

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ARGILAS DA REGIÃO NORTE DE SANTA CATARINA

S.L. Correia¹, E.L. Bloor¹, M. V. Folgueras¹, D. Hotza²

¹Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas (UDESC/CCT), Joinville, SC, sivaldo@joinville.udesc.br

²Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química (UFSC/EQA), Florianópolis, SC

RESUMO

Neste trabalho, argilas do norte catarinense foram investigadas visando avaliar seus potenciais para a indústria cerâmica. Quatro argilas (A, B, C e D) foram selecionadas. A composição química foi obtida por FRX. A quantificação das fases mineralógicas foi por DRX acoplada com técnicas de análise numérica racional. O comportamento térmico foi estudado por análise térmica diferencial (ATD), e termogravimétrica (TG). A distribuição de tamanho de partícula também foi determinada. Os ensaios tecnológicos consistiram em uma simulação do processo industrial realizado em escala laboratorial. Em cada caso suas propriedades tecnológicas foram estudadas (retração linear, absorção de água, resistência à flexão). As principais fases mineralógicas detectadas foram caulinita, quartzo e mica. As argilas apresentam dois grupos de tamanho de partículas quase igualmente frequente em uma escala de 1 μm a 60 μm . As matérias primas cerâmicas são adequadas para produção de tijolos e louças no intervalo de 900 a 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Palavras-chave: Caracterização de argilas; análise racional; propriedades cerâmicas.

1. INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica do norte de Santa Catarina é baseada principalmente na produção de produtos cerâmicos estruturais. A maioria das fábricas estão concentradas nas vizinhanças da cidade de Joinville, onde existem alguns depósitos de argila vermelha e argila branca. Essas argilas são utilizadas basicamente para a produção de blocos de tijolos e louças. Os depósitos são normalmente pequenos, o que força a produção a formular misturas com diferentes tipos de argilas para

assegurar reservas adequadas de matérias primas. Não obstante essas matérias-primas terem grande utilização na região, não se tem estudos detalhados das características físicas, químicas e tecnológicas visando sua aplicabilidade.

As propriedades tecnológicas dos produtos cerâmicos dependem das características físico-químicas e mineralógicas das matérias primas, como também do controle total do processo anterior à queima ⁽¹⁾.

No processo cerâmico (tijolo, porcelana, azulejo), as matérias primas que fornecem plasticidade e resistência mecânica a verde, durante a compactação, são geralmente chamadas de argilas. Argilominerais são formados por um processo geológico de decomposição de feldspatos. Caulinita, o argilomineral mais comum, é um 1:1 com estrutura de silicatos composta por camadas alternadas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$. A fórmula teórica da caulinita é $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (freqüentemente expressada como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A caulinita contém caulim juntamente a outros minerais, como por exemplo, montmorilonita, smectita, illita, mica ⁽²⁾⁻⁽⁵⁾.

O objetivo desta pesquisa é efetuar a caracterização físico-química e tecnológicas das argilas anteriormente mencionadas e avaliar a potencialidade das mesmas para a fabricação de produtos cerâmicos estruturais.

O estudo é também designado para avaliar a susceptibilidade das argilas do norte de Santa Catarina para a fabricação de materiais atualmente não produzidos nas vizinhanças da cidade de Joinville, particularmente telhas e azulejos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Quatro amostras de argilas sedimentares (A, B, C e D) de diferentes pontos do Norte de Santa Catarina foram coletadas, representando uma grande variedade de argilas na região. A amostragem foi realizada por quarteamento, resultando em um estoque final de cerca de 150kg de cada argila. As amostras foram submetidas a um peneiramento a úmido e fracionamento de tamanho.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), usando um aparelho Philips PW 2400 comprimento de onda de espectrofluorescência de dispersão, com um tubo de raios X de Rh.

As fases cristalinas presentes foram identificadas por difração de raios X (DRX), usando um difratômetro Shimadzu, com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha_1$, e o banco de dados JCPDS de raios X. As amostras foram primeiramente concentradas por sedimentação e orientadas por deposição da suspensão de argila

sobre uma lâmina de vidro. As demais amostras foram também investigadas após saturação com etilenoglicol por 12 horas (confirmar a presença de montmorillonita), e posteriormente aquecidas a 550°C por 2 horas (confirmar a presença de caulinita). XRD padrões foram registrados entre 2 e 40° (2θ). Fases cristalinas foram quantificadas via análise racional ⁽⁶⁾. Para as análises térmicas (ATD e TG) foi utilizado um instrumento Netzsch com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi usado como inerte a Al₂O₃ calcinada.

A distribuição de tamanho de partícula das argilas foi obtida com um analisador de tamanho de partícula a laser, após a dispersão em água deionizada contendo algumas gotas de defloculante.

As argilas selecionadas foram processadas a úmido, seguindo o procedimento da indústria tradicional: moagem a úmido (resido em peneira de 325 mesh abaixo de 1,0 %), secagem, umidificação (6,5± 0,2 %, base seca), granulação e prensagem uniaxial. A pressão de compactação foi 10 MPa, utilizando corpos de prova planos (70 x 25 x 5 mm³, 20,0g de material por peça). Após a compactação os corpos de prova foram aquecidos em estufa até 110±5°C até peso constante, queimadas entre 850 e 1200°C por 1 hora (taxa de aquecimento a 5 °C/min.), e resfriadas naturalmente.

A retração linear (LFS) foi calculada a partir da variação de comprimento (medida com Mitutoyo callipers com uma resolução de 0,05mm), após a queima, dos corpos de prova. A módulo de ruptura à flexão (MoR) dos corpos de prova foi determinada por flexão em três pontos, usando uma máquina de testes EMIC, com velocidade de 0,5 mm/min.⁽⁷⁾ Em todos os casos, o resultado final do teste foi tomado como a média das medições realizadas em 10 corpos de prova.

A absorção de água (WA) foi determinada através de ebulição em água por 2 horas, usando uma balança de escala analítica digital Marte AI 500 com uma resolução de 1mg. Para cada mistura, o resultado final do teste foi tomado como a média das medições realizadas em 5 corpos de prova.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização química

Tabela 1 mostra os resultados das análises químicas (FRX). Sílica é o composto dominante em ambas as argilas. A razão molar SiO₂/Al₂O₃ é 2,76 para a

argila A, 2,19 para a argila B e 2,57 para a argila D. Esses valores são elevados se comparados ao valor teórico (2,00) calculado para a caulinita, o que sugere a presença de quartzo e outros silicatos.

Tabela 1. Composição química (% massa) das argilas A, B, C e D, obtidas por FRX.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P.F.
Argila A	61,0	22,0	3,6	0,3	0,3	0,1	0,9	1,6	0,0	10,0
Argila B	53,7	24,6	3,2	0,4	0,5	0,2	0,8	1,4	0,0	15,1
Argila C	50,0	25,5	10,5	0,2	0,2	0,0	0,2	1,3	0,0	11,5
Argila D	59,5	23,1	3,7	0,3	0,2	0,2	0,8	1,3	0,0	10,0

P.F.: perda ao fogo.

3.2. Difração de raios X

A Figura 1 a-d mostra os difratogramas das amostras tratadas e não tratadas (A, B, C e D). Os picos principais em 7.17 Å e 3.33 Å indicam a presença predominante caulinita, K, e α -quartzo, Q, em todas as amostras⁽²⁾⁻⁽⁵⁾. Os menores picos mostram fases em menores quantidades e traços. A fase muscovita pode ser detectada nas argilas A, C e D (picos em 10.12, 4.90 e 3.31 Å)⁽⁶⁾. A presença de caulinita é confirmada pelo tratamento das argilas à 550°C, pelo desaparecimento dos picos (transformação em metacaulinita amorfa). Os picos atribuídos a muscovita permaneceram inalterados quando a argila foi tratada com etilenoglicol. Além disso, picos de minerais de ferro parecem ser atenuados, não sendo possível observar sua presença após o aquecimento. A presença do mineral hematita, Hm, é observada na amostra A e C⁽⁹⁾. A presença de feldspato potássico microclina, Mc (picos de 3.34, 3.10 e 2.41 Å) também é observado na argila B⁽⁴⁾.

3.3. Análise térmica

A curva ATD para as argilas A, B, C e D são apresentadas na Figura 2 a-d. Os resultados mostram picos em cerca de 100°C, 500°C, 600°C, 800 – 900°C (fraco) e a cerca de 980°C. A TG mostra perda de água adsorvida correspondendo ao pico endotérmico em 100°C. O pico endotérmico em 500 – 600°C corresponde à temperatura de desidroxilação da caulinita, na qual o íon OH⁻ estrutural é liberado na transformação da caulinita em metacaulinita, com uma perda de peso de cerca de

10,0 % (em massa), 17,0 %, 12,0 %, 10,0 % respectivamente para as argilas A, B, C e D. Também nessa faixa de temperatura a presença de quartzo pode ser detectada a 573°C em toda as amostras, com a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ ⁽¹⁰⁾ o pico exotérmico em cerca de 980°C correspondente a formação de mulita nas argilas A e B. Tipicamente, a muscovita produz uma curva ATD padrão apresentando dois picos endotérmicos relativamente pequenos em 800 – 900°C e ~ 1100°C ⁽⁸⁾

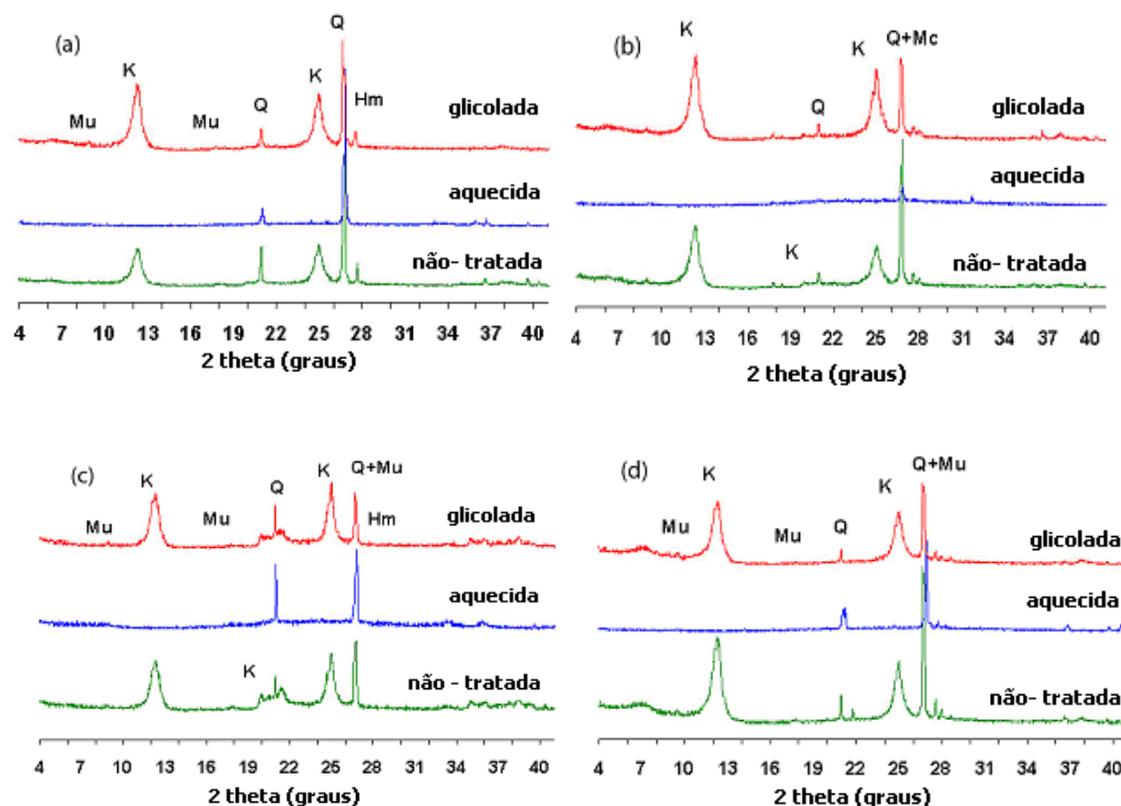


Figura 1. Difratomogramas das argilas A, B, C e D natural e tratadas (saturação com etileno glicol por 12 horas aquecimento à 550 °C por 2 h).

Baseado nas análises químicas das argilas e nos resultados de DRX e ATD/TG, a quantidade dos minerais foi calculada usando análise racional numérica⁽⁶⁾. A Tabela 2 mostra os resultados correspondentes. Esses dados concordam com as análises mineralógicas qualitativas.

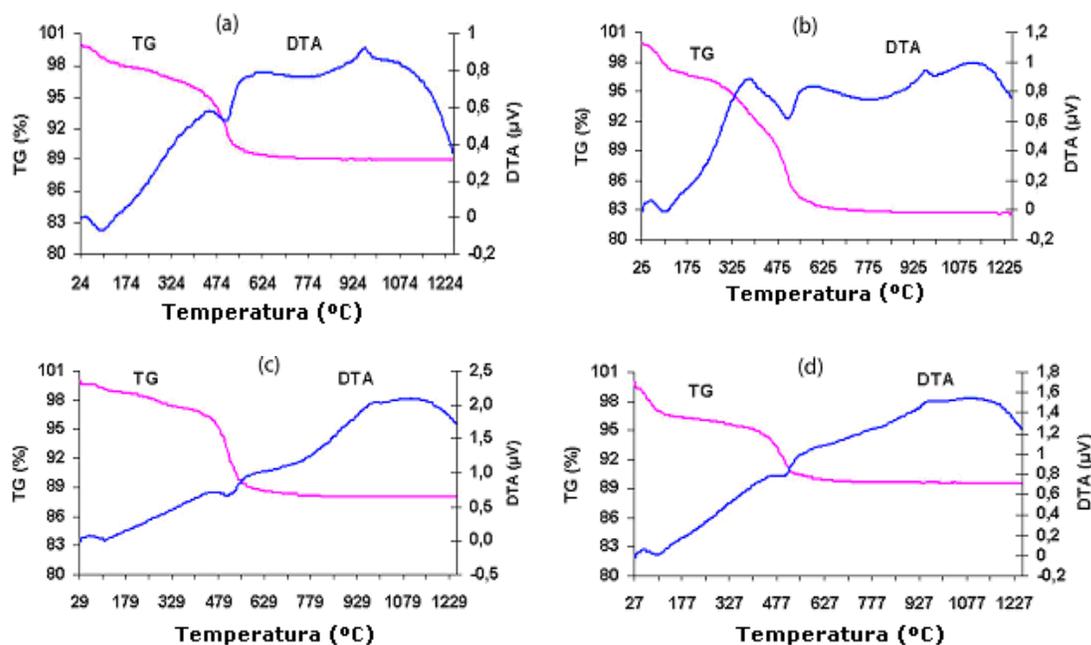


Figura 2. Curvas de análises térmicas ATD/TG das argilas: (a) Argila A; (b) argila B; (c) Argila C e (d) argila D.

Tabela 2. Composição mineralógica (% massa) das argilas A, B, C e D, calculadas usando a análise racional.

Mineral	Argila A (%)	Argila B (%)	Argila C (%)	Argila D (%)
Caulinita	48,3	60,0	62,7	52,0
Muscovita	7,9	—	2,0	6,8
Quartzo	35,0	22,7	19,0	32,2
Microclina	—	4,8	—	—
Hematita	3,4	—	10,1	—
Outros	5,4	12,5	5,3	9,0

3.4. Análises granulométricas

A Figura 3 a-d mostra as curvas de distribuição granulométrica das argilas A, B, C e D. Todas as argilas apresentam tamanho de partículas menores que 60 μm . Aproximadamente 70 % (volume) da argila A e D são constituídas por partículas menores de 10 μm , e cerca de 30% tem tamanhos entre 10 μm e 60 μm . Aproximadamente 60 % da argila C é constituída por partículas menores que 10 μm e cerca de 40% das partículas tem entre 10 μm e 50 μm . Aproximadamente 85 % da argila B é constituída por partículas menores que 10 μm e cerca de 15% das

partículas tem tamanhos entre 10 µm e 40 µm.

Embora os tamanhos médios das partículas da argila B são menores que a argila A, C e D, estas últimas mostram claramente dois grupos de tamanhos de partícula quase igualmente frequentes, o que poderá resultar em um melhor empacotamento das partículas e, conseqüentemente, valores de plasticidade superiores⁽¹⁰⁾.

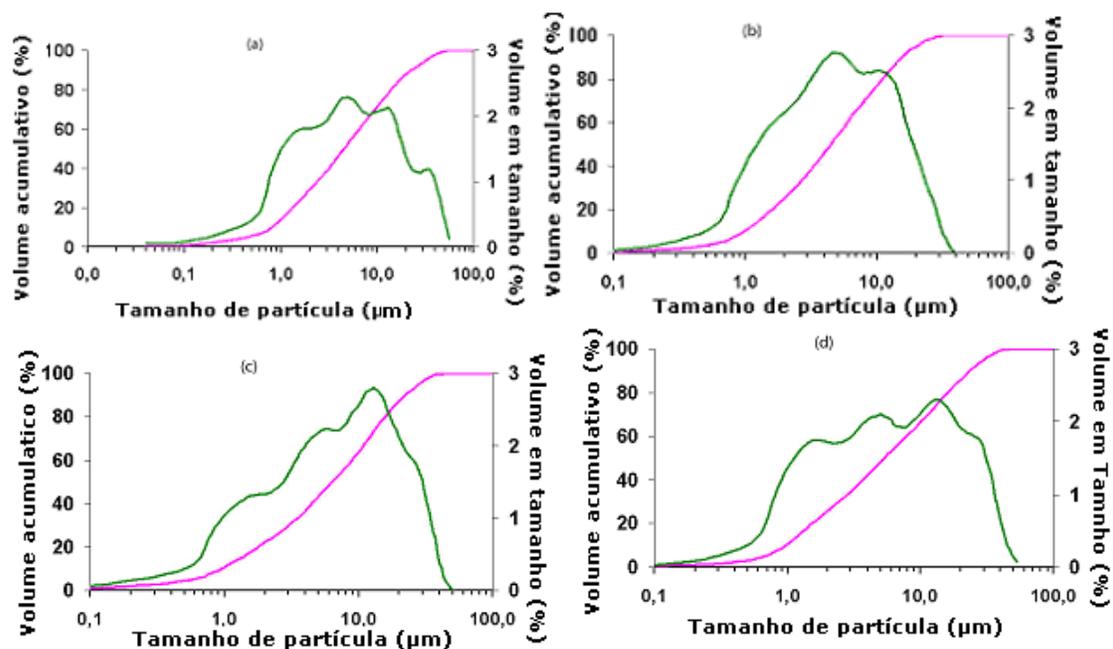


Figura 3. Distribuição de tamanho de partícula : (a) argila A; (b) argila B; (c) argila C, e (d) argila D.

3.5. Propriedades cerâmicas

Os ciclos de queima tornaram mais fácil a compreensão da evolução das propriedades cerâmicas e dos diferentes comportamentos das matérias primas. A partir dos dados de retração linear (LFS), resistência mecânica (MoR) e absorção de água (WA), foram plotados diagramas de queima (Figura 4 a-d).

As argilas A, B, C e D são caracterizadas por uma certa estabilidade das propriedades tecnológicas entre 850 e 1000°C. De fato, somente a argila C apresenta um pequeno decréscimo na absorção de água nesta faixa de temperatura. A razão para este comportamento talvez se deva ao teor de hematita (aproximadamente 10%, Tabela 2), a qual atua como agente de fluxo de baixa temperatura de sinterização.

Acima de 1000°C, ocorre uma acentuada evolução nas propriedades,

particularmente, entre 1000 e 1200°C. Para a absorção de água (WA) há uma diminuição brusca de 26 a 12% na argila A, 35 a 16% na argila B, 30 a 22% na argila C e 25 a 12% na argila D. No caso da retração linear (LFS), observa-se um aumento de 10% à medida que a temperatura de queima aumenta. Para a resistência à flexão (MoR), o aumento da temperatura de queima contribui para que os valores dessa propriedades se elevem de 15 MPa a 30MPa. Esses materiais têm um conteúdo de agente de fluxo razoável (Tabela 2), tais como feldspatos, hematita e muscovita, aumentando a taxa de sinterização.

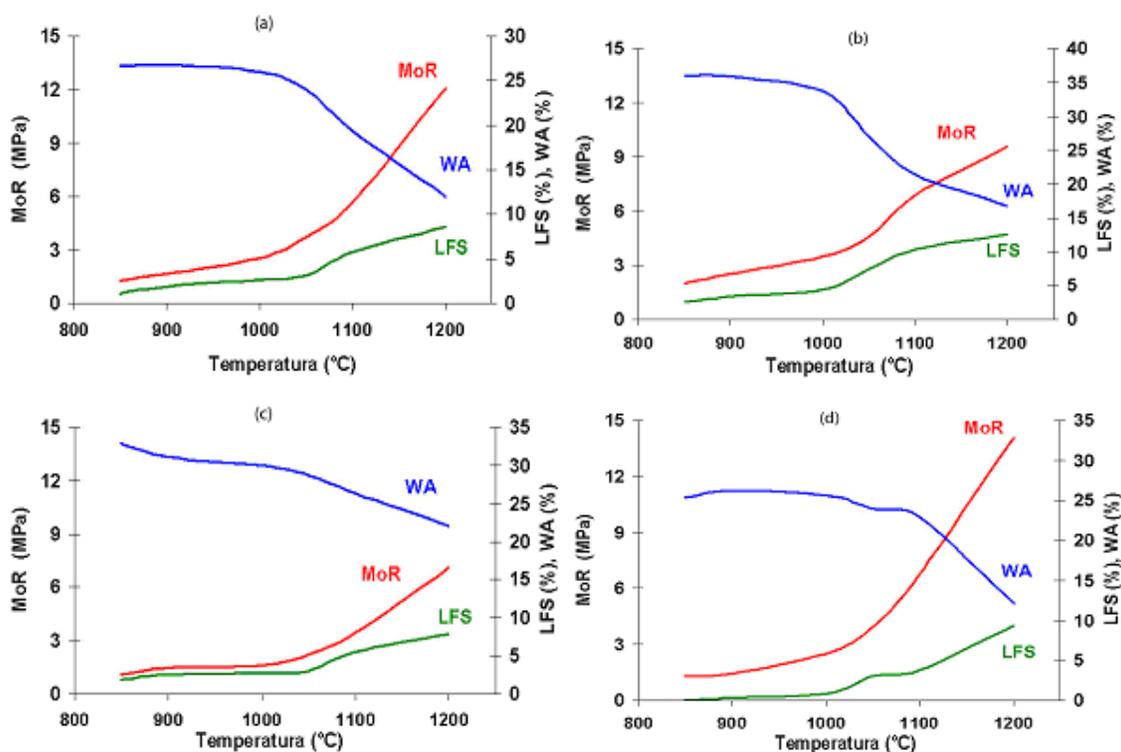


Figura 4. Comportamento das argilas durante a queima: (a) argila A; (b) argila B; (c) argila C e (d) argila D.

4. CONCLUSÃO

Pela aplicação das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X e análises térmicas, aliadas à análise numérica racional, foi possível a determinação da composição mineralógica das argilas do norte de Santa Catarina. Em todas as amostras os minerais predominantes foram caulinita, quartzo e a mica muscovita. Outras fases de menor importância, que também estavam presentes foram a hematita e a microclina. Todas as argilas consideradas apresentaram composições

que englobam características de matérias primas atualmente utilizadas nos produtos cerâmicos do sul do Brasil.

As argilas mostraram claramente dois grupos de tamanho de partículas abaixo de 60 µm, quase igualmente frequente, o que poderia conduzir a um melhor empacotamento das partículas.

Do ponto de vista tecnológico, as argilas do norte de Santa Catarina poderiam ser aplicadas a produção de tijolos e decorações na faixa de 900 – 1100°C. No setor de azulejos, a composição das argilas poderia ser compatível apenas para a composição de produtos porosos, devido principalmente a alta absorção de água (muitas vezes maior que 13%) na faixa de 1100 – 1200°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido da UDESC-Joinville (projeto DAPE 003/2005, S. L. Correia) e do CNPq (Conselho Nacional de Pesquisas), na forma de uma bolsa de iniciação científica (F. C. Tomazi), e são gratos a Cerâmica Geraldi (Joinville, SC, Brasil) pelo fornecimento das matérias primas.

REFERÊNCIAS

1. BELTRAN, V.; SANCHEZ, E.; GARCIA J.; FERRANDO, F. Extruded rustic floor tiles II: Impact of the composition on the body's behavior during firing and fired product characteristics. *Tile Brick International* v.12, p. 320 – 326, 1996.
2. BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. *Cristal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society, 1984.
3. FENTAU, M.H.; MENGISTU, T. Comparison of Kombelcha and Bombowha kaolins of Ethiopia. *Applied Clay Science*, v.13, p.149 – 164, 1998.
4. KONTA, J. The clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, v.10, p.275 – 335, 1995.
5. MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C. *X-ray diffraction, identification and analysis of clay minerals*. Oxford, Oxford University Press, 1997.
6. COELHO C.; ROQUEIRO, N.; HORTZA, D. Rational mineralogical analysis of ceramics. *Materials Letters*, v.52, p.394 – 398, 2002.
7. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13818, Anexo C: Placas

- Cerâmicas – Especificações e Métodos de Ensaios, 1997, p. 14-16.
8. HAJJAJI, M.; KACIM, S.; ALAMI, A.; BOUADALLI, A.; MOUNTASSIR, M. Chemical and mineralogical characterization of a clay from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. ***Applied Clay Science***, v.20, p.1 – 12, 2001.
 9. KABRE, T.S.; TRAORE, K.; BLANCHART, P. Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares. ***Applied Clay Science***, v.12, p.463 – 477, 1998.
 10. BENTAYEB, A.; AMOURIC, M.; OLIVES, J.; DEKAYIR, A.; NADIRI, A. XRD and HRTEM characterization of pyrophyllite from morocco and its possible applications. ***Applied Clay Science***, v.22, p. 211 – 221, 2003.

CHEMICAL, MINERALOGICAL AND CERAMIC PROPERTIES OF CLAYS FROM NORTHERN SANTA CATARINA (BRAZIL)

ABSTRACT

Clay materials crop out in the northern Santa Catarina mining district were investigated in order to assess their potential in the ceramic industry. Four different clays (A, B, C and D) were selected. Their chemical composition was obtained by X-ray fluorescence and their mineralogy by X-ray diffraction, coupled with numerical rational analysis. Their thermal behaviour was studied by differential thermal analysis. Technological testing consisted in a simulation of the industrial processing performed at a laboratory scale. The test pieces were obtained by pressing and fired in the range of 850-1200 °C. In each case their technological properties were studied. The main mineralogical phases detected were kaolinite, quartz and mica. Hematite and feldspars may be present in the clays. The clays show two groups of particle sizes almost equally frequent in the range of 1 to 60 µm. The northern Santa Catarina clays are suitable for the production of bricks and earthenware in the 900-1100 °C range.

Keywords: Clay characterization; Rational analysis; Ceramic properties; Southern Brazil.