

ESTUDO DAS MATÉRIAS PRIMAS PLÁSTICAS PRESENTES NOS MATERIAIS GEOLÓGICOS DA REGIÃO NORTE FLUMINENSE/RJ PARA A FABRICAÇÃO DE ENGObES

Z. M. P. Chrispim¹; M. G. Alves¹; L. L. P. de Almeida²; J. Alexandre¹; R. S. Araújo¹

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes – RJ

²Universidade Estácio de Sá (UNESA) – Campus Campos dos Goytacazes
¹Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia – Campos dos Goytacazes, RJ -
CEP: 28013-602. e-mail: zeliachrispim@terra.com.br

RESUMO

O presente trabalho visa identificar as características mineralógicas e físico-químicas dos materiais geológicos presentes nos engobes da região Norte Fluminense. As matérias-primas plásticas dos engobes (argila e caulim) são responsáveis pela incrementação da viscosidade, da plasticidade e da aderência dos engobes na peça cerâmica. A metodologia utilizada foi: caracterização física (análise granulométrica, limite de Atterberg e densidade real dos grãos), química (Análise química por fluorescência de Raios X) e Análise Térmica Diferencial (ATD). Os resultados analisados mostraram que foi possível encontrar minerais com características plásticas que é um fator importante para a aplicação dos engobes.

Palavras Chaves: Plasticidade, Engobes, Materiais Geológicos

INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de materiais cerâmicos, possuindo um grande número de jazidas de argilas e diversos pólos cerâmicos. Um desses pólos situa-se no Município de Campos dos Goytacazes, no Estado do Rio de Janeiro, que congrega, segundo o Sindicato dos Ceramistas de Campos, por volta de cento e dez indústrias sindicalizadas, as quais produzem, mensalmente, cerca de noventa milhões de peças, entre telhas, tijolos e lajotas.

O presente trabalho faz parte da pesquisa que vem sendo realizado na Universidade Estadual Norte Fluminense no âmbito do *Projeto Caminhos de Barro*, tendo como ênfase os materiais geológicos que podem ser utilizados para a

produção de engobe (é uma argila líquida utilizada para revestir e colorir peças modeladas em peças cerâmicas ainda cruas).

As matérias-primas plásticas do engobe são responsáveis pela a plasticidade e a aderência do engobe na peça cerâmica ⁽¹⁾. São elas Argilas e Caulim.

Segundo Galesi e outros ⁽²⁾ as argilas são utilizadas nos engobes para ajustar sua plasticidade. Os mesmos autores citam que, dentre outros aspectos relevantes, o ajuste da plasticidade tem por objetivos: 1) atribuir estabilidade à suspensão de engobe e dificultar a sedimentação das partículas, pois a sedimentação excessiva gera dificuldades na aplicação; 2) conferir resistência mecânica à camada de engobes e adesão à superfície da peça antes da queima, pois tais características garantem a integridade da camada de engobe recém aplicada sobre o suporte cerâmico, impedindo o surgimento de gretas ou lascas; 3) As argilas adquirem plasticidade quando adicionamos uma pequena quantidade de água. Após seca são duras e de aspecto terroso, e após queima em temperatura superior a 1000°C adquirem alta resistência mecânica ⁽³⁾. A plasticidade das argilas é influenciada de maneira marcante pelas características físicas das partículas, como: tamanho, distribuição de tamanhos e formato. O termo plasticidade está intimamente ligado ao coeficiente de dilatação ou contração ⁽⁴⁾.

Caulins são argilas nas quais tem predominância do mineral caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). As partículas dos caulins são mais grossas e sua estrutura cristalina menos degradada que as argilas, devido às diferentes origens geológicas. Os caulins de maneira geral apresentam pouca plasticidade. São utilizados em cerâmica tanto na preparação de massas plásticas (porcelana, grês, faiança), como em barbotinas, e na preparação de engobes e esmaltes ⁽³⁾.

O objetivo deste trabalho é estudar 17 amostras de argilas que são utilizadas como engobes no Projeto Caminhos de Barro pelo método de caracterização Física completa tendo como os resultados de plasticidade através dos índices de Atterberg determinado pelo método de Casagrande. Também foram realizadas caracterização Química pelo método de Fluorescência de Raios X e Análise Térmica Diferencial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho, foram selecionadas 17 amostras de materiais geológicos utilizados como engobes na fabricação de produtos de artefatos cerâmicos. Estes materiais são provenientes de diferentes regiões do Norte

Fluminense. Os ensaios realizados são: granulometria, limites de Atterberg e massa específica real dos grãos, caracterização química e análise térmica diferencial (ATD).

Os ensaios de granulometria foram executados segundo a prescrição da NBR 7181⁽⁵⁾, este método consiste na combinação entre peneiramento e sedimentação do material. A separação das frações do solo foi feita segundo a escala do M.I.T-Massachussets Institute of Technology.

Os limites de Atterberg foram determinados segundo as normas: NBR 6459⁽⁶⁾ (Limite de Liquidez) e NBR 7180⁽⁷⁾ (Limite de plasticidade). As amostras utilizadas foram passadas na peneira # 40 (abertura de 0,425 mm) para realização dos ensaios. Os ensaios de limite de liquidez foram realizados no aparelho de Casagrande e os ensaios de limite de plasticidade foram feitos na placa esmerilhada.

O ensaio de massa específica real dos grãos foi determinado segundo a NBR 6508⁽⁸⁾ e utilizou-se o método clássico do picnômetro.

A caracterização química foi determinada por meio de espectroscopia por fluorescência de raios-X, utilizou-se para tal o equipamento Shimadzu EDX – 700 acoplado a um computador para o processamento dos dados. As amostras foram passadas na peneira # 200 (abertura de 0,075 mm) e secas em estufa a 110° C por 24 horas. A perda ao fogo foi determinada através da obtenção do peso da amostra, antes e depois de ser levada a 1000°C durante 2 horas.

A análise térmica diferencial (ATD) foi feita com a finalidade de ajudar nas identificações dos argilominerais e minerais presentes nas amostras. O ensaio de ATD foi realizado em um equipamento de marca BP 300, modelo BP Engenharia. As amostras foram aquecidas de 25 °C a 1100°C, à taxa de aquecimento de 2°C /min e resfriados naturalmente.

RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios: análise granulométrica, limites de Atterberg e massa específica real dos grãos.

As amostras utilizadas para a produção dos Engobes foram denominadas de S1 até S17.

Tabela 1: Caracterização Física dos Materiais

GRANULOMETRIA – MATERIAIS GEOLÓGICOS E DAS ARGILAS PARA CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA												
Pontos de Coletas	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)			Ped (%)		LL (%)	LP (%)	IP (%)	Classificação*	Densid. Real dos Grãos (g/cm³)
			Fina	Média	Grossa	Fino	Médio					
S1	33	53	6	5	3	-	-	50,5	28,7	21,8	CH	2,68
S2	53	20	14	11	2	-	-	55,0	27,0	28,0	CH	2,65
S3	26	37	9	13	13	2	-	49,0	27,8	21,2	CL	2,68
S4	43	13	24	18	2	-	-	46,2	22,0	24,2	CL	2,68
S5	37	9	21	28	5	-	-	34,4	20,1	14,3	SC	2,77
S6	25	46	16	7	2	1	3	40,1	28,3	11,8	CH	2,64
S7	54	7	9	18	12	-	-	75,5	42,5	33,0	CH	2,64
S8	7	30	25	17	14	7	-	NP	NP	NP	SM	2,69
S9	15	48	17	14	6	-	-	NP	NP	NP	SM	2,72
S10	4	7	17	31	36	5	-	NP	NP	NP	SM	2,67
S11	32	24	11	21	12	-	-	52,8	27,6	25,1	CH	2,64
S12	26	31	8	10	22	3	-	47,5	27,2	20,2	CL	2,67
S13	54	15	4	12	13	2	-	71,7	37,4	34,3	CH	2,71
S14	47	38	5	7	3	-	-	67,2	45,6	21,6	CH	2,72
S15	29	31	12	18	9	1	-	50,2	30,1	20,1	CL	2,68
S16	24	21	17	21	16	1	-	31,7	16,6	15,1	SC	2,80
S17	25	21	16	21	16	1	-	31,7	16,6	15,1	SC	2,80

* CH = argilas inorgânicas de alta plasticidade; CL = argilas inorgânicas de média plasticidade; SC = areias argilosas; SM = areias siltosas.

São apresentadas a seguir as faixas granulométricas dos solos (S1 até S17) analisados:

- **Fração Argila:** A variação do teor de argila dos solos ficou entre 4% e 54%;
- **Fração Silte:** A quantidade desta fração ficou entre 7% e 53%;
- **Fração Areia Fina:** A faixa de variação ficou entre 4% e 25%;
- **Fração Areia Média:** Variou de 5% e 31%;
- **Fração Areia Grossa:** A faixa de variação ficou entre 2% e 36%;
- **Fração Pedregulho Fino:** Variou entre 1% e 7%;
- **Fração Pedregulho Médio:** Não houve variação desta faixa, pois só apareceu na amostra S6 com o valor de 3%.

Segundo a classificação do USCS (Sistema Unificado de Classificação de Solos) pode-se verificar que as amostras: S1, S2, S6, S7, S11, S13, S14 foram classificadas como argilas inorgânicas de alta plasticidade; as S3, S4, S9, S12, S15, como argilas inorgânicas de média plasticidade; as S5, S16, S17 como areias argilosas e as S8, S9 e S10 como areias siltosas.

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que os limites de liquidez variaram de 31,7% a 75,5%, os limites de plasticidade de 16,5% a 45,6 % e os índices de plasticidade e 11,8% a 34,3%, sendo que três amostras (S8, S9 e S10) não apresentaram plasticidade, sendo considerados materiais não plásticos (NP).

Os resultados da massa específica real dos grãos, apresentados na Tabela 1, mostram que a maioria dos solos estudados, encontra-se dentro da faixa de valores observados na região (2,55 a 2,77 g/cm³) ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾, sendo que, nas amostras S16 e S17, os valores encontrados foram mais elevados. Isso pode estar relacionado ao alto teor de ferro encontrado nas amostras, como observado nos resultados da análise química (Tabela 2).

Tabela 2: Análise por Espectroscopia por Fluorescência de Raios X dos Materiais Geológicos Passados na # 200.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	MnO	ZrO ₂	*PF (%)
S1	44,60	35,40	3,60	0,57	1,64	3,71	-	0,07	0,04	0,02	10,31
S2	46,72	41,06	2,88	1,73	1,57	0,24	-	0,04	-	0,04	5,71
S3	55,34	30,65	3,50	0,48	1,32	0,64	-	0,04	-	0,01	8,02
S4	44,72	37,54	6,41	1,66	1,43	0,25	-	0,10	-	0,04	7,86
S5	38,96	32,42	15,02	1,31	1,38	0,21	-	0,08		0,03	10,59
S6	47,15	34,16	0,80	0,11	1,61	2,94	0,66	-	-	-	12,52
S7	44,43	37,20	1,45	1,07	1,28	0,45	-	0,06	-	0,03	13,98
S8	45,58	29,98	6,88	0,80	1,30	3,09	1,05	0,11	0,06	0,02	11,20
S9	39,61	20,74	16,86	2,21	1,36	0,58	0,88	0,07	0,21	0,03	17,32
S10	50,21	28,16	5,61	0,91	1,92	4,45	1,17	0,06	0,14	0,05	7,18
S11	47,63	36,30	3,36	0,76	1,74	0,61	-	0,06	-	0,02	9,52
S12	43,53	37,10	3,34	0,27	0,93	0,51	-	-	-	-	14,30
S13	40,99	35,69	6,60	0,88	1,66	0,37	-	0,06	-	0,02	13,69
S14	38,68	32,11	13,43	1,88	1,52	0,41	-	0,06	0,04	0,02	11,84
S15	44,11	32,95	7,62	1,39	1,65	4,40	-	0,13	0,06	0,01	7,66
S16	48,65	24,51	9,33	1,45	1,98	-	7,69	0,05	0,11	0,03	6,21
S17	39,81	25,51	13,96	1,43	1,30	-	2,57	0,09	1,31	0,04	13,83

*PF- Perda ao fogo.

A Tabela 2 apresenta a composição química das amostras, em forma de óxidos semi-quantitativos, cujos de maiores teores são: SiO_2 (38,68% a 55,34%) e Al_2O_3 (20,74% a 41,06%) e os de menores proporções são: Fe_2O_3 (0,80% a 16,86%), TiO_2 (0,11% a 2,21%), SO_3 (0,93% a 1,98%), K_2O (0,93% a 4,45%), CaO (0,66% a 7,69%) e MnO (0,06% a 1,31%). Esta variação de óxidos influenciou nas cores obtidas nos engobes, como pode ser constatado na Figura 1, na qual são apresentados os corpos de prova pintados, passados na peneira # 200, levados na estufa a 110°C e queimados nas temperaturas de 700°C e 1050°C.



Figura 1: Corpos de prova pintados com engobes passados na peneira #200, antes e após a queima.

As cores adquiridas antes e após a queima foram analisadas visualmente e correlacionadas com a composição química obtida.

Verificou-se que as amostras S5, S9, S14 e S17 foram as que apresentaram maiores teores de Fe_2O_3 , dando origem a cores variando de rosa escuro a marrom chocolate. A amostra S5 apresentou um alto teor de ferro (15,9%) sendo esse responsável por uma tonalidade rosa antes e após a queima. As amostras S9 e S14,

apesar de possuírem os maiores teores de óxidos de ferro (16,89% e 13,43%), proporcionaram coloração bege e laranja, isto pode ter ocorrido devido ao alto teor de titânio encontrado nessas amostras, pois este óxido é responsável pelas cores mais claras (creme, laranja e branco). Já a amostra S17 apresentou a cor marrom chocolate, devido a influência do alto teor de MnO, que ocorre nessa amostra. Fato já observado por Souza ⁽¹⁴⁾ que notou que a presença do óxido de ferro combinado com outros óxidos, contribui para uma grande variação de cores.

As amostras S6 e S7 foram as que apresentaram menores teores de Fe₂O₃, com variação das tonalidades de creme a branco, também a presença do óxido de Ti₂O deve ter contribuído para a obtenção da cor creme nas amostras. Observou-se que com aumento da temperatura, ocorreu uma variação da coloração de creme para branco. Isto deve ter ocorrido devido ao ambiente oxidante, pois o ferro e os demais óxidos que dão cor formam, nestas condições, compostos menos coloridos ⁽³⁾. No restante das amostras a correlação entre o conteúdo do óxido de ferro e óxido de titânio produziu uma variação de rosa nas amostras S1, S2, S3 e S4; bege nas amostras S8 e S10; laranja claro nas amostras S11, S12 e S13 e laranja escuro nas amostras S15 e S16.

Segundo Toledo ⁽¹⁵⁾ o óxido corante Ti₂O presente nos materiais argilosos de Campos/RJ, pode ser devido à presença dos minerais rutilo e/ou anatásio.

A perda ao fogo (PF) das amostras variou de 5,71% a 17,32%, indicando a perda de água livre, adsorvida e de constituição da matéria-prima e, também, a degradação da matéria orgânica presente nas amostras.

A Figura 2 apresenta os resultados de ATD S1, S7, S11 e S13. De acordo com ATD observada na Figura 2, os picos endotérmicos variaram sempre na mesma temperatura. O primeiro pico ocorreu em torno de 105°C a 123°C, relacionado à perda de água livre. O segundo pico endotérmico, entre as temperaturas 598°C a 603°C, corresponde à perda de hidroxilas da caulinita, levando a formação da metacaulinita. A amostra S7 foi a única que apresentou o pico endotérmico na temperatura de 321°C, este pico pode estar associado à decomposição de alguns hidróxidos como da gibssita.

O pico exotérmico variou entre 972°C a 980°C, associado à formação de novas fases a partir da decomposição da metacaulinita ou da nucleação de mulita.

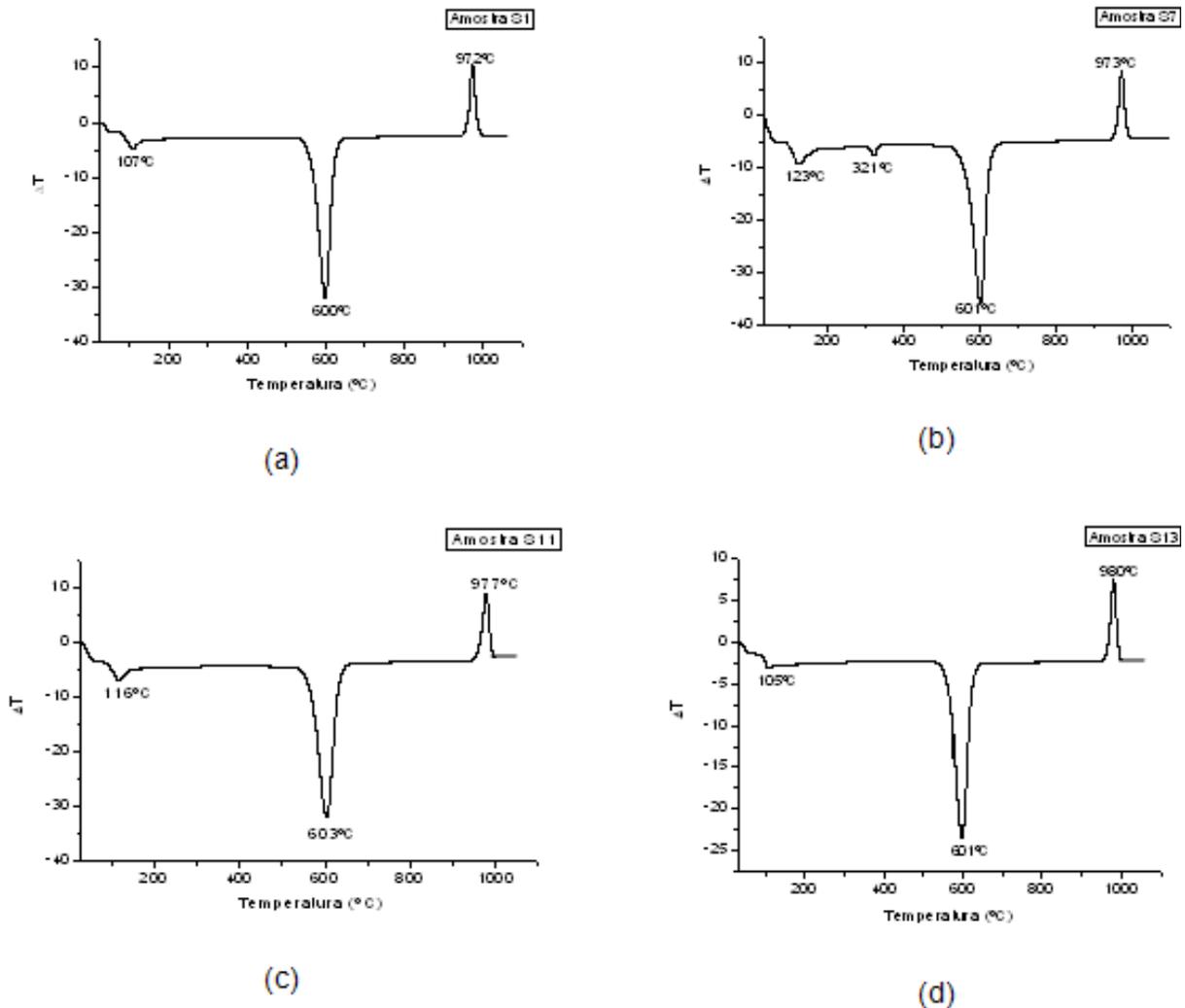


Figura 2 – Resultados de ATD das amostras (a) S1, (b) S7, (c) S11 e (d) S13.

CONCLUSÃO

Conclui-se que foram identificados diferentes tipos de materiais para produção de engobe com cores variadas. As amostras S1, S2, S4, S5, S7, S11, S13 e S14 foram as que apresentaram textura mais fina (melhor cobertura), melhor aderência ao serem aplicados nos corpos de prova e maior variedade de cores quando queimadas nas temperaturas 700°C e 1050°C; o que pode ser devido ao apresentarem composições químicas variadas, influenciando, de certa forma, na cor dos pigmentos. Já as amostras S8 e S10 não apresentaram uma boa aderência à base após a queima, inclusive evidenciando grânulos ao ser aplicado nos corpos de prova. Isso ocorre devido à baixa plasticidade deste material, que mesmo tendo sido retirado na mesma região das anteriores, apresentava um material em processo de imtemporização (solo jovem).

Verificou-se que a maioria dos valores encontrados, na massa específica real dos grãos dos materiais estudados, ficou dentro da faixa de valores encontrados na literatura, exceto as amostras S9, S10 e S14 por apresentarem teores elevados de óxido de ferro.

Observou-se que na análise química, o óxido de TiO_2 , teve influência na cores dos engobes, pois, as amostras mesmo tendo apresentado elevado teor de ferro, tiveram tonalidade claras.

Em relação aos resultados de análise de plasticidade as amostras apresentaram resultados dentro da faixa sendo que as amostras S8, S9 e S10 não apresentaram plasticidade, sendo considerados materiais não plásticos (NP).

A análise de ATD apresentou os minerais presentes nas amostras de acordo com as transformações térmicas, sendo que estes são minerais são classificados como plásticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Engenharia civil – LECIV e Laboratório de Materiais avançados – LAMAV pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho. A CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro referente à bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ODERICH, A. L.; KINDLEIN, W. (2007). Estudo para Formulação de Engobes para Decoração. 3º Workshop Design e Materiais. Porto Alegre.
2. GALES, D. F.; NETO, C. L.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. (2005). Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, 10 (3) Maio/ Junho.
3. GIARDULLO, C.; GIARDULLO, P.; SANTOS, U. P. (2005). O nosso livro de cerâmica: Introdução à técnica para cerâmica artística. Primeira edição. São Paulo.
4. FRIGOLA, D. R. (2002). Cerâmica. 1ª edição – Lisboa. Editorial Estampa. p.143.
5. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Determinação da Análise Granulométrica dos Solos, NBR – 7181.
6. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Solo – Determinação do Limite de Liquidez. NBR - 6459.

7. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. NBR – 7180
8. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Determinação da Massa Específica. NBR 6508.
9. ALEXANDRE, J. (1997). Caracterização das argilas do município de Campos dos Goytacazes para utilização em cerâmicas vermelhas. Tese (mestrado em Ciências da Engenharia) - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 164p.
10. ALEXANDRE, J. (2000). Análise de matéria-prima e composição de massa utilizada em cerâmicas vermelhas. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Laboratório de Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ. 174p.
11. PAES MOTHÉ, L. (2004). Avaliação das Condições Ideais para a Produção de Metacaulinita através da Análise da sua Atividade Pozolânica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 86p.
12. XAVIER, G. C; SABOYA, F. A. J. (2002) Massa Cerâmica com Resíduo de Granito: Análise Estatística dos Resultados por Planejamento Fatorial 3². Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo - SP.
13. RAMOS, I. S. (2006). Os depósitos silto-argilosos da planície de inundação do Rio Paraíba do Sul, em Campos dos Goytacazes/RJ, como fonte de materiais para a indústria de cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
14. SANTOS, P.S. (1989). Ciência e tecnologia das argilas. 2 ed. São Paulo, Edgard Blucher. v. 01.
15. TOLEDO, R. (2003). Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 315p.

STUDY OF RAW MATERIALS PLASTIC GIFTS IN GEOLOGICAL MATERIALS IN THE NORTHERN REGION FLUMINENSE / RJ FOR MANUFACTURING SLIPS

ABSTRACT

This study aims to identify the mineralogical and physico-chemical properties of geological materials present in slips of North Fluminense. The raw materials of plastic engobes (clay and kaolin) are responsible for the increment of viscosity, plasticity and adhesion of the ceramic piece slips. The methodology used was: physical characterization (particle size analysis, Atterberg limits and actual density of the grains), chemistry (chemical analysis by X-ray fluorescence). The analyzed results showed that it was possible to find minerals with plastic characteristics which is an important factor for the implementation of slips.

Key-words: Plasticity, Slips, Geological Materials