



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 517**

**ARGILA DE BELTERRA DAS COBERTURAS DE BAUXITAS  
DA AMAZÔNIA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A  
PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**

**Dissertação apresentada por:**

**IGOR ALEXANDRE ROCHA BARRETO**

**Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)**

---

**BELÉM  
2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

---

Barreto, Igor Alexandre Rocha, 1993-

Argila de Belterra das coberturas de bauxitas da Amazônia como matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha / Igor Alexandre Rocha Barreto. – 2018

xii, 69 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Marcondes Lima da Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Argila – Rondon do Pará (PA).
2. Siltito – Rondon do Pará (PA).
3. Bauxita – Rondon do Pará (PA). I. Título.

---

CDD 22. ed.: 553.61098115

Elaborado por  
Hélio Braga Martins  
CRB-2/698



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**ARGILA DE BELTERRA DAS COBERTURAS DE BAUXITAS  
DA AMAZÔNIA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A  
PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA**


**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:**


**IGOR ALEXANDRE ROCHA BARRETO**


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

**Data de Aprovação: 10 / 01 / 2018**

**Banca Examinadora:**

  
Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa  
Orientador - UFPA

  
Prof. Dr. José Roberto Zamian  
Membro - UFPA

  
Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves  
Membro - UFPA

A Deus,  
Aquele que é o maior responsável por todas as  
conquistas alcançadas no decorrer da minha vida;  
A minha mãe, Nelma Franco Rocha da Silva, e aos meus  
avós, Neide Costa Franco Rocha e João Silva Rocha (*in  
memoriam*),  
Por terem me proporcionado acesso à educação;  
Por todo amor;  
Por todo incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcondes Lima da Costa pela orientação, correção, paciência todo esforço para proporcionar as ferramentas analíticas e os recursos financeiros necessários para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da Universidade Federal do Pará (UFPA) pela da infraestrutura laboratorial e pelos recursos financeiros;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo provimento de bolsa de mestrado durante e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do Projeto Argila de Belterra (proc. 477.411/2012-6) e Grant do Orientador (proc. 304.519/2009-0).

A empresa Votorantim Metais e a Geóloga Fernanda Sobrinho, pela concessão das amostras principais para realização deste trabalho;

A Doutoranda Manoella Cavalcante, pela cessão de uma das matérias-primas utilizadas no trabalho;

Ao Ms. Leonardo Boiadeiro Aires Negrão pelo apoio na coleta de amostra e ajuda na revisão do inglês;

A Professora Roseane Norat pelo auxílio no tratamento das figuras presentes no trabalho;

A Doutoranda Roseli Almeida pelo constante incentivo e amizade;

Aos técnicos do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA), especialmente Natalino Valente e Leila Ramos; onde as amostras foram analisadas;

A professora Thais Sanjad pelo apoio na preparação das amostras.

Aos professores do Instituto Federal do Pará (IFPA), Dr. Oscar Fernandez e Dr. Laércio Gouvêa Gomes Laércio, pela cessão do laboratório de testes físicos para realização dos testes de resistência a compressão e flexão.

Aos componentes do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA), especialmente Leonardo Negrão, Roseane Norat, Pablo dos Santos, Priscila Gozzi, Daiveson Abreu, Socorro Vilhena, Darilena Porfirio, Suyanne Rodrigues e Glayce Jolhy.

## RESUMO

A região Amazônica detém as maiores reservas de bauxitas do Brasil, cujos depósitos estão capeados por um espesso pacote de material argiloso, conhecido por Argila de Belterra (ABT). A larga distribuição, ocorrência superficial, portanto acessível, e natureza argilosa ABT suscitaram o interesse deste trabalho em avaliar sua viabilidade técnica para a produção de cerâmica vermelha. Para o presente estudo selecionou ABT dos grandes depósitos de bauxita de Rondon do Pará, amostras de solos amarelos de Mosqueiro, argila illítica, argilas gibbsíticas e uma amostra de siltito argiloso. Essas amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Térmica Gravimétrica (TG), Calorímetro Exploratória Diferencial (DSC), Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado (ICP-OES), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Analisador de Partícula a Laser (APL). Para a determinação das propriedades físicas e mecânicas foram produzidas misturas distintas de corpos de prova com as amostras de Argila de Belterra e porcentagens de solo amarelo, siltito argila, argila gibbsíticas e argila illítica. Os corpos de prova foram calcinados em 5 momentos distintos de temperatura (800, 950, 1000, 1100 e 1200°C). Em seguida foram mensuradas: retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente e tensão de ruptura a flexão. A ABT é constituída essencialmente caulinita, tendo quartzo, goethita, anatásio e gibbsita como minerais acessórios. A ABT pura e simples não apresentou aspectos tecnológicos favoráveis para a produção de produtos cerâmicos, no entanto a mesma com adição de argila illítica, solo amarelo e siltito argiloso melhoraram significativamente as características tecnológicas das ABT.

Palavras-chave: Solo amarelo. Siltito argiloso. Rondon do Pará.

## ABSTRACT

The Amazon region holds the largest reserves of bauxite in Brazil, whose deposits are covered by a thick bundle of clay material, known as Belterra Clay (ABT). The wide distribution, superficial occurrence, therefore accessible, and clayey ABT nature have aroused the interest of this work in evaluating its technical viability for the production of red ceramics. For the present study, ABT was selected from the large bauxite deposits of Rondon do Pará, samples of the yellow soils from Mosqueiro, illitic clay and gibbsitic clays and one sample of the clayey siltstone. This clay and other materials used as additives were characterized by X-ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (FRX) (CT), Spectrometric Thermal Analysis (TG), Differential Scanning Calorimeter (DSC), Inductively Coupled Plasma Spectrometry (ICP-MS), Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Scanning Electron Microscopy (SEM) Laser Particle (APL). To determine the physical and mechanical properties, were produce specimens through different mixtures with the samples of Belterra clay and percentages (20, 30 and 40%) of the yellow soil, clayey siltstone, gibbsitic clays and illitic clay. The specimens were calcined at three different temperature moments (900, 1000 and 1200 ° C). Then, linear retraction, water absorption, apparent porosity, apparent density and bending rupture tension were measured. ABT is essentially kaolinite, having quartz, goethite, anatase and gibbsite as accessory minerals. The pure and simple ABT did not present favorable technological aspects for the production of ceramic products, however the same with addition of the yellow soil and clayey silt from the same region significantly improved the technological characteristics of the ABT.

Keywords: Yellow soil. Clayey siltstone. Rondon do Pará.

**LISTA DE ILUSTRAÇÕES**

Figura 1- Localização do município de Rondon do Pará com a indicação dos locais de amostragem dos materiais investigados.....	3
Figura 2 - Bacias sedimentares cretáceas no Norte do Brasil, com a Bacia de São Luís-Grajaú e a área de estudo.....	4
Figura 3- A: Afloramento com exposição do siltito argiloso da Formação Ipixuna, ao longo da BR 222. B: Perfil laterito-bauxítico (PLB) na Lavra Piloto Branco, sobreposto pela Argila de Belterra (ABT), e com Argila Gibbsítica (AGS) em sua base.....	5
Figura 4 - Fluxograma do processo de fabricação de cerâmica.....	10
Figura 5- Aparato utilizado para se obter o peso úmido dos corpos cerâmicos.....	19
Figura 6- Aparato utilizado para se medir a massa dos corpos de prova imersos em água.....	20
Figura 7- Representação esquemática da disposição dos corpos cerâmicos durante o ensaio de resistência a flexão a três pontos.....	21

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1- Valores de absorção de água e resistência mecânica estabelecidos pela ABNT para telhas e blocos cerâmicos.....	11
Tabela 1- Composição dos corpos de provas estudados (Manuscrito 1).....	16
Tabela 2- Composição dos corpos de provas estudados (Manuscrito 2).....	17

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 OBJETIVOS .....	2
1.1.2 Geral .....	2
1.1.3 Específicos .....	2
1.2 LOCALIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS ÁREAS DE ESTUDO.....	2
<b>2 ASPECTOS GEOLÓGICOS REGIONAIS</b> .....	4
2.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	5
2.1.1 Argilas.....	5
2.1.2 Matéria orgânica e impurezas .....	7
2.1.3 Materiais não plástico .....	8
2.2 CERÂMICA VERMELHA OU ESTRUTURAL.....	8
2.3 PROCESSO PRODUTIVO DE CERÂMICA VERMELHA .....	9
2.3.1 VALORES ESTABELECIDOS PELA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) .....	11
2.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS MASSAS CERÂMICAS .....	11
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	13
4.1 AMOSTRAGEM.....	13
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	13

<b>4.2.1 Caracterização granulométrica</b> .....	13
<b>4.2.2 Caracterização Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	13
<b>4.2.3 Composição Química (ICP-OES/ICP-MS; FRX)</b> .....	14
<b>4.2.5 Comportamento Térmico (TG/DSC)</b> .....	14
<b>4.2.6 Comportamento Térmico (TG/DTA)</b> .....	15
<b>4.2.7 Micromorfologia (MEV)</b> .....	15
<b>4.3 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA</b> .....	15
<b>4.3.1. Preparação das amostras</b> .....	15
<b>4.3.2 Composições estudadas (Manuscrito 1)</b> .....	15
<b>4.3.3 Composições estudadas (Artigo 2)</b> .....	16
4.3.3 Confeção dos corpos de prova.....	17
<b>4.3.4 Secagem</b> .....	17
<b>4.3.5 Sinterização</b> .....	17
<b>2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS</b> .....	18
<b>4.4.1 Retração linear de queima (RLQ)</b> .....	18
<b>4.4.2 Absorção de água (Aa)</b> .....	18
<b>4.9.3 Porosidade aparente (Pa)</b> .....	19
<b>4.9.4 Densidade aparente (<math>\rho</math>)</b> .....	20
<b>4.9.5 Resistência mecânica à flexão (RMF)</b> .....	20
<b>4.9.6 Resistência mecânica à compressão</b> .....	21
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	23
<b>5.1 SINTERING OF RED CERAMICS FROM YELLOW AMAZONIAN LATOSOLS INCORPORATED WITH ILLITIC AND GIBBSITIC CLAY</b> .....	24
<b>5.2 VIABILITY OF BELTERRA CLAY, A WIDESPREAD BAUXITE COVER IN AMAZON, INCORPORATED WITH YELLOW SOIL AND CLAYEY SILTSTONE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF RED CERAMICS</b> .....	31
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	57

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	58
<b>APÊNDICES</b> .....	65
<b>APÊNCIDE A – COMPROVANTE DE ACEITE DO ARTIGO “SINTERING OF RED CERAMICS FROM AMAZON YELLOW LATOSOLS INCORPORATED WITH ILLITIC AND GIBBSITIC CLAY”</b> .....	67
<b>APÊNCIDE B – COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO “BELTERRA CLAY, A WIDESPREAD BAUXITE COVER IN AMAZON, AS A LOW-COST RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF RED CERAMIC”</b> .....	68
<b>ANEXOS</b> .....	69
<b>ANEXO A – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 800°C</b> .....	70
<b>ANEXO B – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 950°C</b> .....	71
<b>ANEXO C – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 1000°C</b> .....	72
<b>ANEXO D – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 1100°C</b> .....	73
<b>ANEXO E – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 1200°C</b> .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

A região Amazônica detém as maiores reservas de bauxitas do Brasil, cujos depósitos se distribuem principalmente pela Amazônia Oriental e Baixo Amazonas, em sua maioria, obliterados por um espesso pacote de material argiloso, com até 25 metros espessura, conhecido por Argila de Belterra (ABT).

Segundo Sombroek (1996) trata-se de argilas caulínicas, geralmente ocre, com uma textura homogênea, sem estratificação visível, depositadas no topo do Planalto Amazonas durante o Plioceno-Pleistoceno Inferior (Calabriano). Outros estudos defendem que sua origem seja autóctone ou ainda parcialmente alóctone, porém a curta distância, formado a partir da degradação intempéricas das próprias crostas lateríticas subjacentes e adjacentes (Horbe & Costa 1997, Costa 1991, Costa *et al.* 2009). Grubb (1979) acredita que exista uma íntima relação entre a ABT e as bauxitas, mas defende uma origem alóctone pela presença de gibbsita na base da ABT. A composição de ABT e a sua disposição nos “perfis de solo” a correlacionam como sendo um Latossolo amarelo (Horbe & Costa 2005, Barreto & Costa 2017).

Nos grandes depósitos de bauxita de Paragominas-Rondon do Pará a ABT ocupa grandes áreas, que durante a lavra de bauxita em Paragominas, é removida para a extração do minério de Al, então devolvida com a finalidade de restaurar o relevo original. Seria a oportunidade de utilizá-la como possível matéria-prima para produção de cerâmica vermelha, evitando-se custos elevados de lavra.

Em Rondon do Pará, os depósitos de bauxitas fazem parte de um grande projeto de pesquisa da Votorantim Metais S/A, denominado de Alumina Rondon, paralisado no momento, dado o cenário de crise mundial para commodities minerais, especialmente alumínio. A espessura de ABT em Rondon é de aproximadamente 12 metros, que deverá ser removido numa futura extração de suas reservas de bauxita. A remoção desse material e o seu remanejamento para um local adequado aumentará os gastos na exploração dos depósitos de bauxita. No entanto, a ABT disponibilizada pela lavra de bauxita pode ser uma provável matéria-prima para produção de produtos empregados na indústria de cerâmica vermelha, caracterizando-se como uma matéria-prima, aparentemente, de baixo custo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.2 Geral

Avaliar a viabilidade técnica da Argila de Belterra de duas minas pilotos de Rondon do Pará (Branco e Círiaco) como matéria-prima para a produção de cerâmica vermelha.

### 1.1.3 Específicos

- ✓ Investigar qual influência da incorporação de argila illítica, argilas gibbsíticas, solo amarelo e siltito argiloso nas propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos.
- ✓ Verificar qual a melhor temperatura de sinterização.
- ✓ Identificar as transformações químicas/mineralógicas que ocorrem durante às temperaturas de sinterização.

## 1.2 LOCALIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS ÁREAS DE ESTUDO

Os materiais investigados, a exemplo da Argila de Belterra, provém de duas lavras piloto (Branco e Ciríaco), que estão situadas no Platô Rondon Norte, Rondon do Pará; a amostra de siltito argiloso é oriunda de um corte da rodovia da BR-222(Município de Rondon do Pará); e as amostras de solo amarelo são provenientes de barrancos naturais da Baía do Sol, Mosqueiro-PA. Todas essas áreas podem ser observadas na figura 1.

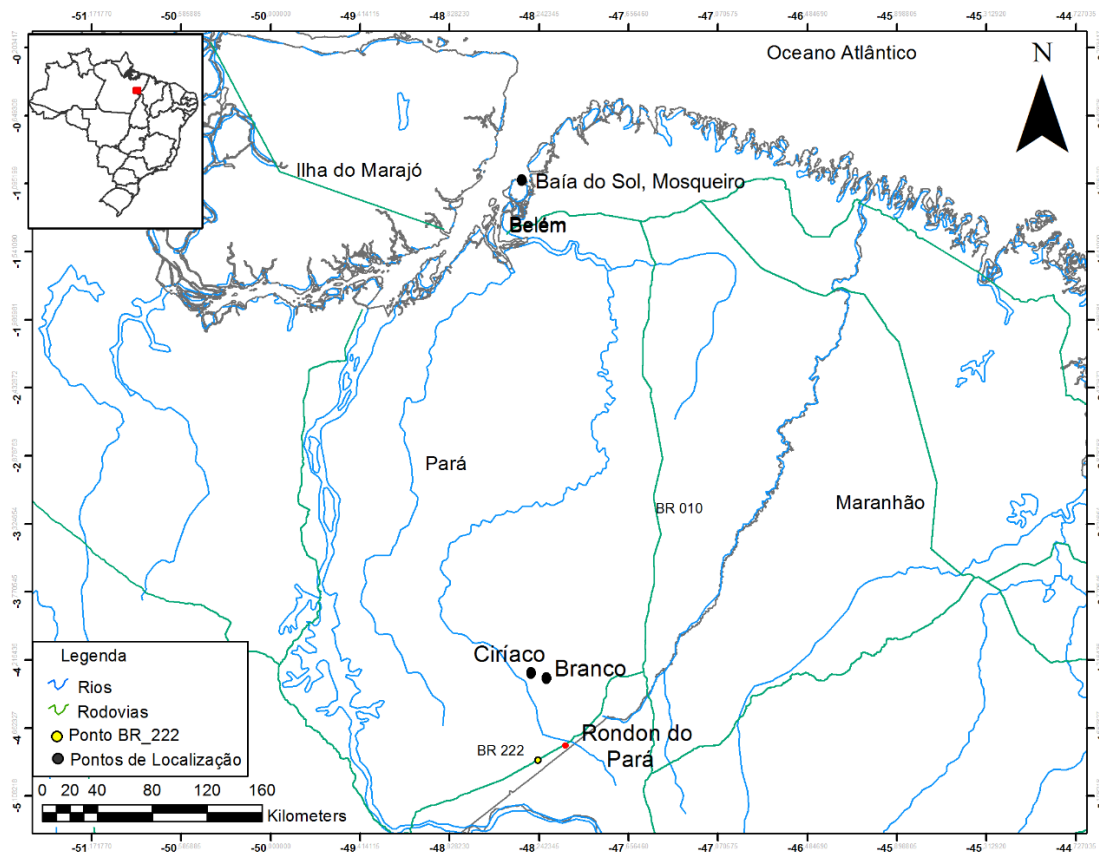


Figura 1- Localização da sede do município de Rondon do Pará com a indicação das Minas piloto, onde foram coletados os materiais investigados.

## 2 ASPECTOS GEOLÓGICOS REGIONAIS

Os depósitos de bauxitas de Rondon do Pará, onde estão as duas minas piloto, Branco e Círiaco, fazem parte da porção meridional da Província Bauxitífera de Paragominas, na região leste do estado do Pará e oeste do estado do Maranhão. As bauxitas desta Província se formaram sobre rochas sedimentares mesozoicas da Bacia de São Luiz-Grajaú, que em sua porção noroeste estão representadas pelas Formações Itapecuru e Ipixuna, constituídas principalmente por rochas siliciclásticas (Kotschoubey, 2005). Ao longo da BR 222, em Rondon do Pará, a formação Ipixuna aflora como siltitos argilosos (Figura 3-A), que constituem o horizonte saprolítico dos perfis laterito-bauxíticos encontrados nas minas piloto estudadas.

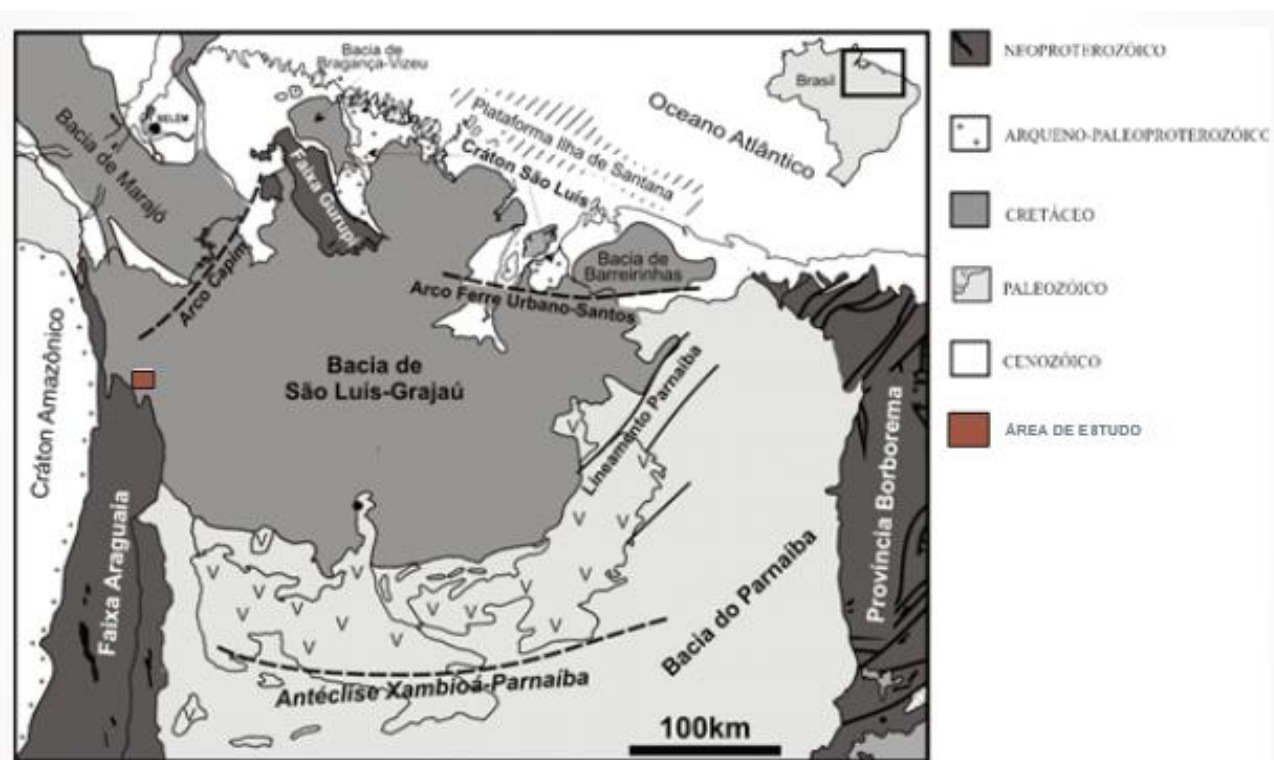


Figura 2 - Inserção geológica do domínio dos depósitos de bauxita de Rondon do Pará, na borda oeste da bacia sedimentar de São Luís-Grajaú, local de coleta das amostras de Argila de Belterra para o presente estudo.

Fonte: (Modificado de Nascimento & Góes 2007).

Na base do perfil laterito-bauxítico (Figura 3-B) ocorre a argila gibbsítica, que precede a bauxita. Todo este conjunto é capeado por espesso material argiloso, de coloração vermelha a amarela, equivalente à Argila de Belterra (Oliveira *et al.* 2016).

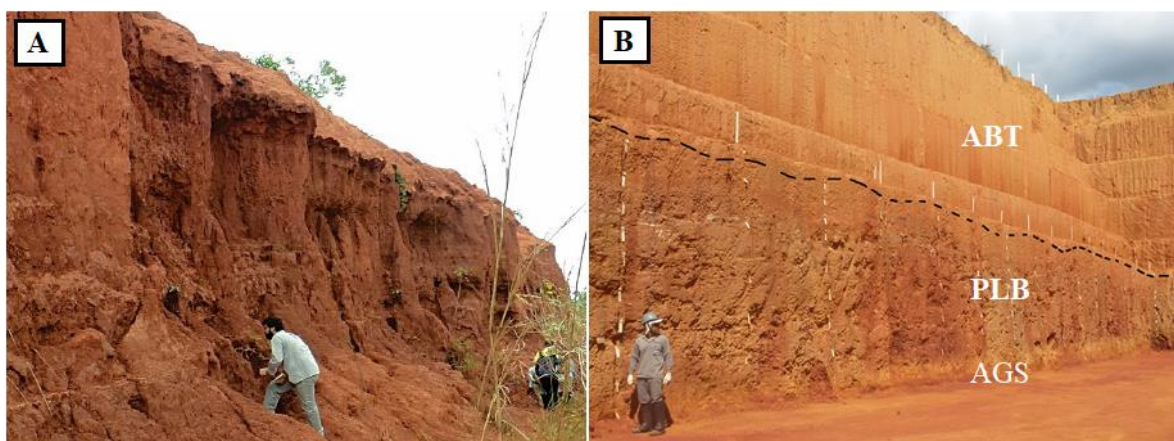


Figura 3- A: Afloramento com exposição do siltito argiloso da Formação Ipixuna, ao longo da BR 222. B: Perfil laterito-bauxítico (PLB) na mina Piloto Branco, sobreposto pela Argila de Belterra (ABT), e com Argila Gibbsítica (AGS) em sua base.  
Fonte: (Pantoja 2015).

## 2.1 MATÉRIAS-PRIMAS

### 2.1.1 Argilas

O estudo de matérias-primas argilosas utilizadas nas indústrias de cerâmica vermelha tem como objetivo determinar as características físicas e químicas que irão auxiliar no desenvolvimento dos produtos e dos processos. O resultado poderá ser refletido pelo meio da aquisição de produtos de melhor qualidade, seja por variações nas formulações das misturas, seja por melhoramentos no procedimento de fabricação (Grun 2005).

As argilas são as principais matérias-primas empregadas na produção de cerâmica vermelha. O termo argila se refere a um material de granulometria fina, que apresenta comportamento plástico quando misturada com uma quantidade limitada de água (Barba 1997). Esse comportamento permite que a argila seja conformada, dando origem a vários materiais que são utilizados no dia a dia, como: tijolos, telhas, vasos de ornamentação, azulejos, entre outros.

Na natureza, as argilas são encontradas normalmente associadas a outros materiais como: calcita, dolomita, quartzo, pirita, feldspato, oxi/hidróxidos de ferro, matéria orgânica, entre outros (Luna 1999)

O conhecimento sobre uma argila e sua composição é de extrema importância para o processo de fabricação de materiais cerâmicos, porque a presença e a abundância de cada um dos seus componentes é o que irá definir as propriedades tecnológicas de cada argila. Os principais minerais constituintes de uma amostra de argila são os

aluminossilicatos hidratados, mais conhecidos como argilominerais, que se encontram em geral em cristais muito pequenos ( $<2\mu\text{m}$ ) em plaquetas de contorno pseudo-hexagonais ou fibras (Teixeira 2009). A estrutura cristalina dos argilominerais é formada por um arranjo de folhas nanométricas, empilhadas como cartões longo do eixo *c*, daí a denominação filossilicatos (Teixeira 2009, Barba 1997). As camadas unitárias podem ser constituídas de duas, três ou quatro folhas compostas por estruturas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e octaédricas de  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  ou  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  (Luna 1999, Souza 2008). A combinação destas estruturas origina as diferentes espécies de argilominerais.

Os principais argilominerais presentes nas argilas são: caulinita, illita, montmorilonita, clorita, e a paligorsquita (Vicenzi 1999)

A caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) é o argilomineral mais comumente encontrado nas argilas, sendo o principal constituinte do caulim. A sua estrutura é do tipo 1:1. Argilas constituídas essencialmente por caulinita são as mais refratárias, pois a sua sinterização inicia-se a partir de  $1250^\circ\text{C}$  e funde-se a  $1700^\circ\text{C}$ . Argilas formadas tão somente por caulinita não é um matéria-prima ideal para a produção de cerâmica vermelha, já que esse mineral atribui uma baixa plasticidade e comportamento refratário aos produtos cerâmicos (Figueiredo 2008, Vicenzi 1999, Vieira 2001)

A illita com estrutura 2:1 ( $\text{K}_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,1}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ) é um mineral não expansivo. A sua estrutura com a presença de potássio confere uma boa resistência mecânica as massas cerâmicas após a sinterização (Pureza 2004, Santos 1989).

A montmorilonita pertence ao grupo das esmectitas, também argilomineral tipo 2:1, fórmula química  $\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . Além de ser mineral de argila expansivo, também tem a capacidade de absorver moléculas de água entre as camadas. Essa argila é a mais utilizada em processo de pilarização. Devido sua alta absorção de água, argilas ricas neste mineral apresentam uma forte disposição a causar trincas de secagem, além de proporcionar elevada plasticidade para as massas cerâmicas (Luna 1999, Pureza 2004).

Paligorsquita, também conhecida de atapulgita, é considerada um argilomineral especial,  $\text{Mg}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ , por se apresentar em geral fibrosa (Vicenzi 1999, Coelho 2007).

### 2.1.2 Matéria orgânica e impurezas

As argilas quase sempre contêm matéria orgânica e outros materiais denominados de impurezas em sua composição. A presença de matéria orgânica em excesso pode acarretar na formação de trincas no processo de secagem e a formação de buraco negro devido à oxidação incompleta da mesma. Mas a presença de impurezas (minerais de bário, de cálcio, de potássio, de ferro e titânio) atuam como material fundente causando a vitrificação do corpo cerâmico durante a queima, assim densificando e proporcionando uma melhor resistência mecânica ao corpo cerâmico (Silva 2010).

Os minerais de ferro são comumente encontrados nas argilas, principalmente, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). A hematita atribui uma coloração avermelhada após a queima aos materiais cerâmicos. Caso ocorra a formação da magnetita, algo muito raro, os materiais cerâmicos tendem a apresentar uma coloração escurecida, quase preta (Oliveira 2013).

Os minerais de titânio mais comuns são anatásio e rutilo (ambos  $\text{TiO}_2$ ). Quando presentes conferem coloração esbranquiçada ou amarelada as peças cerâmicas.

A dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) promove o clareamento, diminuição da porosidade, o aumento do coeficiente de dilatação térmica e diminuição da expansão por umidade das peças da massa cerâmica (Barba 1997). Durante a calcinação estes minerais reagem com os minerais de argila e dão origem fases cristalinas estáveis frente às intempéries (Ferrari *et al.* 2000).

Os feldspatos, que são aluminossilicatos de sódio, potássio e cálcio são muito importantes quando presentes, pois melhoram a fusibilidade, gerando fases líquidas precoces, que fornece trabalhabilidade, resistência e durabilidade as peças cerâmicas. A massa que é fundida a partir de feldspato exibe alta viscosidade o que contribui para que os limites térmicos de trabalho sejam relativamente mais extensos (Tavares 2005, Perez 2008, Lira & Neves, 2013).

### 2.1.3 Materiais não plástico

Os materiais não plásticos são representados por areias, micas, chamota, cinzas, entre outros. Eles são considerados agentes desplastificante, pois quando inseridos na massa cerâmicas reduzem a sua plasticidade (Silva 2013).

As areias geralmente são constituídas quartzo, portanto de sílica. As areias ricas em quartzo são adicionadas a massa argilosa para diminuir a plasticidade, aumentar a permeabilidade da peça à verde e controlar a retração. Os grãos de quartzo na fração areia seria o “esqueleto”, ou seja, a estrutura da massa cerâmica (Mota 2002), quando utilizado em quantidade < 20% em massa, acima deste valor pode favorecer a formação de trincas no corpo cerâmico, sobretudo na fase de resfriamento, por causa das tensões produzidas pela transformação do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$  que ocorre a uma temperatura de 573 °C (Oliveira 2000, Barba *et al.* 2002).

As micas se comportam como materiais inertes (Vieira 2011).

O uso de materiais não plásticos na composição de uma massa para produção de cerâmica pode acarretar mudanças no seu comportamento durante o processo de produção. Por isso, são necessários vários cuidados quando este material estiver presente na mesma. Entre os cuidados estão: boa homogeneização da massa cerâmica, controle do processo de resfriamento, que em geral deve ser lento, e a granulometria do material (Pracidelli 1997, Barba 1997).

## 2.2 CERÂMICA VERMELHA OU ESTRUTURAL

Cerâmica Vermelha é a denominação industrial e comercial aos produtos cerâmicos que apresentam coloração avermelhada após a queima. A maior parcela desses produtos é dirigida ao ramo da construção civil (tijolos maciços, blocos de vedação, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas), além de utensílios domésticos e de adornos (ABC 2016, Dudra 2007, Medeiros 2010). A cerâmica vermelha usa matérias-primas naturais, não faz uso de aditivos insalubres ao meio ambiente. São os produtos adequados para construção ecológica com um ótimo conforto térmico e acústico (Anicer 2016). A coloração avermelhada do produto é originada pela formação de hematita criptocristalina durante o processo de sinterização (Andrade 2009). A tonalidade avermelhada varia de acordo com conteúdo de minerais de ferro (sulfetos e oxi-hidróxidos) presente na argila, além da neoformação de óxidos de ferro (hematita e magnetita) e de titânio (anatásio para rutilo) durante o

processamento térmico (Maia, 2012). Estes produtos possuem uma boa durabilidade, resistência mecânica e um baixo valor de custo.

Segundo a Anicer (2016), no Brasil conta com 6903 unidades produtoras de cerâmica vermelha, com uma produção de 4.000.000.000 peças/ano de blocos cerâmicos e 1.300.000.000 peças/ano de telhas. São gerados 293.000 empregos diretos e a atividade total tem um faturamento de R\$ 18 bilhões.

### 2.3 PROCESSO PRODUTIVO DE CERÂMICA VERMELHA

O processo de fabricação de produtos de cerâmica vermelha envolve várias etapas de processamento: o pré-preparo da matéria-prima, preparação, conformação, secagem e queima (Figura 2).

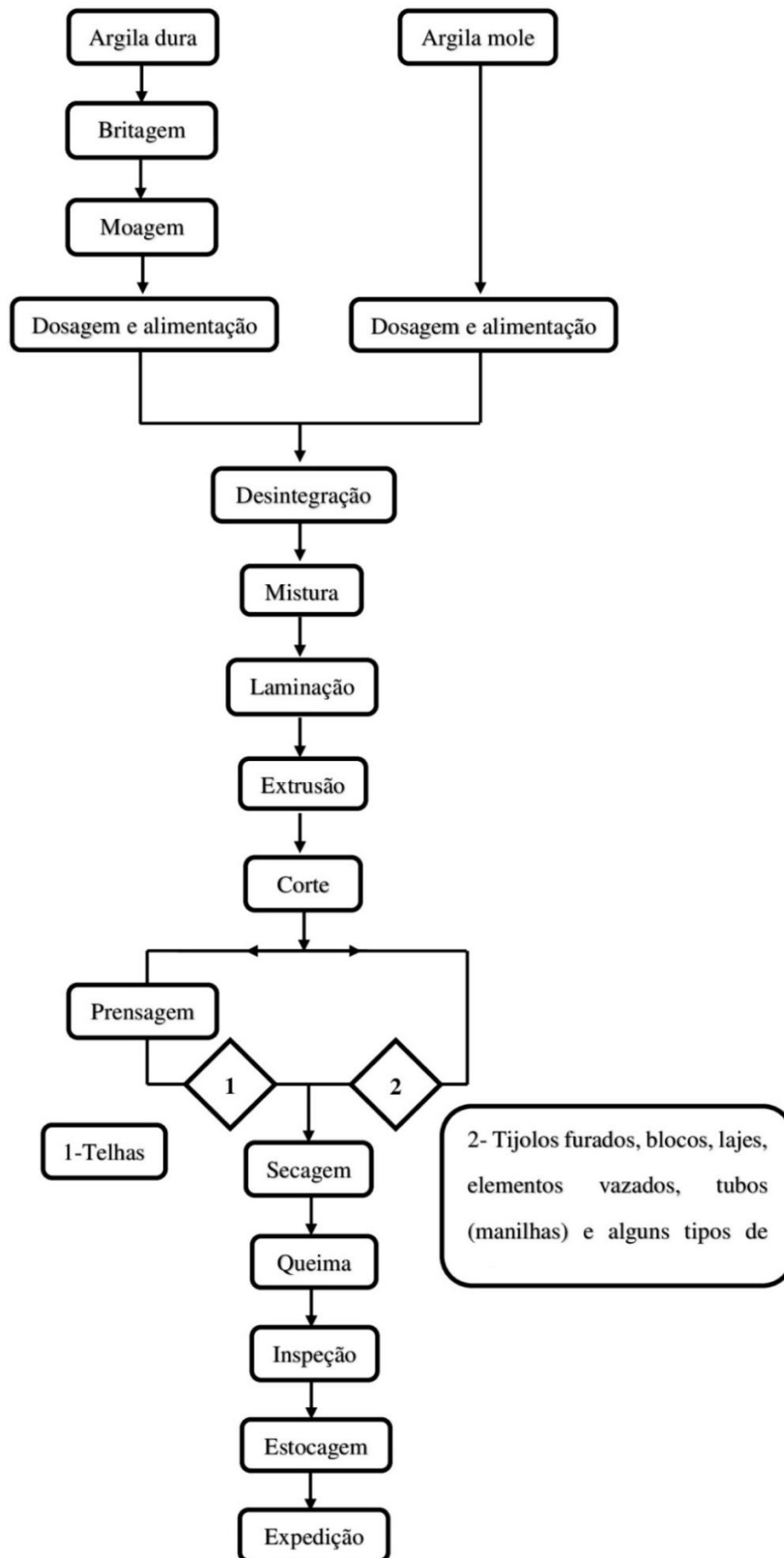


Figura 4- Fluxograma do processo de fabricação de cerâmica vermelha.  
Fonte: (ABC 2017).

### 2.3.1 VALORES ESTABELECIDOS PELA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT)

Tabela 1- Valores de absorção de água e resistência mecânica estabelecidos pela ABNT para telhas e blocos cerâmicos.

Materiais cerâmicos	Absorção de água (%)	Resistência mecânica (MPa)
Telhas	ABNT NBR 15270-3 (2005). Os valores podem ser menores ou iguais a 22%.	ABNT NBR 15310 (2005). Os valores podem ser menores ou iguais a 1,5.
Blocos cerâmicos	NBR 15270-3. Os valores podem menores ou iguais as 20%.	ABNT NBR 15310 (2005). Os valores podem ser menores ou iguais a 6,5.

Fonte: (ABNT 15270-3 2005, ABNT 15310 2005)

### 2.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS MASSAS CERÂMICAS

A etapa de queima (sinterização das massas cerâmicas) é a etapa mais delicada e importante para a fabricação de produtos cerâmicos, cujo objetivo é desencadear transformações físicas e mineralógicas induzidas pelo calor para obtenção de um corpo cerâmico compacto e resistente, que é melhor alcançado quando a massa inicial é sinterizada, apropriado ao uso civil (Pinheiro 2009).

A sinterização de uma massa cerâmica pode ocorrer de duas maneiras: sinterização com presença de uma fase líquida, e sinterização na ausência de fase líquida (sinterização via estado sólido). Durante a sinterização é de suma importância considerar a temperatura final desejada, as velocidades de aquecimento, as condições de resfriamento e o tempo de permanência à temperatura máxima, pois um elevado gradiente térmico pode ocasionar danos ao produto, ocasionando o aparecimento de trincas (Fernandes 2002).

As principais modificações que podem acontecer durante o processo de sinterização são:

- Na temperatura até 200°C, ocorre a eliminação de água fisicamente adsorvida na superfície dos minerais (Souza *et al.* 2003);
- Na faixa entre 270 a 380°C acontece a desidratação dos hidróxidos de alumínio (gibbsita) e ferro (goethita) (Almeida 2010);
- As temperaturas compreendidas entre os 200 e 500°C ocorre à combustão de matéria orgânica, como também a dissociação de compostos sulfurosos;
- Entre as temperaturas de 450 e 650°C se produz a desidroxilação dos argilominerais (Grimm 1962);
- A 573°C ocorre à transformação alotrópica do quartzo- $\alpha$  (Barba *et al.* 2002);
- As temperaturas próximas a 800°C ocorre a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  com liberação de  $\text{CO}_2$  (Piga *et al.* 1992);
- A 890 °C ocorre à formação de novas fases cristalinas à base de silicatos de cálcio, a exemplo da guelenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ ) (Traoré *et al.* 2003); pode ocorrer também a formação de anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), a partir de guelenita, através da reação com argilominerais e partículas finas de quartzo (Traoré *et al.* 2003);
- Entre 900 e 990°C ocorre em geral formação de mulita, espinélio ou ainda a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAGEM

Os materiais empregados para o desenvolvimento do presente trabalho consistem em amostras representativas de ABT de duas minas piloto de Bauxita (Branco e Ciríaco) (Figura 3-B). Foram coletadas amostras de ABT da base e do topo de ambas as minas; duas amostras de argilas gibbsíticas da base do perfil laterítico da mina piloto Branco; uma amostra de siltito argiloso que foi coletada no Km 130 da BR222 (Figura 3-A), também no município de Rondon do Pará; uma amostra de argila ilítica de Alcântara-Ma; e duas amostras de solo amarelo que foram coletadas na vila Baía do sol, ilha de Mosqueiro, município de Belém-PA.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 4.2.1 Caracterização granulométrica

A análise granulométrica das matérias-primas foi realizada após moagem e peneiramento a 30mesh, utilizando um analisador de tamanho de partículas a laser, modelo Analysette Microtec Plus. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LAMIGA-UFPA) do Instituto de Geociências da UFPA.

#### 4.2.2 Caracterização Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX)

Para determinação das fases mineralógicas, as amostras foram pulverizadas e analisadas por difração de raios-X método do pó. As análises foram realizadas em dois equipamentos:

- Difratorômetro modelo D2 PHASER, da BRUKER, com goniômetro  $\theta / \theta$ , raio: 141,1nm, ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K $\alpha$ 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA). O detector utilizado é o Linear Lynxeye com abertura de 5° 2 $\theta$  e 192 canais. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LAMIGA-UFPA) do Instituto de Geociências da UFPA.
- Difratorômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 ( $\theta / \theta$ ), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de Cu (K $\alpha$ 1 =

1,540598 Å), modelo PW3373/00 com foco fino (2200 W / 60 kV) e filtro  $K\beta$  de Níquel. O detector utilizado é do tipo RTMS, X "Celerator. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA.

#### **4.2.3 Composição Química (ICP-OES/ICP-MS; FRX)**

A composição química de parte das amostras foi determinada no Laboratório de Análise Química da Acme *Ltd.* Os elementos maiores foram determinados por Espectrômetro de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES); através de fusão, empregando metaborato/tetraborato de lítio e digestão em ácido nítrico diluído. Para determinação dos elementos traços foi utilizado um Espectrômetro de Massa em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), utilizando metaborato/tetraborado de lítio (fundentes) e solubilização ácida ( $HNO_3$ ). Uma outra parte por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), utilizando um espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e nível máximo de potência 2,4 KW. As amostras foram preparadas em disco fundido com a razão amostra fundente de 0,8g/8g. O fundente utilizado foi o tetraborato de lítio. Esse procedimento foi realizado pelo Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

A perda ao fogo (PF) de todas as amostras foi determinada através do método gravimétrico por calcinação a 1000°C, a partir de amostras previamente secas.

#### **4.2.5 Comportamento Térmico (TG/DSC)**

As análises foram realizadas em um equipamento modelo STA 449 F5 Jupiter, com analisador térmico simultâneo, da NETZSCH, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um fluxo de  $N_2$  de 50 ml/s, com uma faixa de temperatura que vai desde a temperatura ambiente até 1100°C, em cadinho de alumina. Aproximadamente 30mg de cada amostra foi empregada para a análise. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LAMIGA-UFPA) do Instituto de Geociências da UFPA.

#### **4.2.6 Comportamento Térmico (TG/DTA)**

As análises foram realizadas através de um equipamento SEIKO, modelo TG/DTA320U com analisador térmico simultâneo, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/s, com uma faixa de temperatura de 30°C até 1100°C, em cadinho de alumina. Aproximadamente 25mg de cada amostra foi empregada para a análise. Estas análises foram realizadas no laboratório de mineralogia de Universidade Martin-Luther Halle-Wittenberg Universität, Halle (Saale), Alemanha.

#### **4.2.7 Micromorfologia (MEV)**

A análise de micromorfologia foi realizada com o objetivo de observar a textura e porosidade existentes nas peças cerâmicas após a queima. Essas análises foram realizadas com auxílio de microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo SIGMA-VP, acoplado ao EDS IXRF (Sedona-SD), pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV). Esse equipamento está instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMEV), do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

### **4.3 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

#### **4.3.1. Preparação das amostras**

As matérias-primas foram secas ao ar livre por 24h e em seguida colocadas em estufa durante 24 horas, sob temperatura de 110°C para retirada da umidade natural. Após secagem as amostras foram cominuídas em moinho de bolas (Marconi MA 500/CF) (Figura 4) com uma rotação de 365,4 rpm 60 minutos. Em seguida realizou-se o peneiramento das amostras em peneira com abertura de 0,595mm (30 mesh).

#### **4.3.2 Composições estudadas (Manuscrito 1)**

Foram formuladas 20 composições distintas (Tabela 1). Para cada composição foi preparado 2 corpos de prova, um para cada temperatura de queima (950°C e 1100°C). Independente da formulação acrescentou-se 10% de água, em peso, sendo a mistura homogeneizada imediatamente. Considerando as duas temperaturas, no total foram formulados 40 corpos de prova.

Tabela 2- Composições dos corpos de provas estudados (Manuscrito 1)

	LR	LM	AI	AG1	AG2
A1	100	-	-	-	-
A2	80	-	20	-	-
A3	70	-	30	-	-
A4	60	-	40	-	-
A5	80	-	-	20	-
A6	70	-	-	30	-
A7	60	-	-	40	-
A8	80	-	-	-	20
A9	70	-	-	-	30
A10	60	-	-	-	40
B1	-	100	-	-	-
B2	-	80	20	-	-
B3	-	70	30	-	-
B4	-	60	40	-	-
B5	-	80	-	20	-
B6	-	70	-	30	-
B7	-	60	-	40	-
B8	-	80	-	-	20
B9	-	70	-	-	30
B10	-	60	-	-	40

[Legenda: AI-Argila ilítica; LR-Latossolo de Rondon do Pará; AG1 e AG2- Argilas gibbsíticas; LM-Latossolo de Mosqueiro.]

#### 4.3.3 Composições estudadas (Artigo 2)

Foram formuladas 12 composições distintas (Tabela 2). Para cada composição moldou-se 3CPs para cada uma das temperaturas de queima (800°C, 1000°C e 1200°C), totalizando 9 CPs. Em consequência foram gerados 108 corpos de prova:

$$12 \text{ (Composições)} \times 3 \text{ (Formulações)} \times 3 \text{ (Temperatura)} = 108 \text{ Corpos de prova.}$$

Independente da formulação acrescentou-se 10% de água, em peso, sendo a mistura homogeneizada imediatamente.

Tabela 2- Composição dos corpos de provas estudados (Manuscrito 2)

	ABT-B1	ABT-B2	ABT-C1	ABT-C2	SA-1	SA-2
A	100	-	-	-	-	
A1	60	-	-	-	40	
A2	60	-	-	-	-	40
B	-	100	-	-	-	
B1	-	60	-	-	40	
B2	-	60	-	-	-	40
C	-	-	100	-	-	
C1	-	-	60	-	40	
C2	-	-	60	-	-	40
D	-	-	-	100	-	
D1	-	-	-	60	40	
D2	-	-	-	60	-	40

[Legenda: ABT-B1-Argila de Belterra trincheira Branco 0,5m; ABT-B2-Argila de Belterra trincheira Branco 10,5m; ABT-C1-Argila de Belterra trincheira Círiaco 1,0m; ABT-C2-Argila de Belterra trincheira Círiaco 12,0m; SA-1- Siltito argiloso; SA-2-Solo amarelo].

#### 4.3.3 Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova (CPs) foram confeccionados em moldes de aço na forma de paralelepípedos, com as seguintes dimensões: 50,0mmx20,0mmx10mm, com cerca de 20g de material, e prensagem uniaxial de simples efeito sob uma pressão de 50 kgf/cm<sup>2</sup> em Prensa Hidráulica (Karl Kolb, modelo PW-40).

#### 4.3.4 Secagem

A secagem dos CPs foi realizada de duas maneiras: pré-secagem a temperatura ambiente e secagem em estufa elétrica. A pré-secagem foi realizada ao ar livre durante 24h para eliminação do excesso de umidade. A secagem em estufa foi realizada sob temperatura de 110°C por 24h para retirada do restante da umidade de conformação.

#### 4.3.5 Sinterização

Os corpos cerâmicos foram sinterizados em forno mufla (QUIMIS Q-318M25T), com  $\pm 7^\circ\text{C}$  de precisão, nas temperaturas de 800, 950, 1000, 1100 e 1200°C,

com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, permanecendo nas temperaturas máximas por um período de 2 horas. O resfriamento aconteceu gradativamente, retirando as amostras do forno após estabelecimento de equilíbrio térmico com o ambiente. Esse procedimento foi realizado no laboratório da empresa Eletronorte.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS

### 4.4.1 Retração linear de queima (RLQ)

A retração linear dos CPs foi obtida através da variação dimensional linear dos corpos de prova sinterizados. Realizando-se medidas de comprimento dos corpos secos e após o processo de queima.

$$RLQ (\%) = \frac{L_o - L_f}{L_f} \times 100$$

Onde:

Lo - é o comprimento do CP seco;

Lf - é o comprimento do CP queimado.

### 4.4.2 Absorção de água (Aa)

Este parâmetro foi avaliado conforme uma adaptação da norma ASTM C-373/94-88, que relaciona os pesos secos e úmidos dos CPs. Os CPs foram imersos em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 4) por um período de 24h, onde permaneceram por 1h sobre sistema de vácuo. O peso úmido foi determinado após a retirada da água superficial dos corpos de prova. Os resultados de absorção de água foram obtidos por meio da equação:

$$Aa = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100(\%)$$

Onde:

Aa: indica a absorção de água, em porcentagem;

Mu: indica a massa do corpo saturado em água;

Ms: indica a massa do corpo seco



Figura 5- Aparato utilizado para obtenção do peso úmido dos corpos cerâmicos.

#### 4.9.3 Porosidade aparente (Pa)

A determinação da porosidade aparente dos CPs foi realizada de acordo com a norma C373-88 (ASTM). Os corpos cerâmicos tiveram seus pesos aferidos após secagem e queima. Para complementar o ensaio, foi necessário conhecer os pesos dos corpos cerâmicos úmidos e dos corpos cerâmicos imersos em água. O peso dos corpos imersos em água foi obtido utilizando o aparato ilustrado na figura 5. O resultado foi obtido de acordo com a equação:

$$Pa = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100(\%)$$

Onde:

Pa: indica a porosidade aparente, em porcentagem;

Mu: é a massa dos corpos cerâmicos saturados com água;

Ms :é a massa dos corpos cerâmicos secos;

Mi :é a massa (g) do corpo cerâmico imerso em água.



Figura 6- Aparato utilizado para se medir a massa dos corpos de prova imersos em água.

#### 4.9.4 Densidade aparente ( $\rho$ )

A densidade aparente dos CPs foi obtida a partir da razão entre a porosidade aparente e a absorção de água aparente. A densidade aparente será calculada utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{Pa}{Aa}$$

Onde:

$\rho$ :– é a densidade aparente do corpo cerâmico;

Pa: é a porosidade aparente;

Aa: é a absorção de água aparente.

#### 4.9.5 Resistência mecânica à flexão (RMF)

A resistência mecânica dos CPs foi determinada pela tensão de ruptura à flexão (TRF) em três pontos. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios modelo WDW-100E, da AROTEC, com célula de carga de 100 kN, velocidade de

ensaio de 0,5mm/min, e início do ensaio em 2N. Somente os corpos cerâmicos que foram submetidos ao processo de queima passaram por esse ensaio, não tendo sido avaliada a resistência mecânica a verde. A figura 6 apresenta a disposição dos corpos de prova durante o teste de resistência. Os resultados foram obtidos a partir da equação:

$$TRF = \frac{3.C.L}{2.a.b^2}$$

Onde:

TRF:= tensão de ruptura à flexão (MPa);

C: carga de ruptura após secagem (N);

L: distâncias dos apoios do corpo-de-prova (mm);

a: largura do corpo cerâmico (mm);

b: altura do corpo cerâmico (mm).

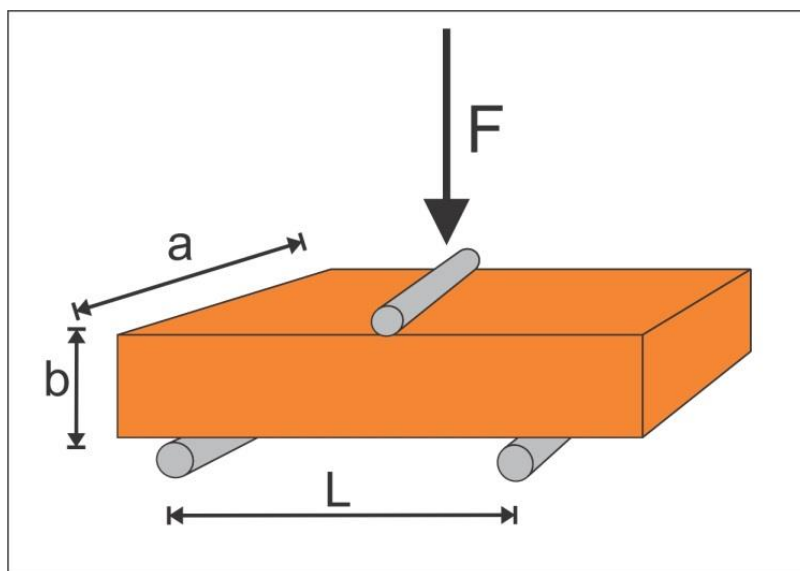


Figura 7- Representação esquemática da disposição dos corpos cerâmicos durante o ensaio de resistência a flexão a três pontos.

#### 4.9.6 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica foi determinada em relação à oposição oferecida pelo corpo de prova quando comprimidos. O ensaio também foi realizado em uma máquina universal de ensaios, da AROTEC, modelo WDW-100E, com célula de carga de 100 KN, velocidade de ensaio de 2KN mm/min, início de ensaio em 2N. Os testes foram realizados no laboratório de resistência do Instituto Federal do Pará (IFPA).

A resistência mecânica à compressão foi calculada segundo a equação:

$$\delta_c = \frac{P}{A}$$

Onde:

$\Delta_c$ : tensão de ruptura à flexão (MPa);

P: carga de ruptura após secagem (N);

A: área total (mm<sup>2</sup>)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados, discussões e conclusões específicas estão apresentados em forma de dois artigos. O primeiro artigo, já publicado no periódico *Applied Clay Science*, aborda o uso da Argila de Belterra (ABT) da mina piloto Branco e do Latossolo amarelo da Baía do sol como matéria-prima para produção de cerâmica vermelha, e qual a influência da incorporação de argila illítica e gibbsítica nas massas cerâmicas. O segundo manuscrito investiga a utilização da ABT da base e do topo de duas minas piloto (Branco e Círiaco), e qual a influência da adição de solo amarelo e silito argiloso nas massas cerâmicas. Este artigo foi submetido à revista *Building and Environment*.

## 5.1 SINTERING OF RED CERAMICS FROM YELLOW AMAZONIAN LATOSOLS INCORPORATED WITH ILLITIC AND GIBBSITIC CLAY

Applied Clay Science 152 (2018) 124–130



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/clay](http://www.elsevier.com/locate/clay)



Research paper

### Sintering of red ceramics from yellow Amazonian latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay



Igor Alexandre Rocha Barreto<sup>a,\*</sup>, Marcondes Lima da Costa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Program for Post-graduation in Geology and Geochemistry, Institute of Geosciences, UFPA, Belém, PA, Brazil

<sup>b</sup> Geosciences Museum, Institute of Geosciences, Federal University of Pará – UFPA, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Latosol  
Red ceramics  
Illite  
Gibbsitic clay

#### ABSTRACT

Latosols are part of the soil group with the widest geographic distribution in Brazil. This soil type consists of a yellowish to reddish clayey material, and it has been widely studied for its applicability to agriculture in tropical zones. Because of the wide distribution and mineral composition of latosols, it is important to evaluate the technical feasibility of using these materials for the production of red ceramics. The raw materials were characterized using X-ray diffraction, thermogravimetric and differential thermal analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, scanning electron microscopy, and a laser particle analyzer. To determine the physical and mechanical properties, 20 different mixtures of samples were produced with the latosols of Rondon do Pará and Mosqueiro combined with 0, 20, 30, and 40% illitic or gibbsitic clays; each composition was calcined at 950 and 1100 °C. The technological properties of the samples (linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent density, and flexural strength) were investigated. The Mosqueiro latosol consists of quartz and kaolinite with additional minerals of anatase and goethite, whereas the Rondon latosol contains kaolinite and quartz as the dominant minerals, as well as goethite, anatase, and gibbsite. Only the Mosqueiro latosol, without the addition of other materials, demonstrated technological aspects that were favorable for its use in the production of ceramic products. However, the addition of illitic and gibbsitic clays significantly improved the technological characteristics of the two latosols studied.

#### 1. Introduction

Latosols are part of the soil group with the widest geographic distribution in Brazil. This soil type consists of a yellowish to reddish clayey material, and it has been widely studied for its applicability to agriculture in tropical zones (Costa, 1991; Horbe and Costa, 2005). The mineral compositions found in this soil are generally kaolinite, goethite, gibbsite, hematite, quartz, and anatase.

The latosols that occur in the Amazon region are generally overlapping ferruginous laterite crusts, such as those in Mosqueiro and Pará State (PA), or overlapping bauxitic laterite profiles, such as those in Paragominas, Rondon do Pará, the Lower Amazonas, and Pará State, Brazil, which, in the latter case, can reach zone thicknesses of up to 25 m (Costa, 1991; Horbe and Costa, 2005; Sombroek, 1966). The occurrence of this type of soil in the Amazon was first studied by Sombroek (1966), who described it as a kaolinitic soil, typically other in color, with a homogeneous texture and no visible stratification.

The widespread availability of this type of soil in the Amazon region, specifically in Rondon do Pará and on Mosqueiro, means that it is

a potentially inexpensive raw material, which makes it an interesting raw material for the production of products used in the red ceramics industry.

However, the dominant presence of kaolinite means that the ceramic materials have low plasticity and refractory behavior, resulting in products with excessive porosity. This type of behavior is a consequence of the particle size of this clay mineral, which is relatively large compared to other clay minerals (Magagnina et al., 2014). An alternative production of good quality ceramic products can be achieved with kaolinite by adding melting materials, which enable the development of liquid phases that fill in the pores of the final product (Vieira et al., 2004).

Given the widespread availability of this type of raw material in the region, as well as its unique characteristics, the present study aims to evaluate the chemical and mineralogical differences between the latosols of Rondon do Pará and Mosqueiro, to investigate the efficiency of using yellow latosols for the production of industrial red ceramics, and to determine the influence of the inclusion of gibbsitic and illitic clays on the technological properties of the ceramic samples.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [igor.barreto@icen.ufpa.br](mailto:igor.barreto@icen.ufpa.br) (I.A.R. Barreto), [mhc@ufpa.br](mailto:mhc@ufpa.br) (M.L. da Costa).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.003>

Received 16 May 2017; Received in revised form 2 November 2017; Accepted 4 November 2017

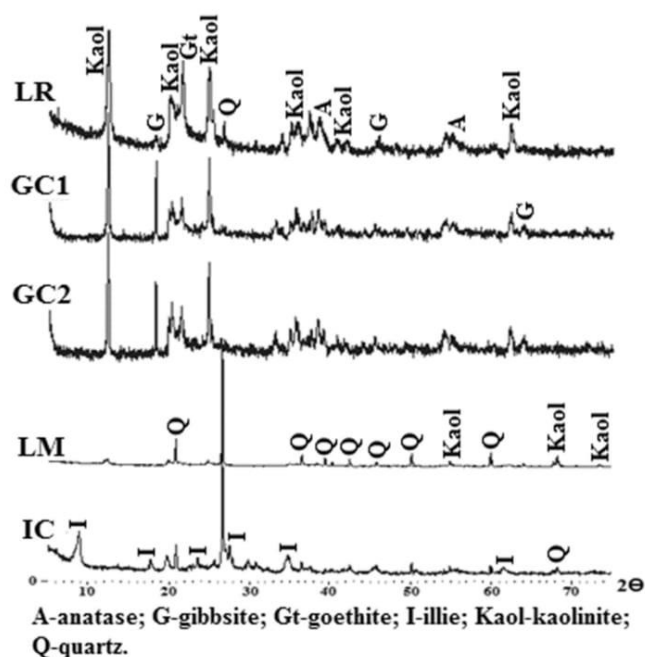
Available online 12 November 2017

0169-1317/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Table 1**  
Compositions of the samples studied.

	LR	LM	IC	GC1	GC2
A1	100	–	–	–	–
A2	80	–	20	–	–
A3	70	–	30	–	–
A4	60	–	40	–	–
A5	80	–	–	20	–
A6	70	–	–	30	–
A7	60	–	–	40	–
A8	80	–	–	–	20
A9	70	–	–	–	30
A10	60	–	–	–	40
B1	–	100	–	–	–
B2	–	80	20	–	–
B3	–	70	30	–	–
B4	–	60	40	–	–
B5	–	80	–	20	–
B6	–	70	–	30	–
B7	–	60	–	40	–
B8	–	80	–	–	20
B9	–	70	–	–	30
B10	–	60	–	–	40

LR = latosol of Rondon do Pará; LM = latosol of Mosqueiro; IC = illitic clay; GC1 and GC2 = gibbsitic clays.



**Fig. 1.** X-ray diffractograms of the samples studied showing the main minerals identified.

**Table 2**  
Chemical composition (% by weight) of the raw materials used.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	LOI	Others	Total
IC	51.04	21.24	5.89	8.17	0.89	3.34	8.7	0.49	99.76
LM	69.48	15.15	5.06	0.50	1.20	0.19	8.1	0.16	99.84
LR	36.39	32.95	10.55	0.04	2.41	0.03	17.3	0.10	99.77
GC1	29.03	38.03	12.48	0.01	2.18	0.01	17.9	0.11	99.75
GC2	28.64	37.39	14.04	< 0.01	2.55	0.01	17.0	0.09	99.72

IC = illitic clay of Alcântara; LM = latosol of Mosqueiro; LR = latosol of Rondon do Pará; GC1 and GC2 = gibbsitic clays of Rondon do Pará.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

The latosol samples used in the present study were collected in the Mosqueiro District of the municipality of Belém and in a pilot bauxite mine in the municipality of Rondon do Pará, from the area of the Alumina Rondon Project of the Votorantim Metals Corporation. Samples of gibbsitic clays, which were situated below the bauxite horizon, were also collected from the mine. The illitic clay used in the study came from Alcântara in Maranhão. All the raw materials were dried in an oven at 110 °C, disaggregated in an agate mortar, and then subjected to the analytical procedures described below.

### 2.2. Characterization of the raw materials and samples

The technological properties determined were the water absorption, linear shrinkage, apparent density, apparent porosity, and flexural strength. For the water absorption test, an adaptation of the standard NBR 15270-3 was used. The linear shrinkage was obtained using a Digimess digital caliper. The apparent porosity (AP) was determined in accordance with the (ASTM, 2006) C373-88 standard. The apparent density of the samples was obtained using the ratio between the apparent porosity and the apparent water absorption. The compressive strength test was performed using a WDW-100E universal testing machine (Arotec), with 100 kN load cell, at a crosshead speed of 0.5 mm/min and begin of the tests with 2 N, carried out at the laboratory of Federal Institute of Pará (IFPA), Brazil.

The studied raw materials and the calcined ceramic samples were manually careful gridded in agate mortar and submitted to powder X-ray diffraction (XRD) for mineralogical composition. The analysis was performed in a PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer (PW3040/60), equipped with a PW3050/60 goniometer ( $\theta/\theta$ ), a PW3373/00 ceramic X-ray tube with a Cu anode ( $K\alpha_1 = 1.540598 \text{ \AA}$ ), a nickel  $K\beta$  filter and a 0.25° size slit. The detector used was an X'Celerator RTMS. The diffraction patterns were acquired from 5° to 75°2 $\theta$  at 0.017°2 $\theta$  steps under 20.3 s per step. The samples' preparation and XRD analysis were carried out in the Mineral Characterization Laboratory of Federal University of Pará (UFPA), Brazil.

The chemical composition and loss on ignition of the raw materials were determined at Acme Analytical Laboratories Ltd., in Canada. The major elements were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and the trace (REE) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). For this, the pulverized samples were prepared by fusion with lithium tetraborate followed by dilution in nitric acid. The Loss on Ignition (LOI) was determined by gravimetry, which consists of the measurement of the mass following calcination at 1000 °C.

The particle size distributions were determined by laser diffraction using an Analysette Microtec Plus (Fritsch, Germany) laser particle size analyzer after prior disaggregation with sodium pyrophosphate. The micrographs of the calcined samples were obtained using a LEO-1430 scanning electron microscope (SEM) with a magnification of up to 50,000 $\times$ . Both analysis were carried out in the Laboratory of Applied Mineralogy and Geochemistry, located in the UFPA.

Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) was performed using the TG/DTA320U apparatus (SEIKO) with a simultaneous thermal analyzer at a heating rate of 10 °C/min and an N<sub>2</sub> flow rate of 50 ml/s, located in the Martin-Luther Halle-Wittenberg Universität, Germany.

### 2.3. Specimens preparation

The samples were prepared in steel molds in the shape of prismatic plates (50  $\times$  20  $\times$  10 mm) at 50 kgf/cm<sup>2</sup>. Twenty different compositions were formulated (Table 1) composed of latosols, latosols with

**Table 3**  
Particle size distribution for the raw materials (% by weight).

Sample	Clay (< 2 $\mu\text{m}$ )	Silt ( $2 \leq x < 60 \mu\text{m}$ )	Sand ( $60 \leq x < 600 \mu\text{m}$ )
LM	30.61	69.39	0.00
LR	13.06	84.44	2.50
GC1	24.04	71.63	4.33
GC2	32.63	67.37	0.00
IC	22.64	77.36	0.00

LR = latosol of Rondon do Pará; LM = latosol of Mosqueiro; GC1 and GC2 = gibbsitic clays; IC = illitic clay.

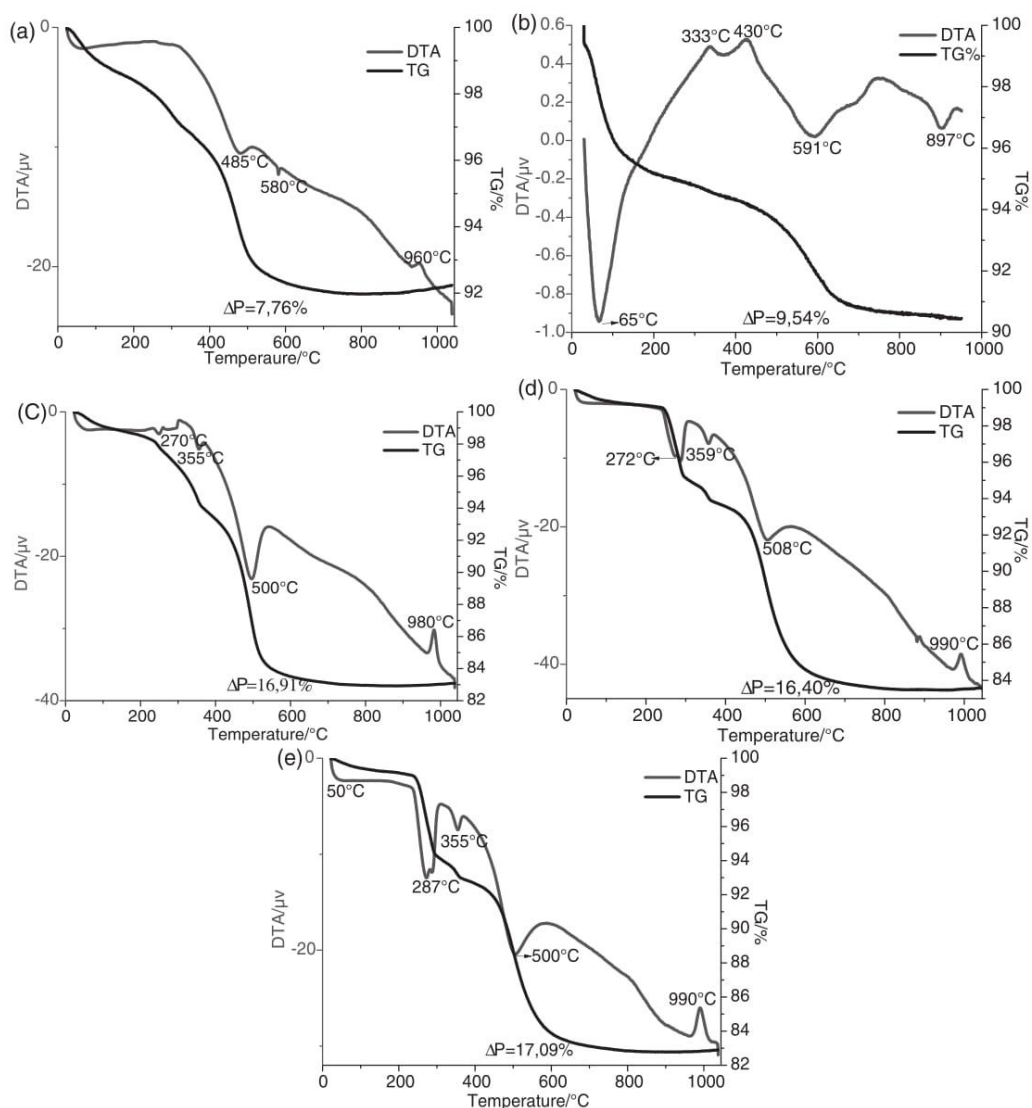
illitic clay, and latosols with gibbsitic clays. Regardless of the formulation, 10% water by weight was added, and the mixture was immediately homogenized. The samples were heated at a rate of 10 °C/min to two different calcination temperatures (950 and 1100 °C), and then, the maximum temperatures were maintained for 2 h in a muffle furnace model Q-318M25T (QUIMIS) with  $\pm 7$  °C precision. The samples were cooled gradually and removed from the oven after establishing thermal equilibrium with the environment.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Mineral and chemical characteristics of the raw materials

The raw materials are similar in mineralogical terms (Fig. 1) and are composed of kaolinite and quartz, as well as Al-goethite, gibbsite, and anatase. The exception is illitic clay (IC), which is composed of illite and quartz. In the Mosqueiro sample (LM), quartz is the main mineral. Gibbsite was found only in the latosol of Rondon do Pará (LR) and gibbsitic clays (GC1 and GC2). The presence of quartz in the samples provides support for the ceramic structure because it prevents shrinkage during drying and sintering and contributes to the reduction of cracks (Pinheiro and Holanda, 2009). Kaolinite shows little expansion, is difficult to disperse in water, and has moderate plasticity compared with the other clay minerals (Magagnina et al., 2014). Gibbsite enables the formation of an aluminum oxide, which confers a refractory firing behavior to the ceramic materials. Because its chemical composition is rich in  $\text{K}_2\text{O}$ , illite acts as a melting material when present in ceramics.

In chemical terms (Table 2), as is expected from the mineralogical composition, latosol of Rondon do Pará (LR), gibbsitic clays (GC1 and



**Fig. 2.** DTA-TG curves of the samples studied.  
a = LM, b = IC, c = LR, d = GC1, and e = GC2.

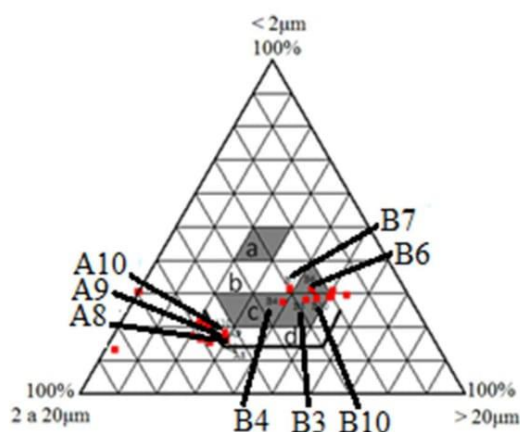


Fig. 3. Grain size classification of the mixtures in accordance with the Winkler diagram with the location of the compositions studied (red dots). Classification of the regions: a = quality materials difficult to produce, b = production of roofing tiles, c = hollow bricks, and d = solid bricks. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

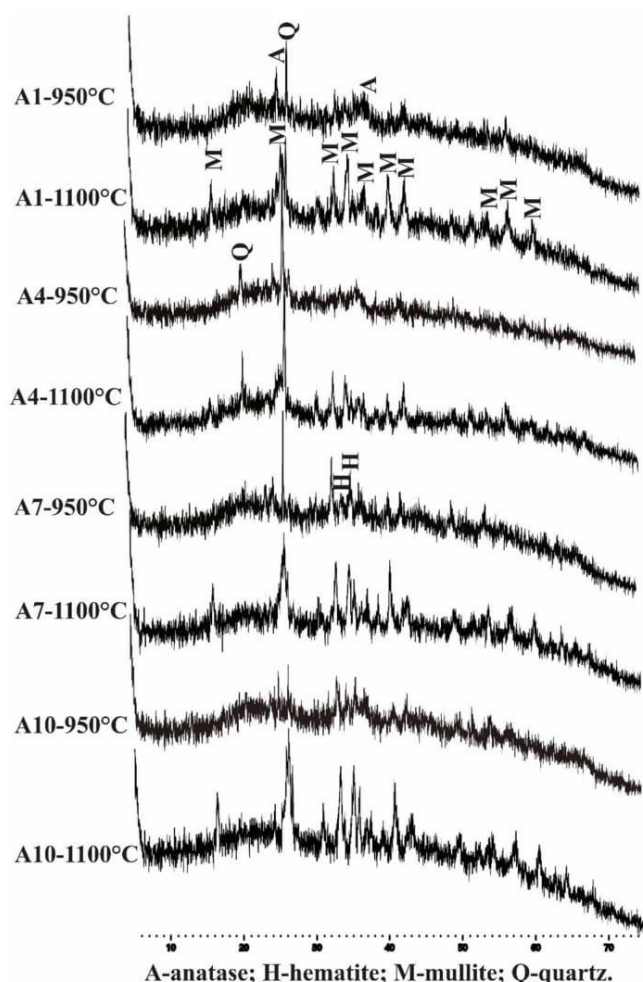


Fig. 4. Comparative mineralogy, obtained using X-ray diffraction, of the samples A1, A4, A7, and A10, with the LR material as the main raw material and calcined at 950 and 1100 °C.

GC2) and Mosqueiro (LM) consist basically of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , in addition to  $\text{TiO}_2$ ; the levels of alkaline oxides and earthy alkalis in these samples are very low. In addition to the high levels of  $\text{SiO}_2$  and

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , the IC sample has significant levels of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{MgO}$ . The  $\text{SiO}_2$  percentages (28.64 to 69.48%) are mainly associated with the quartz and clay minerals present in the samples. The aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (15.15 to 38.03%) mostly combined to form silicates, and it is also found in the form of aluminum hydroxide (gibbsite). Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (5.06 to 14.04%) is mainly responsible for the reddish color of the products after firing (Moreira et al., 2008). The  $\text{TiO}_2$  (0.89 to 2.55%) comes from the presence of anatase in the samples. The presence of melting oxides ( $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{MgO}$ ) is related to the presence of illite in the IC sample; these elements can contribute to the formation of a liquid phase that reduces the porosity of the product during sintering, thus giving the ceramic products good mechanical strength (Moreira et al., 2008; Barba et al., 2002).

The particle sizes of the samples (Table 3) investigated fall within the ranges for clay, silt, and fine sand according to the soil grain size classification of the International Society of Soil Science (Sousa Santos and Sousa Santos, 1974); in other words, there is great variability. Particles with an equivalent spherical diameter  $< 2\ \mu\text{m}$  (13.06 to 32.63% by weight) were found in the LR, GC1, GC2, and LM samples. These particles are mainly related to the presence of kaolinite in these samples, whereas in the illitic clay sample, 22.64% by weight of the clay fraction is related to the presence of illite; this sample has a lower proportion of sand than the other samples. The sand particles, usually represented by quartz, are problematic for the firing stage of the ceramic because of the risk of cracks caused by the allotropic transformation of quartz at 573 °C, which leads to a reduction of the mechanical strength of the material (Pinheiro and Holanda, 2009; Abajo, 2000; Kilikoglou et al., 1995). On the other hand, the presence of quartz in the sand fraction is important for adjusting the plasticity/workability of the clay and for reducing the shrinkage from drying and firing; thus, it acts as a “skeleton” (Baccoura et al., 2009). The percentage of sand present in a red ceramic mass varies from 15 to 30% by weight (Facinani, 2002).

In terms of thermal behavior, for the latosol of Mosqueiro (LM), the first endothermic event occurred between 460 and 560 °C, which is characteristic of the dehydroxylation of kaolinite. The second endothermic event (between 560 and 580 °C) is related to the allotropic transformation of  $\alpha$ -quartz (Barba et al., 2002; Fares et al., 2010), while the small exothermic peak between 950 and 980 °C represents the nucleation of mullite.

The IC sample (Fig. 2) exhibited three exothermic events. The first peak (between 60 and 125 °C) is probably related to the elimination of free water present in the sample; the second peak (between 560 and 620 °C) is probably related to the dehydroxylation of the illite; and the third peak (between 870 and 910 °C) is probably related to the breaking of the illite structure (Smykatz-Kloss, 1974; Grim, 1962). The two small exothermic peaks (333 and 430 °C) suggest the presence of organic matter (Lopez-Capel et al., 2005).

The LR (latosol of Rondon) and GC1 and GC2 (gibbsitic clays) samples had very similar thermal behavior: four endothermic events and one exothermic event. The first endothermic event, which occurred between 50 and 110 °C, is related to the removal of water physically adsorbed to the mineral particles present in the samples. The second event (between 270 and 380 °C) is related to the dehydration of gibbsite and goethite. The third event (the most intense endothermic event), which occurs between 450 and 580 °C, represents the loss of the constitution water of kaolinite, which results in the formation of amorphous metakaolinite. In the temperature range of 900 to 990 °C, a small exothermic peak is observed with the formation of a new crystalline phase (possibly mullite) derived from the kaolinite structure transformation. A similar behavior was observed by other authors (Drweesh et al., 2016; Issaoui et al., 2016). All of these samples showed an exothermic peak in the temperature range of 220 to 300 °C, which may be due to the burning of organic matter (Lopez-Capel et al., 2005).

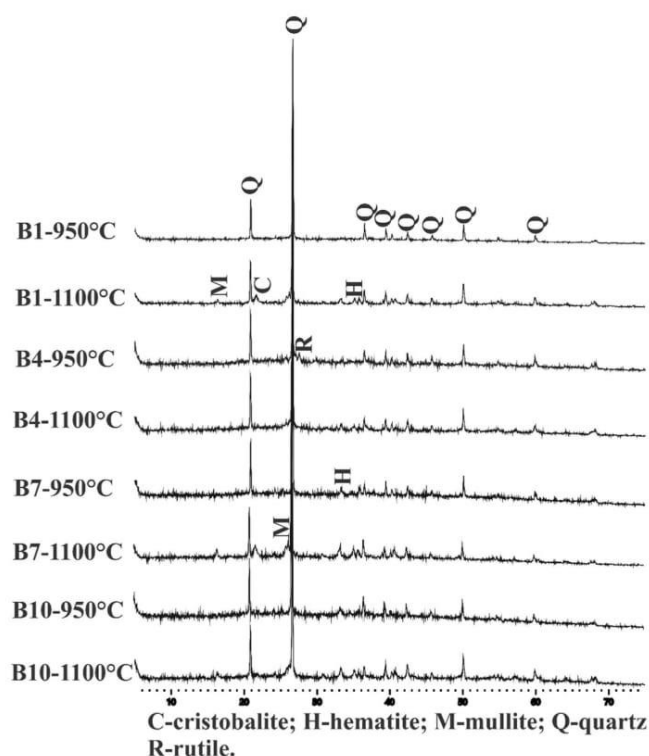


Fig. 5. Comparative mineralogy, obtained using X-ray diffraction, of the samples B1, B4, B6, B7, and B10, with the LM material as the main raw material and calcined at 950 and 1100 °C. Comparative mineralogy, obtained using X-ray diffraction, of the samples B1, B4, B6, B7, and B10, with the LM material as the main raw material and calcined at 950 and 1100 °C.

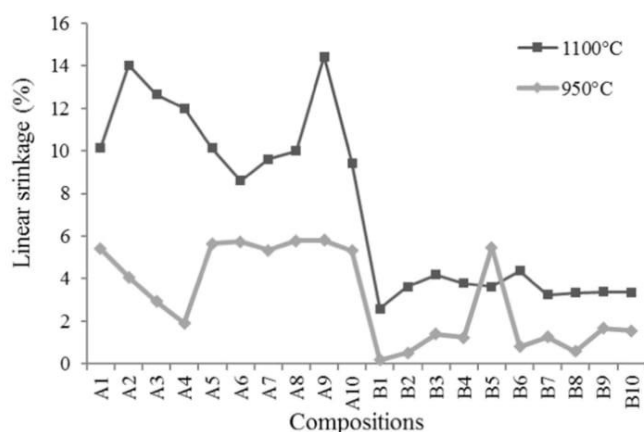


Fig. 6. Linear shrinkage of the samples after calcination (950 and 1100 °C).

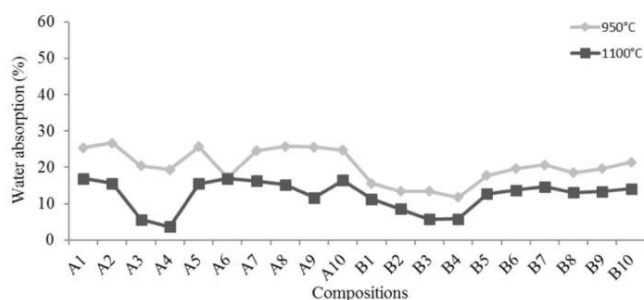


Fig. 7. Water absorption of the samples after calcination (950 and 1100 °C).

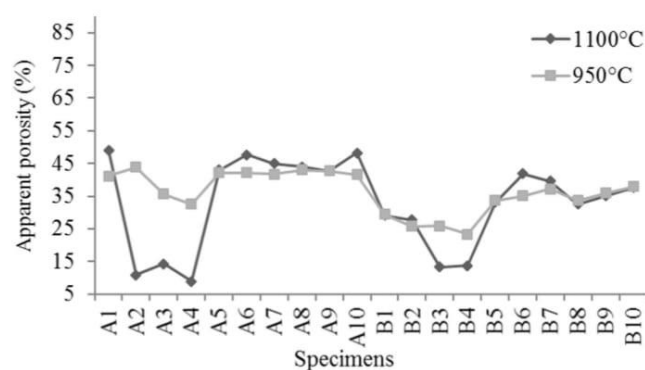


Fig. 8. Apparent porosity of the samples after calcination (950 and 1100 °C).

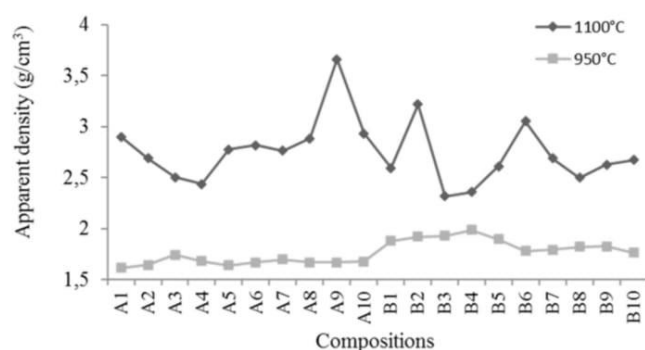


Fig. 9. Apparent density of the samples after calcination (950 and 1100 °C).

### 3.2. Characterization of specimens

Of the specimens investigated, only eight compositions fit in the regions established by the Winkler diagram (Fig. 3). Compositions B3, B4, B6, and B10 were suitable for the production of hollow bricks (region c), while composition B7 was in the ideal region for use in roofing tiles and masonry bricks (region b). Three compositions (A8, A9, and A10) could be used as raw materials for solid bricks.

The mineralogical phases of the compositions prepared with the LR material, calcined at 950 and 1100 °C, are shown in Fig. 4. The heating of these specimens resulted in lower reflection and an increased background intensity, which may be due to the presence of significant amounts of amorphous materials (metakaolinite), especially in the compositions that were calcined at 950 °C (Rodrigues et al., 2015). At the two firing temperatures used, mullite was in fact formed by dehydroxylation of the kaolinite and hematite was formed by dehydroxylation of the goethite. The inherited quartz and anatase remained intact. The permanence of the anatase, which should have been changed to rutile, surely reflects the kinetics experienced during the short firing time of 2 h (Zhang et al., 2006).

In the compositions formulated with the latosol from the Mosqueiro (LM), the X-ray diffractograms (Fig. 5) show the characteristic reflection of mullite, a transformation of the kaolinite, the presence of hematite, which confirms the dehydroxylation of goethite to form this mineral (Fan et al., 2006; Yusiharni and Gilkes, 2012). The neoformation of cristobalite, in the B1 and B6 compositions calcined at 1100 °C, is also observed (Carneiro et al., 2003). In addition to the transformations already reported, the transformation of rutile anatase in the B4-950 °C composition was observed, which was not observed in the B1-950 °C, B1-1100 °C, and B4-1100 °C samples.

All the compositions of the specimens calcined at 950 °C had < 6% linear shrinkage (Fig. 6). This behavior suggests that not all the components of the mixtures experienced sintering at this temperature. Despite the different mineralogical compositions present in the

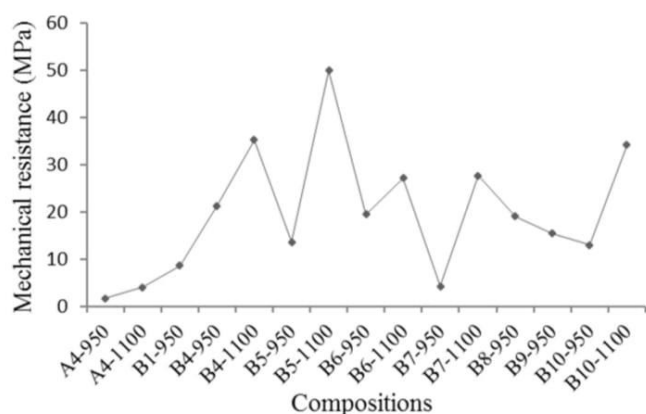


Fig. 10. Flexural strength of some samples after calcination.

compositions formulated with LR and LM, distinct linear shrinkage values at 950 °C were not observed. The specimens calcined at 1100 °C had a greater increase in linear shrinkage because the liquid phase was formed at this temperature due to the presence of  $K_2O$  minerals that reduced the number of open pores and ensured densification of the ceramic materials (Vieira et al., 2003; Milheiro et al., 2005).

The water absorption values obtained for the specimens (Fig. 7) prepared with the LR material and fired at 950 °C are above the values established by the technical standards (ABNT, 2005a, 2005b) for ceramic blocks ( $\leq 20\%$ ) and roofing tiles ( $\leq 22\%$ ), except for compositions A4 and A6. These behaviors indicate that 950 °C is not sufficient

to reduce the porosity of these specimens. In contrast, the values for the specimens created with the LM material and fired at the same temperature indicated their suitability for the production of ceramic blocks and roofing tiles, except for compositions B7 and B10. For most of the compositions, the water absorption values of the specimens calcined at 1100 °C were in agreement with values established by the technical standards. This behavior can be observed mainly in the compositions with illite, as in the case of compositions A2, A3, A4, B2, B3, and B4. The only compositions that did not have suitable water absorption values were A10, B2, and B7.

The apparent porosity of the specimens (Fig. 8) was between 9.02 and 88.84%. It is interesting to note that in 11 compositions (A1, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A1, A2, B6, and B7), the apparent porosity values tended to increase as the temperature increased, unlike the water absorption. The other specimens showed a decrease in the apparent porosity values as the temperature increased. The A2, A3, and A4 compositions were the only compositions formulated with the LR specimens that displayed a decreasing apparent porosity; this trend may have been caused by the illite in these compositions, which facilitated the liquid phase formation, thereby favoring the sintering mechanism (Sedmalea et al., 2017; Jiang et al., 2008).

The apparent densities of the compositions studied (Fig. 9) gradually increased as the temperature increased. This increase must have occurred because of the formation of a liquid phase that fills in the open pores, which reduces the porosity of the material, and the formation of mineral phases, such as mullite and hematite, that have higher densities. The presence of grains of sand, which are mainly composed of quartz, may improve the packing of the particles of the various mineral constituents present in the sintered compositions.

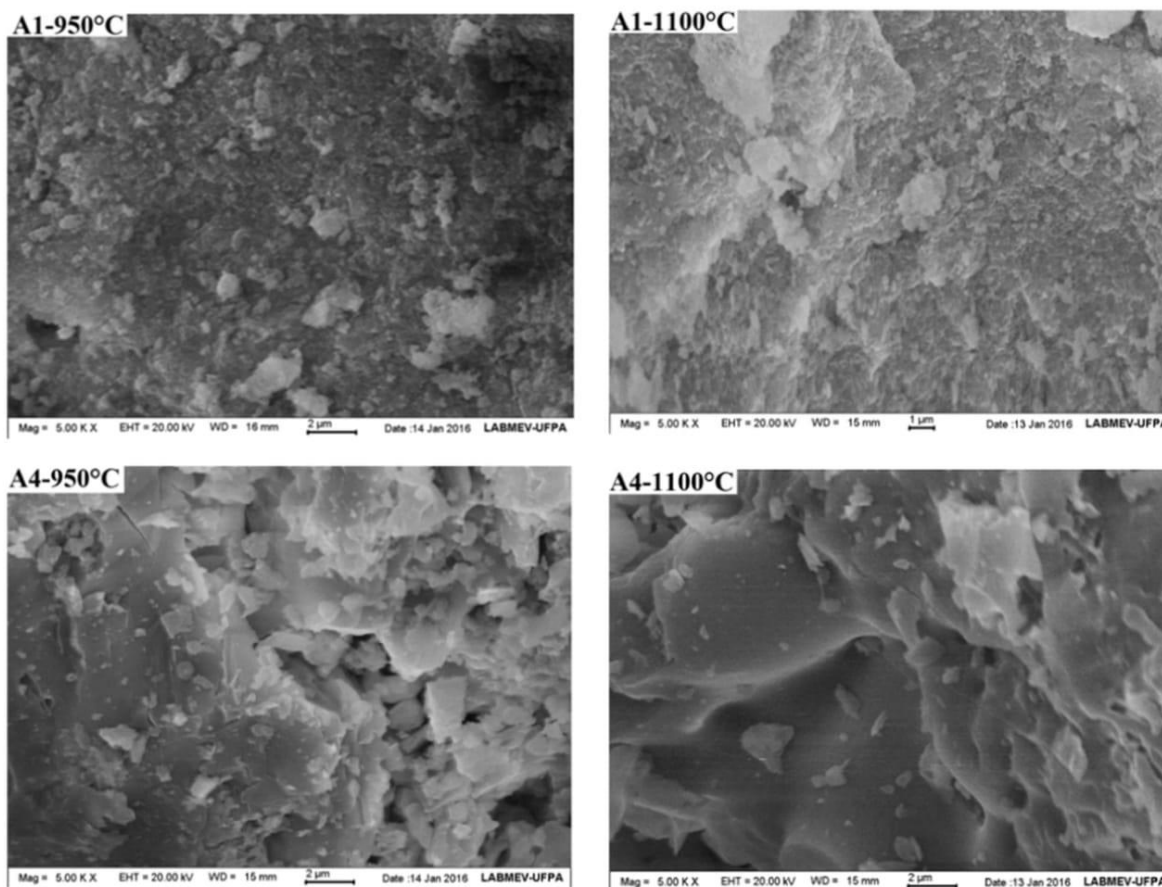


Fig. 11. SEM micrographs of compositions A1 and A4 calcined at 950 and 1100 °C.

A1 = Composition formulated with latosol of Rondon do Pará (LR); A4 = Composition formulated with latosol of Rondon do Pará and illitic clay (IC).

The mechanical flexural strength was  $> 1$  MPa for all of the compositions (Fig. 10). The A4-950 °C composition had the lowest mechanical strength, while the B5-1100 °C composition had the highest strength. An increase in the mechanical strength as the temperature increased was observed for compositions A4, B4, B5, B6, B7, and B10. This increased strength may be due to the formation of a liquid phase because of the presence of illite, which produces better densification due to pore closure. There is a direct relationship between the strength and the mineralogical composition of the samples. The compositions formulated with the LM material (B4-950 °C and B4-1100 °C) had greater mechanical strength than the compositions in which LR (A4-950 °C and A4-1100 °C) was the main raw material.

The morphology of compositions A1 and A4 calcined at 950 and 1100 °C with a heating rate of 10 °C/min (Fig. 11) demonstrated that there was a gradual densification of the compositions as the temperature increased; however, there was no convincing evidence of the formation of a liquid phase, which is a direct consequence of the mineralogical composition. In composition A4 (950 and 1100 °C), the results show that the microstructures developed at these temperatures are characterized by a much better sintered cement than the other compositions; this observation mainly occurs at 1100 °C with the shrinking of the pores, which is promoted by the presence of potassium-rich illite and is confirmed by a decrease in the water absorption (Fig. 7). Sample A1 (950 and 1100 °C) experienced weak sintering and had very fine particles and coarse grains, which is a direct reflection of the absence of a liquid phase.

#### 4. Conclusions

The latosols studied (LM and LR) are basically composed of kaolinite, quartz, gibbsite, goethite, and anatase. These compositions contain no minerals with a melting characteristic. The gibbsitic clays have a composition similar to the Rondon latosol (kaolinite, quartz, gibbsite, goethite, and anatase), whereas the illitic clay is composed, in addition to illite, of quartz.

The composition of these raw materials directly influenced the quality of the ceramic products. For example, the latosol of Rondon do Pará (composition A1), which is predominantly kaolinitic, was not technologically viable for the production of ceramic products, except when formulated with the inclusion of illitic clay (compositions A2, A3, and A4), which significantly improved the workability and the firing properties (reduction in water absorption and increase in mechanical strength) by reducing the porosity. In contrast, the latosol of Mosqueiro (composition B1), which contains a large amount of quartz, showed technological aspects that favor its use in the production of ceramic products. The addition of illitic and gibbsitic clays (compositions B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, and B10) significantly improved the technological characteristics of these products because these clays probably increase the plasticity of the compositions.

Considering the obtained results and the availability of yellow latosols in the Amazon, these clay materials are a potential resource for the red ceramic industry when combined with illitic or gibbsitic clays, which are also abundant in this region.

#### Acknowledgments

We thank the Argila de Belterra (Proc. 477.411/2012-6) and INCT-GEOCIAM projects for the financial support; the Brazilian National Council of Technological and Scientific Development (CNPQ) and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes) for assistance via a scholarship and a research grant; the Votorantim Metals Company; geologist Fernanda Sobrinho for providing the main samples for this study; doctoral student Manoella Cavalcante for providing one of the raw materials used in this study;

and the Dean of Research and Graduate Studies (PROPESP) of the Universidade Federal do Pará (UFPA) for the financial support.

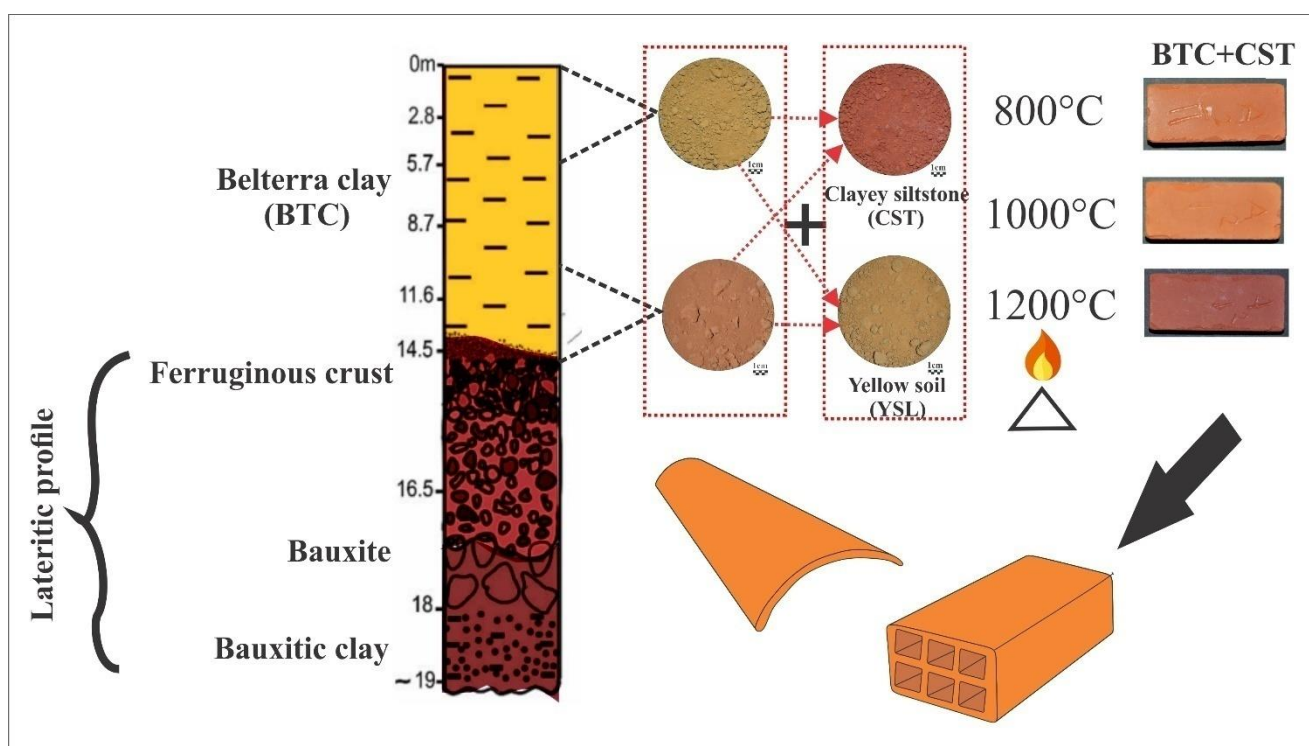
#### References

- Abajo, M.F., 2000. Manual Sobre Fabricación de Baldosas Tejas y Ladrillos. Beralmar, S.A., Terrassa, pp. 14.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005a. Blocos cerâmicos de vedação: especificações. NBR, Rio de Janeiro-RJ, pp. 15270–15273.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005b. Componentes cerâmicos -Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaios. NBR, Rio de Janeiro-RJ, pp. 15310.
- ASTM- American Society for Testing and Materials, 2006. Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired white ware products. Glas. Ceram. 15-02, C373–88.
- Baccoura, H., Medhioubb, M., Jamoussic, F., Mhiria, T., 2009. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. J. Mater. Process. Technol. 209, 2812–2817.
- Barba, A., Beltrán, V., Feliú, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V., 2002. Materias Primas Para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas, 2ª ed. Instituto de Tecnología Cerámica - ITC, Castellón - España (292 pp.).
- Carneiro, B.S., Angélica, R.S., Scheller, T., Castro, E.A.S., Neves, R.F., 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Cerâmica 49, 237.
- Costa, M.L., 1991. Aspectos geológicos dos laterites da Amazônia. Rev. Brasil. Geosci. 21 (2), 146.
- Drweesh, S.A., Fathy, N.A., Wahba, M.A., Hanna, A.A., Akarish, A.I.M., Elzahany, E.A.M., El-Sherif, I.Y., Abou-El-Sherbini, K.S., 2016. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. J. Environ. Chem. Eng. 4, 1674–1684.
- Facincani, E., 2002. Tecnologia Cerâmica - Cerâmica Estrutural. Faenza Editrice do Brasil, S. Paulo, SP, pp. 28.
- Fan, H., Song, B., Li, Q., 2006. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. Mater. Chem. Phys. 148–153.
- Fares, H., Remond, S., Noumowe, A., Cousture, A., 2010. High temperature behaviour of self-consolidating concrete: microstructure and physicochemical properties. Cem. Concr. Res. 40, 488–496.
- GRIM, R.E., 1962. Illitic clay mineralogy. In: International series in the Earth Planetary Sciences. McGraw Hill, New York (422 pp.).
- Horbe, A.M.C., Costa, M.L., 2005. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. Geoderma 126, 225.
- Issaoui, M., Limousy, L., Lebeau, B., Bouaziz, J., Fourati, M., 2016. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. C. R. Chim. 19, 496–504.
- Jiang, T., Li, G.H., Qiu, G.Z., Fan, X.H., Huang, Z.C., 2008. Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite. Appl. Clay Sci. 40, 81–89.
- Kilikoglou, V., Vekinis, G., Maniatis, Y., 1995. Toughening of ceramic earthenware by quartz inclusions: an ancient art revisited. Acta Metall. Mater. 43, 2959.
- Lopez-Capel, E., Sohi, S.P., Gaunt, J.L., Manning, D.A.C., 2005. Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. Soil Sci. Soc. Am. J. 69, 136–140.
- Magagnina, D., Santos, C.M.F., Wanderlinde, A., Justic, J., Noni Jr, A., 2014. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. Mater. Sci. Eng. A. 618, 533–539.
- Milheiro, F.A., Freire, C.M.N., Silva, A.G.P., Holanda, J.N.F., 2005. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. Ceram. Int. 31, 757–763.
- Moreira, J.M.S., Manhães, J.P.V.T., Holanda, J.N.F., 2008. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. J. Mater. Process. Technol. 196, 88–93.
- Pinheiro, B.C.A., Holanda, J.N.F., 2009. Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste. J. Mater. Process. Technol. 209, 5606–5610.
- Rodrigues, S.F.S., Costa, M.L., Pöllmann, H., Kern, D.C., Silveira, M.I., Kipnis, R., 2015. Pre-historic production of ceramics in the Amazon: provenience, raw materials, and firing temperatures. Appl. Clay Sci. 107, 145–155.
- Sedmalea, G., Randersa, M., Rundansa, M., Seglins, Valdis, 2017. Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics. Appl. Clay Sci. 146, 397–403.
- Smykatz-Kloss, W., 1974. Differential Thermal Analysis - Applications and Results in Mineralogy. Springer-Verlag, NewYork, pp. 24–87.
- Sombroek, W.G., 1966. Amazon soils. A Reconnaissance of the Soils of the Brazilian Amazon Region. Centre Agric. Pub, Wageningen (292 pp.).
- Sousa Santos, P., Sousa Santos, H.S., 1974. Ciência e tecnologia de argilas, 2 ed. Edgar Blucher, São Paulo, Brasil, pp. 1089 1989–1992.
- Vieira, C.M.F., Cardoso, B.R., Monteiro, S.N.J., 2003. Influência da Adição de Argila Fundente em Massa de Cerâmica Vermelha Caulinitica. Jornada Sam/Conamet/Materia, Simpósio.
- Vieira, C.M.F., Soares, T.M., Sánchez, R., Monteiro, S.N., 2004. Incorporation of granite waste in red ceramics. Mater. Sci. Eng. A. 373, 115–121.
- Yusiharni, E., Gilkes, R., 2012. Rehydration of heated gibbsite, kaolinite and goethite: an assessment of properties and environmental significance. Appl. Clay Sci. 64, 61–74.
- Zhang, J., Li, M., Feng, Z., Chen, J., Li, C., 2006. UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. J. Phys. Chem. B 110 (2), 927–993.

## 5.2 VIABILITY OF BELTERRA CLAY, A WIDESPREAD BAUXITE COVER IN AMAZON, INCORPORATED WITH YELLOW SOIL AND CLAYEY SILTSTONE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF RED CERAMICS

*Igor Alexandre Rocha Barreto<sup>1</sup>; Marcondes Lima da Costa<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Program for Post-graduation in Geology and Geochemistry, Institute of Geosciences, UFPA, Belém (PA), Brazil. E-mail: igorrochaq@gmail.com; <sup>2</sup>Geosciences Museum, Institute of Geosciences, Federal University of Pará – UFPA, Brazil. E-mails: mlc@ufpa.br, marcondeslc@gmail.com.



**GRAPHICAL ABSTRACT**

### HIGHLIGHTS

- Belterra Clay (BTC) *in nature* does not attribute favourable characteristics to ceramic materials.
- The use of yellow soil and clayey siltstone as additives improved the technological properties.
- Mechanical strength of up to 7.81 MPa was obtained by the ceramics.
- BTC with additives becomes a low-cost source for ceramics.

## ABSTRACT

The Amazon region has the largest bauxite reserves in Brazil, where its deposits are capped by a thick layer of clay material known as Belterra clay (BTC). Its extensive distribution, surface occurrence (and therefore accessibility), and clayey nature of BTC were of interest for this study, which evaluated its technical viability for the production of red ceramics. BTC from the large bauxite deposits of Rondon do Pará in the southeast region of Pará state was selected for the study. The BTC and other materials used as an additive were characterised by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), scanning electron microscopy (SEM) and laser particle analysis (LPA). To determine the physical and mechanical properties, 12 different mixtures of specimens were produced with the samples of Belterra clay and 40% yellow soil or clayey siltstone. All mixtures were calcined at three different temperatures (900, 1000 and 1200°C). Next, the following were measured: linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent density and flexural strength. The BTC essentially consists of kaolinite, which contains quartz, goethite, anatase and gibbsite as accessory minerals. The pure and simple BTC samples do not present favourable technological aspects for the manufacture of ceramic products; however, with the addition of yellow soil or clayey siltstone from the same region, the technological characteristics of BTC are significantly improved.

**Key words:** Bauxite deposits; Rondon do Pará; yellow soil, clayey siltstone.

## 1. Introduction

The Amazon region carries the largest bauxite reserves in Brazil, located in the Eastern and Lower Amazon. The bauxite deposits are mostly obliterated by a thick layer of clay material up to 25 metres thick, known as Belterra clay (BTC) [1]. According to Sombroek (1996) it comprises a clay material, usually ochre, with a homogeneous texture, with no visible stratification, deposited during the early Plio-Pleistocene (Calabrian). Other studies argue that its origin is autochthonous or even partially allochthonous, however, from a small distance, formed by the degradation caused by the weathering of the subjacent and adjacent lateritic crusts [2, 3, 4]. Grubb (1979) [5] believes there is a close link between BTC and bauxites but sustains its allochthonous origin due to the presence of gibbsite in the base of BTC.

In the large bauxite deposits of Paragominas-Rondon do Pará, the BTC reserves are also huge and must be removed during the mining of bauxite, that it is already occurring in the single bauxite mine at Paragominas. At this moment the exploitation provides the BTC for direct used as possible raw material for the production of red ceramics. On the contrary after bauxite layer has been mine, the BTC material returns to its previous place in order to restore the original relief. The use of BTC for red ceramics may diminish the high costs associated with the restoration of the original relief of the mined terrain.

Southwestern from Paragominas bauxite deposit advances the exploration activity for future mining of the large bauxite deposits of Rondon do Pará by Votorantim Metais S/A. Rondon do Pará and Paragominas are two progressive counties in the region which are demanding for large production of building materials as red ceramic. In Rondon do Pará the bauxite deposits also display up to 28 m thick BTC, however it is 12 m thick in average. Given the large availability of this raw material, the present study aims to evaluate the BTC from two pilot mines of Rondon do Pará (Branco and Ciríaco) as a raw material for red ceramics; investigate the efficiency of the BTC for the production of industrial red ceramics; and determine the influence of the addition of yellow soil and clayey siltstone on the technological properties of ceramic structures.

## **2. Materials and methods**

### **2.1 Materials**

The BTC materials used to develop the present study were collected from at the Branco and Ciríaco pilot mines, located in the Rondon do Pará county, carried out by Votorantim Metais company. At each pilot mines two representative samples, located at the base and top of the BTC, were collected. Lately a one sample of clayey siltstone was collected by the first author and the geologist Leonardo Negrão at km 130 of the BR222 Highway, in Rondon do Pará, which represents the immediate underlying weathered sedimentary rock of bauxite horizon. For comparison one sample of yellow soil was collected from Baía do Sol, Mosqueiro Island, municipality of Belém, State of Pará, were collected by the first author, in order to compare with the results published by Rocha & Costa (2017) [6], since the BTC is may be correlated to latosol.

### **2.2 Characterisation of raw materials**

#### **2.2.1 Characterisation of grain size**

The grain size analysis of the raw materials was performed after grinding and sieving at 25 mesh using a laser particle size analyser, model Analysette Microtec Plus, in the LAMIGA Laboratory from the Institute of Geosciences of the Federal University of Pará (Laboratório LAMIGA, do Instituto de Geociências/UFPA).

#### **2.2.2 Mineralogical characterisation by X-ray diffraction (XRD)**

To determine the mineralogical phases, the samples were macerated and subjected to X-ray powder diffraction (XRD). This procedure was performed in the Laboratory of Mineralogy, Geochemistry and Applications (LAMIGA-UFPA) of the Institute of Geosciences of the Federal University of Pará using a BRUKER diffractometer (model S2 RANGER).

#### **2.2.3 Chemical composition (ICP-OES/ICP-NS and XRF)**

The chemical composition of the yellow soil sample was determined in the Laboratory of Chemical Analysis of Acme Ltda. Inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine the elements, where the samples were previously casted with lithium metaborate/tetraborate and the pearl was digested with diluted nitric acid.

The chemical composition of the remaining samples was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using a sequential WDS spectrometer model Axios Minerals of brand PANalytical, with a ceramic X-ray tube, rhodium (Rh) anode and maximum power of 2.4 kW. The samples were prepared on a casting dish with a sample flux ratio of 0.8 g/8 g. The flux used was lithium tetraborate. This procedure was performed by the Laboratory of Mineral Characterisation (Laboratório de Caracterização Mineral - LCM) of the Institute of Geosciences of the Federal University of Pará.

The loss of ignition (LOI) of all samples was determined with the gravimetric method by calcination at 1000°C, starting with previously dried samples.

#### 2.2.4 Thermal behaviour (thermogravimetric analysis, TGA/differential scanning calorimetry, DSC)

The analyses were performed using a model STA 449 F5 Jupiter with simultaneous thermal analyser, brand NETZSCH, with a vertical cylindrical oven, digital converter coupled to a microcomputer, heating rate of 10°C/min and N<sub>2</sub> flow rate of 50 ml/s using the temperature range from room temperature to 1100°C. The analyses were performed at the Laboratory of Applied Geology and Geochemistry of the Institute of Geosciences of the Federal University of Pará.

#### 2.2.5 Micromorphology (scanning electron microscopy, SEM)

The micromorphological analysis was performed to observe the texture and porosity of the ceramic structures after firing. A Zeiss scanning electron microscope was used, model SIGMA-VP, coupled to an EDS XRF (Sedona-SD), property of the Vale Technological Institute (Instituto Tecnológico Vale - ITV). This equipment is in the Laboratory of Scanning Electron Microscopy –(LabMEV) of the Institute of Geosciences of the Federal University of Pará.

### 2.3 Conformation of the specimens

For the conformation of the specimens, the raw materials were dried in an oven for a 24-h period at a temperature of 110°C. Then, they were ground in a ball mill (Marconi MA 500/CF) with a rotation of 365.4 rpm for 1 h. Compositions were prepared with mixtures of BTC, yellow soil and clayey siltstone. Regardless of the composition, 10% of deionised water was added. The details about the ratios of the mixtures can be observed in Table 1. The specimens were produced in steel moulds

with the shape of prismatic slips (50×20×10 mm) and pressed with a pressure of 50 kgf/cm<sup>2</sup> in a hydraulic press (Karl Kolb, model PW-40). The specimens were subjected to drying in an oven at 110°C for a 24-h period. Next, they were sintered at the temperatures of 800, 1000 and 1200°C in a muffle oven with a heating rate of 10°C/min and then remained at the maximum temperature for a 2-h period.

Table 1 - Compositions of the specimens studied in mixtures with the different raw materials.

Compositions	BTC-B1	BTC-B2	BTC-C1	BTC-C2	CST	YSL
BTC-B1	100	-	-	-	-	
B1CST	60	-	-	-	40	
B1YSL	60	-	-	-	-	40
BTC-B2	-	100	-	-	-	
B2CST	-	60	-	-	40	
B2YSL	-	60	-	-	-	40
BTC-C1	-	-	100	-	-	
C1CST	-	-	60	-	40	
C2YSL	-	-	60	-	-	40
BTC-C2	-	-	-	100	-	
C2CST	-	-	-	60	40	
C2YSL	-	-	-	60	-	40

[Caption: *BTC-B1- Belterra clay from Branco pilot mine 0.5 m; BTC-B2- Belterra clay from Branco pilot mine 10.5 m; BTC-C1- Belterra clay from Círiaco pilot mine 1.0 m; BTC-C2- Belterra clay from Círiaco pilot mine 12.0 m; CST- Clayey siltstone; YSL- yellow soil*].

## 2.4 Characterisation of ceramic products

### 2.4.1 Linear firing shrinkage (LSf)

The linear shrinkage of the specimens was obtained from the linear dimensional variation of the sintered specimens after the measurement of their lengths, dry and after the firing process, using:

$$LSf(\%) = \frac{L_o - L_f}{L_f} \times 100$$

where  $L_o$  – is the length of the dry specimen, and  $L_f$  – is the length of the fired specimen.

#### 2.4.2 Water absorption

This parameter was evaluated according to the ratio of the dry and wet weights of the specimens. To obtain the wet weight, the ceramic specimens needed to be immersed in water for at least 24 h. The wet weight was determined after the removal of surface water from the specimen using the following equation:

$$Aw = \frac{Mw - Md}{Md} \times 100(\%)$$

where Aw indicates the water absorption, in percentage; Mw indicates the mass of the specimen saturated with water; and Md indicates the mass of the dry specimen.

#### 2.9.3 Apparent porosity

The determination of the apparent porosity of the specimens was performed according to norm C373-88 (ASTM), with the following equation:

$$Pa = \frac{Mw - Md}{Mw - Mi} \times 100(\%)$$

where Pa indicates the apparent porosity, in percentage; Mw is the mass of the ceramic specimens saturated with water; Md is the mass of the dry ceramic specimens; and Mi is the mass (g) of the ceramic specimen immersed in water.

#### 2.9.4 Apparent density

The apparent density of the specimens was obtained with the ratio of the apparent porosity and the apparent water absorption. The apparent density was calculated using the following equation:

$$\rho = \frac{Pa}{Aa}$$

where  $\rho$  is the apparent density of the ceramic specimen; Pa is the apparent porosity; and Aa is the apparent water absorption.

#### 2.9.4 Flexural mechanical strength (MS)

The mechanical strength of the specimens was determined by the three-point flexural strength (FS) method. The test was performed in a universal testing machine model WDW-100E, from AROTEC, with a 100-kN load cell, test rate of 0.5 mm/min and start of test at 2 N. The results were obtained with the following equation:

$$FS = \frac{3.L.D}{2.a.b^2}$$

where FS is the flexural strength (MPa), L is the fracture load after drying (N), D is the distance between the supports of the specimen (mm), a is the width of the ceramic specimen (mm), and b is the height of the ceramic specimen (mm).

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Grain size, mineral and chemical characteristics of the raw materials

BTC is dominated by the silt fraction (68.68 to 75.31%), followed by 19.94 to 28.24% of clay and smaller fractions of sand (0.25 to 9.40% (Table 3)). The Clayey siltstone contains 50.45% of clay and 49.54% of silt. In turn, yellow soil is mainly formed by equal proportions of sand (42.34%) and silt (46.72%), with restricted clay content (10.93%).

In the Shepard diagram [7] (Figure 4.15) the BTC samples (BTC-B1, BTC-B2, BTC-C1 and BTC-C2) are classified as clayey silt, clayey siltstone (CST) as silty clay, and the yellow soil (YST) as sandy silt. The large range of particle sizes among the samples has a direct influence on the physical properties (drying and firing) of ceramics [8, 9,10].

Table 3 - Particle size distribution of the raw materials (% by weight).

Sample	Clay ( $<2 \mu\text{m}$ )	Silt ( $2 \leq x < 60 \mu\text{m}$ )	Sand ( $60 \leq x < 600 \mu\text{m}$ )
BTC-B1	28,24	71,5	0,25
BTC-B2	19,94	70,65	9,41
BTC-C1	21,89	75,31	2,79
BTC-C2	22,71	68,68	8,61
CST	50,45	49,54	0,01
YSL	10,93	46,72	42,34

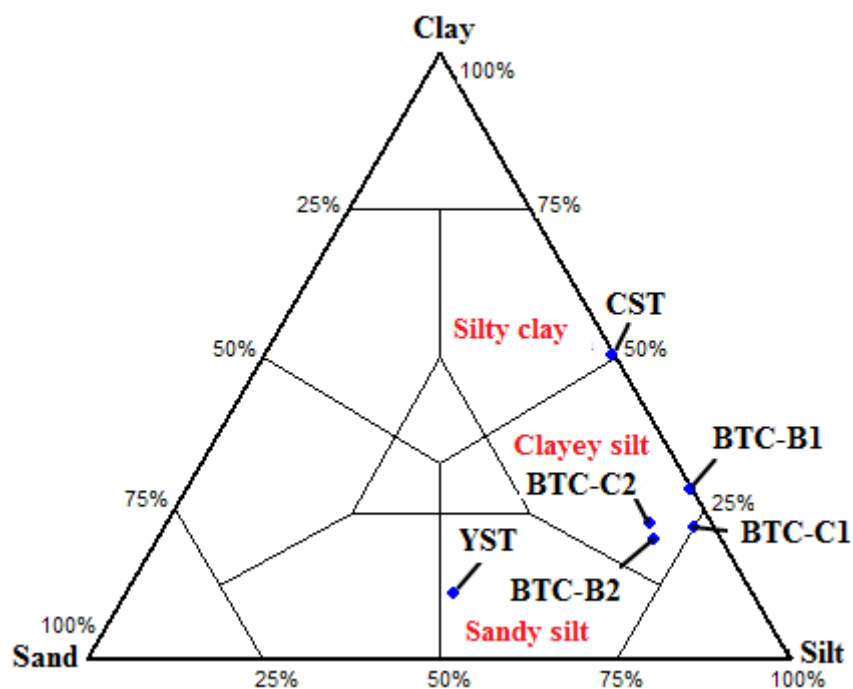


Figure 2 - Grain size classification of studied materials according to Shepard

The four BTC samples are composed by kaolinite (varies between 61,32-85,26% by weight) being gibbsite, quartz, goethite and anatase accessory minerals. This composition is in accordance with the other occurrences of BTC in Amazon (Fontes). The main difference between the samples BTC is in the gibbsite concentration, which is bigger in the Ciríaco pilot mine (varies between 9,61-15,16%) than BTC samples of Branco pilot mine (varies between 1,47-3,72%).

The clayey siltstone (CST) presents in general the same minerals phases of BTC: kaolinite (85,10% by weight), gibbsite, quartz, goethite, muscovite and anatase are accessory minerals. The yellow soil (YSL) on the contrary, is dominated by quartz around 82,83% by weight and 13,61% of kaolinite by weight.

The mineralogical composition directly affects the characteristics of the red ceramic products. In the case of the investigate main materials kaolinite is the most abundant mineral and it provides plasticity and refractoriness to the ceramic materials [11]. The presence of quartz favours a reduction of the plasticity of ceramic masses [12], and it is a minor mineral in BTC, while gibbsite provides refractoriness to the ceramic specimens [13, 14] and it's only an accessory mineral or even absent. In turn, goethite, which is already transformed into hematite at 330°C, is the main previous component responsible for the red colour of the products after firing [15, 10].

The percentages of minerals were deduced by thermogravimetric analyse (Fig. 3).

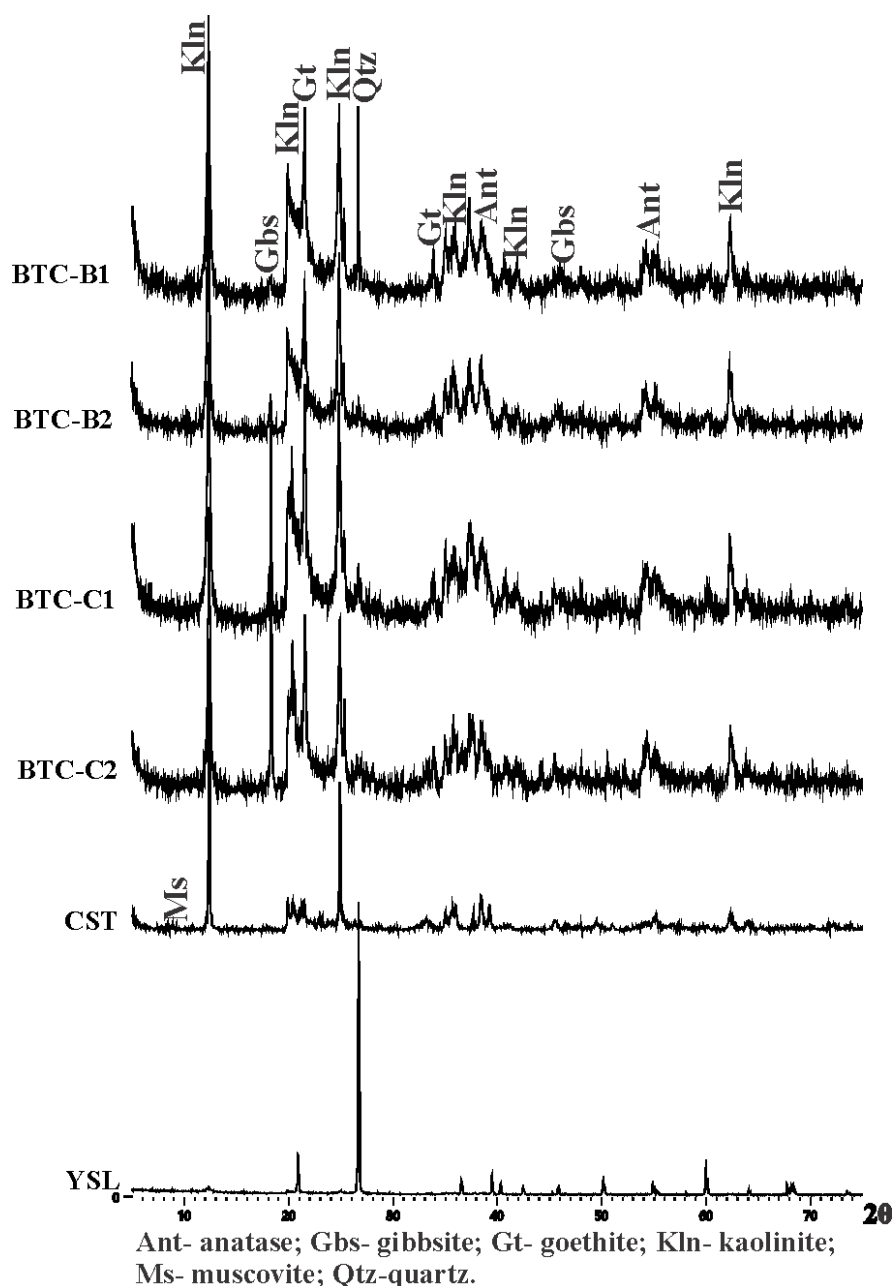


Figure 1 - Main minerals identified by X-ray diffraction of the samples studied.

As expected from mineralogical composition the investigated materials mainly consist of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  (Table 2) (Figure 1). The BTC samples and the clayey siltstone samples show similar chemical compositions, being mainly constituted by  $\text{SiO}_2$  (27.7-39.9%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (33.7-38.6%), also presenting relevant contents of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (12.5-13%) and  $\text{TiO}_2$  (1.52-2.73%). The clayey siltstone sample differs from the

BTC samples by its K<sub>2</sub>O content (0.21%), most likely because of the presence of muscovite.

The higher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are present in the BTC samples from the pilot mine of Ciríaco (BTC-C1 and BTC-C2), related directly to high gibbsite content in these samples and also kaolinite indicated by the higher SiO<sub>2</sub> content r, since quartz is fast absent.

The yellow soil sample displays the highest SiO<sub>2</sub> content (89.17%), which is mostly associated with the predominance of quartz in this sample. In addition to SiO<sub>2</sub>, the sample contains 5.47% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as kaolinite constituent (14 Wt.%). It carries out a comparative low content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.37%).

Table 2 - Chemical composition (Wt. %) of raw materials used.

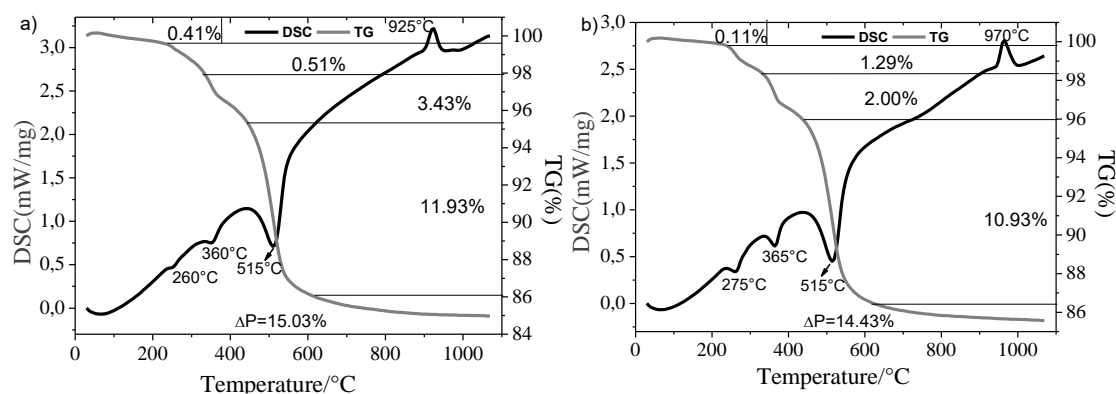
Samples	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Others	LOI	Total
BTC -B1	35.9	33.7	12.5	2.4	<0.01	0.22	15.14	99.9
BTC -B2	35.2	33.8	13	2.6	<0.01	0.27	15.11	99.93
BTC -C1	31.6	36.4	12.2	2.59	<0.01	0.27	17.02	100.06
BTC -C2	27.7	38.6	12.9	2.73	<0.01	0.30	17.73	99.96
CST	39.19	34.08	12.54	1.52	0,21	-	12.47	100.01
YSL	89.17	5.47	1.37	0.63	0,06	0.2	3.1	100.01

The thermal behaviours of the BTC samples are very similar: four endothermic events and one exothermic event. The first endothermic event occurs between 55 and 120°C (mass loss 0.11-0.91%), corresponding to the evaporation of the water physically adsorbed on the mineral particles. The second endothermic event occurs between 260 and 280°C (mass loss 0.51-5.25%) and is associated with the loss of the structural water of gibbsite {Al(OH)<sub>3</sub>}. In this event, the major mass losses occur in the samples from the Ciríaco pilot mine (3.23-5.25%) and reflects the higher gibbsite content in these samples. The third event occurs from 360-365°C (mass loss 2.00-3.43%), referring to the loss of water from the goethite structure {FeO(OH)}. The fourth endothermic event occurs between 440 and 590°C (mass loss 8.56-11.93%), characteristic of the loss of water from the kaolinite constitution {Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>} (varies between 61,32-85,26% of kaolinite by weight), resulting in the formation of metakaolin. In the temperature range from 925-990°C there is a small exothermic peak that can be attributed to the formation

of new crystalline phases, most likely mullite. All the previously described information was observed by other authors [16,17,18] in materials of similar chemical-mineralogical composition.

On the other side the yellow soil sample presents two endothermic events and one exothermic event. The first event (between 50 and 130°C) is associated with the loss of moisture water (0.54%). The second endothermic event, between 435 and 460°C (mass loss of 1.90%), is due to the dehydroxylation of kaolinite, as observed in the previous curves of BTC. Between 560 and 580°C there is a third endothermic event, associated with the allotropic transformation of quartz- $\alpha$  [19, 20], absent in BTC samples. The exothermic peak from 950 to 980°C is characteristic of the formation of mullite.

The clayey siltstone also behaves distinctly, it presents three endothermic events and one exothermic event. The first and second endothermic events are the same as those observed in BTC and yellow soil, the loss of moisture water (50-120°C) and dehydroxylation of kaolinite (500-530°C). The third endothermic event (600-630°C) is associated with the loss of water from the muscovite [21]. The exothermic event at 990°C corresponds to the formation of mullite.



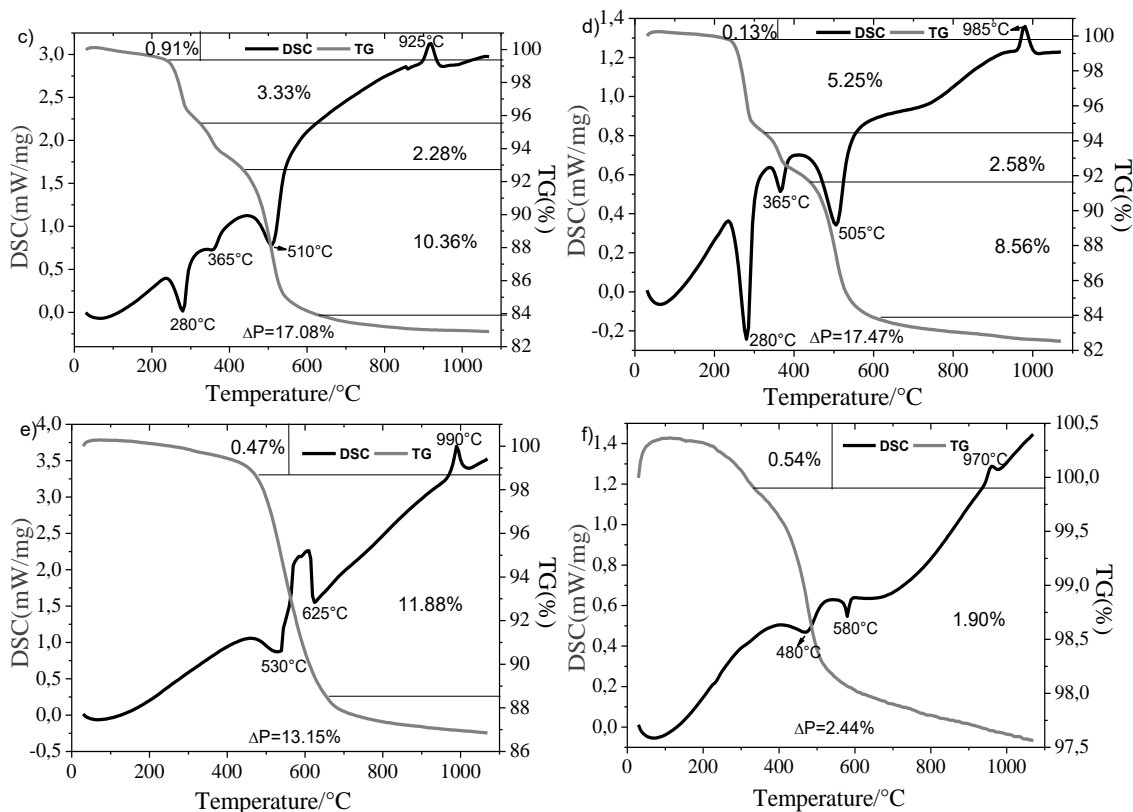


Figure 3 – DSC(Mw/mg)-TG (%) curves of the studied samples.

[Caption: a = BTC-B1, b = BTC-B2, c =BTC-C1, d = BTC-C2, e = CST, and f = YSL]

### 3.2 Characterisation of the specimens

According to Figure 4, none of the studied compositions fit the grain size regions established by the Winkler diagram, although the compositions have presented a subtle variety of particle sizes (as observed in Table 3). A given raw material is adequate for the production of ceramic materials when its grain size composition is dosed in fine (ranging from 15-50%), average (ranging from 20-55%) and coarse grains (ranging from 20-55%) [22].

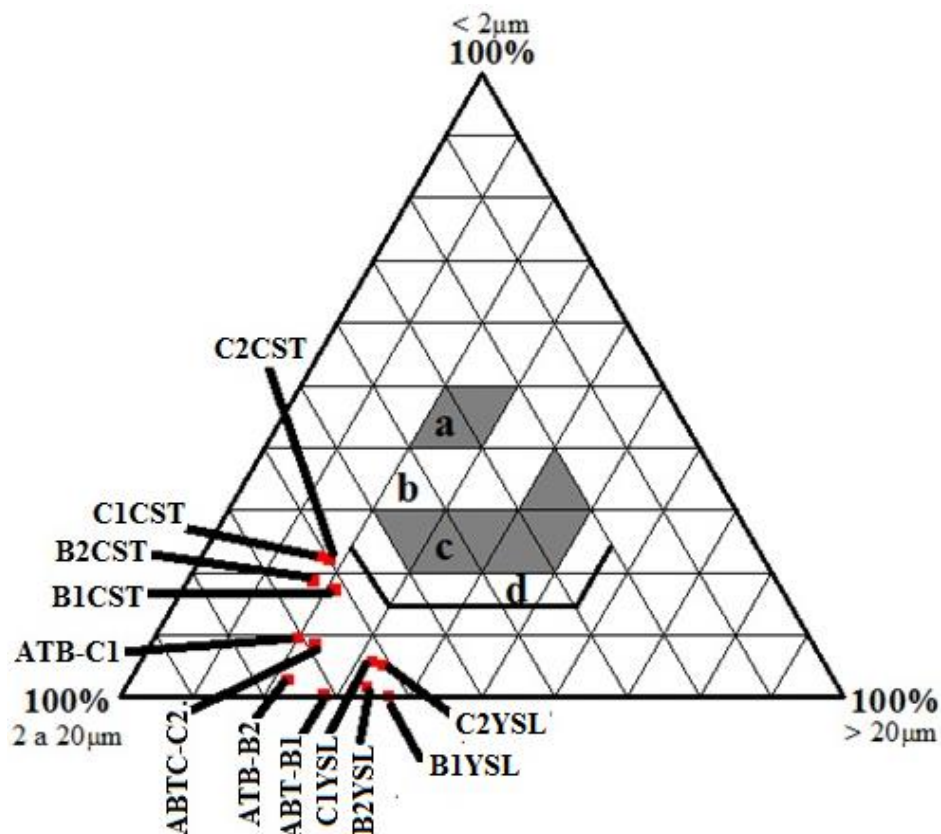


Figure 4 - Grain size classification of the mixtures according to the Winkler diagram. The red points are the studied compositions. Classification of the regions: a - quality materials with production difficulty, b - production of roof tiles, c - perforated bricks, and d - solid bricks.

During the thermal run, the BTC indicates the formation of hematite, which occurs at the first firing temperature, and the formation of mullite, which occurs only at two temperatures (1000 and 1200°C). At the three temperatures, the quartz and anatase remain partially unchanged.

The BTC with clayey siltstone differs from the BTC without additive only at 1200°C, when new crystalline phases such as mullite, rutile (also observed at 1000°C) and cristobalite are formed. This behaviour suggests that at these temperatures the primary minerals reached kinetics conditions for their decomposition and formation of the new mineral phases.

In the compositions of BTC with yellow soil (C2YSL), the formation of new crystalline phases is only observed at 1200°C, when occurred the formation of mullite and hematite. The formation of rutile is not observed, most likely because the present

anatase does not reach favourable kinetic time for destabilization and a consequent rutile formation.

The compositions with only BTC-C2 (800°C, 1000°C and 1200°C) and those with BTC-C2 and clayey siltstone (800°C, 1000°C and 1200°C) present low resolution of diffraction peaks, which favours the increase of the background intensity. This behaviour suggests a continuous formation of amorphous materials in these compositions, especially metakaolin [23] with increasing temperature.

All investigated samples led to formation of mullite, that provides favourable thermal and mechanic properties, such as the uniform thermal expansion, high thermal shock resistance and low creep at high temperatures [24, 25, 26] in ceramic materials.

The transformation of anatase into rutile is not observed in any composition due to the short firing time of 2 h, which does not favour the kinetics of this reaction [27].

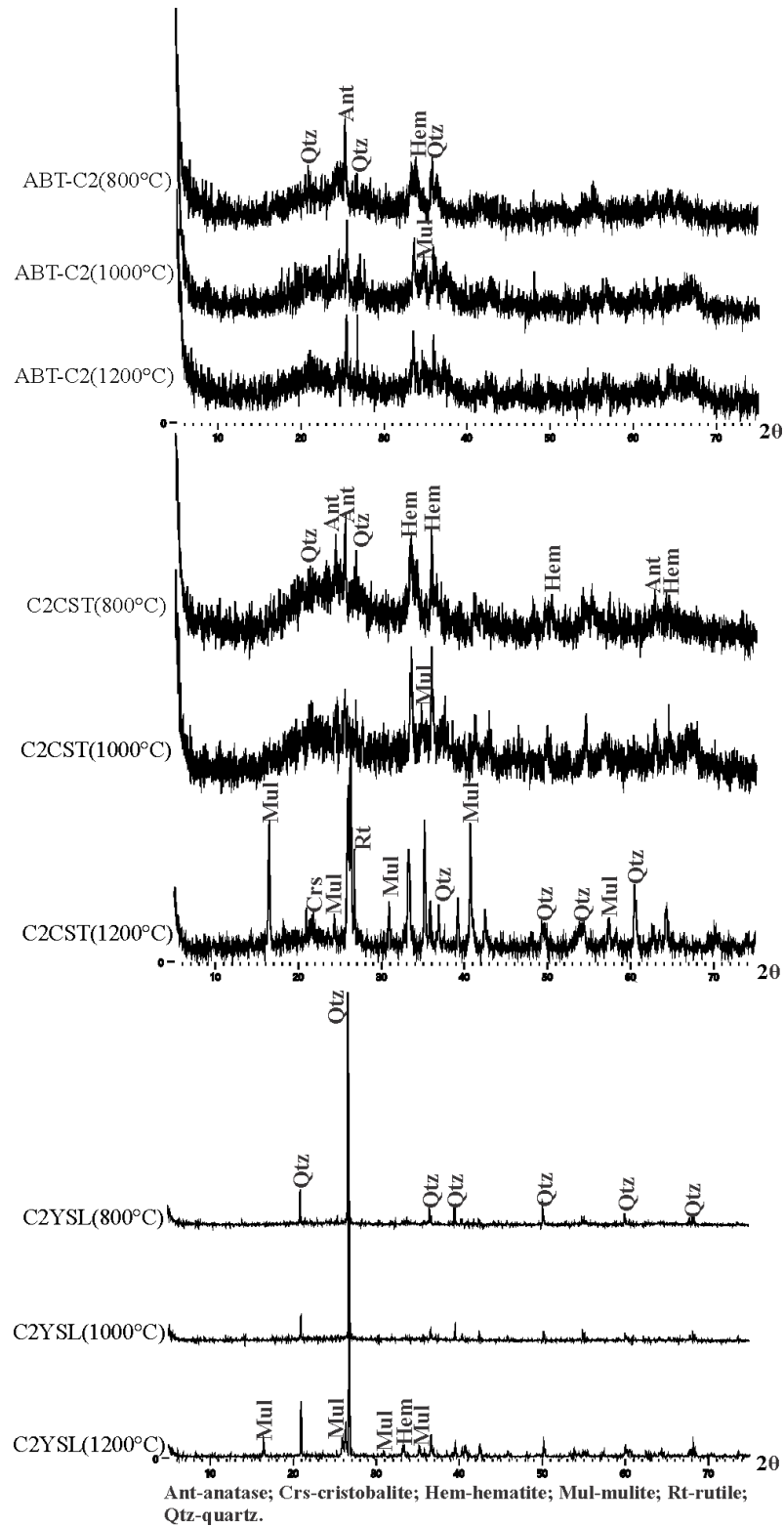


Figure 5 - Comparative mineralogy obtained by X-ray diffraction of the formulated compositions: BTC-C2 (800°C,1000°C and 1200°C), BTC-C2 with yellow soil (C2YST(800°C), C2YST(1000°C) and C2YST(1200°C)) and BTC with clayey siltstone (C2CST (800°C), C2CST(1000°C) and C2CST(1200°C)).

The results of water absorption for the studied compositions (Figure 7) range from 3.12% to 23.54%. This water absorption content is associated with the volume of open pores, this porosity affects properties as mechanical strength, thermal insulation and permeability [28].

As expected, the water absorption decreases as the temperature rises, regardless of the composition. The compositions with only BTC calcined at 800 and 1000°C (BTC-B1, BTC-B2, BTC-C1 and BTC-C2) are the only ones with greater values than those established by the technical norms [29, 30] for ceramic bricks ( $\leq 20\%$ ) and roof tiles ( $\leq 22\%$ ). This behaviour is the direct result of its majority kaolinitic composition [6]. In the compositions formulated with the addition of clayey siltstone (B1CST, B2CST, C1CST and C2CST) and the addition of yellow soil (B1YSL, B2YSL, C1YSL and C2YSL), the water absorption values are consistent with the values established by the technical norms at the three firing temperatures. The lower water absorption contents are observed for the compositions formulated with the addition of yellow soil, a behaviour that is due to the reduction of the concentration of plastic agents (kaolinite), with the increase of quartz content in the additive.

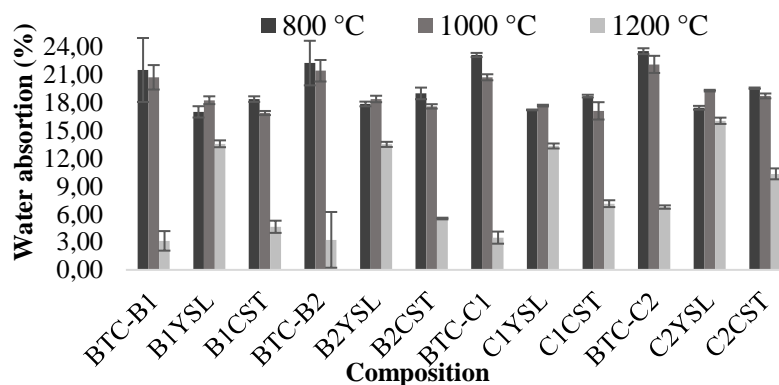


Figure 7 - Water absorption of the compositions after calcination (800, 100 and 1200°C).

The apparent porosity of the studied compositions (Figure 8) indicates approximate values of porosity at 800°C and 1000°C. However, at 1200°C, there is a significant increase in these values for all compositions. The porosity values range from 23.85-67.85%.

The compositions formulated only of BTC from the Branco (BTC-B1 and BTC-B2) present the smallest porosity values (23.85% and 30.69%). In turn, the largest porosity values (62.66-67.85%) are presented by the compositions formulated with the

addition of yellow soil (B1YSL, B2YSL, C1YSL and C2YSL). The increase in the porosity values is attributed to the absence of minerals of a casting character (illite and muscovite, among others) and the decay reactions that occur during the heating process [31, 32, 33].

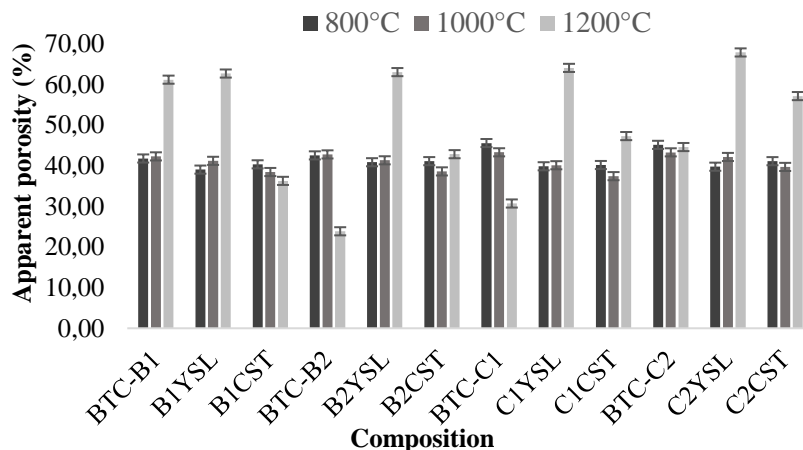


Figure 8 – Apparent porosity of the compositions after calcination (800, 100 and 1200°C)

The linear shrinkage is a property of extreme importance for the dimensional control of the final product, and in the formulated compositions, it increases continuously with the firing temperature for all compositions, presenting larger shrinkage values at the temperature of 1200°C.

The specimens present low linear shrinkage at 800°C (1.11-4.18%), resulting in good dimensional control. At 1000°C, the values are not as large (6.01-8.33%) because at this temperature, the red ceramics are sintered mainly by the solid-state sintering mechanism [32]. At higher temperatures, the ceramics are sintered predominantly by viscous flow [32, 33]. This explains the larger linear shrinkage values at 1200°C. Additionally, attention can be drawn to the fact that the linear shrinkage values of the compositions containing yellow soil (B1YSL, B2YSL, C1YSL and C1YSL) are smaller than the values for the compositions formulated with only BTC (BTC-B1, BTC-B2, BTC-C1 and BTC-C2) and the compositions formulated with the addition of clayey siltstone. In fact, the incorporation of the yellow soil, rich in quartz, reduces the plasticity of the BTC, therefore improving the one-dimensional control of the ceramics.

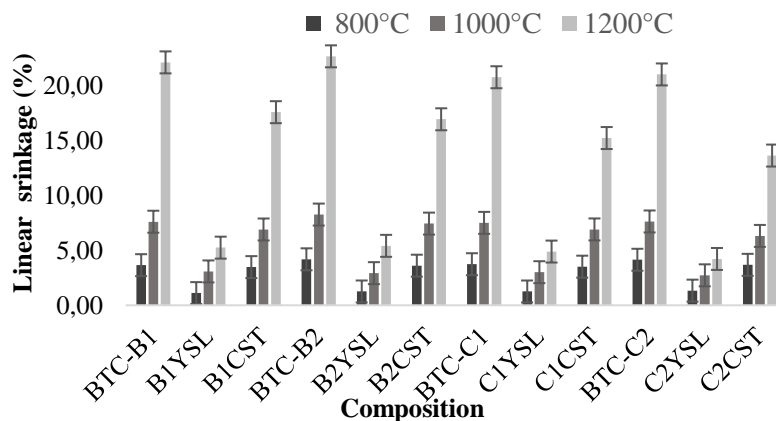


Figure 9 - Linear shrinkage of the compositions after calcination (800, 100 and 1200°C).

The apparent density of the specimens after sintering (Figure 10) generally increases with the sintering temperature: At 800°C, the values range from 1.92-2.29 cm<sup>3</sup>; at 1000°C, the values do not differ from the values at 800°C, remaining in the range from 1.96 to 2.27 cm<sup>3</sup>; and at 1200°C, the values are larger, while the smallest value is for the D1 composition, at 4.23 cm<sup>3</sup>.

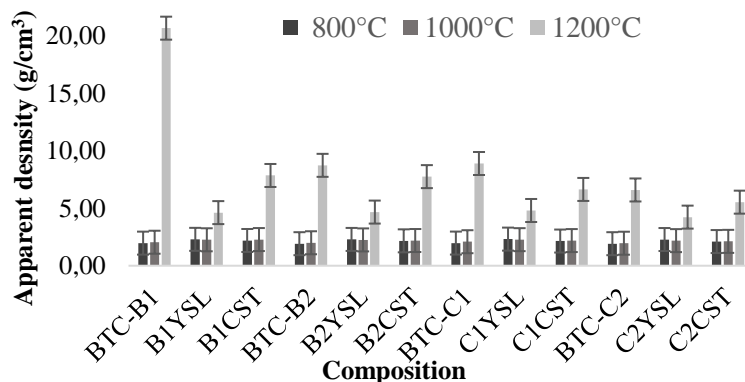


Figure 10 - Apparent density of the compositions after calcination (800, 100 and 1200°C).

The increase in the strength values with the rise of temperature is noteworthy (Figure 11). The compositions containing only BTC present values smaller than 1 MPa (0.18-0.90 MPa) at the three firing temperatures.

All compositions formulated with the addition of yellow soil and the addition of clayey siltstone present values above 1 MPa (1.05-7.54 MPa). The greatest values are

presented by the compositions formulated with the addition of clayey siltstone (B1CST, B2CST, C1CST and C2CST).

These values of the mechanical strength are directly associated with the mineral composition of the ceramics (Figure 1) and consequently from the raw materials???? and their porosity after they were fired [34, 35,36].

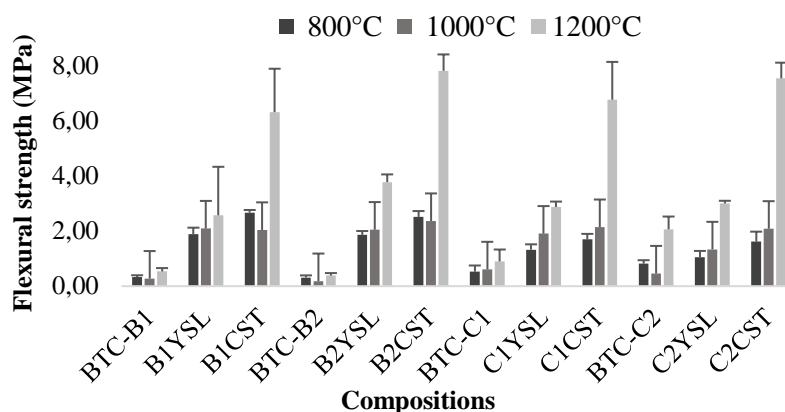
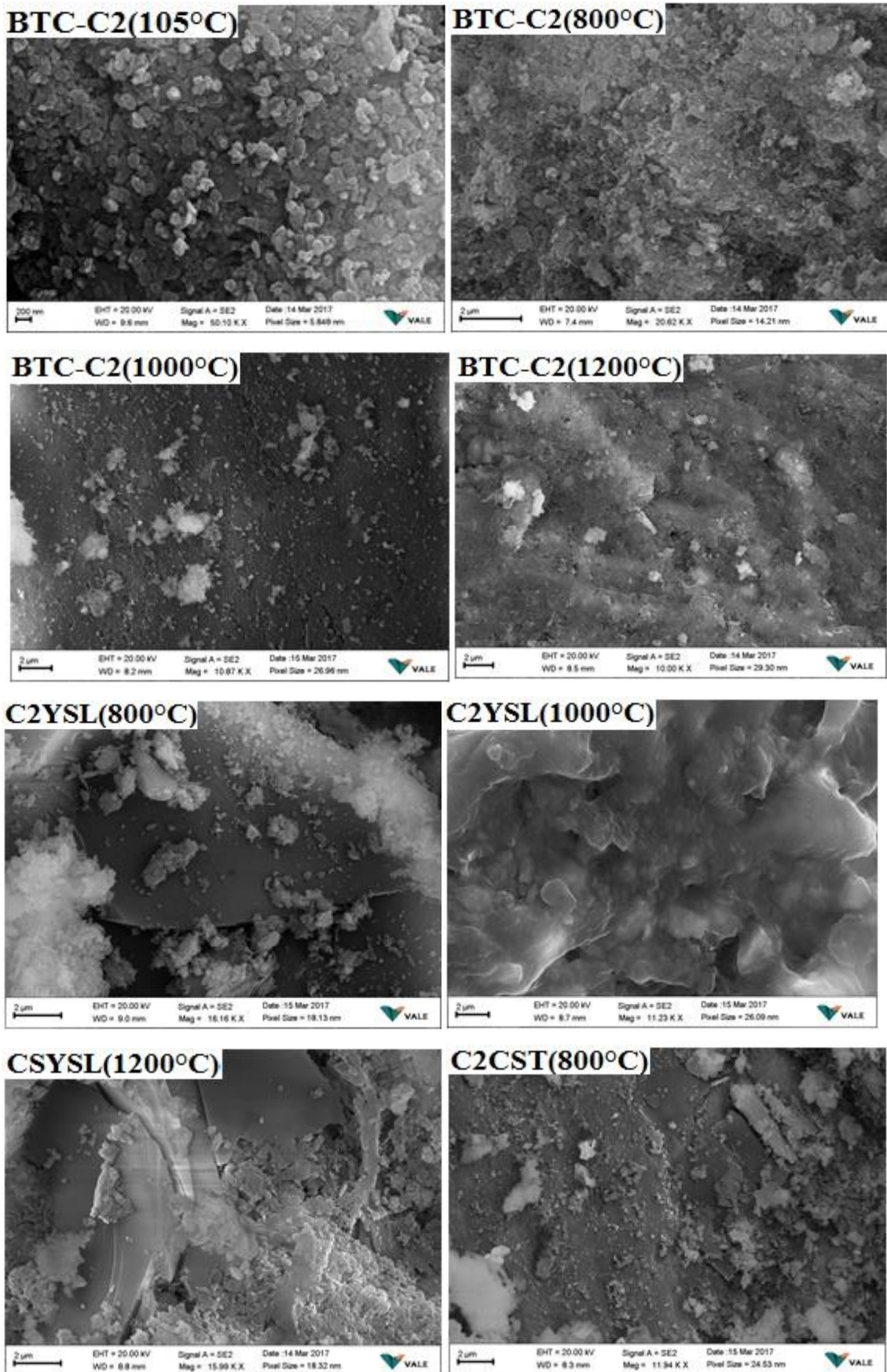


Figure 11 - Flexural strength of the compositions after calcination (800, 100 and 1200°C).

Regarding the morphology of the particles and/or crystallites, the composition BTC-C2 dried at 105°C (BTC-C2(105°C)) indicates pseudo-hexagonal crystallites (crystalline form of kaolinite) approximately 200 nm in size [37]. In turn, the morphology of the compositions calcined at 800°C present a very rough fracture surface with a large volume of open pores. The pores present an irregular morphology, typical of the initial sintering stage. At 1000°C, no major changes are observed in the structure of the ceramic mass, with the observation of a large volume of open pores. With the rise in the temperature to 1200°C, the ceramic masses clearly exhibit better densification as well as a smoother surface texture. The volume of open pores is significantly reduced, but no excessive prominence is observed in the formation of the liquid phase. However, this phenomenon most likely occurs in the mixtures containing clayey siltstone because of the presence of muscovite in this sample.

The compositions formulated only by BTC-C2 (BTC-C2800°C, BTC-C21000°C and BTC-C21200°C) and those with BTC and clayey siltstone (C2CST(800°C), C2CST(1000°C) and C2CST(1200°C)) present a better sintering degree, because of the predominance of clay minerals in these compositions, mainly kaolinite, and a little muscovite in the compositions formulated with clayey siltstone. In turn, the BTC compositions formulated with yellow soil (C2YSL(800°C), C2YSL(1000°C) and C2YSL(1200°C)) present a low sintering degree, containing very fine particles and

coarse grains as the result of the abundance of quartz grains in the composition of this additive.



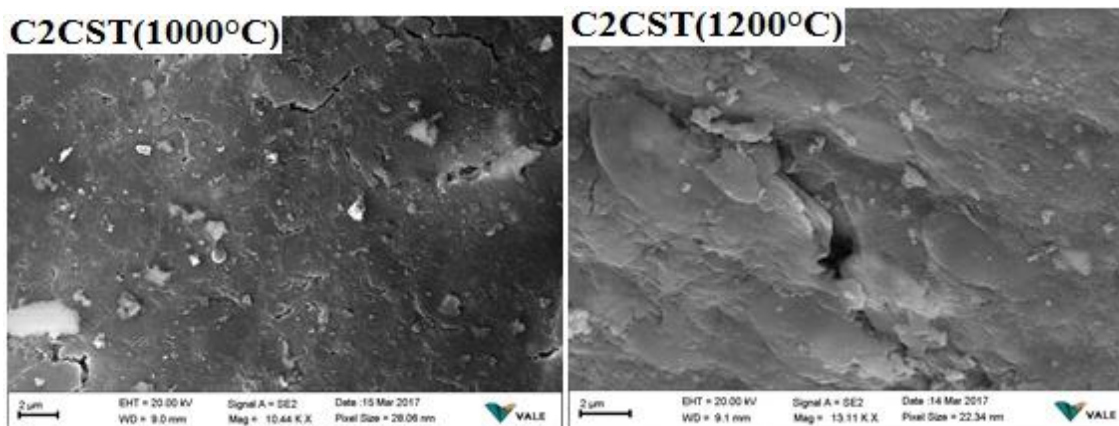


Figure 12 - Growing aspects of the sintering degree of specimens BTC-C2, C2YST and C2CST calcined at 800, 1000 and 1200°C, as obtained by SEM images, which is very strong at 1200.

#### 4. Conclusions

Because of its mineral composition, the Belterra clay of the bauxite deposits from Rondon do Pará, which are formed mainly by kaolinite, gibbsite, goethite, quartz and anatase, has a direct influence on the technological properties of ceramics. The prevalence of kaolinite and gibbsite provided refractoriness to the ceramics, which contributed to high water absorption and apparent porosity values, especially in the products calcined at 800°C. However, under all firing temperatures, the ceramics presented low mechanical strength.

The ceramics formulated with the addition of clayey siltstone and yellow soil into BTC have more appealing technological characteristics for the ceramics industry. At all firing temperatures, these ceramics presented appropriate values for all technological properties. The water absorption values are in accordance with the values established by the technical norms. The apparent porosity of these ceramics slightly decreases compared with the ceramics formulated only with BTC. The mechanical strength of the ceramics formulated with yellow soil and clay siltstone was increased considerably, and none of these ceramics presented values smaller than 1 MPa.

According to the studies, it is possible to develop consolidated ceramic materials with interesting technological properties using BTC and additives that are easily available during the mining of the aluminium ore bauxite. Hence, the BTC, which is yet a problem bauxite mining, it could become potentially an economically profitable material at least for red ceramic industry.

## 5. ACKNOWLEDGMENTS

We thank to CNPQ for support in the Argila de Belterra Project (Proc. 477.411/2012-6), grant and scholarships and INCT-GEOCIAM projects for the financial support; Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes) for assistance via a scholarship and a research grant; the Votorantim Metals Company for providing the raw materials used in this study and support in the field work; and the Dean of Research and Graduate Studies (PROPESP) of the Universidade Federal do Pará (UFPA) for the financial support.

## 6. References

- [1] W.G. Sombroek. Amazon Soil. A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region. Centre Agric. Pub, Wageningen, (1966) 292p.
- [2] A.M.C, Horbe; M.L, Costa. Solos gerados a partir do intemperismo de crostas lateríticas sílicoferruginosas. *Acta Amazonica*, 27, (1997 )241-256.
- [3] M.L. Costa. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*. 21(2) (1991)146.
- [4] M. L Costa, H. Behling, K. Suguio, N. Kampf, D. C. Kern. Paisagens Amazônicas sob a ocupação do homem pré-histórico: uma visão geológica. In: Wenceslau Teixeira, Beata Madari, Vinicius M. Bentes, Dirse C. Kern e Newton Falcão. (Org.). *As Terras Pretas de Índio - Caracterização e Manejo Para Formação de Novas Áreas*. 1º Ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, Tomo 1, (2009) p. 15-38.
- [5] P.L.C, Grubb. Genesis of bauxite deposits in the lower Amazon basin and Guianas coastal plain. *Economic geology*, 74 (4), (1979) 735-750.
- [6] Barreto I. A. R., Costa M. L. C., 2018. Sintering of red ceramics from yellow Amazonian latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay. *Applied Clay Science* 152, 124-130.
- [7] K. Suguio. *Introdução a sedimentologia*. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, (1973) 317 p.
- [8] F.H. Norton, S. Speil. The measurement of particle sizes in clays. *J. Am. Ceram. Soc.* 21, (1938), p89–97.
- [9] D.E. Dinger. *Characterization Techniques for Ceramist*. Morris Publishing, Unite States. 2005.

- [10] M. Dondi, B. Fabbri, G. Guarini. Grain-size distribution of Italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram, *Clay Miner.* 33 (1998) 435–442.
- [11] D. Magagnina, C. M. F. S, A. Wanderlindc, J. Jiustic, A. Noni Jr. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. *Materials Science & Engineering A.* 618, (2014) 533-539.
- [12] H. Baccoura, M. Medhioubb, F. Jamoussic, T. Mirhia. Influence of temperature on the ceramic properties of Triassic clays of Tunisia. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, (2009) 2812-2817.
- [13] A. M. Soltan, H. Pöllmann, R. Kaden, A. König, F. A. EL-Raouf, M. Eltahir, M. Serry. Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach. *Journal of the European Ceramic Society.* xxx (2015) xxx–xxx.
- [14] C. N. Djanganga, E. Kamseub, M.K.N. dikontard, G. L. L. Nanae, J. Soroe, U. C. Melo, A. Elimbia, P. Blancharte, D. Njopwouoa. Sintering behaviour of porous ceramic kaolin–corundum composites: Phase evolution and densification. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 8311– 8318.
- [15] O. Opuchovicn, A. Kareiva. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueoussol–gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glaze. *Ceramics International* 41 (2015) 4504–4513.
- [16] R. E. Grim. *Applied Clay Mineralogy*, New York, McGraw Hill. International series in the Earth Plantear Sciences, 422p, 1962.
- [17] S.A. Drweesh, N.A. Fathy, M.A. Wahba, A.A. Hanna, A.I.M. Akarish, E.A.M. Elzahany, I.Y. El-Sherif, K.S. Abou-El-Sherbini. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1674–1684.
- [18] M. Issaoui, L. Limousy, B. Lebeau, J. Bouaziz, M. Fourati. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. *C. R. Chim.* 19, (2016)496–504.
- [19] A. Barba, V. Beltrán. Feliú. C, J. García, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz. *Materias Primas Para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas.* 2ª Ed, Castellón - España, Instituto de Tecnología Cerámica - ITC, (2002)292p.

- [20] H. Fares, S. Remond, A. Noumowe, A. Cousture. High temperature behaviour of self-consolidating concrete: Microstructure and physicochemical properties. *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 488–496.
- [21] M. Elisabetta, H. B. Katharine, H. R. Ernest. Experimental deformation of muscovite shear zones at high temperatures under hydrothermal conditions and the strength of phyllosilicate-bearing faults in nature. *Journal of Structural Geology*, v. 28, p.1569-1587, 2006.
- [22] M. Dondi, B. Fabbri, G. Guarini “Grain-size distribution of Italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram” *Clay Minerals*, v. 33, p. 435-442, 1998.
- [23] S. F. S. Rodrigues, M. L. Costa, H. Pöllmann, D. C. Kern, M. I. Silveira, R. Kipnis. Pre-historic production of ceramics in the Amazon: Provenience, raw materials, and firing temperatures. *Applied Clay Science*, v. 107, p. 145-155, 2015.
- [24] Schneider H, Okada K, Pask JA. *Mullite and Mullite Ceramics*. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.; 1993.
- [25] A. Cemail. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials. *Ceramics International* 29 (2003) 183–188.
- [26] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann. Structure and properties of mullite— areview. *J Euro Ceram Soc* (2008), 28:329–44.
- [27] Zhang, J., Li, M., Feng, Z., Chen, J., Li, C., 2006. UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *J. Phys. Chem. B* 110 (2), 927–93.
- [28] X. Chen, A. Lun, GaoQu. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. *Ceramics International* 39 (2013) 1923–1929.
- [29] ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005. Blocos cerâmicos de vedação: especificações. Rio de Janeiro-RJ. NBR 15270-3.
- [30] ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005. Componentes cerâmicos -Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro-RJ. NBR 15310.
- [31] P. N. Lemougna, K. Wang, Q. Tang, X. Cui. Synthesis and characterization of low temperature (<800 C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials* 131 (2017) 564–573.

- [32] C.M.F. Vieira, B. R. Cardoso, S. N. J. Monteiro. Influência da Adição de Argila Fundente em Massa de Cerâmica Vermelha Caulínica. Jornada Sam/Conamet/Materia. Simpósio, 2003.
- [33] F. A. C. Milheiro, M. N. Freire, A. G. P. Silva, J. N. F. Holanda. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceram. Int.* 31 (2005) 757-763.
- [34] J. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, (1995).
- [35] J.C. Le Huec, T. Schaefferbeke, D. Clement, J. Faber, A. Le Rebeller. Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress. *Biomaterials*. 16(2), (1995) 113-8.
- [36] G.T. Saleiro, J.N.F. Holanda, Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. *Cerâmica* 58, (2012).
- [37] H. H. MURRAY. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, p207-221, 2000.

## 6 CONCLUSÕES

A argila de Belterra é constituída essencialmente por caulinita, gibbsita, quartzo, goethita e anatásio. Entre esses minerais, é relevante destacar os teores elevados de caulinita e gibbsita, que foram 82% e 15%, respectivamente. Esses dois minerais são os principais responsáveis pelas características tecnológicas que a Argila de Belterra apresentou. Essa composição influenciou diretamente nas características tecnológicas dos corpos cerâmicos. A predominância de caulinita, um mineral refratário, contribuiu para que os produtos apresentassem resultados não ideais nos testes físicos realizados (absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear, resistência a compressão e resistência a flexão). Esse comportamento foi observado, principalmente, nas temperaturas mais baixas (800°C e 950°C).

Contudo, a adição de argila ilítica, siltito argiloso e solo amarelo melhoraram significativamente as características tecnológicas dos corpos cerâmicos. Essa melhora está diretamente relacionada com a composição desses materiais, que pela presença de “minerais fundentes” (ilita e muscovita) e quartzo (que age como um material desplastificante) favoreceram a formação de produtos cerâmicos com valores adequados nos testes tecnológicos, sobretudo, os testes de absorção de água e resistência mecânica.

Com base em tudo o que foi relatado e a grande disponibilidade da argila tipo Belterra na região. Esse material em conjunto com os aditivos utilizados, que são facilmente encontrados na região, constitui-se com uma matéria-prima de baixo custo bastante atraente para produção de produtos cerâmicos.

## REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 2005. *Blocos cerâmicos de vedação: especificações*. Rio de Janeiro-RJ. NBR 15270-3.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 2005. Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro-RJ. NBR 15310.
- Abajo M.F. 2000. *Manual sobre fabricación de baldosas tejas y ladrillos*. Beralmar, S.A., Terrassa.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2006. *Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired white ware products*. *Glass and Ceramic* **15** (02): 373-388.
- Almeida L. L. P., Paixão L.P., Petrucci L.J.T., Pessanha E.M., Vieira C.M.F. 2010. Caracterização de massas de blocos de vedação de Campos dos Goytacazes. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais, Campos do Jordão, SP-Brasil. Disponível em:<[HTTP://http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore\\_Public/42/044/42044015.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore_Public/42/044/42044015.pdf)>. Acesso em: 20/09/2017.
- Anaisse Jr. J. 1999. *Fácies costeiras dos depósitos Itapecuru (Cretáceo), região de Açailândia, Bacia do Grajaú*. DS Mestrado em Geologia, Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 86 p.
- Anaisse Jr J., Truckenbrodt W., Rossetti D.F. 2001. Fácies de um sistema estuarino-lagunar no Grupo Itapecuru, área de Açailândia/MA, Bacia do Grajaú. In: Rossetti D.F., Góes A.M., Truckenbrodt W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luis – Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 119-150.
- Baccoura H., Medhioubb M., Jamoussic F., Mhiria T. 2009. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. *Journal of Materials Processing Technology*, **209** (6): 2812–2817.
- Barreto I. A. R., Costa M. L. C. 2018. Sintering of red ceramics from yellow Amazonian latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay. *Applied Clay Science*, **152**: 124-130.
- Barba A, 1997. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE 1ª ed. Castellón-Espanha, p. 239-255.
- Barba A., Beltrán V., Feliú C., García J., Ginés F., Sánchez E., Sanz, V. (2002). *Materias Primas Para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Ed, Castellón - España, Instituto de Tecnologia Cerámica - ITC, 292p.
- Campbell D. F. 1949. Revised report on the reconnaissance geology of the Maranhão Basin. Belém: Petrobras, (Rept. 7).

- Carneiro B. S., Angélica R. S., Scheller T., Castro E. A. S., Neves R. F. 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica* **49** (312): 237-244.
- Cemail A. 2003. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials. *Ceramics International* **29** (2): 183–188.
- Chen X., Lun A., Gao Q. 2013. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. *Ceramics International* **39** (2): 1923–1929.
- Coelho A. C. V., Santos P. S., Santos H. S. 2007. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 146-152.
- Costa M. L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Rev. Bras. Geoc.* **21**:146-160.
- Costa M. L., Behling H., Suguio K., Kampf N., Kern D. C. 2009. Paisagens Amazônicas sob a ocupação do homem pré-histórico: uma visão geológica. In: Wenceslau Teixeira, Beata Madari, Vinicius M. Bentes, Dirse C. Kern e Newton Falcão. (Org.). *As Terras Pretas de Índio - Caracterização e Manejo Para Formação de Novas Áreas*. 1º Ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, Tomo 1, p. 15-38.
- Dinger D.E. 2005. *Characterization Techniques for Ceramist*. Morris Publishing, United States.
- Djanganga C. N., Kamseub E., Dikontard M.K.N., Nanae G. L. L., Soroe J., Melo U. C., Elimbria A., Blancharte P., Njopwouoa D. 2011. Sintering behaviour of porous ceramic kaolin–corundum composites: Phase evolution and densification. *Materials Science and Engineering A* **528** (29-30): 8311– 8318.
- Dondi M., Fabbri B., Guarini G. 1998. Grain-size distribution of Italian raw materials for building clay products: a reappraisal of the Winkler diagram. *Clay Miner.* **33** (3): 435–442.
- Dudra R. P. S. Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades da cerâmica estrutural. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC/PPg, Florianópolis-SC, 138p.
- Drweesh S.A., Fathy N.A., Wahba M.A., Hanna A.A., Akarish A.I.M., Elzahany E.A.M., El-Sherif I.Y., Abou-El-Sherbini K.S. 2016. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. *J. Environ. Chem. Eng.* **4** (2): 1674–1684.
- Elisabetta M., Katharine H. B., Ernest H. R. 2006. Experimental deformation of muscovite shear zones at high temperatures under hydrothermal conditions and the strength of phyllosilicate-bearing faults in nature. *Journal of Structural Geology*, v. **28**:1569-1587.

- Facincani E. 2002. *Tecnología Cerámica - Cerâmica Estrutural*, Faenza Editrice do Brasil, S. Paulo, SP, 28.
- Fan H., Song B., Li Q. 2006. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. *Materials Chemistry and Physics* **98**(1): 148-153.
- Fares H., Remond S., Noumowe A., Cousture A. 2010. High temperature behaviour of self-consolidating concrete: Microstructure and physicochemical properties. *Cement and Concrete Research*. **40** (3): 488–496.
- Fernandes P.F. 2002. *Reaproveitamento do iodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria cerâmica*. Ds, Mestrado em engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN/PPg, Natal-RN, 90p.
- Figueiredo S. C. 2008. *Estudo exploratório de incorporação de lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV) gerada na millenniumin organic chemicals em uma matriz cerâmica vermelha*. Ds, Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, 164p.
- Góes A. M. 1995. A Formação Poti (Carbonífero inferior) da bacia do Parnaíba. Tese de doutorado, Inst. Geoc., USP, 171 p.
- Góes A. M. 1981. Estudo sedimentológico dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru, no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, UFPa, 55 p.
- Grim R. E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*, New York, McGraw Hill. International Series in the Earth Planetary Sciences, 422p.
- Grubb P.L.C. 1979. Genesis of bauxite deposits in the lower Amazon basin and Guianas coastal plain. *Economic geology*, **74** (4): 735-750.
- Grun E. 2007. *Caracterização de argilas provenientes de Canelinha/SC e estudo de formulações de massas cerâmicas*. Ds, Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, SC.
- Horbe A.M.C., Costa M.L. 1997. Solos gerados a partir do intemperismo de crostas lateríticas sílicoferruginosas. *Acta Amazonica* **27** (4): 241-256.
- Horbe A.M.C., Costa M.L. 2005. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma* **126** (3-4): 225-239.
- Issaoui M., Limousy L., Lebeau B., Bouaziz J., Fourati M. 2016. Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders. *C. R. Chim.* **19** (4): 496–504.
- Jiang T., Li G.H., Qiu G.Z., Fan X.H., Huang Z.C. 2008. Thermal activation and alkalidissolution of silicon from illite. *Applied Clay Science* **40** (1-4), 81–89.
- Kilikoglou V., Vekinis G., Maniatis Y. 1995. Toughening of ceramic earth en ware by quartz inclusions: an ancient art revisited. *Acta Metall. Mater.* **43** (8): 2959-2965.

Kotschoubey B., Menezes L. A. A., Truckenbrodt W. 1984. Nature et evolution des bauxites d'un secteur de Jabuti-Ipixuna (districte Paragominas, Etat du Pará, Brasil). In: CONGR. NAT. SOC. SAV, 109. Dijon, 1984. Sciences... Dijon. fase. I, p. 335-345.

Kotschoubey B. & Truckenbrodt W. 1994. Evidências de bauxitização tardia no nordeste do estado do Pará. In: SBG/Norte, Simp. Geol. Amaz., 4, Anais, p. 269-271.

Kotschoubey B., Truckenbrodt W., Hieronymus B. 1997. Bauxite deposits of Paragominas. In: A. Carvalho, B. Boulangé, A.J. Melfi & Y. Lucas (eds.) Brazilian Bauxites. USP/FAPESP/ORSTOM, São Paulo, p. 75-106.

Kotschoubey B., Calaf J.M.C., Lobato A.C.C., Leite A.S. Azevedo C.H.D. 2005. Caracterização e Gênese dos Depósitos de Bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, Noroeste da bacia do Grajaú, Nordeste do Pará/Oeste do Maranhão. In: Hardy Jost (ADIMB) e Emanuel Teixeira de Queiroz (DNPM), 65 (eds.) Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia. 23

Kronberg B. I., Couston J. F., Stilianidi Filho B., Fyfe W. S., Nash R. A., Sugden D. 1979a. Minor element geochemistry of Paragominas bauxites, Brazil. *Econ. Geol.*, **74** (8):1869-1875.

Le Huec J.C., Schaefferbeke T., Clement D., Faber J., Le Rebeller A. 1995. Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress. *Biomaterials*. **16**(2): 113-118.

Lemoungna P. N., Wang K., Tang Q., Cui X. 2017. Synthesis and characterization of low temperature (<800 C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials* **131**: p.564–573.

Lira H. L., Neves G. A. 2013. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **8** (3): 110–117.

Lopez-Capel E., Sohi S. P., Gaunt J.L., Manning D. A. C. 2005. Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *Soil Sci Soc Am J*. **69** (3): 136–40.

Luna F.J., Schuchardt U. 1999. Argilas pilarizadas - uma introdução. *Química nova*, **22** (1):104-109.

Maia F. S. 2012. *Avaliação de massas cerâmicas, processamento e propriedades dos produtos de cerâmica vermelha do polo cerâmico de Campos dos Goytacazes*. Ds, Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF, Campos dos Goytacazes-Rj, 115p

Magagnina D., Santos C. M. F., Wanderlindc A., Juristic J., Noni Jr A., 2014. Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stone ware tiles. *Materials Science & Engineering A* **618**: 533-539.

Milheiro F. A., Freire C. M. N., Silva A. G. P., Holanda J. N. F. 2005. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceram. Int.* **31** (5): 757-763.

- Moreira J.M.S., Manhães J.P.V.T., Holanda J.N.F. 2008. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. *Journal of Materials Processing Technology*. **19** (6): 88–93.
- Motta J. F., Cabral M., Tanno L. C., Zanardo A. 2002. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. *Cerâmica Industrial* **7** (1): p 33-40.
- Murray H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* **17** (5-6): 207-221.
- Norton F H. 1973. Introdução à tecnologia cerâmica. in: Edgard Blücher, São Paulo, Inc..324p.
- Oliveira A. P. N. 2000. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* **5** (6): 37 – 47.
- Oliveira S. P., Silva W. L. L., Viana R. R. 2013. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica* **59**, p.338-344.
- Perez F. 2008. “Fundentes: Como Escolher e Como Usar”. *Cerâmica Industrial* **13** (4): 31-35p.
- Piga L., Villieras F., Yvon J. 1992. Thermogravimetric Analysis of a Talc Mixture. *Thermochimica Acta* **211**: 155-162.
- Pinheiro B.C.A., Holanda J.N.F. 2009. Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste. *Journal of Materials Processing Technology*. 209 5606–5610.
- Pracidelli S., Melchiades G.S. 1997. A importância da composição granulométrica de massa para cerâmica vermelha. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v.2, n.2, p31-35.
- Pureza J. C. C. 2004. *Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massa cerâmica de argila vermelha*. Ds, Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 148p.
- Rodrigues S. F. S., Costa M. L., Pöllmann H., Kern D. C., Silveira M. I., Kipnis R. 2015. Pre-historic production of ceramics in the Amazon: Provenience, raw materials, and firing temperatures. *Applied Clay Science* **107**: 145-155.
- Rossetti D.F. & Truckenbrodt W. 1997. Revisão estratigráfica para os depósitos do Albiano-Terciário Inferior (?) na bacia de São Luís, Maranhão. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **9**:29-41 (Série Ciências da Terra).
- Rossetti D.F. & Truckenbrodt W. 1999. Nomenclatura estratigráfica de depósitos cretáceos expostos na bacia de São Luís (MA). In: *Simp. Cretáceo do Brasil*, **5**, Boletim UNESP, p. 485-490.

Santos JR. A. E. A., Rossetti D. F. 2003. Paleoambiente e estratigrafia da Formação Ipixuna, Área do Rio Capim, Leste da Bacia de Cameta. *Revista Brasileira de Geociências*, p. 313-324.

Sedmalea G., Randersa M., Rundansa M., Seglins Valdis. 2017. Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics. *Applied Clay Science*, 146, p.397–403.

Silva M. G. 2012. *Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço petrolífero e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha*. Ts, Doutorados em Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal. UFRN. 158p

Smykatz-Kloss W. 1974 *Differential Thermal Analysis - Applications and Results in Mineralogy*, Springer-Verlag, New York, 24-87.

Oliveira S.B., Costa M.L., Prazeres Filho H. 2016. The lateritic bauxite deposit of Rondon do Pará: a new giant deposit in the Amazon Region, northern Brazil. *Economic Geology*, **111**: 1–14.

Opuchovick O., Kareiva A. 2015. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol–gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glaze. *Ceramics International* **41** (3): 4504–4513.

Pantoja H.M. 2015. *Mineralogia, geoquímica e minerais pesados do perfil laterito-bauxítico com cobertura e sua relação com o Grupo Itapecuru: lavra piloto Ciríaco (Rondon do Pará)*. DS, Dissertação, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 73p.

Reed J. S. 1995. *Principles of Ceramic Processing*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York.

Saleiro G.T., Holanda J.N.F. 2012. Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. *Cerâmica* 58.

Santos P.S., Santos H. S.S. 1974. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. Edgar Blucher, São Paulo, Brasil (1989-1992) 1089.

Schneider H., Okada K, Pask J. A. 1993. *Mullite and Mullite Ceramics*. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.

Schneider H., Schreuer J., Hildmann B., 2008. Structure and properties of mullite-review. *J Euro Ceram Soc*, **28** (2):329–44.

Soltan A. M., Pöllmann H., Kaden R., König A., EL-Raouf F. A., Eltaher M., Serry M. 2015. Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach. *Journal of the European Ceramic Society* **35** (16): 4573–4592.

Sombroek W.G. 1966. *Amazon Soil. A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region*. Centre Agric. Pub, Wageningen, 292p.

Sousa S.J.G. 2003. *Formulação e caracterização de massas cerâmicas para revestimento Poroso Base Vermelha utilizando argilas da região de Campos dos Goytacazes*. DS Mestrado, Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF-RJ, 96p.

Suguio K. 1973. *Introdução a sedimentologia*. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, 317 p.

Tavares S.P., Castañeda C., Soares A. C. P. 2005. A Importância da Caracterização Química e Mineralógica do Feldspato para a sua Utilização na Indústria Cerâmica e Vidreira. *Cerâmica Industrial*, 10 (4) Julho/Agosto.

Traoré K., Kabré T.S., Blanchart P. 2003. Gehlenite and anorthite crystallization from Kaolinite and Calcite Mix. *Ceramics International* **29** (4): 377 – 383.

Vicenzi J. 1999. *Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha*. DS Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre, 171p.

Vieira C.M.F., Cardoso B. R., Monteiro S. N. J. 2003. Influência da adição de argila fundenteem massa de Cerâmica Vermelha Caulinítica. *In: Jornada Sam/Conamet/Materia Simpósio*. [Anais...], p. 796-799.

Vieira C.M.F., Soares T.M., Sánchez R., Monteiro S.N. 2004. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science & Engineering, A*. **373** (1-2): 115–121.

Vieira C. M. F., Pinheiro R. M, 2011. Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, **57** (343): p319-323.

Yusiharni E., Gilkes R. 2012. Rehydration of heated gibbsite, kaolinite and goethite: An assessment of properties and environmental significance. *Applied Clay Science* **64**: 61–74.

Zhang J., Li M., Feng Z., Chen J., Li C. 2006. UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *J. Phys. Chem. B* **110** (2): 927–93.

# APÊNDICES



**APÊNCIDE A – COMPROVANTE DE ACEITE DO ARTIGO “SINTERING OF  
RED CERAMICS FROM AMAZON YELLOW LATOSOLS INCORPORATED  
WITH ILLITIC AND GIBBSITIC CLAY”**

13/11/2017

Gmail - CLAY10123R1: Editor's decision: accepted



Igor Alexandre Rocha Barreto &lt;igorrochaq@gmail.com&gt;

---

**CLAY10123R1: Editor's decision: accepted**

---

**Applied Clay Sciences** <eesserver@eesmail.elsevier.com>  
 Responder a: Applied Clay Sciences <clay-ee@elsevier.com>  
 Para: igorrochaq@gmail.com, igorrochaq@hotmail.com  
 Cc: egalan@us.es, faiza@cnsr-orleans.fr, marcondesc@gmail.com

4 de novembro de 2017 08:19

Re manuscript: CLAY10123R1.  
 Title: Sintering of red ceramic from Amazon yellow latosols incorporated with illitic and gibbsitic clay.  
 Authors: Igor Barreto; Marcondes da Costa, Phd.  
 Corresponding author: Mr. Igor Barreto.

Dear Mr. Barreto,

I am pleased to inform you that your manuscript has now been accepted by the Editor for publication.

Your accepted manuscript will now be transferred to our production department and work will begin on creation of the proof. If we need any additional information to create the proof, we will let you know. If not, you will be contacted again in the next few days with a request to approve the proof and to complete a number of online forms that are required for publication.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Thank you for considering our journal for the publication of your research.

Kind regards,  
 For the Editor,

Emilio Galan, Ph. D, Associate Editor  
 Applied Clay Science

-----

Dear Dr. Barreto: the new version of you manuscript addresses reasonably the issues and recommendations of the reviewers. Thus the paper can be accepted for publication.

Sincerely,

Emilio Galán, AE

**APÊNCIDE B – COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO “BELTERRA CLAY, A WIDESPREAD BAUXITE COVER IN AMAZON, AS A LOW-COST RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF RED CERAMIC”**

06/12/2017

Gmail - A manuscript number has been assigned: BAE-D-17-02127



Igor Alexandre Rocha Barreto &lt;igorrochaq@gmail.com&gt;

---

**A manuscript number has been assigned: BAE-D-17-02127**

1 mensagem

---

**Building and Environment** <eesserver@eesmail.elsevier.com>

5 de dezembro de 2017 11:54

Responder a: Building and Environment &lt;bae2@elsevier.com&gt;

Para: igorrochaq@gmail.com, igorrochaq@hotmail.com

Ms. Ref. No.: BAE-D-17-02127

Title: Belterra clay, a widespread bauxite cover in Amazon, as a low-cost raw material for the production of red ceramics

Building and Environment

Dear Mr. Igor Barreto,

Your submission "Beltterra clay, a widespread bauxite cover in Amazon, as a low-cost raw material for the production of red ceramics" has been assigned manuscript number BAE-D-17-02127.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <https://ees.elsevier.com/bae/>
2. Enter your login details
3. Click [Author Login]  
This takes you to the Author Main Menu.
4. Click [Submissions Being Processed]

For additional guidelines on how to track your manuscript in EES please go the following address:

[http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a\\_id/89](http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/89)

Thank you for submitting your work to Building and Environment.

Kind regards,

Building and Environment

\*\*\*\*\*

Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal. To view a sample editorial process, please click here:

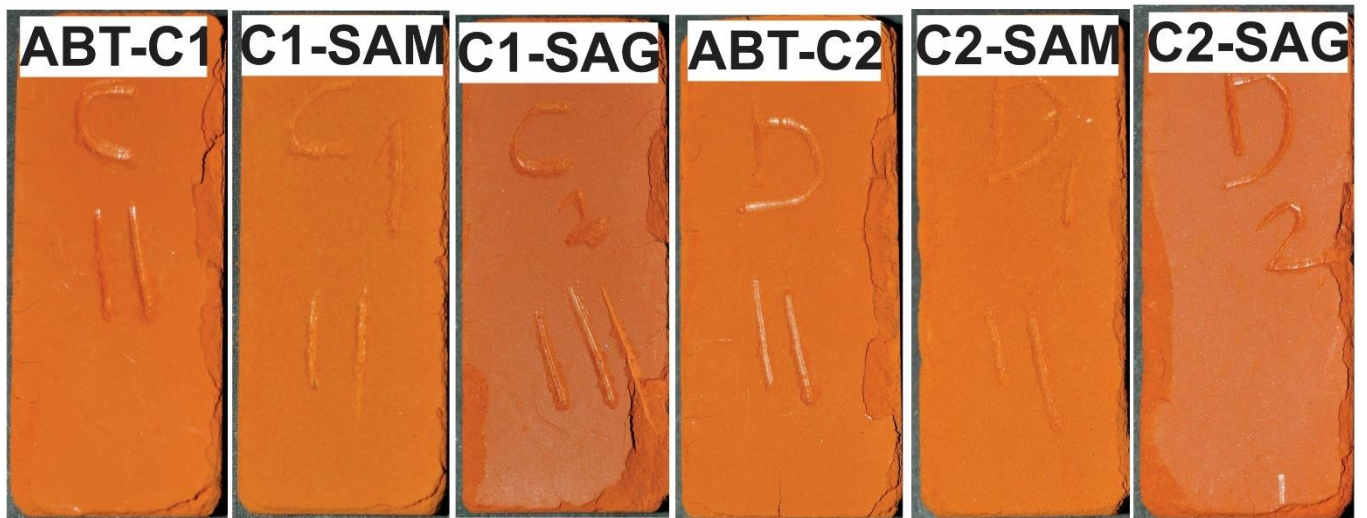
[http://ees.elsevier.com/eeshelp/sample\\_editorial\\_process.pdf](http://ees.elsevier.com/eeshelp/sample_editorial_process.pdf)

\*\*\*\*\*

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923> Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

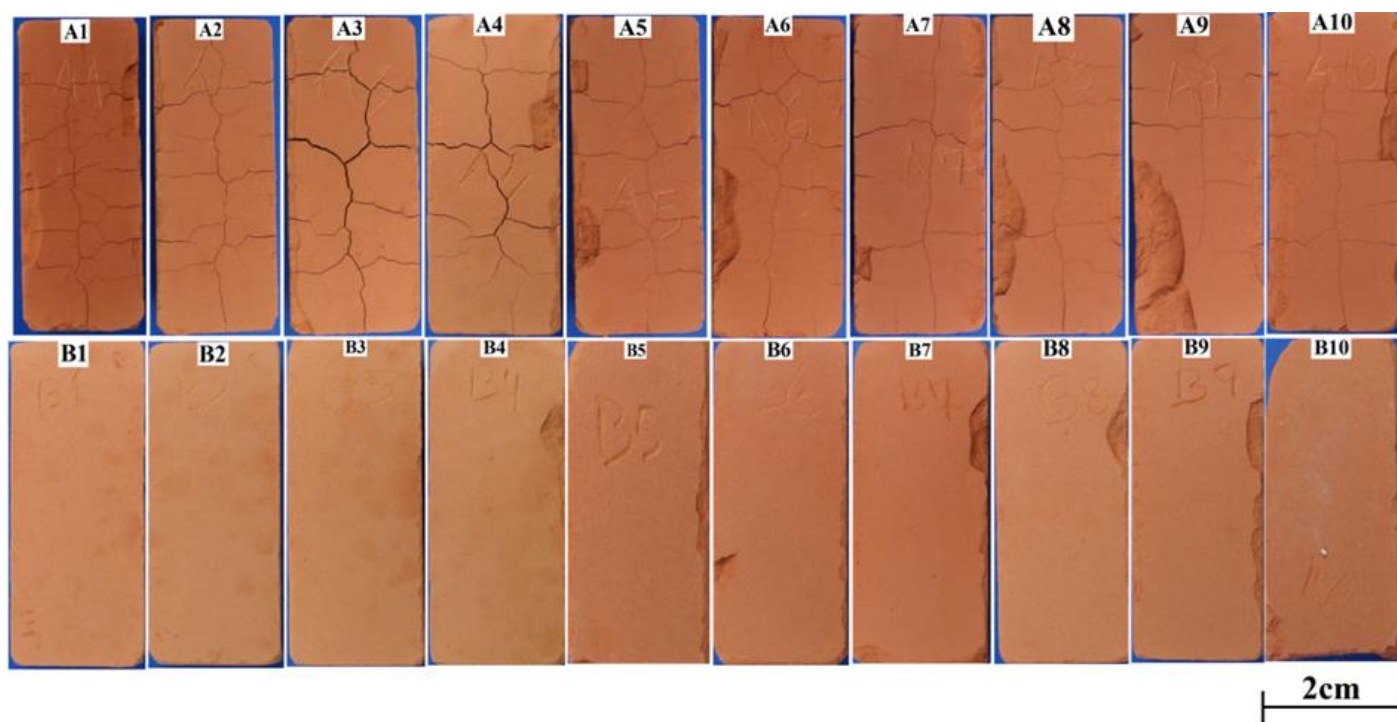
# **ANEXOS**

## ANEXO A – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 800°C



10mm

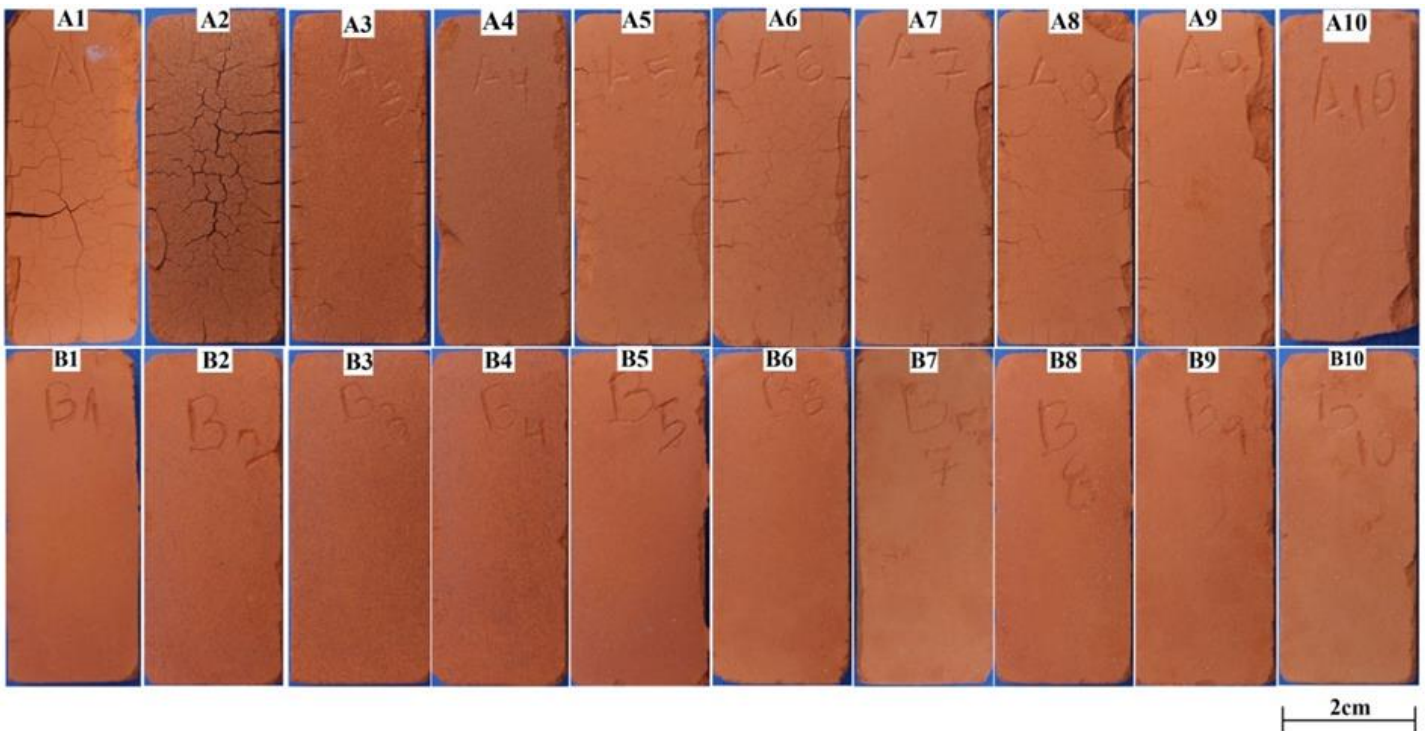


**ANEXO B – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 950°C**

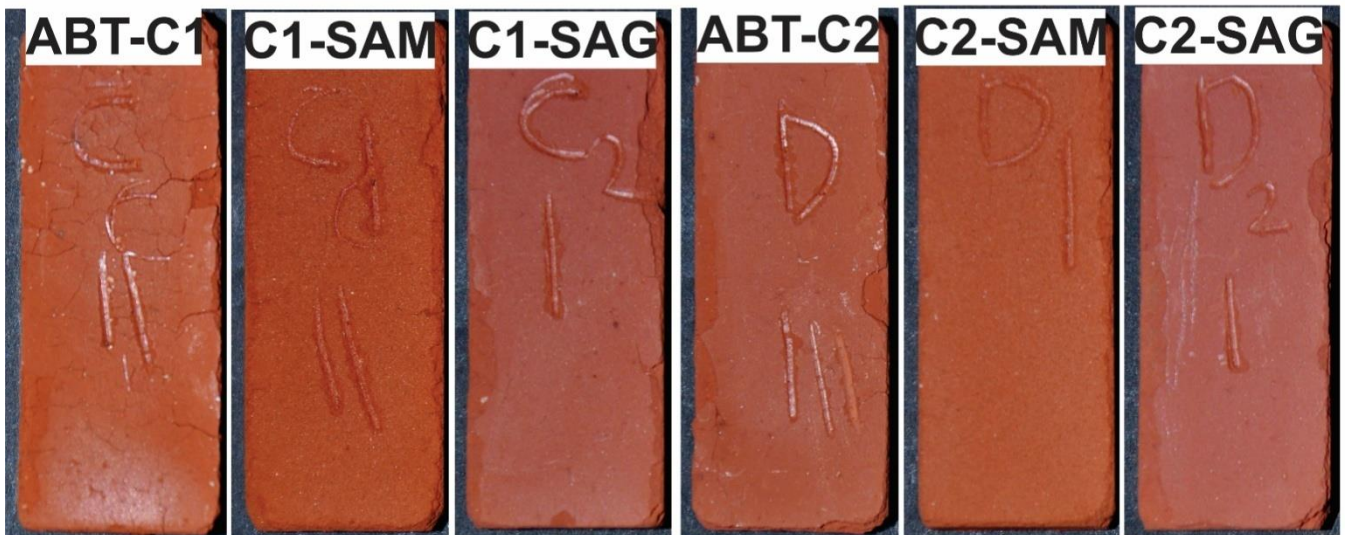
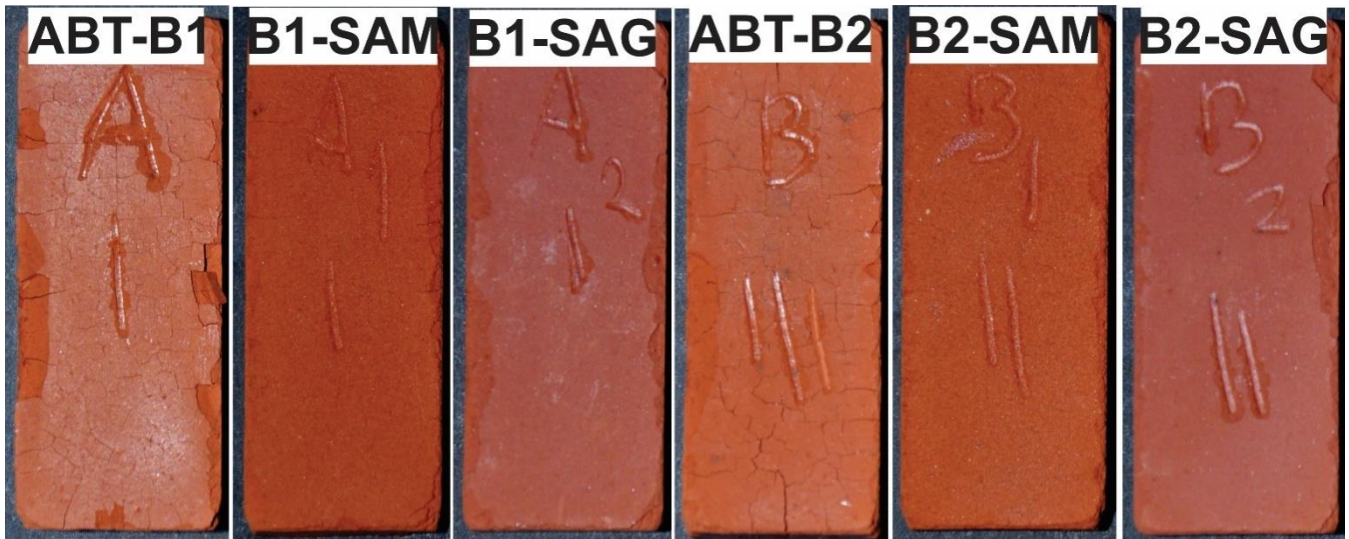
## ANEXO C – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 1000°C

10mm

## ANEXO D – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 1100°C



## ANEXO E – CORPOS DE PROVA CALCINADOS A 1200°C

10mm