

CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA NO ESTADO DE SERGIPE

C. M. de O. Prado^I; F. S. Júnior^I; J. M. do Nascimento^{II}; C. A. Barreto^{II}; L. C. Bertolino^{III}; S. C. A. França^{III}; J. do P. H. Alves^{I,IV}.

^I Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS

^{II} Companhia de Desenvolvimento Industrial do Estado de Sergipe – CODISE

^{III} Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

^{IV} Universidade Federal de Sergipe – UFS

Rua Campo do Brito, 371, São José, Aracaju, SE 49020-380

carolina.mangieri@itps.se.gov.br

RESUMO

Argilas do estado de Sergipe foram caracterizadas por difratometria de raios X, fluorescência de raios X, tamanho das partículas e plasticidade. Os constituintes mineralógicos predominantes nas 22 amostras analisadas foram a caulinita, halloysita e o quartzo. A composição química mostrou a seguinte variação(%): SiO₂ 49,5–77,1; Al₂O₃ 10,4-28,3; Fe₂O₃ 1,0-10,2; TiO₂ 0,4-1,2; P₂O₅ 0,04-0,2; CaO 0,03-7,9; MgO 0,1-3,2; Na₂O 0,04-2,3; K₂O 0,7-3,8, com predomínio da fração silte e plasticidade de 19,9- 30,1%. Os resultados permitiram agrupar os depósitos argilosos com características de fonte de fundentes, fonte de quartzo e maiores concentrações de óxidos de ferro subsidiando a seleção das argilas para produção das massas.

Palavras-chave: Argilas, Cerâmica Vermelha, Sergipe

INTRODUÇÃO

As argilas são utilizadas desde a antiguidade pela humanidade e tem importância na agricultura, mecânica de solos, catálise, nas indústrias cerâmicas de papel, metalúrgica e petrolífera, encontrando sempre novas e importantes aplicações, por isso há um grande interesse comercial e científico no conhecimento da sua composição.^{1,2,3,4}

As argilas são constituídas essencialmente por argilominerais e compreendem os silicatos de alumínio, ferro hidratado, com estrutura cristalina em camadas e bem definida, constituídos de duas unidades estruturais fundamentais, que são as folhas (do grupo *phyllo*, folha) tetraédricas e octaédricas, com designação de filossilicatos.^{5,6}

O Estado de Sergipe tem aproximadamente 92 micros e pequenas fábricas de cerâmicas que extraem argilas de um grande número de depósitos naturais, sendo feita a composição da massa cerâmica baseada na prática, obtendo muitas vezes produtos sem um limite rígido das especificações.⁷

A população envolvida nos territórios integrantes do APL de Cerâmica Vermelha do estado é de 586.971 pessoas. No Baixo São Francisco existem atualmente oito empreendimentos formais, gerando cerca de 170 empregos diretos. O Agreste Sergipano concentra 27 indústrias formais produzindo blocos e lajotas e cerca de 20 informais (olarias), que produzem principalmente telhas e pequenos tijolos, gerando, juntas, cerca de 1000 empregos diretos e 8000 indiretos. No Sul Sergipano as cerâmicas empregam em torno de 2000 pessoas.⁷

O objetivo deste trabalho foi caracterizar as matérias-primas argilosas disponíveis no Estado de Sergipe, a fim de subsidiar a sua utilização na indústria cerâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Procedimento de amostragem

Foram coletadas 22 amostras referentes a 14 depósitos de argilas e empresas produtoras de cerâmica vermelha no Estado de Sergipe, nos municípios de Nossa Senhora do Socorro, Siriri, Cedro de São João, Itabaiana, Laranjeiras, Itabaianinha, Santana do São Francisco e Simão Dias. As amostras foram expostas à temperatura ambiente até a completa secagem, desagregadas manualmente e quarteadas para serem submetidas à caracterização química, determinação do limite de plasticidade e tamanho de partículas.

Caracterização química

O material reservado para análise química foi seco em estufa a 140 °C por três horas e passada em peneira com abertura de malha de 74 µm (#200 ABNT). Os parâmetros de operação do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDX 720, Shimadzu, foram: tubo de raios-X de Ródio, tensão de 15 KV, colimador de 10 mm, detector de Si(Li), detector refrigerado a nitrogênio líquido, tempo de medida de 100 s por análise. Foi usado o método analítico da curva de calibração.

Para o controle da qualidade analítica foi analisado, em três replicatas, o material de referência certificado N° 0898 – Argila Plástica Saracuruna proveniente do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT-SP. A taxa de recuperação obtida para os constituintes determinados variou de 79,49% a 131,3%.

Caracterização mineralógica

A fração argila foi caracterizada por difração de raios-X, no laboratório do CETEM-RJ. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 kV/40 mA); leitura de 2 θ , variando de 4 a 80°, com o passo de 0,02° a cada 0,5 segundo, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com cartas-padrão contidas no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

Antes da análise cerca de 3 kg de cada amostra foi destorroada e peneirada na fração de 0,053mm. O material passante foi classificado a úmido nas peneiras 0,044 e 0,037mm e preparado para o ensaio de pipetagem, sendo adicionado dois litros de água destilada na proveta, hexametáfosfato de sódio e agitado por cerca de um minuto. Após 24 horas, foi sifonado o equivalente a um litro de cada amostra. O material foi seco a 50°C em estufa com circulação de ar.

Determinação de plasticidade

A plasticidade foi determinada no Laboratório de Materiais do SENAI, Unidade Dendezeiros localizado em Salvador/BA, conforme metodologia estabelecida pela norma NBR 7180:1984.

Tamanho de partículas

Foi utilizado o analisador por difração a *laser*, Mastersize 2000 da Malvern para determinar o tamanho das partículas. A amostra foi dispersa em água deionizada e submetida individualmente à unidade de dispersão a úmido – Hydro 2000MU.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química e perdas ao fogo das amostras analisadas são mostradas na Tabela I. Há predominância dos óxidos de silício na faixa de 49,5% - 77,1% e Al_2O_3 entre 10,4% e 28,3%. Estes óxidos estão associados principalmente à caulinita, halloysita e a sílica proveniente do quartzo.

Os óxidos fundentes estão presentes com maiores concentrações nas amostras 1, 2 e 11, totalizando 10,2%, 11,3% e 13,9% de Na_2O , K_2O , CaO e MgO . Associa-se a esse resultado a ocorrência de dolomita e montmorillonita, mostrado no difratograma de raios-X da Figura 01 e 02. Porém, o baixo teor de óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O) e as altas concentrações dos óxidos de alumínio e silício nas outras amostras podem estar atribuídos à presença de caulinita que naturalmente têm uma porcentagem baixa de óxidos fundentes (Figura 03). A concentração de CaO , MgO , Na_2O , K_2O variaram de 0,03 a 7,93%; 0,10 a 3,22%; 0,04 a 2,31% e 0,74 a 3,84%, respectivamente.

Verificam-se altos teores de Fe_2O_3 nas amostras analisadas, possivelmente associados à presença de goethita (Figura 04). As concentrações de Fe_2O_3 estão na faixa de 1,02 a 10,2% e TiO_2 entre 0,56% e 1,25%. A porcentagem desses óxidos e dos outros constituintes (CaO , MgO) podem propiciar tonalidades avermelhadas após queima da massa cerâmica.

Tabela I. Composição química das amostras argilosas do estado de Sergipe (% massa, média ± desvio padrão, n=3).

AMOSTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF	TOTAL
	%										
1	59,2 ± 1,1	14,4 ± 0,2	4,79 ± 0,06	0,66 ± 0,02	0,16 ± 0,01	4,02 ± 0,09	2,64 ± 0,13	0,48 ± 0,07	3,11 ± 0,06	10,5 ± 1,7	99,99
2	58,6 ± 0,4	13,7 ± 0,2	4,84 ± 0,04	0,65 ± 0,02	0,16 ± 0,01	5,36 ± 0,10	2,43 ± 0,02	0,35 ± 0,04	3,15 ± 0,01	10,7 ± 0,5	99,97
3	61,3 ± 0,3	15,7 ± 0,2	5,95 ± 0,07	0,95 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,01	2,33 ± 0,07	0,59 ± 0,02	3,84 ± 0,04	9,02 ± 0,47	99,99
4	58,9 ± 0,4	16,3 ± 0,1	6,97 ± 0,07	0,94 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,01	1,83 ± 0,07	0,42 ± 0,03	3,58 ± 0,02	10,9 ± 0,6	100,0
5	65,7 ± 2,2	19,3 ± 0,8	4,46 ± 0,01	1,22 ± 0,04	0,05 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,10 ± 0,03	0,28 ± 0,07	1,04 ± 0,03	7,82 ± 1,42	100,0
6	77,1 ± 0,8	10,4 ± 0,2	2,64 ± 0,02	0,61 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,74 ± 0,02	1,34 ± 0,23	1,95 ± 0,06	2,21 ± 0,03	2,93 ± 0,84	100,1
7	62,4 ± 0,4	17,5 ± 0,1	5,45 ± 0,03	0,70 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	1,18 ± 0,03	0,91 ± 0,05	2,85 ± 0,03	8,89 ± 0,44	100,0
8	74,3 ± 0,3	19,7 ± 0,2	1,02 ± 0,02	0,96 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,05 ± 0,01	0,59 ± 0,04	0,18 ± 0,06	2,01 ± 0,04	1,09 ± 0,53	100,0
9	56,1 ± 0,2	14,8 ± 0,1	6,62 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,07 ± 0,00	1,86 ± 0,02	3,22 ± 0,05	2,31 ± 0,04	0,86 ± 0,01	13,4 ± 0,3	100,0
10	61,7 ± 0,1	13,2 ± 0,1	5,23 ± 0,03	0,59 ± 0,01	0,06 ± 0,01	2,06 ± 0,05	2,20 ± 0,02	2,25 ± 0,06	0,74 ± 0,01	11,9 ± 0,3	99,99
11	54,1 ± 0,4	13,3 ± 0,6	5,23 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,20 ± 0,01	7,93 ± 0,08	2,25 ± 0,09	0,89 ± 0,07	2,85 ± 0,06	12,1 ± 0,6	99,64
12	56,4 ± 0,2	18,5 ± 0,4	6,18 ± 0,08	0,83 ± 0,01	0,05 ± 0,00	1,18 ± 0,01	0,93 ± 0,07	1,46 ± 0,09	1,48 ± 0,01	13,0 ± 0,5	99,99
13	49,5 ± 0,3	28,3 ± 0,4	5,03 ± 0,05	0,61 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,34 ± 0,02	0,04 ± 0,04	1,87 ± 0,02	14,1 ± 0,4	100,0
14	64,8 ± 0,9	18,5 ± 0,1	3,02 ± 0,07	1,25 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,96 ± 0,03	0,40 ± 0,03	2,37 ± 0,04	8,29 ± 1,19	99,99
15	58,5 ± 0,8	18,5 ± 0,1	6,04 ± 0,07	1,20 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,65 ± 0,04	0,81 ± 0,02	0,36 ± 0,03	2,03 ± 0,02	11,7 ± 1,1	99,98
16	61,9 ± 0,3	17,4 ± 0,2	5,09 ± 0,04	1,14 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,32 ± 0,04	0,68 ± 0,02	0,38 ± 0,06	2,03 ± 0,02	11,0 ± 0,3	99,99
17	55,8 ± 0,3	19,7 ± 0,2	6,35 ± 0,06	1,20 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,39 ± 0,01	0,74 ± 0,01	0,32 ± 0,04	2,14 ± 0,03	13,3 ± 0,5	100,0
18	62,6 ± 1,0	17,6 ± 0,2	6,25 ± 0,15	1,24 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,66 ± 0,03	0,35 ± 0,04	1,87 ± 0,03	9,06 ± 1,29	99,99
19	72,8 ± 0,2	13,2 ± 0,2	3,34 ± 0,04	0,48 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,01	1,40 ± 0,06	1,08 ± 0,06	2,94 ± 0,04	4,57 ± 0,49	99,98
20	57,3 ± 0,8	17,9 ± 0,2	10,2 ± 0,1	0,72 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,44 ± 0,02	0,12 ± 0,09	1,33 ± 0,01	11,9 ± 1,2	99,99
21	67,5 ± 0,7	16,1 ± 0,2	5,41 ± 0,07	0,56 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,12 ± 0,01	1,22 ± 0,04	0,28 ± 0,02	2,18 ± 0,05	6,61 ± 1,10	100,0
22	71,6 ± 0,2	15,3 ± 0,4	3,25 ± 0,03	0,41 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,90 ± 0,03	1,49 ± 0,03	2,61 ± 0,03	4,25 ± 0,29	100,0

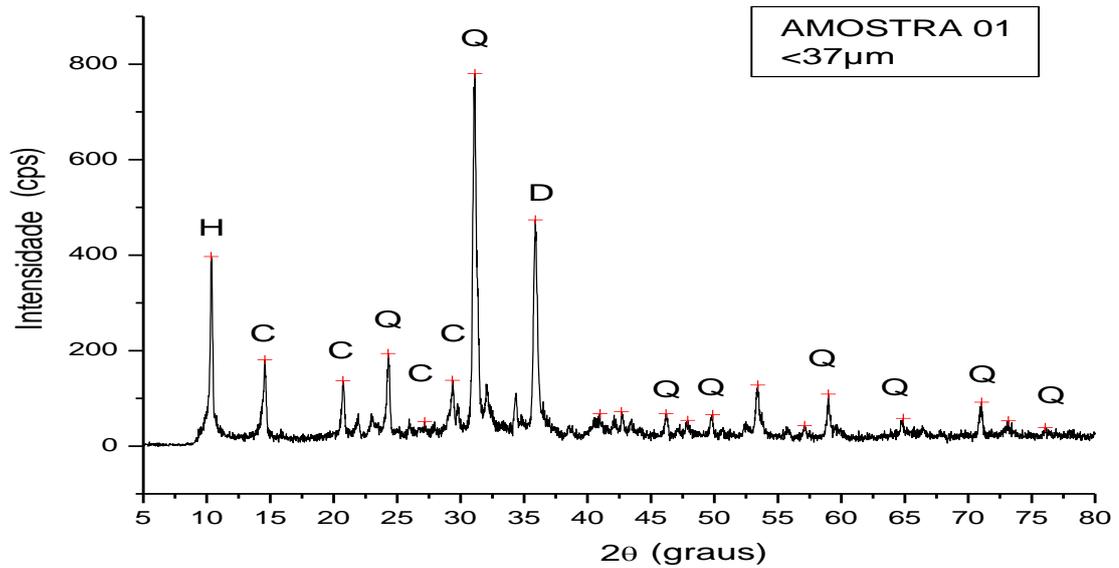


Figura 1. Difratoograma de raios X da amostra 1 da fração menor que 37 µm, C: caulinita; D: dolomita; H: halloysita; Q: quartzo.

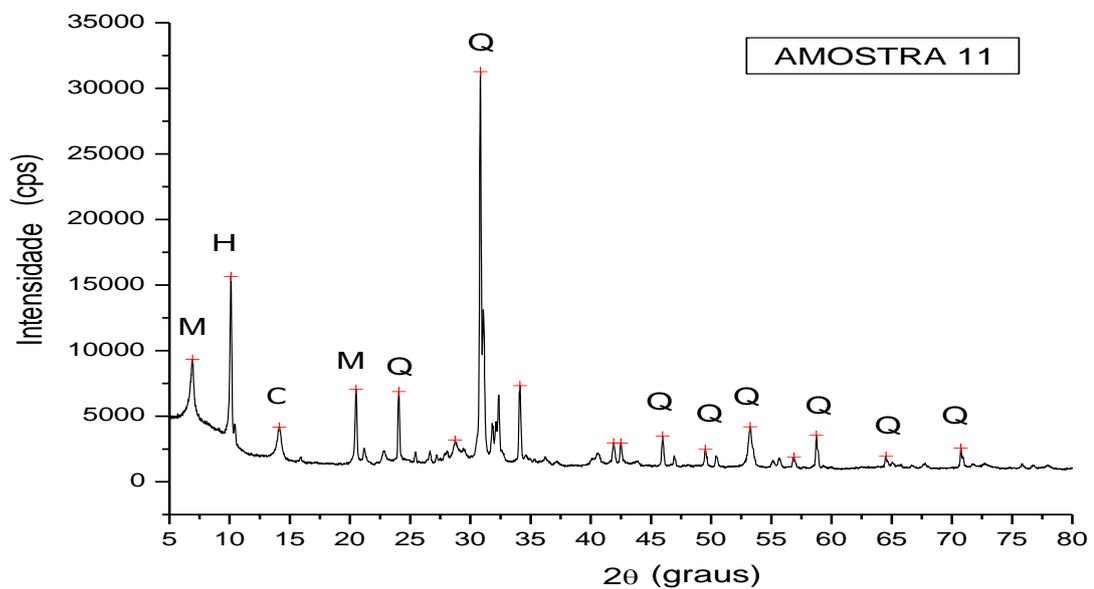


Figura 2. Difratoograma de raios X da amostra 11. C: caulinita; H: halloysita; M: montmorillonita; Q: quartzo.

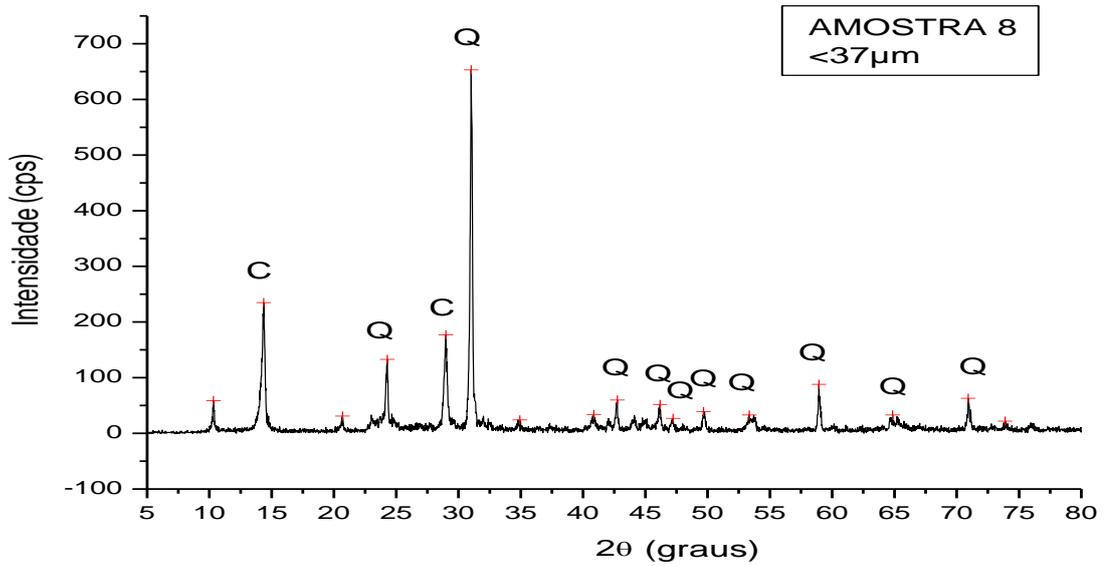


Figura 3. Difratoograma de raios X da amostra 8 da fração menor que 37 µm. C: caulinita; Q: quartzo.

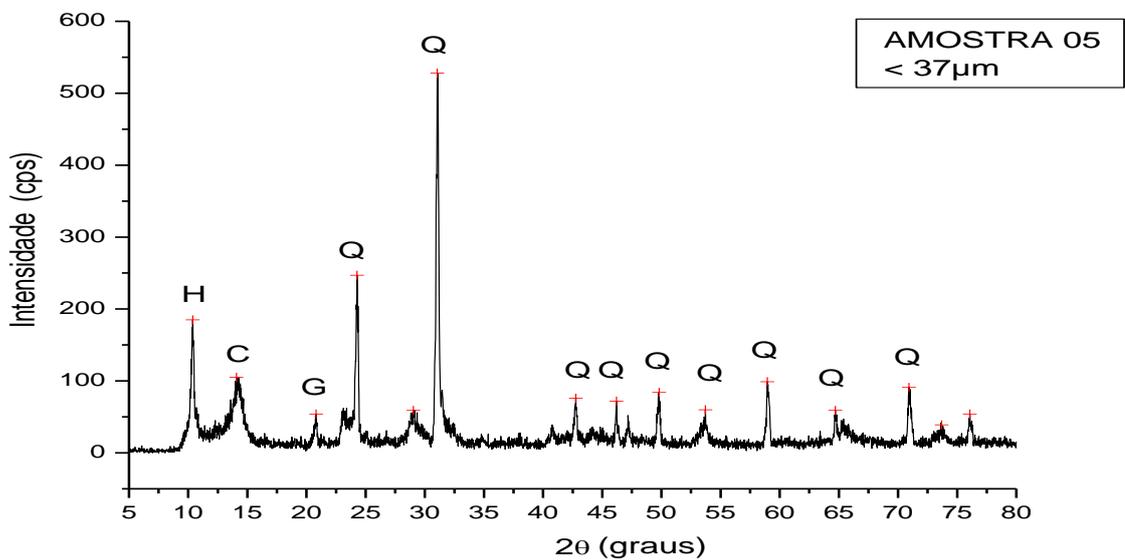


Figura 4. Difratoograma de raios X da amostra 5 da fração menor que 37 µm. C: caulinita; G: goethita; H: halloysita; Q: quartzo.

Ao conjunto dos dados foi aplicada a análise de componentes principais (ACP)⁸ que separou as amostras em três grupos, indicado na Figura 05.

O Grupo I corresponde a maiores concentrações dos óxidos de P, Ca e Mg, óxidos fundentes, formados pelas amostras 1, 2, 3, 4, 9 e 10. Para os tipos de cerâmicas que exigem maior resistência é necessário um conteúdo elevado desses óxidos. A amostra 11 apresenta-se mais afastada das demais por ter apresentado a mais elevada concentração de CaO, 7,93%.

O Grupo II é formado pelas amostras 5, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20 e 21 e se diferencia do Grupo III por apresentar maiores concentrações de Fe₂O₃. O Grupo III, formado pelas amostras 6, 8, 19 e 22, apresenta concentrações mais elevadas de SiO₂ e porcentagens mais baixas de PF que podem ser atribuídos à presença do quartzo.

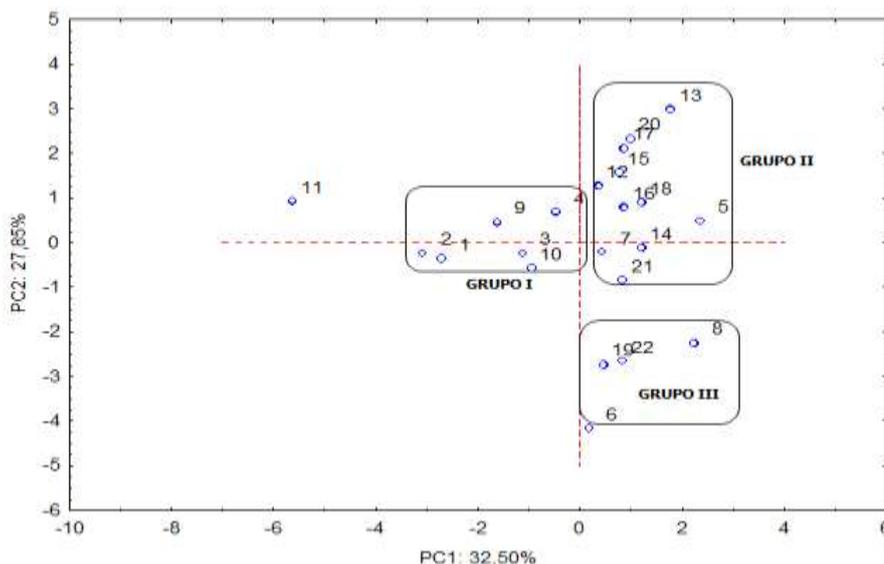


Figura 5. Localização das amostras de argila e sua separação no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2.

Os valores dos limites de plasticidade obtidos estão na faixa de $19,9 \pm 0,8\%$ a $30,1 \pm 0,5\%$, dentro do intervalo estabelecido para cerâmica vermelha que é de 15 a 30%⁹. O tamanho de partículas classificadas de acordo com a proposta de Wentworth indicou que a porcentagem da fração argila, responsável quase sempre pela plasticidade, variou de 3,89 a 36,5%, sendo o maior teor obtido para amostra 12. Todas as amostras apresentaram uma tendência a silte com maiores porcentagens nas amostras 6 (85,4%) e 11 (85,4%). Esse destaque a silte revela a presença de argilominerais e quartzo

que foram identificados na caracterização mineralógica. A amostra 8 apresentou a menor fração de areia (1,45%), o que destaca a presença dos argilominerais, em especial a caulinita, e uma pequena quantidade de quartzo.

CONCLUSÕES

Esse trabalho visou determinar as principais características mineralógicas, químicas e físicas dos depósitos argilosos do estado de Sergipe.

A mineralogia das argilas inclui como argilominerais predominantes a caulinita e a halloysita, com presença de outros minerais como goethita, dolomita, vermiculita, além de mineral não argiloso como quartzo.

A composição química determinada através da espectrometria de fluorescência de raios X revelou o predomínio de aluminossilicatos e mostrou a seguinte variação(%): SiO₂ 49,5–77,1; Al₂O₃ 10,4-28,3; Fe₂O₃ 1,02-10,2; TiO₂ 0,41-1,25; P₂O₅ 0,04-0,20; CaO 0,03-7,93; MgO 0,10-3,22; Na₂O 0,04-2,31; K₂O 0,74-3,84.

Os valores do limite de plasticidade variaram de 19,9 a 30,1% e o tamanho das partículas indicou a predominância da fração silte (45,1%-85,4%) confirmando que as amostras são compostas essencialmente por argilominerais e quartzo.

A Análise de Componentes Principais aplicada aos dados químicos das amostras permitiu separar e agrupar os depósitos argilosos em três grandes grupos com características semelhantes. Grupo I – fonte de fundentes, Grupo II – porcentagens elevadas de Fe₂O₃ e Grupo III – elevado teor de SiO₂. Dessa forma é possível uma melhor orientação na escolha das argilas a serem utilizadas na preparação das massas cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Ao ITPS, CETEM e CODISE pelo suporte técnico, científico e laboratorial.

REFERÊNCIAS

¹ SANTOS, P.S. Tecnologia de Argilas. Edgard Blucher, São Paulo, 1975.

- ² GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- ³ BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOSSI, F.; MHIRI, T.; DAOUD, A. Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization*, 59, p. 1613-1622, 2008.
- ⁴ ONAL, M.; SARIKAYA, Y. Some physicochemical properties of a Clay containing smectite and palygorskite. *Applied Clay Science*, 44, p. 161-165, 2009.
- ⁵ SCAPIN, M.A. Aplicação da difração e fluorescência de raios x (WDXRF): Ensaio em Argilominerais. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2003.
- ⁶ COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30, p. 146-152, 2007.
- ⁷ SERGIPE. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico e da Ciência e Tecnologia. Plano de Desenvolvimento do Arranjo Produtivo de Cerâmica Vermelha Sergipana – APL-SE. Sergipe, 2008. 20p.
- ⁸ SHRESTHA, S.; KAZAMA, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environmental Modelling and Software*, 22, p. 464-475, 2007.
- ⁹ MACEDO, R.S.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 54, p.411-417, 2008.

CHARACTERIZATION OF CLAYS USED IN RED CERAMIC IN SERGIPE STATE

ABSTRACT

Clays materials from Sergipe State were characterized by X-ray diffractometry and fluorescence, particle size and plasticity. Predominant minerals in twenty two samples were kaolinite, halloysite and quartz. Chemical composition ranges were: : SiO₂ 49,5–77,1; Al₂O₃ 10,4-28,3; Fe₂O₃ 1,0-10,2; TiO₂ 0,4-1,2; P₂O₅ 0,04-0,2; CaO 0,03-7,9; MgO 0,1-3,2; Na₂O 0,04-2,3; K₂O 0,7-3,8 found predominantly in the silt fraction. Plasticity ranged from 19,9 to 30,1%. Results allowed clay materials deposits to be arranged in categories such as: melting sources, quartz sources and those with higher iron oxides concentrations. These categories can be used for selecting clays for ceramic production.

Key-words: Clay materials, red ceramic, Sergipe State