



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS EMPREGADAS NA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA VERMELHA NA CIDADE DE SANTARÉM-PA.

SANTARÉM - PA

2017

**EMANUELLE BENTES DA SILVA
GERCIANE SANTOS DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS EMPREGADAS NA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA VERMELHA NA CIDADE DE SANTARÉM-PA**

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC
apresentado ao Curso de Bacharelado
Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia da
Universidade Federal do Oeste do Pará -
UFOPA como requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Prof. MSc. Thiago Moreira.

SANTARÉM – PA

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processamento Técnico da Divisão de Biblioteca do IFSC
Catalogação de Publicação na Fonte. UFOPA - Biblioteca Campus Tapajós

Silva, Gerciane Santos Da.

Caracterização de argilas empregadas na produção de cerâmica vermelha na Cidade de Santarém-PA / Gerciane Santos Da Silva. - Santarém, 2017.

60f. il.

Trabalho de Conclusão de Curso graduação.

Universidade Federal do Oeste do Pará.

Faculdade de Ciência e Tecnologia.

Trabalho de Conclusão de Curso.

1. Cerâmica vermelha - Característica mineralógica - Argila. I. Título

IFSC / SCBIBTAP

CDD 338.47

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito necessário para
obtenção de Bacharel Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia.

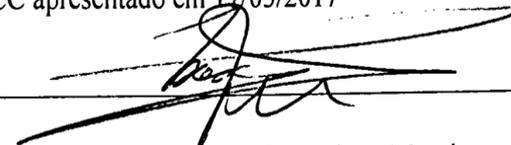
Emanuelle Bentes da Silva

NOME DO ALUNO

Geiziane Santos da Silva

NOME DO ALUNO

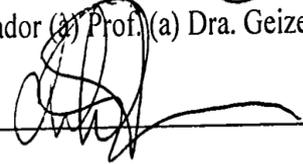
TCC apresentado em 17/03/2017



Orientador (a) Prof. (a) MSc. Thiago Moreira

Geize Caroline Correa Andrade

1ª Examinador (a) Prof. (a) Dra. Geize Caroline Correa Andrade



2ª Examinador (a) Prof. (a) Dr. Carlos Célio Cruz

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, porque sem Ele eu nada seria, por iluminar e guiar meus caminhos, principalmente por sua infinita misericórdia e bondade em conduzir a minha vida. Minha gratidão e amor sem fim a quem me amou primeiro!

Ao meu querido pai Leonilson, por ter me amado tanto e por ter mostrado que a vida sem amor nada seria, minha eterna gratidão, saudade só enquanto eu respirar. Meu grande exemplo de humildade, companheirismo e amor, meu melhor amigo. Amor além da vida! (in memória)

A minha mãe amada Elivany, por tanta dedicação e cuidado, por nunca ter duvidado de mim, sem você eu nada seria, você é o meu maior exemplo, minha guerreira e minha melhor amiga. Obrigada por tanto amor, obrigada por ser você. Amor imensurável!

Aos meus avós e bisavós que tanto amo e para quem eu também dedico essa etapa da minha vida, em especial para a minha avó Nely, a quem nunca duvidou da minha capacidade, é minha mãe com açúcar, meu grande amor e exemplo. Amor incondicional!

Aos meus amados e queridos tios, obrigada por cada momento, por ter sido tão amada por todos, essa vai também para vocês. Meus grandes exemplos e com quem sempre eu pude contar, em todos encontrei apoio, minha gratidão sem tamanho, eu os admiro muito. Amor para sempre!

A minha irmã Lana e cunhado Leonardo, obrigada por estarem comigo, obrigada por vocês estarem presentes em um dos momentos mais especiais, obrigada pelo apoio e incentivo. Eu os amo!

Aos meus melhores amigos, que perto ou longe estiveram me incentivando de alguma maneira, tenho certeza que a minha felicidade é a felicidade de vocês. Os amo e o lugar de vocês em meu coração é eterno!

A minha doce criança de pêlo Argus José, por tanta felicidade e companheirismo nos dias difíceis, só descobrimos o amor quando temos o amor fora da gente.

Um agradecimento especial ao meu Senhor Deus, que está presente todos os dias ao meu lado, me dando força para enfrentar os desafios diários, que com fé e determinação os objetivos serão alcançados.

A minha mãe Zildriane, pela educação, ensinando que a vida é difícil, mas a humildade e a vontade de vencer torna-a mais fácil de viver. Um exemplo de mulher que me apoia em meus objetivos pessoais e profissional.

Aos meus familiares pelo apoio, e por sempre enfatizarem que não devo desistir, pois estou no caminho certo.

A minha irmã Gleicinara pelo apoio em casa, preenchendo minhas responsabilidades.

Ao meu filho de pêlo Thor, pela graciosidade, e felicidade de sempre ter uma criança em casa, que esbanja amor e manha em todas as horas, supera qualquer cansaço diário.

Aos meus amigos adquiridos na universidade, na vida, a todas aqueles que me apoiam, me auxiliam quando preciso, que me fazem sorrir sem motivo, amigos de todas as horas.

Ao professor Thiago Moreira, nosso orientador, pela compreensão, apoio e competência. Obrigada por acreditar em nós.

A todos os professores, nosso carinho e admiração, vocês são exemplo de incentivo. Muito obrigado!

A todos nossos colaboradores dentro da UFOPA, ao sindicato das indústrias cerâmicas do Tapajós (SINDICER Tapajós), ao Professor Cláudio Remédios do LABNANO-AMAZON/UFPA pelas análises de difração de raios X e ao Professor Paulo Lobo do Laboratório de Edificações do IFPA. Nossos sinceros agradecimentos pela disponibilidade e atenção!

A todos os funcionários da UFOPA, pela convivência diária e tantas gentilezas que recebemos.

Enfim, a todos que contribuíram e torceram para esse trabalho se concretizar, foram dias difíceis. Nossos sinceros agradecimentos!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

Na região do oeste do Pará, existem muitas indústrias de cerâmica vermelha que se enquadram no cenário nacional, onde o processo produtivo é baseado no conhecimento empírico (conhecimento passado de geração em geração). No entanto, a demanda desses produtos, principalmente para a construção civil, requer produtos cerâmicos mais resistentes e de preço competitivo, requisitos que podem ser alcançados com o conhecimento das características das matérias-primas, o que resultaria em formulações otimizadas das massas cerâmicas, possíveis agregações de outras matérias-primas de baixo custo, buscando melhores resultados nos produtos, e conseqüentemente diminuindo perdas durante o processo produtivo. Portanto, o presente trabalho aborda a caracterização de algumas argilas, utilizadas como matéria-prima de distintas indústrias de pequeno porte de produtoras, principalmente, de blocos e telhas cerâmicas, utilizando as análises de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e limites de Atterberg. Para este, foram avaliados limites de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade. Para todas as amostras a técnica de DRX, permitiu identificar as fases mineralógicas principais e também comuns as argilas utilizadas pelas indústrias de cerâmica vermelha, as fases minerais identificadas foram: quartzo, caulinita, illita/mica, goethita, anatásio, vermiculita e muscovita. As análises através do FTIR foram complementares aos resultados de DRX, sendo possível identificar bandas de absorção características de alguns argilominerais já identificados pelas as análises de difração de raios X. Os resultados obtidos por limites de Atterberg, encontrando os limites de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade, em porcentagem, para todas as amostras de argilas, satisfizeram as exigências mínimas para moldagem e extrusão, em indústrias de cerâmica vermelha.

Palavras-chaves: argilas, cerâmica vermelha, caracterização mineralógica.

ABSTRACT

In the Western Region of Pará there are several industries of red ceramics that fit the national scenario where the productive process is based on empirical knowledge. However, the demand for these products, mainly for civil construction, requires more resistant and with competitive price for the ceramic products, requirements that can be reached with the scientific knowledge of the raw material which would result in optimized formulations of the ceramic masses, possible aggregations of other low-cost raw materials, with better results, and reduction of losses in the production process. The present paper deals with the characterization of clays used as raw materials for small industries producing blocks and ceramic tiles, using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and Atterberg limits. In this case, the limits of liquidity and plasticity and plasticity index were evaluated. For all the samples, the XRD technique allowed to identify the main mineralogical phases and common to the clays used by the industries of red ceramics. The mineral phases identified were: quartz, kaolinite, illite / mica, goethite, anatase, vermiculite and muscovite. The analysis through FTIR was complementary to the XRD results, and it is possible to identify absorption bands characteristic of some clay minerals identified in X-ray diffraction analyses. The results obtained by Atterberg limits, finding limits of liquidity and plasticity and plasticity index, in percentage, for all clay samples, got a reasonable satisfaction of minimum molding and extrusion requirements in the red ceramic industries.

Keywords: clay; red ceramics; mineralogical characterization

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1. Representação da Lei de Bragg em duas dimensões	11
Figura 2. Modos vibracionais para o grupo funcional não-linear CH ₂	15
Figura 3. Espectro de infravermelho característico do quartzo	16
Figura 4. Espectro do infravermelho característico da caulinita	16
Figura 5. Espectro do infravermelho característico da goethita	17
Figura 6. Espectro do infravermelho característico montmorilonita	17
Figura 7. Espectro do infravermelho característico da ilita	18
Figura 8. Espectro do infravermelho característico da muscovita	18
Figura 9. Espectro do infravermelho característico da vermiculita	19
Figura 10. Espectro do infravermelho característico do anatase	19
Figura 11. Aparelho de Casagrande para ensaio de limite de liquidez. Laboratório de Solos do IFPA	23
Figura 12. Identificação mineralógica da amostra A1, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita (I), vermiculita (V) muscovita (Ms) e goethita	28
Figura 13. Identificação mineralógica da amostra A2, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita-montmorilonita (IM), muscovita (Ms), anatase (A)	29
Figura 14. Identificação mineralógica da amostra B1, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita (I), vermiculita (V) e muscovita (Ms)	29
Figura 15. Identificação mineralógica da amostra B2, apresentado: Quartzo (Q), caulinita (K) e ilita (I)	30
Figura 16. Identificação mineralógica da amostra C1, apresentando: Quartzo (Q), mica (M), caulinita (K) e muscovita (Ms)	30
Figura 17. Espectroscopia de infravermelho da amostra A1	33
Figura 18. Espectroscopia de infravermelho da amostra A2	34

Figura 19. Espectroscopia de infravermelho da amostra B1 _____	34
Figura 20. Espectroscopia de infravermelho da amostra B2 _____	35
Figura 21. Espectroscopia de infravermelho da amostra C1 _____	35
Tabela 1. Condições de medida do difratômetro _____	26
Tabela 2. Condições de medida do difratômetro _____	37
Tabela 3. Valores em porcentagem dos índices de plasticidade das amostras A1, A2, B1, B2 e C1 _____	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.2 ARGILA	4
2.1.1 Argilominerais e suas propriedades	4
2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	8
2.2.1 Difração de raios X.....	9
2.2.1.1 Difratorômetro de raios X e amostras	12
2.2.2.1 Vibrações moleculares e absorção.....	14
2.2.3 Limite de Atterberg.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	25
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.2.1 Difração de raios X.....	25
3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	26
3.2.3 Limites de Atterberg	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DRX.....	28
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	32
4.3 LIMITES DE ATTERBERG.....	37
5. CONCLUSÕES.....	39
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	41
REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

É perceptível e é um fato que para o grande sucesso de uma empresa, é preciso priorizar alguns detalhes que dependem diretamente da qualidade, do nível de aceitação e da capacidade de acessibilidade dos produtos aos consumidores, não podendo esquecer da variável econômica que é de suma importância como pré-requisito para alavancar a empresa, isto é, qualidade e melhor preço. Dentre vários ramos com pré-disposição ao sucesso, destaca-se a indústria de cerâmica vermelha que engloba inúmeros tipos de materiais que são mais utilizados na construção civil.

Em geral as empresas do setor de cerâmica vermelha, conhecidas também como olarias, em grande parte são geridas por famílias que possuem o conhecimento de fabricação de forma empírica, passada de geração em geração. Também se caracterizam por se alocarem próximos as jazidas, onde são extraídas as matérias-primas utilizadas para fabricação, geralmente, de telhas e blocos cerâmicos, produtos que são muito utilizados na construção civil. Esse fator comum influencia na logística, ou seja, o custo com transporte de extração diminui, interferindo no preço final do produto cerâmico.

Embora haja predominância na quantidade de indústrias com caráter familiar tradicional de produção, muitos pólos industriais de cerâmica vermelha estão otimizando seus processos produtivos, isto está ocorrendo devido a demanda do mercado que exige produtos de qualidade e que possam oferecer valores de concorrência. Esse avanço induz ao investimento e crescimento tecnológico de muitas empresas do setor, devido à permanência no mercado, que se torna mais concorrente, abrindo espaço para as contribuições do conhecimento científico.

Segundo Grun (2007), as indústrias de cerâmica vermelha, que produzem, principalmente, telhas e blocos cerâmicos, estão passando por uma significativa reestruturação para atender às exigências do mercado, melhorando seus produtos conseguindo manter-se no mercado competitivo, sendo que para isto ocorrer, torna-se necessário o controle rigoroso das etapas de fabricação, desde a extração e beneficiamento da matéria-prima, processos de conformação, secagem, sinterização; finalizando com o controle de qualidade para a distribuição ao consumidor [1].

O cenário na região do oeste do Pará, na cidade de Santarém não difere muito das demais regiões do país, a maioria das olarias que se encontram funcionando nesta região, tem seus

processos produtivos baseados na tradição familiar, e tão pouco possuem um controle de qualidade afim de fornecer produtos que atendam o mínimo requisitados pelas normativas exigidas para esses produtos. A extração de matéria-prima, parte origem de regiões de várzea e do planalto, já que é utilizado dois tipos de argilas para fabricar principalmente os blocos cerâmicos, essa seleção na constituição das massas cerâmicas, obtêm-se através de uma argila com aspecto mais plástico e outra menos plástico, essa definição é feita com observações superficiais pelos produtores de cerâmica que atuam de forma tradicional, com isso faz a mistura de ambas, em proporções minimamente controladas, apenas a olho nú, diferentemente das indústrias que atuam com padronizações no processo produtivo, no qual se utiliza o dosador. A massa cerâmica passa pela etapa de conformação. Os corpos a “verde” são colocados, geralmente em ambientes do tipo depósito, com uma etapa onde acontece o processo de secagem, onde a perda de água livre presente nas peças cerâmicas pode ocorrer de forma descontínua e pode ocasionar falhas mecânicas nas peças após sinterizadas. Essa etapa de secagem também é afetada, quando a região está no período de chuva constante. Os produtos defeituosos que surgem antes da sinterização podem ser recuperados, voltando a conformação, mas quando ocorre após a queima, com o surgimento de trincas, falta de resistência mecânica, fatores que aumentam os índices de perda, isso gera uma negatividade para as indústrias.

As composições das argilas determinam em grande parte as características que o produto final terá. A maioria dos atributos que definem o comportamento físico-químico dos solos está relacionada com a superfície da reação dos seus constituintes orgânicos e inorgânicos, onde pode-se observar a riqueza de minerais presentes na matéria-prima que é utilizada na fabricação de diversos produtos derivados da mesma. A importância do que é encontrado, define a qualidade do produto final[2].

Para o uso das argilas em processos industriais é indispensável a identificação completa do tipo de argila usada e de suas propriedades, para assim estabelecer os melhores tipos de formulações e condições de processamento para a obtenção de um produto final desejado de qualidade [1].

2. OBJETIVO

Com isso, este trabalho tem o objetivo de caracterizar algumas argilas que são utilizadas por algumas olarias para fabricar blocos e telhas cerâmicas, localizadas no município de Santarém, na região oeste do Pará. A caracterização dessas argilas dar-se de forma qualitativa, através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e limites de Atterberg. O DRX para identificar os argilominerais presentes nas amostras de argilas, o FTIR para analisar as bandas de absorção desses argilominerais, complementando a técnica anterior, e os limites de Atterberg, sendo o limite de liquidez, plasticidade e índice de plasticidade, que atribuem características mecânicas para a fabricação de materiais cerâmicos.

Os estudos dessas argilas resultam em informações que auxiliam no processo produtivo nas indústrias cerâmicas vermelhas da região, e também possibilita investigar outras aplicações utilizando essas argilas, de acordo com suas características.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2 ARGILA

Conhecer uma argila e o que constitui sua formação é de suma importância para o processo de fabricação, pois o produto final está estritamente ligado as características iniciais da argila, tais como: a granulometria, a plasticidade e principalmente a composição mineralógica, entre outras.

A argila é a fração do solo, cujas as partículas apresentam um diâmetro inferior a 0,002 mm [3] e que, em contato com a água, adquire plasticidade e é constituída essencialmente por um grupo de minerais que são convencionalmente conhecidos como argilominerais. Esses constituintes da matéria-prima trazem muitos benefícios ou malefícios, dependerá da quantidade destes. Na presença de água as argilas desenvolvem uma série de propriedades, como: plasticidade, retração linear de secagem, compactação e resistência mecânica. Os argilominerais encontrados com mais frequência são a caulinita, a montmorilonita e a illita. A plasticidade de um solo é devido aos argilominerais, às micas e aos húmus existentes. O teor de argilominerais na fração do solo é, quase sempre, muito superior as micas e aos húmus encontrados e é por esse motivo que o estudo dos argilominerais merece uma atenção e conseqüentemente um destaque maior [1, 4, 5].

Em geral, estudos que envolvem as argilas são desafiadores, pois a elas são atribuídas características de ampla heterogeneidade, devido a sua formação geológica e dificuldade de extração [4].

2.1.1 Argilominerais e suas propriedades

Existem cerca de 40 argilominerais [6]. Um dos grupos mais diversificados normalmente, são filossilicatos hidratados que têm a forma de cristais na ordem <4-8µm possuindo forma de lamina hexagonais ou fibras. Em sua estrutura cristalina possuem um arranjo de folhas, formando as camadas, ou seja, silicatos em folhas ou filossilicatos. As camadas individuais são compostas de duas, três ou quatro folhas compostas por estruturas tetraédricas de SiO_2 e estruturas octaédricas de brucita $[Mg(OH)_2]$ ou gibbsita $[Al(OH)_2]$ [1]. Dependendo do tipo de combinação das estruturas, formam-se diferentes argilominerais, resultando as argilas e na presença de água desenvolvem inúmeras propriedades como a plasticidade [6, 7].

Mesmo existindo dezenas de argilominerais poucos constituem as chamadas argilas industriais, grupo que também engloba as argilas para fins de construção civil (cerâmica vermelha, cimento, etc.), que são: caulinita (caulim, “ball clay”; argila refratária; argila para construção civil); montmorilonita (bentonita, terra fuller); talco (talco); vermiculita e amianto crisotila (amianto) [8].

Lima (2001), em seu trabalho descreve que os solos da região Amazônica brasileira apresentam em sua composição mineralógica, na fração argila, a nítida dominância de caulinita, traços de vermiculita, predominância de goethita, e anatásio, apontando que é um reflexo da exposição em maior tempo dos sedimentos aos agentes bioclimáticos. Segundo o autor, a estabilidade da caulinita nos solos amazônicos deve-se as quantidades significativas de elementos químicos, precisamente silício e alumínio [9].

Para cada argilomineral existem propriedades e funções diferentes. A caulinita e os óxidos de ferro, por exemplo, determinam, normalmente, a cor, consistência, infiltração e retenção de água e reações de trocas iônicas dos solos [10]. A caulinita é o argilomineral mais comumente encontrado nas argilas, de estrutura básica $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. A forma habitual da caulinita são partículas hexagonais, as menores partículas de caulinita apresentam baixo grau de cristalinidade e são desidroxiladas a menores temperaturas [11, 12]. As argilas constituídas de caulinita são mais refratárias. As ligações de hidrogênio são fracas, mas suficientemente fortes para evitarem a penetração de água entre as unidades estruturais. E por esta razão, as caulinitas apresentam uma pequena expansão, difícil dispersão na água e baixa plasticidade. As caulinitas são argilas de maiores dimensões e sob condições de clima tropical e úmido apresenta, frequentemente, baixo grau de cristalinidade que depende das características químicas e morfológicas [11, 13].

A goethita é uma classe de óxido de ferro, que segundo pesquisas, tem recebido considerável atenção, principalmente por possuírem uma diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido as suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas [14]. A goethita [15] [α -FeO(OH)] tem uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, como a magnetita e a hematita. Isso faz com que a substituição isomórfica (que se cristaliza com a forma igual), em sua estrutura, seja mais eficiente. Além disso, a goethita possui uma facilidade maior de sintetização e pode ainda ser encontrada com facilidade na natureza [16]. É um tipo de mineral de ferro mais disseminado em sistemas naturais, possui incorporada em sua estrutura diferentes impurezas. Ela é um mineral

antiferromagnético do grupo dos oxidróxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica, que formam octaedros. É um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. No entanto, quando ela é aquecida em temperaturas elevadas (superiores a 200 °C), sofre desidroxilação para formar hematita [14, 17].

A montmorilonita tem a unidade estrutural básica com a formação de uma camada de octaedros de gibsite entre duas camadas de tetraedros de sílica e é dada pela fórmula básica $(OH)_2(Al, Mg, Fe)_2(Si_2O_5)$. Sua principal característica é a capacidade para absorver moléculas de água entre as camadas, com isto, as argilas ricas em montmorilonita tem forte tendência a causar trincas durante a secagem, apresentam elevada plasticidade e permuta catiônica. Elas apresentam também ligações quebradas em suas extremidades, possuem cargas negativas nas superfícies das unidades estruturais, são argilas de menores dimensões [6, 18].

A illita tem unidade estrutural semelhante a montmorilonita, apenas na illita, os átomos de silício das camadas de sílica são substituídos parcialmente por alumínio. Logo, existem valências livres nas camadas limítrofes da sua unidade estrutural. Sua capacidade de absorção de água e permuta catiônica é devido as ligações das extremidades das camadas que são quebradas e, portanto, é bem pequena. Suas dimensões também são medianas e estão entre 0,1 e 0,3 microm. As propriedades da illita às vezes, aproximam-se das propriedades da montmorilonita. Isso ocorre quando a substituição do silício das camadas dos tetraedros por alumínio for pequena. As ligações proporcionadas pelos cátions podem ser deficientes e isso irá permitir a entrada de água na estrutura. Logo, as propriedades se aproximam das propriedades da montmorilonita [6].

Como descrito por Peralta (2009), a vermiculita é um aluminossilicato hidratado de magnésio, ferro e alumínio com aparência micácea, formato lamelar e clivagem basal, de forma que o grupo de minerais micáceos é constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos. A vermiculita faz parte do grupo de argilominerais trifórmicos, que também fazem parte as esmectita, micas e talco. Estruturalmente, este argilomineral, a sua célula unitária está formada por duas folhas de tetraedros de silício tetracoordenado e uma folha de octaedros de alumínio hexacoordenado entre elas. Quando aquecida a uma temperatura acima dos 250°C, a vermiculita se expande na direção normal à superfície das placas. Isso ocorre devido a presença de moléculas de água, localizadas no espaço interlamelar da estrutura interna, que são liberadas de forma rápida na forma de vapor, causando a piroexpansão ao macrocristal de vermiculita e, como consequência,

aumenta seu volume, baixa sua densidade, aumenta a área superficial e de diminui a sua capacidade de troca de cátions significativamente. Segundo Peralta (2009), a vermiculita apresenta características comuns a um material não abrasivo, inodoro, de pH neutro, inerte, não se decompõe e possui propriedades de isolante térmico, devido sua alta temperatura de sinterização e, quando expandida, apresenta baixa densidade, isolante acústico, alta absorção de líquidos e elevada área superficial. Dessa forma, a vermiculita de forma expandida possui uma gama de aplicações [19].

A muscovita é um mineral que pertence ao grupo do filossilicatos que é o mesmo grupo da Mica. Tem uma fórmula molecular ideal a: $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$. A muscovita é um dos materiais mais transparentes, com melhor resistência dielétrica e maior perfeição de clivagem, podendo ser facilmente separada [20]. No quesito resistência ao intemperismo, a muscovita é mais resistente que o feldspato. Com isso ela pode ser encontrada com o quartzo em muitos sedimentos [21].

Ainda que os argilominerais assumam grande parte das propriedades que envolvem as argilas, a presença de sílica, carbonatos, micas, talcos, feldspatos e compostos de ferro titânio, além de sais solúveis e matéria orgânica, também definem outras propriedades das argilas [1, 6, 22].

A sílica é composta quimicamente por óxido de silício e se apresenta de diversas formas mineralógicas. A presença de sílica, na forma de quartzo, diminui a plasticidade da argila, mas também reduz a retração. Parâmetro importante de controle no processo produtivos de produtos cerâmicos. A camada de sílica é formada pelos tetraedros de sílica, ligados de modo a constituírem uma rede de malha hexagonal [6].

O talco é um filossilicato que teoricamente é apresentado pela fórmula $Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2$, com partículas na forma laminar, caracteriza-se pelo alto ponto de fusão, baixa capacidade de absorção e alta resistência mecânica [1].

O anatásio é derivado de um dióxido de titânio (TiO₂), é uma das três formas desse dióxido, existindo também o rutilo e broquita, sendo que o anatásio e rutilo são as formas mais encontradas. Esse óxido vem sendo muito estudado devido as suas propriedades ópticas e químicas únicas [23]. O anatásio transforma-se em rutilo em elevadas temperaturas e os mecanismos envolvidos nessa mudança vem sendo significativamente estudadas. A transformação de uma fase para a outra depende do tempo. Ela não é instantânea, e sim, dependente do tempo porque é reconstrutiva [23,24]. O dióxido de titânio com fase anatasio

possui uma estrutura tetragonal. É sempre encontrado em forma de cristais isolados e bem desenvolvidos. O anatásio não é tão duro, nem tão denso, é opticamente negativo [25].

Para a indústria da cerâmica, os feldspatos de maior importância são o potássico e o sódico, por principalmente, terem temperatura de fusão baixa, sendo então empregados para forma fases líquidas nas massas cerâmicas. Os feldspatos se cristalizam do magma de rochas tanto intrusivas quanto extrusivas. São minerais compactos. O entendimento da composição química e estrutural dos feldspatos se dá pela sua dependência de aspectos de temperatura e pressão. [1, 7, 26].

Um dos argilominerais de muita importância e bastante encontrado é a mica, que são minerais que apresentam estruturas e composição complexas, raras e exclusivas, geralmente visíveis a olho nu sob a forma de lamelas douradas e brilhantes. Tem uma alta rigidez dielétrica e uma excelente estabilidade química. Ela é usada como isolante em equipamentos de alta-tensão. A mica é muito resistente ao calor. É um mineral com uma capacidade gigante de utilidade [21]. A mica é um grupo de silicatos, que se constituem de alumínio, sódio ou potássio e muitas vezes ferro e magnésio cristalizado no sistema monoclinico com uma característica evidente: um empilhamento de folhas finíssimas, que podem ser destacadas facilmente. Pelo fato de as micas serem muito finas, quaisquer mudanças de peso sobre elas podem causar rachaduras e até quebrar [20, 21, 27].

Uma massa cerâmica deve possuir características necessárias para possibilitar uma adequada trabalhabilidade durante o processamento e para a obtenção das propriedades finais requeridas [28].

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Caracterizar materiais torna possível conhecer a variabilidade de seus componentes e propriedades, influência no surgimento de novos materiais, ou a otimização de outros. A partir do momento em que se conhece as características químicas e físicas do material, é um início de oportunidades para novos estudos, dando um avanço tecnológico em diversas áreas do conhecimento.

Poucos estudos avaliam as propriedades das argilas e a importância de ensaios e técnicas é indiscutível para a determinação e avaliação de características cristalográficas e químicas dos minerais presentes na matéria-prima analisada [10].

As matérias-primas empregadas na fabricação de peças cerâmicas, ou seja, as argilas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que se misturaram durante o processo de formação. Com isso a caracterização dessas argilas possibilita conhecer as propriedades dessas argilas, que dependem da natureza dos minerais presentes, de suas proporções e estado de degradação [1].

Em processos industriais o conhecimento completo dos tipos de argilas e suas propriedades é importante para estabelecer as formulações e condições de processamento mais adequados para se obter produtos com propriedades desejadas [4]

As técnicas mais utilizadas na caracterização de argilas são: fluorescência de raios X (análise química), termogravimétrica/análise térmica diferencial (TG/ADT), difração de raios X (análise mineralógica), granulometria (propriedades físicas). As inúmeras técnicas variam das mais simples as mais complexas para serem executadas, e algumas possuem um custo elevado devido a sofisticação de alguns equipamentos.

2.2.1 Difração de raios X

A descoberta dos raios X foi de uma importância imensurável para a ciência. Sucesso das descobertas, influenciou cada vez mais estudiosos da área, que se dedicaram a pesquisas mais profundas. O primeiro a dedicar-se ao trabalho foi o físico Max Von Laue que usou cristais como rede de difração de raio X e, como consequência do seu trabalho, ganhou o prêmio Nobel em 1914. Só que quem realmente descobriu os raios X ao estudar o seu comportamento, acidentalmente, foi Wilhelm Conrad Roentgen, percebendo que o raio X, assim como a luz visível é uma radiação eletromagnética. Contudo, isso não significava que o raio X seria visível, justamente por possuírem alta energia. Desta forma, ao atingirem um átomo, eles acabam interagindo com o mesmo, não retornando na forma de imagens. Os átomos não possuem uma forma concreta, mas sim, uma estrutura de forma complexa formada por elétrons, prótons e nêutrons. Sabendo disso e conhecendo o fenômeno da difração, graças a Max Von Laue, acabou tomando como base esse conhecimento e concluiu que quando um feixe de luz monocromática- que é quando possui apenas um comprimento de onda- passava por duas fendas, formava franjas brilhantes intercaladas. Se conhecesse os espaçamentos dessas franjas e o comprimento de onda, poderia encontrar e dizer a distância entre essas duas fendas [29].

Juntamente com os estudos de Von Laue, em termos de análise de determinação de estruturas cristalinas, a difração de raios X é a mais importante. Essa determinação de estrutura

de um sólido pela difração de raios x é feita pela identificação dos planos reticulares dos mesmos. Quando a radiação atinge o cristal, melhor dizendo, uma determinada quantidade de planos que é uma família com orientação adequada, a radiação será sucessivamente espalhada pela estrutura periódica desta família de planos. Esse caminho onde ocorre o espalhamento não será o mesmo, como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias de planos (d), a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda [30]. Quando esses valores coincidem, têm-se uma interferência construtiva que é quando acontece entre o mínimo e o máximo, onde uma amplitude duas vezes maior sobressai sobre a amplitude original. É um caso especial onde a diferença de fase entre as ondas é zero, ou seja, os máximos ocupam a mesma posição e acontece da mesma forma para os mínimos quando ocupam a mesma posição. A obtenção dessa interferência está relacionada com um ângulo que é por sua vez um ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, na qual desejamos obter os resultados [31]. William H. Bragg e seu filho William L. Bragg, com interesse nas experiências de Von Laue, que estabeleceram uma relação matemática extremamente simples para prever os ângulos onde seriam encontrados picos de intensidade máxima de difração, entre o valor das distâncias de planos e o ângulo de incidência que na equação matemática é representado pelo θ , essa relação toda ficou conhecida como a equação de Bragg, que pode ser escrita dessa forma:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

A descrição de cada elemento dessa equação é bem simples, o n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distância entre os planos que forma a família e θ o ângulo de incidência sobre o plano, que será idêntico ao ângulo de reflexão no caso de um máximo de difração. Com essa equação, é possível obter a distância interplanar da família de planos. Com o resultado da análise por DRX, obtém-se um gráfico com registro da intensidade da radiação de todos os ângulos analisados, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita, registra-se picos. Esses gráficos gerados são conhecidos pelo nome de difratograma e cada pico que aparece nesses gráficos são as distâncias (d), que correspondem a uma determinada família de planos [30, 32, 33].

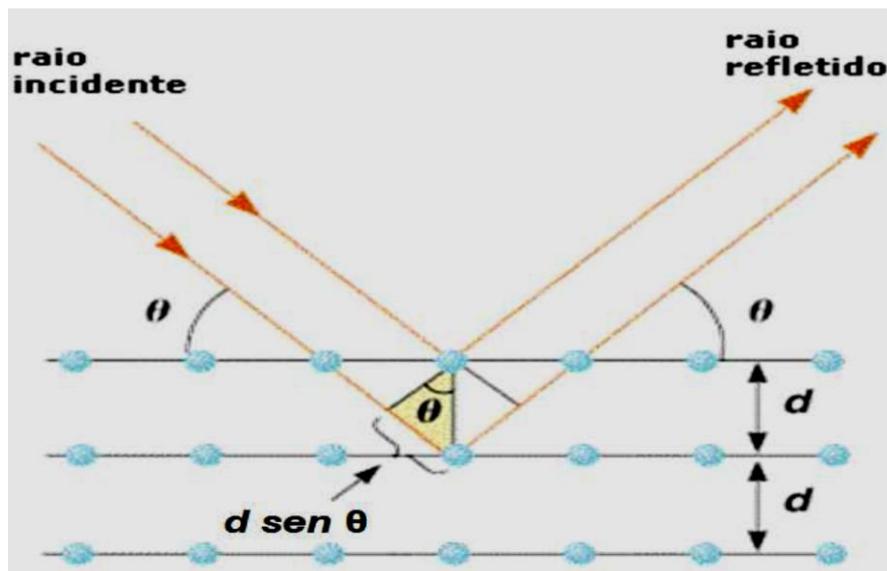


Figura 1: Representação da Lei de Bragg em duas dimensões. Fonte [34].

As vantagens da utilização de difração de raio X é notória para a caracterização de fases, como destaque, temos a sua rapidez, sua simplicidade e sua confiabilidade dos resultados gerados. O perfil de difração é característico de cada fase cristalina. Ao se caracterizar argilominerais (encontrados ricamente nas argilas, que são a matéria-prima principal da indústria da cerâmica vermelha), a utilização da técnica do DRX torna-se ainda mais indicada, pois apenas uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não na forma como eles estão ligados quimicamente, e ainda, o difratograma apresenta um número grande de picos, o que facilita a identificação, principalmente no caso de misturas, onde pode haver superposição de picos, mas não de todos. Não levando em conta a associação da análise química com a análise racional, os resultados não teriam um grau de confiabilidade alto. Além disso, essa análise química não identificaria as fases polimórficas. O comportamento térmico dos argilominerais é muito semelhante, isso descarta a utilização de outras técnicas que por sua vez são mais caras e demoradas. Como sabe-se, as argilas são bem ricas em quartzo. A caracterização dessas amostras juntamente com a sua facilidade de orientar-se resulta em picos bem definidos e com uma fase cristalina bem marcante, prejudicando a identificação e a caracterização das demais fases [1, 32, 33, 35].

A técnica é destacada por Albers *et al.* (2002) como a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [35].

2.2.1.1 Difratoômetro de raios X e amostras

O equipamento de difração de raios X, é basicamente um tubo emissor de raios X. Uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detector que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio consiste em incidir um feixe de raios X (de comprimento de onda conhecido) sobre uma camada fina de pó, que gira no centro do goniômetro. Como consequência, o feixe se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se o correspondente difratograma [1].

Em alguns trabalhos que envolvem caracterização [1][4][22][26][28][35][36][37], ou então, análise de comportamento fases cristalinas dos materiais, é comum a utilização desta técnica. No mais, ela ainda é flexível no momento da análise dos difratogramas, pois possibilita a utilização de *softwares* que dispõem de bancos de dados dos difratogramas característicos dos minerais conhecidos, e ainda viabiliza a otimização na disposição dos picos, dentre outras ferramentas que podem ser utilizadas no tratamento dos dados.

A preparação das amostras para a técnica de difração de raios X é um fator que pode causar erros em três informações fundamentais: posição angular, intensidade e perfil de pico [34].

A superfície da amostra é um fator que garante a geometria parafocal Bragg-Bretano, sendo assim, necessário que a amostra seja acondicionada no porta-amostras de maneira que sua superfície fique perfeitamente nivelada a superfície do mesmo. Quando essas amostras não estão niveladas, elas ocasionam a fuga do ponto focal da óptica do difratômetro, que ocorre deslocamentos nas posições dos picos e alargamento assimétrico dos perfis [34].

Segundo Silva (2013), a granulometria também é um parâmetro muito importante a ser controlado, já que o objetivo da amostra em pó é garantir que todos os planos cristalinos sejam expostos, ocorrendo todas as reflexões possíveis a parti dos planos. Desta forma, a amostra deve possuir granulometria de cerca de 5 μ m, sendo que as partículas de tamanho inferior podem levar a formação de fases amorfas.

Um outro fator importante na preparação de amostras para análises em DRX também abordado por Silva (2013) é o tempo de moagem, de modo que as amostras moídas em excesso podem gerar alterações das dimensões cristalográficas dos cristais, influenciando no alargamento de picos além de levar a formação de fases amorfas. No trabalho apresentado por Bravo (2008) é demonstrado o efeito da produção das fases amorfas ao moer amostras de dolomita por 20 e 25 minutos. Contataram que as amostras moídas por 20 minutos mantiveram

a cristalinidade no mineral. Porém as moídas com 25 minutos levaram a formação de uma população de partículas com tamanho de 0,4 a 0,5 μm , que são atribuídas a material amorfo [38].

A orientação preferencial pode ser intensificada na preparação da amostra durante a etapa de prensagem ao porta-amostras. O problema gerado pela orientação preferencial nas análises por difração de raios X não pode ser eliminado, mas pode ser minimizado mediante uma preparação adequada da amostra. A identificação dos minerais presentes nas amostras é feita por meio da comparação de difratograma com padrões de referências, que estão disponíveis em bancos de dados de DRX. Nesses bancos de dados é possível encontrar informações cristalográfica, como distância interplanares e as intensidade difratadas para vários planos, sendo que essas informações são atualizadas pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), em conjunto com outros órgãos colaboradores [34]. Nas análises atuais, os computadores munidos de sistemas automáticos de busca são utilizados no processo de identificação de materiais cristalinos por DRX. De modo que, os picos mais intensos de cada composto cristalino presente no banco de dados são comparados aos picos do difratograma da amostra [34].

2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

Espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica que é utilizada para a obtenção de um infravermelho do espectro de emissão ou absorção de um gás, líquido ou sólido. Um espectrômetro recolhe dados espectrais de uma resolução altíssima de uma vasta gama espectral [39].

O objetivo de qualquer espectroscopia de absorção é medir quão bem uma amostra absorve luz em cada comprimento de onda [40]. Segundo os trabalhos [39][40][41], a maneira mais simples de se obter as medidas mencionadas é pela técnica de espectroscopia por dispersão, que é usada para análise elementar ou caracterização química da amostra utilizada, essa maneira simples pode ser descrita da seguinte forma: quando brilha um feixe de luz monocromático que incide sobre a amostra, mede-se o quanto a luz é absorvida, podendo repetir-se esse processo várias vezes para o comprimento de onda diferente. O FTIR já é uma técnica menos intuitiva para se obter os resultados do que a técnica já mencionada, ao invés de brilhar um monocromático feixe de luz com a amostra, essa técnica de espectroscopia de infravermelho brilha um feixe de luz contendo muitas frequências de luz de uma só vez, e as

medidas são absorvidas pela amostra. Esse feixe é alterado em seguida para conter diferentes frequências, dando outra sequência de dados. Esse processo é repetido inúmeras vezes. Para haver conversão de todos os dados retirados dessa técnica, é preciso da “parceria” de um computador para inferir o que a absorção é em cada comprimento de onda [39,41].

Esse feixe de luz, que foi descrito acima começa com uma larga fonte de luz a ser medida juntamente com uma gama completa de comprimentos de onda. Essa luz vai brilhar em um interferômetro de Michelson, que é uma espécie de determinadas configurações de espelhos, que é movida por um motor. A partir do momento em que os espelhos vão se movendo, cada comprimento de onda da luz no feixe é bloqueado por períodos, que são transmitidos pelo interferômetro, devido as ondas de interferência. A partir disso diferentes comprimentos de ondas são modulados em taxas diferentes, sendo assim, em cada momento surgindo um espectro diferente. Como mencionado o computador é utilizado para a transformação dos dados brutos para os resultados esperados. Esse tratamento necessário acaba, por sua vez, chamado de transformada de Fourier, que é um algoritmo comum [41, 42].

2.2.2.1 Vibrações moleculares e absorção

A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro é obtido pela passagem de radiação infravermelha através da amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência ou comprimento de onda. Nas análises é mais usual identificar materiais na região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , que é chamado de infravermelho médio [43].

Quando as moléculas absorvem radiação infravermelha excitam-se a estados de energia maiores. O processo é quantizado significando que apenas certas frequências são absorvidas. Para cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais, de modo que o espectro aparece como uma série de bandas, em vez de linhas. Essas linhas se sobrepõe dando lugar ás bandas de vibração-rotação [41].

As posições das bandas nos espectros de infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda (μm) ou número de ondas (cm^{-1}), e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (% T) ou absorbância (A). As intensidades das bandas podem ainda ser apresentadas em termos de: F = forte, m = média, f = fraca [43].

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e angulares. A deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular são variações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem.

As vibrações moleculares podem vibrar em seis modos: deformação axial simétrica (estiramento simétrico); deformação axial assimétrica (estiramento assimétrico); deformação angular simétrica no plano (tesoura ou dobramento angular); deformação angular simétrica fora do plano (sacudida “*wagging*”); deformação angular assimétrica no plano (balanço, “*rocking*”); deformação angular assimétrica fora do plano (torção “*twist*”). É ilustrado na Figura 1, exemplo dos modos de vibração para um grupo funcional não-linear.

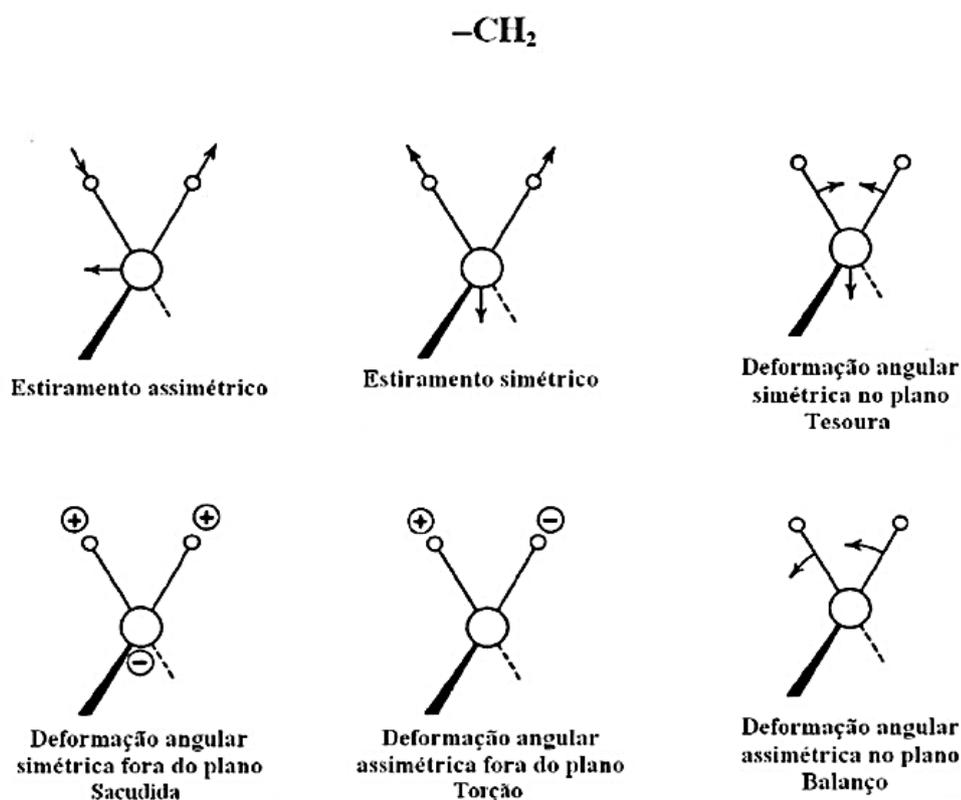


Figura 2: Modos vibracionais para o grupo funcional não-linear CH_2 . Os sinais de mais + e - indicam movimentos perpendiculares ao plano da página. Fonte [43], adaptada pelos autores.

Cada componente de um material possui uma identidade espectral. Como já visto, as moléculas e átomos respondem quando interagem com radiação infravermelha. No trabalho [44, 45] menciona-se que a absorção da energia pelo solo depende de materiais que o compõem, os quais refletem energia de forma diferente e em diferentes comprimentos de onda. Para os minerais e argilominerais que compõe as argilas, isto não difere, as Figuras 3-10, mostram espectros no infravermelho característicos para alguns exemplos.

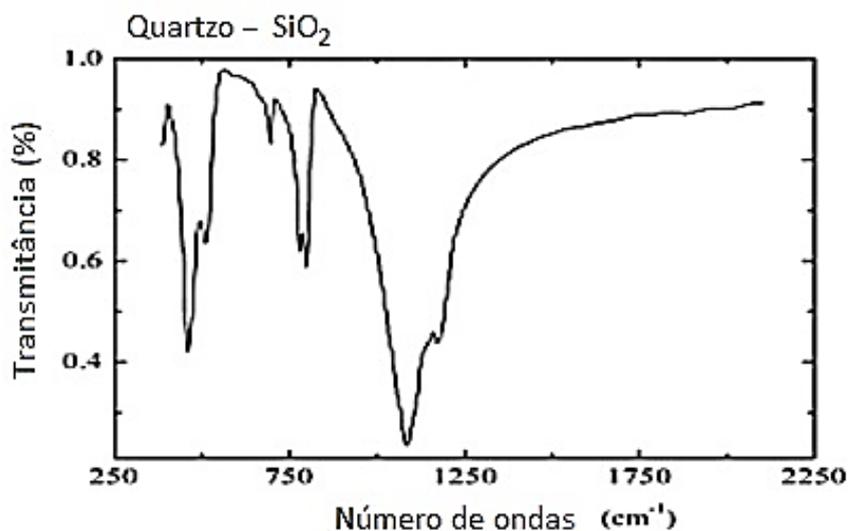


Figura 3: Espectro de infravermelho característico do quartzo. Fonte [46], adaptada pelos autores.

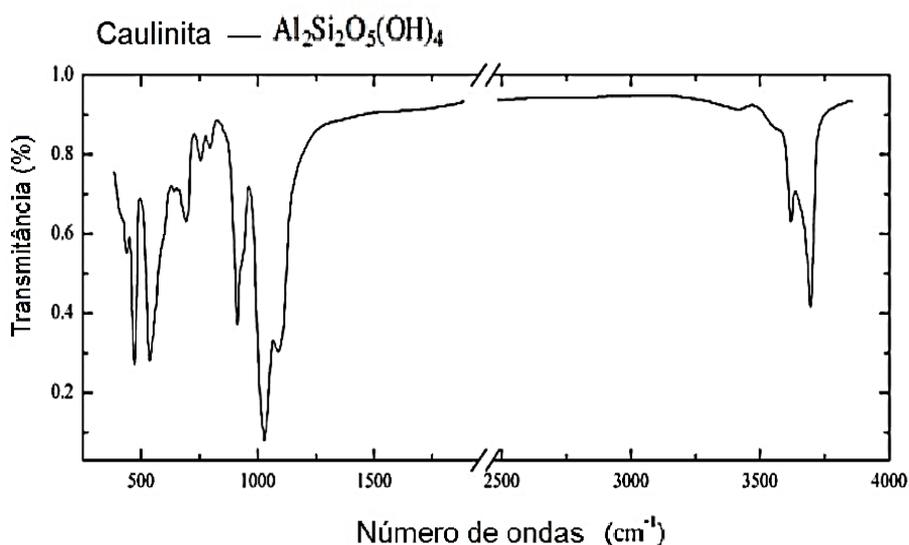


Figura 4: Espectro do infravermelho característico da caulinita. Fonte [46], adaptada pelos autores.

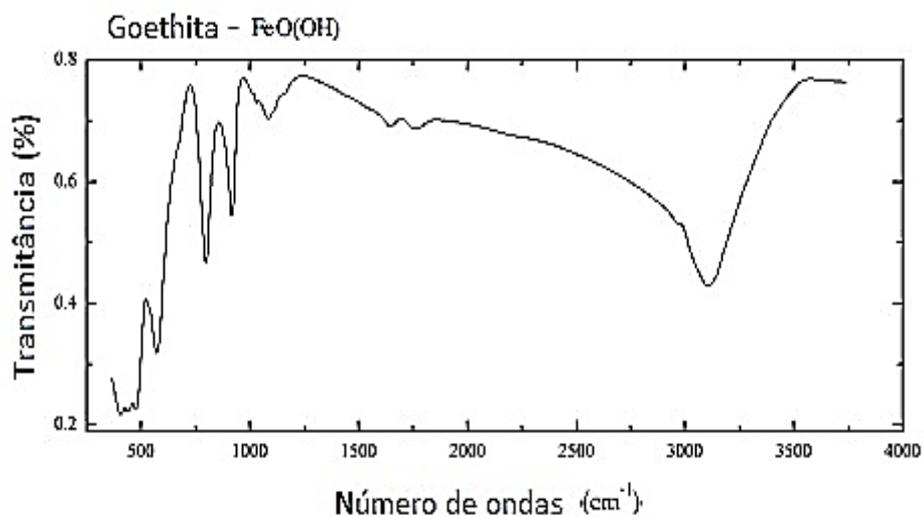


Figura 5: Espectro do infravermelho característico da goethita. Fonte [46], adaptada pelos autores.

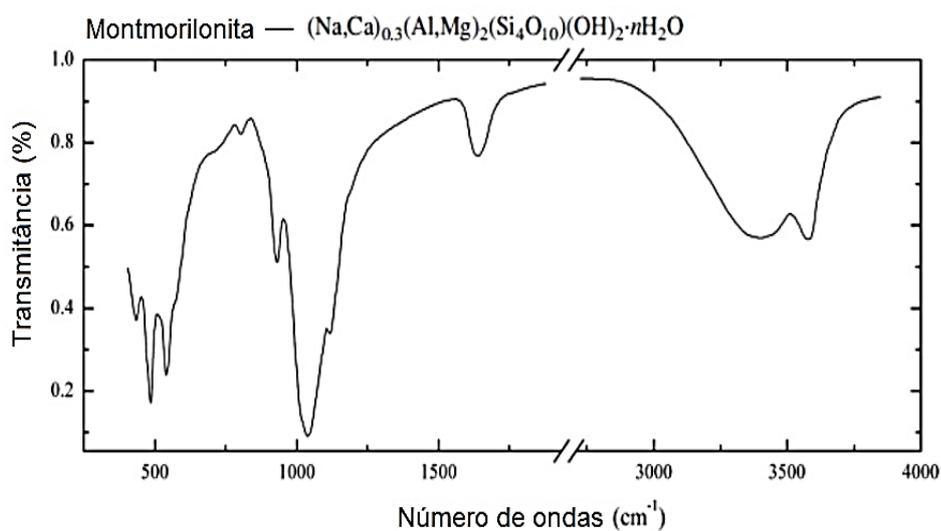


Figura 6: Espectro do infravermelho característico montmorilonita. Fonte [46], adaptada pelos autores.

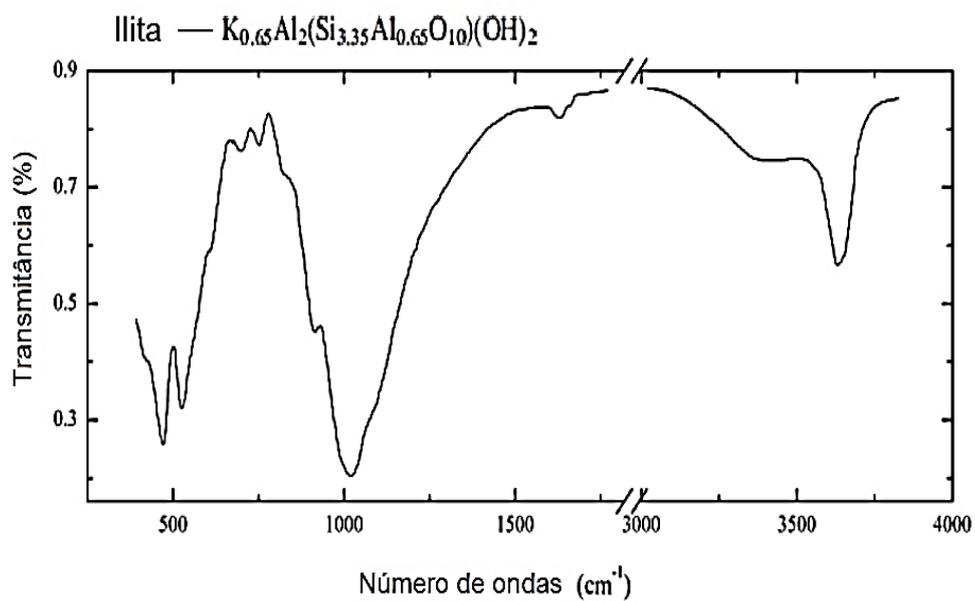


Figura 7: Espectro do infravermelho característico da ilita. Fonte [46], adaptada pelos autores.

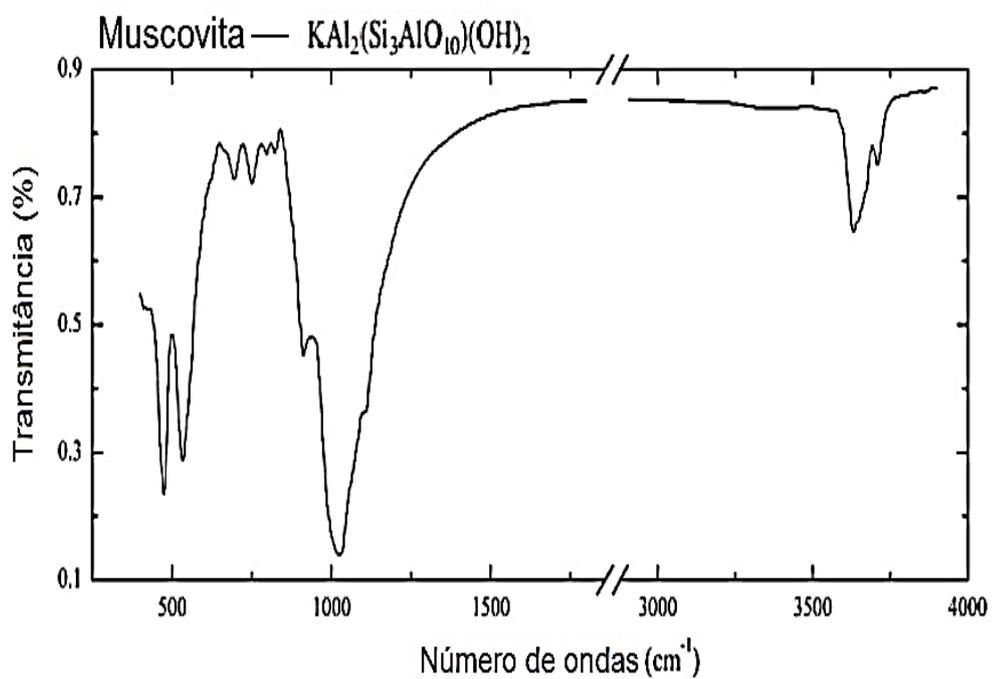


Figura 8: Espectro do infravermelho característico da muscovita. Fonte [46], adaptada pelos autores.

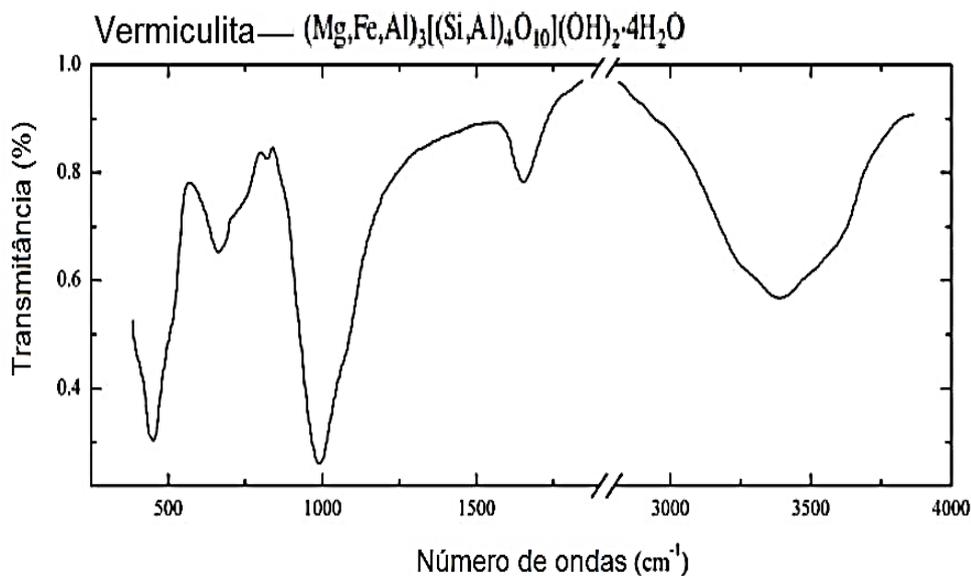


Figura 9: Espectro do infravermelho característico da vermiculita. Fonte [46], adaptada pelos autores.

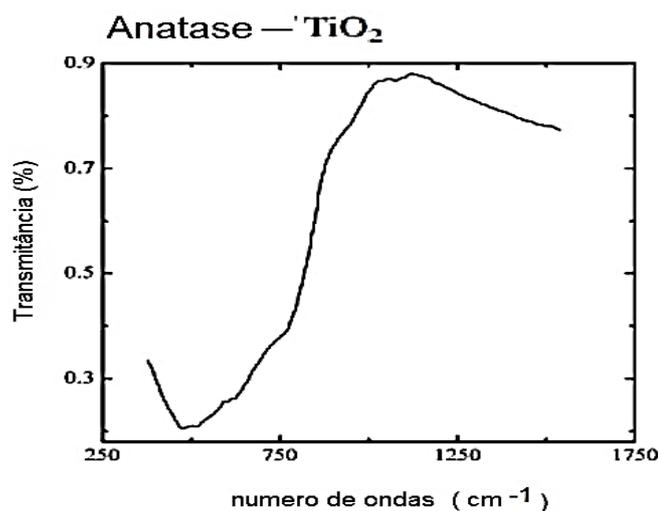


Figura 10: Espectro do infravermelho característico do anatase. Fonte [46], adaptada pelos autores.

Esses minerais e argilominerais são comuns em alguns tipos de argilas, como mostrado em alguns estudos de caracterização das argilas, como [1, 4, 22], em que se identificou os mais comuns: quartzo, caulinita, ilita/mica, montmorilonita, anatasio, vermiculita e feldspatos.

As bandas de absorção referente a um mineral, algumas vezes podem ser semelhantes a outros, como por exemplo, a caulinita que tem banda de absorção em 3620 cm^{-1} assim como a gibbsita também tem essa banda de absorção característica [46].

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que possibilita esse estudo dos minerais, em estados iniciais, ou quando sofrem transformações, como perda de água na estrutura, chamada de desidroxilação, que iniciam-se em 450°C e concluem-se a 600°C . Nesta

faixa de temperatura a estrutura cristalina dos minerais se alteram. No caso da caulinita, ocorre a formação de uma fase metaestável semicristalina, metacaulinita [47].

A água absorve fortemente no infravermelho, sendo que pode ser observada por uma forte banda que identifica a presença de umidade. Quando as amostras são secas essas bandas são menos intensas. Para diferentes tipos de materiais, há variações de água livre e combinada, mesmo quando a amostra úmida é submetida a um processo de secagem. No espectro identifica-se uma variação das bandas que indicam umidade referente a água combinada que compõe a estrutura interna dos componentes da matéria, que é atribuída as ligações do tipo O-H e C-H [48].

A água livre que representa aquela que não faz nenhuma ligação à estrutura interna. É superficial aos componentes. E a combinada são as moléculas de água que fazem parte da estrutura interna da matéria, e auxiliam em outras ligações quando o material é submetido a transformações. A água livre pode ser eliminada da amostra através de secagem com cerca de uma temperatura a 150°C, por outro lado as moléculas de água que se encontram na estrutura interna são mais difíceis de eliminar.

Afirmado por Segnini (2014) que a umidade é um atributo que interfere na refletância e consequentemente nas características de absorção. No trabalho “ a energia radiante refletida por solos” apresentado por Bowers & Hanks (1965), concluíram que a matéria orgânica, o teor de umidade, o tamanho de partículas e a composição mineralógicas do solo possuem uma forte influência sobre as propriedades espectrais destes [44]. A técnica IR possibilita caracterizar solos atribuindo características espectrais para óxidos de ferro, caulinita, gibbsita, esmectita, quartzo, matéria orgânica, umidade, carbonatos, cálcio, entre outros, distinguindo as absorções e refletâncias. A absorção é maior quando há ocorrência de matéria orgânica no solo, óxidos de ferro, argila e a umidade e, consequentemente, quando analisado a refletância a intensidade é menor. Os produtos de intemperismo também contribuem para a variação espectral dos solos, como por exemplo, a hematita que apresenta absorções por volta de 877, 682, 531 e 423 nm, a goethita pode ser observada em 953, 665, 448, 413 nm. Ambas, são ocorrências de óxidos de ferro, mas que apresentam bandas de absorção de forma diferente, que se deve, principalmente, por sua formação química, que influencia na interação molecular com raios de infravermelho. Absorções em 1400, 1900 e 2200 nm são típicas de micas, esmectita e vermiculita devido a quantidade de OH presente nestes minerais [44, 45].

A presença de minerais opacos além de reduzir a reflectância dos solos em todos os comprimentos de onda mascara as bandas de absorção relativas à presença da água e de minerais de argilas tais como caulinita e a montmorilonita[49].

No trabalho apresentado por Lopes (2011) é analisado argilas organofílicas e argila natural por espectroscopia vibracional com transformada de Fourier, comparando os espectros entre elas, onde notou-se variações significativas na região 2921 cm^{-1} referente aos grupos CH_2 da cadeia carbônica do surfactante utilizado na preparação das amostras, absorvido sobre as argilas. A vibração em 1634 cm^{-1} é devida á presença de água adsorvida e na região de 1500 cm^{-1} é atribuída a presença de CH_3 . Como conclusão observou-se a diminuição de água adsorvida e um aumento do grupamento CH_3 decorrente do aumento da quantidade do surfactante adsorvido sobre a argila . No mesmo trabalho, relata-se que a absorção de água se dá em 1100nm , 1450nm , 1950nm e 2700nm [49]

Nos espectros que correspondem às argilas, é comum a sobreposição de algumas bandas, que se devem a variedade de argilominerais. Alguns argilominerais podem responder com uma banda de maior intensidade em uma região, semelhante a outro de menor intensidade, que corresponde a interação vibracional das moléculas que os compõem.

2.2.3 Limite de Atterberg

A importância da caracterização é significativa, principalmente se tratando da qualidade da argila. “O solo é o meio físico que serve de “suporte”, proporciona água, ar e elementos nutritivos às plantas” [50]. O comportamento plástico da argila depende das características das forças tensão/deformação, a determinação do comportamento das propriedades é difícil de se determinar, exige cautela, precisão e uma paciência a mais. As partículas que apresentam plasticidade são, principalmente, os argilominerais. A consistência é uma das características mais importantes para a matéria-prima estudada, pois através dele, pode-se determinar o comportamento, a influência da água sobre o mesmo, determina a resistência, a plasticidade, por esses e outros motivos que as diversificadas formas de caracterização são muito importantes [50, 51].

Um químico sueco por nome Albert Atterberg, realizou pesquisas sobre as propriedades dos solos finos (consistência), segundo Atterberg, os solos finos apresentam variações de estado de consistência em função do teor de umidade, com isso ele conseguiu definir alguns limites que delimitam o intervalo de consistência do solo, que foram denominados limites de liquidez

e plasticidade. Devido a essa determinação, esses limites levaram o seu nome e são chamados de Limites de Atterberg [52]. Esses limites são métodos avaliativos para descobertas das propriedades naturais dos solos, esses ensaios e testes são realizados com o intuito de definir os limites de liquidez, limites de plasticidade e limites de contração do solo, sendo os mais utilizados os dois primeiros respectivamente. Com esses valores pode-se definir também os índices de plasticidade, esse procedimento é normatizado no Brasil pelas NBR 6459 e NBR 7180 [52, 53]. Conceitua-se plasticidade como sendo a propriedade de solos finos (que podem ser silte ou argila, no caso do trabalho desenvolvido, argila) que consiste na maior ou menor capacidade de serem moldados sob certas condições de umidade, ou seja, a plasticidade de solos finos, entre grandes limites de umidade, de se sujeitarem a deformações permanentes, sem sofrer ruptura, fissuramento ou variação no volume. A influência do teor de umidade pode ser simplesmente avaliada pela análise das estruturas dos mesmos. As propriedades de compressibilidade e resistência são influenciadas diretamente das ligações internas entre partículas ou grupo de partículas, onde seu arranjo geométrico possui variações. Quanto maior o teor de umidade, menor a resistência. Habitualmente, para a determinação do limite de liquidez o método mais utilizado para se obter os resultados é o método que foi padronizado por Arthur Casagrande, onde usa-se o aparelho que foi desenvolvido pelo mesmo, cujo nome é Casagrande (Figura 10). O aparelho Casagrande é constituído por uma base dura (ebonite), uma concha de latão, um sistema de fixação da concha à base e uma manivela que pode ser manual ou automática, um cinzel (gabarito) [54, 55].



Figura 11: Aparelho de Casagrande para ensaio de limite de liquidez. Laboratório de Solos do IFPA. Fonte: Autores.

O limite de liquidez precisamente é conceituado como o teor de umidade determinado pelo aparelho Casagrande. Este aparelho pode ser descrito como uma concha metálica unida a uma manivela que a move, promovendo a queda da mesma em uma base sólida, esta ação é realizada várias vezes até o alcançar o fechamento de 1cm da ranhura realizada na amostra de solo colocada na concha. O limite de plasticidade também se trata do teor de umidade, de modo que seja suficiente para rolar uma porção de amostra do solo estudado sobre uma placa de vidro, com uma certa quantidade de água, até a formação de um pequeno cilindrico alongado com 3mm de diâmetro, e com cerca de 15 cm de comprimento.

A importância dos limites de Atterberg é citada por alguns autores [53, 56], como serventia de indicador das propriedades e forças físicas envolvidas com a natureza do solo, a maneira com que ele é preparado e usado nas suas variadas aplicações, essa técnica atribui consideráveis resultados na relação consistência do solo. Com esses valores de limites de liquidez e plasticidades, pode-se tirar os índices de plasticidade do solo, outros índices podem ser estabelecidos também ou ainda ter uma correlação direta com o mesmo, citando alguns relevantes, temos: os índices de liquidez, limite de contração, friabilidade máxima ou mínima,

índice de friabilidade, coeficiente de extensão linear e índice de atividade de argila, isso tudo conforme o que se deseja das caracterizações das amostras [55].

Dos inúmeros índices que podem ser determinados através dos limites de liquidez e plasticidade, e às vezes até mesmo do teor de umidade, o mais utilizado em vários trabalhos de pesquisa é o índice de plasticidade. Fisicamente representaria a quantidade de água que seria necessário acrescentar no solo, para que ele passasse do estado plástico para o líquido. Sendo que esse índice é definido pela diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, se tiver mais de um ensaio para uma mesma amostra, é necessário tirar a média entre os limites para então obter o índice de plasticidade. Esse índice determina o caráter de plasticidade do solo, quanto maior esse índice mais plástico será o solo. A determinação do nível de plasticidade do solo pode ser classificada da seguinte maneira: fracamente plásticos ($1 < IP \leq 7$), medianamente plásticos ($7 < IP \leq 15$) e altamente plásticos ($IP > 15$) [53, 56].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para o desenvolvimento do trabalho foram coletadas cinco amostras, de três olarias distintas, localizadas no município de Santarém, região oeste do Pará. As amostras são argilas utilizadas como matéria-prima na fabricação de cerâmica vermelha, precisamente, blocos cerâmicos e telhas. Para este trabalho foram identificadas como: A1, A2, B1, B2 e C1. As identificações A B e C, corresponde que cada uma pertence a uma olaria. A quantidade de amostra 1 e 2 por olaria está ligada ao fato comum de que no processo produtivo utiliza-se a mistura de dois tipos de argilas para fazer a massa cerâmica.

Em acordo com [1], para a perda de água livre, as amostras foram submetidas ao processo de secagem em estufa à 110°C, durante 24 horas.

Para a realização das técnicas de caracterização, para obter os melhores resultados, é indicado a utilização de amostras em pó, com granulometria aproximadamente a 5 µm [34]. Deste modo, as amostras em estudo foram maceradas em grau de ágata até atingir a granulometria desejada.

A preparação das amostras, com exceção daquelas para os ensaios de limites de Atterberg, sucedeu-se no Laboratório de Síntese e Caracterização, do Instituto de Engenharia e Geociências, da Universidade Federal do Oeste do Pará (LSC-IEG-UFOPA). A preparação das amostras para os ensaios de limite de liquidez e limite de plasticidade, foi realizada no Laboratório de Edificações, do Instituto Federal do Pará – campus Santarém.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para caracterizar as amostras de argilas coletadas para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se das técnicas: Difração de raios X (DRX), espectroscopia de Infravermelho (FTIR), limites de Atterberg.

3.2.1 Difração de raios X

A técnica de DRX foi realizada nas amostras no Laboratório LABNANO-AMAZON/UFPA da Universidade Federal do Pará, sendo que a preparação das amostras se deu previamente no LSC/IEG/UFOPA.

O equipamento utilizado para a realização das análises foi o difratômetro modelo D8 Advance da Bruker, de configuração 2θ . Todas as amostras foram submetidas as mesmas condições de medidas do difratômetro descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de medida do difratômetro. Fonte [LABNANO-AMAZON/UFPA].

Parâmetros	Condições
Radiação	Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)
Tensão	40 kV
Corrente	40 mA
Faixa angular de varredura (2θ)	4 a 75°
Passo angular (2θ)	$0,02^\circ$
Tempo de varredura por passo	0,3s
Tempo de varredura total	18,1 min
Fenda divergente	0,6mm
Fenda Soller	$2,5^\circ$

Os dados gerados, difratogramas, foram processados através de *software*, onde com um banco de dados é feita a comparação com os picos do difratograma das amostras e os padrões mineralógicos de DRX existentes no banco de dados [34].

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para realizar esta análise, as amostras precisaram ser submetidas a uma mistura com o KBr, em uma proporção de 1:100 [43][57], obtendo assim uma pastilha translúcida, para melhores resultados.

O equipamento utilizado foi o espectrômetro FTIR modelo VERTEX 70 da Bruker, com 32 de varredura e 4 cm^{-1} de resolução. Todo procedimento do FTIR, foi realizado LSC/UFOPA.

3.2.3 Limites de Atterberg

Para se obter os limites de liquidez (LL), limites de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP), que compõem os limites de Atterberg, das argilas, seguiu-se as normativas brasileiras, NBR 6459 [58] e NBR 7180 [59], que correspondem respectivamente a LL e LP,

sendo que o IP está relacionado a diferença entre eles [53, 56]. Os equipamentos utilizados para estes ensaios seguiram de acordo com os descritos nas normas, como, o aparelho de Casagrande, cinzel, balança de precisão, capsulas de alumínio, gabarito, placa de vidro esmerilhada, peneira 0,42mm, almofariz. A estufa habilitada para manter temperatura de 110°C, de acordo com [1], sendo utilizada para secar as amostras submetidas aos ensaios no período de 24 horas. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Edificações, do IFPA – campus Santarém.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DRX

Todas as amostras analisadas por difração de raios X apresentaram mais de uma fase mineral por amostra, o que já era esperado, pois as argilas são constituídas por diversos argilominerais.

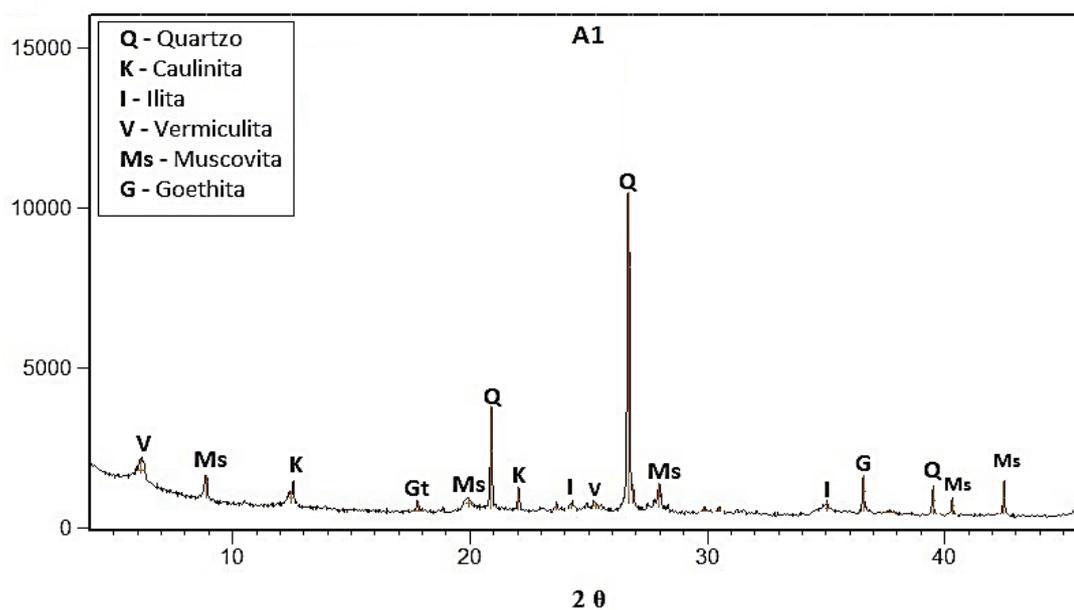


Figura 12: Identificação mineralógica da amostra A1, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita (I), vermiculita (V) muscovita (Ms) e goethita (G). Fonte [autores].

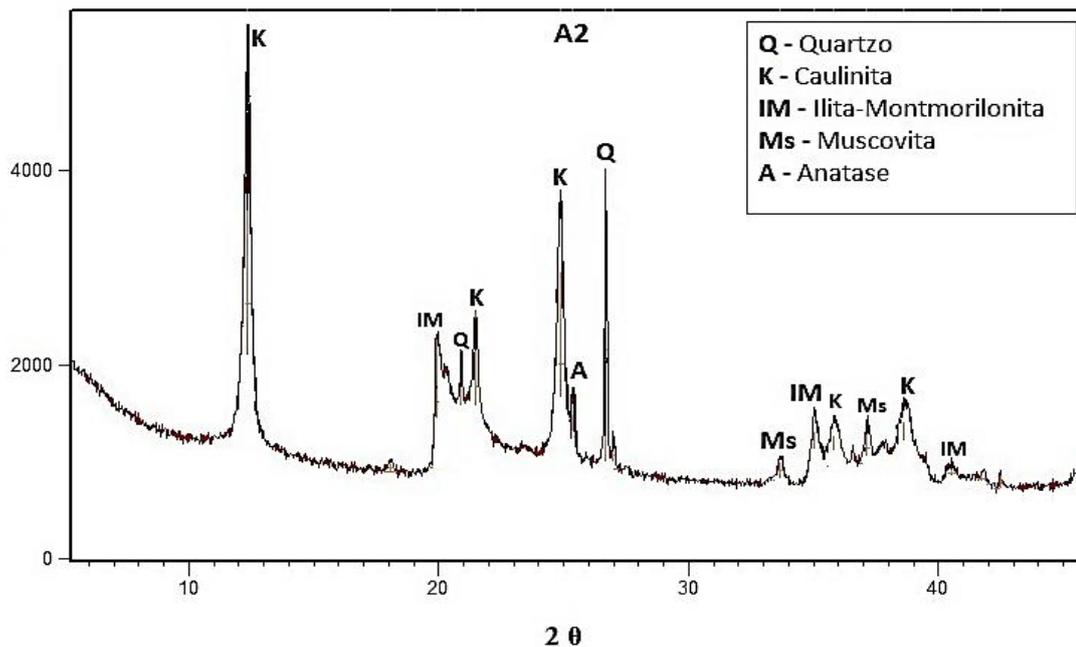


Figura 13: Identificação mineralógica da amostra A2, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita-montmorilonita (IM), muscovita (Ms), anatase (A). Fonte [autores].

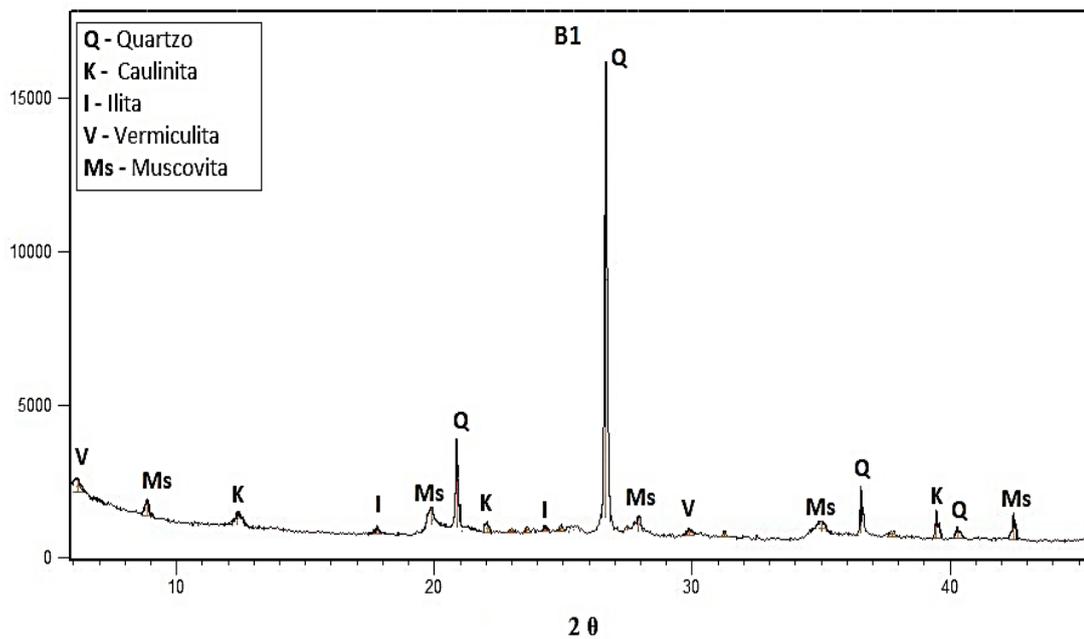


Figura 14: Identificação mineralógica da amostra B1, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita (I), vermiculita (V) e muscovita (Ms). Fonte [autores]

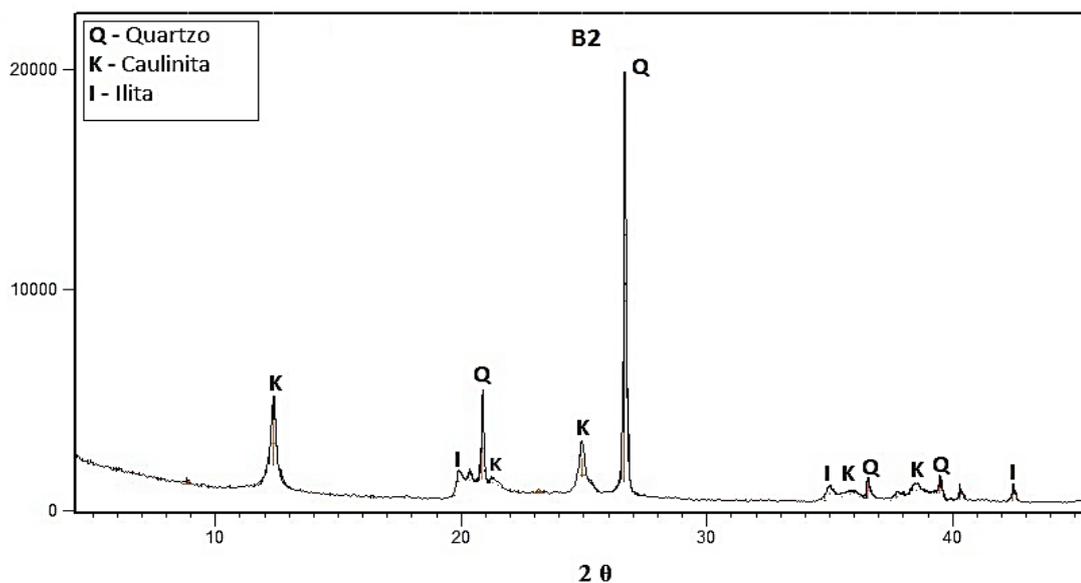


Figura 15: Identificação mineralógica da amostra B2, apresentando: Quartzo (Q), caulinita (K), ilita (I). Fonte [autores].

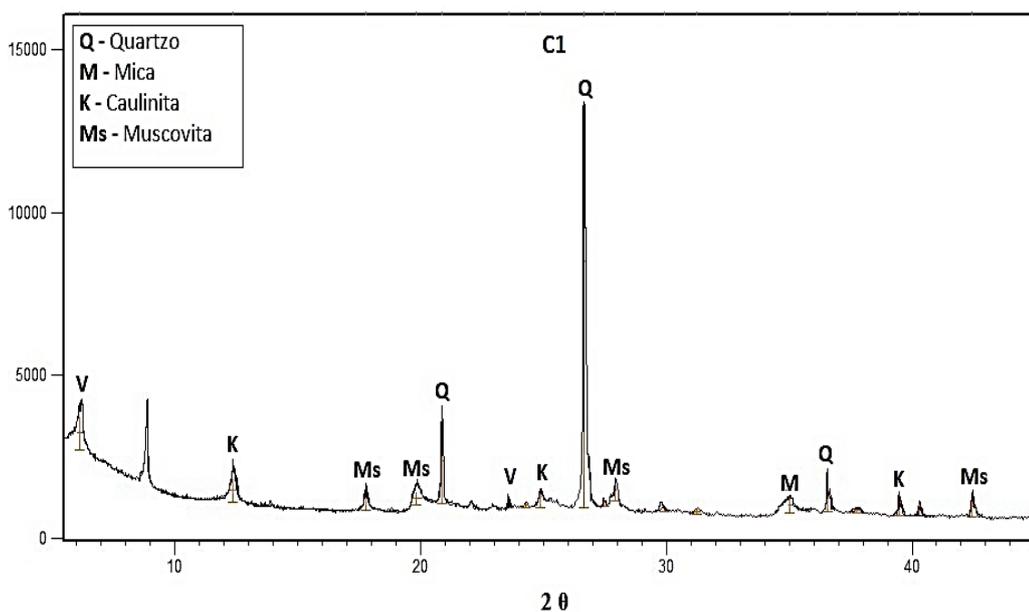


Figura 16: Identificação mineralógica da amostra C1, apresentando: Quartzo (Q), mica (M), caulinita (K) e muscovita (Ms). Fonte [autores]

As Figuras 12- 16 apresentam as identificações mineralógicas das amostras das argilas em estudo. Em todas as amostras observa-se a presença de picos característicos de caulinita que é um argilomineral bastante comum na região.

Na amostra A1 (figura 12), foi identificado picos para a goethita, pertencente ao grupo de oxihidróxido de ferro, é um mineral de ocorrência bastante comum em meios naturais, que agrega propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, é considerado um mineral antiferromagnético, e quando sofre temperaturas acima de 200° C passa a formar-se em hematita [14, 16]. Além da goethita foram identificadas na amostra as fases: quartzo, caulinita, illita, vermiculita e muscovita. A identificação comum de óxidos de ferro, representado pela goethita e não hematita, segundo o autor Lima (2001) *apud* Beauvais e Tardy (1993), isso ocorre, pois, a intemperização da crosta dessa região com o clima tropical úmido por processos de hidratação, redução e lixiviação, transforma de forma parcial a hematita em goethita.

A ocorrência de anatase na amostra A2, (figura 13), indica a presença de uma das formas de dióxido de titânio, sendo que o anatase quando aquecida acima de 915°C, transforma-se em rutilo que tem propriedades semelhantes ao anatásio, mas tem dureza e densidade maior [23-25]. Por sua vez, os óxidos de titânio, que segundo o autor são considerados mais resistentes aos processos de intemperismo, são esperados que ocorram com mais frequência nos solos da região. No trabalho de Moller (1986), mencionado por Lima (2001), houve o registro de ocorrências de anatásio e de rutilo, em solos da Amazônia [9]. Além deste, foram identificados também, illita -montmorilonita, muscovita e vermiculita. A ocorrência de illita-montmorilonita pode ser chamado de argilomineral de camada mista, interestratificado, que corresponde a uma transformação parcial de argilomineral original em outro, sendo que ambos têm estruturas semelhantes [6].

As amostras B1 e C1, (figuras 14 e 16), assemelham-se quanto à presença dos argilominerais, indicando: Quartzo, caulinita, illita/mica e muscovita. Assim como na amostra A1, também foi identificado a presença de vermiculita nas amostras B1 e C1 sendo este o argilomineral que atribui ao material propriedades de baixa densidade, isolante acústico, alta absorção de líquidos e elevada área superficial por expandir-se em temperaturas acima de 250°C [19]. Essas características da vermiculita são consideradas importantes na fabricação de produtos cerâmicos, pois influenciam significativamente, na expansão e contração durante as etapas de fabricação.

Na amostra B2, (figura 15), identificou-se as fases: quartzo, caulinita e illita. Esta argila pode possuir baixa plasticidade devido à presença de quartzo e caulinita, e com propriedade contrária, a illita contribui para a plasticidade da argila, de modo que a sua estrutura permite uma boa absorção de água. No entanto, argilas ricas em illita são mais susceptíveis às trincas,

no processo de secagem [6, 11, 14]. Industrialmente, esta argila é considerada “magra”, ou seja, possui pouca diversificação, quanto sua constituição, tendo assim como função, o complemento de outras argilas mais plásticas, a fim de se ter uma massa cerâmica com este parâmetro equilibrado.

A presença de muscovita A1, A2, B1 indica propriedades de resistência dielétrica e maior clivagem, atribuindo também pouca resistência mecânica aos materiais que as contêm, devido suas formações estruturais que são frágeis quando submetidas às mudanças de peso. A mica identificada na amostra C1 também agrega propriedades e características semelhantes [20, 21].

Na formulação de massa cerâmica para a fabricação de blocos cerâmicos e telhas, na região, é comum a utilização de dois tipos de argilas, selecionadas como uma argila “gorda” e outra “magra” com finalidade de haver complemento entre ambas, isso significa exatamente que, uma a argila com textura mais plástica e outra menos plástica são necessariamente misturadas para alcançar uma boa moldagem e controle na retração (perda de água, secagem), e para obter-se essa variedade, é comumente feita a extração de argilas de regiões de planalto e de várzea, que apresentam características diferentes. De acordo com Lima (2001) na várzea, a diversidade de minerais nas argilas atinge os níveis mais elevados, notando-se principalmente a presença de caulinita, esmectita, mica/ilita, clorita, vermiculita, quartzo, hematita e goethita, sendo que esta afirmação corresponde os resultados obtidos das argilas em estudo neste trabalho, da região oeste do estado do Pará, que está englobado a região Amazônica.

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de infravermelho para as argilas tomadas como amostras para este trabalho, encontram-se nas Figuras 17-21.

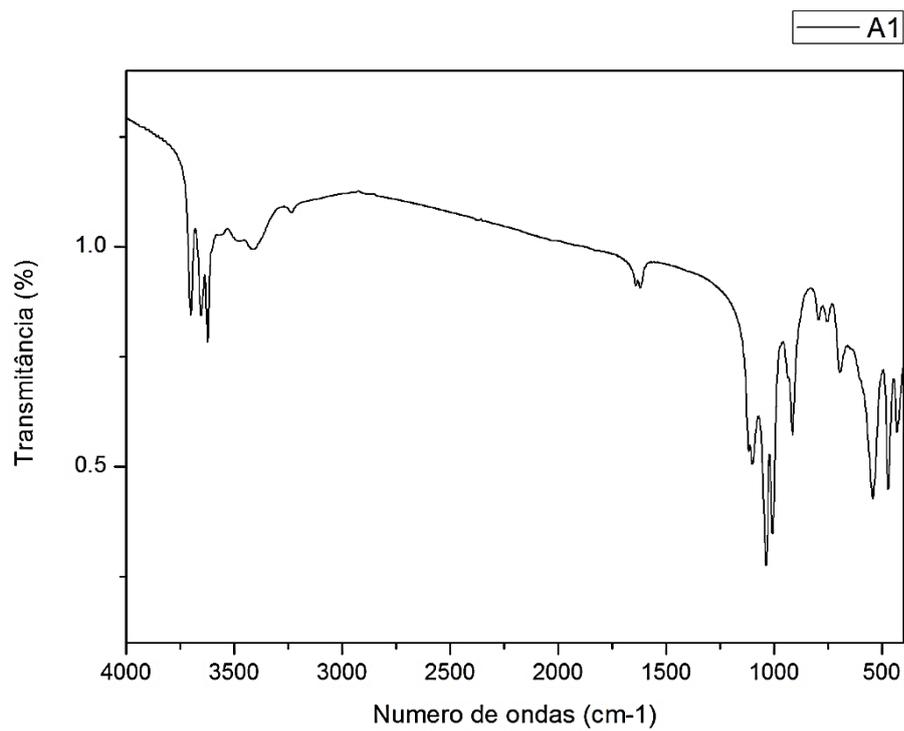


Figura 17: Espectroscopia de infravermelho da amostra A1. Fonte: autores

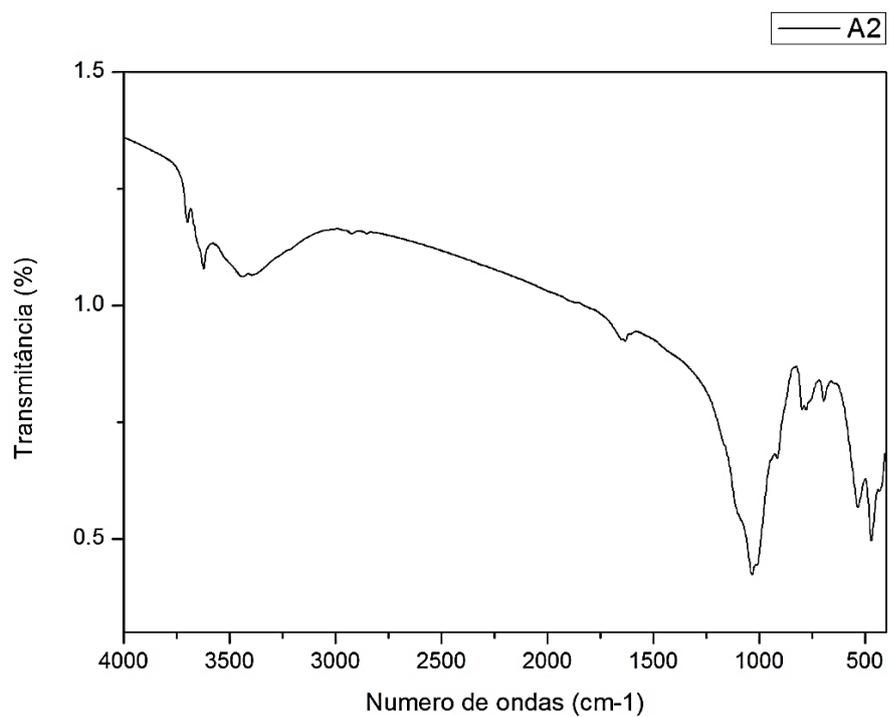


Figura 18: Espectroscopia de infravermelho da amostra A2. Fonte: autores.

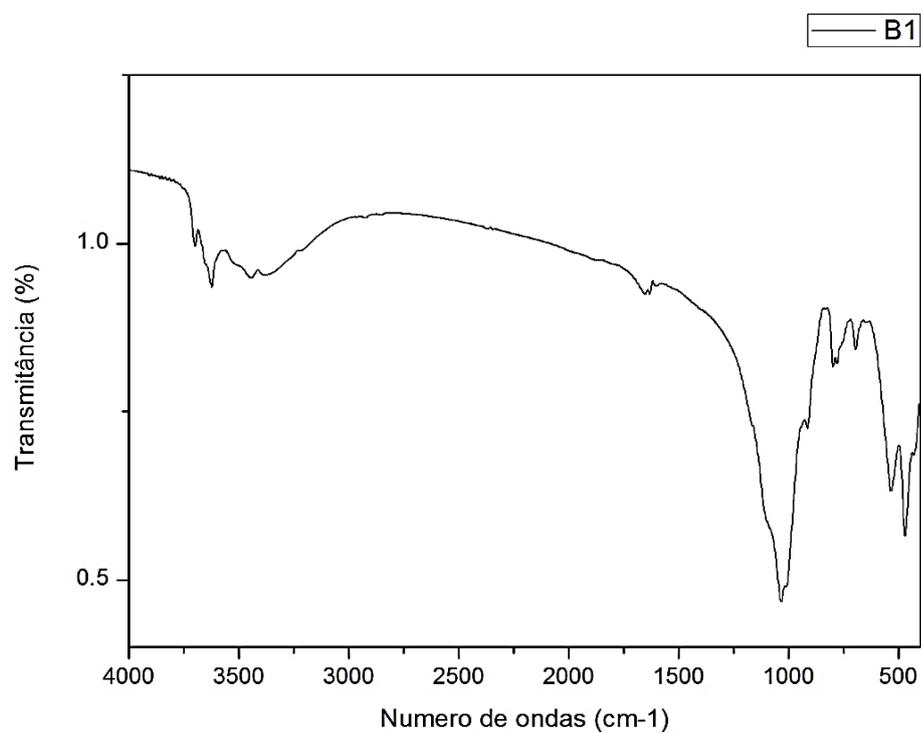


Figura 19: Espectroscopia de infravermelho da amostra B1. Fonte: autores.

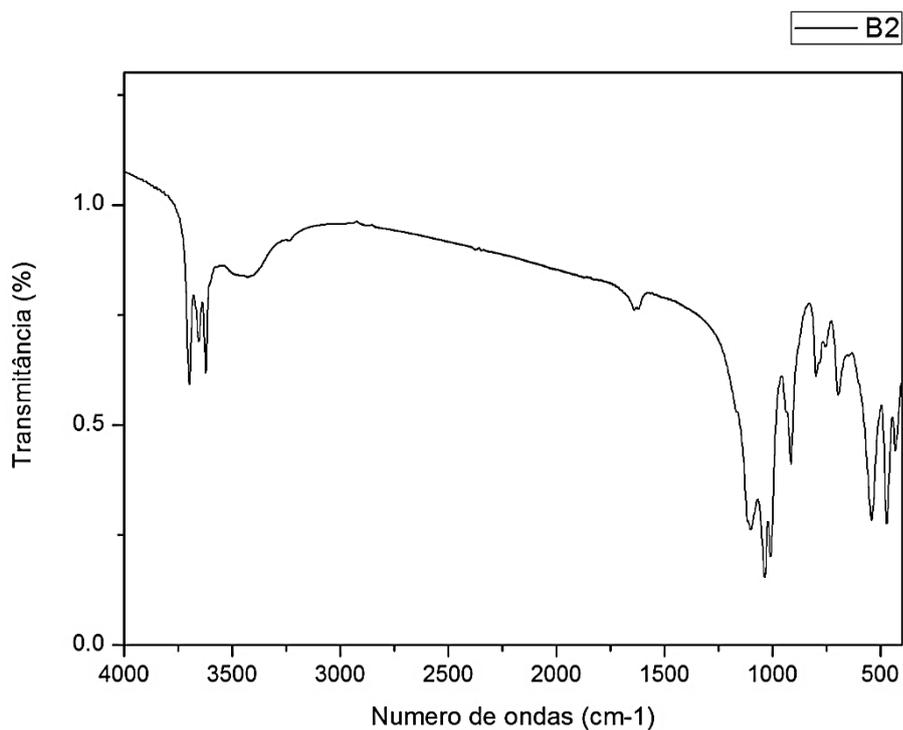


Figura 20: Espectroscopia de infravermelho da amostra B2. Fonte: autores.

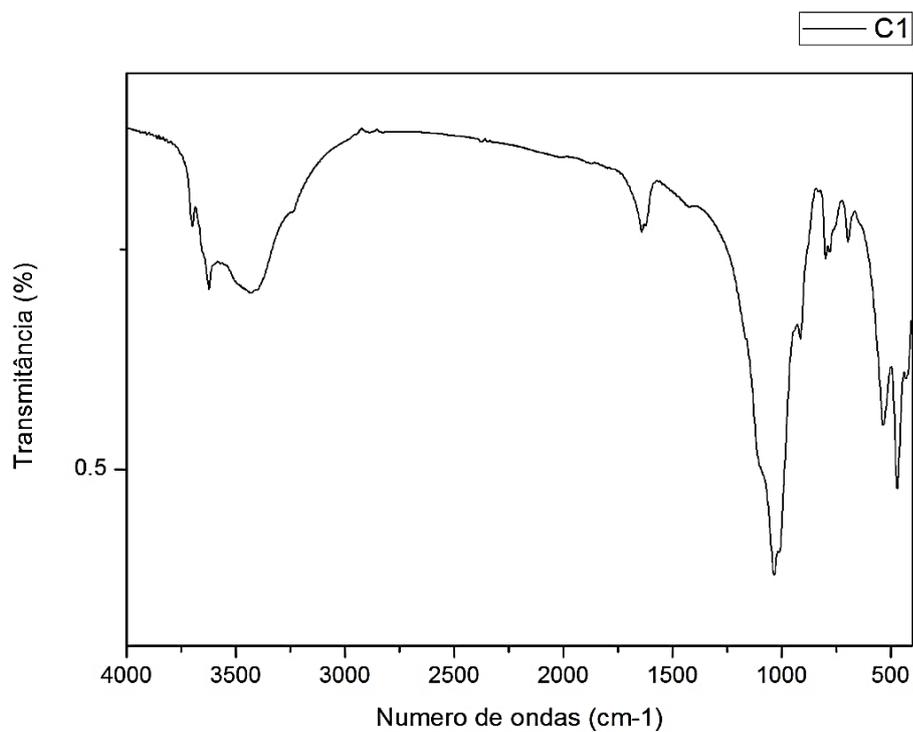


Figura 21: Espectroscopia de infravermelho da amostra C1. Fonte: autores.

Dos resultados obtidos de FTIR das amostras de argilas observa-se semelhanças no espectros das amostras A1 e B2, A2 e B1. E nas bandas de absorção entre 400 a 1800 cm^{-1} , as

amostras A2, B1 e C1, assemelham-se. Essas semelhanças já previstas pela técnica anterior, DRX, onde identificou-se a maioria de argilominerais comuns a todas as amostras, de modo mais superficial isto é afirmado pelos espectros de infravermelho dessas argilas.

Regiões das bandas de absorção

Bandas de absorção entre 3400 a 3698 cm^{-1} - as bandas de absorção 3620 a 3695 cm^{-1} atribuídas a deformação axial O-H, grupo de hidroxilas. Em 3695 cm^{-1} é atribuída a banda de vibração simétrica. A banda de absorção em , 3695, 3669, 3682 e 3620 cm^{-1} corresponde ao grupo de hidroxila, característico de caulinita, e também é encontrada no espectro da montmorilonita, típico das esmectitas com quantidades elevadas de Al em octaedro [46, 47, 60]. Essas bandas são observadas em todas as amostras analisadas nas Figuras 17-21.

Para as amostras A1, B1, B2 e C1 - a banda de absorção em 3653 cm^{-1} corresponde a vibrações fora do plano, provocadas por ligações fortes de hidrogênio com camadas adjacentes de duas hidroxilas.

Para as amostras A2, B2 e C1 – foi identificada uma banda larga de absorção em 3430 cm^{-1} que é característico dos espectros das esmectitas devido a água adsorvida [47].

Na região de absorção entre 1603 a 1640 cm^{-1} - correspondem à bandas de absorção atribuídas às vibrações de estiramento de CH_2 . Entre 1603 à 1618 cm^{-1} são vibrações de estiramento simétrico, e entre 1635 à 1640 cm^{-1} atribuídas a vibrações de estiramento assimétrico do CH_2 . [47, 60]

Bandas de absorção entre 470 à 1030 cm^{-1} - nas amostras A2, C1 a banda de absorção 1030 cm^{-1} é atribuída a montmorilonita, identificada na análise de DRX. As bandas de absorção entre 1006 à 1009 cm^{-1} corresponde a picos de estiramento assimétrico de $\text{Si} - \text{O}$, referem-se a bandas fortes de caulinita, comum em argilominerais. Entre 914 à 936 observa-se bandas de estiramento de Al_2OH que se referem à caulinita e goethita. Essas vibrações superficiais resultam do interior de grupos OH [46][47]. A banda de absorção 470 cm^{-1} que é identificada em todas as amostras, é a deformação de $\text{Si} - \text{O}$ da caulinita [60]. Na amostra A1, observa-se, a banda de absorção em 793 cm^{-1} que é atribuída a goethita [46].

A variedade de argilominerais também é constatada por meio da espectroscopia no infravermelho. Nas análises, é possível verificar as variações de bandas nos comprimentos ou números de ondas, e também pelas intensidades dos picos de absorção. De modo que as absorções estão ligadas aos tipos de constituintes existente no material, sendo que picos mais intensos significa a existência de um componente que é um bom absorvente de raios

infravermelho, e picos menos intensos, o contrário. Essas análises de espectros são abordadas em alguns trabalhos [48][44][45][49] que enfatizam o comportamento da água na matéria, quando interagem com esses raios, especificamente nos termos, absorção e reflexão.

Segundo Segnini (2014), a umidade é um atributo que interfere na absorção espectral dos materiais, sendo que essa umidade corresponde a existência de água livre e combinada, e afirmado por Morgano (2008) para diferentes tipos de materiais, há variações de água livre e combinada [44][48]. Para as amostras de argilas A1, A2, B1, B2 e C1, foram submetidas a uma secagem previa de acordo com [1], as variações das bandas de absorções também se devem ao teor de umidade, correspondente às moléculas de água da estrutura dos argilominerais, que, de acordo com Morgano (2008), essa umidade pode ser atribuída às ligações do tipo O-H e C-H [48]. Essas ligações são observadas nos espectros de cada amostra, através dos grupos de hidroxilas, e picos característicos dos argilominerais identificados pelas análises de DRX.

As bandas de absorção verificadas entre 3400 a 3695 cm^{-1} e 3250 a 3750 cm^{-1} , para todas as amostras, caracterizadas como características, principalmente, de caulinita montmorilonita e goethita [25], apresentam variações em intensidades de pico, e de acordo com os trabalhos [44][45][48][49], essas variações podem ser atribuídas à presença de umidade em teor diferente, de modo que correspondem às diferentes associações e cristalinidades, principalmente da caulinita.

5.3 LIMITES DE ATTERBERG

Os resultados obtidos para os limites de liquidez e limite de plasticidade das amostras em estudo estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Valores em percentagem dos limites de liquidez e limite de plasticidade das amostras A1, A2, B1, B2 e C1.

Amostras	LL (%)	LP (%)
A1	45,83	17,05
A2	33,29	12,56
B1	37,50	12,07
B2	39,39	15
C1	41,82	17,83

LL= limite de liquidez; LP= limite de plasticidade.

Tabela 3: Valores em porcentagem dos índices de plasticidade das amostras A1, A2, B1, B2 e C1.

IP	Amostras				
	A1	A2	B1	B2	C1
	28,78	20,73	25,43	24,43	23,99

IP= índice de plasticidade

Na Tabela 2, encontra-se os valores obtidos pelos ensaios de LL e LP. Os limites de liquidez das amostras variam entre 33,29% a 45, 83%, e os limites de plasticidade variam entre 12,07% a 17,83%. As amostras que se destacam com maiores valores referente aos limites são A1 e C1.

Na Tabela 3, apresenta-se os valores para os índices de plasticidades das argilas em estudo, que variam entre 20, 73 % a 28, 78%. Conforme critérios utilizados na mecânica dos solos, as amostras podem ser classificadas como altamente plásticas ($IP > 15\%$) [55].

Os valores considerados apropriados para moldagem por extrusão na indústria cerâmica para LL varia entre 30% a 60%, LP variam entre 15% a 25% e para IP fica entre 10% a 35% [4, 37]. Para os limites de plasticidade as amostras A2 e B1 estão abaixo do intervalo apropriado. Isto indica a necessidade de diminuir a água nessas argilas para extrudar as peças cerâmicas, que pode influenciar na diminuição de tempo durante o processo de secagem que antecede a sinterização [37, 55].

A diferença na plasticidade deve estar provavelmente associada a algumas diferenças mineralógicas das amostras, ou na quantidade de matéria orgânica presente nessas argilas [4]. Com as análises obtidas por DRX e por FTIR, pode atribuir essas diferenças de plasticidade a presença de quartzo e caulinita, mas de outro aspecto a também a presença de argilominerais que elevam essa plasticidade nas argilas, que é o caso da montmorilonita, dependendo da quantidade, poderíamos ter argilas com plasticidade abaixo do apropriado para a indústria ou plasticidade muito elevada, que quando não controlada podem acarretar em falhas nas etapas de produção, que é o caso de trincas que ocorrem durante a secagem. Mas como observado nas Tabelas 1 e 2, essa plasticidade dessas argilas encontram-se adequadas para a produção, de acordo com os trabalhos [4, 55, 56].

6. CONCLUSÕES

Todas as amostras analisadas, através da técnica de DRX, apresentaram mais de uma fase mineral por amostra, entre três a oito fases, confirmando o fato de que as argilas são constituídas por conjuntos de argilominerais. Sendo que os minerais encontrados nas amostras, corresponderam aos encontrados na literatura, e os principais que compõem, como a caulinita, as argilas utilizadas como matéria prima nas indústrias de cerâmica vermelha, no geral.

Em todas as amostras houve predominância de quartzo, caulinita e ilita/mica, e em distintas amostras identificou-se a goethita, anatásio, muscovita e vermiculita. Desta forma, as variedades desses minerais agregam as argilas, propriedades tomadas como importantes para as indústrias de cerâmica vermelha, como plasticidade, resistência mecânica, isolamento térmico, retração/contração, entre outras. A amostra B2 apresentou pouca variedade mineralógica e baixo limite de plasticidade ($LP < 15\%$), comparada às outras, podendo ser considerada sua utilização como apenas complemento de uma argila mais rica em argilominerais. Diferentemente, a amostra A1 com seis fases minerais e com altos valores de LL, LP e IP, destaca-se a goethita que além de agregar propriedades magnéticas e elétricas, também atribui a coloração avermelhada nos produtos cerâmicos provenientes de argilas com esse mineral oxihidróxido de ferro.

Embora a dificuldade em analisar bandas de absorção de alguns argilominerais, devido a sobreposição nos espectros de infravermelho das amostras, a técnica de análise FTIR complementou o DRX, onde foi identificadas bandas de absorção características, principalmente, da caulinita. Dos espectros referentes as argilas, algumas bandas de absorção não identificadas podem ser atribuídas a matéria orgânica, sendo que as amostras não foram submetidas a nenhum método de extração deste tipo de matéria.

Nas análises do aspecto físico, através limites de Atterberg, onde se investigou a plasticidade dessas argilas, os resultados foram satisfatórios, pois a maioria das argilas atenderam a exigência impostas as matérias-primas utilizadas para produzir blocos e telhas cerâmicas. As amostras A2 e B2, apresentaram o limite de plasticidade abaixo do valor adequado, esta informação possibilitará a definição de parâmetros para diminuir a água nessas argilas, influenciando na otimização do processo de produção das empresas que utilizam dessas argilas como matéria-prima. Contudo, essas argilas são adequadas para a conformação por extrusão. A diferença de plasticidade existente nas amostras argilosas pode estar ligada a variedade de argilominerais, como o quartzo que diminui a plasticidade ou a montmorilonita

que eleva essa propriedade, mas também a existência de matéria orgânica que retém água, e pode interferir nas medições de plasticidade.

Diante desta caracterização é possível determinar e testar novas formulações para as massas cerâmicas, visando a otimização do processo produtivo com instrumentos de qualidade que garantem respaldo aos empreendimentos, respondendo a demanda do mercado com produtos cerâmicos competitivos e de qualidade.

O conhecimento a fundo das especificações, como: propriedades e estruturas das matérias-primas ajudam na maneira como elas vão interagir e influenciar diretamente na qualidade do produto final, visando a qualidade destes produtos, e também possibilita a investigação de outras aplicações utilizando essas argilas de acordo com suas características.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar quimicamente nas argilas através do método de fluorescência de raios X (XRF), afim de designar a quantidade de cada mineral presente nas matérias-primas estudadas.

Investigar o comportamento dessas argilas quando submetidas a diferenciações de temperaturas, utilizando as análises de termogravimétricas e termodiferencial (TGA/DTA).

Caracterizar texturalmente as argilas, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Analisar as argilas no modo glicolado e aquecido para melhor diferenciar as espécies minerais e determinar as características expansivas das argilas.

Determinar as propriedades mecânicas das argilas e produzir corpos de prova com novas formulações.

Otimizar as etapas de produção nas indústrias de cerâmica vermelha existentes na região Oeste do Pará.

REFERÊNCIAS

- [1] GRUN, E. **Caracterização de argilas provenientes de Canelinha/SC e estudo de formulações de massas cerâmicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville, SC, 2007.
- [2] FERNANDEZ, M. V. S.; SILVA, L. R. D. DA. Síntese de caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificações por sais complexos de alumínio e lantânio. **Cerâmica**, v.60, p. 205-210, 2014.
- [3] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Identificação e descrição de amostras de solos obtidas em sondagens de simples reconhecimento dos solos. NBR 7250, 1982.
- [4] MACEDO, R.S; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Estudos de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p. 411-417, 2008.
- [5] COELHO, Antônio C. Vieira; DE SSANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas Especiais: O Que São, Caracterização e Propriedades. **Química Nova**, v.30, n 1, p. 146, 2007.
- [6] LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2005, p.867.
- [7] MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R. da; GUERRA, D. L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorções: uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agroambientais, Alta Floresta**, v. 9, n. 1, p. 141-152, 2011.
- [8] SILVA, Judson R.R. **Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influencias nas propriedades finais do revestimentos cerâmicos**. Tese (Doutorado). Curitiba, PR, 2005.
- [9] LIMA, H. N. **Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2001.
- [10] MELO, V. F.; SCHEFER, C. E. G. R.; SINGH, B.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do

grupo barreiras no município de Aracruz, Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo, Espírito Santo**, v. 26, p. 33-64, 2002.

[11] MATTOS, C. M. **Propriedades físicas de solos cauliníticos coesos do município de Aracruz, Espírito Santo**. 1979. 73p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Espírito Santo. 1979.

[12] BAILEY, S. W. Polymorphism of the kaolin minerals. **The American Mineralogist**, Wisconsin, v. 48, p. 1196-1209, 1963.

[13] RESENDE, E.I. P. de.; MANGRICH, A. S.; MANGONI, A. P.; SCARPELLINI, M.; CASELLATO, A.; FERNÁNDEZ, T. Estudo espectroscópico de composto obtido na reação do estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 257-261, 2012.

[14] OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, Minas Gerais, v. 36, n.1, p.123-130, 2013.

[15] SANTOS, C. A.; HORBE, A. M. C.; BARCELLOS, C. M.; MARIMON DA CUNHA, J. B. Some structure and magnetic effects of Ga incorporation on α -FeOOH. **Solos State Communications**, v. 118, n.9, p.449-452, 2001.

[16] OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUARIEIRO, A. L.N.; PEREIRA, M. C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.4, 2007.

[17] PEREIRA, M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; MAGALHÃES, F.; FABRIS, J. D.; STUCKI, J. W.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: a highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n.3, p. 962-969, 2011.

[18] TEXEIRA-NETO, E.; TEXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos tecnológicos para a obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

[19] PERALTA, M.M.C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. Dissertação (Mestrado) - USP, São Paulo, 2009.

- [20] AECHELA, E. Identificando minerais através de suas propriedades macroscópicas. **Geografia**, Londrina, v. 13, n. 1, p. 191-198, 2004.
- [21] LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Mateiras e Processos**, Campina Grande, v. 8, n. 3, p. 110-117, 2013.
- [22] COSTA, J. A. **Caracterização dos argilominerais para uso cerâmico extraídos no município de Turvo, sudeste de Santa Catarina, Bacia do Paraná**. Trabalho de Conclusão de Curso de Geologia. Porto Alegre: IGO/UFRGS, 80f. 2007.
- [23] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.
- [24] SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. XY, n. 00, p. 1-5, 2014.
- [25] ALBUQUERQUE, A. R.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: cálculos B3LYP-D em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1318-1323, 2014.
- [26] COSTA, J. A. **Caracterização dos argilominerais em matéria-prima cerâmica da formação rio do Rasto, Bacia do Paraná, nos municípios de Turvo e Meleiro, sudeste de Santa Catarina**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010.
- [27] ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; COSTA, D. M. R. Influências da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânico de composições de borracha natural. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 2, , abr/jun. 2003.
- [28] VIEIRA, Carlos Mauricio Fontes; MONTEIRO, Sergio Neves; DUAİLÍBI FILHO, J. Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos de Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 6, p. 43-49, 2001.
- [29] HALLIDAY, D; RESNIK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics Extended**. Wiley, 2013.

- [30] CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, CAM de; MOTTA SOBRINHO, MA da. Preparação e utilização de uma argila esmectita organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 1-7, 2009.
- [31] RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [32] BENVENUTTI, E. V. **Química Inorgânica: Átomos, moléculas, líquidos e sólidos**. UFRGS, 2003.
- [33] CULLITY, B. D. **Elements of X Ray Diffraction**. USA: Addison- Wesley Publishing Company, 1956, p.531.
- [34] SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Belo Horizonte, MG, 2013.
- [35] ALBERS, A.P.F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n.305, p. 34, 2002.
- [36] MORAVIA, W. G.; OLIVEIRA, C. A. S.; GUMIERI, A. G.; VASCONCELOS, W. L. Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve. **Cerâmica** 52, p. 193-199, 2006.
- [37] VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes, RJ. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 14-17, 2000.
- [38] BRAVO, L.; NEUMANN, R. **Correção de efeitos de orientação preferencial em amostras policristalinas através de procedimentos não matemáticos para a otimização da aplicação do método de Rietveld**. In: XVI Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 2008, Rio de Janeiro. Anais da XVI JIBIC/CETEM, 2008. p. 222-228.
- [39] DA COSTA MATTOS, Elizabeth et al. Aplicação de metodologias de transmissão e fotoacústicas à caracterização de materiais altamente energéticos – parte II. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p.722-728,
- [40] DE ALMEIDA, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 226-236, 2007.

- [41] GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. de; WINEFORDNER, J. D. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2nd. Manhattan: Wiley, 2007. 560p.
- [42] CATELLI, I.; VICENZI, S. Interferômetro de Michelson. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 21, ed. Especial, p.350-358, 2004.
- [43] HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISSO/IEC 17025**. UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- [44] SEGNINI, A. et al. **Determinação de Propriedades do Solo Utilizando Espectroscopia de infravermelho próximo**. Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária. São Carlos, SP, 2014.
- [45] LÓPEZ, L. R. **Pedologia quantitativa: espectrometria VIS-NIR-SWIR e mapeamento digital de solos**. Dissertação (Mestrado). Piracicaba, 2009.
- [46] CHUKANOV, Nikita V. **Infrared Spectra of Mineral Species**. Springer Science & Business Media, 2013.
- [47] MADEJOVÁ, J. FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. **Vibrational Spectroscopy**, v.31, n. 1, p.1-10, 2003.
- [48] MORGANO, M. A. et al. Determinação de umidade em café crú usando espectroscopia NIR e regressão multivariada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v 28, n 1, pag. 12-17, 2008.
- [49] LOPES, C. W, et al. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactantes catiônico brometo de Hexodeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v 34, n 7, São Paulo, 2011.
- [50] SANTANNA, J. A. **Estado do comportamento de solos artificiais em função da variação das características de sua função grossa**. 1998. 160f. dissertação (Mestrado em Engenharia, áreas; transporte) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade Federal de São Carlo, São Paulo, 1998.
- [51] MBAGWU, J. S. C.; ABEH, O. G. Prediction of engineering properties of tropical soils using intrinsic pedological paramenters. **Soil Science**, Baltimore, v. 163, n. 2, p. 93-102, 1998.

- [52] ZICA, E. da S. **Estudo comparativo entre energias de compactação do subleito para subsidiar projetos de pavimentação**. 2010. 190f. dissertação (mestrado profissional em Engenharia Geotécnica) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2010.
- [53] SOUZA, C. M. A. de; RAFULL, L. Z. L.; VIEIRA, L. B. Determinação do limite de liquidez em dois tipos de solos utilizando-se diferentes metodologias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 3, 2000.
- [54] CASAGRANDE, A. **Classification and indentication of soils**. In: Annual Meeting of the American Society of Civil Engineers. 1948.
- [55] CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora S. A., 1994. 225p.
- [56] BUENO, P. S.; VIAR, O. M. **Mecânica dos solos**. São Carlos, SP: Escola de Engenharia de São Carlos, 1984. 131p.
- [57] SILVA, S.V; SALVETTI, A.R. Uso da Espetroscopia Infravermelha no Estudo de Argilas do Mato Grosso. **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 1999.
- [58] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do limite de liquidez. **NBR 6459**, 1984, atualizada: 2016
- [59] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do limite de plasticidade, **NBR - 7180**, 1984.
- [60] REPACHOLI, M. H. (Ed.). **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. Springer Science & Business Media, 2012.

