

# Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha

## *(Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication)*

C. M. F. Vieira, R. M. Pinheiro

Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF  
Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, RJ 28013-602  
vieira@uenf.br; regina@uenf.br

### Resumo

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da variação, na composição de massa cerâmica, dos dois principais tipos de argilas de Campos dos Goytacazes, norte do Estado do Rio de Janeiro, no processamento e na performance técnica da cerâmica vermelha. As argilas, denominadas de “forte” e “fraca”, foram inicialmente submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, química e física. Em seguida, foram preparadas composições variando a quantidade das argilas. A plasticidade foi avaliada pelo método de Atterberg. Foram preparados corpos de prova por prensagem uniaxial a 20 MPa para queima a 900 °C. As propriedades tecnológicas avaliadas foram: retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão. Os resultados indicaram que as argilas são mineralogicamente semelhantes com a presença de caulinita, quartzo, gibbsite e mica muscovita. A argila “fraca” reduz significativamente a absorção de água e retração linear de queima da cerâmica. Entretanto, ocorre também uma redução da resistência mecânica. Este comportamento é atribuído à maior presença de quartzo.

**Palavras-chave:** argilas, caracterização, processamento, propriedades, telhas.

### Abstract

*This work has for objective to evaluate the effect of the variation, in the ceramic body composition, of the two main types of clays from Campos dos Goytacazes north of the State of Rio de Janeiro, in the processing and technical performance of the red ceramic. The clays designated as “strong” and “weak” were previously submitted to mineralogical, chemical and physical characterization tests. In the sequence, compositions were prepared varying the amount of the clays. The plasticity of the clays was determined by the Atterberg method. Specimens were prepared by uniaxial pressing at 20 MPa before firing at 900 °C. The technological properties evaluated were: linear shrinkage, water absorption and flexural strength. The results showed that the clays are mineralogically similar with the presence of kaolinite, quartz, gibbsite and muscovite mica. The “weak” clay significantly decreases the water absorption and the firing linear shrinkage of the compositions. However, it was also observed a decrease in the mechanical strength. This behavior is due to the presence of quartz in a higher amount.*

**Keywords:** clays, characterization, processing, properties, roofing tiles, sintering, lanthanum chromite, interconnector, SOFC.

## INTRODUÇÃO

No município de Campos dos Goytacazes são encontrados, basicamente, cinco tipos de argilas constantemente exploradas para a fabricação de cerâmica vermelha [1, 2]. À exceção da argila denominada de carolinho, às demais não apresentam uma denominação comum, sendo referenciadas comparativamente entre si pelo maior ou menor teor de areia presente. As argilas mais arenosas são denominadas de “fracas” ou “magras”. Já as argilas menos arenosas são denominadas de “fortes” ou “gordas”. Apesar da coloração das argilas não ser utilizada num consenso geral para denominá-las, pode-se correlacionar as argilas de coloração amarela, ricas em compostos de ferro, como do tipo “fraca” e as argilas de coloração amarela-acinzentada, cinza, com teor de compostos de ferro ao redor de 3 a 4%, e preta, com

teor de matéria orgânica de aproximadamente 3 a 4%, como as do tipo “forte”. As argilas de Campos dos Goytacazes já foram extensivamente estudadas em trabalhos anteriores [1-4], sendo que apresentam como características principais a predominância da caulinita e a elevada plasticidade.

As massas cerâmicas locais são geralmente elaboradas empiricamente pelas indústrias através da mistura das argilas “forte” e “fraca”. Eventualmente, algumas cerâmicas utilizam areia do tipo quartzosa na composição de massa. A composição desta mistura é bastante variável e depende do tipo de argila utilizada, do tipo de produto que se deseja fabricar e das próprias características das argilas na frente de lavra. Entretanto, não existe na literatura técnica-científica informações a respeito da otimização desta mistura.

Neste sentido, este trabalho pretende determinar a composição de massa mais adequada entre as principais

argilas de Campos dos Goytacazes que permita a fabricação de telhas cerâmicas com otimização de desempenho técnico sem prejudicar sua trabalhabilidade/plasticidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram elaboradas cinco formulações de massas cerâmicas utilizando argilas do município de Campos dos Goytacazes, denominadas argila "forte" (Fo) e argila "fraca" (Fr). As massas diferenciam pela porcentagem em peso das matérias-primas da seguinte forma: 100% (Fo), 70% (7Fo3Fr), 50% (FoFr), 30% (3Fo7Fr) e 0% (Fr) de argila forte. Após coleta das matérias-primas nas jazidas, estas foram inicialmente secas em estufa a 110 °C, desagregadas com pilão manual e submetidas a ensaios de caracterização: difração de raios X, composição química, distribuição de tamanho de partícula, análises termo-gravimétrica e termo-diferencial e plasticidade. Para os ensaios de difração de raios X - DRX, foram utilizadas amostras em forma de pó em difratômetro marca Sheifert, modelo URD 65, operando com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  e  $2\theta$  variando de 5° a 40°. A composição química das massas foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X em equipamento Philips PW 2400. A distribuição de tamanho de partículas das argilas foi determinada por combinação de técnicas de peneiramento e sedimentação por gravimetria de acordo com norma técnica [5]. As análises térmica-diferencial, ATD, e termo-gravimétrica, TG, foram realizadas num módulo de análise simultâneo TA Instr. SDT2960. A taxa de aquecimento foi 10 °C/min com atmosfera de ar. A plasticidade das argilas foi determinada pelo método de Atterberg, de acordo com normas técnicas [6, 7].

As composições foram homogeneizadas a seco em bateadeira durante 15 min. Foram confeccionados corpos de prova por prensagem uniaxial a 20 MPa e com 8% de umidade em matriz de aço no tamanho 114,3 x 25,4 x 10 mm<sup>3</sup>. Em seguida os corpos foram secos em estufa a 110 °C até peso constante. A queima foi realizada a 900 °C com taxa de aquecimento/resfriamento 3 °C/min e tempo de patamar 60 min. As propriedades tecnológicas avaliadas foram densidade aparente a seco e de queima, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão (3 pontos).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios X das argilas Fo e Fr. Ambas argilas apresentam composição mineralógica similar, sendo observados picos de difração correspondentes da caulinita -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , quartzo -  $\text{SiO}_2$ , gibbsite -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e mica moscovita -  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A caulinita é o argilomineral presente no caulim e em muitas argilas utilizadas para fabricação de produtos cerâmicos destinados à construção civil. Como base nas fases identificadas, este mineral é o responsável pelo desenvolvimento de plasticidade nas argilas estudadas. O quartzo se constitui como a principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e

inerte durante a queima. A gibbsite contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A mica moscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Em tamanho de partícula reduzido, a mica moscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos.

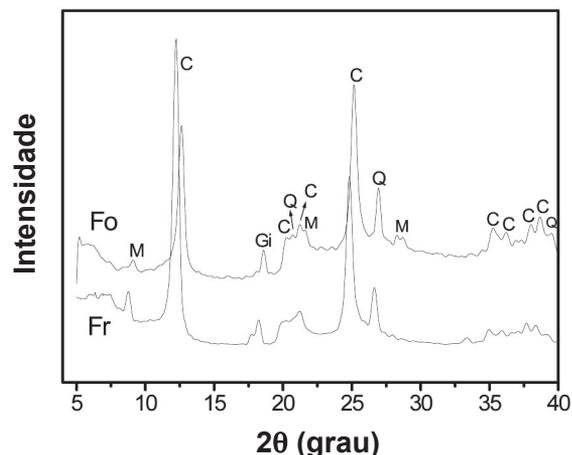


Figura 1: DRX das argilas. C = caulinita; Gi = gibbsite; M = mica moscovita; Q = quartzo.

[Figure 1: XRD of the clays. C = kaolinite; Gi = gibbsite; M = muscovite mica; Q = quartz.]

De acordo com a Tabela I, as argilas Fo e Fr apresentam composição química tipicamente caulinitica, com elevado teor relativo de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), baixo percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e baixo teor de fundentes alcalinos ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ). Argilas ditas fundentes, de predominância ílítica, apresentam menor teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e maiores teores de  $\text{SiO}_2$  e óxidos alcalinos  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  que as argilas cauliniticas [8-10]. É possível notar na Tabela I que as argilas "forte" e "fraca" apresentam uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,88 e 2,60, respectivamente. Quanto mais próxima for esta relação de 1,18, correspondente à caulinita teórica, maior será a quantidade de caulinita presente na argila. Desta forma, a argila "forte" possui maior quantidade de caulinita e menor teor de  $\text{SiO}_2$  livre, na forma de quartzo, em comparação com a argila "fraca". Há percentuais elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , responsável pela coloração avermelhada da cerâmica após queima. Nota-se também que as argilas apresentam uma perda ao fogo, PF, excessiva. A massa de telhas de elevada qualidade apresentam valores de PF compreendidos entre 5 a 7% [11]. Esta PF é atribuída, sobretudo, à eliminação de hidroxilas da caulinita conforme será mostrado mais adiante nas curvas de ATD/TG. Uma perda ao fogo excessiva acarreta retração e porosidade durante a queima.

A Fig. 2 apresenta a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. As diferentes faixas de tamanho de partícula estão associadas à fração argila, silte e areia fina e areia grossa, de acordo com classificação granulométrica dos solos da International Society of Soil Science [12]. A argila Fo apresenta maior teor de partículas com diâmetro

Tabela I - Composição química das argilas (% em peso).  
 [Table I - Chemical composition of the clays (wt.%).]

Matérias-primas	Determinações								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PF
Argila Fo	48,84	25,94	9,14	1,30	0,30	0,83	1,91	0,46	12,06
Argila Fr	55,75	21,48	8,55	1,18	0,39	0,98	2,27	0,74	8,30

esférico equivalente < 2 µm, as quais estão associadas predominantemente aos argilominerais. No caso das argilas estudadas, pode-se correlacionar esta fração granulométrica à caulinita. A argila Fo apresenta ainda menor teor de areia em comparação com a argila Fr. As partículas de areia, sobretudo, as de tamanho grosseiro são problemáticas para a etapa de queima da cerâmica devido ao risco de aparecimento de trincas causadas pela transformação alotrópica do quartzo em temperaturas da ordem de 570 °C [13], acarretando redução da resistência mecânica das peças. Por outro lado, a presença de areia é importante para ajustar a plasticidade/trabalhabilidade da argila e para reduzir a retração de secagem e queima. O percentual de areia presente em massa de cerâmica vermelha normalmente situa-se aproximadamente entre 15 a 30% [14].

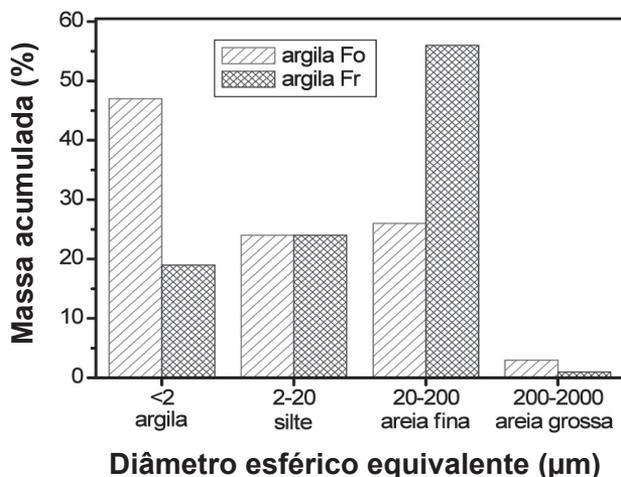


Figura 2: Distribuição de tamanho de partículas das argilas (% em peso).

[Figure 2: Particle size distribution of the clays (wt.%).]

A Fig. 3 apresenta uma avaliação da adequabilidade à de extrusão das argilas por meio dos limites de Atterberg [15]. O desenvolvimento de plasticidade em argilas, em mistura com água, é de fundamental importância e fundamenta sua utilização desde a antiguidade para a obtenção de diversos produtos cerâmicos. O método de Atterberg determina o intervalo de umidade em que uma argila ou massa argilosa possa ser moldável. Para isso, definiu-se um limite de plasticidade LP que indica a quantidade de água mínima para alcançar o estado plástico e o limite de liquidez LL que indica a quantidade máxima de água que o material suporta sem alterar seu estado plástico. Acima deste limite,

a argila ou massa argilosa não apresenta consistência para ser moldável. O índice de plasticidade IP se define como a diferença entre o LL e LP. Considera-se na literatura que as argilas ou massa argilosa devem apresentar um IP mínimo de 10% [16]. Valores menores podem ser problemáticos para o processamento cerâmico, pois se encontram dentro dos limites de tolerância utilizados pelas indústrias, podendo acarretar mudança de consistência da argila ou massa argilosa. As argilas apresentam IP bem superior a 10%. Já o limite de plasticidade recomendável para uma extrusão ótima situa-se aproximadamente entre 18 a 25%. Neste caso, as duas argilas apresentam um excessivo valor de LP, sobretudo, a argila Fo. Elevado valor de LP acarreta uma maior quantidade de água de conformação. A consequência disto é que haverá uma maior dificuldade de secagem. Devido à plasticidade excessiva, a argila Fo localiza-se fora da região de extrusão aceitável. Já a argila Fr localiza-se próxima da região de extrusão ótima.

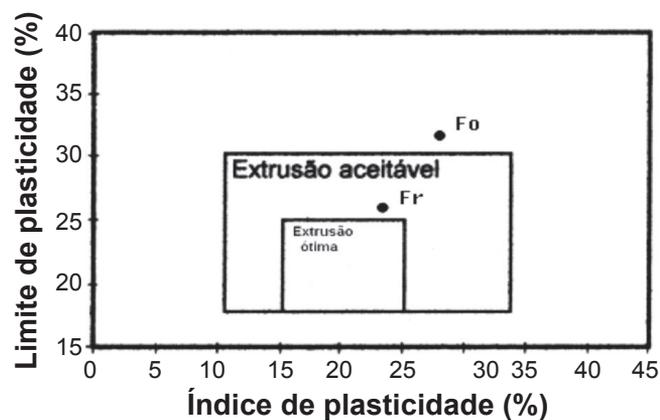


Figura 3: Prognóstico de extrusão das argilas.

[Figure 3: Extrusion prognosis of the clays.]

A Fig. 4 apresenta as curvas de ATD/TG/DTG das argilas Fo e Fr. É possível observar que as duas argilas apresentam comportamento térmico semelhante, diferenciando basicamente no teor de perda de massa. Isto está associado a um menor teor de argilomineral do tipo caulinita na argila Fr. De acordo com a Fig. 4, nota-se que as argilas apresentam reações endotérmicas ao redor de 260 °C. A existência destes picos está relacionada com a eliminação de água de hidróxidos de alumínio (gibbsite). A existência de 2 picos endotérmicos por volta de 260 °C na argila Fr pode estar associada à energia de ligação das moléculas de água. A eliminação de água da gibbsite confere

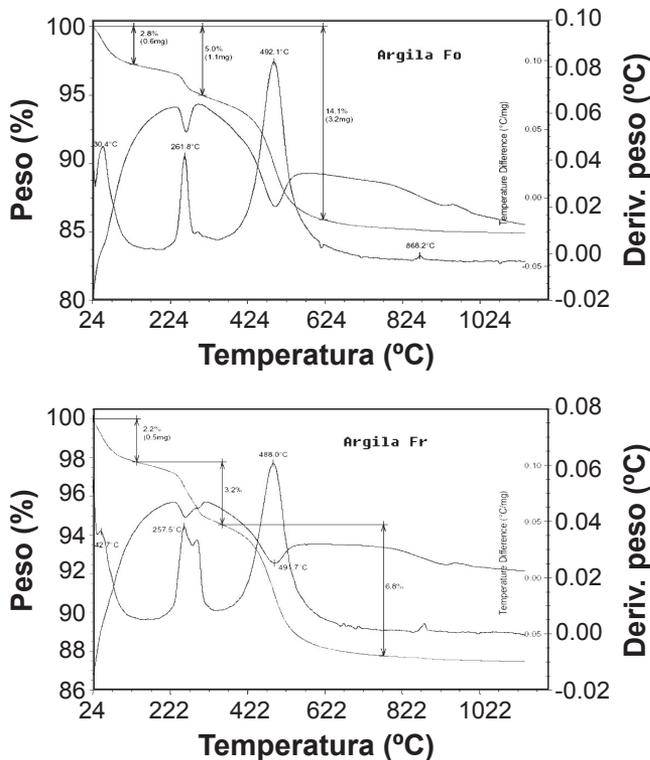


Figura 4: Curvas de ATD/TG/DTG das argilas.  
[Figure 4: DTA/TG/DTG curves of the clays.]

uma perda de massa de 2,2 e 3,2% para as argilas Fo e Fr, respectivamente. Outra reação endotérmica é observada nas curvas de ATD das argilas Fo e Fr em temperaturas próximas a 490 °C, atribuída à eliminação das hidroxilas da caulinita. As correspondentes perdas de massa são de 9,1% e 6,8% para as argilas Fo e Fr, respectivamente. Por fim, as argilas apresentam um pequeno pico exotérmico em temperaturas ao redor de 950 °C, característico da formação de novas fases a partir da decomposição da metacaulinita.

A Fig. 5 apresenta a densidade a seco e de queima das composições estudadas. A argila Fr apresenta um grau de empacotamento a seco, indicado pela densidade aparente, superior ao da argila Fo. Isto pode estar relacionado com a quantidade de areia presente nas argilas. A areia com seu tamanho de partícula maior que a caulinita pode estar contribuindo para otimizar o empacotamento das partículas dos diversos constituintes mineralógicos presente na argila. Nota-se também que as composições elaboradas com a mistura da argila Fo com a argila Fr, 5Fo5Fr e 3Fo7Fr, apresentam densidade a seco similares ao da argila Fo. Já a composição 7Fo3Fr apresenta uma densidade a seco ligeiramente superior ao da argila Fo. Isto pode ter ocorrido devido a uma variação no teor de água utilizada para conformação dos corpos-de-prova, já que o seu teor de quartzo só é superior ao da argila Fo.

A Fig. 5 ilustra ainda que todas as composições tiveram redução na densidade após a etapa de queima. Isto evidencia que para a temperatura de queima utilizada, 900 °C, ocorreu sinterização dos corpos de prova sem densificação. Este comportamento é atribuído ao caráter refratário das matérias-

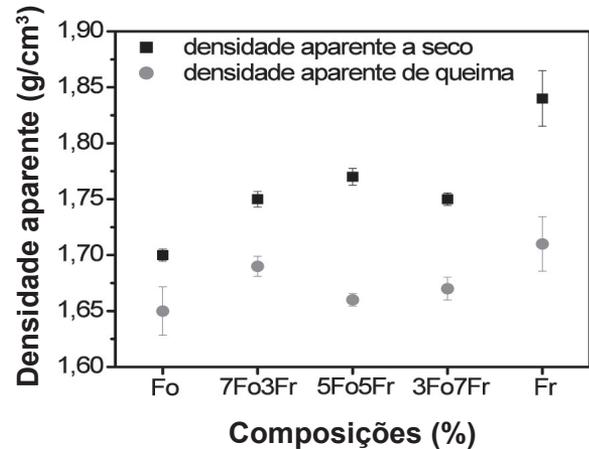


Figura 5: Densidade aparente das composições.  
[Figure 5: Bulk density of the compositions.]

primas utilizadas, devido à predominância da caulinita. A argila Fr, mesmo com uma maior quantidade de areia, que atua como inerte durante a queima, apresenta uma densidade aparente de queima superior à argila Fo. Isto mostra que na temperatura de 900 °C, os mecanismos de sinterização de argilas cauliniticas são pouco desenvolvidos e que o grau de empacotamento a seco influencia de forma significativa na porosidade das cerâmicas obtidas a partir de argilas cauliniticas. Outro fator que contribuiu para a obtenção de um menor valor de densidade aparente de queima para a argila Fo é sua elevada perda de massa. A eliminação de grupos de hidroxilas da caulinita e da gibsita também contribui para o incremento da porosidade.

A Fig. 6 apresenta a absorção de água e a retração linear das composições investigadas. Observa-se uma redução na absorção de água de acordo com a diminuição no teor da argila “forte”. Como a absorção de água é uma propriedade relacionada com a porosidade aberta do material, este comportamento ocorre basicamente por dois motivos. O primeiro é atribuído ao menor grau de empacotamento a seco da argila Fo. O segundo é a contribuição da perda de

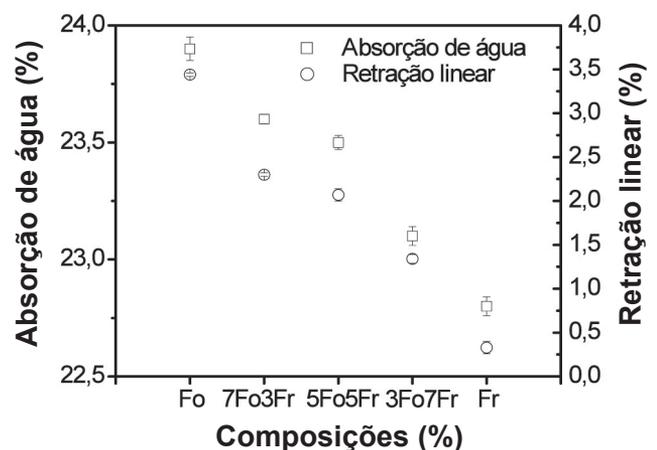


Figura 6: Absorção de água e retração linear das composições.  
[Figure 6: Water absorption and linear shrinkage of the compositions of the compositions.]

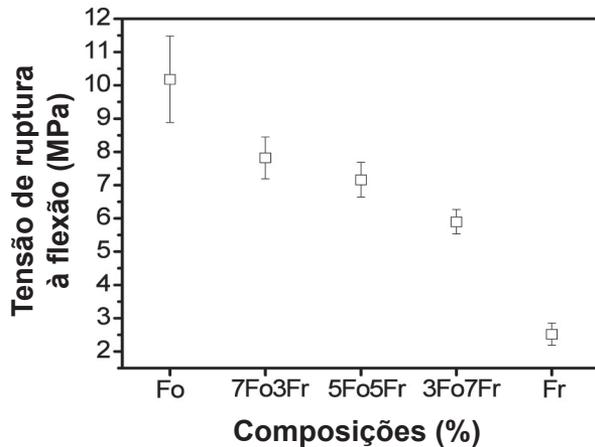


Figura 7: Tensão de ruptura à flexão das composições.  
[Figure 7: Flexural rupture strength of the compositions.]

massa durante a queima para o incremento da porosidade.

Com relação à retração linear, nota-se uma redução com a diminuição do teor da argila “forte”. Esta queda nos valores de retração linear se dá devido à redução da perda de massa para maiores percentuais de incorporação de argila “fraca” e à maior quantidade de areia que atua como inerte durante a queima. O maior grau de empacotamento a seco da argila “fraca” em comparação com a argila “forte” também contribui para este comportamento.

A Fig. 7 apresenta a tensão de ruptura à flexão das composições. Ocorre uma redução da resistência mecânica com o aumento do teor de argila “fraca”. Isto é atribuído à maior presença de areia nesta argila, conforme mostrado na Fig. 2. As partículas de areia na forma de quartzo apresentam um comportamento bem conhecido na literatura com alteração de volume, devido à transformação alotrópica, em temperaturas em torno de 573 °C. Isto pode ocasionar trincas ao redor das partículas de quartzo, sobretudo durante o resfriamento.

## CONCLUSÕES

As argilas Fo e Fr são tipicamente caulíníticas. De acordo com a granulometria, a argila “forte” apresenta uma menor quantidade de quartzo em comparação com a argila “fraca” e maior quantidade de caulinita. A plasticidade da argila “forte” é considerada excessiva para os parâmetros de processamento atualmente empregados pelas indústrias de ponta. Já a argila “fraca” apresenta uma plasticidade quase ideal. Devido ao seu menor grau de empacotamento a seco e maior perda de massa durante a queima, a argila “forte” apresenta maiores valores de absorção de água e de retração linear de queima que a argila “fraca”. Entretanto, devido ao menor teor de areia, a argila “forte” apresenta maior

resistência mecânica em comparação com a argila “fraca”. Apesar da redução da resistência mecânica, a utilização da argila “fraca” na composição da massa cerâmica para telhas se faz necessária para ajustar a plasticidade/trabalhabilidade da massa e reduzir a retração linear de queima, bem como a absorção de água.

## AGRADECIMENTOS

À FAPERJ (Proc. E-26/103.023/2008) e ao CNPq (Proc. 306027/2008-9).

## REFERÊNCIAS

- [1] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, *Tile & Brick Int.* **18**, 3 (2002) 152-157.
- [2] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, *Appl. Clay Sci.* **27**, 3-4 (2004) 229-234.
- [3] J. Alexandre, F. S. Albuquerque Jr., G. C. Xavier, *Ceram. Ind.* **11** (2006) 17-20.
- [4] B. C. A. Pinheiro, A. G. P. da Silva, J. N. F. Holanda, *Silicates Industriels* **73** (2008) 57-61.
- [5] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, Determinação da Análise Granulométrica dos solos, NBR - 7181-84 (1984).
- [6] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, Determinação do Limite de Plasticidade, NBR - 7180, Rio de Janeiro (1984).
- [7] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, Determinação do Limite de Liquidez, NBR - 6459, Rio de Janeiro (1984).
- [8] C. V. Santos, A. A. P. Chagas, J. Castral Jr, *Anais do 43º Cong. Bras. Ceram., Florianópolis, SC* (1999).
- [9] V. Beltrán, V. Bagan, E. Sanchez, F. Negre, *Tecnica Cerâmica* **164** (1988) 280-287.
- [10] C. R. Oliveira, J. Castral Jr., C. V. dos Santos, C. Bolfarini, L. C. Chiari, *Anais do 44º Cong. Bras. Ceram., São Pedro, SP* (2000) 19001.
- [11] C. M. F. Vieira, T. M. Soares, S. N. Monteiro, *Cerâmica* **49**, 312 (2003) 245-250.
- [12] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia das Argilas*, 2ª Ed., Vol. 1, Edgard Blücher, S. Paulo, SP (1989) 408.
- [13] W. M. Carty, U. Senepati, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1 (1998) 3-20.
- [14] E. Facincani, *Tecnología Cerámica - Cerâmica Estrutural*, Faenza Editrice do Brasil, S. Paulo, SP (2002) 28.
- [15] M. Marsigli, M. Dondi, *L'Industria dei Laterizi* **46** (1997) 214-222.
- [16] M. F. Abajo, *Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos*, Beralmar S. A, Espanha (2000) 130. (Rec. 15/06/2010, Rev. 25/10/2010, Ac. 30/12/2010)