



**Universidade Federal de Pernambuco**  
**Centro de Tecnologia e Geociências**  
**Escola de Engenharia de Pernambuco**  
**Programa de Pós Graduação em Engenharia Mineral – PPGEMinas**

**Pedro Ivo Gomes Negrão**

**Caracterização de uma ocorrência de material  
areno-caulinítico no município de Igarassu-PE para  
aproveitamento industrial**

**Recife, 2016**

Pedro Ivo Gomes Negrão

**Caracterização de uma ocorrência de material  
areno-caulinítico no município de Igarassu-PE para  
aproveitamento industrial**

Orientador: Prof. Dr. Júlio César de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Belarmino Barbosa Lira

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

**Recife, 2016**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

N385c

Negrão, Pedro Ivo Gomes

Caracterização de uma ocorrência de material areno-caulinítico no município de Igarassu-PE para aproveitamento industrial / Pedro Ivo Gomes Negrão - 2016.

105 folhas, Il.; Tab. e Abr.; Sigl.

Orientador: Prof. Drº. Júlio César de Souza.

Coorientador: Prof. Dr. Belarmino Barbosa Lira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2016.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Mineral. 2. Caulim. 3. Caracterização. 4. Difração de raios X. 5. Fluorescência de raios X. I. Souza, Júlio César de. (Orientador). II. Lira, Belarmino Barbosa.(Coorientador). III. Título.

UFPE

622.35CDD (22. ed.)

BCTG/2016-184



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL**  
**PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA**  
**DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE**

**"CARACTERIZAÇÃO DE UMA OCORRÊNCIA DE MATERIAL ARENO-  
CAULINITICO NO MUNICÍPIO DE IGARASSU-PE PARA APROVEITAMENTO  
INDUSTRIAL"**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Minerais Industriais**

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência  
do **Prof. JÚLIO CÉSAR DE SOUZA.**

**PEDRO IVO GOMES NEGRÃO, Aprovado.**

Recife, 29 de Março de 2016.

---

Prof. Dr. JÚLIO CÉSAR DE SOUZA – UFPE  
**- Orientador - (UFPE)**

---

Prof. Dr. BELARMINO BARBOSA LIRA  
**- Examinador Interno - (UFPB)**

---

Profa. Dra. RAQUEL FRANCO DE SOUZA  
**- Examinador Externo - (UFRN)**

## **Resumo**

As argilas compõem um grupo de matérias-primas muito importante devido a suas múltiplas funções industriais. Em especial o caulim, possui propriedades físicas e químicas que possibilitam a sua utilização no processo industrial de uma grande gama de produtos, desde matéria-prima para a indústria cerâmica, de carga e cobertura de papel, entre outras. Esta pesquisa objetivou descrever, através da caracterização mineralógica, análise química, análise granulométrica, ensaios tecnológicos e de plasticidade, as características do material areno-caulinítico sondado no município de Igarassu – PE, ocorrência localizada próxima ao bairro de Nova Cruz 2. O material foi coletado através de sondagem a trado, tendo as amostras passado por análise mineralógica por difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X, análise granulométrica, ensaios de plasticidade e foram confeccionados corpos de prova para a realização de ensaios tecnológicos. Os resultados obtidos foram comparados com as características de caulins de outros jazimentos descritos na literatura e com as especificações dos caulins aproveitados industrialmente.

Palavras-chave: Caulim, caracterização, difração de raios X, fluorescência de raios X.

## **Abstract**

Clays form a group of so important raw materials due to its multiple industrial functions. In particular, the kaolin has physical and chemical properties which allow its use at the industrial process a wide range of products from a raw material for ceramic industry, filler and paper coating, among others. This research aimed to describe through mineralogical characterization, chemical analysis, particle size analysis, technological tests and plasticity characteristics of sandy-kaolinitic materials collected in the city of Igarassu - PE, occurrence located near the Nova Cruz 2. The material was got by auger boring, the samples submitted to a mineralogical analysis through X ray diffraction, chemical analysis through X ray fluorescence, particle size analysis, plasticity tests and was prepared specimens to be performed for the technological tests. The results obtained were compared with the characteristics of kaolin of other deposits described in the literature and with the specifications of kaolin exploited industrially.

**Keywords:** Kaolin, characterization, X ray diffraction, X ray fluorescence.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa de localização .....	14
Figura 2 - Mapa geológico de Igarassu-PE .....	16
Figura 3 - Mapa dos maiores depósitos de ball clay do mundo .....	30
Figura 4 - Aparelho de Casagrande .....	33
Figura 5 - Aparelho de Casagrande .....	33
Figura 6 - Amostra antes e depois do ensaio de limite de liquidez .....	34
Figura 7 - Gráfico de plasticidade de Casagrande .....	35
Figura 8 - Escalas granulométricas.....	36
Figura 9 - Esquema do corpo de prova para a ruptura a flexão em três pontos .....	40
Figura 10 - Difração de raios x por um reticulado cristalino (lei de Bragg) .....	42
Figura 11 - Fluxograma: plano dos experimentos .....	44
Figura 12 - Fluxograma: separação areia - argila/silte .....	46
Figura 13 - Fluxograma: preparação de amostras para ensaio de DRX .....	47
Figura 14 - Fluxograma: preparação de amostras para ensaio de FRX.....	48
Figura 15 - Fluxograma: preparação de amostras para os ensaios de caracterização.....	49
Figura 16 - Fluxograma: preparação de amostra para ensaios cerâmicos .....	50
Figura 17A - Dispersor elétrico .....	51
Figura 17B - Proveta com mistura.....	51
Figura 17C - Densímetro .....	51
Figura 18 - Picnômetro .....	52
Figura 19 - Aparelho de Casagrande com material para ensaio .....	53
Figura 20 - Cilindro modelado com a amostra .....	54
Figura 21A - Porções de argila (13g) .....	55
Figura 21B - Molde de metal.....	55
Figura 21C - Prensa hidráulica .....	55
Figura 21D - Corpos de prova .....	55
Figura 22 - Gráficos dos Limites de liquidez .....	60
Figura 23 - Gráfico de plasticidade de Casagrande .....	61
Figura 24 - Prognóstico de extrusão das argilas .....	62
Figura 25 - Gráfico da análise granulométrica das partículas. ....	63

Figura 26 - Difratoograma de raios X indicando a mineralogia referente a fração areia da amostra AM-10. ....	64
Figura 27 - Difratoograma de raios X indicando a mineralogia referente a fração argila/silte da amostra AM-10. ....	65
Figura 28 - Perda ao fogo das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C .....	67
Figura 29 - Absorção de água das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.....	68
Figura 30 - Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C .....	69
Figura 31 - Massa específica aparente das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.....	69
Figura 32 - Retração linear de queima das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.....	70
Figura 33 - Modulo de ruptura à flexão das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.....	71

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Superfícies específicas próprias de alguns argilominerais .....	21
Tabela 2 - Características do quartzo para indústria.....	23
Tabela 3 - Series de plagioclásio .....	24
Tabela 4 - Características do feldspato para indústria de cerâmica branca e de vidro .....	25
Tabela 5 - Especificações dos caulins para as principais industrias.....	27
Tabela 6 - Reserva e produção mundial de caulim.....	31
Tabela 7 - Limites de consistência dos principais dos argilominerais .....	33
Tabela 8 - Qualificação quanto à plasticidade classificação proposta por JENKINS .....	35
Tabela 9 - Coordenadas dos furos de sondagem .....	45
Tabela 10 - Percentagem de areia e argila/silte .....	59
Tabela 11 - Limites de Atterberg.....	59
Tabela 12A - Resultado análise granulométrica.....	62
Tabela 12B - Resultado análise granulométrica .....	63
Tabela 13 - Análise química por fluorescência de raios X.....	65
Tabela 14 - Características cerâmicas corpos de prova da argila de Igarassu - PE.....	71
Tabela 15 - Características cerâmicas corpos de prova de argilas do Paraná. IPQ-1 .....	71
Tabela 16 - Características cerâmicas corpos de prova de argilas do Paraná. IPQ-2.....	71
Tabela 17 - Características cerâmicas corpos de prova de argilas do Paraná. IPQ-4.....	72

## Lista de Abreviaturas e Siglas

**AA** - Absorção de água

**AASHO** - American association of state highway and transportation officials

**ABNT** - Associação brasileira de normas técnicas

**ASTM** - American society for testing and materials

**CADAM** - Caulim da Amazônia

**CPRM** - Companhia de pesquisa de recursos minerais

**C** - Comprimento dos corpos de prova antes da secagem em estufa

**C<sub>q</sub>** - Comprimento dos corpos de prova após queima

**C<sub>s</sub>** - Comprimento dos corpos de prova após a secagem em estufa

**DNPM** - Departamento nacional de produção mineral

**DRX** - Difractometria de raios X

**E** - Espessura dos corpos de prova antes da queima

**E<sub>q</sub>** - Espessura dos corpos de prova após da queima

**FRX** - Fluorescência de raios X

**IP** - Índice de plasticidade

**IRCC** - Imerys Rio Capim

**L** - Largura dos corpos de prova antes da queima

**LL** – Limite de liquidez

**L<sub>q</sub>** - Largura dos corpos de prova após a queima

**LP** - Limite de plasticidade

**MEA** – Massa específica aparente

**P** - Massa dos corpos de prova antes da queima

**PA** – Porosidade aparente

**PF** - Perda ao fogo

**PPSA** - Pará Pigmentos

**P<sub>q</sub>** - Massa dos corpos de prova após a queima

**P<sub>qs</sub>** - Massa dos corpos de prova após a queima secos em estufa

**P<sub>qsb</sub>** - Massa dos corpos de prova queimados submersos em água

**P<sub>qu</sub>** - Massa dos corpos de prova queimados saturados de água

**RLS** - Retração linear após secagem

**RLQ** - Retração linear após a queima

**TRF** - Tensão de ruptura a flexão

# Sumário

1	Introdução.....	12
1.2	Estrutura do trabalho .....	12
1.3	Objetivos gerais .....	13
1.3.1	Objetivos específicos.....	13
1.4	Localização da área .....	13
1.5	Geologia .....	14
2	Revisão bibliográfica.....	17
2.1	Cerâmica.....	17
2.1.1	Matéria-prima cerâmica.....	17
2.1.1.1	Argila.....	17
2.1.1.2	Composição da matéria-prima cerâmica .....	19
2.1.1.3	Classificação.....	19
2.1.1.4	Propriedades .....	20
2.1.1.4.1	Granulometria e superfície específica .....	20
2.1.1.4.2	Resistência mecânica.....	21
2.1.1.4.3	Retração linear de secagem e queima.....	21
2.1.1.4.4	Comportamento térmico .....	21
2.1.2	Fração não argilosa.....	22
2.1.2.1	Quartzo .....	22
2.1.2.2	Carbonatos .....	23
2.1.2.3	Óxido de ferro.....	23
2.1.2.4	Feldspatos .....	24
2.1.2.5	Matéria orgânica .....	25
2.2	Caulim .....	25
2.2.1	Caulins primários.....	28
2.2.2	Caulins secundários .....	29
2.2.3	Produção e mercado do caulim.....	30
2.3	Ensaio.....	32
2.3.1	Limites de consistência.....	32
2.3.1.1	Limite de liquidez.....	33
2.3.1.2	Limite de plasticidade.....	34

2.3.1.3 Índice de plasticidade .....	34
2.3.2 Análise granulométrica.....	36
2.3.3 Ensaio tecnológicos .....	37
2.3.3.1 Retração linear.....	37
2.3.3.2 Perda ao fogo.....	37
2.3.3.3 Absorção de água.....	38
2.3.3.4 Porosidade aparente.....	38
2.3.3.5 Massa específica aparente .....	39
2.3.3.6 Tensão de ruptura a flexão .....	39
2.3.3.7 Cor.....	40
2.3.4 Análise mineralógica por difração de raios X.....	41
2.3.5 Análise química por fluorescência de raios X.....	42
3 Metodologia experimental.....	44
3.2 Preparação das amostras.....	45
3.2.1 Separação entre areia e argila/silte .....	45
3.2.2 Difração de raios X (DRX).....	46
3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX) .....	47
3.2.4 Ensaio de caracterização física .....	48
3.2.5 Ensaio cerâmicos.....	49
3.3 Análise granulométrica.....	50
3.3.1 Peneiramento fino.....	50
3.3.2 Sedimentação.....	50
3.3.3 Peso específico .....	51
3.4 Limites de consistência.....	52
3.4.1 Limite de liquidez.....	53
3.4.2 Limite de plasticidade.....	53
3.5 Corpos de prova cerâmicos.....	54
3.5.1 Confeção .....	54
3.5.2 Sinterização .....	55
3.6 Ensaio tecnológicos .....	55
3.6.1 Perda ao fogo.....	55
3.6.2 Absorção de água.....	56
3.6.3 Porosidade aparente.....	56
3.6.4 Massa específica aparente .....	56

3.6.5 Retração linear de queima .....	56
3.6.6 Tensão de ruptura a flexão.....	57
3.7 Difração de raios X (DRX).....	57
3.8 Fluorescência de raios X (FRX) .....	57
4 Resultados e discussão .....	59
4.1 Separação entre areia e argila/silte .....	59
4.2 Limites de consistência.....	59
4.3 Análise granulométrica.....	62
4.4 Difração de raios X (DRX).....	64
4.5 Fluorescência de raios X (FRX) .....	65
4.6 Ensaio tecnológicos .....	67
4.6.1 Perda ao fogo .....	67
4.6.2 Absorção de água.....	67
4.6.3 Porosidade aparente.....	68
4.6.4 Massa específica aparente .....	69
4.6.5 Retração linear de queima .....	70
4.6.6 Tensão de ruptura à flexão.....	70
5 Conclusões.....	73
Referências .....	75
APÊNDICE A – Resultados dos ensaios tecnológicos .....	82
APÊNDICE B – Gráficos de limite de liquidez .....	84
APÊNDICE C – Difractogramas de raio X.....	88

# 1 Introdução

O caulim possui propriedades físicas e químicas que possibilitam a sua utilização no processo industrial de uma grande gama de produtos desde tintas, catalisadores, matéria prima para indústria cerâmica, carga e cobertura de papel e borracha, entre outras. Entretanto para o caulim se adequar ao uso industrial, são necessários diversos processos de beneficiamento, com o intuito de melhorar as suas propriedades.

O estudo a seguir a seguir tem como o objetivo realizar uma caracterização mineralógica, tecnológica e química, identificando as propriedades úteis para o aproveitamento industrial do caulim de uma ocorrência localizada no município de Igarassu-PE.

## 1.2 Estrutura do trabalho

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos. O Capítulo I refere-se à apresentação do objeto de estudo, a caracterização da área trabalhada, os objetivos da pesquisa e a estrutura do trabalho.

O Capítulo II engloba a revisão bibliográfica, definições e termos que buscaram respaldar este trabalho. Destaca a definição e a composição da cerâmica e do caulim, assim como os ensaios necessários para caracterizá-los.

O Capítulo III apresenta a metodologia experimental utilizada para desenvolvimento desta dissertação, enfocando os seguintes pontos: coleta de amostras, preparação das amostras, análise granulométrica, limites de consistência, fabricação dos corpos de prova, fluorescência de raios X e difração de raios X.

O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos, com uma análise compatibilizada com o método experimental utilizado, abordagem das principais características tecnológicas do material estudado e comparação desses parâmetros com especificações da indústria.

O Capítulo V refere-se às considerações finais e conclusões sobre a pesquisa realizada.

## 1.3 Objetivos gerais

Caracterizar uma ocorrência de caulim localizada no município de Igarassu-PE.

### 1.3.1 Objetivos específicos

Realizar uma caracterização química, mineralógica e tecnológica das amostras coletadas para o estudo utilizando ensaios de difração de raios X, fluorescência de raios X, ensaios tecnológicos e limites de consistência.

Identificar as propriedades úteis, das amostras coletadas, para o aproveitamento industrial.

Comparar os resultados da caracterização tecnológica com as especificações industriais e identificar o potencial de utilização deste material.

## 1.4 Localização da área

O município de Igarassu está localizado na mesorregião Metropolitana e na Microrregião Itamaracá do Estado de Pernambuco, limitando-se a norte com goiana, a sul com Paulista e Abreu e Lima e a leste com Itamaracá, Itapissuma e Oceano Atlântico e a oeste com Tracunhaém e Araçoiaba.

A área municipal ocupa 305,560 km<sup>2</sup>, está inserido nas Folhas SUDENE Itamaracá (sb-25-x-c-vi) e Limoeiro (sb-24-y-c-v) na escala 1:100.000.

A sede do município tem como coordenadas geográficas 7 graus 50 minutos 00 segundos de latitude sul e 34 graus 54 minutos 30 segundos de longitude oeste, com uma altitude aproximada de 19 metros, a uma distância de 32,3 km de Recife, com acesso pelas rodovias pavimentadas BR101 e PE035.

A área de estudo está localizada na localidade de Nova Cruz 2 com acesso à direita do km 7,7 da PE014 sentido BR101 – Nova Cruz, coordenadas 7°50'41.6"S de latitude e 34°51'06.7"W de longitude (ver Figura 1).



Figura 1 - Mapa de localização. Fonte: Google Maps.

## 1.5 Geologia

O município de Igarassu se insere geologicamente, na Província Borborema, constituído pelo Complexo Salgadinho e dos sedimentos das Formações Beberibe e Gramame, do Grupo Barreiras e de depósitos flúvio-marinhos e aluvionares (Figura 2).

O **Grupo Barreiras**, que foi formalizado inicialmente por Kegel (1957), aflora na porção leste do Estado, principalmente nas bacias do Cabo e Pernambuco-Paraíba. Segundo Alheiros *et al.* (1988) essa unidade é caracterizada pela presença de fácies típicas de um sistema fluvial entrelaçado e de fácies transicionais para leques aluviais. A primeira delas é composta por depósitos de granulometria variada, apresentando cascalhos e areias grossas a finas, de composição feldspática e coloração creme amarelada, com intercalações de microclastos de argila/silte. São observadas estratificações cruzadas multiacanaladas de grande e pequeno porte e de médio e baixo ângulo, com sets granodecrescentes iniciados por cascalhos quartzo-feldspático e seixos de argila. Nesses depósitos são comuns intercalações de barras fluviais longitudinais com até um metro de espessura, apresentando estratificações tabulares/planares de forte ângulo, indicando alta descarga de um sistema fluvial em canais confinados que migram formando as barras. A ausência de fósseis no Grupo Barreiras impossibilita uma datação mais precisa, alguns autores a consideram como do Terciário Médio ao Pleistoceno (SALIM *et al.*, 1975), Oligoceno a Pleistoceno (MABESOONE *et al.*, 1972) ou Plioceno Inferior a Superior (SUGUIO *et al.*, 1986).

**Formação Beberibe**, termo utilizado pela primeira vez por Kegel (1957) para designar o afloramento fossilífero das camadas microclásticas que ocorrem no vale do rio Beberibe, essa formação engloba atualmente toda a sequência clástica basal do Grupo Paraíba. A Formação Beberibe trata-se de uma sequência essencialmente arenosa, com uma espessura média de 200

m, em geral sem fósseis, constituída de arenitos friáveis, cinzentos a cremes, com componente argiloso. Na base podem aparecer leitos conglomeráticos e intercalações de níveis argilosos, enquanto que no topo predominam os arenitos médios a finos, nos quais se intercalam camadas siltico-argilosas com restos fossilíferos (MABESOONE & ALHEIROS 1991). Em estudos realizados em fósseis das camadas sedimentares localizadas no vale do rio Beberibe, essa unidade possui idade Santoniana-Campaniana, podendo estender-se até o Maastrichtiano (BEURLLEN, 1967).

**Formação Gramame** inicialmente utilizada em 1940, por Oliveira (*in* Caúla, 1974), para representar as ocorrências de calcários margosos que afloram no vale do rio Gramame, na Paraíba, essa formação, dada a sua presença mais ampla, apresenta-se dividida em três fácies, definidas, segundo Mabesoone & Alheiros (1991), por calcarenitos e calcários arenosos, muito fossilíferos, na base, interdigitando-se com fosforitos e, no topo, calcários biomicríticos argilosos, com uma fácies supramesolitoral, uma fosfática e uma marinha plena. A Formação Gramame, que tem idade determinada como Maastrichtiano, mostra um caráter transgressivo sobre os arenitos Beberibe e, no topo, passa sem interrupção para os calcários da Formação Maria Farinha.

A **Formação Maria Farinha** apresenta espessuras que podem atingir 35m, essa formação foi formalizada por Oliveira em 1940 (*in* Caúla, 1974) e constitui a continuação da chamada sequência calcária superior do Grupo Paraíba. Trata-se de uma unidade constituída por calcários detríticos cinzentos a cremes, com intercalações de níveis de argila, sendo que na base aparece um calcário sublitográfico, passando, em direção ao topo, para um calcário mais arenoso e até dolomítico. Microscopicamente, esses calcários apresentam-se como foraminíferos-biomicritos. As argilas intercaladas parecem representar fases de exposição com desaparecimento da fração carbonática. No topo ainda pode aparecer areia de praia. A Formação Maria Farinha apresenta idade paleocênica, podendo chegar até o início do Eoceno (CPRM, 2001).



## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Cerâmica

A palavra cerâmica vem do grego *keramikos* que significa argila. O surgimento dos primeiros utensílios cerâmicos ocorreu nos anos 2500 a.C. (período Pré-Neolítico), quando notou-se o endurecimento do barro ao ser deixado sob o sol escaldante. Quase todos os povos da Antiguidade possuem resquícios de atividade cerâmica. A cerâmica produzida de forma mais ordenada veio no período Neolítico, quando o homem se tornou pastor, agricultor e ceramista (RESENDE, 1998). Aproximadamente em 2000 a.C., no Mediterrâneo, foi inventada uma roda de madeira movida por um pedal, o torno, que através de um pedaço de argila colocada sobre ela permite ao ceramista moldar o objeto, geralmente em formato cilíndrico ou redondo (AMBONI, 1997).

Em diversas regiões do Brasil, há cerca de 2000 anos, populações já manipulavam a argila. A cerâmica mais sofisticada foi descoberta na Ilha de Marajó (Pará), os indígenas desenvolveram o estilo marajoara, com peças altamente elaboradas e especializadas (AMBONI, 1997).

#### 2.1.1 Matéria-prima cerâmica

Um corpo cerâmico é composto principalmente por uma fração argilosa, esta tem a função de aumentar a plasticidade da massa, atua como agente de suspensão em meio aquoso e confere coesão e solidez a massa verde, é responsável pela retração na secagem e elevada resistência mecânica após a queima (ANDRADE, 2009).

Na fração argilosa os argilominerais presentes, filossilicatos hidratados, que apresentam cristais micrométricos (4-8 $\mu$ m) perdem água absorvida e constituinte e após seu aquecimento em altas temperaturas produzem materiais altamente refratários (DUTRA, 2007).

##### 2.1.1.1 Argila

Segundo Grim (1968), a argila é definida como um solo que apresenta uma plasticidade marcante quando adequadamente úmido, pode ser moldado facilmente em variadas formas, quando seca forma torrões de coesão suficientemente fortes para tornar difícil a desagregação

por pressão exercida pelos dedos. As suas principais propriedades têm relação com os grãos de diâmetros máximos inferiores a 5  $\mu\text{m}$ . As argilas são formadas principalmente por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda certo teor de elemento alcalino e alcalino terroso, também constituído de matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e alguns minerais não cristalinos.

A argila é composta por minerais que podem ser divididos em dois grupos de características distintas. O de fração argilosa é composto pelos argilominerais responsável pela característica plástica do material. O de fração não-argilosa é formado pelos minerais acessórios que são responsáveis pelas características não plásticas da argila (DEER, 1996).

A plasticidade é uma das principais propriedades das argilas e está associada a formação de filmes de água, que atuam como um lubrificante em torno das partículas argilosas. Filmes de água que aparentam ter uma estrutura induzida pela superfície na qual estão em contato, dando origem a uma continuidade estrutural entre todas as partículas conferindo ao sistema certo grau de rigidez e certa facilidade de deformação (RIBEIRO, 2004).

A combinação das frações argilosas e não-argilosas influenciam fortemente no comportamento reológico das argilas, tanto quanto as alterações físicas e químicas que ocorrem durante a etapa final do processo. Uma argila com maior fração argilosa, comparando com a fração de minerais acessórios, tende a possuir maior plasticidade, granulometria muito fina e elevada reatividade química e sinterabilidade. Já uma argila predominantemente de fração não-argilosa, possui grãos mais grossos, com formas arredondadas, menor superfície específica, elevada estabilidade técnica e menor plasticidade (PRACIDELLI, 1997).

As argilas são consideradas os principais constituintes de vários tipos de rochas sedimentares e solos e originam-se do intemperismo químico de diversos minerais de rochas ígneas, principalmente dos feldspatos, sofrendo aglomeração devido a atração eletrostática existente entre as partículas de rochas. Geralmente não se encontram argilas de um tipo de material argiloso (argilas puras), mas misturados ainda que predomine um determinado material. Não existem depósitos de argila com o mesmo tipo de argila, podendo muitas vezes o mesmo depósito possuir argilas com propriedades bastante diferentes (MEDEIROS, 2010).

### 2.1.1.2 Composição da matéria-prima cerâmica

Segundo Santos (1975), os principais componentes das argilas são:

- **Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ):** argilomineral de alumínio hidratado, que geralmente vem misturado com grãos de areia, óxido de ferro e outros elementos. Principal constituinte do caulim. Infusível quando pura;
- **Óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):** dá a cor vermelha ou amarelada na maioria das argilas, diminui a propriedade refratária, geralmente seu teor não ultrapassa 7%;
- **Sílica livre ( $\text{SiO}_2$ ):** areia de quartzo, reduz a plasticidade, a deformação e o tempo de secagem, aumenta a porosidade e a resistência mecânica durante a queima. Forma, em geral, de 40 a 80% da matéria-prima total, responsável pela vitrificação da cerâmica;
- **Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):** aumenta ou diminui o ponto de fusão da argila, reduz a plasticidade e a resistência mecânica (diminui as deformações). Aparece com teores de 10 a 40%;
- **Álcalis:** reduzem o ponto de fusão, dão porosidade, facilitando a secagem e o cozimento, reduzem a plasticidade. O teor de álcalis está em torno de 10%;
- **Cálcio:** age como fundente e clareia a cerâmica;
- **Sais solúveis:** provocam a eflorescência no material cerâmico.
- **Cal ( $\text{CaO}$ ):** tem geralmente um teor abaixo de 10 %;
- **Magnésio ( $\text{MgO}$ ):** não ultrapassa 1%;
- **Água ( $\text{H}_2\text{O}$ ):** **de constituição** (faz parte da estrutura das moléculas), **de plasticidade** (adere às superfícies das partículas coloidais) e **de capilaridade** (preenche os poros vazios).

### 2.1.1.3 Classificação

Devido ao conceito de que não existem duas argilas iguais, existe uma dificuldade em classificar as argilas. As argilas possuem dimensões coloidais e diferenças nas suas propriedades físico-químicas, como a capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, potencial eletrocinético, viscosidade de suspensões, plasticidade entre outras. Estas diferenças levam a argila a uma diversa gama de usos na indústria de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, petróleo, agrícola, química e de engenharia civil (CÂMARA, 2009).

As argilas são classificadas de diversas maneiras, entre elas:

- **Pelo local onde foram extraídas:** argilas de Dorset, Devonshire, Klingenburg, Kentucky, São Simão, Guarulhos, caulins de Zettlitz, Cornwall, Geórgia, Carilona do Norte, Peurs, Juiz

de Fora ou Nordeste; bentonita de Wyoming, Mississipi, Ponte Alta; montmorilonita de Sacramento ou da Paraíba; Paligorsquita da Flórida e de Ponte Alta.

- **Pelo uso:** argilas para tijolos (brick-clay), argila para louça de pó de pedra (stoneware clay), argila para papel (paper-clay), argila para borracha (rubber clay), argila para ligação (bond clay) e outras.
- **Origem geológica:** são denominadas argilas primárias ou residuais quando ocorrem no lugar em que se formaram a partir da rocha mãe; argilas secundárias, sedimentares ou transportadas, cujos depósitos se formam alguma distância do local da rocha mãe.
- **Classificação tecnológica ou industrial:** 1) caulins (china-clay); 2) argilas plásticas para cerâmica branca (ball-clay); 3) argilas refratárias (fire-clay), incluindo argilas para louças (stoneware-clays); 4) bentonitas; 5) terras fuller; 6) argilas diversas. (SANTOS, 1989)

## 2.1.1.4 Propriedades

### 2.1.1.4.1 Granulometria e superfície específica

A granulometria dos minerais argilosos é uma de suas características mais importantes sendo atribuída a ela muitas das suas propriedades. Nas cerâmicas, características como a plasticidade das massas, textura e permeabilidade, dependem da dimensão, distribuição dimensional e forma do grão. Existem várias maneiras de medir o tamanho das partículas, o método da difração de raios X, através do alargamento das linhas de difração (a meia altura), é excelente para partículas menores que 0,1 microm, mas necessita de muito cuidado na hora de medir a amplitude resultante das linhas do difratograma. O Microscópio óptico e o microscópio eletrônico fornecem valores de muita precisão, mas se torna um processo muito trabalhoso quando usado para medir um grande número de partículas. Na sedimentação é medida a velocidade de sedimentação em água e convertida em tamanho de partícula pela lei de Stokes (CÂMARA, 2009).

A superfície específica do argilomineral (Tabela 1) se refere à área pela unidade de peso do material considerado, geralmente é expressa em metros quadrados por grama.

A quantificação da superfície específica não representa a dispersão dimensional do grão, corpos elaborados com argilas de superfícies específicas iguais ou parecidas podem ter diferenças significativas referentes a suas resistências mecânicas, pois elas podem possuir distribuição granulométrica diferente, quanto maior for a quantidade de grãos finos e grossos

terá maior resistência mecânica devido ao favorecimento do empacotamento (MEDEIROS, 2010).

**Tabela 1- Superfícies específicas próprias de alguns argilominerais**

<b>Argilomineral</b>	<b>Superfície Específica</b>
Caulinita de Cristalinidade Elevada	Até 15 m <sup>2</sup> /g
Caulinita de Cristalinidade Baixa	Até 50 m <sup>2</sup> /g
Haloisita 2H <sub>2</sub> O	Até 60 m <sup>2</sup> /g
Ilita	50-100 m <sup>2</sup> /g
Montmorilonita	150-180 m <sup>2</sup> /g

Fonte: MEDEIROS, 2010.

#### **2.1.1.4.2 Resistência mecânica**

As argilas apesar de serem constituídas de partículas minúsculas, formam corpos com admirável resistência mecânica, seja a verde (com a umidade que foram formados), a seco ou corpos tratados termicamente em temperaturas adequadas (a partir de 800 °C). Pode-se explicar esta resistência em decorrência da granulometria, forma e anisometria das partículas, aglomeração, adensamento e sinterização que são facilmente obtidos quanto menor for a granulometria (ZANDONADI, 1972).

#### **2.1.1.4.3 Retração linear de secagem e queima**

A diminuição do tamanho após a secagem acontece devido aos espaços vazios criados após a eliminação da água gerar uma aproximação das partículas, devido as forças de atração eletrostática, provocando uma aglomeração ou adensamento. Após a queima a retração ocorre por causa do fenômeno de sinterização. Na sinterização, durante o tratamento térmico, as partículas sofrem um adensamento tendo eliminação ou redução dos poros, mantendo a individualidade das partículas, mesmo estando ligadas entre si, seja por difusão de átomos no estado sólido ou por consequência da formação da fase líquida. Porosidade, massa específica aparente e absorção de água estão relacionadas com a sinterização (ZANDONADI, 1972).

#### **2.1.1.4.4 Comportamento térmico**

Após a temperatura de secagem, devido ao aquecimento, mais água é eliminada aumentando a porosidade da peça cerâmica. A medida que a temperatura vai se elevando na queima, a atração entre as partículas aumenta, a porosidade diminui gradativamente e a resistência mecânica aumenta até ocorrer uma vitrificação total, podendo gerar uma peça muito dura ou provocar amolecimento e fusão. Os gases liberados da peça durante o processo de

aquecimento podem produzir um corpo inchado, ocorrendo expansão ou “piroexpansão” (CÂMARA, 2009). Durante o aquecimento raramente ocorre expansão ou dilatação das peças, o mais comum é ocorrer uma contração, ocorrendo várias outras reações devido a composição química, mineralógica e granulométrica das argilas (ZANDONADI, 1972).

## **2.1.2 Fração não argilosa**

Representada pelos minerais acessórios; sílica, carbonatos, feldspatos, compostos de ferro e titânio, sais solúveis e matéria orgânica. Atua nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração e favorecendo a secagem. Durante a fase de processamento térmico, controla as transformações, deformações e a sinterização (ANDRADE, 2009).

### **2.1.2.1 Quartzo**

Denominado sílica livre, fórmula  $\text{SiO}_2$ , também conhecida como areia quartzosa, normalmente é encontrada em porções variadas nas argilas. A granulometria das partículas de quartzo influencia significativamente no desempenho das argilas ao não sofrer contração nem na secagem nem na queima. O quartzo é desejável a composição da argila devido a permitir uma redução na contração de secagem e plasticidade, contribuindo para se obter uma textura mais aberta permitindo uma secagem correta e fácil liberação dos gases na etapa de queima da peça cerâmica. O quartzo sofre um fenômeno importantíssimo aos 573 °C, quando passa do cristalino alfa para beta, tendo um sensível aumento de volume, este rearranjo é extremamente rápido e pode causar trincas na peça queimada, considerado um efeito sério devido a transformação se inverter durante o resfriamento. O excesso de sílica livre se torna prejudicial devido à redução dos níveis de plasticidade, trabalhabilidade e resistência mecânica da peça (MEDEIROS, 2010). O quartzo alfa se apresenta estável a temperatura ambiente, transformando-se na fase beta a 573°C e em tridimita a 870°C. Na temperatura de 1410°C ocorre a transformação para cristobalita até atingir o ponto de fusão (DEER, 1996).

A grande maioria das argilas apresenta a sílica em forma de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Cristalizado no sistema hexagonal, tem como ponto de fusão 1720°C. A grande quantidade de quartzo na massa tende a diminuir sua plasticidade, facilitando o processo de secagem, aumentando a permeabilidade da peça durante a etapa de conformação. Tem como principal influência na massa reduzir o coeficiente de dilatação da peça. Sua refratariedade depende do tamanho das partículas, quando grandes diminuem a reatividade atuando como material inerte, nos tamanhos

pequenos tendem a fundir e reagir com outros constituintes da massa. Geralmente elevadas quantidades de quartzo diminuem a resistência mecânica do material (DUTRA, 2007).

A quantidade percentual de quartzo contido nas matérias-primas (Tabela 2) usadas na fabricação da cerâmica vermelha varia aproximadamente de 15% a 30%. A granulometria da partícula quartzosa é em sua maioria superior a 20  $\mu\text{m}$ , podendo ser menor que 200  $\mu\text{m}$  (GOMES, 1986).

**Tabela 2 - Características do quartzo para indústria**

<b>Uso Industrial</b>		<b>Propriedades</b>
Vidro	Composição química	$\text{SiO}_2 > 99\%$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,07\%$ , umidade $< 1\%$
	Granulometria	Fracionada entre 30 e 200 mesh
Cerâmica	Composição química	$\text{SiO}_2 > 98\%$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,13\%$
Silício/Fe-Si	Composição química	$\text{SiO}_2 > 98\%$
	Granulometria	Retido em 1" = 100%
Construção Civil	Granulometria	Revestimento de parede: 2 a 3mm
		Revestimento de piso: 5 a 6 mm

Fonte: BEZERRA & CARVALHO, 1997.

### 2.1.2.2 Carbonatos

A calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) e a dolomita ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ), são os carbonatos mais comumente encontrados nas argilas (BARBA, 1997). Dentro das argilas, os carbonatos podem ser partículas grosseiras de formas protuberantes, como restos de fósseis, com forma arredondada e fina (conchas) ou como partículas muito finas e subdivididas na massa (MEDEIROS, 2010).

Durante o processo de sinterização da argila, os carbonatos de cálcio e magnésio se decompõem liberando dióxido de carbono, os seus respectivos óxidos continuam fazendo parte do produto, podendo reagir com outras substâncias contidas na composição. O carbonato de magnésio se decompõe a uma temperatura de 600 °C e do carbonato de cálcio acontece após os 800 °C. As argilas são constituídas de 5% a 25% por carbonatos (FACINCANI, 2002).

### 2.1.2.3 Óxido de ferro

A presença de ferro nas argilas naturais ocorre na forma de impurezas: hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e lepidocrocita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), além de outras formas combinadas, como a magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a ilmenita ( $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ ). Dependendo do uso da argila essa presença é desejável quando em pequenas quantidades (até 10%) (LEITE, 2000). A oxidação

dos compostos de ferro é o principal fator responsável pela cor vermelha obtida no produto. A intensidade da coloração vermelha está relacionada com a uniformidade da distribuição granulométrica das partículas de óxido de ferro na matéria prima assim como pela sua quantidade (ANDRADE, 2009).

#### 2.1.2.4 Feldspatos

Termo que define um grupo com minerais de aluminossilicato, possui proporções variáveis de cálcio, sódio e potássio, tem uma relação de Si:Al que varia de 3:1 a 1:1. Os feldspatos são subdivididos em alcalinos e plagioclásios. Os alcalinos incluem ortoclásio e microclina. Ambos apresentam a composição ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) mas possuem diferente estrutura cristalina, a sanidina, o anortoclásio e os de duas fases misturadas entre si, chamados de perlititas. Os Plagioclásios formam uma série isomórfica que tem como extremo sódico a albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e o extremo cálcico a anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), (ver Tabela 3). Na indústria cerâmica o feldspato atua como fundente além de fornecer  $\text{SiO}_2$ .

**Tabela 3 - Series de plagioclásio**

<b>Mineral</b>	<b>Porcentagem de albita</b>	<b>Porcentagem de anortita</b>
Albita	100-90	0-10
Oligoclásio	90-70	10-30
Andesina	70-50	30-50
Labradorita	50-30	50-70
Bitownita	30-10	70-90
Anortita	10-0	90-10

Fonte: LIRA & NEVES, 2013.

O feldspato tem como característica fundamental a sua composição química, principalmente quanto aos teores de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), álcalis ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) e ferro. A maioria dos feldspatos apresentam teores de alumina maiores que 18,0%, sílica maiores que 62,5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variando entre 0,06% a 0,13% e outra parte com teores abaixo de 0,05%, álcalis com teores maiores que 14,0% e uma razão de  $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ , na sua maioria com valores entre 8,1 a 2,5 com cerca de 11,1% a 13,9% de  $\text{K}_2\text{O}$ . Tais características indicam usos prováveis do feldspato na indústria de cerâmica branca e de vidro (ver Tabela 4) (GOMES, 1986).

**Tabela 4 - Características do feldspato para indústria de cerâmica branca e de vidro**

<b>Uso Industrial</b>	<b>Propriedades</b>	
Vidro	Composição mineralógica	Feldspato sódico/potássico
	Composição química	$K_2O + Na_2O > 8\%$ $Fe_2O_3 < 0,25\%$ (vidro comum) $Fe_2O_3 < 0,07\%$ (vidro especial)
Cerâmica Branca	Composição mineralógica	Feldspato sódico/potássico
	Composição química	$K_2O + Na_2O > 8\%$ $K_2O + Na_2O = 14\%$ $Fe_2O_3 < 0,07\%$
	Ensaio de cone	Cor branca brilhante
	Fusibilidade	Escorrimento até 35 mm (massa cerâmica) Escorrimento > 5 mm (esmalte)

Fonte: BEZERRA & CARVALHO, 1997.

Para a indústria cerâmica, os feldspatos mais importantes são a albita ( $NaAlSi_3O_8$ ), a anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) e o ortoclásio ( $KAlSi_3O_8$ ). Por possuírem temperatura de fusão relativamente baixa, são usados como geradores de "massa vítrea", reduzindo a temperatura de queima e a porosidade do produto. Dificilmente são encontrados puros, se apresentam geralmente em mistura, principalmente com o quartzo podendo ocorrer com outras impurezas (ANDRADE, 2009).

### 2.1.2.5 Matéria orgânica

A quantidade de matéria orgânica provoca uma variação na cor da argila, que vai do cinza ao preto. São presentes em maior proporção nas camadas superficiais das jazidas, provocam com frequência rupturas durante a secagem e diminuição na porosidade do material. Devido a presença de matéria orgânica, pode ocorrer um defeito conhecido por coração negro, gerado quando a matéria-prima não oxida por completo em consequência da combustão da matéria orgânica. O uso de aditivos, amônia por exemplo, diminui o efeito e o melhor combate se dá com o aumento do teor de substâncias não plásticas (RIBEIRO, 2004).

## 2.2 Caulim

O caulim é uma rocha branca ou quase branca composta de material argiloso, granulometria fina e geralmente com baixo teor de ferro. Esta nomenclatura é designada tanto em rochas que contém o mineral caulinita como seu principal componente, quanto para o

produto final do processo de beneficiamento. O caulim era conhecido como *china clay*, devido ter sido descoberto na região montanhosa de Jauchau Fu, na China. O nome caulim deriva da palavra *kauling*, que significa cume alto em chinês (GRIM, 1968). A palavra caulim foi apresentada à sociedade europeia por volta do ano de 1712, pelo missionário jesuíta Père d'Entrecolles que enviou uma amostra de caulim às autoridades francesas. Johnson e Blake apresentaram em 1897 o termo caulinita quando a identificaram como o principal mineral contido no minério caulim. A partir do estudo apresentado Ross & Kerr em 1930, *The kaolin minerals*, o uso do termo caulinita foi difundido (CHEN *et al.*, 1997).

A caulinita é um filossilicato (argilomineral), sua fórmula química é expressa por  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com composição teórica de 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54% de  $\text{SiO}_2$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  e outros elementos em menor quantidade como ferro, magnésio, manganês, potássio, sódio e titânio (DANA & HURLBUT, 1974). A caulinita e alguns minerais de ferro e de alumínio são formados pelo processo de laterização, o termo laterito foi utilizado pela primeira vez por Buchanan em 1807 descrevendo a rocha resultante da ação do intemperismo em climas tropicais, geralmente básicas com alto teor de ferro e magnésio. (SANTOS, 1975).

No mesmo depósito mineral, podem existir minerais de composição química parecida com a da caulinita, tais como halloysita-4 $\text{H}_2\text{O}$ , halloysita-2 $\text{H}_2\text{O}$ , dickita e nacrita. A halloysita pode ocorrer associada à caulinita, sua identificação é possível apenas através do uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). Geralmente a caulinita possui partículas hexagonais e a halloysita possui hábito tubular (SANTOS, 1975).

A qualidade do caulim pode ser prejudicada pela presença de alguns minerais como o quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, illita, muscovita, biotita, clorita, gibsitita, feldspato, anatásio, pirita e halloysita, influenciando propriedades importantes como a alvura, brancura, viscosidade e abrasividade (LUZ *et al.*, 2008).

De acordo com suas características, o caulim pode ser usado em vários setores da indústria, como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matéria prima para indústria cerâmica (porcelana, azulejo, esmalte), matriz para catalisadores (craqueamento de petróleo e dispositivo para exaustão de gases em automoves), isolante elétrico, agente fortalecedor de borrachas e concretos, cobertura digestiva de remédios (fármacos), na fabricação de cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos, plásticos. Sua utilização industrial está relacionada as suas propriedades ópticas, mineralógicas e químicas (LUZ, 1998).

A tabelas 5 a seguir apresenta especificações dos caulins para os principais usos industriais.

**Tabela 5 - Especificações dos caulins para as principais indústrias**

<b>Uso Industrial</b>	<b>Propriedades</b>		
Cerâmica Branca	Composição Mineralógica	Caulinita/halloysita	
	Composição Química	Baixo teor de Fe e Ti	
	Granulometria	< 200 mesh	
	Cor de Queima	Branca ou cor clara	
		<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Kgf/cm<sup>2</sup></b>
	Tensão de ruptura e flexão	110	> 2
		950	> 15
		1250	> 80
		1450	> 120
		<b>Temperatura (°C)</b>	<b>%</b>
Absorção de água	950	< 26	
	1250	< 16	
	1450	< 6	
Papel (Carga)	Composição Mineralógica	Caulinita/halloysita	
	Microgranulometria	30% < 2 µm	
	Alvura	79 a 83%	
	pH	4,5 a 7,0	
Papel (Cobertura)	Composição Mineralógica	Caulinita/halloysita	
	Microgranulometria	30% < 2 µm	
	Alvura	> 83%	
	Viscosidade	50 a 120 cp.	
Borracha/Plástico	Composição Mineralógica	Caulinita	
	Microgranulometria	80% < 2 µm	
	Alvura	> 83%	
Tinta	Composição Química	Ferro ausente: sais solúveis < 2%	
	Absorção de Óleo	2 a 34%	
	Alvura	> 75 %	

Fonte: BEZERRA & CARVALHO, 1997.

Os depósitos de caulim do Brasil nos estados do Amazonas, Pará e Amapá, são do tipo sedimentar, com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente na indústria do papel como revestimento. A grande predominância é do caulim primário, formado pela alteração dos pegmatitos bem como do intemperismo de granitos, tendo os principais depósitos localizados nos Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná. Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito (LUZ *et al.*, 2008). O depósito do material areno-caulinítico proveniente do município de Igarassu – PE, estudado no presente trabalho, está localizado no Grupo Barreiras. Segundo Bezerra *et al.* (2001), os sedimentos Barreiras se constituem na última rocha sedimentar terciária do Nordeste do Brasil formada durante a abertura do Atlântico, representada pela sequência sedimentar ao longo de mais de 4.000 km do litoral,

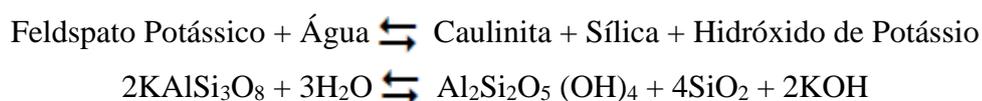
ocorrem ao longo do litoral brasileiro e se estendem desde a região amazônica, por toda região costeira norte e nordeste, até o estado do Rio de Janeiro.

### 2.2.1 Caulins primários

A alteração de rochas *in situ*, originam os caulins primários, devido à circulação de fluidos quentes oriundos do interior da crosta, hidratação de um silicato anidro de alumínio ou por manifestações vulcânicas ácidas, seguida pela remoção de álcalis (LUZ *et al.*, 2008). Segundo Bristow (1987b) caulins primários são classificados em: hidrotermais, intemperizados e solfataras.

Nas condições de intemperismo tropical, muita chuva e temperaturas elevadas, os silicatos primários são decompostos e a grande quantidade de água corrente produz a lixiviação rápida dos metais alcalino-terrosos. Nesse ambiente rico em água, sílica solubilizada, ferro e alumínio podem-se formar outras composições minerais, como as argilas, que são aluminossilicatos hidratados, ex. caulinita e vermiculita (SANTOS, 1975).

Caulins do tipo intemperizado ocorrem em região de clima tropical (quente e úmido), na qual as condições físico-químicas são propícias para alteração de feldspatos e de outros aluminossilicatos presentes em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas. Outras argilas e folhelhos também podem ser alterados dando origem a uma mistura de caulinita e quartzo. No processo de caulinização de uma rocha, ocorre a hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida de remoção de álcalis, conforme a reação a seguir (SILVA, 2007).



Depósitos localizados na Crimeia (Ucrânia), Galícia (Espanha) e nos municípios de Mogi das Cruzes (SP) e Equador (RN), no Brasil, são alguns depósitos primários (LUZ *et al.*, 2008).

As rochas que são alteradas a partir da circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil), são nomeados hidrotermais. A rocha deve apresentar porosidade e permeabilidade adequadas. As rochas mais comuns que originam este tipo de caulim são os granitos. Os principais depósitos destes tipos de granitos estão localizados em Saint Austell e Cornwall (Inglaterra), Maungaparerua (Nova Zelândia), Suzhou e Shanghai (China), entre outros (MURRAY & KELLER, 1993).

Caulins do tipo solfatara se formam após a alteração de rochas a partir da ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores de água ricos em enxofre. Esse tipo de depósito pode ser localizado nas imediações de Roma (Itália). Nas rochas vulcânicas, pelo fato do quartzo ocorrer em granulometria fina comparável a caulinita, se torna bem difícil a sua separação por uma classificação granulométrica, obtendo-se um produto rico em quartzo e assim bem abrasivo. Este caulim pode ser usado na fabricação de cimento branco, onde a presença de sílica e de sulfato não afeta as características do produto final (LUZ *et al.*, 2008).

### 2.2.2 Caulins secundários

São formados pela deposição de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. Origens geológicas diferentes resultam em composições mineralógicas notavelmente diferentes (SANTOS, 1975). Normalmente os caulins secundários apresentam menores teores de quartzo e mica e em contrapartida uma maior contaminação por óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original (BRISTOW, 1987a). Pode-se localizar depósitos de caulins secundários na Geórgia (EUA), Rio Jari-AP e Rio Capim-PA (norte do Brasil), oeste da Alemanha, e Guadalajara (Espanha).

Segundo Bristow (1987a) os caulins secundários são classificados em três tipos: sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas, refratárias e silicosas.

O caulim sedimentar tem como uma de suas características a percentagem elevada de caulinita (>60%). Geralmente após beneficiada, resulta em um produto com especificações adequadas para a indústria do papel. Areias caulínicas contém menos de 20% de caulinita. Após o processo de beneficiamento, a areia rejeitada é geralmente destinada a construção civil (BRISTOW 1987a).

O caulim refratário representa os materiais argilosos de origem caulínica ou haloisítica, contendo quantidades variáveis de gibbsita e baixo teor de álcalis e ferro, com ponto de fusão superior a 1.435°C. Matéria-prima importante na indústria cerâmica para produção de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos, é utilizado também como agente ligante para outros materiais refratários (CABRAL JÚNIOR *et al.*, 2001).

*Ball Clays* (argilas plásticas) são argilas altamente plásticas de formação sedimentar, com granulometria muito fina (cerca de 80% do peso abaixo de 2 µm), com coloração variando de creme-clara a branca (após queima em ambiente oxidante). É constituída por proporções variadas de caulinita, mica ou sericita e quartzo de granulometria fina, com pequenas quantidades de matéria orgânica e outros minerais tais como esmectita. Possui com frequência

óxidos de ferro, pirita, siderita, minerais de titânio, gipsita e dolomita como contaminantes. Devido ao aumento de trabalhabilidade e resistência mecânica que as argilas plásticas incorporam aos corpos cerâmicos ela se torna valorizada comercialmente. O termo *ball clay* foi concedido devido ao método inicial de extração, na qual a argila é cortada em cubos de 25 cm de aresta e conseqüentemente após o seu manuseio adquire formas esféricas. Esta é a principal forma de exploração utilizada na ilha de Kalimantan (Indonésia) (MCCUISTION & WILSON, 2006; MOTTA *et al.*, 2008). A figura 3 mostra a localização dos maiores depósitos de *ball clay*.

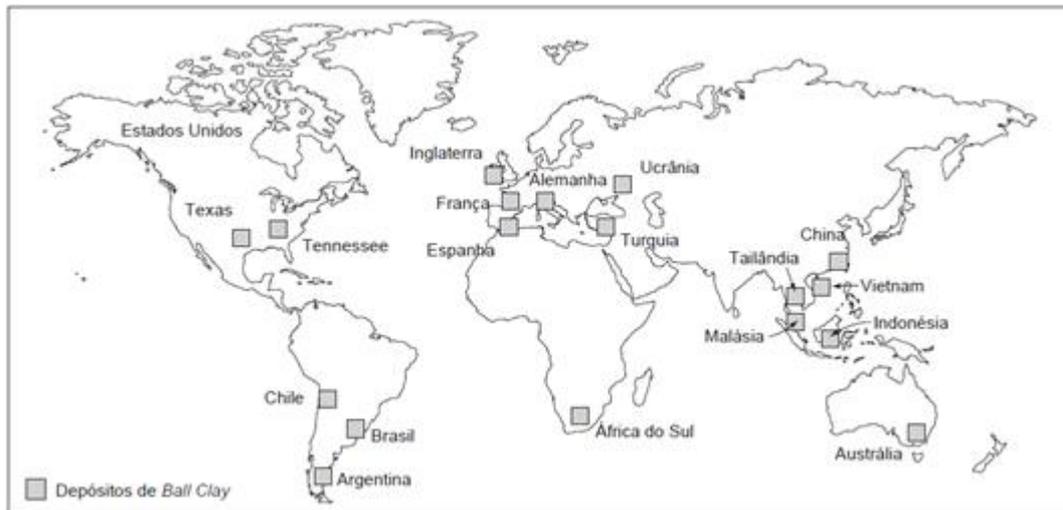


Figura 3 - Mapa dos maiores depósitos de ball clay do mundo.

Fonte: MCCUISTION & WILSON, (2006).

### 2.2.3 Produção e mercado do caulim

Em 2013 a produção mundial de caulim foi de aproximadamente 37 milhões de toneladas, tendo como principais produtores o Uzbequistão (19%), Estados Unidos (16%), Alemanha (12,1%), República Tcheca (9,0%) e Brasil (5,8%) (DNPM, 2014).

Segundo Mártires & Silva (2006) devido a elevada qualidade do caulim brasileiro a produção anual obteve um expressivo aumento entre 1979 e 2006, passando de 200 mil t/a para aproximadamente 2,5 milhões t/a. De acordo com o DNPM (2014) esta produção sofreu um decréscimo entre 2006 e 2013 passando a 2,14 milhões t/a, possuindo uma reserva de aproximadamente 7 milhões de toneladas (Tabela 6).

**Tabela 6 - Reserva e produção mundial de caulim**

Países	Reservas (10 <sup>6</sup> t)		Produção (10 <sup>3</sup> t)	
	2013	2012	2013	% (2013)
Brasil	7068	2189	2139	5,8
Uzbequistão		7000	7000	19,0
EUA		5980	5950	16,0
Alemanha		4900	4500	12,1
Rep. Tcheca		3320	3300	9,0
Turquia	Abundantes	1200	2000	5,4
Ucrânia		1300	1600	4,3
Reino Unido		900	900	2,4
Itália		640	640	1,7
Espanha		303	300	0,8
México		163	160	0,4
Outros países		8540	8600	23,1
<b>TOTAL</b>	--	<b>36435</b>	<b>37089</b>	<b>100,00</b>

Fonte: DNPM, 2014.

A produção nacional está concentrada em três empresas: Imerys Rio Capim – IRCC, Caulim da Amazônia – CADAM e Pará Pigmentos – PPSA. Grande parte desta produção é destinada à exportação (98%), sendo consumida principalmente pela indústria de papel revestido (MÁRTIRES & SILVA 2008).

Segundo o DNPM (2014) as exportações de caulim vêm diminuindo desde 2010, atingindo 2,06 milhões de toneladas em 2013, um decréscimo de aproximadamente 40 mil toneladas em relação a 2012. O caulim beneficiado representa 99% das exportações do Brasil (cerca de 2,05 milhões de toneladas), os bens manufaturados foram responsáveis por cerca de 890 toneladas, tendo como produto principal artigos de porcelana para mesa/cozinha (cerca de 451 toneladas).

Em 2013 o valor comercializado nas exportações foram cerca de US\$ 228 milhões, uma redução de US\$ 11,9 milhões em relação a 2012 e de cerca de 18,6% em relação a 2010 (no qual o valor atingiu US\$ 280 milhões). Os principais consumidores do caulim beneficiado do Brasil foram: Bélgica (32%), Estados Unidos (26%), Canadá (15%), Finlândia (12%) e Itália (5%). Em relação ao caulim manufaturado: Paraguai (19%), Argentina (14%), Bolívia (12%), Angola (11%) e Estados Unidos (9%) (DNPM, 2014).

Atualmente a maior consumidora de caulim é a indústria do papel, empregando na fabricação de papéis comuns e/ou revestidos, principalmente os do tipo *lightweight coated* (LWC). O caulim apresenta as funções de carga (*filler*) ou revestimento (*coating*). O caulim já foi a matéria prima mais utilizada por esta indústria, mas com a necessidade da redução de

custos aliado a produção de um papel de melhor qualidade, que não ocorresse degradação de cor com o tempo, muitas indústrias passaram a utilizar um processo de produção por rota alcalina ou básica, em vez da tradicional rota ácida. O papel produzido em meio ácido possui rápida deterioração após 50 anos, bem evidenciado pelo amarelamento e fragilidade de documentos antigos, diferente do produzido por meio alcalino que pode resistir por mais de um século sem sofrer qualquer alteração. A utilização da rota alcalina fez com que o carbonato de cálcio pudesse ser utilizado tanto na carga quanto na cobertura do papel (CARVALHO & ALMEIDA, 1997).

As empresas de maior porte oferecem uma variedade de produtos para diversos tipos de mercados. Em compensação as pequenas empresas se especializam nos nichos de mercado, como cerâmicas, borracha e catalisadores, pelo fato de terem um consumo relativamente baixo, não se tornam atraentes para as de maior porte (LUZ *et al.*, 2008).

## **2.3 Ensaio**

### **2.3.1 Limites de consistência**

Ao misturar a argila com água, o material adquire uma característica de suma importância que fundamenta o seu uso desde a antiguidade para a fabricação de produtos cerâmicos. O método de Atterberg determina o intervalo de umidade em que uma argila ou massa argilosa possa ser moldável. O limite de plasticidade (LP) indica a quantidade de água mínima para alcançar o estado plástico e o limite de liquidez (LL) 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 é definido como a diferença entre o LL e LP. De acordo com a literatura as argilas ou massa argilosa devem possuir um IP mínimo de 10% (ABAJO, 2000). Apesar desses limites terem sido fundamentados em extensas investigações experimentais, sua definição é convencional. As determinações desses limites são habituais nos laboratórios de mecânica dos solos e de uma maneira rápida e simples, dão uma ideia clara do tipo de solo e suas propriedades plásticas (CAPUTO, 1988). Os limites de consistência e índices de plasticidade de alguns argilominerais constam na tabela 7.

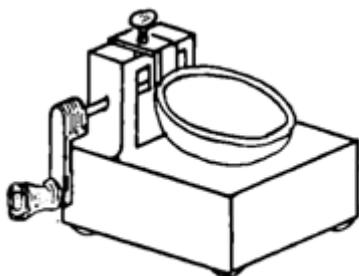
**Tabela 7 - Limites de consistência dos principais dos argilominerais**

Argilomineral	Limite de Liquidez	Limite de Plasticidade	Índice de Plasticidade
Caulinita	65 %	36 %	29 %
Ilita	-	-	-
Montmorillonita	170% a 475%	47% a 50%	428%

Fonte: AZAMBUJA, 1979 & SABBAG, 1980.

### 2.3.1.1 Limite de liquidez

O limite de liquidez (LL) dos solos é determinado através do aparelho de Casagrande (Fig. 4 e 5), se refere a quantidade de umidade do solo no qual ele muda do estado líquido para o estado plástico, perdendo sua capacidade de fluir. Através do aparelho de Casagrande, prato de latão em forma de concha sobre um suporte de ebonite, são efetuadas repetidas quedas (golpes) a uma altura de 1 cm com intensidade constante. Com o número de golpes para fechar o sulco feito a amostra (Fig. 6) e as suas respectivas umidades obtidas, é traçada a linha de escoamento do material, intervalo compreendido entre 6 e 35 golpes. Recomenda-se determinar pelo menos 6 pontos. O LL é definido como o teor de umidade no qual o sulco se fecha com 25 golpes. A resistência que o solo oferece ao fechamento do sulco provém da sua "resistência ao cisalhamento" (CAPUTO, 1988).



APARELHO DE CASAGRANDE

Figura 4 - Aparelho de Casagrande.  
Fonte: CAPUTO, 1988.



Figura 5 - Aparelho de Casagrande.  
Fonte: Autor

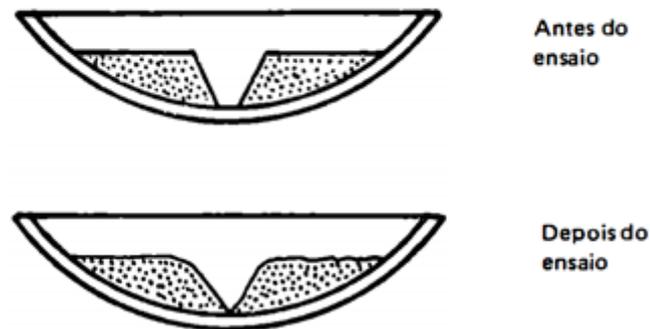


Figura 6 - Amostra antes e depois do ensaio de limite de liquidez.  
Fonte: CAPUTO, 1988.

### 2.3.1.2 Limite de plasticidade

A plasticidade é definida como a capacidade que os solos têm de serem moldados, sob certas condições de umidade, sem variação de volume (CAPUTO, 1988).

Segundo Santos (1992), a plasticidade de uma argila é atribuída à:

- i) presença de matéria orgânica sob a forma de sais húmicos, que agem como se fossem coloides protetores das partículas de caulinita, resultando na formação de películas de água adsorvida na superfície das partículas, funcionando como agente lubrificante de forma a promover o deslizamento das partículas lamelares da caulinita, umas sobre as outras;
- ii) presença da esmectita ou ilita, em granulometria fina, por estarem adsorvidas às partículas lamelares da caulinita, dificultam a formação de agregados do tipo face-aresta;
- iii) elevada proporção (80%) de partículas com granulometria abaixo de 2  $\mu\text{m}$ ;
- iv) finura significativa das lâminas hexagonais de caulinita das argilas plásticas.

O limite de plasticidade (LP) é determinado pelo cálculo da porcentagem de umidade par a qual o solo começa a se fraturar quando se tenta moldar um cilindro de 3mm diâmetro e cerca de 10cm de comprimento (CAPUTO, 1988).

### 2.3.1.3 Índice de plasticidade

Segundo Caputo (1988) o índice de plasticidade (IP) define a zona em que o solo se encontra no estado plástico, sendo máximo para as argilas e nulo para as areias (IP=0), fornece um critério para descrever o caráter argiloso do material, quanto maior o IP, mais plástico será

o solo. Uma pequena quantidade de matéria orgânica eleva o valor do LP, sem elevar simultaneamente o LL, estes solos apresentam baixos valores para IP.

A Tabela 8 é apresentada a classificação proposto por JENKINS para classificação das amostras segundo o valor do índice de plasticidade.

**Tabela 8 - Qualificação quanto à plasticidade classificação proposta por JENKINS**

Classificação	IP
Fracamente plásticos	$1 < IP < 7$
Medianamente plásticos	$7 < IP < 15$
Altamente plásticos	$IP > 15$
Não plásticos	$IP = 0$

Fonte: CAPUTO, 1988.

O índice de Plasticidade é a diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade dos materiais:

$$IP = LL - LP$$

Resultados de pesquisas realizados por Arthur Casagrande (CAPUTO, 1988) permitiram a elaboração de um gráfico (Figura 7), com a finalidade de classificar um solo segundo as suas propriedades plásticas.

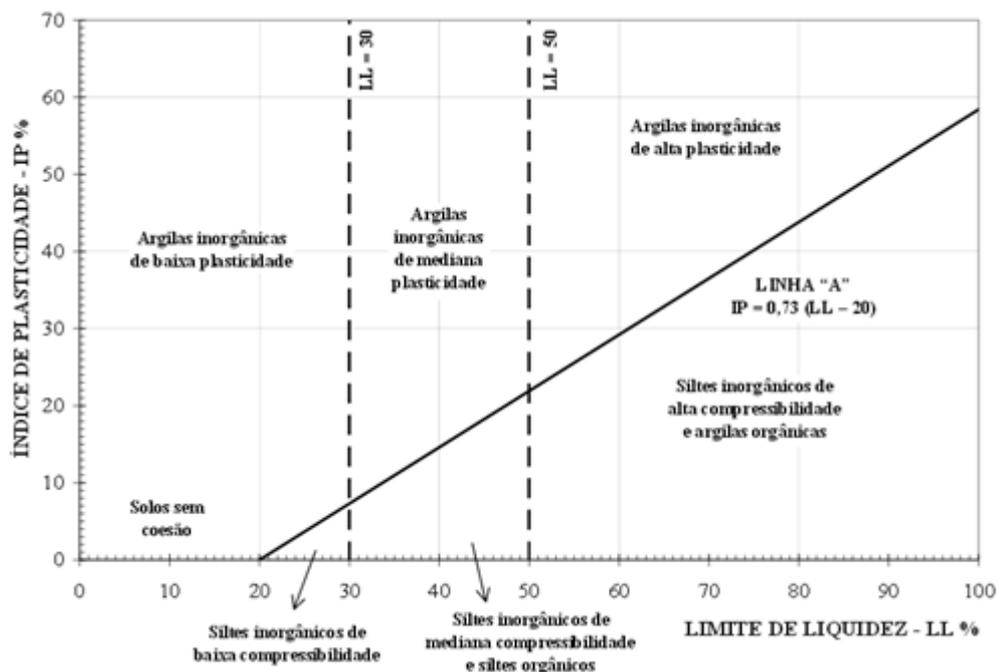


Figura 7 - Gráfico de plasticidade de Casagrande. Fonte: CAPUTO, 1988.

## 2.3.2 Análise granulométrica

Segundo as dimensões das suas partículas e dentro de determinados limites convencionais, as "frações constituintes" dos solos recebem designações próprias que se identificam com as acepções usuais dos termos. Essas frações, de acordo com a escala granulométrica brasileira (ABNT), são: pedregulho - conjunto de partículas cujas dimensões (diâmetros equivalentes) estão compreendidas entre 76 e 4,8 mm areia; entre 4,8 e 0,05 mm; silte entre 0,05 e 0,005 mm argila inferiores a 0,005 mm Na figura 8 são apresentadas duas escalas granulométricas: da ABNT e da AASHO (CAPUTO, 1988).

A determinação das dimensões das partículas do solo e das proporções relativas em que elas se encontram é representada graficamente pela curva granulométrica. Esta curva é traçada por pontos em um diagrama semi-logarítmico no qual sobre o eixo das abscissas são marcados os logaritmos das dimensões das partículas e sobre o eixo das ordenadas as porcentagens, em peso, de material que tem dimensão média menor que a dimensão considerada.

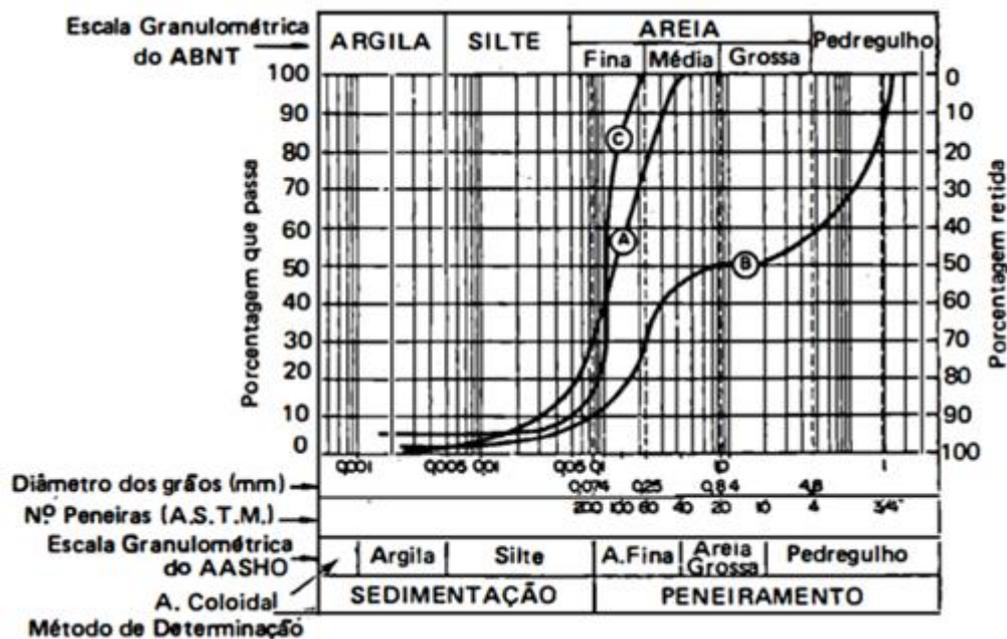


Figura 8 - Escalas granulométricas. Fonte: CAPUTO, 1988.

A análise granulométrica de um solo cujas partículas têm dimensões maiores que 0,074 mm (peneira nº 200 da A.S.T.M.) é feita pelo processo comum do peneiramento. Toma-se um peso P de uma amostra de solo seco e submete-se ao peneiramento; em seguida tomam-se os pesos das porções retidas nas diversas peneiras. Para os solos finos, com dimensões menores que 0,074 mm, já não podemos usar o processo do peneiramento, utilizando-se, então, o método de sedimentação contínua em meio líquido. Dentre os diversos métodos de análise por

sedimentação, o mais simples é o desenvolvido por Casagrande, frequentemente usado nos laboratórios de Mecânica dos Solos. Ele é baseado na lei de Stokes (1850), a qual estabelece uma relação entre o diâmetro da partícula e sua velocidade de sedimentação em um meio líquido de viscosidade e peso específico conhecidos (CAPUTO, 1988).

## 2.3.3 Ensaios tecnológicos

### 2.3.3.1 Retração linear

A tendência que a argila tem em diminuir de volume pela perda de umidade por secagem e queima é denominada de retração. O volume da peça é a soma dos poros entre as partículas sólidas com o volume das mesmas. Durante o aquecimento na queima, inicia-se uma fusão parcial dos materiais menos refratários na argila, desencadeando um processo de formação de fases líquidas no interior da massa argilosa. A elevação da temperatura de queima provoca o aumento de volume das fases líquidas reduzindo a sua viscosidade, facilitando o seu fluxo para dentro dos espaços vazios por forças de capilaridade, assim causando a aproximação de partículas que resulta na diminuição do volume de poros e na retração da massa (SILVA, 2012). A retração linear depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et al.*, 2001). Com o auxílio de um paquímetro são medidos o comprimento, em centímetros, dos corpos de prova antes e após secagem em estufa (a 110 °C) e após a queima. As equações para determinação da retração linear de secagem (RLS) e da retração linear de queima (RLQ) são mostradas a seguir:

$$\text{RLS (\%)} = [(C - C_s) / C] \times 100$$

$$\text{RLQ (\%)} = [(C_s - C_q) / C_s] \times 100$$

Onde:

C = Comprimento dos corpos de prova antes da secagem em estufa

C<sub>s</sub> = Comprimento dos corpos de prova após a secagem em estufa

C<sub>q</sub> = Comprimento dos corpos de prova após queima

### 2.3.3.2 Perda ao fogo

A perda ao fogo (PF) tem como objetivo determinar o percentual de material volátil resultante da decomposição dos carbonatos, água e matéria orgânica presentes na argila, perdidos durante o aumento da temperatura. Com o auxílio de uma balança analítica é feita a

pesagem (em grama) dos corpos de prova secos em estufa (a 110 °C) e após a queima. Os resultados são obtidos aplicando a equação:

$$PF (\%) = [(P_s - P_q) / P_q] \times 100$$

Onde:

$P_s$  = Massa dos corpos de prova antes da queima após secagem em estufa

$P_q$  = Massa dos corpos de prova após a queima

### 2.3.3.3 Absorção de água

Absorção de água (AA) é um parâmetro usado para medir a porosidade e avaliar a fundência do material cerâmico sinterizado. Definido como acréscimo de massa nos materiais cerâmicos após imergi-los e um banho com água em ebulição durante determinado período (CASAGRANDE, 2002). É um índice que reproduz diretamente na sinterização da peça queimada. A sinterização é um fenômeno que causa fechamento do corpo durante a queima (SILVA, 2012).

Com o auxílio de uma balança analítica, é feita a pesagem (em grama) dos corpos de prova queimados secos e dos corpos de prova queimados após imersão na água em ebulição. A absorção de água é obtida através da seguinte equação:

$$AA (\%) = [(P_{qu} - P_q) / P_q] \times 100$$

Onde:

$P_{qs}$  = Massa dos corpos de prova após a queima secos em estufa

$P_{qu}$  = Massa dos corpos de prova queimados saturados de água

### 2.3.3.4 Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) é um importante parâmetro de densidade. Essa propriedade pode ter uma forte influência nas características de um material cerâmico, podendo reduzir a resistência a compressão e permitir a permeabilidade de gases ou líquidos. Argilas com partículas mais grosseiras possuem menor contato entre elas, ou seja, as partículas reagem menos durante a queima, gerando uma porosidade interparticular. A densificação máxima e a menor porosidade possível, pode ser obtida quando a distribuição do tamanho de partículas permite que os menores grãos ocupem interstícios de partículas maiores (SILVA, 2012).

O produto queimado tem sua porosidade final influenciada pela porosidade inicial do material recém-formado verde e seco, pela formação da fase líquida na queima e pelo rearranjo das fases cristalinas (SANCHES-MUNHOZ *et al.*, 2002).

A determinação da porosidade aparente dos corpos de prova após a queima é obtida com o auxílio de uma balança analítica. É feita a pesagem do corpo de prova seco e saturado de água; e do corpo de prova submerso em água. O valor da porosidade aparente é obtido pela equação:

$$PA (\%) = [(P_{qu} - P_q) / (P_{qu} - M_i)] \times 100$$

Onde:

$P_{qs}$  = Massa dos corpos de prova após a queima secos em estufa

$P_{qu}$  = Massa dos corpos de prova queimados saturados de água

$P_{qsb}$  = Massa dos corpos de prova queimados submersos em água

### 2.3.3.5 Massa específica aparente

Ao relacionar diferentes pressões de compactação, verificou-se que a massa específica aparente (MEA) aumenta linearmente com o aumento da pressão de compactação. A densidade é dada pela razão entre a massa e o volume do material. Como a massa permanece constante durante a compactação ocorre um aumento na densidade. Pode-se concluir que a densificação depende da facilidade com que os grãos se deformam plasticamente (AMORÓS, 1983).

O aumento da densidade da peça, reduz a absorção de água e a retração linear de queima aumentando o módulo de ruptura a flexão. A densidade do pó cerâmico é relacionada com a distribuição do tamanho de partículas, ocorrendo um aumento quando há uma maior quantidade de partículas finas (CASAGRANDE, 2002).

A determinação da massa específica aparente dos corpos de prova após a queima é obtida com o auxílio de uma balança analítica, é feita a pesagem (em grama) do corpo de prova seco e saturado de água, e do corpo de prova submerso em água em ebulição. O valor da porosidade aparente é obtido pela equação:

$$MEA (g/cm^3) = P_q / (P_{qu} - P_{qs})$$

Onde:

$P_{qs}$  = Massa dos corpos de prova após a queima secos em estufa

$P_{qu}$  = Massa dos corpos de prova queimados saturados de água

$P_{qsb}$  = Massa dos corpos de prova queimados submersos em água

### 2.3.3.6 Tensão de ruptura a flexão

Um material cerâmico tem sua resistência mecânica ligada diretamente à força de coesão entre as partículas. Normalmente o produto sinterizado é mais resistente que o produto

“cru”. Durante o aumento de temperatura da queima, desencadeia-se uma modificação das fases cristalinas da argila, a partir daí será impossível reverter o fenômeno de afinidade com a água. (MEDEIROS, 2010). Durante as reações químicas da temperatura máxima, ocorre a formação de novas fases cristalinas e fusões parciais, tornando-se rígido durante o resfriamento e adquirindo mais resistência que o material seco (PADILHA, 1997).

Geralmente é empregado um ensaio de flexão transversal, no qual um corpo de prova, na forma de uma barra, com seção reta circular ou retangular, é flexionado até a sua fratura, utilizando-se uma técnica de carregamento em três pontos, como mostra a (Figura 9). A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção reta. A tensão de tração máxima existe na superfície inferior do corpo de prova, diretamente abaixo do ponto de aplicação da carga (CALLISTER JR., 2012).

Em uma seção retangular, o modulo de ruptura à flexão pode ser obtido pela expressão:

$$TRF = 3 F_f L / 2bd^2$$

Onde:

TRF — Tensão de ruptura (kgf/cm<sup>2</sup>);

F<sub>f</sub> — Carga atingida no momento da ruptura (kgf);

L — a distância entre os apoios do corpo de prova (cm);

b — a largura do corpo de prova (cm);

d — a altura do corpo de prova (cm).

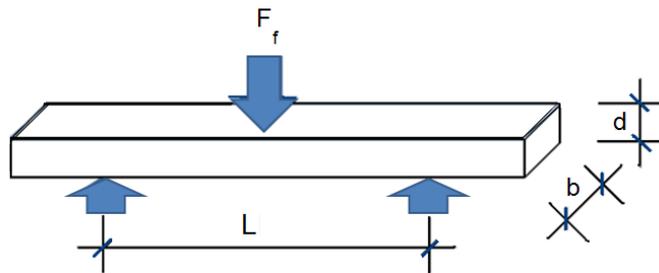


Figura 9 - Esquema do corpo de prova para a ruptura a flexão em três pontos.  
Fonte: SILVA, 2009.

### 2.3.3.7 Cor

A cor da argila crua, bruta ou moída e seca a 110 °C não deve ser levada muito em consideração, elas podem ter cores claras e assim serem argilas para cerâmica branca, já os filitos ricos em ferro, mesmo tendo cores claras, queimam com cor preta a 1250 °C. As argilas de cores amarela, creme, marrom, verde e vermelha, geralmente, queimam com cor vermelha a 950 °C e as argilas em que a matéria orgânica mascara qualquer outra cor, precisam ser queimadas nas

três temperaturas, não sendo possível ter qualquer previsão. A cor como critério de classificação inicial após a queima baseia-se, além das condições de uso prático, também no fato de que a cor de queima é consequência principalmente da composição química e mineralógica da argila. Quando a queima da argila é feita em condições oxidantes, a influência escurecedora das atmosferas redutoras é eliminada (ANGELERI, 1959; SANTOS 1989).

### **2.3.4 Análise mineralógica por difração de raios X**

As análises de difração de raios X e fluorescência de raios X fornecem, como resultados, as fases presentes na argila e a relação dos elementos constituintes da argila com sua proporção na forma de óxido, respectivamente. Através da combinação da análise química qualitativa e quantitativa, em que se considera que todos os elementos existem na forma de óxidos, tem-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes na argila. Essa técnica tem como fundamento básico a resolução simultânea de equações lineares montadas para cada fase detectada por difração de raios X. (SANTOS, 1989).

A difratometria de raio X (DRX) é utilizada para o conhecimento de compostos cristalinos naturais ou sintéticos, principalmente para aqueles de granulometria fina. Esse método baseia-se no fato de que, em substâncias cristalinas, os átomos estão ordenados segundo planos bem definidos e com espaçamentos característicos. Como os comprimentos de onda da radiação X são da mesma ordem de tamanho que os raios atômicos que constituem o retículo cristalino, ocorre difração durante sua interação com o cristal (CALLISTER, 2012).

A DRX é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil (permite vários tipos de preparação e tratamento de amostras). Ela apresenta apenas o obstáculo de não se aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Porém, nas argilas, o número desses minerais é muito pouco significativo (GOMES, 1986).

A lei de Bragg estabelece a relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação (raio X) incidente que está interagindo com o retículo, os ângulos de incidência ( $\theta$ ) da radiação sobre um determinado conjunto de planos paralelos reticulares e sua distância interplanar ( $d$ ), conforme figura 10. Para efeitos práticos, tudo pode ser analisado como se o plano cristalino refletisse à radiação. Portanto, nos referimos “às interferências como reflexos”.

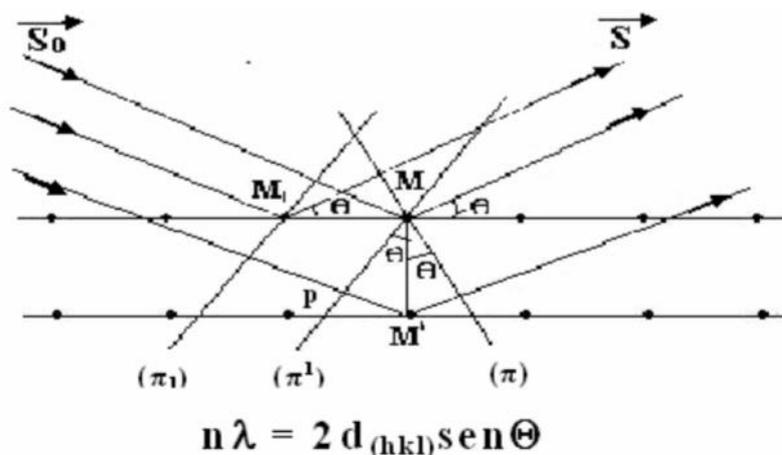


Figura 10 - Difração de raios x por um reticulado cristalino (lei de Bragg).  
Fonte: SANTOS, 1989.

O “**n**” é um número inteiro qualquer e representa o grau de ordem da interferência aditiva que resulta da satisfação da lei de Bragg e que pode ser detectada por algum dispositivo adequado (material fotográfico, cintilômetro, etc.).

Se a radiação usada não for monocromática, para cada comprimento de onda  $\lambda$  haverá um determinado ângulo  $\theta$  no qual ocorre a reflexão para a mesma distância  $d$ , ou seja, um mesmo conjunto de planos paralelos gera grande número de reflexos a ângulos diferentes. Assim, para que a análise por difração de raios X seja possível, utiliza-se radiação monocromática ou a que mais se aproxime de monocromatismo. No geral, utiliza-se a radiação  $K\alpha$  do cobre, que é constituída por raios  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  e  $K\beta$ . A radiação  $K\beta$  é eliminada através do uso do filtro de Ni ou dos monocromadores. A radiação  $K\alpha_2$  não é eliminada, mas não causa problemas a ângulos de incidência pequenos, porque nesses casos os ângulos de reflexão para  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  são praticamente iguais ( $K\alpha_1 = 1,540 \text{ \AA}$ , sendo  $K\alpha_1$  duas vezes mais intenso que  $K\alpha_2$ ).

### 2.3.5 Análise química por fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X baseia-se na produção e detecção de raios X característicos, que são radiações eletromagnéticas de alta frequência, produzidos pelo fenômeno foto elétrico, emitido pelos elementos constituintes da amostra quando excitada por elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG *et al.*, 2009). Para determinar tais intensidades, se utiliza o

espectrômetro de fluorescência de raios X que utiliza radiação primária para provocar emissão fluorescente na amostra. Os raios X primários são produzidos no tubo por diferença de potencial entre um cátodo e um ânodo. Também é possível usar elétrons acelerados num campo elétrico ou uma fonte de material radioativo. (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

A técnica de FRX mostra-se muito versátil, podendo ser aplicada em amostras no estado sólido e líquido, oferecendo a grande vantagem de ser uma técnica analítica não destrutiva. (SKOOG *et al.*, 2009).

### 3 Metodologia experimental

Almejando a otimização da pesquisa foi elaborado um plano dos experimentos a fim de que fossem atingidos os objetivos desse trabalho. Para isso, o planejamento dos experimentos foi dividido de acordo com o fluxograma descrito na figura 11.

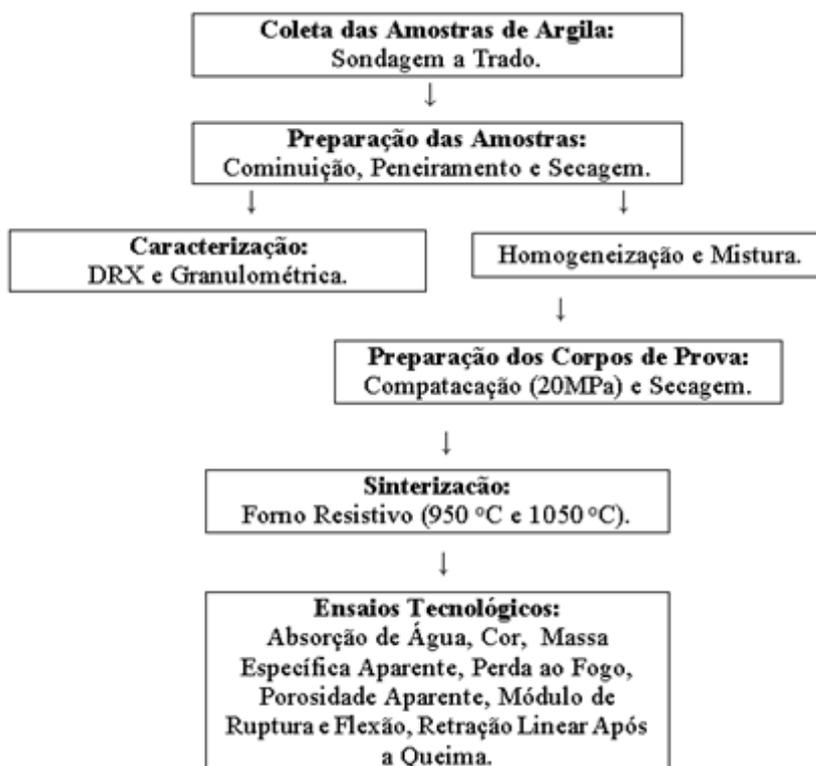


Figura 11 - Fluxograma: plano dos experimentos.

#### 3.1 Coleta das amostras

Após analisar a área de estudo, iniciou-se o trabalho de coleta das amostras do solo argiloso. Dos 16 pontos marcados para furação, em apenas 8 foi possível coletar material. As amostras foram coletadas através de furos de sondagem feitos com trado manual, cada um deles com distancia em torno de 10 metros entre si.

De início foi feita uma limpeza da área, sendo retirado cerca 30 centímetros de matéria orgânica e solo vegetal ao redor do local em que cada perfuração foi realizada. Com a utilização do trado manual foram feitos 8 furos com profundidades variando de 100 cm a 250 cm (ver Tabela 9). Em cada furação, o material coletado (solo argiloso) foi misturado da forma mais homogênea possível e quarteado, gerando uma amostra composta (cerca de 6 kg) representativa

a toda extensão do furo. O material coletado foi enviado ao Laboratório de Geologia Marinha, do curso de Geologia da UFPE, no qual se deu início a preparação das amostras.

**Tabela 9 - Coordenadas dos furos de sondagem**

Furo	Coordenadas		Profundidade (cm)
	Latitude	Longitude	
4	7°50'42,12''S	34°51'6,90''W	100
5	7°50'42,48''S	34°51'6,66''W	100
10	7°50'43,80''S	34°51'5,28''W	200
11	7°50'43,98''S	34°51'5,10''W	200
12	7°50'44,16''S	34°51'4,98''W	250
13	7°50'44,28''S	34°51'5,28''W	250
14	7°50'43,74''S	34°51'5,46''W	200
15	7°50'43,44''S	34°51'5,34''W	250

## 3.2 Preparação das amostras

### 3.2.1 Separação entre areia e argila/silte

A separação areia – argila/silte foi feita baseada na granulometria dos grãos, conforme o procedimento experimental apresentado na figura 12 e constou as seguintes etapas:

- 1- As oito amostras de solo argiloso (aproximadamente 6000 g cada), foram homogeneizadas e quarteadas até atingirem uma fração de 350 g;
- 2- As amostras foram secas ao ar por 48h em seguida foram secas em estufa (60 °C) até adquirir peso constante;
- 3- Cada amostra teve uma fração de 200 g selecionada para o peneiramento a úmido.
- 4- No peneiramento a úmido utilizou-se uma peneira com 0,063 mm de abertura;
- 5- A parte retida na peneira, fração areia, foi seca em estufa e pesada em balança de precisão;
- 6- A fração passante, argila/silte, passou pelos processos de decantação e secagem ao ar para em seguida serem secos em estufa e pesados em balança de precisão.
- 7- A parte não utilizada das amostras coletadas, cerca de 5650 g cada, foi armazenada para sua posterior utilização nos ensaios de análise granulométrica, limites de consistência e na fabricação dos corpos de provas para os ensaios cerâmicos.

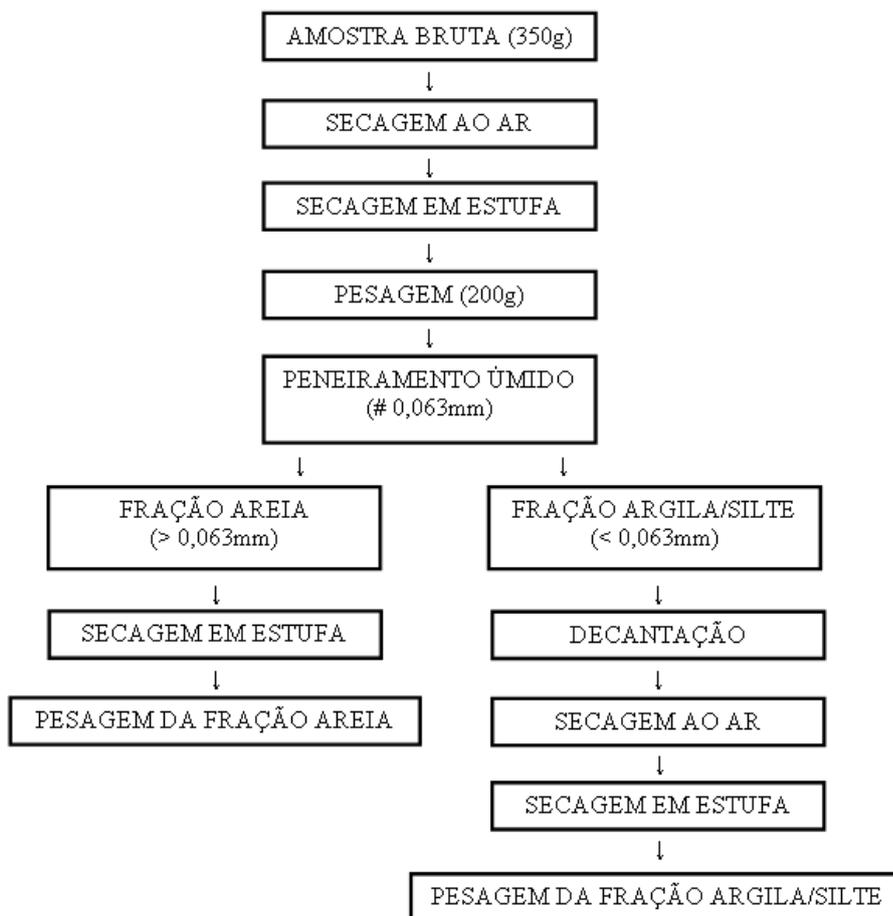


Figura 12 - Fluxograma: separação areia - argila/silte.

### 3.2.2 Difração de raios X (DRX)

O procedimento experimental utilizado na preparação das amostras para o ensaio de DRX é apresentado na figura 13 e constou das seguintes etapas:

- 1- A fração areia ( $> 0,063$  mm) passou por um quarteamento, resultando em 10 g de amostra.
- 2- Amostra foi submetida a uma moagem em almofariz até passar totalmente pela peneira com 0,063 mm de abertura.
- 3- O material moído (0,063 mm) foi homogeneizado e quarteado, resultando em uma amostra de 2 gramas sendo armazenada para o ensaio de DRX.
- 4- A fração argila/silte ( $< 0,063$  mm) passou por um quarteamento, resultando em 10 g de amostra.
- 5- A amostra foi submetida ao processo de destorroamento em almofariz até passar totalmente pela peneira com 0,063 mm de abertura.

- 6- O material destorroado (0,063 mm) foi homogeneizado e quarteado, resultando em uma amostra de 2 g sendo armazenada para o ensaio de DRX.

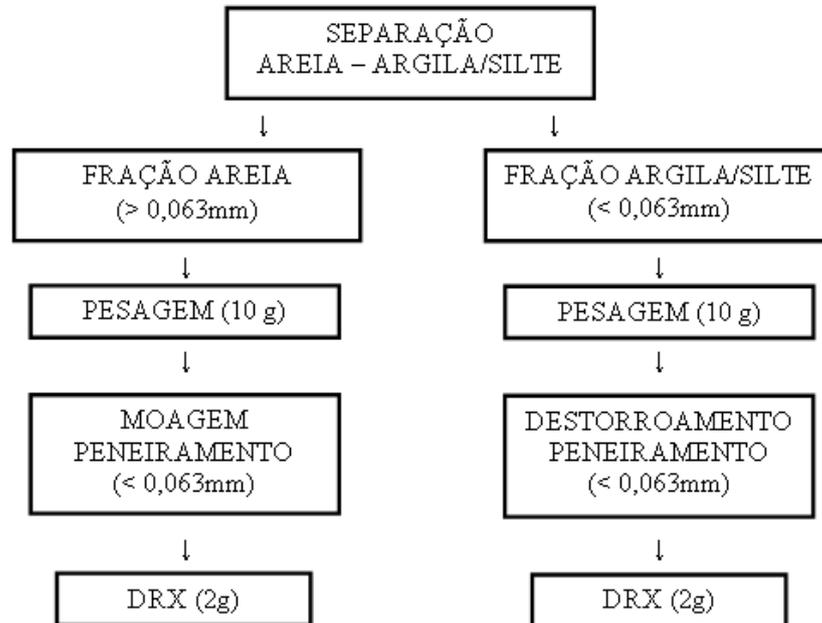


Figura 13 - Fluxograma: preparação de amostras para ensaio de DRX.

### 3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

O procedimento experimental utilizado na preparação das amostras para o ensaio de FRX é apresentado na figura 14 e constou das seguintes etapas:

- 1- A fração argila/silte (< 0,063 mm) foi homogeneizada e quarteada, resultando em 20 g de amostra.
- 2- A amostra foi submetida ao processo de destorroamento em almofariz até passar totalmente pela peneira com 0,063 mm de abertura.
- 3- O material destorroado (0,063 mm) foi homogeneizado e quarteado, resultando em uma amostra de 10 g sendo armazenada para o ensaio de FRX.



Figura 14 - Fluxograma: preparação de amostras para ensaio de FRX.

### 3.2.4 Ensaios de caracterização física

As amostras de argila foram preparadas segundo a norma NBR 6457/1986, seguindo o seguinte procedimento (Figura 15):

- 1- Foram colocadas 1500 g de cada amostra de argila para serem secas ao ar. Após a secagem, os torrões foram desmanchados em almofariz e em seguida homogeneizados cuidadosamente e pesada.
- 2- A amostra foi peneirada a 4,8 mm, tomando cuidado de desmanchar os possíveis torrões que ainda existiam na amostra de solo, assegurando que apenas os grãos maiores que 4,8 mm ficassem retidos na malha da peneira.
- 3- Pela falta de material retido na peneira, não foi necessária pesagem do material.
- 4- O material passante foi pesado e submetido a peneira de 2,0 mm.
- 5- Pela falta de material retido na peneira, não foi necessária pesagem do material.
- 6- Foram selecionadas 500 g do material passante para o ensaio granulométrico.
- 7- Foram selecionadas outras 500 g do material passante, submetendo o mesmo a peneira de 0,42 mm.
- 8- Foram selecionadas 200 g de material passante para determinação dos limites de consistência.

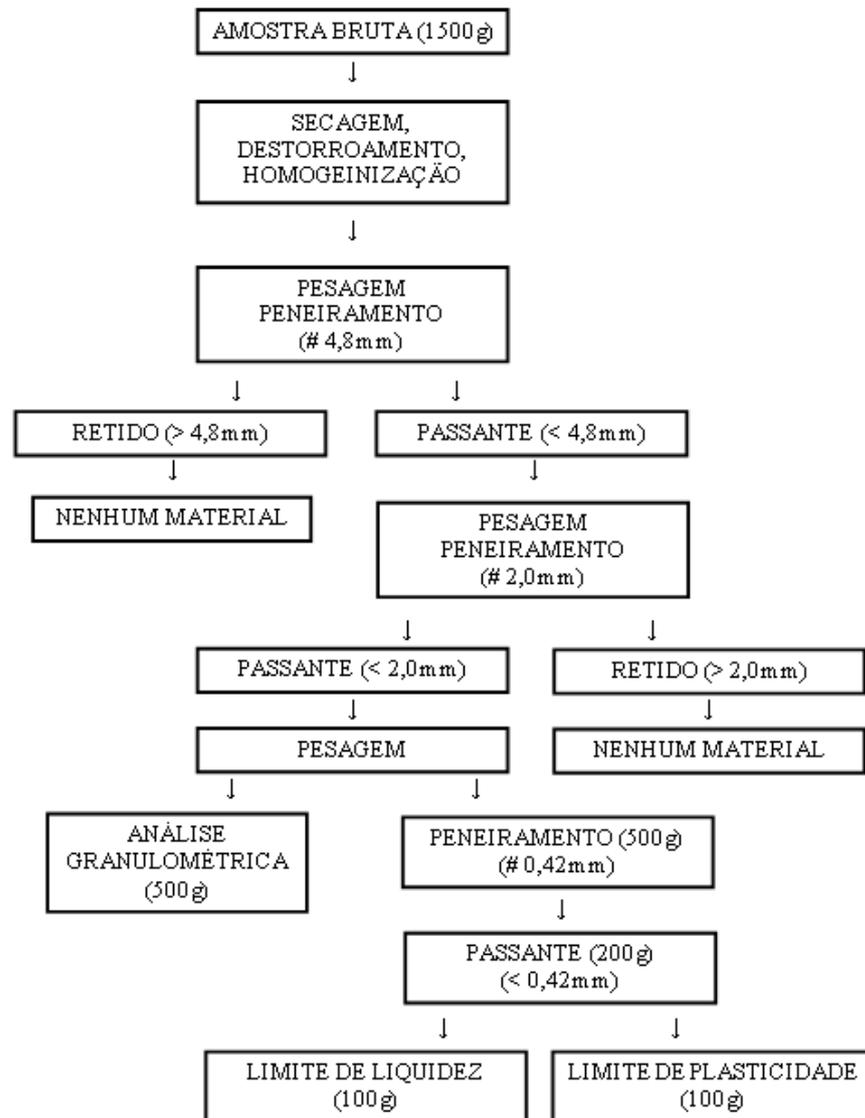


Figura 15 - Fluxograma: preparação de amostras para os ensaios de caracterização.

### 3.2.5 Ensaios cerâmicos

As amostras foram preparadas de acordo com as especificações de Santos (1975), conforme o procedimento experimental descrito a seguir (Figura 16):

- 1- Foram obtidas 500 g de cada uma das 8 amostras brutas através de quarteamento.
- 2- As amostras foram misturadas entre si, homogeneizadas e quarteadas obtendo-se 1000 g de material.
- 3- As amostras homogeneizadas foram secas em estufa (110 °C) até adquirir peso constante, destorroadas em almofariz e passadas por peneira de abertura 0,074 mm.
- 4- Do material passante foram selecionadas 200 g para a fabricação dos corpos de prova cerâmicos.

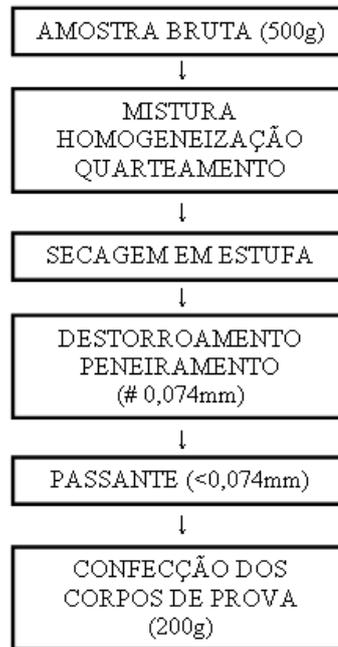


Figura 16 - Fluxograma: preparação de amostra para ensaios cerâmicos.

### 3.3 Análise granulométrica

Os ensaios de análise granulométrica foram realizados seguindo a normas 7181 (1984) da ABNT, no Laboratório de Solos e Instrumentação do curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco.

#### 3.3.1 Peneiramento fino

De cada amostra, foram utilizadas 100 g de material passante na peneira de 2,00 mm (# 10). A amostra foi separada granulométricamente seguindo o seguinte procedimento experimental:

- 1- As amostras foram secas em estufa (110 °C).
- 2- Após o procedimento de secagem, as amostras foram pesadas e seus grãos foram separados por um conjunto de 8 peneiras (malhas # 4, # 10, # 16, # 30, # 40, # 50, # 100, # 200).
- 3- A fração de argila retida em cada peneira foi pesada em balança de precisão.

#### 3.3.2 Sedimentação

Para a realização do ensaio de sedimentação, utilizou-se 100 g de amostra. O ensaio de sedimentação foi realizado seguindo o seguinte procedimento experimental:

- 1- A amostra foi colocada em imersão (24hs) com defloculante (solução de hexametáfosfato de sódio);
- 2- A mistura foi agitada em dispersor elétrico por 15min (Figura 17A);
- 3- A mistura foi transferida para uma proveta graduada completando com água destilada até 1000ml e realizou-se o agitação da mistura solo/água (Figura 17B);
- 4- Foram feitas leituras do densímetro (Figura 17C) nos instantes de 30s, 1min, 2min, 4min, 8min, 15min, 30min, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h.

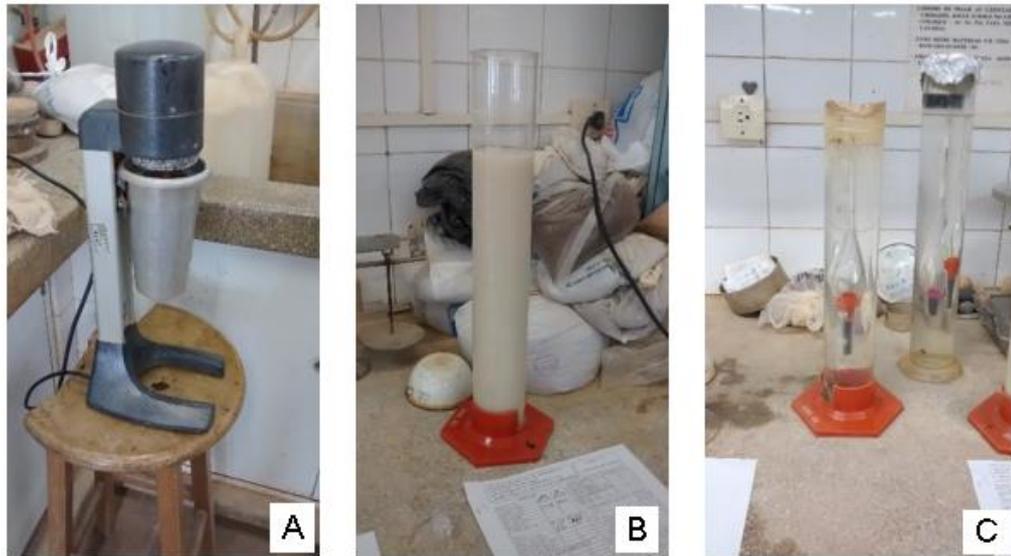


Figura 17 - (A) Dispersor elétrico; (B) Proveta com mistura; (C) Densímetro.  
Fonte: Autor.

### 3.3.3 Peso específico

Para a determinação do peso específico, utilizou-se 100 g da amostra destinada a análise granulométrica, foi utilizado o método do picnômetro (Figura 18).

O procedimento a seguir, usado na quantificação da densidade de uma rocha, minério ou mineral, descreve, passo a passo, a determinação da densidade relativa ( $d_s$ ) (SILVA, 2007).

- 1- Pesou-se o picnômetro vazio ( $P_1$ ), previamente limpo e seco em estufa (110 °C).
- 2- Pesou-se o picnômetro + 15g de amostra ( $P_2$ ).
- 3- Pesou-se o picnômetro + 15g de amostra + água destilada ( $P_3$ ), foi utilizado uma bomba de vácuo para a retirada de todo o ar da mistura, tomando cuidado em encher de água até sua capacidade máxima e secar toda a superfície externa do mesmo.

- 4- O picnômetro foi previamente limpo e pesado com água destilada (P<sub>4</sub>), tomando cuidado em encher de água até sua capacidade máxima e secar toda a superfície externa do mesmo.
- 5- Foi realizada uma duplicata de cada ensaio e o procedimento experimental descrito foi repetido 3 vezes para cada duplicata.
- 6- A densidade (d<sub>s</sub>) foi calculada através da equação:

$$d_s = [(A_2) - (A_1)] / [(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)]$$

Onde:

d<sub>s</sub> = Densidade dos sólidos

A<sub>1</sub> = massa do picnômetro

A<sub>2</sub> = massa do picnômetro + amostra

A<sub>3</sub> = massa do picnômetro + amostra + água

A<sub>4</sub> = massa do picnômetro + água



Figura 18 - Picnômetro.

Fonte: Google.

### 3.4 Limites de consistência

Os ensaios para determinação dos limites de consistência foram realizados seguindo as normas; NBR 6459 (1984) e NBR 7180 (1984) da ABNT, no Laboratório de Solos e Instrumentação do curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco.

### 3.4.1 Limite de liquidez

- 1- Utilizou-se 100g de cada amostra preparadas segundo a norma NBR 6457/1986;
- 2- A amostra foi colocada em uma cápsula de porcelana, no qual foi adicionada água destilada em pequenos incrementos, misturando até se obter uma pasta homogênea, com consistência tal que sejam necessários cerca de 50 golpes para fechar a ranhura.
- 3- Utilizando-se do aparelho de Casagrande (Figura 19) verificou-se a quantidade de golpes necessários para o fechamento da ranhura especificada no método, retirando parte do material e determinando o teor umidade das amostras de solo no momento do fechamento da ranhura.
- 4- Procedimento repetido até fechar a ranhura com 50, 40, 30, 20, 10 golpes.



Figura 19 - Aparelho de Casagrande com material para ensaio.

### 3.4.2 Limite de plasticidade

- 1- Utilizou-se 100g de cada amostra preparadas segundo a norma NBR 6457/1986;
- 2- A amostra foi homogeneizada com água destilada, até obtenção de uma massa plástica;
- 3- Com 20 gramas da amostra modelou-se um cilindro uniforme de 3 mm de diâmetro, conforme pode ser verificado na figura 20, repetiu-se o procedimento outras 2 vezes;
- 4- Foi determinado o teor de umidade das amostras de solo moldadas em forma de cilindro.



Figura 20 - Cilindro modelado com a amostra.

## 3.5 Corpos de prova cerâmicos

A confecção e a sinterização dos corpos de prova, foram efetuadas de acordo com os procedimentos descritos por Santos (1975). Os procedimentos laboratoriais foram realizados junto ao Laboratório de Materiais e Estruturas do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

### 3.5.1 Confecção

- 1- Com as 200 g de amostra devidamente secas, foram pesadas 10 porções de 13 g de material (Figura 21A) gerando posteriormente 5 corpos de prova para cada temperatura de queima (950 °C e 1050 °C);
- 2- As porções de material foram umedecidas (em torno de 5%) para que os corpos de prova pudessem ser extraídos do molde e manuseados sem esfarelar;
- 3- Cada porção umedecida de material foi colocada dentro de um molde de metal (Figura 21B), utilizando uma prensa hidráulica (Figura 21C). Os corpos de prova (Figura 21D) foram moldados sob pressão de 200 kgf/cm<sup>3</sup> com dimensões aproximadas de 60x20x5mm e secos em estufa (110 °C).



Figura 21 - (A) porções de argila (13g); (B) molde de metal; (C) prensa hidráulica; (D) Corpos de prova.

### 3.5.2 Sinterização

- 1- Os corpos de prova foram devidamente secos em estufa (110 °C);
- 2- Com auxílio de um paquímetro digital e de uma balança de precisão, cada corpo de prova teve suas dimensões (altura, largura e comprimento) e peso aferidos.
- 3- A queima dos corpos de prova foi efetuada nas temperaturas de 950 °C e 1050 °C.

## 3.6 Ensaios tecnológicos

Os ensaios tecnológicos foram realizados de acordo com as instruções contidas em Santos (1975) junto ao Laboratório de Materiais e Estruturas do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

### 3.6.1 Perda ao fogo

Para obtenção da perda ao fogo os corpos de prova sinterizados as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, cada corpo de prova foi submetido ao seguinte procedimento:

- 1- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova cru.
- 2- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova sinterizados.

### **3.6.2 Absorção de água**

Para obtenção da absorção de água dos corpos de prova sinterizados as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, cada corpo de prova foi submetido ao seguinte procedimento:

- 1- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova sinterizados.
- 2- Imersão dos corpos de prova sinterizados em água em ebulição por 30 minutos.
- 3- Retirada do excesso de água da superfície dos corpos de prova.
- 4- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova saturados em água.

### **3.6.3 Porosidade aparente**

Para obtenção da porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, cada corpo de prova foi submetido ao seguinte procedimento:

- 1- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova sinterizados.
- 2- Imersão dos corpos de prova sinterizados em água em ebulição por 30 minutos.
- 3- Retirada do excesso de água da superfície dos corpos de prova.
- 4- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova saturados em água.
- 5- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova submersos em água.

### **3.6.4 Massa específica aparente**

Para obtenção da massa específica aparente dos corpos de prova sinterizados as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, cada corpo de prova foi submetido ao seguinte procedimento:

- 1- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova sinterizados.
- 2- Imersão dos corpos de prova sinterizados em água em ebulição por 30 minutos.
- 3- Retirada do excesso de água da superfície dos corpos de prova.
- 4- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova saturados em água.
- 5- Pesagem com balança de precisão dos corpos de prova submersos em água.

### **3.6.5 Retração linear de queima**

Para obtenção da retração linear de queima dos corpos de prova sinterizados as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, cada corpo de prova foi submetido ao seguinte procedimento:

- 1- Medição do comprimento de cada corpo de prova antes da queima com o auxílio de um paquímetro digital.

- 2- Medição do comprimento de cada corpo de prova após a queima com o auxílio de um paquímetro digital.

### **3.6.6 Tensão de ruptura a flexão**

Para obtenção da tensão de ruptura a flexão corpos de prova sinterizados as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, cada corpo de prova foi submetido ao seguinte procedimento:

- 1- Medição do comprimento, largura e altura dos corpos de prova com o auxílio de um paquímetro digital.
- 2- Foi definido uma distância de 56 mm entre os apoios do corpo de prova.  
Foi aferida com uma prensa hidráulica (Figura 21D) a tensão no momento da ruptura dos corpos de prova.

## **3.7 Difração de raios X (DRX)**

A estrutura cristalina das amostras das frações argila/silte e areia foram analisadas através da técnica de difração de raios X (DRX), com intuito de detectar as fases minerais presentes nas amostras da fração argila/silte e da fração areia. As análises com DRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser com tubo de cobre, absorvedor de níquel e detector unidimensional de alta velocidade Bruker AXS Lynxeye. A potência empregada foi de 300 VA (30kV, 10 mA); o comprimento de onda da radiação Cu-K $\alpha$  foi de 1,54060 Å e a fenda primária foi de 0,2 mm. As varreduras em 2 $\theta$  foram realizadas entre 4° e 80° com incremento de 0,02020°/s e tempo de contagem por passo de 0,5 segundos. Durante as medidas, o porta-amostra girou em torno do seu eixo com rotação de 20 rpm.

## **3.8 Fluorescência de raios X (FRX)**

Amostras foram entregues em forma de pó fino ao NEG-LABISE, Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco.

Uma porção de cada amostra foi colocada em estufa para secar a 110 °C e então levada a uma mufla, a 1000 °C, por 2 horas, para determinação de perda ao fogo. Foram feitas pérolas fundidas usando tetraborato de lítio como fundente. As pérolas foram analisadas em

espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh, pelo método de curvas de calibração, que foram construídas com materiais de referências internacionais.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Separação entre areia e argila/silte

Após o processo de peneiramento a úmido utilizando peneira com abertura de 0,063 mm de abertura pode ser observada a percentagem de areia e argila/silte contida em cada amostra sondada (ver tabela 10). A percentagem de argila/silte nas amostras brutas varia entre 26% e 52%. Notou-se na amostragem que a fração argila/silte aumenta com a profundidade.

**Tabela 10 - Percentagem de areia e argila/silte**

<b>Amostra</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Argila/silte (%)</b>
AM-4	72,20	27,80
AM-5	74,00	26,00
AM-10	73,00	27,00
AM-11	72,39	27,62
AM-12	60,89	39,11
AM-13	48,00	52,00
AM-14	57,18	42,83
AM-15	72,19	27,82

### 4.2 Limites de consistência

Após a obtenção dos limites de liquidez (LL) figura 22 e de plasticidade (LP) foram encontrados valores para os índices de plasticidade (IP) das amostras, que variam entre 3,4% e 13,9% (Tabela 11).

**Tabela 11 - Limites de Atterberg**

<b>Amostras</b>	<b>Limites de Consistência</b>		
	<b>LL(%)</b>	<b>LP (%)</b>	<b>IP (%)</b>
AM-4	18,9	14,5	4,4
AM-5	17,6	14,2	3,4
AM-10	25,3	16,6	8,7
AM-11	25,1	17,0	8,1
AM-12	25,9	16,3	9,6
AM-13	31,3	17,4	13,9
AM-14	28,6	17,0	11,6
AM-15	22,0	14,5	7,5
Homogeneizada	28,2	20,6	7,6

Os gráficos dos limites de liquidez podem ser visualizados na figura 22.

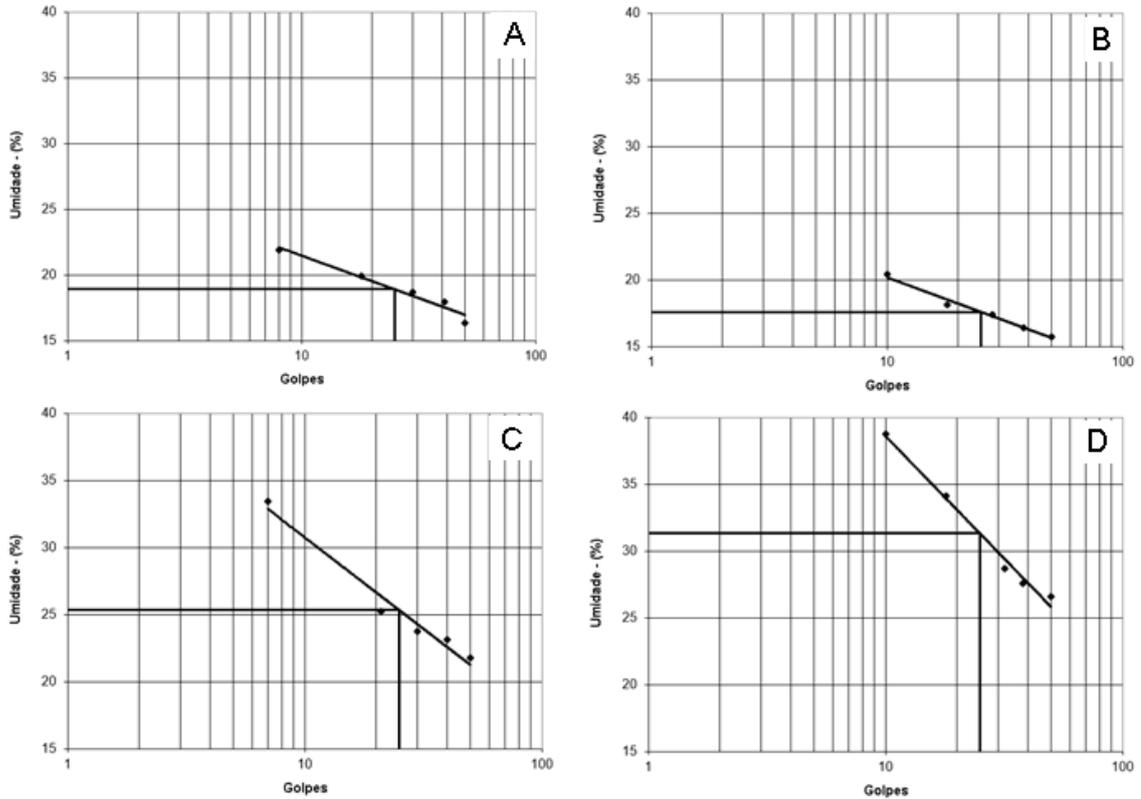


Figura 22 - Gráficos dos Limites de liquidez; (A) AM-04; (B) AM-05; (C) AM-10; (D) AM-13.

Ao relacionar o índice de plasticidade com o limite de liquidez, através do gráfico de Casagrande (Figura 23), as amostras foram classificadas como argilas inorgânicas de baixa plasticidade, com exceção da AM-13 classificada como argila inorgânica de mediana plasticidade.

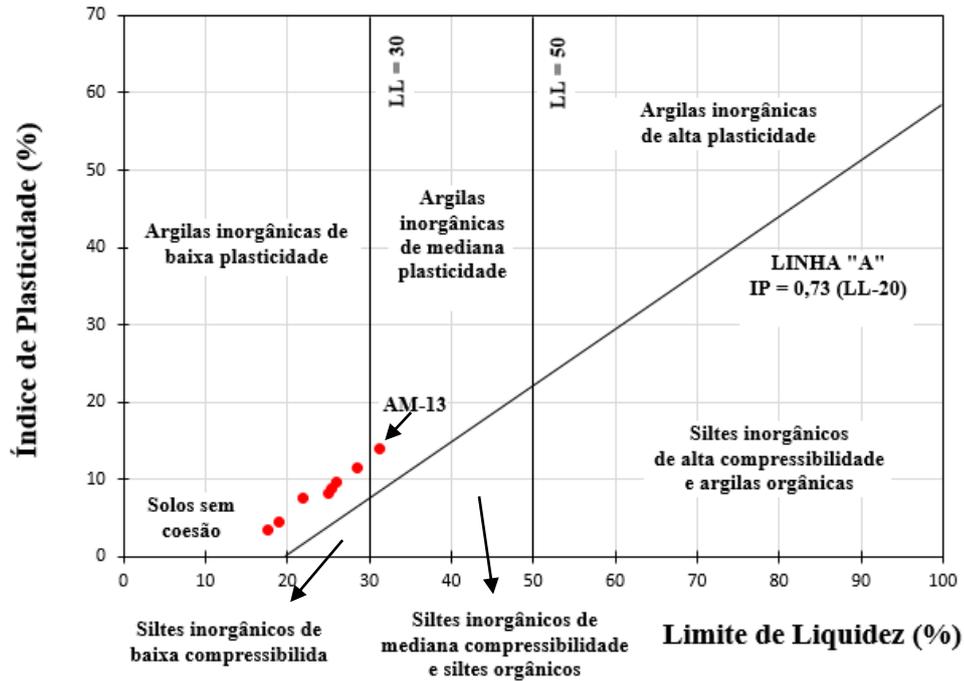


Figura 23 - Gráfico de plasticidade de Casagrande.

A figura 24 apresenta um prognóstico da adequabilidade à extrusão das amostras de argila por meio dos limites de Atterberg (MARSIGLI & DONDI, 1997). Todas as amostras se apresentaram fora da zona de extrusão aceitável, devido à sua granulometria mais grosseira com menor teor da fração areia. Nota-se que as amostras AM-13 e AM-14 possuem índice de plasticidade dentro dos limites de extrusão aceitável (10% - 35%) e se apresentam abaixo da linha do limite de plasticidade aceitável para a extrusão (18% - 30%), comportamento proveniente de uma maior porcentagem de partículas mais finas (fração argila/silte) em sua composição. O fato do material em estudo estar fora dos limites aceitáveis de extrusão, não desqualifica o seu uso para tal processo tendo em vista a sua utilização na composição de uma massa argilosa para fabricação de peças cerâmicas

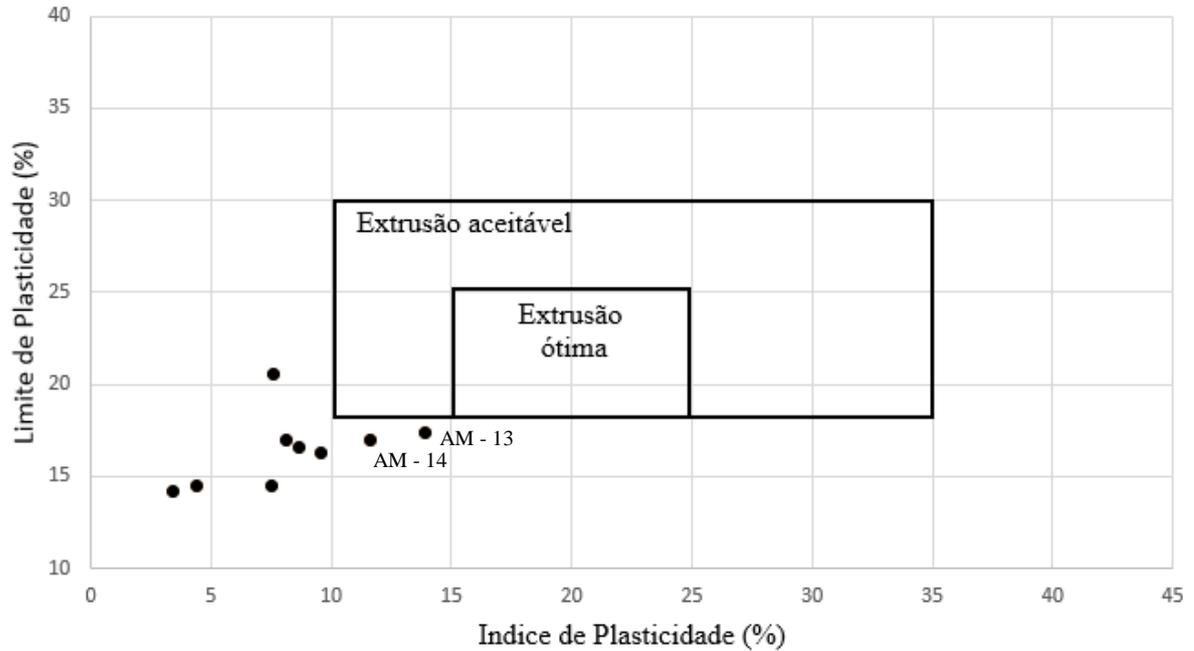


Figura 24 - Prognóstico de extrusão das argilas. Fonte: MARSIGLI & DONDI, 1997.

### 4.3 Análise granulométrica

Os resultados das análises granulométricas realizadas nas amostras areno-cauliníticas (Tabela 12A e 12B) correspondem à percentagem retida em cada uma das oito peneiras (malhas #4, #10, #16, #30, #40, #50, #100, #200) e a passante pela última (< #200), segundo escala da ABNT. A fração - # 200 refere-se ao resultado obtido pelo ensaio de sedimentação.

Tabela 12A - Resultado análise granulométrica

Amostra	Peneiramento úmido (+ # 200)							
	Pedregulho		Areia					
	+ # 4 (%)	+ # 10 (%)	+ # 16 (%)	+ # 30 (%)	+ # 40 (%)	+ # 50 (%)	+ # 100 (%)	+ # 200 (%)
AM-04	0,23	1,54	1,80	7,84	6,33	7,11	24,68	18,36
AM-05	0,62	0,41	0,82	2,35	2,15	3,55	32,14	26,96
AM-10	0,01	0,06	0,00	0,31	0,41	1,51	35,18	24,68
AM-13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	1,14	15,63

Tabela 13B - Resultado análise granulométrica

Amostra	Areia	Silte	Argila
	- 0,074 mm + 0,060 mm (%)	- 0,060 mm + 0,002 mm (%)	- 0,002 mm (%)
AM-04	4,33	6,90	20,90
AM-05	5,00	7,20	18,80
AM-10	10,84	5,00	22,00
AM-13	31,19	19,80	32,20

As amostras possuem predominância da fração areia, com quantidades superiores a 70%, as quantidades de silte variaram entre 5,00 e 19,80% e de argila entre 18,8 e 32,2%. Na amostra AM-13 foi obtida a maior porcentagem de fração argila/silte entre todas as análises, com cerca de 48% de areia, 19,80% silte e 32,30% justificando através do tamanho de suas partículas sua maior plasticidade em relação as outras amostras.

A figura 25 apresenta a distribuição de tamanho de partículas das amostras estudadas. As diferentes faixas de tamanho de partícula estão associadas à fração argila, silte, areia fina e areia média, de acordo com classificação granulométrica dos solos da International Society of Soil Science (SANTOS, 1989).

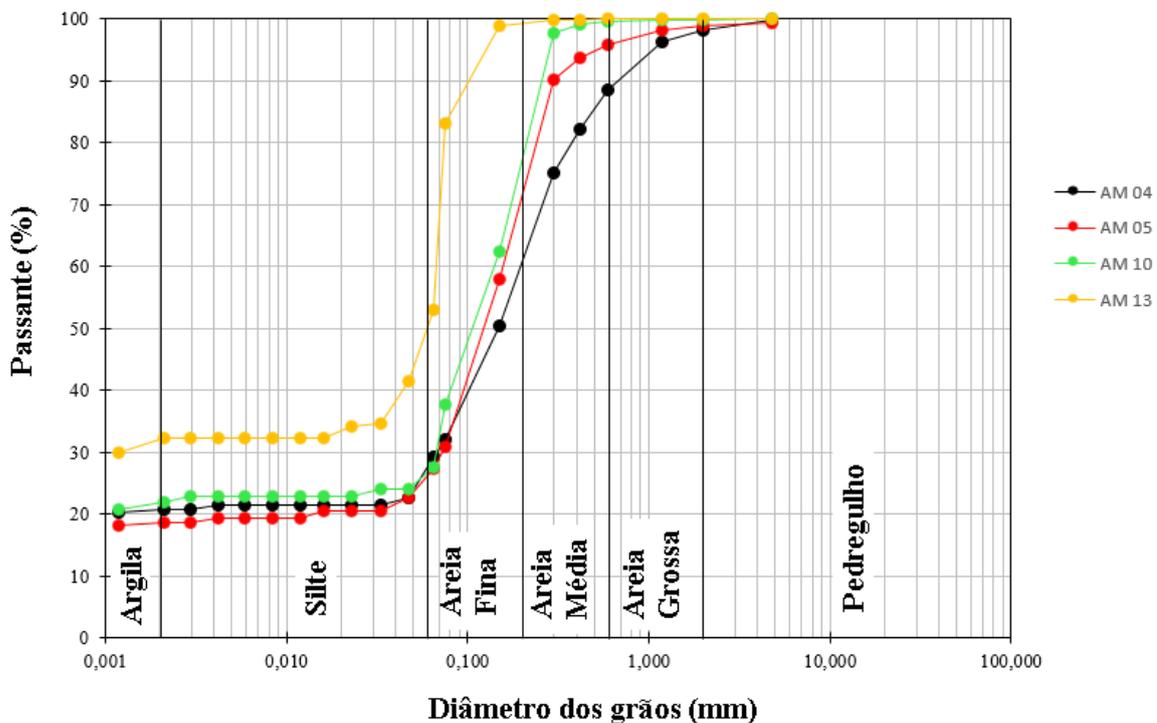


Figura 25 - Gráfico da análise granulométrica das partículas.

Características como o não trincamento da peça cerâmica, a retração e a vitrificação da mesma, são favorecidas pela presença de silte e pequenas quantidades de areia (Araújo et. al. 2000). Os maiores teores de fração fina da matéria prima favorecem o tempo e a velocidade de sinterização, por contribuírem para aumentar a superfície específica das partículas, aumentando o contato entre os grãos e sua reatividade durante a queima. Já a presença de partículas maiores favorece a formação de canais para passagem de possíveis gases produzidos na peça durante a queima de voláteis (Ferreira, 2010).

#### 4.4 Difração de raios X (DRX)

A análise mineralógica do caulim visa detectar a presença de impurezas minerais que poderão comprometer os seus usos potenciais. Os difratogramas de raios X das amostras analisadas indicaram uma mineralogia similar para todas as amostras em estudo, constituídas predominantemente por caulinita (C) e quartzo (Q). Nos difratogramas da fração areia (Figura 26), nota-se a presença de um pico, de alta intensidade, em 3,20 Å característico do quartzo, além de outros de menor intensidade (4,20 Å, 2,56 Å e entre outros). Nos difratogramas da fração argila/silte (Figura 27), nota-se a presença de um pico, de alta intensidade, em 7,14 Å, característico da caulinita, além de outros de menor intensidade (3,58 Å e entre outros) também podem ser visualizados picos referentes ao quartzo (4,20 Å, 3,35 Å, 2,56 Å e entre outros), demonstrando que o caulim é essencialmente caulínítico.

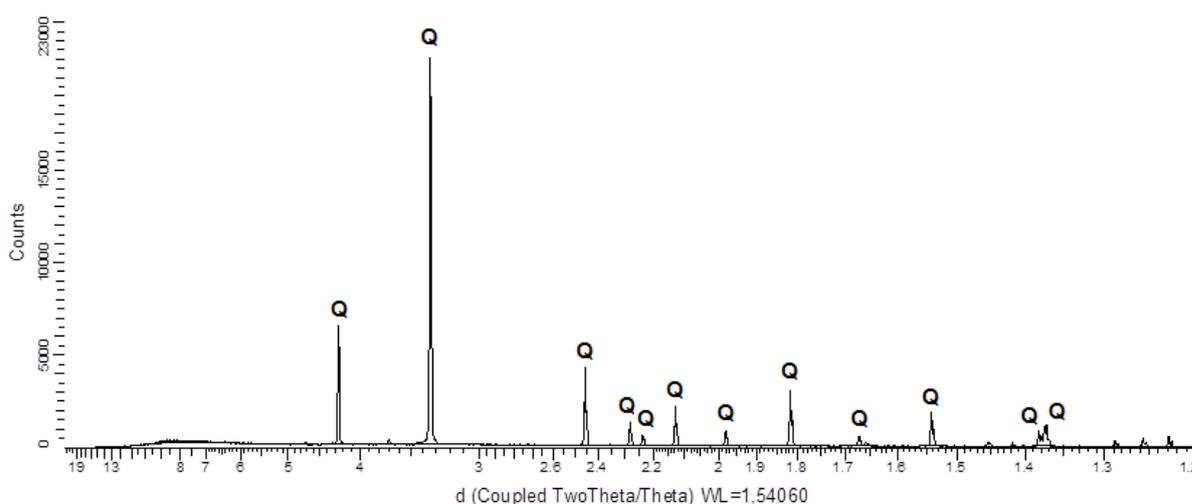


Figura 26 - Difratograma de raios X indicando a mineralogia referente a fração areia da amostra AM-10.

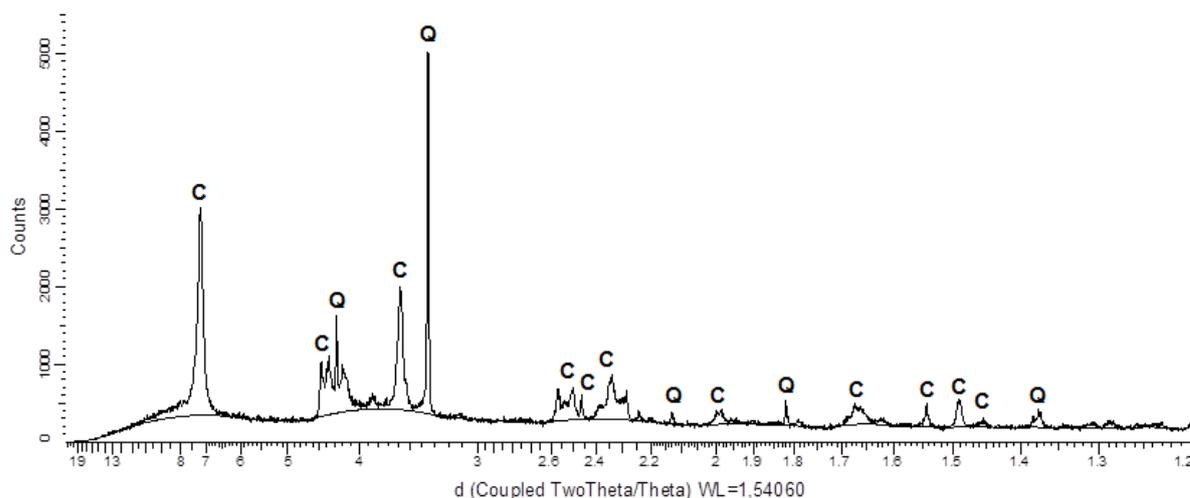


Figura 27 - Difratograma de raios X indicando a mineralogia referente a fração argila/silte da amostra AM-10.

## 4.5 Fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados das análises químicas por fluorescência de raios X encontram-se apresentados na tabela 13, as amostras AM-01, AM-02, AM-03 representa a fração argila/silte (< 0,063 mm) do material estudado.

**Tabela 14 - Análise Química por Fluorescência de raios X**

Elementos	Amostras		
	AM-01 (%)	AM-02 (%)	AM-03 (%)
SiO <sub>2</sub>	58,700	58,150	55,240
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,510	16,180	16,960
MgO	1,270	1,350	1,030
CaO	6,370	5,620	4,520
Na <sub>2</sub> O	4,530	3,040	3,440
K <sub>2</sub> O	5,480	5,540	4,870
TiO <sub>2</sub>	0,720	0,860	0,410
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,300	0,430	3,120
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,680	6,860	5,550
Ni	0,140	0,132	0,133
Ba	0,932	1,100	0,943
Rb	0,032	0,035	0,041
Sr	0,571	0,677	0,700
Zr	0,142	0,163	0,203
Y	0,038	0,041	0,045
Nb	0,010	0,012	0,015
P.F.	2,030	2,320	1,970

As amostras AM-01, AM-02 e AM-03 apresentam composição química tipicamente areno-caulinítica, os óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são componentes predominante em todas as amostras, seguido por  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com percentagens semelhantes para as 3 amostras. Considerando os teores padrões de sílica e de alumina para a caulinita pura em torno de 39,8% de alumina, 46,3% de sílica e, cerca de, 13,9% de água, a razão de sílica para alumina é de 1,16 (DANA & HURLBUT, 1974). A análise química do material em estudo mostra uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a AM-01 de 4,04, AM-02 de 3,59 e AM-03 de 3,26, indicando uma relação entre a diminuição de  $\text{SiO}_2$  com a redução da granulometria das amostras. A razão de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  das amostras indicam uma elevada presença de quartzo, conforme observado nos difratogramas de raios X, reduzindo assim o seu poder de sinterização. As amostras obtiveram uma soma dos percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é em média de 73,58%, estando acima dos valores mínimos de 70% propostos pela NBR 12653 ABNT13, relativas a materiais com propriedades pozolânicas.

A presença de cálcio ( $\text{CaO}$ ) não é comum em caulins e indica que o material areno-caulinítico em estudo se originou de feldspatos cálcicos, o magnésio ( $\text{MgO}$ ) também não é um componente comum aos caulins que geralmente provém de um material acessório como a muscovita. A presença dos óxidos de magnésio, ferro ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tem como provável origem no mineral de muscovita, os óxidos de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  por sua vez tem são resquícios de feldspatos e mineral de muscovita.

## 4.6 Ensaios tecnológicos

### 4.6.1 Perda ao fogo

A perda ao fogo da amostra sinterizada a 950 °C foi de 4,48 % e de 5,37% na temperatura de 1050 °C, referente a perda de água dos cristais de caulinita e de matéria orgânica contidas nas amostras (ver Figura 28).

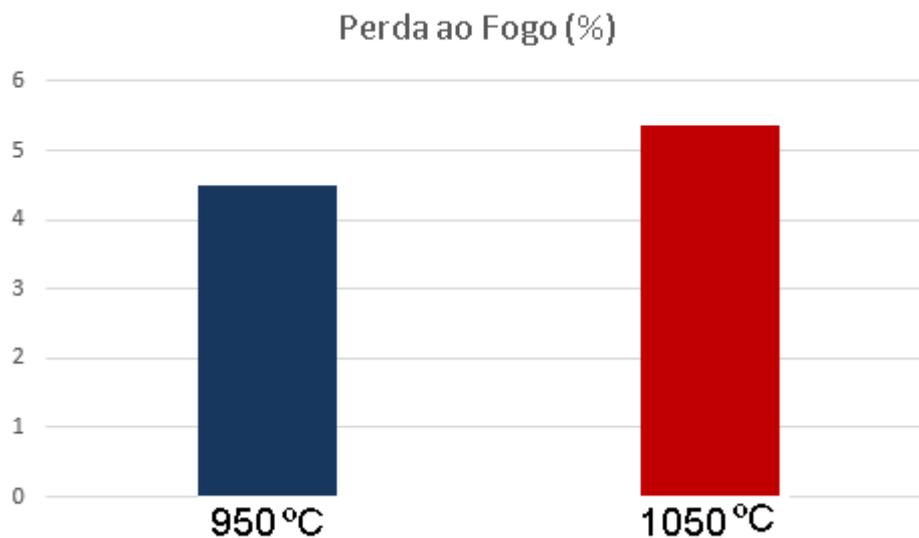


Figura 28 - Perda ao fogo das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.

### 4.6.2 Absorção de água

Observa-se que a absorção de água da amostra sinterizada a 950 °C foi de 15,9 %, permanecendo praticamente constante quando comparado com a amostra sinterizada a 1050 °C que foi de 15,57 %, estando dentro das especificações industriais para uso do caulim na cerâmica branca (< 26% para 950 °C e <16% 1250 °C), tendo sua sinterização empobrecida como consequência da grande concentração de SiO<sub>2</sub> nas amostras estudadas. (ver Figura 29).

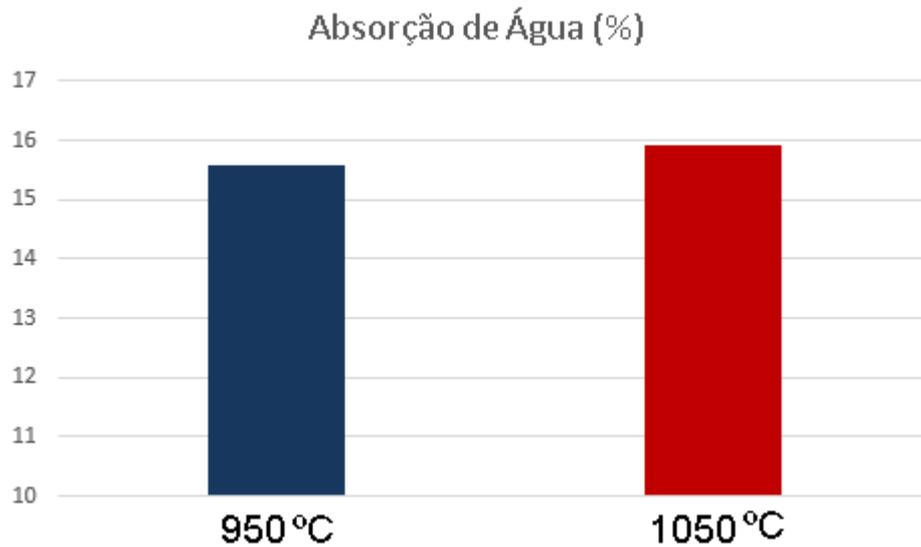


Figura 29 - Absorção de água das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.

### 4.6.3 Porosidade aparente

A porosidade do material cerâmico mantém uma relação direta com a capacidade do mesmo em absorver água, sendo comprovado pela comparação entre os resultados da porosidade aparente e absorção de água obtidos nesse trabalho. A amostra sinterizada a 950 °C apresentou uma porosidade aparente de aproximadamente 33,47 %, não sofrendo quase nenhuma redução em relação a amostra que sofreu queima a 1050 °C, porosidade aparente de 32,82 %. Resultado pode ser explicado pela grande quantidade de SiO<sub>2</sub> nas amostras, assim reduzindo seu poder de sinterização. A porosidade nas cerâmicas é um fator prejudicial para o seu desempenho mecânico, mas também atua facilitando a secagem e evitando o aparecimento de defeitos mais comprometedores consequentes de gases formados durante a queima (ver Figura 30).

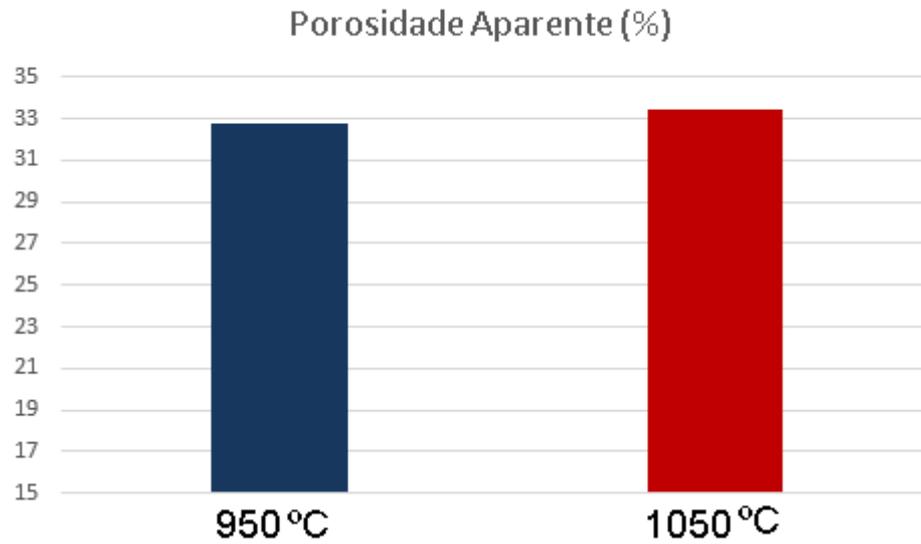


Figura 30 - Porosidade aparente das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.

#### 4.6.4 Massa específica aparente

Observa-se que não há praticamente variação significativa na massa específica aparente das amostras em estudo tendo apresentado um valor de 1,779 g/cm<sup>3</sup> a 950 °C e 1,780 g/cm<sup>3</sup> a 1050 °C, confirmando a fraca sinterização das amostras ocasionada pela elevada quantidade de SiO<sub>2</sub> nas faixas de temperatura estudadas. (ver Figura 31).

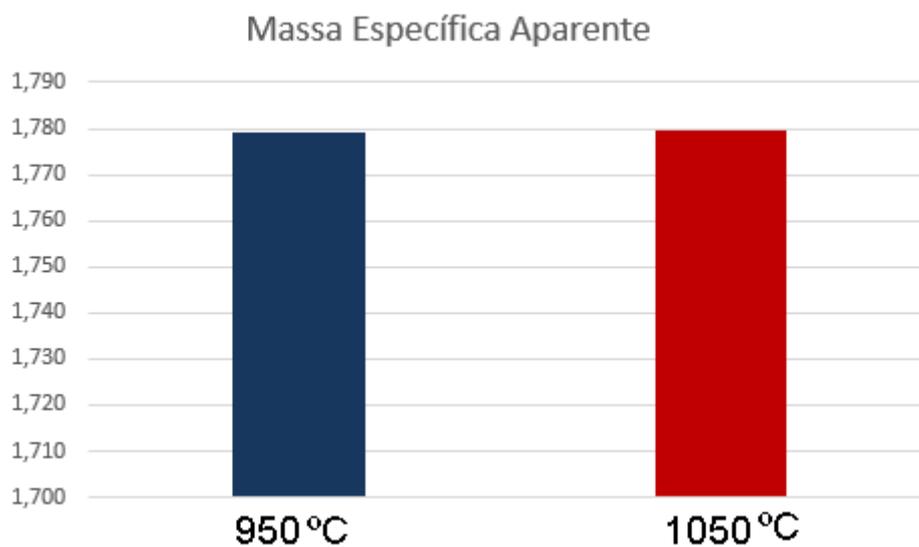


Figura 31 - Massa específica aparente das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.

#### 4.6.5 Retração linear de queima

As amostras queimadas sofreram uma pequena retração linear, variando de 0,082 % a 950 °C até 0,093 % a 1050 °C (ver Figura 32), esta mínima retração pode ser explicada devido ao baixo poder de sinterização ocasionado pela grande quantidade de SiO<sub>2</sub> nas amostras. A variação dimensional ocasionada pelo processo de sinterização é primordial para a adequação e padronização dimensional dos produtos cerâmicos.

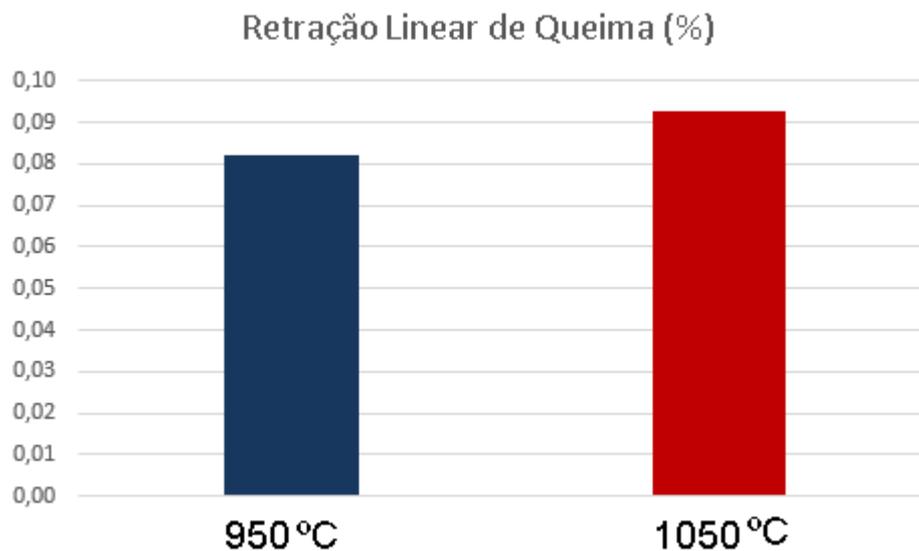


Figura 32 - Retração linear de queima das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.

#### 4.6.6 Tensão de ruptura à flexão

Verificou-se um pequeno incremento da resistência mecânica ao relacionar as duas temperaturas de queima. A resistência a flexão variou de 9,97 kgf/cm<sup>2</sup> a 950 °C até um valor de 13,14 kgf/cm<sup>2</sup> a 1050 °C (ver Figura 33), valores próximos aos utilizados na indústria de cerâmica branca (> 15 kgf/cm<sup>2</sup> para 950 °C). Na indústria é preferível usar matérias-primas que desenvolvem comportamento mecânico satisfatório em menores temperaturas, sendo os custos com consumo de combustível um fator determinante no processo de queima.

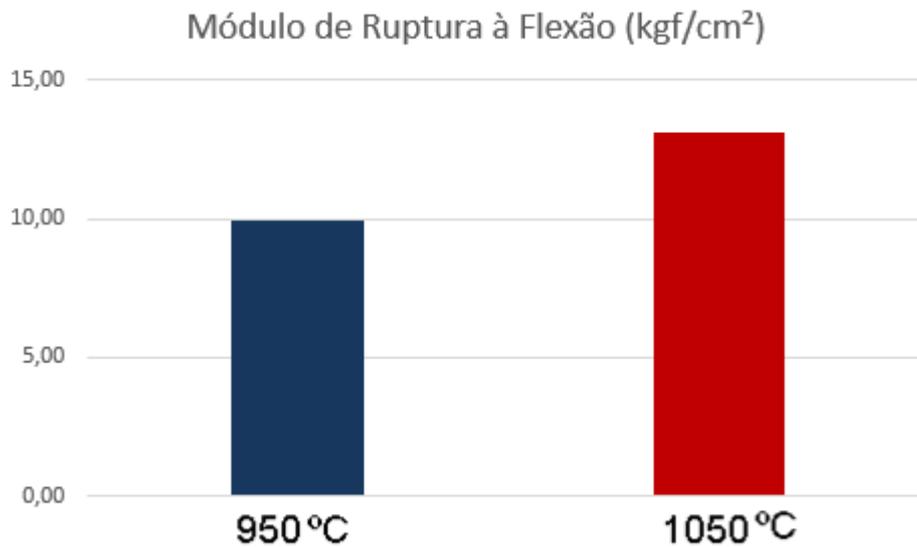


Figura 33 - Modulo de ruptura à flexão das amostras sinterizadas a 950 e 1050 °C.

Na tabela 14 constam os resultados obtidos com os ensaios tecnológicos do material estudado. As tabelas 15, 16 e 17, mostram características tecnológicas de argilas estudadas por SANTOS, (1975), que tiveram definidos usos prováveis na indústria de cerâmica branca e de refratários sílico-aluminosos e classificadas nos grupos de caulins e das argilas plástico-refratárias.

**Tabela 15 - Características cerâmicas corpos de prova da argila de Igarassu - PE**

Temperatura (°C)	PF (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	COR
1050	5,351	15,572	32,818	1,780	0,093	13,140	BRANCO
950	4,483	15,903	33,472	1,779	0,082	9,970	BRANCO

**Tabela 16 - Características cerâmicas corpos de prova de argilas do Paraná. IPQ-1**

Temperatura (°C)	PF (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	COR
1050	9,8	17,3	31,7	1,83	0,3	45	BRANCO
950	10,4	17,2	30,7	1,78	0,0	49	BRANCO

Fonte: SANTOS, 1975.

**Tabela 17 - Características cerâmicas corpos de prova de argilas do Paraná. IPQ-2**

Temperatura (°C)	PF (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )	RL (%)	TRF (kgf/cm <sup>2</sup> )	COR
1050	15,0	24,4	39,8	1,59	1,5	38	BRANCO
950	15,1	23,7	37,7	1,63	1,4	44	BRANCO

Fonte: SANTOS, 1975.

**Tabela 18 - Características cerâmicas corpos de prova de argilas do Paraná. IPQ-4**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>PF (%)</b>	<b>AA (%)</b>	<b>PA (%)</b>	<b>MEA (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>RL (%)</b>	<b>TRF (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>COR</b>
1050	13,8	22,0	38,3	1,52	3,2	101	BRANCO
950	13,7	22,9	33,5	1,67	2,5	119	BRANCO

Fonte: SANTOS, 1975.

A PF, obtida pelas amostras de Igarassu – PE, apresenta valor bem inferior que as obtidas por Santos, 1975, isto é devido a menor quantidade de caulinita em sua composição gerando uma menor perda de água do material. Os baixos valores de RL e TRF das amostras de Igarassu – PE, refletem a grande quantidade de quartzo contida no material argiloso estudado, este responsável pela fraca sinterização.

## 5 Conclusões

O material estudado é de origem secundária, essencialmente areno-argiloso com fração fina caulínica, e encontra-se associado ao mineral de quartzo. A granulometria abaixo de 0,063 mm variando entre 26 e 52%, sendo o restante do material classificado como areia fina a média.

As amostras possuem índices de plasticidade que variam de 3,4% até 13,9%, sendo classificadas de acordo com JEKINS como medianamente plásticas, com exceção das amostras AM-4 e AM-5 com índice de plasticidade de 3,4% e 4,4% respectivamente, tendo sua baixa plasticidade explicada pelo fato das duas amostras terem sido recolhidas do fundo do lago localizado na área estudada. Ao analisar a plasticidade das amostras utilizando o gráfico de plasticidade de Casagrande, que relaciona o índice de plasticidade com o limite de liquidez, apenas a amostra AM-13 é classificada como medianamente plástica e todas as restantes como de baixa plasticidade.

De acordo com as análises de SANTOS, (1975), para a temperatura de 950 °C a porosidade do material estudado (33,472 %) se enquadra no grupo das argilas plástico-refratárias estando dentro da faixa de porosidade que é de 18 % a 60% e fica bem próximo ao grupo dos caulins em torno de 35% a 45%.

A massa específica aparente do material queimado a 950 °C ficou em aproximadamente 1,779 g/cm<sup>3</sup>, colocando ele na faixa das argilas plástico-refratárias (varia de valores menores que 1,5 g/cm<sup>3</sup> até pouco acima de 2 g/cm<sup>3</sup>). Também pode ser classificado na faixa do grupo dos caulins (varia de 1,5 g/cm<sup>3</sup> até 1,8 g/cm<sup>3</sup>).

A absorção de água do material sinterizado a 950 °C foi de 15,903%, colocando ele dentro da faixa de variação da absorção de água das argilas plástico-refratárias (de 10% a 55%) e fora da faixa dos caulins (de 18% a 30%).

O ensaio de modulo de ruptura à flexão do material sinterizado a 950 °C obteve como resultado 9,97 kgf/cm<sup>2</sup>, colocando dentro da faixa das argilas plástico-refratarias proposta por SANTOS, (1975).

Ao comparar as características da argila de Igarassu – PE com as argilas do Paraná estudadas por Santos, (1975); pode ser verificado uma proximidade no valor dos resultados na absorção de água, na porosidade aparente, na massa específica aparente e na cor de queima e quando comparamos com os limites das características cerâmicas analisadas por Santos, (1975), podemos definir como possibilidade de uso do material analisado as indústrias de cerâmica

branca e de materiais refratários sílico-aluminosos e classificar o material dentro do grupo dos caulins e das argilas plástico-refratárias.

Devido ao material estudado possuir uma razão de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (entre 3,26 e 4,04) bem acima do valor teórico (1,16), de acordo com a difratometria raios X, pode-se concluir que o material em estudo possui uma alta porcentagem de quartzo em sua composição influenciando diretamente no poder de sinterização das amostras. Para estudar um melhor comportamento de sinterização é necessária a queima da cerâmica em temperaturas mais elevadas que as estudadas (entre 1250 °C e 1450 °C).

Através dos ensaios granulométricos, tecnológicos, difratometria de raios X e análise química por fluorescência de raios X pode-se concluir que material estudado é essencialmente caulínítico e possui características interessantes para o seu aproveitamento no processo industrial da cerâmica branca. As amostras obtiveram uma soma dos percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  acima dos valores mínimos de 70% propostos pela NBR 12653 ABNT13 relativas a materiais com propriedades pozolânicas, concentração de álcalis ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) em torno de 10%, limites de Atterberg bem próximos da zona aceitável de extrusão, absorção de água e tensão de ruptura próximos aos utilizados na indústria de cerâmica branca e cor de queima branca, sendo necessários testes de formulação de massa cerâmica para adequar o uso do material em estudo na indústria.

## Referências

ABAJO, M. F. *Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos*, Beralmar S.A., Espanha, 130 p. 2000.

ALHEIROS, M. M., LIMA FILHO, M. F., MONTEIRO, F. A. J., OLIVEIRA FILHO, J. S. Sistemas deposicionais na Formação Barreiras no nordeste oriental. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 35, 1988, Belém. *Anais*. Belém: SBG, 1988. 6v. il. v.2 p.753-760.

AMORÓS, J. L., PORCAR, B V., MEDALL, A. Estudio de La compactación de soportes cerámicos de pavimentos e revestimientos (II). Influencia de la presión y humedad de prensado. Madrid, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v.22, n.1, p.9-17, 1983.

ANDRADE, F. L. F. *Estudo da formulação de massas cerâmicas provenientes da região do Seridó-RN para fabricação de telhas*. Dissertação (Mestrado), Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. 100 f. 2009.

ANGELERI, F. B. Matérias-primas para indústria cerâmica. *Cerâmica*, São Paulo, v.5, n.18, p.30, 1959.

AMBONI, N. O. *Caso CECRISA S.A.: uma aprendizagem que deu certo*. Tese (Doutorado), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC. 388 f. 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6459: Solo - Determinação do limite de liquidez*. Rio de Janeiro, 1984.

\_\_\_\_\_. *NBR 7180: Solo - Determinação do limite de plasticidade*. Rio de Janeiro, 1984.

\_\_\_\_\_. *NBR 7181: Análise granulométrica por peneiramento/sedimentação - Métodos de ensaio*. Rio de Janeiro, 1984.

\_\_\_\_\_. *NBR 12653: Materiais pozolânicos – Especificação*. Rio de Janeiro, 1992.

AZAMBUJA, M. A. *Geologia aplicada a solo-cimento*. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo. 62 p. 1979.

BARBA, A., BELTRÁN V., FELIU C., GARCÍA J., GÍNES F., SÁNCHEZ E., SANZ V. *Materias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1997, 290 p.

BEZERRA, M. S., CARVALHO, V. G. D. *Minerais e Rochas Industriais da Região do Seridó -PB/RN*. Recife: CPRM, 1997, 31 p.

BEZERRA, F. H. R., AMARO, V. E., VITA-FINZI C., SAAD A. Pliocene-quaternary fault control of sedimentation and coastal plain morphology in NE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. Amsterdam, v.14, p.61-75, 2001.

BRASIL. Companhia e Pesquisas de Recursos Minerais. *Mapa geológico: Folha Itamaracá SB.25-Y-C-VI*. Disponível em: <<http://geobank.cprm.gov.br/>>. Acesso em: maio 2015.

\_\_\_\_\_. Companhia e Pesquisas de Recursos Minerais. *Geologia e Recursos Minerais do Estado de Pernambuco*. Recife: CPRM, 2001.

\_\_\_\_\_. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral 2014*. Brasília: DNPM, 2014, v.34, 171 p.

\_\_\_\_\_. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo Demográfico 2010*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>>. Acesso em: maio 2015.

BRISTOW, C. M. Kaolin paper underpins current demand. *Industrial Minerals*, p. 62-67, jul. 1987a.

\_\_\_\_\_. World Kaolins: genesis, exploitation and application. *Industrial Minerals*, p. 45-87, jul. 1987b.

BEURLEN, K. Estratigrafia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, v.16, n.1, p. 43-53, 1967.

CABRAL JÚNIOR, M., MOTTA, J. F. M., MELLO, I. S. C., TANNO, L. C., SINTONI, A., SALVADOR, E. D., CHIEREGATT, L. A. Recursos minerais do fanerozóico do estado de São Paulo, São Paulo, *Revista Geociências*, São Paulo, v.20, n.1, p.105-159, 2001.

CALLISTER JR., W. D., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012, 844 p.

CÂMARA, A. P. C. *Propriedades cerâmicas e imobilização do manganês em cerâmica estrutural*. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 90 f. 2009.

CAPUTO, H.P. *Mecânica dos solos e suas aplicações*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1988, 234 p.

CARVALHO, E.A., ALMEIDA, S.L.M. *Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq/MCT, 1997, 29 p. (Série Estudos e Documentos, 41).

CASAGRANDE, M. C. *Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico da massa cerâmica para pavimento*. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 66 p. 2002.

CASTRO, T. M. *Solidificação/estabilização de lodo gerado no tratamento de efluente de lavanderia industrial têxtil em blocos cerâmicos acústicos e seu desempenho em câmara reverberante*. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 86 f. 2010.

CAÚLA, J. A. L. *Carta geológica do Brasil ao milionésimo-Folha Natal (SB-25)/Recife (SC-25)*. Brasília: DNPM, 1974. 41p. il. 2 mapas color in bolso.

CHEN, P. Y., LIN, M. L., ZHENG, Z. On the original of the name kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. *Applied Clay Science*, v.12, n.1-2, p.1-25, fev. 1997.

CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000, p.606.

DANA, J. D., HURLBUT, C. S. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: LTC, 1974, p.506-508, v.2.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. 2. ed., New Jersey: Prentice Hall, 1996, 712 p.

DUTRA, R. P. S. *Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural*. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 136 f. 2007.

FACINCANI, E. *Coletânea de Tecnologia Cerâmica: Cerâmica Estrutural*. Tradução de Jaime Pedrassani. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil, 2002, 276 p.

GOMES, C. F., *Argilas – O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Igulbenkian, 1986.

GRIM, R. E. *Clay Mineralogy: International Series in the Earth and Planetary Sciences*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968, 596 p.

KEGEL, W. *Contribuição ao estudo da bacia costeira do Rio Grande do Norte*. Rio de Janeiro: DNPM/DGM, 1957. 52p. (Boletim DGM, 170).

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditonito-citrato-bicarbonato. *Química Nova*, v.23, n.3, p.297-302, 2000.

LIRA, H. L., NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande, v.8, n.3, p.110-117, 2013. Disponível em <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap>>. Acesso em: janeiro de 2016.

LUZ, A. B., CAMPOS, E. A., BERTOLINO, L. C., SCORZELLI, R. B. Argila – Caulim. In: LUZ, A. B., LINS, F. A. F., (eds.). *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p.255-294.

MABESOONE, J. M.; ALHEIROS, M. M. *Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte*. Recife: Ed. Universitária, 1991. 252p.

MABESOONE, J. M., SILVA, A. C., BEURLEN, K. Estratigrafia e origem do Grupo Barreiras em Pernambuco. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.2, n.3, p.173-188, set. 1972.

MARTIRES, R. A. C, SILVA, R. F. *Caulim: Sumário Mineral*, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008.

MARSIGLI, M., DONDI, M., Plasticità delle Argille Italiane per Laterizi e Previsione del Loro Comportamento in Foggatura. *L'Industria dei Laterizi*, v. 46, 1997, 214.

MCCUITION, J., WILSON I. Ball Clays. In: KOGEL J. E., TRIVEDI N. C., BARKER J. M., KRUKOWSKI S. T. (eds.). *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, 7. ed., Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006, p.343-356.

MEDEIROS, L. C. *Adição de cascalho de perfuração da bacia potiguar em argilas para uso em materiais cerâmicos: Influencia da concentração e temperatura de queima*. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 93 p. 2010.

MELCHIADES, F. G., DEL ROVERI, C.; SOTÉIRO, J.; SILVA L. L.; BOSCHI A. O. Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.6, n.5, p.27-33, set./out. 2001.

MELO JÚNIOR, A. S. *Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação síncrotron*. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, s.n., 2007.

MOTTA, J.F.M.; LUZ, A.B., BALTAR, C.A.M., BEZERRA, M.S., CABRAL JÚNIOR, M., COELHO, J.M. Argila plástica para cerâmica branca. In: LUZ, A. B., LINS, F. A. F., (eds.). *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Cap.34, p.771-791.

MURRAY, H.H., KELLER W. Kaolin Genesis and Utilization. *The Clay Minerals Society*, Boulder, p.1-24, 1993.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 2000, 349 p.

PRACIDELLI, S., MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.2, n.01-02, p.31-35, jan./abr. 1997.

RESENDE, M. A. P. *A indústria cerâmica: estudo de caso no Município de Tambaú-SP*. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 117 p. 1998.

RIBEIRO, C. G., CORREIA, M. G., FERREIRA, L. G., GONÇALVES, A. M., RIBEIRO, M. J. P., FERREIA, A. A. L. Estudo sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade e no comportamento técnico de uma argila. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v.9, p.1-4, 2004.

SABBAG, P. Y. *Solo-cimento: o estudo da retração e suas implicações*. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 212 p. 1980.

SALIM, J., SOUZA, C. J., MUNIZ, G. C. B. Novos subsídios para elucidação do episódio “Barreiras” no Rio Grande do Norte. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 7, 1975, Fortaleza. *Atas*. Fortaleza: SBG, 1975. 373p.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L., CAVA, S. S., PASKOCIMAS, C. A., CERISUELO, E., LONGO, E., CARDA, J. B. Modelagem do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. *Cerâmica*, São Paulo, v.48, n.308, p.217-222, out./nov./dez. 2002.

SANTOS, P. S. *Tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975, 2 v.

\_\_\_\_\_. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª ed, São Paulo: Edgard Blücher, 1989, 2 v.

SILVA, F. A. N. G. *Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó*. Dissertação (Mestrado), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 70 p. 2007.

SILVA, F. D. *Estudo da reutilização do rejeito industrial de mármore e granitos na indústria cerâmica e na construção civil*. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 171 f. 2009.

SILVA, M. G. *Avaliação da incorporação combinada dos resíduos de cascalho de perfuração de poço petrolífero e de polimento do porcelanato em cerâmica vermelha*. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 157 f. 2012.

SILVA, S. A. M. *Estudo da compressão simples em corpos de prova de solo-cimento e solo-cimento-serragem*. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 77 p. 1991.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1024 p.

SUGUIO, K., BIDEGAIN, J. C., MORNER, N. A. Dados preliminares sobre as idades paleomagnéticas do Grupo Barreira e da Formação São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.16, n.2, p.171-175, jun. 1986.

ZANDONADI, A. R. *Estudo tecnológico de argilas nontroníticas brasileiras*. Tese (Doutorado), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 137 p. 1972.

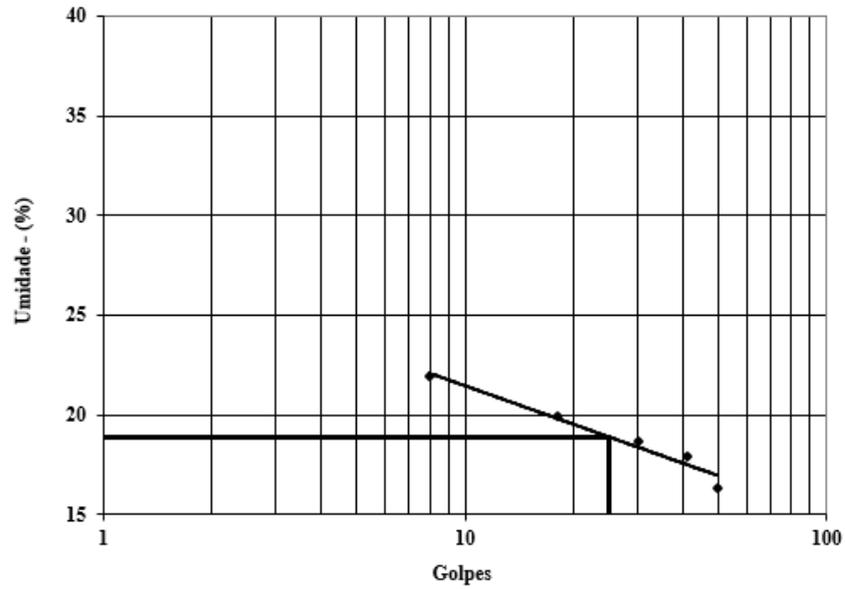
## APÊNDICE A – Resultados dos ensaios tecnológicos

TEMP	1050 C° AMOSTRA	P	L	C	E			
		(g)	(mm)	(mm)	(mm)			
	C1	12,550	20,630	61,030	5,730			
	C2	12,710	20,630	61,030	5,730			
	C3	12,720	20,630	61,030	5,730			
	C4	12,680	20,630	61,030	5,730			
	C5	12,680	20,630	61,030	5,730			
		P <sub>q</sub>	L <sub>q</sub>	C <sub>q</sub>	E <sub>q</sub>			
		(g)	(mm)	(mm)	(mm)			
	C1	11,910	20,550	60,940	5,720			
	C2	12,020	20,580	60,980	5,650			
	C3	11,990	20,560	61,000	5,680			
	C4	12,010	20,590	61,000	5,710			
	C5	12,020	20,550	61,000	5,680			
		P <sub>qs</sub>	P <sub>qu</sub>	P <sub>qsb</sub>				
		(g)	(g)	(g)				
	C1	11,780	13,890	7,320				
	C2	11,770	14,000	7,370				
	C3	12,020	14,320	7,530				
	C4	11,880	14,130	7,380				
	C5	12,020	14,380	7,520				
		PF	AA	PA	MEA	RL	TRF	
		(%)	(%)	(%)	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	(kgf/cm <sup>2</sup> )	
	C1	5,100	15,658	32,991	1,793	0,147	12,985	
	C2	5,429	15,487	32,644	1,775	0,082	13,298	
	C3	5,739	15,217	32,340	1,770	0,049	13,189	
	C4	5,284	15,771	33,186	1,760	0,049	13,032	
	C5	5,205	15,605	32,842	1,752	0,049	13,195	

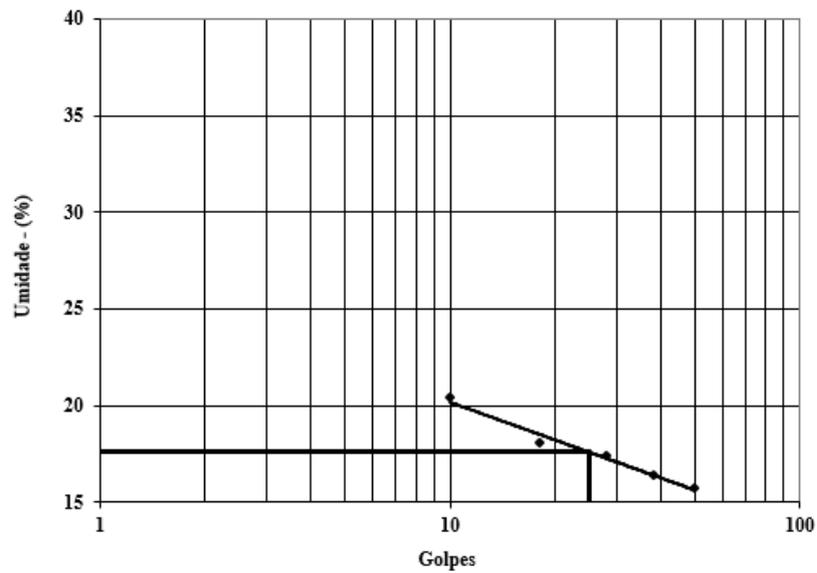
TEMP	950 C° AMOSTRA	P	L	C	E		
		(g)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	
	C6	12,710	20,630	61,030	5,730		
	C7	12,720	20,630	61,030	5,730		
	C8	12,710	20,630	61,030	5,730		
	C9	12,680	20,630	61,030	5,730		
	C10	12,670	20,630	61,030	5,730		
		P <sub>q</sub>	L <sub>q</sub>	C <sub>q</sub>	E <sub>q</sub>		
		(g)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	
	C6	12,160	20,540	61,000	5,710		
	C7	12,130	20,580	60,960	5,710		
	C8	12,130	20,540	60,960	5,710		
	C9	12,090	20,510	60,990	5,710		
	C10	12,150	20,570	60,940	5,710		
		P <sub>qs</sub>	P <sub>qu</sub>	P <sub>qsb</sub>			
		(g)	(g)	(g)			
	C6	12,120	14,370	7,550			
	C7	12,060	14,270	7,500			
	C8	12,090	14,260	7,550			
	C9	12,070	14,330	7,520			
	C10	12,060	14,290	7,500			
		PF	AA	PA	MEA	RL	TRF
		(%)	(%)	(%)	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	(kgf/cm <sup>2</sup> )
	C6	4,327	15,191	32,116	1,777	0,049	9,974
	C7	4,638	15,929	33,635	1,781	0,115	9,961
	C8	4,563	16,061	33,873	1,802	0,115	9,967
	C9	4,653	15,924	33,333	1,772	0,066	10,000
	C10	4,104	16,412	34,402	1,776	0,147	9,963

## APÊNDICE B – Gráficos de limite de liquidez

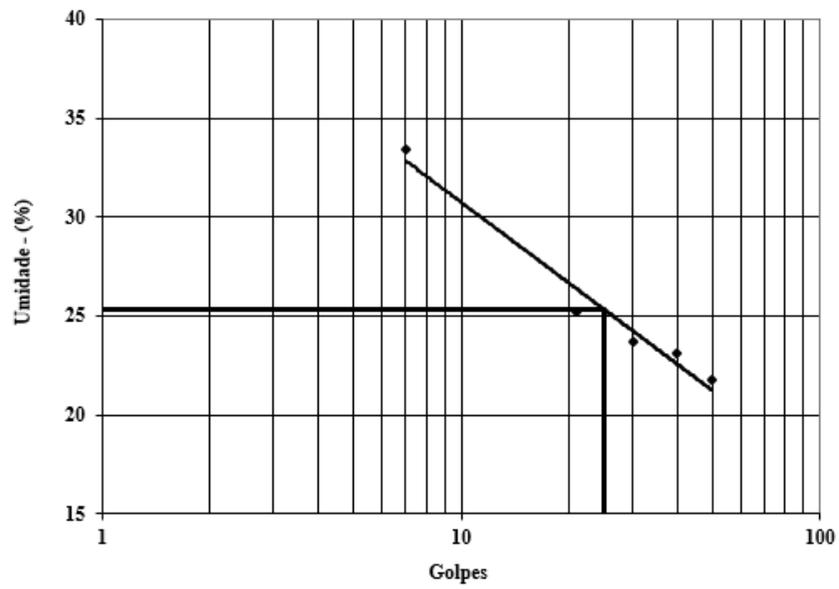
**FURO 4**  
**Limite de Liquidez**



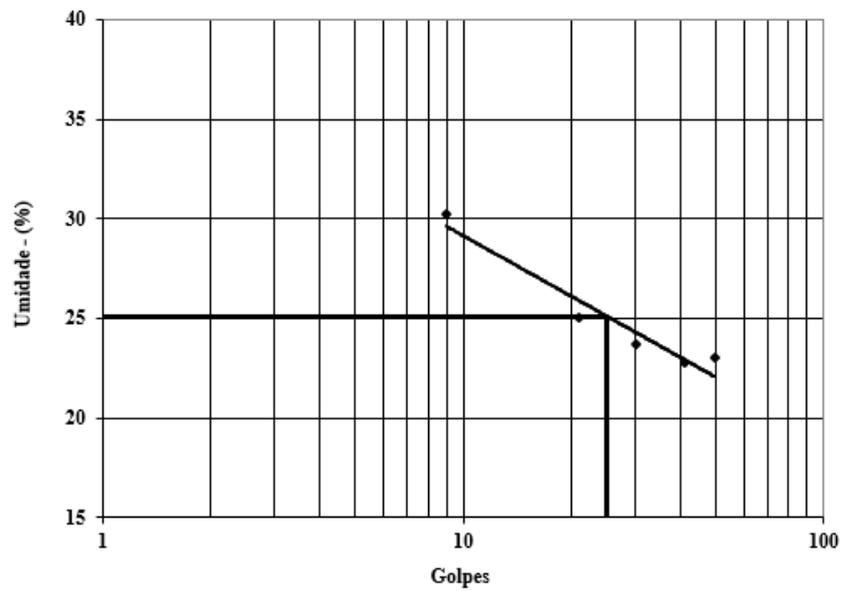
**FURO 5**  
**Limite de Liquidez**



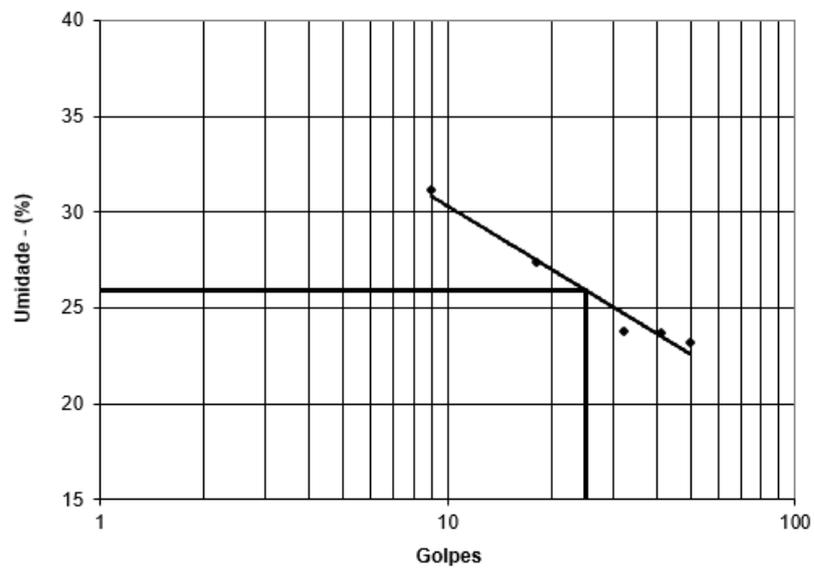
**FURO 10**  
**Limite de Liquidez**



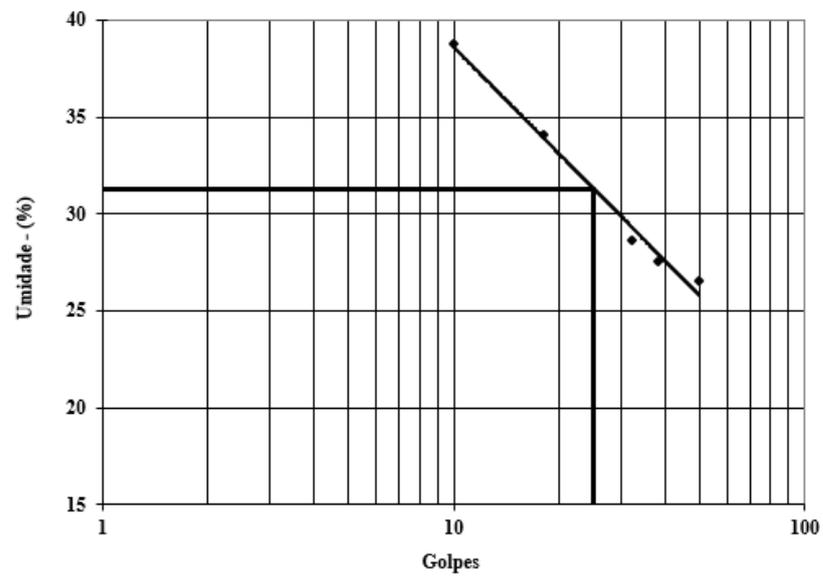
**FURO 11**  
**Limite de Liquidez**

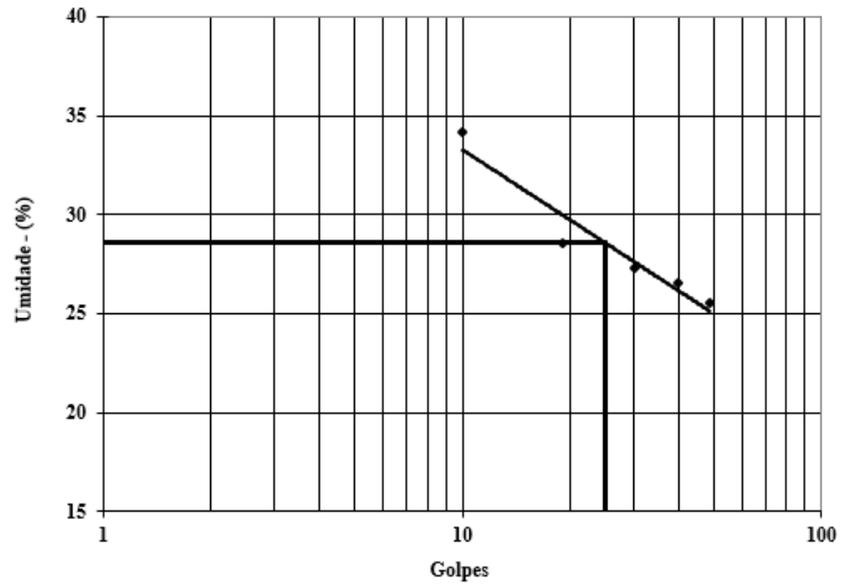
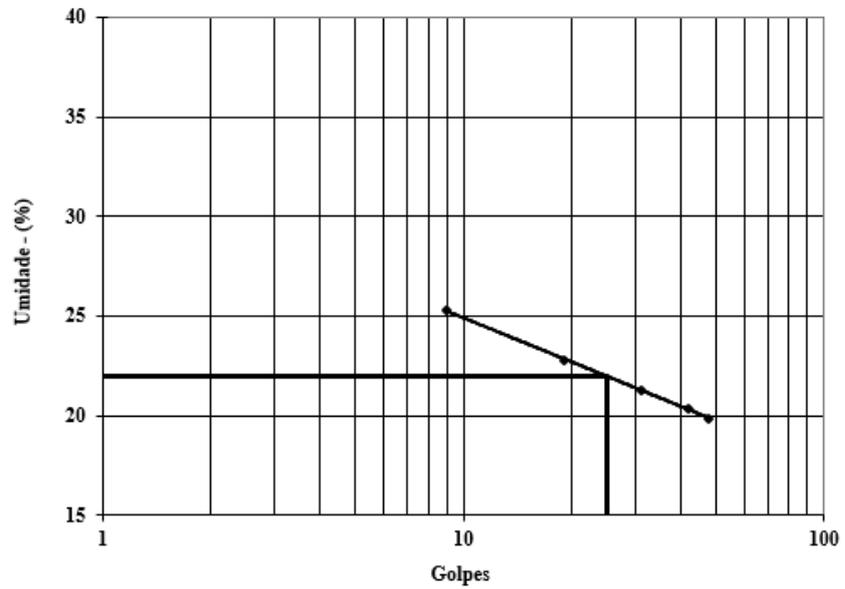


**FURO 12**  
**Limite de Liquidez**

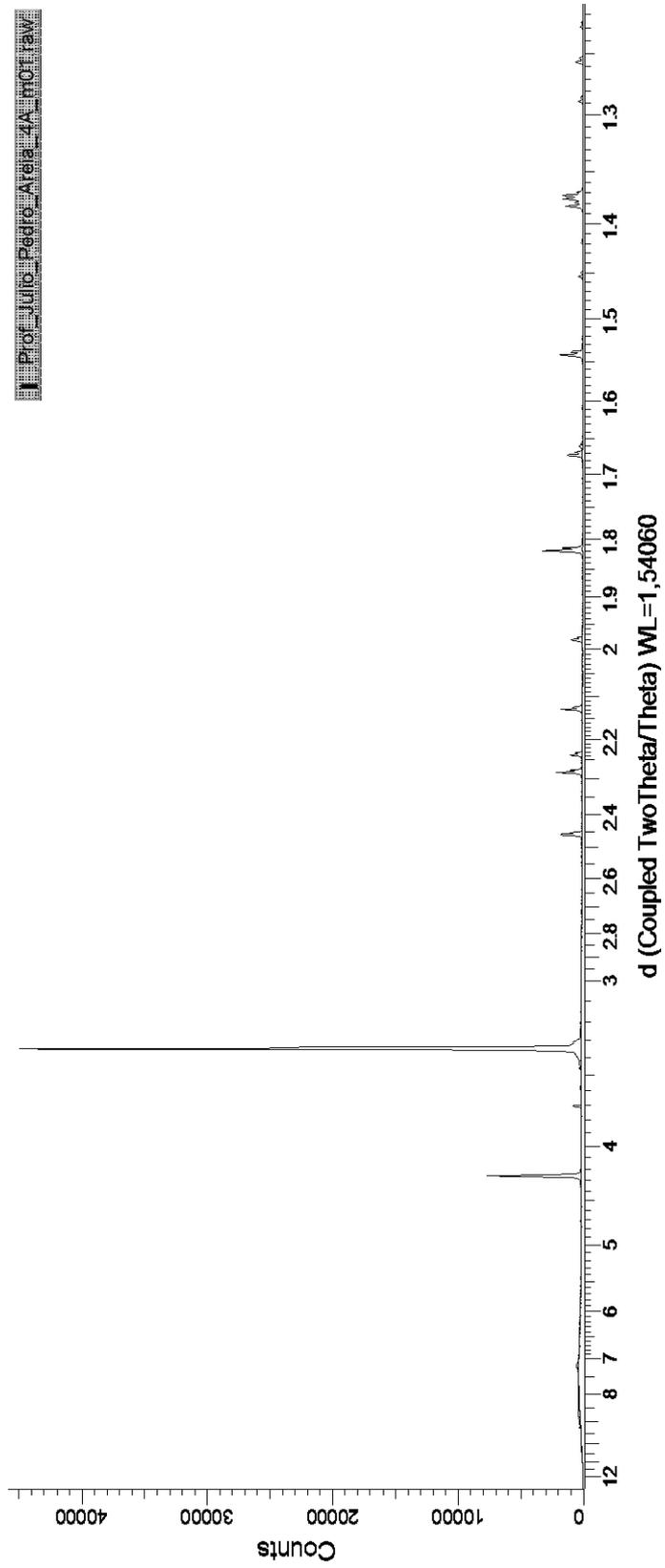


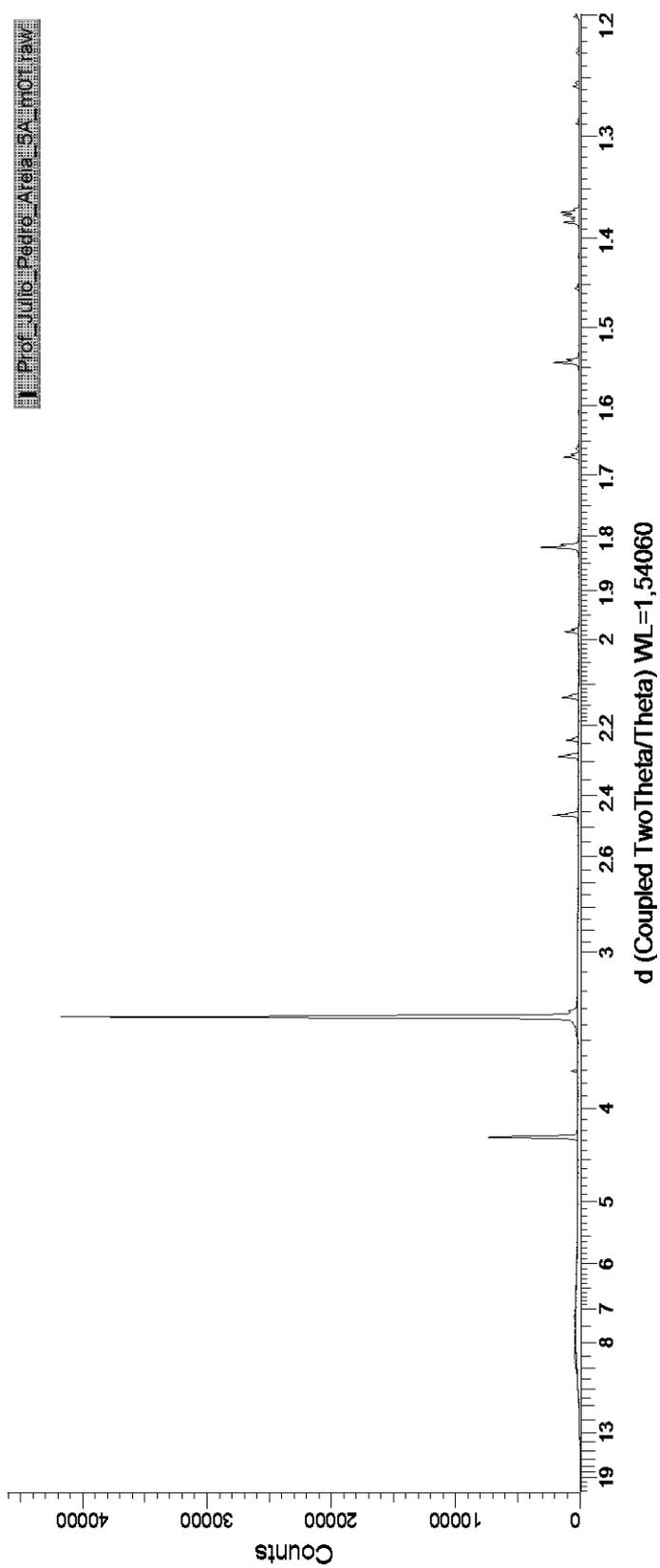
**FURO 13**  
**Limite de Liquidez**

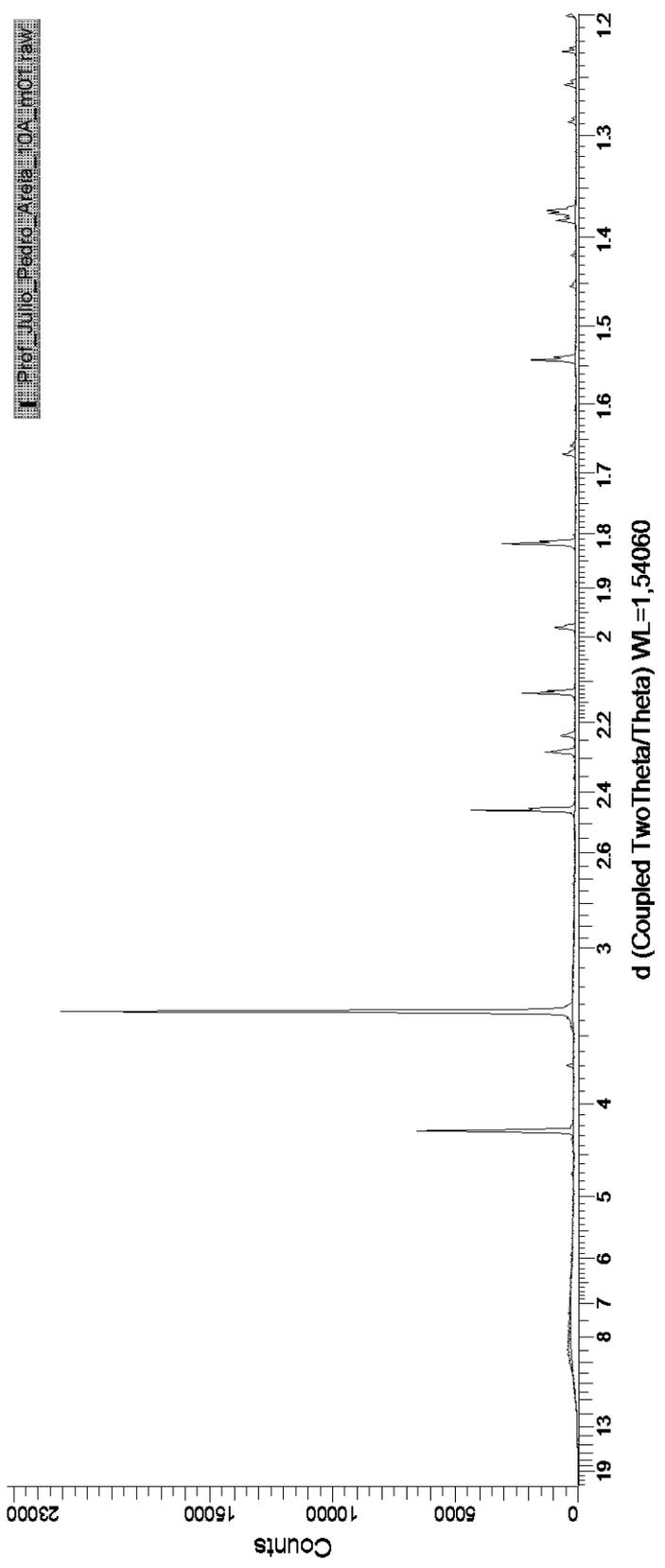


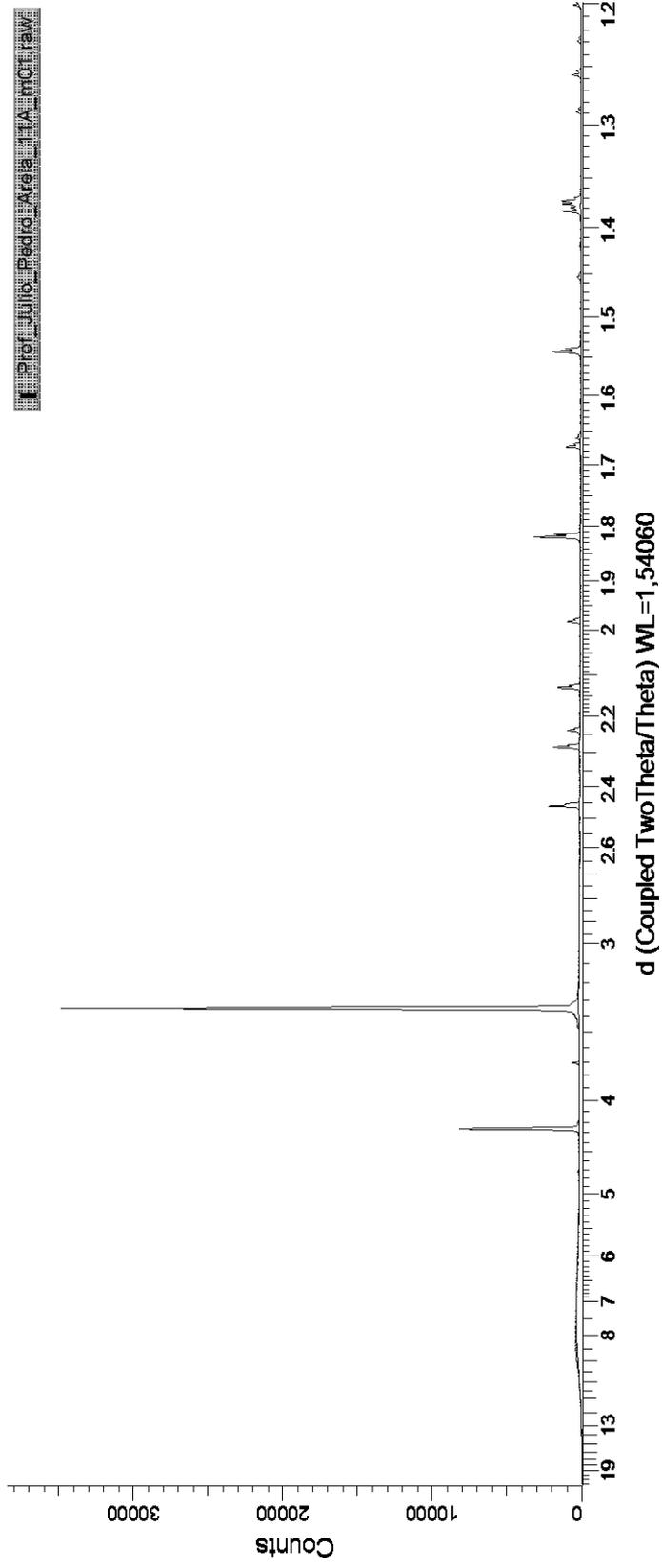
**FURO 14****Limite de Liquidez****FURO 15****Limite de Liquidez**

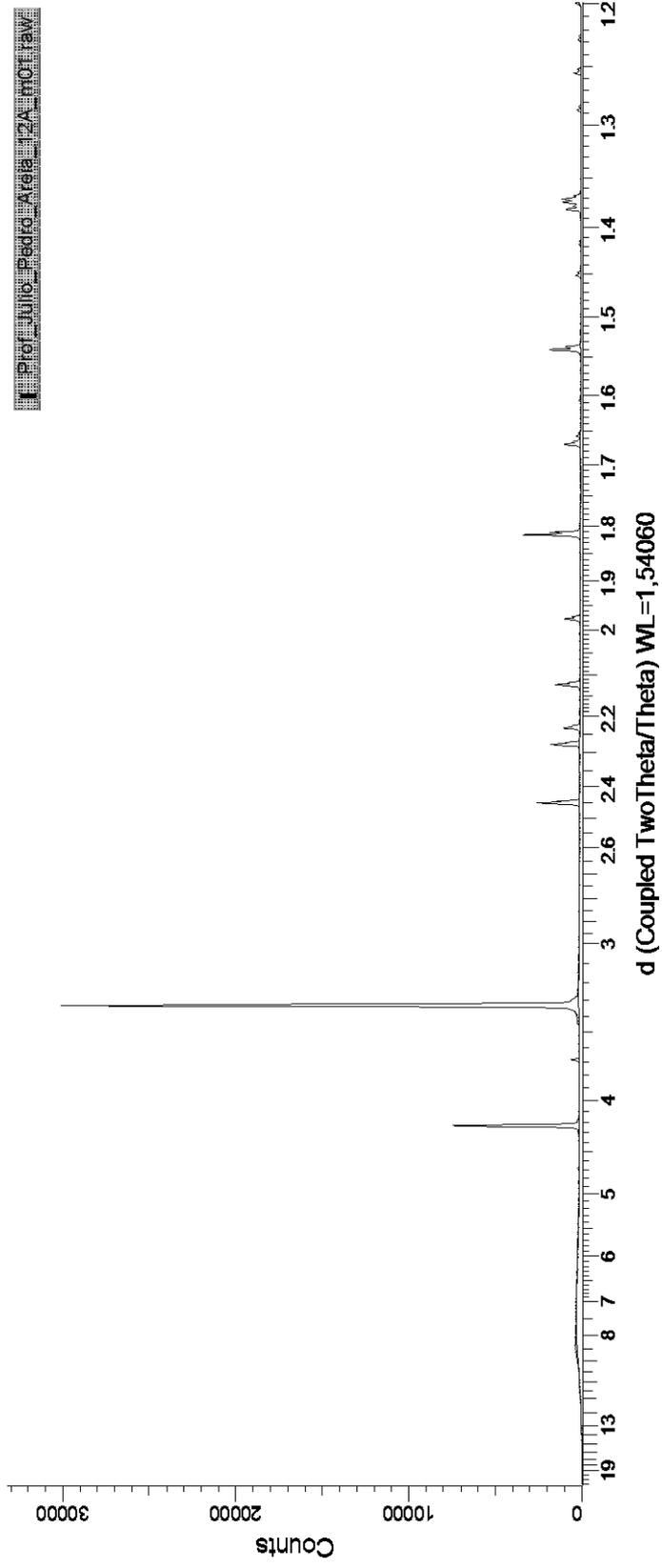
## APÊNDICE C – Difratomogramas de raio X

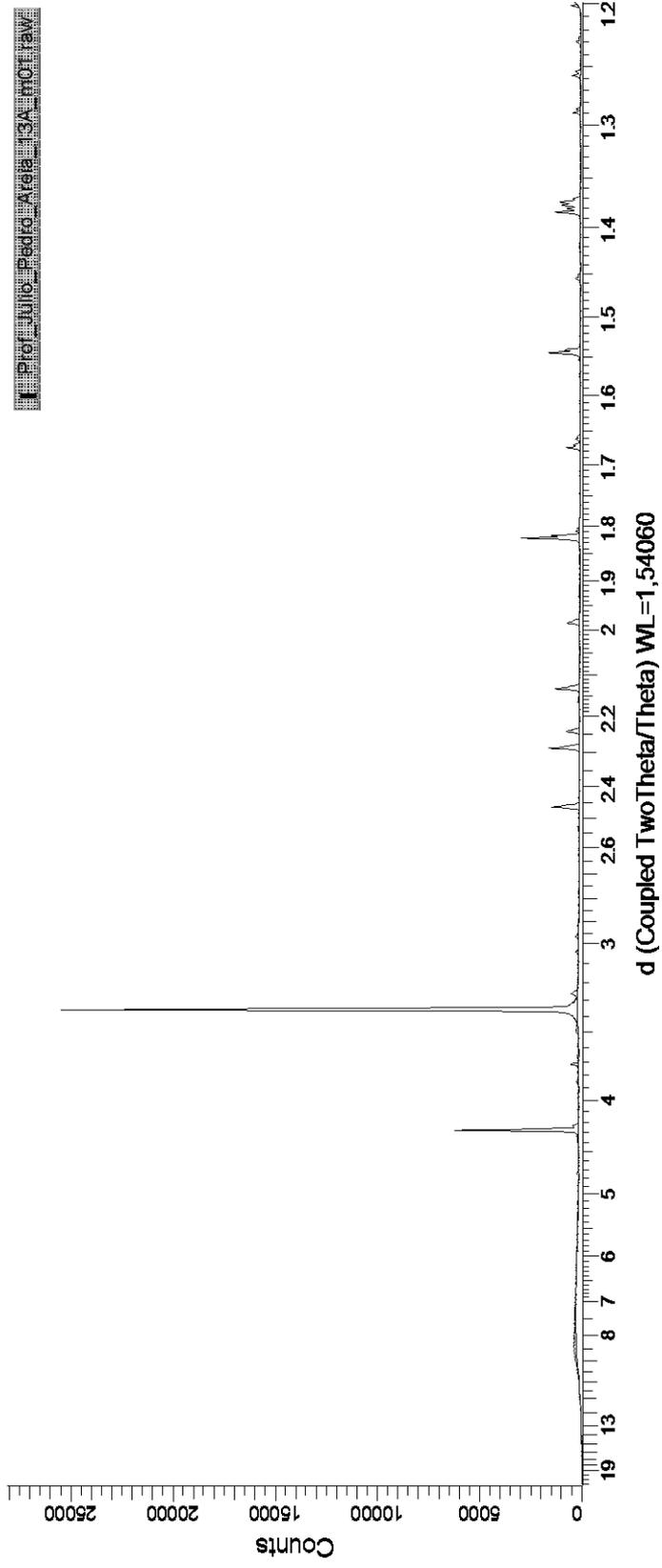


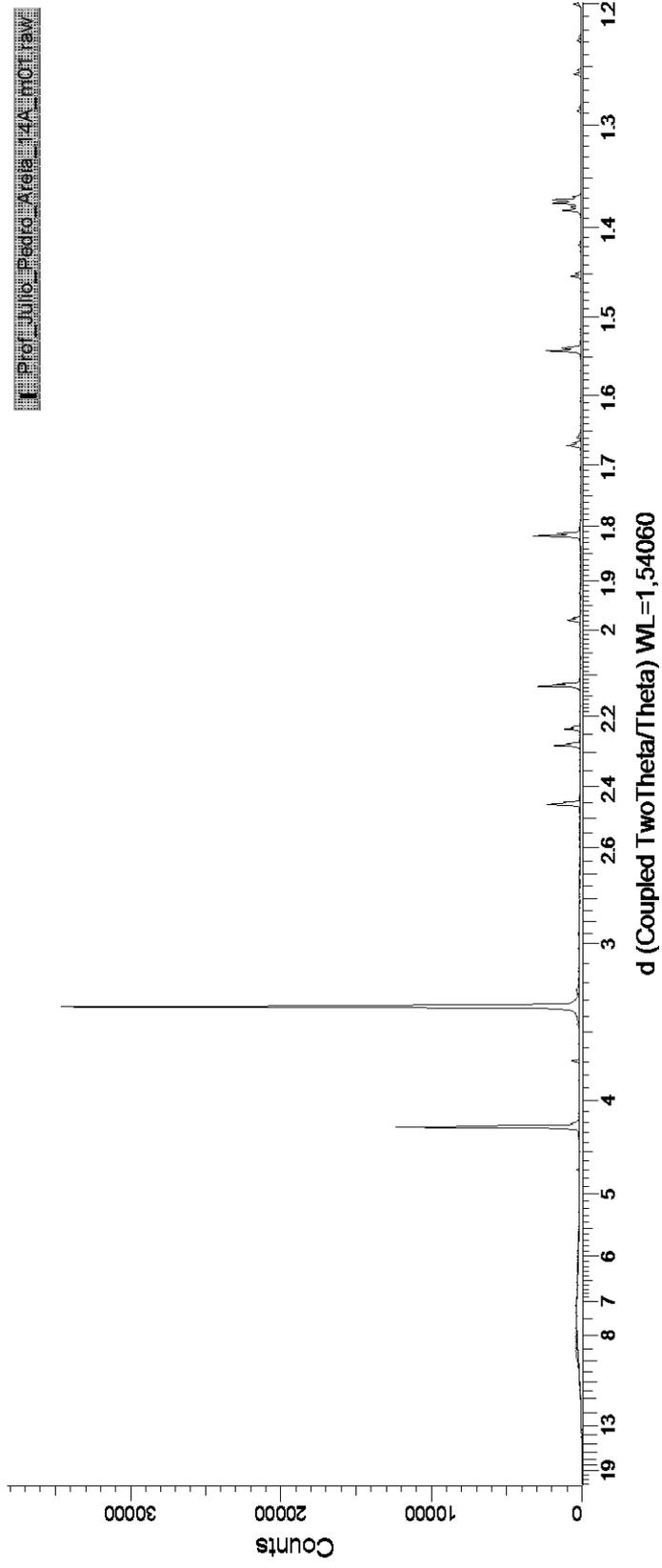


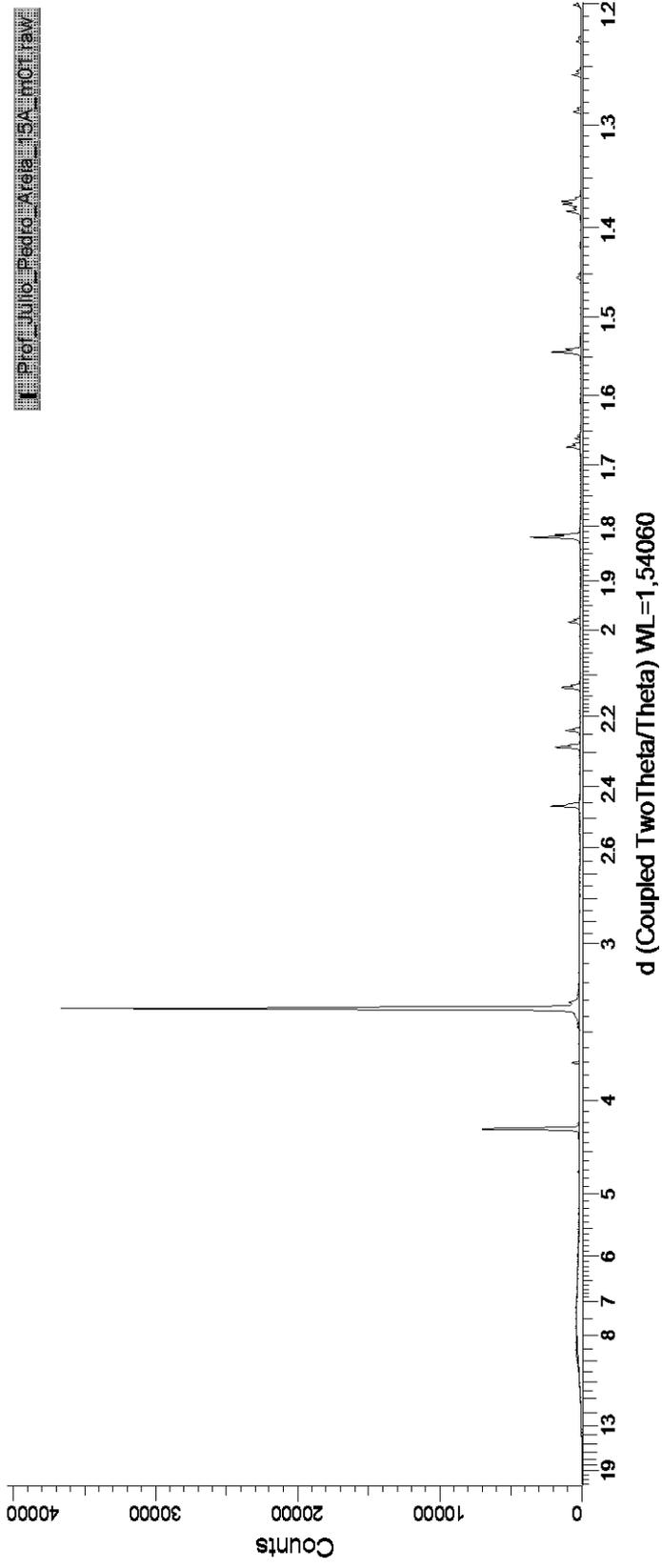




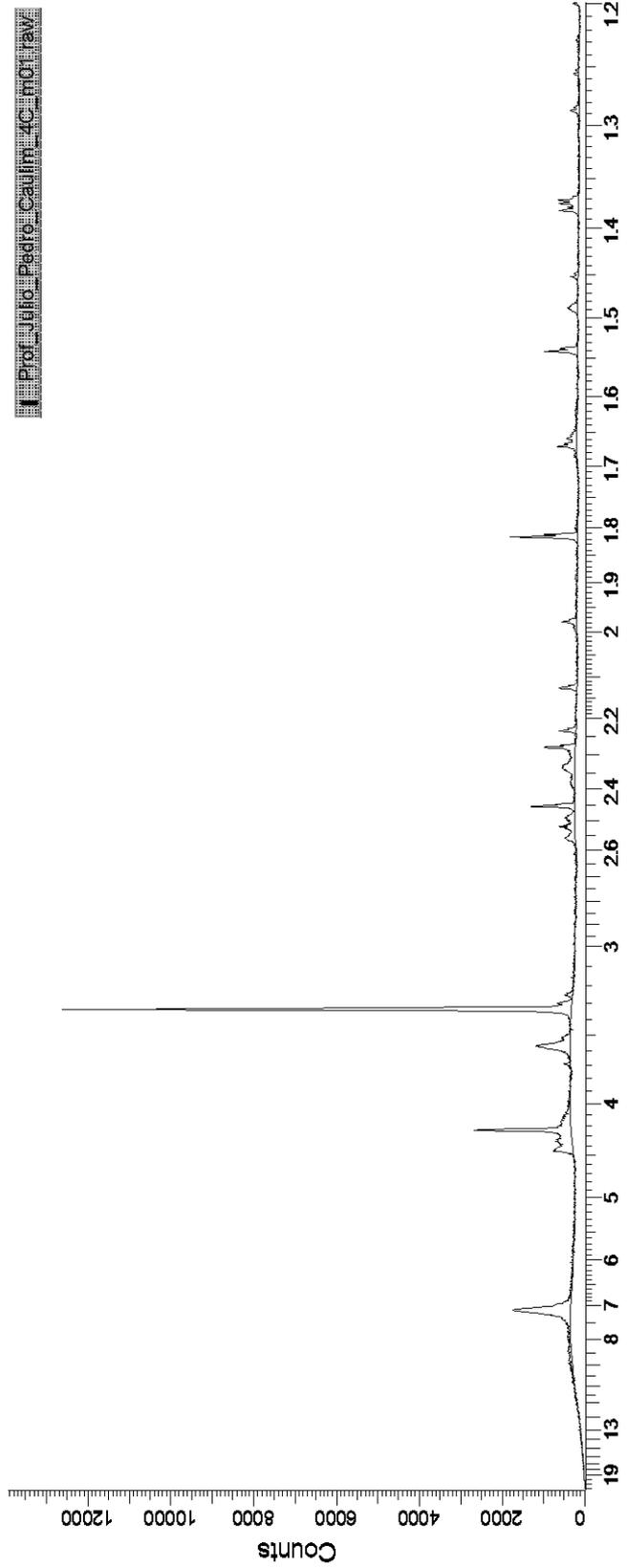






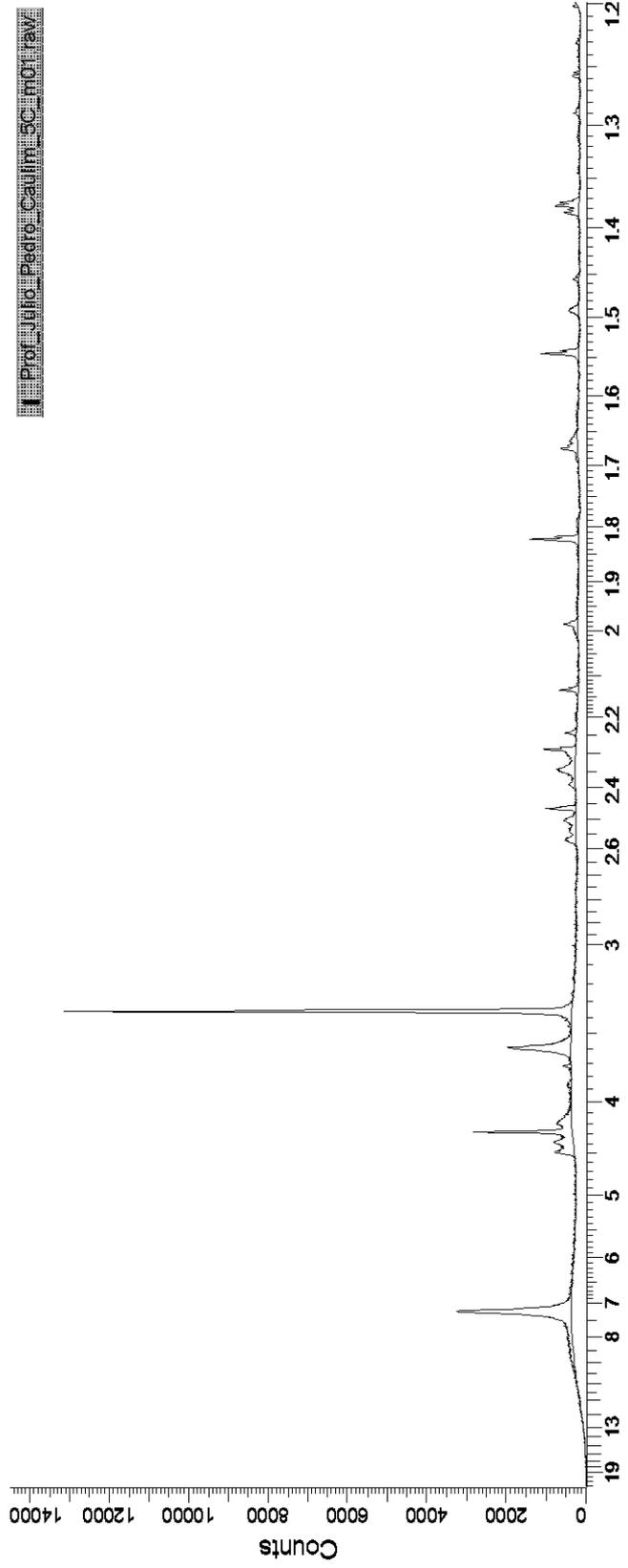


1 Pro\_J110\_Pedro\_Calif\_1C\_110\_1AV

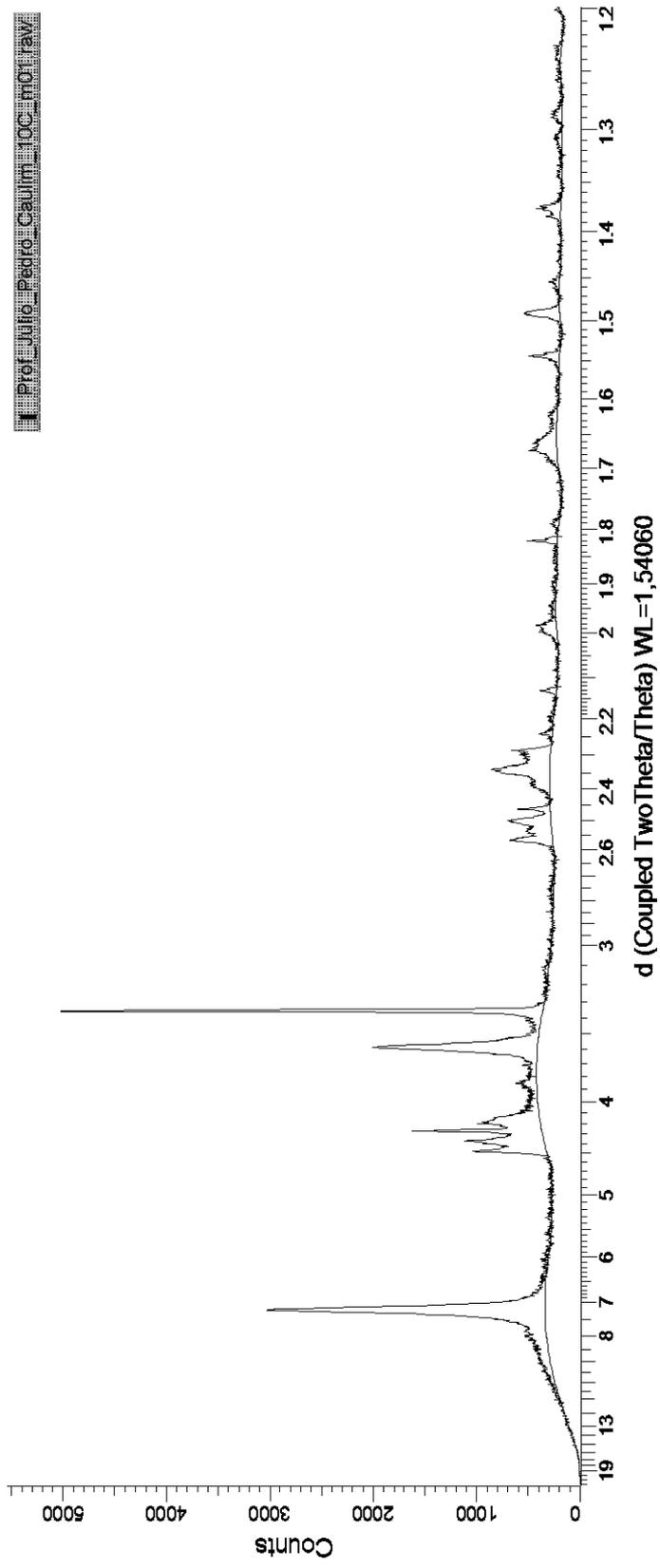


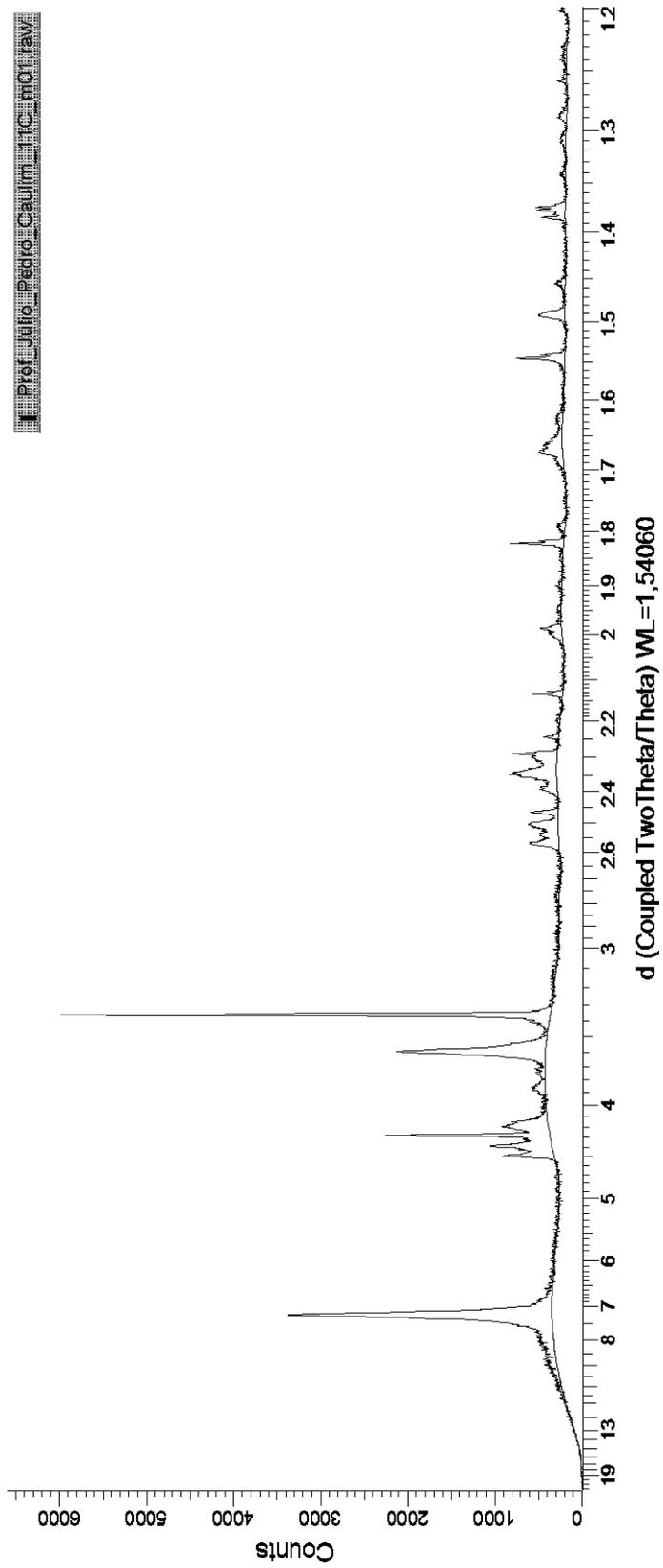
d (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

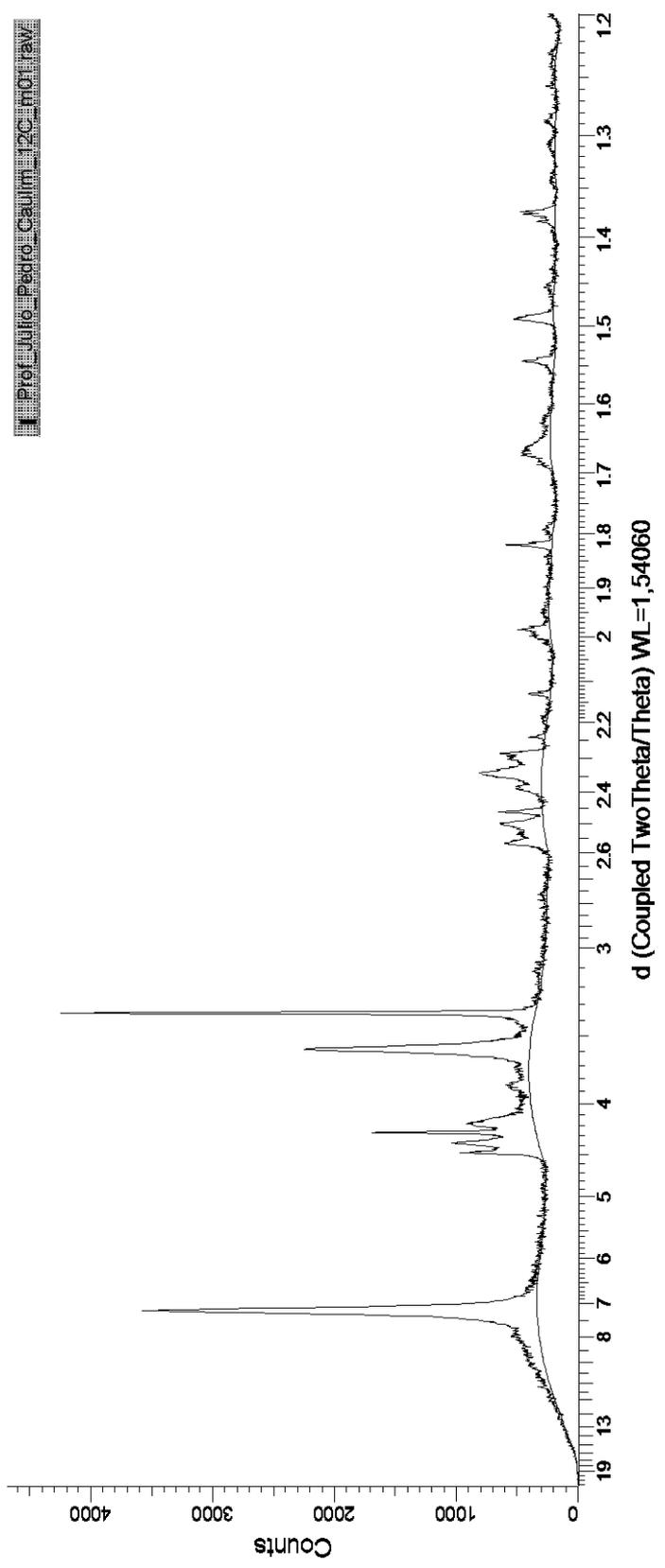
I:\Prof\_Julio\_Pedro\_Calixto\5C\_110\_1A.V



d (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1,54060

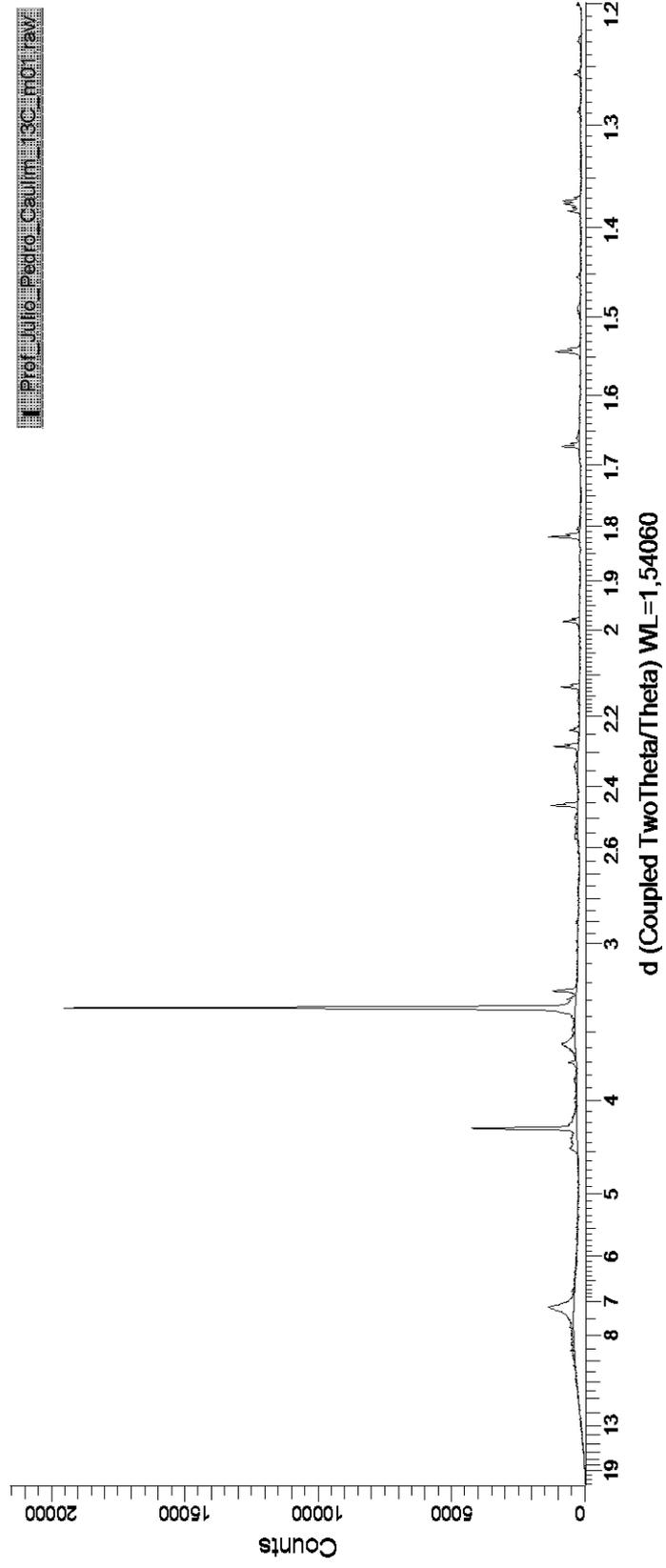






Prof. Julio Pedro Cañal 2010-10-10

Prof. Julio Pedro Cañal 3C-110-av





Prof. Julio Pedro Cañal BC-110-1A.V

