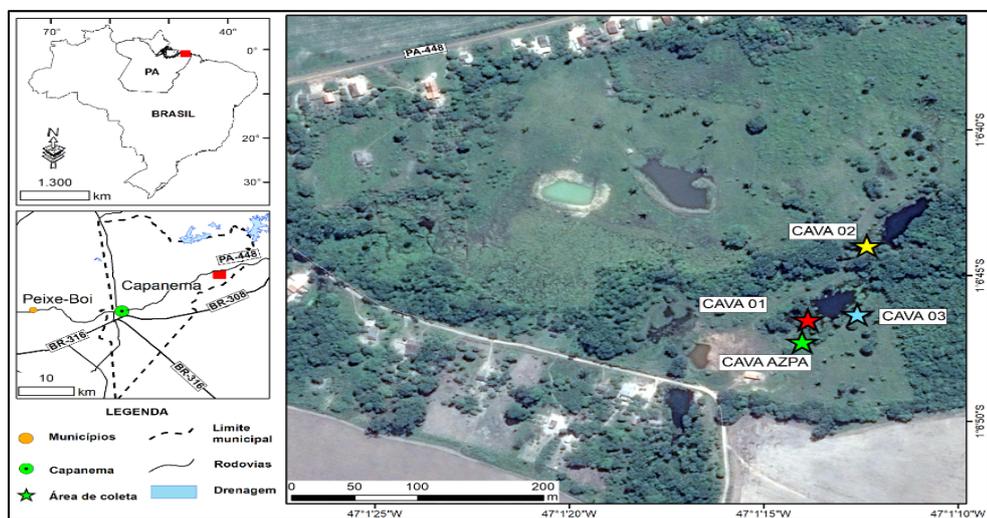


Figura 3.1- Mapa de localização da área de estudo e pontos de coleta das amostras.

3.3. ATIVIDADES DE LABORATÓRIO

As atividades de laboratório ocorreram de forma a obedecer aos objetivos do trabalho, que foram os de caracterização mineral, química e tecnológica.

3.3.1 Caracterização Mineral e Química

3.3.1.1 Caracterização Mineral por Difração de Raios X

A identificação de fases minerais das amostras argilosas foi realizada usando a difração de raios-X. As mesmas foram realizadas no laboratório de Caracterização Mineral – LCM do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA. Para as análises de DRX foi utilizado um Difrátômetro de Raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de Raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Utilizou-se filtro $K\beta$ de Ni. O detector utilizado é o X'Ceerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active (length)* de $2,122^\circ$. Condições instrumentais de varredura de 5° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 40 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passo: 5s, fenda divergente de $1/2^\circ$ e anti-espalhamento de 1° , Máscara de 10mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s.

Os dados adquiridos foram interpretados através do programa *DIFFRAC Measurement Center*. Para o tratamento destes dados, foi utilizado o software *X Pert High Score Plus*, da *Panalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Para o estudo específico dos argilominerais foi adotada a metodologia de Moore & Reynolds Jr (1997).

A Figura 3.2 mostra como foram preparados às amostras. Essa preparação é conhecida como “método do pó” no qual o material pulverizado é colocado em porta amostra para posterior análise no Difrátômetro.

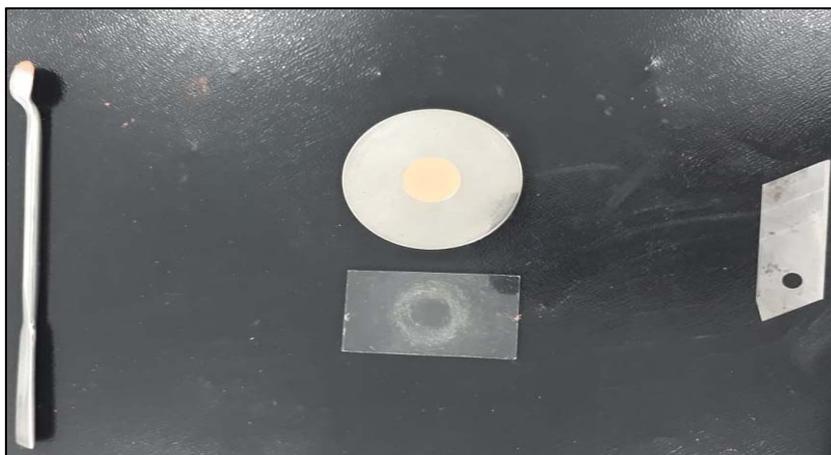


Figura 3.2- Exemplo de preparação de uma das mostras pelo “método do pó” quando a amostra pulverizada é prensada dentro do suporte através de uma lâmina de vidro. Análise de DRX.

3.3.1.2 Caracterização Química por Fluorescência de Raios X

A composição química do material argiloso foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), no qual foram encaminhados para laboratório comercial SGS GEOSOL LTDA, 1 kg de amostra total de cada material analisado neste trabalho. A técnica de análise química utilizada foi a fluorescência de Raios X, sendo o equipamento utilizado um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X - marca *Panalytical*- modelo *Axios* série DY2099.

Os elementos analisados foram óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , MnO).

3.3.1.3 Caracterização micromorfológica e microquímica por MEV/SED

Estudos micromorfológicos e de microanálises químicas foram realizadas usando a Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/SED). Com esse fim as amostras foram previamente metalizadas com ouro por 1,5 minutos (espessura de recobrimento aproximada = 15 nm) em um metalizador *Emitech* modelo K550X. Realizou-se o ensaio tanto nas amostras *in natura* quanto nas amostras pós queima.

As imagens de elétrons secundários foram obtidas com o equipamento MEV Zeiss modelo SIGMAVP pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = $80\mu\text{A}$, voltagem de aceleração constante = 10 kV, distância de trabalho = 8,5 mm. Para os mapas de elementos o tempo de contagem foi de 1h.

3.3.2 Caracterização Tecnológica

Todos os ensaios, que objetivam a obtenção de dados, foram analisados segundo as normas estabelecidas para materiais cerâmicos, ou seja, seguindo Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.3.2.1 Propriedades Físicas e Mecânicas

3.3.2.1.1 Determinação do Limite de Plasticidade e Liquidez

Plasticidade é a propriedade que a matéria-prima tem de deformar-se, sem se romper. Se a mistura argila-água não for adequadamente plástica, não será possível moldar produtos de cerâmica por extrusão. Essa plasticidade indica a trabalhabilidade da massa (Rawet 1980).

Os ensaios dos limites de plasticidade e liquidez foram realizados no laboratório de solos da faculdade de engenharia civil da Universidade Federal do Pará. Para isso foi utilizado o método de *Atterberg*, conforme sugere Santos (1989).

Nesta técnica sugere que o limite de plasticidade é o teor de água, expresso em porcentagem da argila seca a 110 °C de uma massa plástica, acima do qual a massa pode ser moldada na forma de cilindros de cerca de 3 mm a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento, sendo obtido através da equação 1:

$$IP = LL - LP \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

IP= índice de plasticidade;

LL= limite de liquidez;

LP= limite de plasticidade.

O LL é determinado utilizando-se a concha de Casagrande e indica a umidade necessária para se feche o sulco feito na argila, com 25 golpes da concha. Esta umidade marca o ponto acima do qual, a argila não tem suficiente consistência para ser moldada.

O LP é determinado moldando-se pequenos cilindros de 3 mm de diâmetro. Quando não se consegue moldar os cilindros com diâmetro menor que 3 mm, se considera que o conteúdo de umidade da massa argilosa corresponde ao limite plástico.

3.3.2.1.2 Distribuição de Tamanho de Partícula

Também realizado no laboratório de solos, o método utilizado foi de acordo com a norma DNER-ME 051(1994). No ensaio de sedimentação as matérias-primas (argilas) foram passadas em peneira de 200 mesh e baseando-se na Lei de *Stokes* (equação 2), em que a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho da partícula e viscosidade do fluido determinado. A equação abaixo define a velocidade por:

$$v = \frac{(\rho - \rho_f) g d^2}{18\mu} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde,

V= velocidade terminal (m/s);

g= é gravidade (m/s²);

d= representa diâmetro esférico equivalente da partícula (m);

ρ = massa específica do material (kg/m³);

ρ_f = representa massa específica do fluido (kg/m³);

μ = viscosidade dinâmica do meio fluido (N.s/m²).

No método de peneiramento as amostras foram inicialmente passadas por um peneiramento mais grosso (até a peneira de 2 mm – 10 mesh) e posteriormente por um peneiramento mais fino (até a peneira de 0,075 mm – 200 mesh).

3.3.2.1.3 Conformação, Secagem e Queima dos Corpos de Prova

Para a conformação dos corpos de prova (CP), foram padronizadas 70 g de amostras da fração <0,062 μ m, umidificadas a 10% de água e homogeneizadas por 24hs (Santos 1989). Após as 24hs o material foi prensado (prensa hidráulica na pressão de 100 KN) em matriz metálica medindo 10 cm x 5 cm. A Figura 3.3 mostra o material preparado antes da prensagem.

Foram confeccionados 100 corpos de prova, sendo 25 da amostra 1 para queima em temperatura de 950 °C, 25 da amostra 1 para queima em 1.200 °C, 25 da amostra 2 para queima em 950 °C e 25 da amostra 2 para queima em 1.200 °C.

Posterior às conformações, os corpos de prova foram dispostos em forno elétrico para secagem a 100 °C por 24h e posteriormente queimados nas temperaturas supracitadas.



Figura 3.3. A: Material disposto na matriz metálica para prensagem. B: Corpo de prova pós prensagem.

A partir da prensagem, pode-se realizar as análises das propriedades referentes a retração linear de Queima (RLQ), absorção de água (AA) e ruptura a flexão.

3.3.2.1.4 Retração Linear de Queima (%):

Todas as dimensões das peças secas e queimadas foram medidas com o auxílio de um paquímetro metálico marca DISMA (resolução $\pm 0,05$ mm). Posteriormente calculou-se a retração das peças queimadas através da equação 3.

$$RLq(\%) = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

RLq = Retração Linear de queima;

L_s = Comprimento da peça após secagem;

L_q = Comprimento da peça após queima.

3.3.2.1.5 Módulo de Ruptura a Flexão

Esse índice físico tem como objetivo avaliar a trabalhabilidade do material prensado, seco a 110°C e a resistência à compressão quando queimado, determinar se o produto satisfaz as especificações da ABNT (para produtos acabados) e se a etapa de queima está atingindo, de maneira satisfatória, a qualidade desejada. Os ensaios de Ruptura e Flexão foram realizados no laboratório de Eco-compósitos da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará.

Quando se fala em trabalhabilidade deve-se lembrar que no processo industrial de fabricação as peças recém prensadas no percurso até o forno, caminha, em determinados pontos, por roletes de metal, passando pelo secador. Assim as peças necessitam de uma resistência mínima para suportar este transporte e chegar ao forno sem danos. Após a queima, as peças adquirem uma coesão por sinterização tal que suportem choques e impactos até certos limites.

O cálculo foi realizado através da equação 4:

$$\sigma_{rf} = \frac{3 \left(\frac{x}{y} \right) a \cdot z}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

Eq. (4)

Onde:

σ_{rf} = tensão de ruptura à flexão após queima (MPa);

a = força aplicada;

b = largura do corpo de prova;

h = altura do corpo de prova;

X = distância entre o eixo e a extremidade da prensa;

Y = distância entre o ponto de apoio do corpo de prova e a extremidade da prensa;

Z = distância entre o ponto de apoio do corpo de prova.

3.3.2.1.6 Absorção de Água (%)

Para a realização deste ensaio, foram tomados os corpos de prova queimados que foram quebrados no ensaio de Módulo de Ruptura à Flexão. Todos os pedaços foram primeiramente pesados secos, mantendo-se juntos sempre os dois pedaços do mesmo corpo e fervidos em um *becker* com água, durante um período de duas horas. Após a fervura, eles foram novamente pesados, tomando-se o cuidado de retirar o excesso de água das peças com um pano úmido. A Absorção de água após queima em relação ao peso seco avalia o comportamento do produto final na presença de água. Para determinação da Absorção de água (AA) utilizou-se a equação 5:

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \times 100$$

Eq. (5)

Onde:

M_u = massa úmida em g;

M_s = massa seca em g.

A Absorção de água é um índice importante, pois reflete diretamente a sinterização da peça queimada. Trata-se de um fenômeno complexo e bem conhecido que causa o fechamento dos poros do corpo verde (peça cru) durante a queima através da migração de átomos do material para zonas de contato dos grãos fazendo com que o poro se feche. Contribui também para a sinterização, a fusão das fases minerais ricas em Ca, K, etc. (álcalis) entre outros que são denominados fundentes e preenchem os poros com a fase líquida. Portanto quanto menor a absorção de água, maior a massa específica, menor a porosidade e, portanto, maior o grau de sinterização (melhor Módulo de Ruptura à Flexão).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS NA ÁREA ESTUDADA

O solo analisado apresenta estrutura forte, resistente a desagregação, com uma textura silte-argilosa dominante, o que pode ser um indicativo de solo pouco evoluído. Os agregados de sua estrutura formam a partir da aproximação entre as partículas pela flocculação da argila e estabilização de agentes cimentantes.

Outras características observadas são seus aspectos de solo mal drenados, em virtude da presença do lençol freático próximo à superfície, com horizonte de cores acinzentadas decorrentes do hidromorfismo, propício de uma solubilização de compostos ferrosos e prevalência no estado reduzido com limitação de oxigênio, apresentando também, mosqueados de cores mais intensas oriundos da oxidação do ferro, em consequência dos fenômenos de oxidação-redução.

A Figura 4.1 resume as características do solo no ponto de coleta da amostra 1. É possível perceber pela parte A) da figura, mosqueados oriundos da oxidação de compostos ferrosos e presença constante de água no solo, parte B) da figura.



Figura 4.1. Características do solo no ponto de coleta da amostra 1. A) Mosqueados oriundos da oxidação de compostos ferrosos; B) Presença constante de água no solo.

Conforme as características apresentadas, o solo foi classificado como gleissolo, que em condições naturais, encontram-se permanente ou periodicamente saturados por água. Esse tipo de solo é caracterizado principalmente por seu processo de gleização, que atribui cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas, devido à redução do ferro, criando um ambiente redutor, virtualmente livre de oxigênio dissolvido, associado à demanda de oxigênio pela atividade biológica e permitindo a expressão das cores neutras dos minerais de argila, ou ainda a

precipitação de compostos ferrosos em decorrência da escassez de oxigênio causada pela presença constante de água no solo, provocando seu encharcamento (Valente *et al.* 2011).

As variações frequentes do regime hídrico condicionam a oscilação do lençol freático, que frequentemente se localiza próximo à superfície, evidenciado pela presença de corpos hídricos em sua proximidade, o que impede o desenvolvimento mais profundo do solo.

O horizonte glei inicia dentro de 50 cm da superfície, ou entre 50 e 125 cm, desde que precedido por horizontes com presença de mosqueados abundantes e cores de redução (Embrapa, 1999), conforme ilustra a Figura 4.2b.

A textura é predominantemente argilo-siltosa e se forma a partir da constante sedimentação de materiais finos que são carreados pelos corpos hídricos e depositados em planícies aluviais de várzea, sujeitos a regimes de inundação (Valente *et al.* 2011).

Os solos classificados como Glei apresentam uma fertilidade natural mais elevada do que solos da terra firme, devido a constante deposição de sedimentos nas áreas próximas às margens dos rios e lagos, principalmente nas estações de alta precipitação (Santana 2008).

Na Figura 4.2 tem-se o ponto de coleta da amostra 2, nela é possível notar a localização da jazida onde a empresa fazia a extração da matéria-prima.



Figura 4.2. A) Cava abandonada da antiga mineradora AZPA. B) Início do horizonte glei a aproximadamente 50 cm da superfície. Ponto de coleta da Amostra 2.

Apesar dos efeitos benéficos da inundação, a biodisponibilidade dos nutrientes é alterada pelas reações de óxi-redução, uma característica observada na alteração de cor quando se abre o perfil *in loco*. As características atribuídas a esse tipo de solo possuem relação direta com a composição química e mineralógica de seus sedimentos originários, podendo ser subclassificados como eutróficos, com argila de atividade alta, de acordo com as diferentes

condições de hidromorfismo e a dinâmica do regime de inundação a que estão sujeitas as áreas de ocorrência desses solos (Rodrigues *et al.* 2003).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERAL, QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

4.2.1 Caracterização Mineral

Os resultados encontrados nesta análise podem ser observados na Figura 4.3. Os difratogramas (A) e (B) correspondem às amostras antes da queima, onde se observam fases cristalinas semelhantes, sendo elas Quartzo (SiO_2), Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e Muscovita ($\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$). Estas fases presentes permitem que temperaturas em torno de 1.200 °C a 1.350 °C sejam consideradas normais, em aplicações específicas de materiais refratários e porcelanas (Abajo 2000).

A carência de minerais do grupo das esmectitas pode ser determinante na ausência de plasticidade do material, uma vez que este mineral, mesmo em pequenas quantidades, possui uma influência nas características reológica das argilas (Menezes *et al.*, 2014).

O Quartzo (SiO_2) observado nos difractogramas da Figura 4.3 A e B atuam como matéria-prima não-plástica e a muscovita ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pode atuar como fundente, já que em sua estrutura existe a presença de óxidos alcalinos (Ribeiro 2010).

Nos difractogramas da Figura 4.3 C e D, que são as Amostras 1 e 2, respectivamente, queimadas em temperatura de 950 °C, notam-se a ausência da fase caulinita. Isso acontece devido a caulinita passar por um processo de desidroxilação entre 450 e 650 °C. Durante esse processo ocorre a eliminação de moléculas de água por desidroxilação dos grupos OH ligados às folhas octaedrais do Al na caulinita. Essa reação destrói a estrutura cristalina do mineral, obtendo-se uma estrutura amorfa (metacaulinita) (Sei *et al.* 2006, Cheng *et al.* 2010, Liew *et al.* 2012, Caglar *et al.* 2013). Em torno de 950 a 1000 °C, a metacaulinita é transformada em uma estrutura de espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou em sílica amorfa (Ptácek *et al.* 2010b).

É possível observar também o surgimento de uma fase principal formado após a queima, fase mulita, que tendem a se estabilizar nas amostras queimadas a 1.200 °C. Esta fase é de fundamental importância para a atribuição de resistência mecânica ao material.

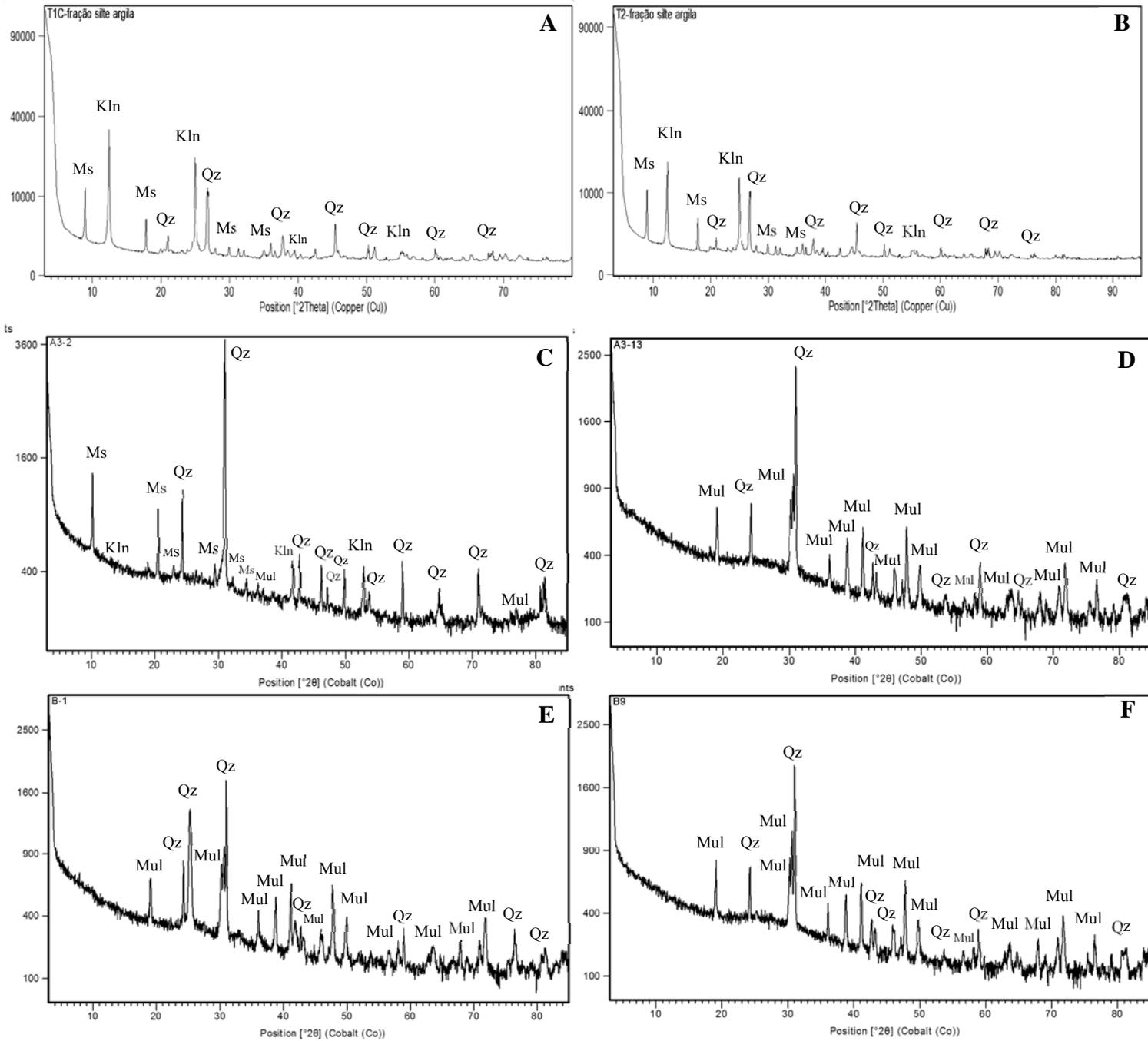


Figura 4.3. Difratomogramas das amostras antes e após a queima. A: Amostra 1 antes da queima. B: Amostra 2 antes da queima. C: Amostra 1 após a queima em 950 °C. D: Amostra 2 após queima em 950 °C. E: Amostra 1 após queima em 1.200 °C; F: Amostra 2 após queima em 1.200 °C. Legenda: Ms: Muscovita; Mul: Mulita; Qz: Quartzo; Kln: Caulinita; Abreviações de acordo com Whitney e Evans (2010).

4.2.1.2. Caracterização Química

As análises químicas foram realizadas nas amostras do primeiro furo na camada mais profunda do solo (Amostra 1) e segundo furo na camada mais superficial do solo (Amostra 2) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Composição química das amostras de argila estudadas.

Amostras	Composições (%-Peso)										PF (%)	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO		
1	57,4	29	0,6	0,01	0,22	0,73	<0,01	<0,1	2,67	<0,01	8,35	98,9
2	57,3	28,1	0,74	<0,01	0,28	0,54	0,02	0,18	3,72	<0,01	7,46	98,3

A Amostra 1 apresentou um teor de SiO₂ em torno de 57% e Al₂O₃ com 29%, o que significa dizer que tem-se uma argila de caráter refratário, pois segundo Santos (1989) ainda que esse valor para o teor de alumina seja abaixo de 39,8%, ainda sim obtém-se um material de características refratárias.

Como descrito nas seções anteriores, o material possui coloração branca, o que pode ser explicado pelo baixo teor de ferro observado, apenas 0,6%. A hematita, Fe₂O₃, é responsável pela coloração avermelhada em materiais cerâmicos (Taguchi *et al.* 2014).

Na Amostra 2 os resultados observados são similares. Apesar das duas amostras apresentarem baixos percentuais de óxidos fundentes, K₂O, verificou-se um teor levemente maior quando comparado aos valores de CaO e Na₂O. Um baixo teor de fundentes indica que a matéria-prima apresentará certa dificuldade no processo de formação de fase líquida para a melhor densificação do material após queima (Taguchi *et al.* 2014).

Quanto à perda ao fogo (PF) das Amostras 1 e 2, os resultados demonstram valores satisfatórios. Isso pode ser explicado pela ausência de matéria orgânica na argila de Mirasselas, que é um dos primeiros componentes a serem eliminados no processo de queima da matéria-prima.

A quantidade de matéria-orgânica, por sua vez, também pode ser determinante na aplicação da argila para a fabricação de louças sanitárias, uma vez que ela é responsável pela estabilização da barbotina que faz com que haja um processamento térmico relativamente lento, sem danos a microestrutura do corpo final (Menezes *et al.* 2014).

Os resultados da análise química das duas amostras confirmam a qualidade do material para a produção de cerâmica segundo os parâmetros estabelecidos por Santos (1989).

4.2.1.3 Micromorfológica e Microquímica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) contribui para o estudo da visualização das formas, dimensões, texturas e, principalmente, de suas relações com outras partículas do solo e/ou sedimento (Cunha *et al.* 2007).

A Figura 4.4 apresenta as micrografias obtidas por MEV da Amostra 1 e Amostra 2, respectivamente. Essas amostras foram analisadas antes da queima e nota-se a presença de partículas de morfologia placosa tipo sanfona, pseudo-hexagonal, com bordas irregulares característica típica do argilomineral caulinita (Monteiro *et al.* 2007).

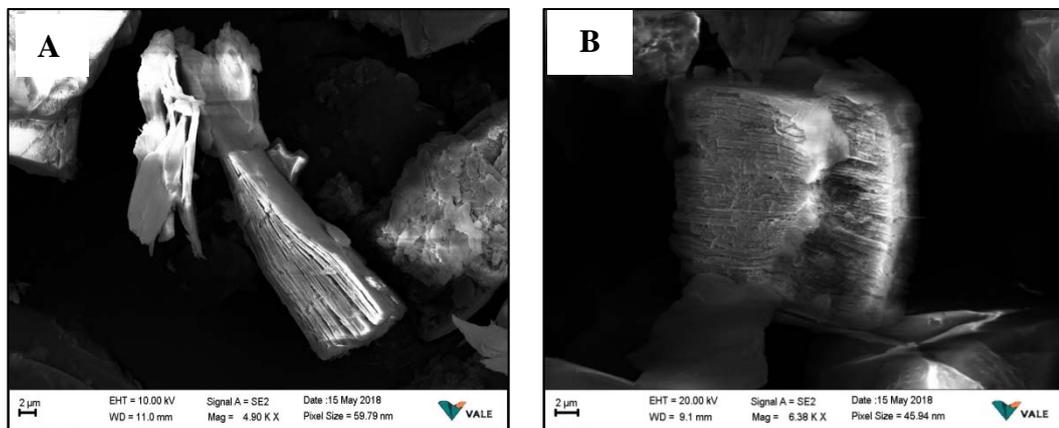


Figura 4.4. Imagens de elétrons secundários do MEV. (A) amostra 1 e (B) amostra 2.

Em relação às amostras pós queima, de um modo geral, a análise da microestrutura revelou a presença de partículas de quartzo e mulita, fase vítrea, poros, trincas e bolhas de gás aprisionadas na fase vítrea. Tanto os grãos de quartzo quanto os poros variaram de tamanho e quantidade, conforme a temperatura de queima.

Nos ensaios microscópicos da Amostra 2 após a queima, mostra na Figura 4.5 (a) que não se obteve uma consolidação estrutural eficiente após a queima em 950 °C, perceptível pelas regiões com superfície rugosas e não linear, representando uma porosidade elevada. Entretanto, esta mesma amostra quando submetida à temperatura mais elevada, isto é, a 1.200 °C resulta em um material de superfície lisa e com textura consideravelmente mais homogênea (Figura 4.5 b).

Essa superfície mais lisa e aparentemente mais compactada provavelmente pode estar associada à formação de fase líquida do material, que se deu a partir do maior grau de sinterização (Vieira & Monteiro 2007).

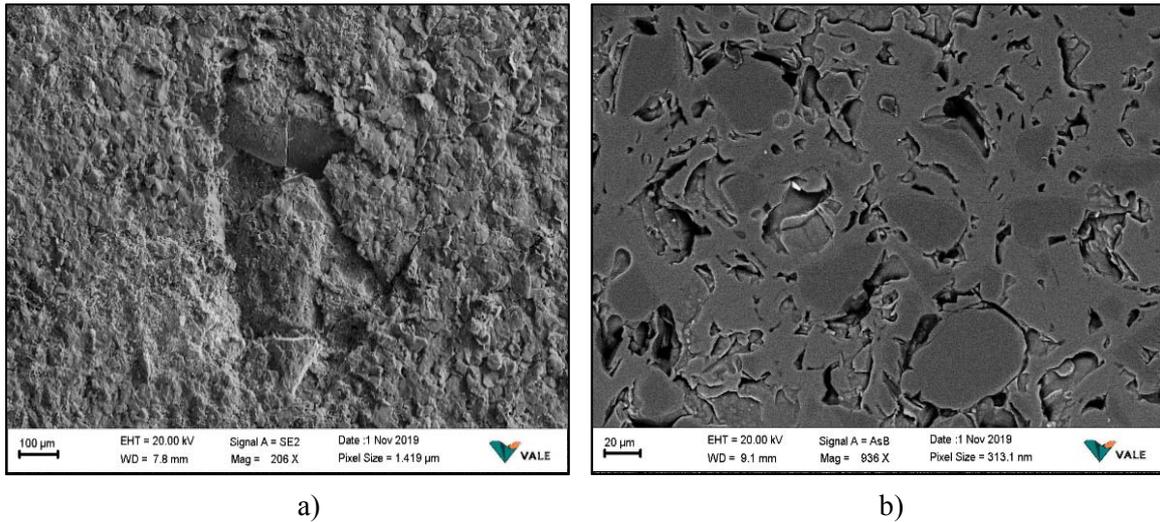


Figura 4.5. Imagens de Mev da Amostra 2 queimada em diferentes temperaturas. A: produto da queima em 950 °C. B: Produto da queima em 1.200 °C.

Na Figura 4.6 a análise feita com a Amostra 1 também mostra um comportamento semelhante ao da Amostra 2 em diferentes temperaturas. O Produto (A) pós queima em 950 °C com presença de quartzo e superfície rugosa, e Produto (B) pós queima em 1.200 °C mais compactado, porém apresentando poros e quartzo. Ao lado das respectivas imagens tem-se o mapa de elementos de cada uma e nelas apresentam-se o Al e Si.

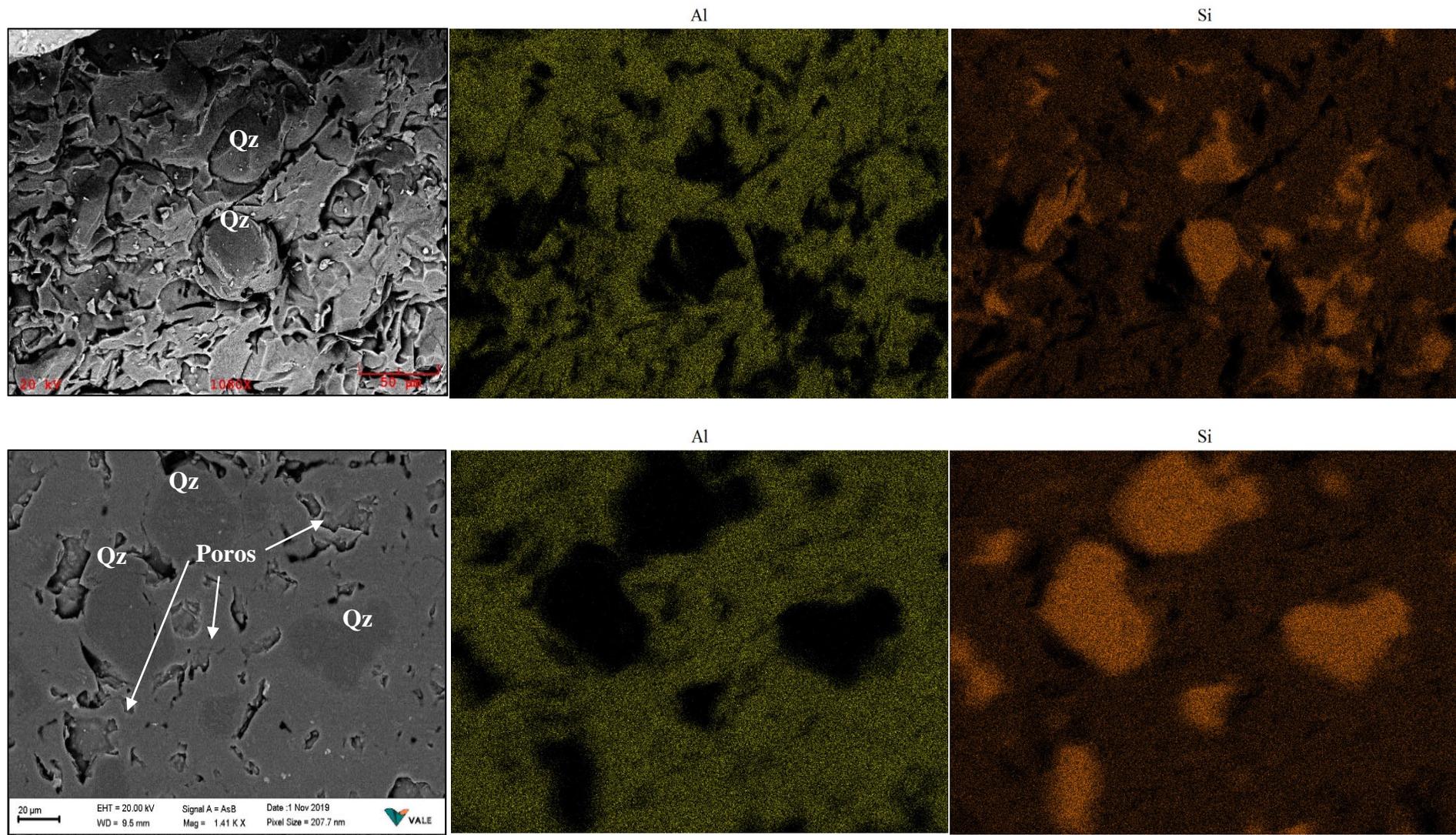


Figura 4.6. Imagens de MEV da Amostra 1 queimada em diferentes temperaturas: A: Produto pós queima em 950 °C com seus respectivos mapas de elementos à esquerda. B: Produto pós queima em 1.200 °C com seus respectivos mapas de elementos à esquerda.

4.2.2. Caracterização Tecnológica

4.2.2.1 Índice de Plasticidade

A Figura 4.7 representa o resultado das amostras ensaiadas. De acordo com as análises feitas e com o laudo liberado pelo Laboratório de Solos da Faculdade de Engenharia Civil da UFPA, a Amostra 1 e Amostra 2 apresentaram um índice de plasticidade baixo, ou seja, pode haver alguma dificuldade na trabalhabilidade dessas massas argilosas para fabricação de cerâmica branca.



Figura 4.7. Comportamento da amostra durante o ensaio de plasticidade.

4.2.2.2 Resultados da Distribuição de Tamanho de Partículas da Matéria-Prima

A Figura 4.8 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partículas da Amostra 1.

É importante saber qual a classificação desses tamanhos de partículas que compõe a amostra devido a sua enorme influência nas propriedades mecânicas do material. A *International Society of Soil Science* estabelece a classificação dessas partículas e tem-se que “fração argila” são partículas de tamanhos inferiores a 0,002 mm. Na Amostra 1, nota-se que o teor de “fração argila” é menor que 2%. A fração “silte” compreende partículas com tamanho entre 0,002 e 0,02 mm e o percentual dessa fração está em aproximadamente 54%. A fração “areia” compreende partículas com tamanho superiores a 0,02 mm e o percentual dessa fração é igual a 44%.

Na Figura 4.9 está representado a análise da Amostra 2 e nela é possível perceber que não há elevada diferença entre os tamanhos de partículas comparados a Amostra 1. A “fração argila” apresentou-se com fração menor em torno de 3%, a fração “silte” compreendendo em torno de 40% e por fim, fração “areia” em torno de 53%.

Percebe-se que tanto para Amostra 1 quanto para a Amostra 2, o percentual de fração “silte” foi maior e isso diz respeito a uma granulometria de tamanho mediano que as torna não tão plásticas e explica a ausência de plasticidade apontada no tópico anterior.

Comparando o teor de fração “argila” que é responsável pela maior plasticidade do material, nota-se que a Amostra 1 possui percentual maior, tornando assim mais plástica e apresenta condições de trabalhabilidade melhor que a Amostra 2 (Abajo 2000, Santos 1989).

4.2.2.3 Resultados da Absorção de Água

A Figura 4.10 representa o comportamento das peças queimadas referente à absorção de água. Nota-se que na temperatura de 950 °C as amostras Amostra 1 e Amostra 2 absorveram um nível de água considerável, chegando até de 22%.

Analisando individualmente, a Amostra 1 a 950 °C observa-se que esta apresentou absorção em torno de 19%. Quando esta mesma amostra é submetida a temperatura de 1.200°C, observa-se um nível de absorção é mais baixo, em torno de 3%.

A Amostra 2 a 950 °C obteve resultado de 22%, e quando submetida a 1.200 °C, resulta em 7% de absorção de água. Tanto para o caso da Amostra 1 (1.200 °C) como para Amostra 2 (1.200 °C), esse nível de absorção pode ser explicado pelo grau de vitrificação da peça e fusão dos óxidos fundentes que ocorre em altas temperaturas. Segundo Brito *et. al* (2015) em maiores temperaturas os níveis de porosidade do material tendem a diminuir, dificultando ainda mais a percolação de fluídos, por isso, a baixa absorção de água em comparação com a temperatura de 950 °C.

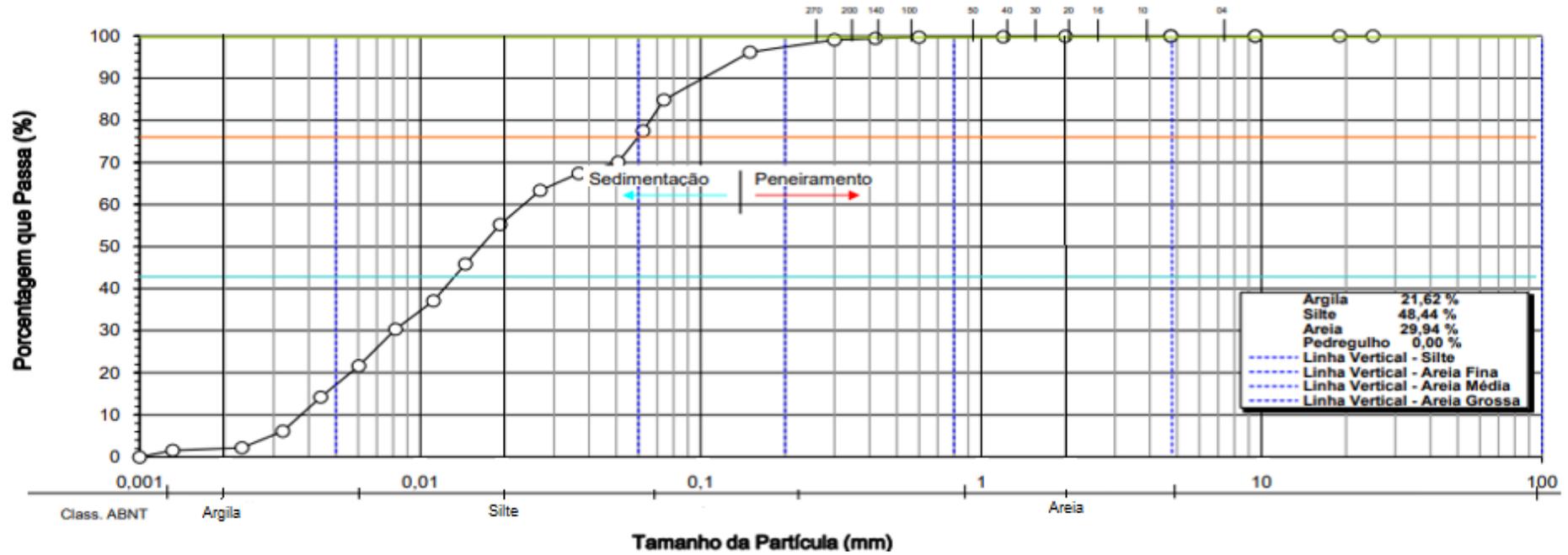


Figura 4.8. Curva granulométrica demonstrando o comportamento da distribuição do tamanho de partículas da amostra 1.

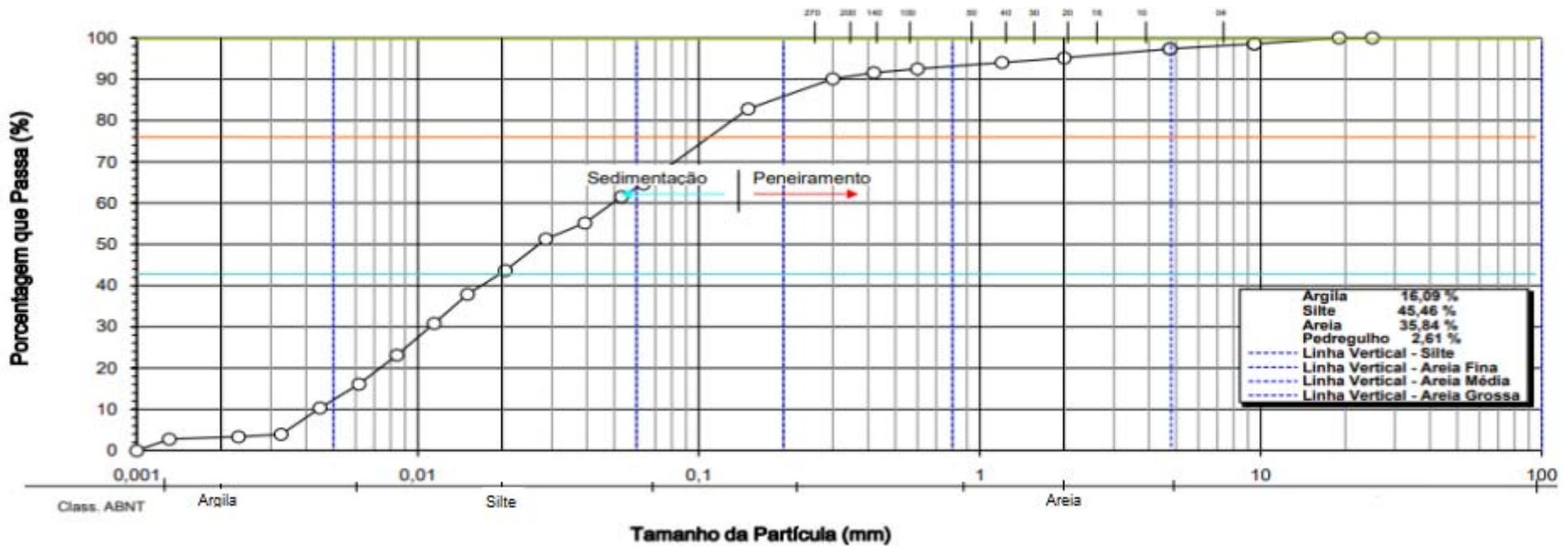


Figura 4.9. Curva granulométrica demonstrando o comportamento da distribuição do tamanho de partículas da amostra 2.

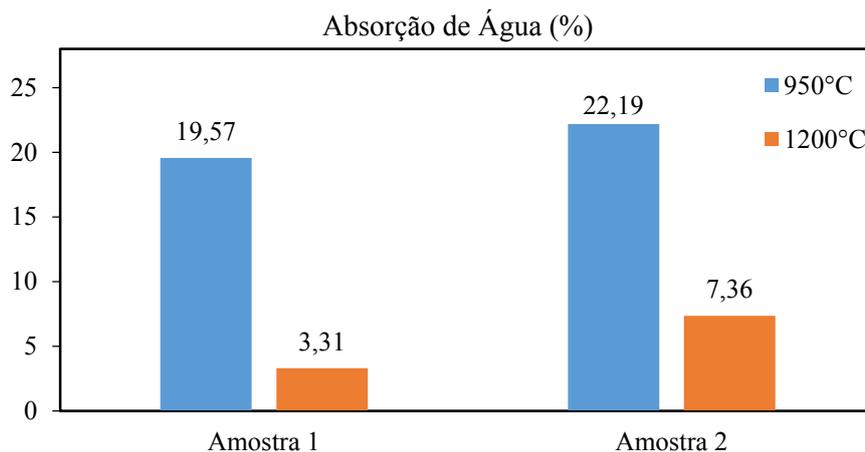


Figura 4.10. Percentual de absorção de água das Amostras 1 e 2 queimadas em 950 °C e 1.200 °C.

De acordo com a NBR-13817(1997), que analisa Placas Cerâmicas Para Revestimento – Classificação, existem vários grupos cerâmicos quanto ao nível de absorção de água. Partindo das especificações desta norma, a Amostra 1 a 950 °C enquadra-se como cerâmica porosa enquanto a 1.200 °C a mesma enquadra-se como cerâmica de baixa absorção.

A Amostra 2 a 950 °C apesar de ultrapassar o percentual de 20% estabelecido pela norma, pode ser enquadrada como cerâmica porosa. Já em 1.200 °C caracteriza-se como cerâmica semi-porosa.

4.2.2.4 Resultados de Retração Linear de Queima

A Figura 4.11 representa o comportamento das duas amostras referente retração linear de queima, sofrida pelas peças. Nota-se que os valores de retração da Amostra 1 e Amostra 2 a 950 °C obtiveram valores baixos. Porém, a Amostra 2 apresenta um comportamento diferente de retração. O valor negativo observado permite afirmar que esta expandiu. Essa expansão em torno de 1% pode ser explicada pelo fato de conter menor quantidade de minerais argilosos, ou seja, segundo os resultados granulométricos a amostra 1 é que tem maior granulometria grossa (ver curva de distribuição, Figuras 4.8 e 4.9).

Analisando as duas amostras para a temperatura de 1.200 °C, observa-se um percentual de retração que varia de 6,5 a 7,5 %, respectivamente. Essa diferença de retração em comparação com a temperatura de 950 °C acontece porque já em temperaturas a partir de 1.050 °C o processo de vitrificação está em curso, onde a fase

líquida que se forma (filamentos de vidro) adentra os poros entre as partículas mais refratárias. O quartzo presente na argila tende a ser parcialmente dissolvido. Todo esse processo contribui para a diminuição da porosidade, resultando em uma peça mais retraída e resistente (Pinheiro 2010).

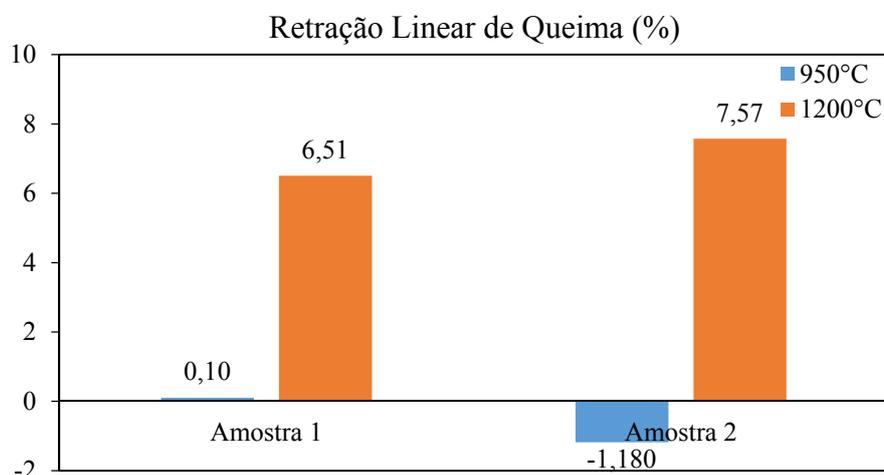


Figura 4.11. Retração linear (%) em diferentes temperaturas de queima das amostras.

4.2.2.5 Resultados de Ruptura a Flexão

A Figura 4.12 mostra a representação da resistência à flexão das Amostras 1 e 2 em função das temperaturas de queima. Nota-se que na temperatura de 950 °C essas amostras apresentam valores de ruptura de 0,5 MPa e 1,3 MPa, respectivamente. Esse baixo valor pode estar provavelmente relacionado com quantidade de sílica presente. Como trata-se de temperatura a 950 °C, os grãos de areia (Sílica) ainda não estão bem compactados e por isso atuam ponto de concentração de tensão, que conseqüentemente se rompe com mais facilidade ao exercer força sobre ele (Vieira & Monteiro 2009).

Quando as Amostras 1 e 2 a 1.200 °C são rompidas, observa-se que há um aumento significativo na resistência mecânica da peça, ou seja, a Amostra 1 atinge resistência em torno de 9,5 MPa e Amostra 2 em torno de 12 MPa. Tais valores podem ser explicados pelo fato de que, como são argilas caulínicas, ocorre que neste caso a formação de mulita se dá por decomposição térmica, através da liberação de sílica que reage com a alumina calcinada a temperatura aproximada de 1.000 °C (Rezaie *et al.* 1997, Sainz *et al.* 2000). A mulita possui dentre várias outras, mais essa característica de tornar o material mais resistente (Elmas 2012, Schneider 2015).

Desta forma, de acordo com a NBR, estes resultados estão dentro dos parâmetros de materiais porosos e semiporosos, o que influenciará diretamente nos resultados de resistência à flexão.

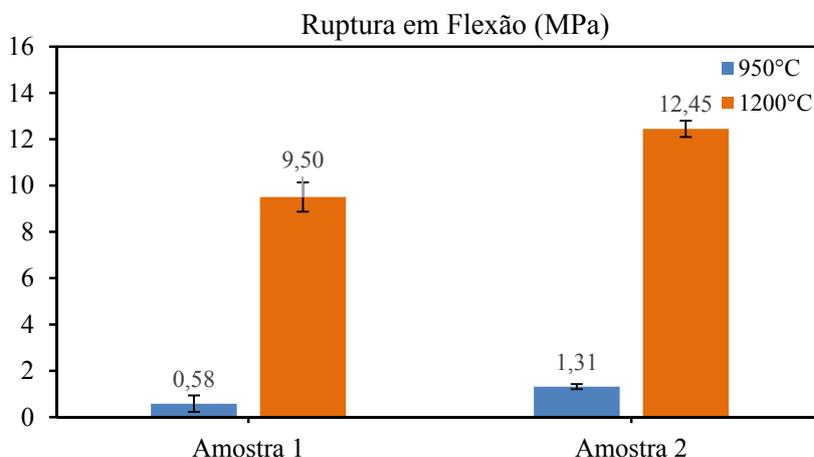


Figura 4.12. Resistência à flexão em três pontos das amostras 1 e 2 queimadas em diferentes temperaturas.

4.2.2.6 Cor de Queima das Amostras 1 e Amostra 2

Após a queima dos corpos de prova nas temperaturas de 950 °C e 1.200 °C o material apresentou coloração branca (8/1 na Carta de *Munsell*) (Figura 4.13), em resposta aos baixos teores de ferro, titânio ou manganês responsáveis por promover cor no produto final (Melo *et al.* 2002).

Essa coloração adquirida nas duas temperaturas é referente aos dois tipos de amostras (Amostra 1 e Amostra 2) (Figura 4.14), ou seja, possuem coloração branca que a tornam aptas para a aplicação na formulação de massas cerâmicas e até mesmo na fabricação de cerâmica branca (Santos 1989).

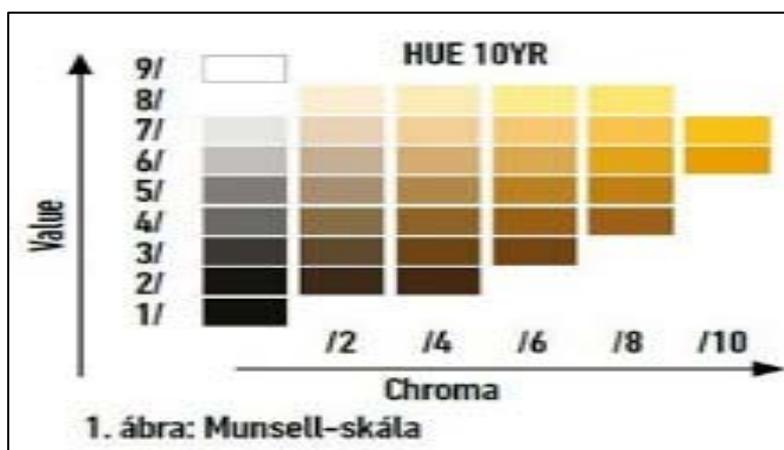


Figura 4.13: Esquema de classificação de cores HUE 10YR da carta de Munsell.

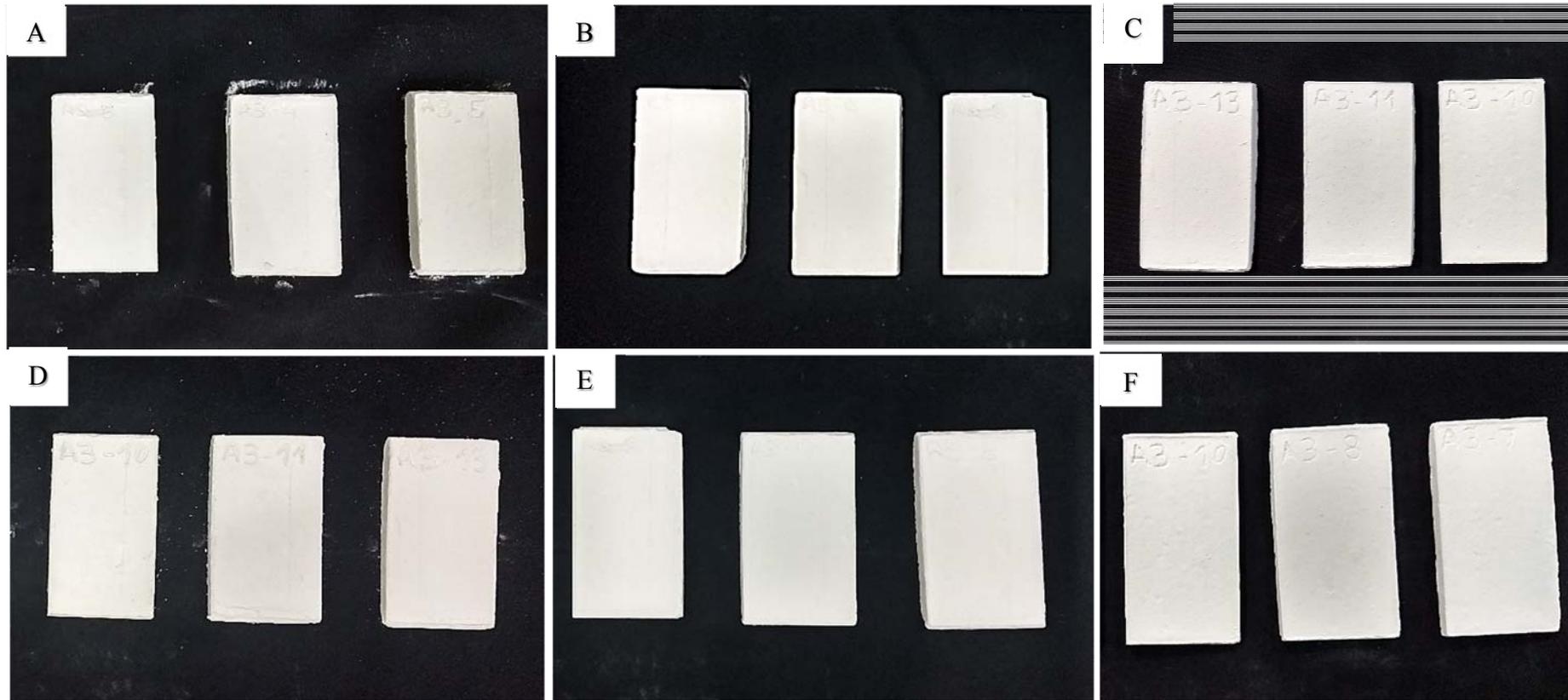


Figura 4.14. Corpos de prova (CP) antes e após a queima. A: Corpos de prova da amostra 1 após a secagem em 100°C e antes da queima; B: Corpos de prova da amostra 1 após a queima em 950°C; C: Corpos de prova da amostra 1 após a queima em 1200°C; D: Corpos de prova da amostra 2 após a secagem em 100°C e antes da queima. E: Corpos de prova da amostra 2 após a queima em 950°C. F: Corpos de prova da amostra 2 após a queima em 1200°C.

4.3 COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM AS ARGILAS *BALL CLAY* REFERÊNCIAS NOS CENÁRIOS NACIONAL E INTERNACIONAL.

Como referido no item da revisão bibliográfica deste trabalho, ao se abordar a caracterização de argilas do tipo *Ball Clay*, torna-se fundamental uma comparação entre os dados obtidos com os dados das argilas que são tidas como referência tanto no Brasil, quanto em países estrangeiros, a citar a Inglaterra.

Em âmbito nacional, as argilas *Ball Clay* tidas como referência são provenientes dos depósitos de São Simão, no estado de São Paulo, e Oeiras no estado do Piauí. Por sua vez, as *Ball Clay* de Dorset vem a ser a referência inglesa.

Quando comparamos os dados técnicos, verifica-se que os resultados de perda ao fogo (PF) mostram valores satisfatórios em comparação com as demais argilas (Figura 4.15 A). Isso pode ser explicado pela ausência de matéria orgânica na argila de Mirasselas, que é um dos primeiros componentes a serem eliminados no processo de sinterização.

A Figura 4.15 (B) apresenta os resultados de absorção de água nas duas diferentes temperaturas de queima. É possível observar que a argila de Mirasselas apresenta resultados satisfatórios quando comparados às demais argilas de referência. O percentual de absorção dos corpos de prova queimados a 1.200 °C são menores do que os de 900 °C.

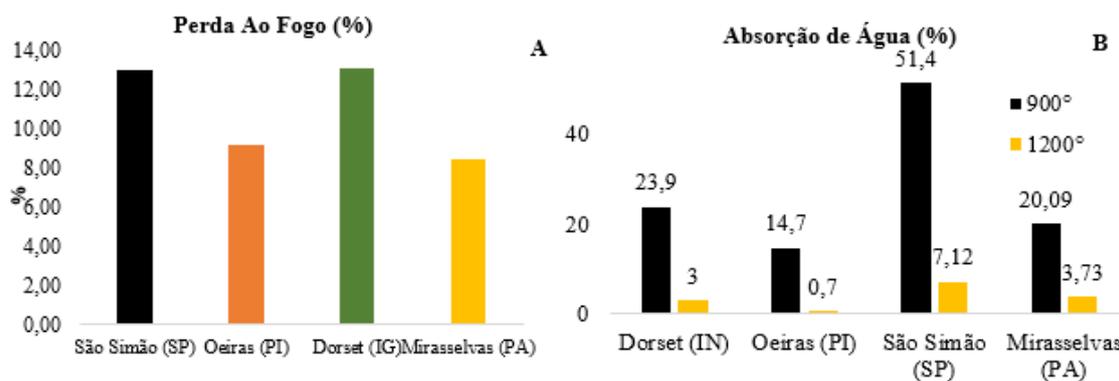


Figura 4.15. Representação gráfica dos resultados de perda ao fogo (A) e de absorção de água (B).

Os valores de retração linear dos corpos de prova demonstram que a argila de Mirasselas possui níveis de retração abaixo dos valores das argilas de referência (Figura 4.16). Nota-se que os valores de retração aumentam em níveis mais altos de temperatura. De acordo com Brito *et al.* (2015) este comportamento estaria relacionado ao maior grau

de sinterização e densificação, provocado por mudanças físicas e redução do volume dos corpos de prova.

Menezes *et al.* (2014) associaram a retração com a assembleia mineralógica do material, onde a presença do mineral montmorilonita ocasionaria maiores retrações durante a queima. Portanto, pode-se relacionar os níveis reduzidos de retração de queima da argila com a ausência de minerais como a montmorilonita em sua composição mineralógica.

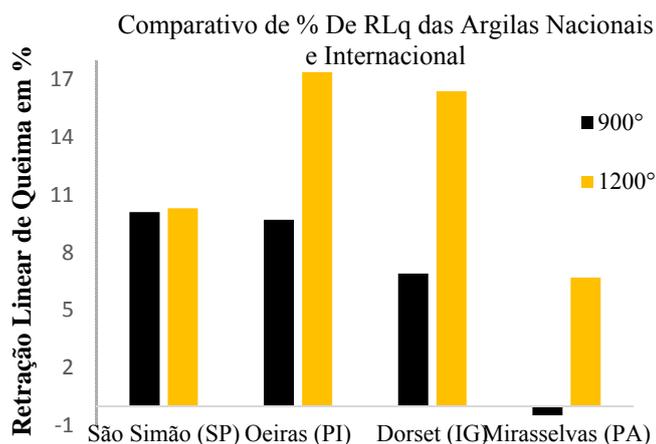


Figura 4.16. Representação gráfica do % de retração linear de queima das argilas de referência e da argila de Mirasselvas.

A caracterização química do material demonstra níveis satisfatórios na concentração de elementos como o óxido de ferro Fe_2O_3 . Em comparação com as argilas tidas como referência nacionais, o material de estudo apresentou concentração de ferro abaixo (0,6%) das encontradas nas argilas de São Simão (1,5%), Oeiras (2,78%) e do Litoral Paraibano (1,6%). Quanto às internacionais, os resultados também estão abaixo dos encontrados nas argilas de Devon (1,0%) e Dorset (1,3%) da Inglaterra.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se afirmar que a Amostra 1 e Amostra 2, nas condições descritas nesse trabalho, permitiram as seguintes conclusões:

- O material apresenta > de 70% de partículas <0,062 mm.
- A concentração de Fe₂O₃ (0,6 %-peso) é ideal para a classificação de uma *ball clay*.
- Os ensaios de caracterização dos dois tipos de amostras antes da queima revelaram que são constituídas, sobretudo por caulinita, quartzo e mica muscovita. A presença única de caulinita revelou que as argilas usadas são do tipo cauliníticas.
- A análise de DRX dos dois tipos de argilas pós-queima, apresentou fases cristalinas semelhantes, ou seja, Quartzo, Muscovita e Mulita. Estas são as fases predominantes dos materiais quando submetidas nessas temperaturas.
- Apresenta resultados de queima em cores claras, determinantes na classificação de uma *ball clay*.
- A análise por MEV das amostras pós-queima, mostrou que em temperatura de 950°C não se obtém regiões com superfícies lisas e sim de partículas grosseiras o que pode estar associado a formação de fase líquida não tão eficiente.
- A absorção de água está dentro da média de referência para sinterização em 900°C e superior à média para sinterização em 1.200 °C, o que de acordo com a NBR-13817(1997), as amostras podem ser denominadas de cerâmica porosa e semi-porosa.
- Os resultados de retração demonstram características cerâmicas superiores as argilas referências.
- De acordo com índice de plasticidade das amostras, sabe-se que há dificuldade de se trabalhar com essas massas argilosas, porém isso não impede o seu uso.
- Diante dos resultados mecânicos percebeu-se que as duas amostras, de certa forma, estão dentro dos parâmetros exigidos para a fabricação de cerâmica branca, conforme a NBR.

Visando estudos futuros, sugere-se a investigação de uma técnica que possa atribuir plasticidade ao material, assim como a investigação da sua eficiência na incorporação com outros materiais para massas cerâmicas.

REFERÊNCIAS

- Abajo M.F. 2000. *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos*. Terrassa, Beralmar S. A., p.193-266.2.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1997. *NBR 13817 - Placas cerâmicas para revestimento – classificação*. Brasília, DF.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1997. *NBR 13818- Placas cerâmicas para revestimento - especificação e métodos de ensaios*. Brasília, DF.
- Barba A., Beltrán, V., Felíu C., García J., Ginés F., Sánchez E., Sanz V. 1997. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 1º ed. Castellón, Espanha, Instituto de Tecnología Cerámica - ITC/AICE; Editora Gráfica Castañ, S.L.
- Brito I.P., Almeida E. P., Neves, G. A., Menezes R. R., Silva V. J., Santana L. N. L. 2015. Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matéria-prima cerâmica. *Cerâmica*, **61**:391-398.
- Carniglia S.C. 1983. Thermochemistry of the aluminas and aluminum trihalides. *Journal of the American Ceramic Society*, **66**(7): 495-500.
- Centro de Tecnologia do Gás – CTGÁS. 1998. *Projeto Cerâmicas – Indústria Cerâmica Santa Rosa, Natal- RN*. (relatório de teste).
- Chen C. Y., Lan G. S., Tuan W. H. 2000. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*, **26**(7): 715-720.
- Chrispim Z.M.P., Almeida L.L.P., Alves M.G., Ramos I.S., Silva A.L.C. 2010. Caracterização de solos residuais da região de Campos dos Goytacazes, RJ para uso de engobes em cerâmica artística. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu-PR.
- Constantino A. O., Rosa S.E.S., Corrêa A.R. 2006. *Panorama do setor de revestimentos cerâmicos*. Rio de Janeiro, BNDES, Setembro.
- Costa J.B.S., Bemerguy R.L., Hasui Y., Borges M. S., Silva J. C.R.P.F., Bezerra P.É.L., Costa M.L., Fernandes J.M.G. 1996. Neotectônica da região Amazônica: aspectos tectônicos, geomorfológicos e deposicionais. *Geonomos*, **4**: 23-44.
- Costa J. L. 2000. *Programa Grande Carajás: Castanhal, Folha SA.23-V-C- Estado do Pará*. Belém, CPRM. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).
- Cunha F. O., Torem M. L., D’abreu J. C. 2007. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. *REM: Escola Minas*, Ouro Preto, **60** : 505-511.

Dadam A.P., Nicolau V.P., Lehmkuhl W.A., Hartke R.F., Kawaguti W.M., Jahn T.G. 2003. Uso do gás natural na queima de produtos de cerâmica vermelha. *In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa – PB. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0468_05.pdf. Acesso em 24/07/2019.*

Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. 2012. *Produção de argilas no Brasil.*

Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - DNER-ME 051. 1994. *Solos - análise Granulométrica - IPR/DNIT.*

Dodd A. E. Dictionary of ceramics, third ed. *In: Murfin D. “Da argila à sala de estar: a indústria da cerâmica no Pará”.* London, The Institute of Materials; Magno, B. Disponível em: <http://www.ormnews.com.br/noticia/da-argila-a-sala-de-estar-a-industria-daceramica-no-para>. Acessado em: 01/05/2018.

Dutra R.P.S., Araújo P.A.S., Macedo R.M.P.R., Nascimento R.M., Gomes, U.U., Martinelli, A.E., Paskocimas, C.A. 2006. Desenvolvimento de formulações de massas para a indústria de cerâmica vermelha do Rio Grande do Norte. *Cerâmica Industrial*, **11**(3): 41-46.

Elmas E., Yildiz K., Toplan N., Toplan H.O. 2012. The non-isothermal kinetics of mullite formation in mechanically activated kaolinite-alumina ceramic system. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 108, 1201-1206.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. 1999. *Sistema brasileiro de classificação de solos: a aproximação.* Brasília,DF, Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 41: 2 p.

Galos K. 2011. Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles. *Ceramics International*, **37**: 851-861. Doi:10.1016/j.ceramint.10.014.

Crozetta J. R., Nandi V. de S., Rossoa F., Zaccaron A., Niero D. F. 2016. Influência da Granulometria na Plasticidade e Retração de Secagem das Argilas. *Cerâmica Industrial*, **21** (1): 21-29, Jan./Fev.

Jiang M. Q., Jin X. Y., Lu X. Q., Chen Z. L. 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto Natural Kaolinite Clay. *Desalination*, **252**: 33-39. Doi: 10.1016/j.desal.2009.11.005.

Arloli E. E. 1998. *Programa de capacitação de recursos humanos na indústria cerâmica do Estado do Paraná: panorama da indústria mineral e dos negócios nos anos 90.* Curitiba, Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e do Desenvolvimento Econômico Minerais do Paraná S. A.

Klein E.L. 2004. *Evolução crustal pré-cambriana e aspectos da metalogênese do ouro do Cráton São Luís e do Cinturão Gurupi, NE-Pará/NW-Maranhão, Brasil*. Unpublished D.Sc. Thesis, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 303 p.

Klein E.L., Moura C.A.V., Krymsky R.S., Griffin W.L. 2005. The Gurupi Belt, Northern Brazil: lithostratigraphy, geochronology, and geodynamic evolution. *Precambrian Research* **141**: 83–105.

Macedo R.S. 1997. *Estudo das matérias-primas e tijolos furados produzidos no Estado da Paraíba*. MS Dissertation, Campina Grande-PB, Universidade Federal de Campina Grande - UFPB, 107p.

Más E. 2002. *Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha - os combustíveis*. São Paulo, Editora Polo Produções Ltda, p. 33-48.

Menezes R. R., Ferreira H. S., Neves G. A., Ferreira H. C. 2003. Caracterização de Argilas Plásticas do Tipo “Ball Clay” do Litoral Paraibano. *Cerâmica*, **49** : 120-127.

Menezes R. R. *et al.* 2007b. Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim para a Produção de Corpos Mulíticos (Use of kaolin processing waste for the production of mullite bodies). *Cerâmica*, **53** (328): 388–395.

Moore D.M. & Reynolds JR R.C. 1997. *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd edition. New York, Oxford University Press, 378 p.

Monteiro C., Franco M., Pinatti A., Barbosa F., Sousa R., Carvalho F. Noções Básicas do Processo Produtivo de Cerâmica Vermelha, Centro de Tecnologia da Cerâmica “Wildson, Gonçalves” - SENAI, Teresina - Piauí, Brasil.. 2007.

Morais D.M., Sposto R.M. Pereira C.H.A.F. 2006. *Melhoria da qualidade de blocos cerâmicos e implantação de sistemas de gestão da qualidade em empresas que abastecem o mercado de Brasília*. Universidade de Brasília, Brasília,DF, FUB/CDT, SINDUSCON-DF.

Motta J. F. M. 2007. *Estudo da tipologia e caracterização geológico tecnológica de depósitos de argilas plásticas brasileiras e o desenvolvimento de massas para cerâmica branca* (Processo Fapesp 03/13762- 4). Inédito, 190p.

Motta J.F.M.; Luz A.B., Baltar C.A.M., Bezerra M.S., Cabral J.M., Coelho J.M. 2008. Argila plástica para cerâmica branca. *In*: Luz A.B. & Lins F.A.F. *Rochas e minerais industriais*. Rio de Janeiro, Cap. 34, p. 771-791.

Motta J. F. M., Tanno L. C., Cabral J. M. 1993. Argilas plásticas para cerâmica branca no Estado de São Paulo – potencialidades geológicas. *Revista Brasileira de Geociências*, **23**: 159-173.

Motta J.F.M., Zanardo A., Cabral J. M.. As matérias-primas cerâmicas - Parte I: O perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e seus Produtos. *Cerâmica industrial*, **6** (2): 28-39. 2001.

Motta J. F. M., Zanardo A., Cabral J. M., Tanno L. C., Cuchierato C. 2004. As matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins. *Cerâmica Industrial*, **9** (2): 33-46.

Muggler C. C., Cardoso I. M., Resende M., Fontes M. P. F., Abrahão W. A. P., Carvalho A. F. 2005. *Conteúdos básicos de geologia e pedologia para as disciplinas de SOL 213, SOL 215 e SOL 220*. Viçosa, Minas Gerais, Universidade Federal de Viçosa Centro de Ciências Agrárias Departamento de Solos.

Munsell Soil Color Company. *Munsell soil color charts*, Baltimore, 1975. 1v.

Murray H. H. 2007. *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Amsterdam, Elsevier Science, (Developments in clay science, v.2.).

Pinheiro R.M. 2009. *Desenvolvimento de pavimentos argilosos extrudado: adoquim cerâmico*. Projeto de tese, Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF.

Pinto M.F., Sousa S.J.G., Holanda J.N.F. 2005. Efeito do Ciclo de Queima sobre as Propriedades Tecnológicas de uma Massa Cerâmica Vermelha para Revestimento Poroso. *Cerâmica* **51**: 225-229.

Prado U.S. & Bressiani J. C. 2012. *Panorama da indústria cerâmica brasileira na última década*. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica; 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica 9º Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, Brasil. *Anais [...]* p. 3035-3047.

Rawet J., Souza S. P. 1980. Estudo Sobre a Variação do Limite de Plasticidade de Três Argilas do Estado de São Paulo pelo Efeito de Alguns Aditivos. *Cerâmica*, v. 26, n.º. 128, 193p.

Reed J.S. 1995. *Principles of ceramic processing*. 2 nd edit. New York, John Wiley & Sons, 658p.

Rezaie H. R., Rainforth W. H., Lee W. E. 1997. Mullite Evolution in Ceramics Derived from Kaolinite With Added α -alumina and sol-gel precursors. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, v.96, p.181-187.

Ribeiro M.J., Ferreira A.A.L., Labrincha J.A. 2003. Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas cerâmicas vermelhas. *Cerâmica Industrial*, **8** (1):37-42, Jan./Fev.

Ribeiro M. J. *et al.* 2004. Predicting processing-sintering-related properties of mullite-alumina ceramic bodies based on al-rich anodising sludge by impedance Spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (15–16): 3841–3848,

Rodrigues T. E., Silva R. D. C., Silva J. M. L., Oliveira Junior R. C., Gama J. R. N. F., E Valente, M. A. 2003. *Caracterização e classificação dos solos do município de Paragominas, Estado do Pará*. [S.l.], Embrapa Amazônia Oriental-Documentos (INFOTECA-E).

Ribeiro M. M. 2010. *Material particulado de planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha*. PhD Thesis, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 145 p.

Sainz M. A., Serrano F. J., Amigo J. M., Bastida J., Caballero A. XRD Micro Structural Analysis of Mullite Obtained from Kaolinite-Alumina Mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.20, p.403-412, 2000.

Santana D. R. M. M. 2008. *Estudo de casos na microrregião Bragantina do Nordeste Paraense-PA: alternativas as práticas tradicionais da agricultura familiar*. Monografia, Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 66 p.

Santos P. de S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. SP. 2ed. São Paulo, Edgar Blücher Ltda. 3v.

Schneider H., Fischer R. X., Schreuer, J. 2015. Mullite: crystal structure and related properties. *Journal of the American Ceramic Society*, **98**: 2948-2967.

Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, das Minas e Energia - SECTME/SC. 1990. *Diagnóstico do setor de cerâmica vermelha em Santa Catarina*. Florianópolis: jul.

Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico, Mineração e Energia 2012. *Pará*. Disponível em: <http://sedeme.com.br>. <http://sedeme.com.br/portal/mineracao/>. Acesso em: 10/05/2017.

Secretaria de Estado de Industria, Comércio e Mineração do Estado do Pará - SEICOM. 2013. *Agregados para construção civil e argila para cerâmica vermelha panorama e importância para o desenvolvimento do Estado do Pará*.

Silva M.A., Paes JR., H.R., Holanda J.N.F. 2011. Reuse of Ornamental Rock-Cutting Waste In Aluminous Porcelain. *Journal of Environmental Management*, **92**: 936- 940.

Souza G.P., Sanchez R., Holanda J.N.F. 2003. Thermal and Structural Characterization of Brazilian South-Eastern kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **73**: 293-305.

Taguchi S. P., Santos J. C., Gomes T. M., CUNHA N. A. Avaliação das Propriedades Tecnológicas de Cerâmica Vermelha Incorporada com Resíduo de Rocha Ornamental Proveniente do tear de Fio Diamantado. *Cerâmica*, v.60, p. 291-296, 2014.

Thomazella H. R. *Estudo de um depósito de argila Ball Clay de Tambáú (SP), para aplicação na indústria cerâmica de revestimentos*. Rio Claro, São Paulo. 2003.

Tubino L.C.B. & Borba P. *Senai. Dossiê técnico: etapas do processo cerâmico a sua influência no produto final - massa, extrusão, secagem e queima*. SENAI-RS. 2006.

Valente C.R., Latrubesse E.M., Ferreira JR., L.G. 2013. Relationships among vegetation, geomorphology and hydrology in the tropical wetland savanna region of Central Brazil: the Bananal Island. *Journal of South American Earth Sciences*.

Valente M. A., Silva L. G. T., Oliveira R. R. S., Pimentel G. M., Nascimento D. L. O. 2011. Mapeamento de solos das áreas de duas mesobacias hidrográficas no Nordeste Paraense. In: 33º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Uberlândia. *Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas: anais*. Uberlândia, SBCS; UFU, ICIAG.

Vieira C. M. F. & Monteiro S. N. 2007. Effect of grog addition on the properties and microstructure of a red ceramic body for brick production. *Construction and Building Materials*, **21**: 1754–1759.

Vieira C. M. F. & Monteiro S. N. 2009. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. *Revista Matéria*, **14** (3) : 881 – 905. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11097>.

Vieira C.M.F., Feitosa H.S., Monteiro S.N. 2003. Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot. *Cerâmica Industrial* **8**: 42-46.

Vieira C. M. F., Souza E. T. A., Monteiro S. N. 2004. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, (50): 254–260.

APÊNDICE A

RESULTADO DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA			
Amostra:		1	2
Ensaio dos Corpos de Provas Secos a 100°C			
Índice	Unidade	Resultados	
Umidade de prensagem	(%)	10%	10%
Ensaio dos Corpos de Prova Queimados a 950 °C			
Índice	Unidade	Resultados	
Retração Linear de Queima (RQ)	(%)	0,10	-1,18
Módulo de Ruptura a Flexão (MRF)	(MPa)	0,58	1,31
Absorção de Água (AA)	(%)	19,5	22,19
Cor	-	Branco	Branco
Ensaio dos Corpos de Prova Queimados a 1200 °C			
Índice	Unidade	Resultados	
Retração Linear de Queima (RQ)	(%)	6,5	7,5
Módulo de Ruptura a Flexão (MRF)	(MPa)	9,50	12,45
Absorção de Água (AA)	(%)	3,3	7,3
Cor	-	Branco	Branco