

CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CERÂMICAS DE ARGILAS USADAS EM CERÂMICA VERMELHA NO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO

A. Savazzini-Reis¹; V.P. Della-Sagrillo²; F.R. Valenzuela-Diaz³

Rua Raquel Madeli Vitalli, 150, Marista, Colatina-ES-CEP 29707/870 -

alessandrar@ifes.edu.br

¹IFES-Campus Colatina-ES; ²IFES-Campus Vitória-ES; ³PMT-EPUSP-SP

A indústria de cerâmica vermelha brasileira consome mensalmente cerca de 10,3 milhões de toneladas de argila, sua principal matéria-prima. Em grande parte das olarias, a caracterização da argila é feita de forma empírica, o que pode resultar em telhas e blocos em desconformidade com as normas. Nesse sentido, esse trabalho visa caracterizar argilas usadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha em fábrica situada em Colatina-ES, polo regional desse setor contando com cerca de vinte empresas de pequeno e médio porte. As argilas foram caracterizadas por meio de: fluorescência de raios X, difração de raios X, análises térmicas (TG/DSC), granulometria e limites de Atterberg. Foram conformados corpos de prova das argilas e de mistura contendo quatro argilas. Os corpos de prova foram secos à 110°C e queimados à 850°C em forno industrial por 24 h. As características cerâmicas e mecânicas avaliadas foram: tensão de ruptura à flexão, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e retração de secagem e de queima. A caracterização mostrou que as argilas são caulínicas e apresentam alta plasticidade, porém alta porosidade. A mistura formada pelas quatro argilas não atende aos limites especificados para as argilas-padrão brasileiras para uso em cerâmica vermelha.

Palavras-chave: argila, caracterização, cerâmica vermelha.

INTRODUÇÃO

A matéria-prima argilosa é natural, terrosa, de granulometria fina, e suscetível à moldagem em função da consistência plástica que adquire em presença de certa quantidade de água ⁽¹⁾ ⁽²⁾. As argilas podem apresentar composições química e mineralógica, cor e plasticidade diferentes em função da formação e de fatores de alteração durante sua consolidação ⁽³⁾. Tais características química e mineralógica, além da física e da microestrutural se inter-relacionam e influenciam as propriedades cerâmicas de telhas e blocos, produtos finais da indústria de cerâmica vermelha.

Por meio de ensaios cerâmicos em corpo de prova de argila pode-se classificá-la comparando-a aos valores limites estabelecidos para características cerâmicas das argilas-padrão brasileiras, propostos por Souza Santos ⁽²⁾, e assim verificar se a argila ou mistura argilosa é adequada ou não à determinado uso. A partir da caracterização da argila pode-se também propor mudanças no processo produtivo para adequação e melhoria das características que se pretende obter dos produtos finais.

Entretanto, a matéria-prima argilosa usada nas fábricas, na maioria dos casos, é escolhida empiricamente, sem testes de caracterização e classificação de uso. Tal fato dificulta a padronização e influencia na qualidade dos produtos finais ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ gerando desconformidade com as normas.

A indústria de cerâmica vermelha brasileira consome mensalmente cerca de 10,3 milhões de toneladas de argila, sua principal matéria-prima, para produzir telhas e blocos que atendem à indústria da construção civil ⁽⁶⁾.

Considerando a importância da caracterização das argilas em uso nos processos industriais, também ressaltada por Morais e Sposto ⁽⁷⁾ e Macedo et al. ⁽⁸⁾, este trabalho visa caracterizar quatro argilas usadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha em fábrica situada em Colatina-ES, polo regional desse setor contando com cerca de vinte empresas de pequeno e médio porte que abastecem a região e as cidades vizinhas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de argila foram coletadas nas pilhas de armazenagem de matéria-prima em fábrica de cerâmica vermelha situada no estado do Espírito Santo. Após a coleta, as quatro argilas foram destorroadas com auxílio de almofariz, homogeneizadas e quarteadas.

Parte do material foi destinada a ensaios de caracterização e parte foi passada na peneira # 80 da ABNT (abertura de 0,18 mm) para confecção dos corpos de prova prismáticos (barras) conforme metodologia proposta em Souza Santos ⁽²⁾.

A caracterização das argilas foi feita por meio de: fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro marca Philips modelo PW2400; difração de raios X (DRX) com fonte de cobre (radiação K α) em aparelho Philips X-PERT MPD; análise térmica por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria

(TG) e derivada da termogravimetria (DTG), com razão de aquecimento de 10°C/minuto, em atmosfera de ar, em aparelho Shimadzu DTA-50; análise granulométrica por difração a laser em equipamento Mastersizer 2000 da Malvern e; limites de Atterberg segundo procedimento especificado em normas da ABNT ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾. A identificação das amostras na DRX foi feita por comparação com arquivos do padrão Crystallographic Open Database – COD ⁽¹¹⁾.

Foram confeccionados corpos de prova prismáticos (barras) com dimensões de 20 mm x 60 mm x 5 mm por prensagem a 250 Kgf/cm² em prensa Marcon de capacidade de carga de 15 t com cada argila e com a mistura contendo as 4 argilas na dosagem industrial.

Os corpos de prova (Fig. 1a) foram secos em estufa à 110°C por 24h, após isso foi verificada a retração de secagem. Em seguida, os corpos de prova foram queimados em forno industrial contínuo tipo túnel (Fig. 1 b) por 24h a uma temperatura máxima na zona de queima de 850°C em fábrica de cerâmica vermelha no ES.

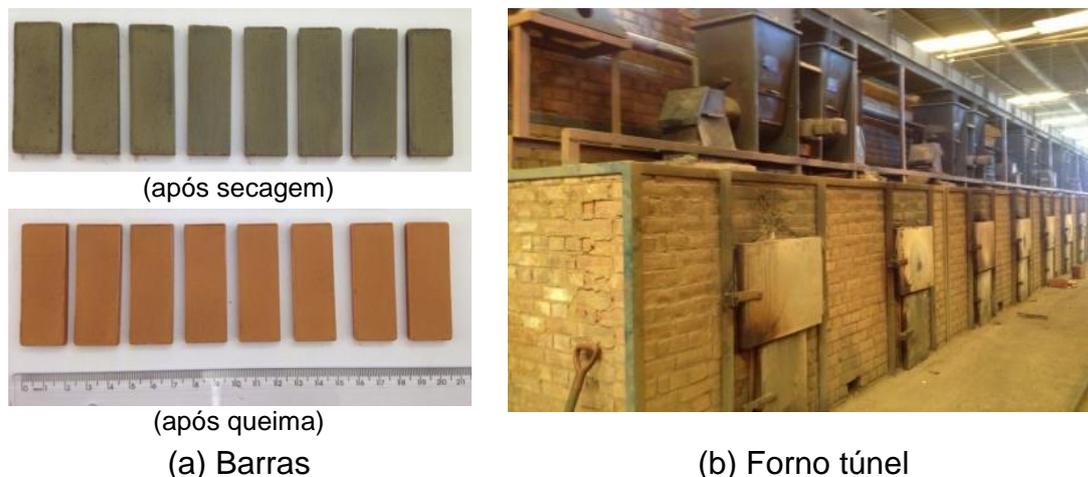


Fig. 1 – Detalhes dos corpos de prova e do forno industrial tipo túnel

Após a queima das barras foram determinadas: absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão, perda de massa e retração de queima de acordo com metodologia de Souza Santos ⁽²⁾.

As quatro argilas foram denominadas na pesquisa por: A, B, C e D. O teor das argilas na dosagem industrial (em massa) utilizada na fábrica de cerâmica vermelha são: argila A (24,0%), argila B (24,0%), argila C (12,5%) e argila D (39,5%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos resultados de análise química (Tab. 1) pode-se verificar que as quatro argilas são constituídas essencialmente de sílica e alumina, característica da matéria-prima de cerâmica vermelha com caráter refratário. Tal fato indica presença de caulinita e de quartzo. Os valores estipulados por Souza Santos ⁽²⁾ de SiO₂ entre 43,2% e 77,6% e de Al₂O₃ entre 6,8% e 38,0% foram atendidos nas argilas “B” e “D”. As argilas “A” e “C”, com teores de SiO₂ respectivamente de 41,8% e 40,9%, ficaram bem próximos do limite mínimo e atenderam aos limites do teor de Al₂O₃.

Os altos teores de Fe₂O₃ conferem a cor avermelhada após a queima, característica dos produtos de cerâmica vermelha. A perda ao fogo apresentada pelas argilas se situou próximo ao limite máximo do intervalo de 6,0% a 15,7% específico para argila caulínica ⁽²⁾. Esta perda ao fogo relativamente alta apresentada pelas argilas está associada à desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e à oxidação de matéria orgânica ⁽¹²⁾ e pode ocasionar elevada porosidade nas peças cerâmicas após queima ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾.

Os óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) contribuem pouco na formação da fase líquida em função dos baixos teores apresentados em todas as argilas. A presença da caulinita nas argilas pode ser confirmada através dos baixos teores obtidos dos óxidos alcalinos e dos altos teores de SiO₂ e Al₂O₃ ⁽¹⁵⁾.

Tabela 1 - Composição em óxidos constituintes das argilas (% em peso)

Constituintes	Argila A	Argila B	Argila C	Argila D
SiO ₂	41,83	43,62	40,85	43,39
Al ₂ O ₃	32,32	28,15	33,56	30,16
Fe ₂ O ₃	8,76	12,04	7,41	9,29
TiO ₂	1,35	1,34	1,51	1,39
K ₂ O	0,92	1,02	0,77	1,25
MgO	0,71	0,38	0,63	0,62
CaO	0,24	0,16	0,21	0,24
Na ₂ O	0,18	0,23	0,16	0,17
P ₂ O ₅	0,07	0,23	0,14	0,12
MnO	<0,05	<0,05	<0,05	0,06
Perda ao fogo	13,58	12,62	14,29	13,17

O difratograma de raios X (Fig. 2) indica que o argilomineral predominante é a caulinita. A presença da caulinita no DRX confirma o resultado obtido na FRX, pois em geral, a argila com elevado teor de alumínio apresenta a caulinita como principal argilomineral ⁽¹⁶⁾. Foram detectados também ilita e quartzo, o qual é uma forma cristalina da sílica, encontrada na análise química. Há indícios da presença de goetita e gibsitita.

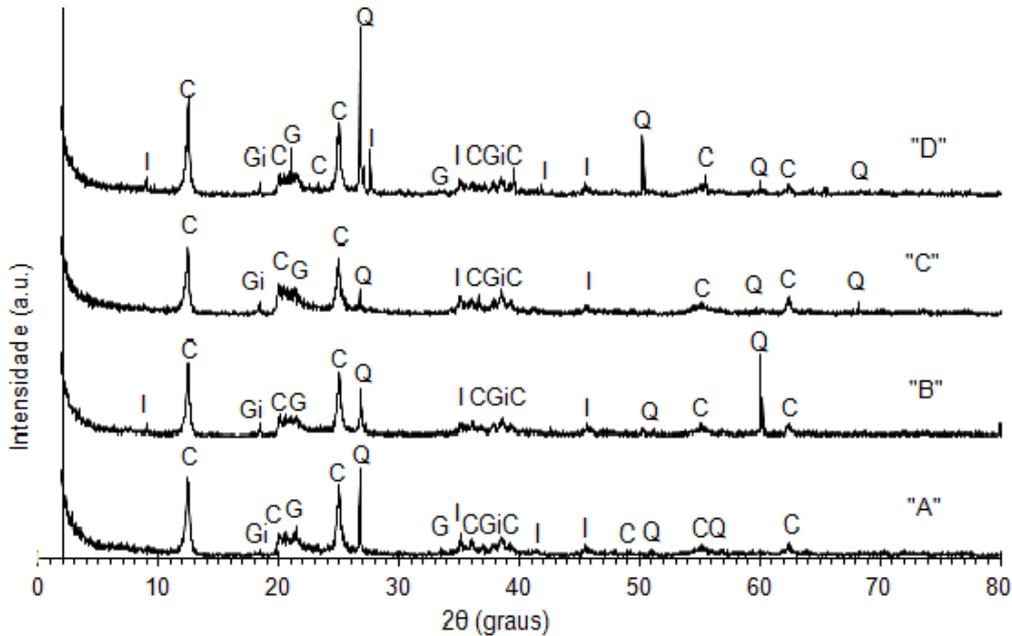


Fig. 2 – Difratograma de raios X das argilas A, B, C, D

Nota: C - caulinita (COD 1011045); G - goetita (COD 1008768); Gi - gibsitita (COD 1200016); I - ilita (COD 9013718); Q - quartzo (COD 9012602).

A Fig. 3 apresenta as imagens obtidas na calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e na derivada da termogravimetria (DTG) das argilas. O comportamento térmico das quatro argilas é bem semelhante. O primeiro pico, endotérmico, ocorreu próximo a 100°C (curva DTG), onde há a perda de água livre existente entre as partículas. Por volta de 260°C o pico endotérmico ocorreu devido a combustão de matéria orgânica e perda de água dos hidróxidos, provavelmente da gibsitita e da goetita. A presença dos hidróxidos resulta na necessidade de energia adicional para sua decomposição.

O pico endotérmico de maior intensidade ocorreu em cerca de 500°C, característico da perda de hidroxilas dos argilominerais do grupo da caulinita. Após 500°C, com a saída de água, a cristalinidade desaparece e começa a se formar a

metacaulinita, que é amorfa e metaestável. Não se observou no gráfico a fase de vitrificação que iniciaria em cerca de 900°C com a formação do espinélio, nem a nucleação de mulita a partir de 970°C.

No gráfico TG (Fig. 3), que apresenta a perda de massa com o aumento da temperatura, pode-se verificar que a maior perda de massa nas argilas ocorreu devido a desidroxilação da caulinita em cerca de 500°C, e o valor total da perda de massa foi de cerca de: 15% (argila A), 16% (argila B), 18% (argila C) e 12% (argila D), valores coerentes para argilas cauliniticas ⁽²⁾ e que corroboram os valores encontrados na FRX.

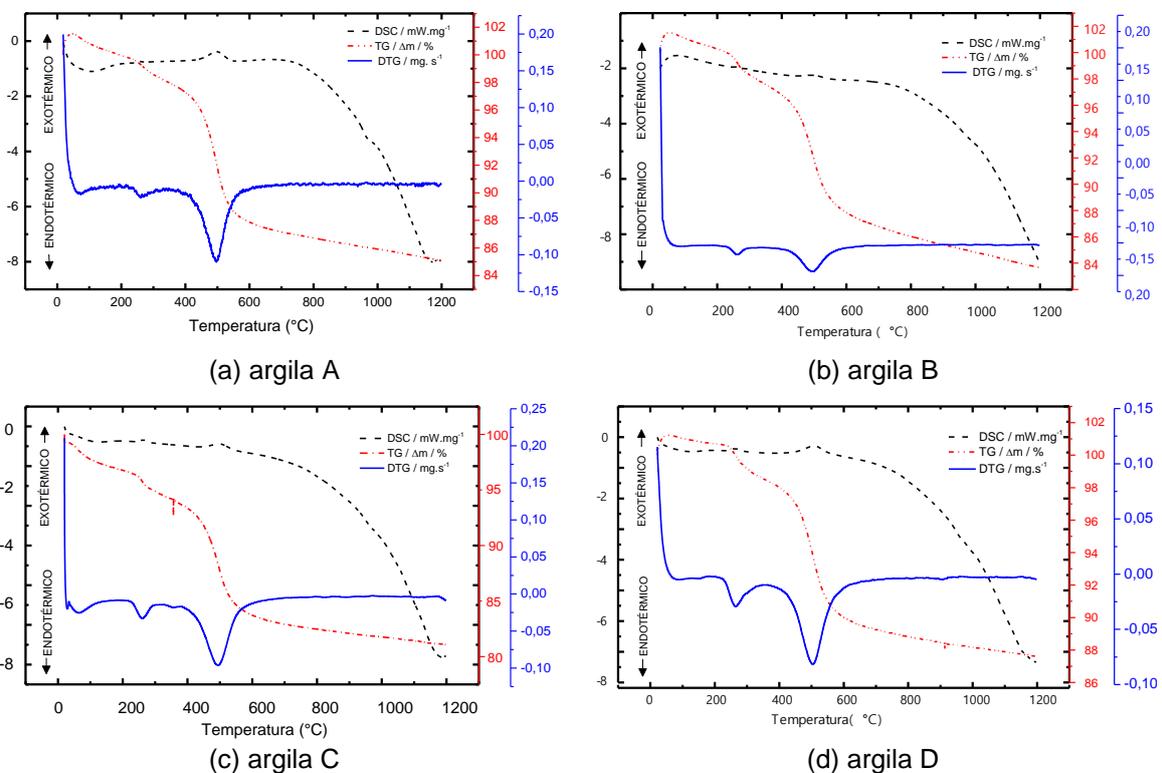


Fig. 3 – Curvas DSC/TG/DTG das argilas A, B, C e D

A Fig. 4 apresenta as curvas de distribuição granulométrica das argilas. Obtém-se com a curva o diâmetro efetivo (d_{10}), valor que corresponde ao ponto de 10%, tal que 10% das partículas da argila possuem diâmetro inferiores a ele. Os diâmetros efetivos (d_{10}) são: argila A de 1,825 μm , argila B de 2,935 μm , argila C de 2,061 μm , argila D de 2,917 μm . Por meio dos dados obtidos nas 4 argilas observa-se que de 7% a 14% dos grãos são menores que 2 μm ; 48% a 72% dos grãos tem

tamanhos entre 2 μm e 20 μm e 14% a 45% dos grãos são maiores que 20 μm . O que indica que as argilas possuem baixa “fração argila” (grãos menores que 2 μm).

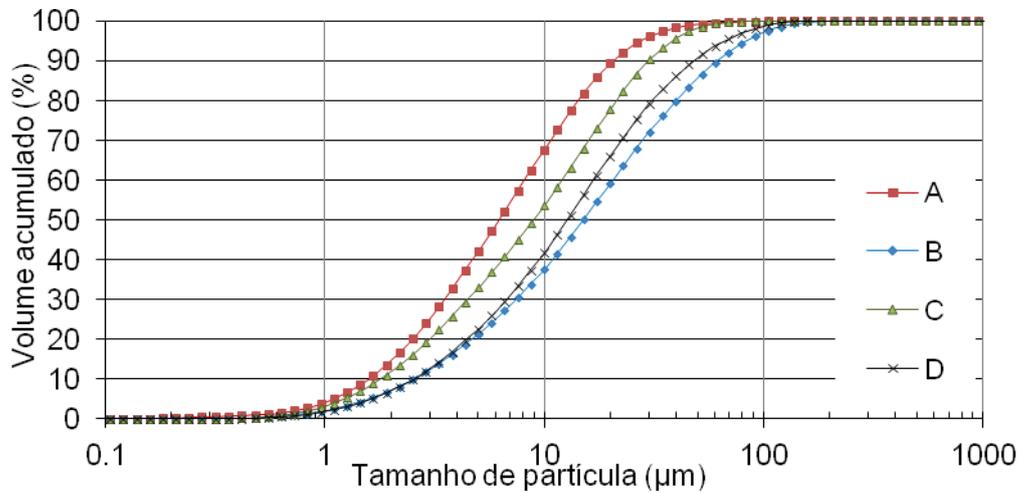


Fig. 4 – Gráfico de distribuição granulométrica das argilas A, B, C e D

Os limites de Atterberg são apresentados na Tab. 2. O índice de plasticidade (IP) indica que as argilas são altamente plásticas ($IP \geq 15$), o que pode ser relacionado à presença de matéria orgânica, que influencia no valores obtidos na perda ao fogo, de 12,6% à 14,3%. Esse valor de IP faz as argilas demandarem uma quantidade maior de água na conformação, o que deve exigir secagem mais prolongada. Entretanto, resulta em resistência mecânica à seco satisfatória devido a boa coesão entre os argilominerais presentes na argila altamente plástica ⁽¹⁷⁾.

Quanto ao limite de plasticidade (LP), em se tratando de argilas caulínicas, os valores encontrados estão dentro do intervalo de 8,9% a 56,3% ⁽²⁾.

Tabela 2 - Limites de Atterberg

Argila	Limite de liquidez	Limite de plasticidade	Índice de plasticidade
	LL (%)	LP (%)	IP (%)
A	76,16	37,34	38,82
B	58,62	37,50	21,12
C	67,46	42,00	25,46
D	59,61	38,37	21,24

Os resultados obtidos das características cerâmicas nos corpos de prova são apresentados na Tab. 3.

As argilas A e C atendem ao valor mínimo de 6,0 MPa para tensão de ruptura à flexão após queima (TR_Q), sendo que a argila C apresenta o maior valor de massa específica aparente (MEA), ou seja apresenta maior compactidade e resistência mecânica em relação às outras argilas. As argilas B, C, e D atenderam ao valor máximo de 25% para a absorção de água (AA), enquanto a argila A e a mistura (4ARG) não atenderam. Já a porosidade aparente (PA), com limite máximo de 35%, não foi atendida por nenhuma argila ou pela mistura delas, fato que já havia sido observado devido à alta perda ao fogo das argilas.

Os valores de perda de massa na queima (PF) das argilas não sofreu grande variação e corresponde aos valores encontrados na FRX, tal valor pode contribuir para o aumento na porosidade das peças.

Os baixos valores das retrações lineares após secagem (RLs) e após queima (RL_Q) não representaram fonte de defeitos nas peças.

Tabela 3 – Valores médios das características cerâmicas

Argila	PF (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	RLs (%)	RL _Q (%)	TR _Q (MPa)
A	13,20	25,67	41,62	1,62	0,02	3,67	<u>7,27</u>
B	12,62	24,77	41,34	1,62	0,07	2,36	4,23
C	14,33	24,32	39,80	<u>1,65</u>	0,13	3,93	<u>8,85</u>
D	12,16	24,17	39,33	1,63	0,11	1,74	3,71
4ARG	12,49	25,10	40,78	1,63	0,09	1,63	4,35
Ref. ⁽²⁾	-	≤25,00	≤35,00	1,50 a 2,00	3 a 10*	2 a 17*	> 6,00

Nota: PF=perda de massa ao fogo; AA=absorção de água; PA=porosidade aparente; MEA=massa específica aparente; RLs=retração linear de secagem; RL_Q=retração linear de queima; TR_Q=tensão de ruptura à flexão; 4ARG=mistura com as 4 argilas; Ref⁽²⁾=Souza Santos(1975); *=valores para argila caulínica.

CONCLUSÕES

A caracterização química e mineralógica das argilas A, B, C e D demonstrou que o mineral predominante é a caulinita, sendo as argilas consideradas como “sílica aluminosas”. As argilas contêm teores de quartzo e de ferro adequados. As

amostras possuem distribuição granulométrica com baixo teor da “fração argila”, mas apresentam alta plasticidade.

As argilas A e C atenderam ao valor mínimo de tensão de ruptura à flexão após queima, sendo que a argila C apresentou o maior valor de MEA (massa específica aparente), ou seja, é a argila que apresentou maior compactidade e resistência mecânica. As argilas B, C, e D atenderam ao valor máximo de 25% para a absorção de água. Já a porosidade não foi atendida por nenhuma argila ou pela mistura delas.

A mistura formada pelas 4 argilas não atende aos valores das argilas-padrão brasileiras para uso em cerâmica vermelha encontrados na literatura quanto à porosidade aparente, absorção de água e resistência mecânica. Possíveis intervenções no processo produtivo, tal como, o aumento da temperatura de queima dos produtos na fábrica pode ser sugerido no sentido de atender aos limites especificados; além de um estudo na mistura industrial para aumentar o teor da argila C na dosagem, a qual obteve melhores resultados nas características cerâmicas avaliadas.

Com o estudo pode-se concluir que a caracterização tecnológica das argilas e da mistura argilosa formada permite verificar se são adequadas ou não para produção de cerâmica vermelha, bem como, a necessidade de adequações no processo produtivo para melhoria de qualidade dos produtos finais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IFES e à EPUSP/PMT.

REFERÊNCIAS

- (1) CALLISTER, W.D. ***Ciência e engenharia de materiais: uma introdução***. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- (2) SOUZA SANTOS P. ***Tecnologia das argilas***. Vol.1-2. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.
- (3) PETRUCCI, E.G.R. ***Materiais de construção***. 4ª Edição. Porto Alegre: Editora Globo, 1979.
- (4) SANTOS, R.C.; SANTANA, L.N.L.; MACEDO, R.S.; SILVA, B.J. Formulação de massas cerâmicas para a produção de telhas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Santa Catarina, RS, 2012. ***Anais...*** RS:

METALLUM, 2012. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/trabalhos-completos-cbecimat.php>. acesso em: 01 de março 2014.

(5) Reis, A.S.; Junca, E.; Grillo, F. F.; Della-Sagrillo, V.P.; Valenzuela-Diaz, F. R. Caracterização de argila para utilização em cerâmica vermelha estrutural. In: 69º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP, 2014. **Anais...** SP: ABM, 2014.

(6) Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER). **Dados oficiais** (online). Rio de Janeiro. 2014. Disponível em: <http://www.anicer.com.br/index.asp?pg=institucional.asp&secao=3&categoria=60&selMenu=4>. Acesso em: 28/02/2014.

(7) MORAIS, D.M.; SPOSTO, R.M. Propriedades tecnológicas e mineralógicas das argilas e suas influências na qualidade de blocos cerâmicos de vedação que abastecem o mercado do Distrito Federal. **Cerâmica Industrial, BR, v.11, p. 35-38, 2006.**

(8) Macedo, R.S.; Menezes, R.R.; Neves, G.A.; Ferreira, H.C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica, BR, v. 54, p. 411-417, 2008.**

(9) Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 6459**: Solo – determinação de limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

(10) _____. **NBR 7180**: Solo – determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

(11) COD – Crystallography Open Database. 2015. Disponível em: <http://www.crystallography.net/>. Acesso em 23 fev. 2015.

(12) DIAS, C. A. C. M. **Reciclagem de lama de alto forno em cerâmica vermelha**. 2011. 142 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2011.

(13) VIEIRA, C. M. F.; PEÇANHA, L. A.; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de resíduo de serragem de granito em massa de cerâmica vermelha. **Vértices. Ano 5. n.3, p.143-157, set/dez 2003.** Disponível em: <http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/vertices/article/view/1809-2667.20030024/114>. Acesso em: 18 set. 2015.

(14) VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R.M. Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication. **Revista Cerâmica, São Paulo, n. 57, p. 319-323, 2011.**

(15) PRADO, C. M. O. **Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe**. 2011. 62 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2011.

- (16) SALES JR, J. C. C. ***Avaliação da potencialidade de argilas de queima clara como matérias-primas para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos***. 2008, 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFRN/Natal, RN.
- (17) Vieira, C.M.F.; Dias, C.A.C.M.; Mothé, A.V.; Sanches, R.; Monteiro, S.N. Incorporation of blast furnace sludge into red ceramic. ***Cerâmica, BR, v. 53, p. 381-387, 2007.***

CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF CERAMIC PROPERTIES OF CLAY USED IN STRUCTURAL CERAMICS

ABSTRACT

The Brazilian red ceramic industry monthly consumes about 10.3 million tons of clay, its main raw material. In most potteries, characterization of the clay is made empirically, which can result in tiles and blocks not according to standards. This sense, this paper aims to characterize clays used in the manufacturing of red ceramic products in factory located in Colatina-ES, which appears as a ceramic pole with about twenty small and midsize industries. The clays were characterized by: X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermal analysis (TG/DSC), granulometry and Atterberg limits. Specimens of clay and mixture containing four clays were shaped. Specimens were shaped, dried at 110°C, and burned in a kiln for 24 h. The ceramics and mechanical characteristics were evaluated: flexural strength, water absorption, apparent porosity, apparent specific mass and shrinkage by drying and firing. The characterization showed that kaolinic clay presents high plasticity, but high porosity. The mixture formed by the four clays does not meet the requirements of the Brazilian standard clays for red ceramic.

Key-Words: clay, characterization, red ceramic.