



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JULIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
Rio Claro

**ARGILAS: *Composição Mineralógica, Distribuição  
Granulométrica e Consistência de Pastas***

MARIA MARGARITA TORRES MORENO

Tese apresentada ao Instituto de  
Geociências e Ciências Exatas-  
UNESP para obtenção do Título:  
*Livre-Docente em Argilas para Cerâmica*

RIO CLARO - SP

2012

***ARGILAS: Composição mineralógica, distribuição granulométrica e consistência de pastas***

***Maria Margarita Torres Moreno***

Tese apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas-  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho para  
Obtenção do Título de Livre-Docente em Argilas para Cerâmica.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

***Prof. Dr. Antenor Zanardo***

***Profa. Dra. Gilda Carneiro Ferreira***

***Prof. Dr. José Eduardo Rodrigues***

***Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassu***

***Prof. Dr. Job Jesus Batista***

**2012**

*A Ignacio, Patricia, Mariano e Ramón.*

*Meus filhos*

## RESUMO

As argilas vermelhas, utilizadas para cerâmica estrutural e de revestimentos, apresentam variações significativas que se refletem no comportamento apresentado durante o uso, para obtenção de determinado produto. Dentro de cada segmento industrial há requisitos básicos para que uma determinada argila ou mistura tenha capacidade de dar produtos que se encaixem dentro das respectivas Normas. Um dos parâmetros básicos para sua classificação é a absorção de água das peças cerâmicas, que resulta da presença de poros abertos. Esta depende, tanto das matérias primas utilizadas, quanto dos processos aplicados durante a fabricação (moagem, umidificação, conformação e queima, principalmente). Neste trabalho foram estudadas argilas vermelhas provenientes da Formação Corumbataí na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP) e da Formação Tatuí na região de Cesário Lange (SP) procurando parâmetros indicativos que permitam uma seleção apropriada de matérias primas para realizar combinações adequadas das mesmas, para revestimentos via seca no primeiro caso, e blocos estruturais no segundo. Foram amostradas argilas com características diferentes, estudando a evolução da sinterização com o aumento da temperatura visando analisar a influencia da distribuição granulométrica e da mineralogia no comportamento apresentado. Com as mesmas amostras foram preparadas misturas calculando a contribuição de cada matéria-prima baseado na absorção de água de cada componente, prefixando a temperatura de queima e o valor de absorção de água. As diferenças entre os valores experimentais e os esperados foram analisadas visando entender as causas das variações. A distribuição de partículas resultante da moagem das matérias primas é influenciada fortemente por processos de intemperismo, sendo que, em termos gerais, as mais intemperizadas são mais apropriadas para cerâmica estrutural, enquanto para revestimentos via seca há um limite aceitável no grau de alteração em função do conteúdo de elementos fundentes e do comportamento durante a moagem. A consistência adquirida na presença de água também é influenciada, o que foi avaliado com o Aparelho de Vicat-Cone constatando sua contribuição na seleção de matérias primas para compor massas cerâmicas. Esta técnica também foi aplicada na seleção de matérias primas para cerâmica estrutural, estudando argilas da Formação Tatuí na região de Cesário Lange (SP) mostrando que diversas combinações podem levar a resultados semelhantes.

**Palavras chave:** argilas vermelhas, massas cerâmicas, Aparelho de Vicat-Cone

## **ABSTRACT**

The red clay used for structural ceramics and coatings, show significant variations that are reflected in the behavior displayed when it is processed. Each industrial segment have the basic requirements for a particular clay or mixture with capacity to make products that fit within their guidelines. One of the basic parameters for the classification is the water absorption which results from the presence of open pores. This depends on both the raw materials used and the processes applied during manufacturing (milling, wetting, forming and firing, mostly). We studied red clays from Corumbataí Formation in the region of Santa Gertrudes Ceramic Pole (SP) and Formation Tatuí in the region of Cesário Lange (SP) seeking indicative parameters that allow a proper selection of raw materials to make suitable combinations of the same to ceramic tiles on the first case and structural blocks for the second. Clays have been chose with different characteristics, studying the development of the sintering with temperature increases in order to analyze the influence of particle size distribution and mineralogy on the behavior exhibited. With the same samples were prepared mixtures by calculating the contribution of each raw material based on water absorption of everyone by prefixing the firing temperature and the value of water absorption. The differences between experimental and expected values were analyzed in order to understand the causes of variations. The particle size distribution resulting from the milling of raw materials is strongly influenced by weathering processes, and generally the most weathered are more suitable for structural ceramics, while for ceramic tiles there is a limit due to the contents of flux elements and behavior during grinding. The consistency obtained in the presence of water is also influenced, which was evaluated using the Vicat-Cone apparatus which can help to their selection to form clay compositions. This technique was also applied in the selection of raw materials for structural ceramics, studying clays from Tatuí Formation in the region of Cesario Lange (SP) showing that different combinations can lead to similar results.

Keywords: red clays, formulation of mass, Vicat-Cone Apparatus

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 3.1.</b> Mapa de localização das minas amostradas na área do Pólo cerâmico de Santa Gertrudes -----	18
<b>Figura 4.1</b> – Difração de raios X de uma amostra da parte superior da Formação Corumbataí na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes-----	.26
<b>Figura 4.2</b> – Difração de raios X de uma amostra contendo clorita e illita e estratificados irregulares expansivos. -----	27
<b>Figura 4.3</b> – Amostra contendo illita, esmectita e estratificados irregulares -----	29
<b>Figura 4.4</b> – Amostra contendo illita e vermiculita. -----	30
<b>Figura 4.5</b> - Amostra de argila da Formação Corumbataí contendo illita e estratificado regular clorita-montmorillonita. -----	31
<b>Figura 4.6</b> – Mineralogia de uma amostra contendo illita e estratificado regular clorita-clorita expansiva. -----	32
<b>Figura 4.7</b> – Assimetria dos picos por efeito da alteração dos argilominerais -----	33
<b>Figura 4.8</b> Redução da superfície específica dos grãos por arredondamento -----	36
<b>Figura 4.9</b> Retração linear de queima e Absorção de água em função da temperatura de queima -----	37
<b>Figura 4.10</b> Retração linear de queima e absorção de água em função da temperatura na faixa onde ocorre formação de fase líquida.-----	38
<b>Figura 6.1.1</b> – Gráficos de difração de raios X (amostra total) de Pi3, CR, G e Pi2 -----	48
<b>Figura 6.1.2</b> - Variação da granulometria de moagem na faixa de 35 a 500 mesh-----	49
<b>Fig. 6.1.3.-</b> Gráficos de Absorção de água e retração linear de queima (Etapa 1) -----	51
<b>Figura 6.1.4.-</b> Gráfico de gresificação da argila CR-----	53
<b>Figura 6.1.5</b> – Relação em peso de grãos finos/grossos de cada componente de misturas queimadas a 1050°C (M2, M3, M4, M5) e 1060°C (M7, M8, M9, M10)-----	56
<b>Figura 6.1.6</b> - Relação de grãos finos e grossos (com limite 30µm entre as duas frações) para os componentes de formulações de dois e três matérias primas-----	59
<b>Figura 6.1.7</b> - Absorção de água da mistura binária F4R calculada com os valores	

de AA das argilas individuais (Pi2 e CR) e os resultados experimentais-----	60
<b>Fig. 6.1.8</b> - Misturas binárias CR_G; CR_Pi2 e G_Pi2 calculadas para AA=6 e temperaturas dentro do intervalo dos componentes individuais-----	61
<b>Fig.- 6.1.9</b> misturas binárias CR_Pi3, G_Pi3, Pi2_Pi3 calculadas para AA=7 e temperaturas dentro do intervalo dos componentes individuais-----	62
<b>Fig.- 6.1.10</b> Linhas de AA constante para diferentes composições de massa calculadas a partir dos dados de AA das amostras e temperatura fixa de 1060°C-----	63
<b>Fig 6.1.11.-</b> Linhas de AA constante para diferentes composições de massa, calculados a partir dos dados de AA e temperatura fixa de 1050°C-----	64
<b>Fig. 6.1.12</b> – Dois conjuntos de linhas de temperatura constante para um valor definido de AA da mistura, calculado a partir das AA das amostras individuais-----	64
<b>Figura 6.1.13</b> - A figura mostra as linhas de AA constante, obtidas através de cálculos em T= 1050°C. Também é mostrado o valor das misturas testadas F5B; F6A e F6B-----	65
<b>Figura 6.1.14</b> – Variação da absorção de água com a temperatura para uma mistura de três argilas obtida com valores calculados e experimentais-----	66
<b>Figura 6.1.15</b> – Distribuição granulométrica da mistura binária F4R e ternária F5B-----	67
<b>Figura 6.1.16</b> – Distribuição granulométrica das misturas ternárias antes e depois da alteração das proporções para fins de correção da absorção de água-----	68
<b>Figura 6.1.17</b> – Representação gráfica do exemplo de cálculo de composição de Massas-----	70
<b>Figura 6.2.1</b> – Diagrama triangular de Nesbitt e Young (alteração intempérica)-----	73
<b>Figura 6.2.2.</b> Mineralogia principal das amostras da etapa 2 obtida por difração de raios X na amostra total-----	74
<b>Figura 6.2.3</b> Mineralogia da fração menor que 2 $\mu$ m determinada por difração de raios X destacando os picos principais dos minerais na fração menor que 2 $\mu$ m-----	75
<b>Figura 6.2.4</b> Variação granulométrica das amostras moídas nas mesmas condições-----	77
<b>Figura 6.2.5.</b> Variação da absorção de água das amostras individuais com a temperatura e dados experimentais das misturas binárias e ternárias.-----	80
<b>Figura 6.3.1</b> Aparelho de Vicat-Cone utilizado nos ensaios-----	82
<b>Figura 6.3.2</b> .- Gráfico comparativo entre o molde do Aparelho de Vicat e o molde	

usado neste estudo -----	83
<b>Figura 6.3.3</b> Profundidade de penetração do cone em função do conteúdo de água da massa (gráficos de consistência).-----	84
<b>Figura 6.3.4</b> .- Misturas de matérias primas: M1 (50%Cr_50%Pi1). M2 (33%Cr_33%Pt_33%Pi3), M3 (35%Cr_40%Pt_25%Pi3)-----	85
<b>Figura 6.3.5</b> .- Absorção de água das misturas (M1,M2,M3) e matérias primas componentes (Cr,Pt, Pi3) no intervalo de temperatura 1040 a 1060°C -----	87
<b>Fig. 6.3.6</b> Variação mineralógica em diferentes minas de argila da Formação Corumbataí utilizada como matéria prima no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (Amostra total) -----	89
<b>Figura 6.3.7</b> - Gráficos de consistência para amostras representativas das rochas sedimentares da Formação Corumbataí -----	91
<b>Figura 6.3.8</b> Distribuição granulométrica das amostras agrupadas segundo os gráficos de consistência da figura 3.7 -----	93
<b>Figura 6.3.9</b> Características mineralógicas do grupo 1 na classificação obtida com o aparelho de Vicat-Cone -----	94
<b>Figura 6.3.10</b> Características mineralógicas do grupo 2 na classificação obtida com o aparelho de Vicat-Cone. -----	95
<b>Figura 6.3.11</b> Características mineralógicas do grupo 3 na classificação obtida com o aparelho de Vicat-Cone. -----	96
<b>Figura 6.4.1</b> minas Argilar e City -----	98
<b>Figura 6.4.2</b> - Mina Moinho e detalhe de nível intermediário da mina “cascalho” -----	99
<b>Figura 6.4.3</b> Distribuição granulométrica de moagem das amostras de minas fonte de matéria prima da cerâmica City em Cesário Lange (SP)-----	100
<b>Figura 6.4.4</b> – Gráficos de difração de raios X (amostra total) para as argilas utilizadas na preparação de massas para cerâmica vermelha -----	101
<b>Figura 6.4.5</b> – Densidade aparente das amostras nas três condições: verde, seco e queimado -----	102
<b>Figura 6.4.6</b> - Corpos de prova queimados a 900°C e 1100°C-----	103
<b>Figura 6.4.7</b> – Retração linear (%) de secagem e queima (900°C e 1100°C) -----	104
<b>Figura 6.4.8</b> - Absorção de água e Módulo de Resistência à Flexão dos corpos de prova queimados nas duas temperaturas -----	104



<b>Figura 6.4.9</b> - Diferenças na mineralogia das amostras Arg_M e MP que apresentam gráficos de consistência quase coincidentes e mineralogia e distribuição granulométrica diferente. -----	105
<b>Figura 6.4.10</b> – Gráficos de consistência das matérias primas utilizados na preparação de massas para cerâmica vermelha -----	106
<b>Figura 6.4.11</b> – Sequência de etapas relacionadas aos cálculos da massa M1 obtidas combinando as equações experimentais das matérias primas (MP=massa pronta da fábrica) -----	106
<b>Figura 6.4.12</b> Exemplo de cálculo de massas (M1) aplicando a regra da alavanca ( ou de Lever) traçando uma paralela ao eixo X na penetração (eixo y) de 2,5mm -----	107
<b>Figura 6.4.13</b> - Módulo de ruptura à flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> ) e absorção de água (%) das massas preparadas -----	109

## LISTA DE TABELAS

Tab. 3.1- Coordenadas das minas na região de Cesário Lange -----	19
-----	
Tab. 4.1- Áreas relacionadas a argilas e argilominerais-----	20
-----	
Tab. 6.1.1- Composição química das amostras de argila (etapa 1) -----	48
Tab. 6.1.2- Distribuição granulométrica em peneiras 35-500mesh(ASTM)-----	49
Tab. 6.1.3- Condições de prensagem das argilas da etapa 1-----	50
Tab. 6.1.4- Retração de queima nas temperaturas 1050 e 1060°C -----	54
Tab. 6.1.5- Dados calculados e experimentais das misturas-----	55
Tab. 6.1.6- Absorção de água calculada e usada para as misturas-----	57
Tab. 6.1.7- Formulação de massas com base na absorção de água -----	58
Tab. 6.1.8- Variação da absorção de água com a temperatura (valores calculados e experimentais) para a mistura binária F4R (38Pi2_62%Cr)-----	59
Tab. 6.1.9- Composição teórica de misturas binárias para obter absorção de água igual a 6 -----	61
Tab. 6.1.10- Resultados experimentais de composições ternárias -----	65
Tab. 6.1.11- Variação da absorção de água com a Temp. (calculada e experimental) para a mistura ternária F5B (45%Pi2_25%Cr_30%G) -----	66
-----	
Tab. 6.2.1- Análise química das amostras da etapa 2 -----	73
Tab. 6.2.2- Mineralogia obtida por cálculos estequiométricos -----	76
Tab. 6.2.3- Absorção de água das matérias primas em diferentes Temp. -----	78
Tab. 6.2.4- Misturas calculadas projetando 6,5% de absorção de água -----	79
-----	
Tab. 6.3.1- Penetração do cone em função do conteúdo de água-----	83
Tab. 6.3.2- Dados de penetração do cone para misturas M1, M2 e M3-----	86
Tab. 6.3.3- Constantes das retas para matérias primas e misturas -----	86
Tab. 6.3.4- Análises químicas de 30 amostras da Formação Corumbataí-----	88
-----	
Tab. 6.4.1- Composição de massas com argilas de Cesário Lange-----	107
Tab. 6.4.2- Propriedades cerâmicas das matérias primas -----	108
Tab. 6.4.3- Propriedades cerâmicas das misturas -----	108
Tab. 6.4.4- Absorção de água calculada e experimental-----	110
-----	

## LISTA DE ABRAVIATURAS E SIGLAS

AA	– Absorção de água
AAm	– Absorção de água de misturas
ABNT	– Associação Brasileira de Normas Técnicas
Arg_M	– Mina Argilar, porção média
Arg_T	– Mina argilar, porção do topo
CH	– Mina Cristofoleti
City	- Mina City (amostras City A, City E)
Cr	– Mina Cruzeiro
D.A.q	– Densidade aparente de queima
DRX	– Difração de raios X
D.E.E.	– Diâmetro esférico equivalente
Ex.	– Exemplo
f/G	– Relação entre partículas finas e grossas
G	– Mina Granusso
P.F.	- Perda ao fogo
Mo_A	– Moinho, amostra pontual da entrada
Mo_B	– Moinho, porção do meio
Mo_C	– Moinho, porção superior
P.A.	– Porosidade aparente
Pi	– Mina pieroni (amostras Pi1, Pi2, Pi3)
Pg	– Mina Paganoti
Pt	– Mina Partezani
RLQ	– Retração linear de queima
RLexp	– Retração linear experimental
RLcal	– Retração linear calculada
S.E.	– Superfície específica
TRF	– Tensão de resistência à flexão
Tu	– Mina Tute

## SUMÁRIO

<b>1-INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2-OBJETIVOS</b> .....	17
<b>3-PRINCIPAIS MINAS AMOSTRADAS</b> .....	18
<b>4-ENQUADRAMENTO TEMÁTICO</b> .....	20
<b>4.1-Argilas e argilominerais</b> .....	20
<b>4.2-Química Coloidal e de superfície</b> .....	21
<b>4.3-Identificação de minerais por difração de Raios X</b> .....	23
<b>4.4-Separação da fase argilosa e tratamentos</b> .....	23
<i>Tratamentos mais comuns para diferenciar argilominerais</i> .....	25
<i>Grupo da caulinita</i> .....	25
<i>Micas/illitas</i> .....	26
<i>Cloritas</i> .....	27
<i>Esmectitas</i> .....	28
<i>Vermiculitas</i> .....	29
<i>Interestratificados</i> .....	30
<b>4.5-Distribuição de tamanho de partícula</b> .....	33
<b>4.6-Comportamento de queima</b> .....	34
<b>5-MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	39
<b>5.1-Seleção de amostras</b> .....	39
<b>5.2-Tratamento preliminar dado às amostras</b> .....	40
<b>5.3-Characterização mineralógica e química</b> .....	41
<b>5.4-Distribuição granulométrica após a moagem</b> .....	41
<b>5.5-Corpos de prova</b> .....	41
<b>5.6-Queima e propriedades cerâmicas</b> .....	42
<b>5.7-Tratamento dos dados</b> .....	42
<b>5.8-Preparação de massas</b> .....	42
<b>6-RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	45
<b>6.1-Estudos preliminares</b> .....	45
<b>6.1.1-Descrição das amostras</b> .....	46

6.1.2-Characterização química e mineralógica .....	46
6.1.3-Granulometria de moagem .....	48
6.1.4-Propriedades cerâmicas .....	50
6.1.5-Formulação de composições .....	53
6.1.6-Absorção de água como base de cálculo para formulações.....	56
6.1.7-Formulação de massas com base na absorção de água dos materiais componentes .....	57
6.1.8-Variação da composição com a temperatura em misturas binárias calculadas mantendo fixa a absorção de água .....	60
6.1.9-Formulação de três componentes .....	63
6.1.10- Procedimento para preparação de misturas baseado na absorção de água dos materiais componentes .....	68
6.1.11-Exemplo de cálculo de massas .....	69
6.1.12-Conclusões parciais .....	70
<b>6.2-Combinação de argilas da Formação Corumbataí com base na absorção de água de corpos de prova das matérias primas queimadas ....</b>	<b>72</b>
6.2.1-Descrição das amostras usadas .....	72
6.2.2-Análise química.....	72
6.2.3-Mineralogia principal obtida por difração de raios X .....	74
6.2.4-Distribuição granulométrica de moagem.....	76
6.2.5-Absorção de água .....	78
6.2.6-Misturas .....	79
6.2.7-Conclusões parciais .....	80
<b>6-3-Estudo da deformação de pastas de argila usando o aparelho de Vicat-Cone .....</b>	<b>82</b>
6.3.1-Medidas no aparelho de Vicat-Cone .....	82
6.3.2-Classificação das matérias primas com base nos gráficos de consistência .....	87
6.3.3-Conclusões parciais .....	97
<b>6.4- Aplicação da técnica Vicat-Cone em cerâmica estrutural .....</b>	<b>98</b>
6.4.1-Characterização cerâmica .....	102

6.4.2-Massas preparadas com as amostras de argila .....	104
6.4.3-Conclusões parciais .....	110
<b>7- CONCLUSÕES</b> .....	<b>112</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>114</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>120</b>
I.1- Pi2: Propriedades dos corpos de prova queimados.....	120
I.2- G: Propriedades dos corpos de prova queimados .....	120
I.3- Cr: Propriedades dos corpos de prova queimados.....	121
I.4- Pi3: Propriedades dos corpos de prova queimados.....	121
II.1- Geração de dados para cálculos binários e ternários .....	122
III.1- Composições para gráficos ternários para T-1060°C .....	123
III.2- Composições para gráficos ternários para T-1050°C .....	123
III.3- Composições para gráficos ternários para AA=6 e AA=7 .....	123
IV.1- Dados experimentais das misturas (Base RLQ).....	124
IV.2- Dados experimentais das misturas (Base AA).....	124
IV.3- Propriedades de F4R e F5B em função de T(°C) .....	125

## ARGILAS: Mineralogia, distribuição granulométrica e consistência de pastas

# 1- INTRODUÇÃO

A indústria de produtos cerâmicos utilizados nas construções tem evoluído muito nos últimos anos principalmente no setor de pisos e revestimentos, sendo ainda incipiente para produtos denominados cerâmica vermelha ou estrutural. Com relação à matéria prima não se pode dizer o mesmo, onde se observa que não há critérios sólidos para selecionar e combinar as mesmas nas proporções adequadas para formular as massas, operação que se faz por tentativa e erro com base na experiência.

O sucesso da matéria prima da Formação Corumbataí na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes é devido a que naturalmente apresenta características que a definem como ótima. Esta Formação é constituída principalmente por siltitos, lamitos, folhelhos e arenitos muito finos, com níveis de calcário oolítico e silexitos, tendo sido depositada em um amplo sistema de planície de maré no período Permiano, sendo relativamente rica em fósseis como estromatólitos, carófitas, restos vegetais, conchostráceos, peixes entre outros (Landim, 1970). A constituição mineralógica básica destas argilas tem como componentes principais: illitas, presentes em todos os estratos e mais abundantes na porção basal da Formação; quartzo muito fino; feldspatos alcalinos, com domínio dos sódicos; carbonatos, mais frequentes na porção superior; caulinita, nos estratos mais intemperizados; podendo aparecer cloritas e esmectitas e espécies interestratificadas de argilominerais. Esta variação é resultante de processos geológicos de diagênese, hidrotermalismo e intemperismo atuantes sobre os sedimentos (Rocha, 2012; Moreno, 2011; Zanardo, 2011; Christofolletti, 2011; Roveri, 2010; Prado, 2008; Prado, 2007; Costa, 2007, Moreno, 2006; Costa, 2006; Christofolletti, 2003, Masson, 2002).

A profundidade das frentes de lavra das minas que fornecem material para revestimentos é de 25 a 50m, dos quais 5 a 15m são descartados devido aos efeitos dos fatores climáticos, que provocam reações químicas gerando material mais fino e refratário. Muitas vezes para conseguir uma distribuição de partículas e sinterização adequadas ao processo de fabricação de revestimentos, são combinadas matérias primas duras (porção basal), intermediárias e moles (porção superior), sendo estas extraídas de níveis estratigráficos diferentes de uma mesma mina ou de diferentes. Não há uma definição sobre os limites de cada categoria o que dificulta a formulação de massas e a regularidade na sua composição, uma vez que ocorrem mudanças com o avanço da frente de lavra. A matéria-prima exhibe

diferentes características físico-químicas, devido a sua heterogeneidade, o que dificulta o controle de qualidade dos produtos e a substituição de uma matéria prima por outra.

Atualmente, os testes de seleção e controle das matérias primas são basicamente empíricos e, nesse contexto, o presente trabalho estudou o comportamento de argilas da Formação Corumbataí com a finalidade de obter informações práticas que contribuam na seleção das mesmas para compor massas para revestimentos, antes dos testes de queima, uma vez que nesta etapa outras variáveis, tais como o teor de fundentes, influenciam diretamente a sinterização das peças.

A pesquisa foi conduzida através do estudo de três aspectos principais: a) distribuição granulométrica resultante da moagem a seco de amostras selecionadas e representativas de diferentes níveis de minas, b) análise química e mineralógica e c) medidas de penetração de um cone em pastas preparadas com teores variados de água (diferente consistência) utilizando o Aparelho de Vicat-Cone (Vaillant, 2008). Estas informações foram aplicadas na obtenção de misturas que, quando queimadas a uma temperatura adequada, sejam capazes de atingir uma absorção de água semelhante, simulando a necessidade de manter a qualidade do produto variando os componentes e sua proporção nas massas, a partir do conhecimento das características das matérias primas.

O uso de esse equipamento foi estendido ao estudo de argilas da Formação Tatuí, na região de Cesário Lange (SP), para obtenção de produtos denominados cerâmica vermelha que compreende materiais cerâmicos utilizados na construção civil, exceto pisos e revestimentos.

Os resultados de este estudo são apresentados em 4 partes: 1- Estudos Preliminares; 2- Comportamento de misturas de argilas da Formação Corumbataí preparadas com base na absorção de água de corpos de prova queimados; 3- Formulação de misturas com argilas da Formação Corumbataí tendo como base a resistência à deformação de pastas utilizando o Aparelho de Vicat-Cone; 4- Preparação de misturas ou “Massas” com Argilas da Formação Tatuí utilizando o Aparelho de Vicat-Cone.



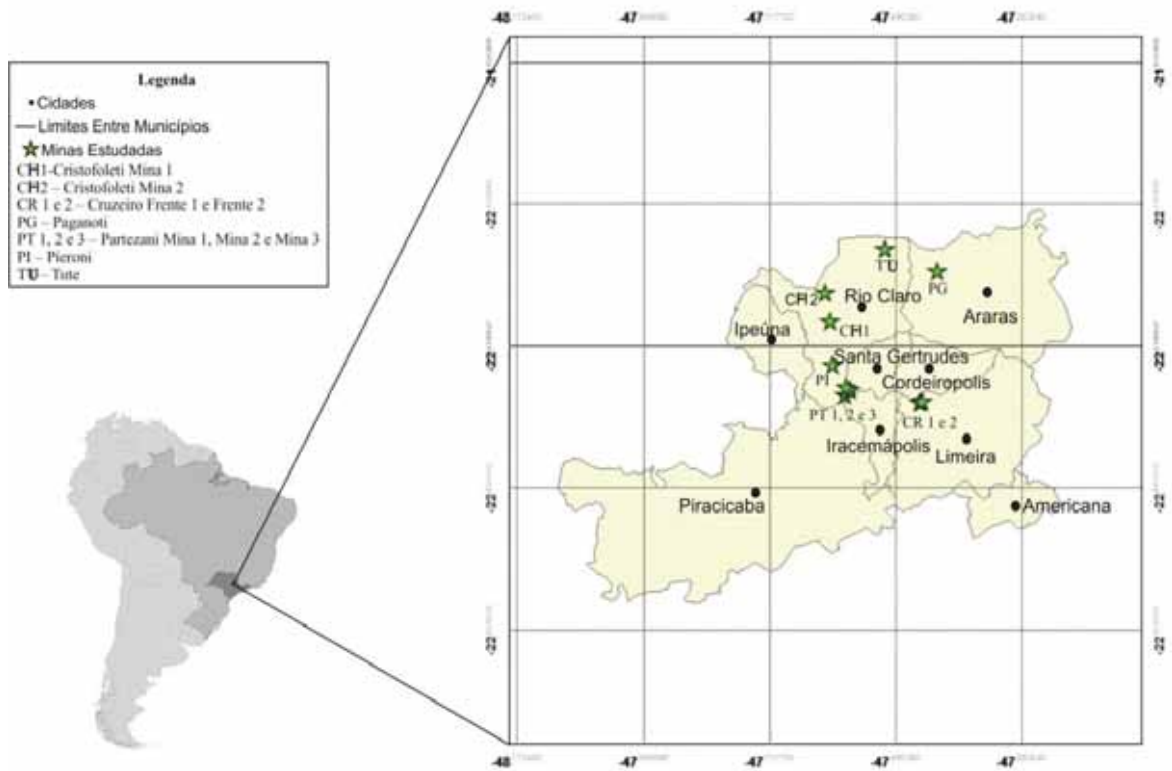
## 2- OBJETIVOS

Estudar mecanismos que contribuam na seleção de argilas para compor massas cerâmicas através da utilização de parâmetros indicativos como absorção de água de peças queimadas das matérias primas individuais e de consistência de pastas obtidos com o Aparelho de Vicat-Cone.

Para atingir este objetivo foram estudadas características de moagem e queima de argilas vermelhas e misturas. As amostras estudadas correspondem à região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP) – Formação Corumbataí (argilas industriais para pisos e revestimentos) e à região de Cesário Lange (SP) – Formação Tatuí (argilas para cerâmica vermelha).

### 3- PRINCIPAIS MINAS AMOSTRADAS

A área do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes está situada na porção centro-leste do Estado de São Paulo, tendo como ponto de referência central o município de Santa Gertrudes, e abrange os municípios de Rio Claro (Mina Partezani, Mina Pieroni, Mina Cristofolotti 1 e 2, Mina Tute), Cordeirópolis , Limeira (Mina Cruzeiro) e Araras (Mina Paganoti), nos quais afloram rochas sedimentares da Formação Corumbataí utilizadas pela indústria cerâmica. Os pontos amostrados estão assinalados no mapa da Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Mapa de localização das minas amostradas na área do Pólo cerâmico de Santa Gertrudes (Rocha, 2012)

Atualmente a região sudeste é a maior consumidora de materiais de construção do Brasil, sendo que a região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes é atendida por diversas rodovias importantes do estado de São Paulo tais como Bandeirantes, Anhanguera e Washington Luiz, facilitando o transporte dos produtos para as principais capitais da região sudeste e sul do país

As amostras da região de Cesário Lange (SP), cidade situada a uma latitude 23°13'36" sul e a uma longitude 47°57'11" oeste, correspondem a matérias primas da Formação Tatuí, já utilizadas na Cerâmica City (Km. 144 da Rodovia Castelo Branco) sendo extraídas de minas próximas conforme localização da tabela 3.1.

**Tabela 3.1-** Coordenadas das minas na região de Cesário Lange

Mina	Altitude (m)	Coordenadas
City	563	S 23° 15.305' W 047°56.890'
Didi	591	S 23° 15.612' W 047°57.119'
Argilar	583	S 23° 14.911' W 047°55.802'
Moinho	592	S 23° 14.599' W 047°56.358'
Cascalho	567	S 23° 12.994' W 047°59.630'

## 4-ENQUADRAMENTO TEMÁTICO

### 4.1-Argilas e argilominerais

O termo argila é usado em vários sentidos: a) material natural com características plásticas; b) faixa granulométrica em que dominam partículas de diâmetro esférico equivalente a esferas  $\leq 2\mu\text{m}$ ; c) rocha sedimentar formada de partículas muito finas; d) misturas de minerais em que dominam aluminossilicatos hidratados de granulometria fina, denominados argilominerais; e) fração mais ativa de um solo. (Gomes, 1986).

A maioria das propriedades das argilas para uma determinada finalidade advém dos argilominerais presentes, os quais se apresentam com variações quanto à cristalinidade. Podem estar acompanhados de outros minerais não argilosos tais como quartzo, feldspatos, calcita, hematita, mica, etc. estes normalmente com granulometria  $>2\mu\text{m}$ . Os usos são variados e abrangem diversos campos, sendo os principais apresentados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Áreas relacionadas a argilas e argilominerais (Modificada de Gomes, 1986)

Geologia	Meteorização/síntese e alteração/diagênese
Mineralogia	Identificação, cristalografia, Q. coloidal e de superfície, propriedades,
Engenharia	Estabilização, mecânica de solos, moldes para fundição, ...
I. do petróleo	Gênese, perfurações, refino, catalisadores
Solos	agricultura
I. química	Filtração, cosméticos, farmacêutica
cerâmica	Estrutural, pisos, revestimentos, ornamental, mesa, branca, etc,
outros	Papel, nanotecnologia, meio ambiente, ...

Os argilominerais mais abundantes são filosilicatos e são estudados por difração de raios X devido ao pequeno tamanho dos cristais. O formato das partículas proporciona uma tendência à orientação preferencial durante a preparação das amostras, de tal forma que os planos basais difratam com maior intensidade e servem como base para uma identificação preliminar (mais de um argilomineral pode apresentar a mesma distancia interplanar  $d_{hkl}$ ). Desta forma muitas vezes são necessários tratamentos químicos e térmicos para uma identificação mais segura. Alguns argilominerais como esmectita tem  $d_{001}$  variável, outros como clorita e vermiculita se superpõem.

Cada tipo de argilomineral é caracterizado por uma estrutura particular em camadas e material intercamada, sendo que este pode ser trocado quando tratado adequadamente com determinadas soluções químicas. Os íons  $K^+$  e  $NH_4^+$  tem o tamanho certo para fixar nos espaços dos anéis de tetraedros da estrutura ficando mais próximo da carga negativa resultando num espaçamento dos planos basais  $d_{001}$  de 10 Å (Krauskopf, 1995).

Desta forma as reflexões basais (00L) em amostras com orientação preferencial dão uma indicação preliminar dos argilominerais presentes numa determinada amostra.

Existem 4 grupos básicos de minerais de argila (Eslinger, 1988):

- (1)  $d_{001} \cong 7\text{Å}$  – minerais 1:1, família da caulinita
- (2)  $d_{001} \cong 10\text{Å}$  – minerais 2:1 não expansivos (mica, illita, pirofilita, talco)
- (3)  $d_{001} \cong 14\text{Å}$  – minerais 2:1, esmectitas(expansivos), vermiculita(pode expandir ou não) e clorita (não expansivo)
- (4)  $d_{001} \cong$  minerais fibrosos - sepiolita e palogorskita

## **4.2-Química coloidal e de superfície**

A maioria dos argilominerais resulta de reações entre soluções aquosas e rochas, sendo que a intensidade dessa interação determina a taxa e tipo de reações químicas, portanto o tipo de argilomineral formado, o qual apresenta estrutura física diferente dos minerais pré-existentes. Os argilominerais são abundantes em solos, sedimentos, rochas sedimentares e zonas de alteração hidrotermal. Junto com o quartzo são os minerais mais abundantes na superfície do Planeta Terra.

Uma dispersão coloidal de argilominerais é chamada de SOL (ou solução coloidal) se as dimensões das partículas são tais que elas permanecem em suspensão por longos períodos. Quando as partículas dispersas em um líquido sedimentam relativamente rápido são chamadas de suspensões. O limite é definido como o diâmetro esférico equivalente (D.E.E.) que é determinado pela velocidade de sedimentação aplicando a Lei de Stokes para partículas esféricas (Reed, 1995).

Devido ao movimento Browniano (resultante do movimento térmico das moléculas de água) as partículas de uma dispersão coloidal colidem e novamente dispersam, porém, quando há íons dissolvidos estes reduzem os campos elétricos das partículas e nestas condições as

forças de van der Waals (atrativas) se tornam importantes podendo ocorrer agregação das partículas, floculando rapidamente (Olphen, 1963).

São consideradas partículas de tamanho coloidal aquelas que possuem tamanho entre 1 e  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$ . As propriedades apresentadas por esta faixa de tamanho estão relacionadas diretamente à grande superfície específica, a qual permite uma interação já seja com um meio líquido ou gasoso, como com outras partículas. A natureza das partículas coloidais é muito variada podendo ser cristalina, como a maioria dos argilominerais ou não cristalina como matéria orgânica e óxidos hidratados de ferro, alumínio e silício. Em geral estas partículas apresentam uma carga residual devido a seu pequeno tamanho, a qual pode ser positiva (sol de hidróxidos de ferro e outros óxidos metálicos) ou negativa (sol de argilominerais, sílica, sulfatos e vários sulfetos) (Olphen, 1963). Partículas negativas de uma suspensão coloidal de argilominerais poderão permanecer dispersas por períodos indeterminados devido à repulsão entre elas.

Os argilominerais são os espécimes dominantes nas frações granulométricas menores que  $2\mu\text{m}$  e seu estudo é realizado por Difractometria de Raios X (DRX), uma vez que seu pequeno tamanho dificulta uma identificação confiável por microscopia óptica. A microscopia eletrônica é aplicada normalmente para detalhes específicos depois da análise por DRX.

A carga de uma partícula coloidal de argilominerais pode ter sua origem em falhas estruturais ou adsorção de íons na superfície das partículas sendo denominadas, respectivamente de cargas permanentes e de cargas variáveis. As cargas permanentes resultam de vacâncias e substituições isomórficas nos sítios de coordenação octaédrica e/ou tetraédrica e são normalmente negativas, uma vez que a maioria das substituições é de um cátion de maior valência por outro de menor valência (Ex.  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Al}^{3+}$  nos tetraedros e  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  nos octaedros) gerando deficiência de carga positiva. As cargas variáveis dependem do pH e são decorrentes de defeitos causados predominantemente pela descontinuidade da estrutura cristalina. Este aspecto se relaciona diretamente com a capacidade de troca de íons quando as partículas estão em contato com água (Krauskopf, 1995).

A carga das partículas coloidais é importante no comportamento cerâmico das matérias primas, principalmente no processo via úmida onde é necessário preparar suspensões concentradas estáveis (barbotinas) usando defloculantes. As partículas de um material argiloso muito alterado podem apresentar pobre cristalinidade além de outras partículas coloidais, cristalinas e não cristalinas, as quais podem ter carga residual positiva ou negativa dificultando a dispersão.

### **4.3-Identificação de argilominerais por Difractometria de Raios X**

Uma determinada substância cristalina sempre produz um espectro de difração característico, tanto no estado puro como combinado. A análise qualitativa consiste em identificar o espectro dos compostos por comparação com padrões. A vantagem da difração é que o composto é identificado de maneira como é amostrado e não através da quantificação dos elementos componentes. Podem surgir diversos fatores de erro, tais como alterações das dimensões da cela numa solução sólida, de tal maneira que as distancias interplanares afetadas e representadas pelos picos, sofrem desvios da posição prevista. Da mesma forma, o tamanho da partícula e as substituições atômicas podem mudar a intensidade relativa dos picos.

Dependendo da composição da amostra, uma substância contida nela pode ser detectável a níveis menores que 1%, enquanto outra pode ser omitida mesmo estando presente em concentrações muito maiores. Assim, a difração de raios X pode não permitir a identificação de todos os constituintes de uma mistura, principalmente aqueles de baixa cristalinidade.

Um dos tratamentos normalmente aplicados às amostras tem por objetivo permitir a separação de determinadas faixas de tamanho das partículas constituintes visando concentrar minerais em determinadas frações da amostra total, normalmente por sedimentação, operação que deve ser feita tratando de não quebrar os fragmentos de elementos não argilosos.

### **4.4-Separação da fase argilosa e tratamentos**

A extração da fração argilosa a partir de uma suspensão na água está baseada na Lei de Stokes, onde uma partícula esférica de densidade  $\underline{dp}$  e diâmetro  $\underline{a}$  quando colocada em um líquido de densidade  $\underline{dL}$  e viscosidade baixa ( $\eta$ ) momentaneamente acelera e a seguir cai com uma velocidade constante. (in: Reed, 1995).

A velocidade de queda ( $v$ ) da partícula em **cm/s** está dada por:

$$h/t = a^2 g (dp-dL)/18\eta$$

onde:

$h$  – altura de queda de um determinado tamanho de partícula (cm)

$t$  - tempo em repouso da suspensão (segundos)

$a$  - diâmetro da esfera (em cm)

$dp$  - densidade da partícula (aproximadamente 2,6 para as argilas)

$d_l$  - densidade do líquido ( $\cong 1$  para água)

$g$  - força de gravidade (980 – c.g.s.)

$\eta$  - viscosidade do líquido (= 0,01 poise para água a 20 °C)

**Para diâmetro  $2 \times 10^{-4}$  cm (ou  $2 \mu\text{m}$ )  $h$  (cm) =  $348,4 \times 10^{-6}$  t (s)**

As partículas argilosas não são esféricas e sim planas o que retarda sua queda, ao mesmo tempo há a contribuição da dissociação que as partículas sofrem quando em suspensão (cátions e partículas carregadas negativamente) surgindo forças repulsivas. Por estas duas razões, a lei de queda das partículas argilosas se afasta sensivelmente da lei de Stokes. Experimentalmente observa-se que separando (da suspensão) a fração que corresponde à granulometria teórica com diâmetro esférico equivalente (D.E.E.)  $< 2 \mu$ , se elimina a maior parte dos minerais não argilosos, sendo que a separação é melhor na medida em que a suspensão é mais diluída (em soluções mais concentradas as argilas tendem a sedimentar mais facilmente devido a que as interações entre partículas aumentam).

Os planos basais externos dos argilominerais possuem uma pequena carga global negativa e nas bordas positivas e/ou negativas o que permite interação com íons contidos na água, a qual pode levar a um estado de floculação (agregação das partículas finas) ou defloculação (dispersão das partículas finas).

Não é possível obter uma suspensão estável na presença de carbonatos, sulfatos, produtos amorfos (orgânicos ou ferríferos). Nestes casos é preferível renunciar à obtenção de uma pasta  $< 2 \mu$  para DRX e proceder simplesmente à recuperação de partículas finas depois de uma breve decantação e trabalhar com esta fração fina.

Quando os diagramas de difração dos raios X não são bem definidos dificultando sua interpretação, as causas principais podem ser (Eslinger and Pevear, 1988)

- *presença de matéria orgânica*
- *presença de ferro amorfo*
- *presença de carbonatos*
- *pobre dispersão das argilas*

Estes efeitos justificam o emprego de tratamentos especiais, mesmo correndo o risco de atacar parcialmente as argilas, principalmente quando se trata de tratamentos químicos os quais devem ser evitados sempre que possível.

Quando as pastas argilosas se desprendem do suporte de vidro, algumas vezes pode ser evitado reduzindo a espessura da película sobre o vidro ou pela eliminação da matéria



orgânica e dos amorfos de ferro. Nestes casos pode ser preferível preparar as lâminas com cola ou outro mecanismo de amostragem.

O tratamento com ultrassom não apresenta maiores inconvenientes aos minerais argilosos, sendo muito eficiente para certos problemas tais como melhorar a desagregação das partículas argilosas, facilitar a formação das suspensões e permitir melhor orientação das partículas (Eslinger and Pevear, 1988).

### ***Tratamentos mais comuns para diferenciar argilominerais***

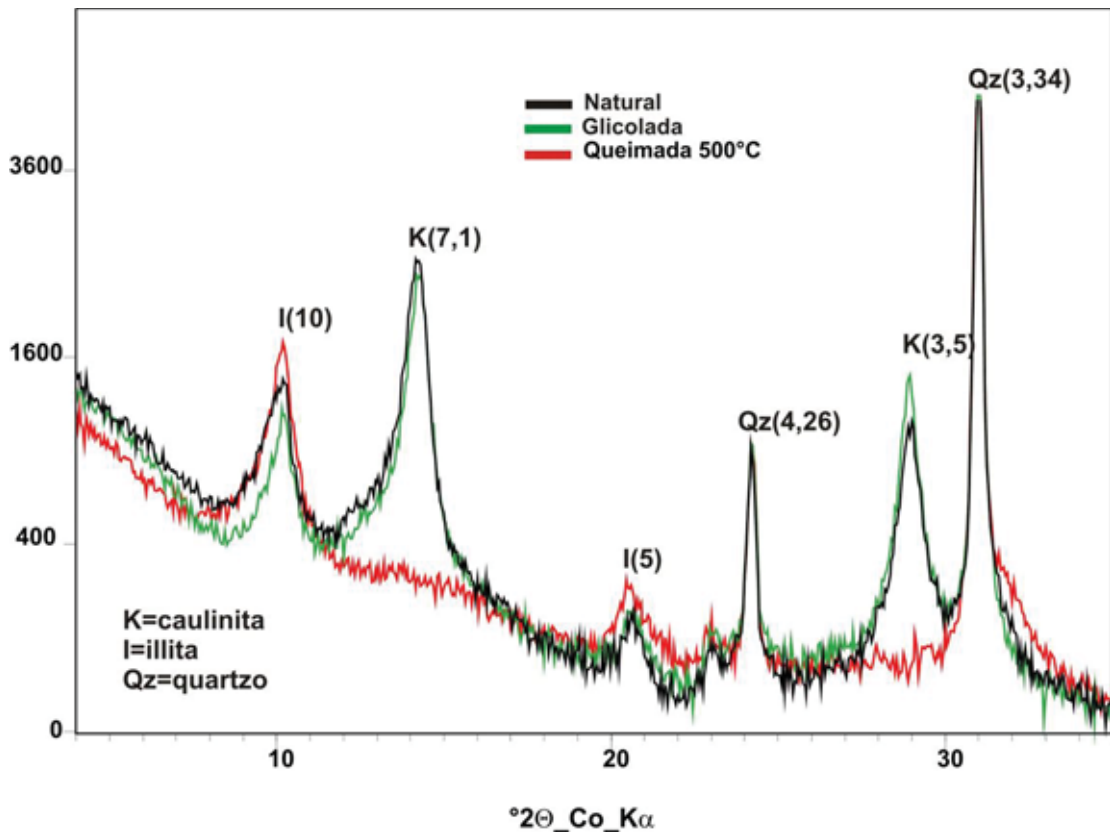
Após a separação da fração  $<2\mu\text{m}$ , esta é analisada na forma natural para efeitos de comparação depois dos tratamentos específicos. Os mais comuns são:

Tratamento com etilenoglicol para identificar a presença de argilominerais expansivos, onde a solvatação é feita na lâmina seca ao ar, expondo a mesma aos vapores deste composto em recipiente fechado, o qual pode penetrar nos espaços intercamada em substituição às moléculas de água causando expansão, o que se manifesta na DRX como um deslocamento do pico  $d_{100}$ .(distancia entre os planos basais) para valores maiores.

Aquecimento a  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  ou  $550^{\circ}\text{C}$ , que pode alterar ou destruir a estrutura de argilominerais, sendo uma resposta à estabilidade dos argilominerais com a temperatura, permitindo sua identificação, já que ocorre de maneira diferenciada para cada espécie.

### ***Grupo da caulinita***

Em amostras orientadas a caulinita é reconhecida facilmente pelas reflexões a  $7\text{Å}(001)$ ,  $3,58\text{Å}(002)$  e  $2,37\text{Å}(003)$  as quais são estáveis aos tratamentos com etilenoglicol e glicerol, porém desaparecem por aquecimento a  $500^{\circ}\text{C}$  (durante 2 a 4 horas) quando sofre alteração estrutural; a haloisita apresenta espaçamento 10,1 a  $10,7\text{Å}$  e um tratamento a  $80-110^{\circ}\text{C}$  reduz a distancia para  $7\text{Å}$  e, nessas condições, passa a comportar-se como caulinita. O grau de cristalinidade pode ser estimado pela presença de reflexões em 7 e  $3,5\text{Å}$  as quais se tornam mais largas, assimétricas e de menor intensidade, a medida que aumenta a desordem (Figura 4.1)



**Figura 4.1** – Difração de raios X de uma amostra de argila da Formação Corumbataí coletada na parte superior do perfil onde se observa a destruição da caulinita (K) após o aquecimento a 500°C. O pico illita/mica (I) mostra assimetria para distâncias interplanares maiores devido à saída do K e entrada de água nos espaços intercamadas passando para caulinita sem formação significativa de argilominerais expansivos.

### Micas – Illitas

O pico representativo é 10Å (Figuras 4.1 e 4.2) e persiste ao saturar com  $Mg^{++}$  e solvatar com glicerol ou etilenoglicol diferenciando-se assim de montmorillonita e vermiculita (Eslinger and Pevear, 1988). Em estes minerais se apresentam espécies di e trioctaédricas e, como critério para distingui-las, é usada a relação de intensidades relativas entre os dois picos (I10Å/I5Å). Se dioctaédricas os valores são altos o que também ocorre com minerais com alto conteúdo de ferro. A reflexão (002) se observa em minerais dioctaédricos (como illita/muscovita) enquanto nos trioctaédricos não aparece ou é fraca (biotita). Certos aspectos deverão ser observados:

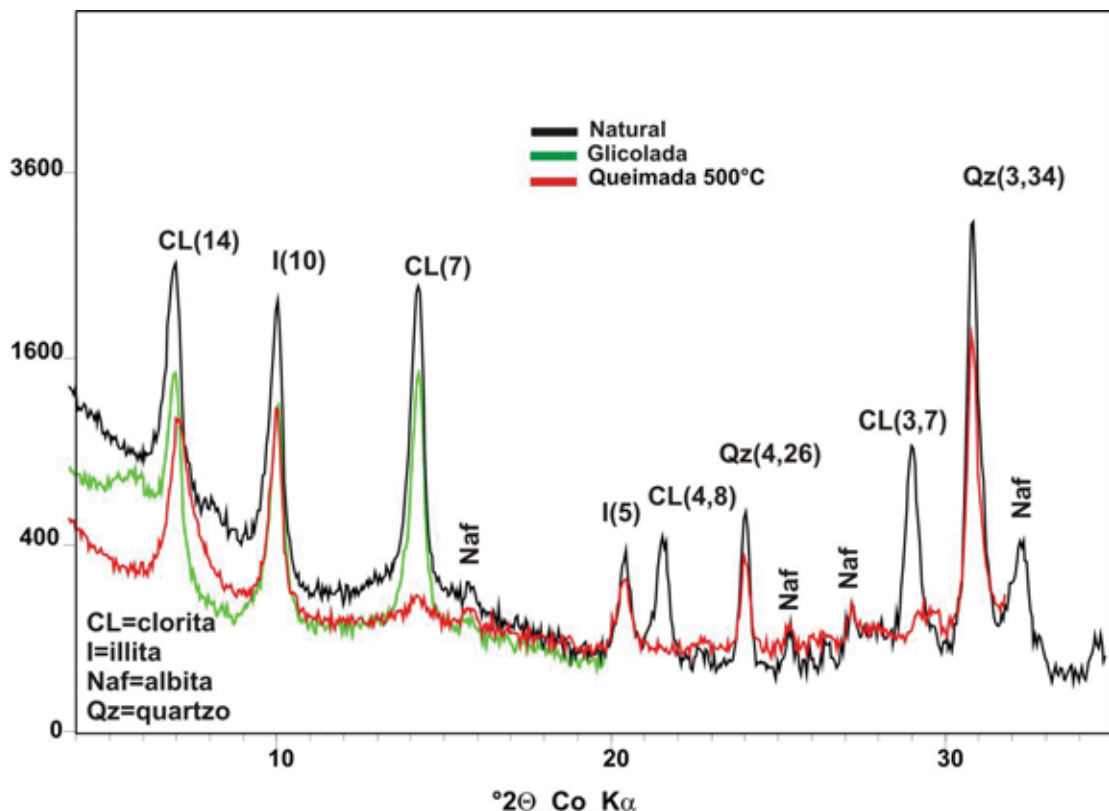
- Presença de camadas expansivas na estrutura illítica causada pela alteração e transformação. Manifesta-se pelas reflexões (001) com assimetria para distâncias interplanares maiores, indicativa de interstratificação illítica e consequentemente transição/transformação;
- A forma das reflexões basais de illita pode ser utilizada para avaliar a cristalinidade: se é estreita e simétrica a estrutura é de muscovita ou próxima, aumentando a assimetria e

desplazamento a partir dos  $10\text{\AA}$  conforme o grau de alteração (segundo alguns autores  $10,4\text{\AA}$  corresponde a 20% de material expansível).

- Devem considerar-se como illitas as que não sofrem mudanças com etileoglicol/glicerol e queimadas a  $500^{\circ}\text{C}$ , se muda para valores maiores trata-se de mistura, mas conservando camadas illíticas.
- O índice de cristalinidade relativo entre amostras está dado pela largura do pico  $10\text{\AA}$  medido acima do background e na metade da altura do pico, entretanto os valores dependem das condições de medida. O valor aumenta quando a cristalinidade diminui.

### Cloritas

Estes minerais originam um pico de difração basal compreendida entre  $14$  e  $14,3\text{\AA}$  e o segundo entre  $7,0$  e  $7,1\text{\AA}$  (Figura 4.2) este com intensidade relativamente forte, mas apresentando diferenças em concordância com a natureza do cátion entre as camadas (o qual está coordenado com hidroxilas): **se é ferro é alta** e a primeira reflexão menor, enquanto as **ricas em Mg tem igual intensidade** (Dinauer, 1977).



**Figura 4.2** – Difração de raios X de uma amostra contendo clorita e illita e estratificados irregulares que expandem quando glicolado melhorando a simetria dos picos.

As cloritas não colapsam por aquecimento a 550°C caracterizando-se por sua grande estabilidade e melhor definição da reflexão em 14Å e diminuição ou desaparecimento das outras reflexões devido a um rearranjo estrutural, onde cátions da intercâmara (que se encontram na forma de hidróxidos) são movimentados para outras posições (Eslinger & Pevear, 1988) (Figura 4.2). Nesta temperatura o pico em 7Å se torna mais fraco, mas persiste após saturação com K e aquecimento a 300°C, o que se usa para diferenciar vermiculita de clorita. O pico de 7Å é comum à caulinita, só que nesta desaparece completamente a 550°C e não aparece o de 14Å.

Cloritas trioctaédricas apresentam reflexões (060) com distancia interplanar entre 1,53 e 1,57Å, enquanto para as dioctaédricas é 1,50Å. Nas cloritas intermediárias, imperfeitas (expansivas) existem ilhas ou descontinuidades na camada brucítica [Mg(OH)<sub>2</sub>], fenômeno que tende a expandir o mineral com etilenoglicol/glicerol, são as chamadas cloritas expansivas.

### **Esmectitas**

Esmectitas e vermiculitas variam no espaçamento  $d_{001}$  dependendo do cátion de saturação. Também são sensíveis à umidade relativa, carga das camadas e proximidade da carga ao espaço intercâmara (Eslinger e Pevear, 1988 ):

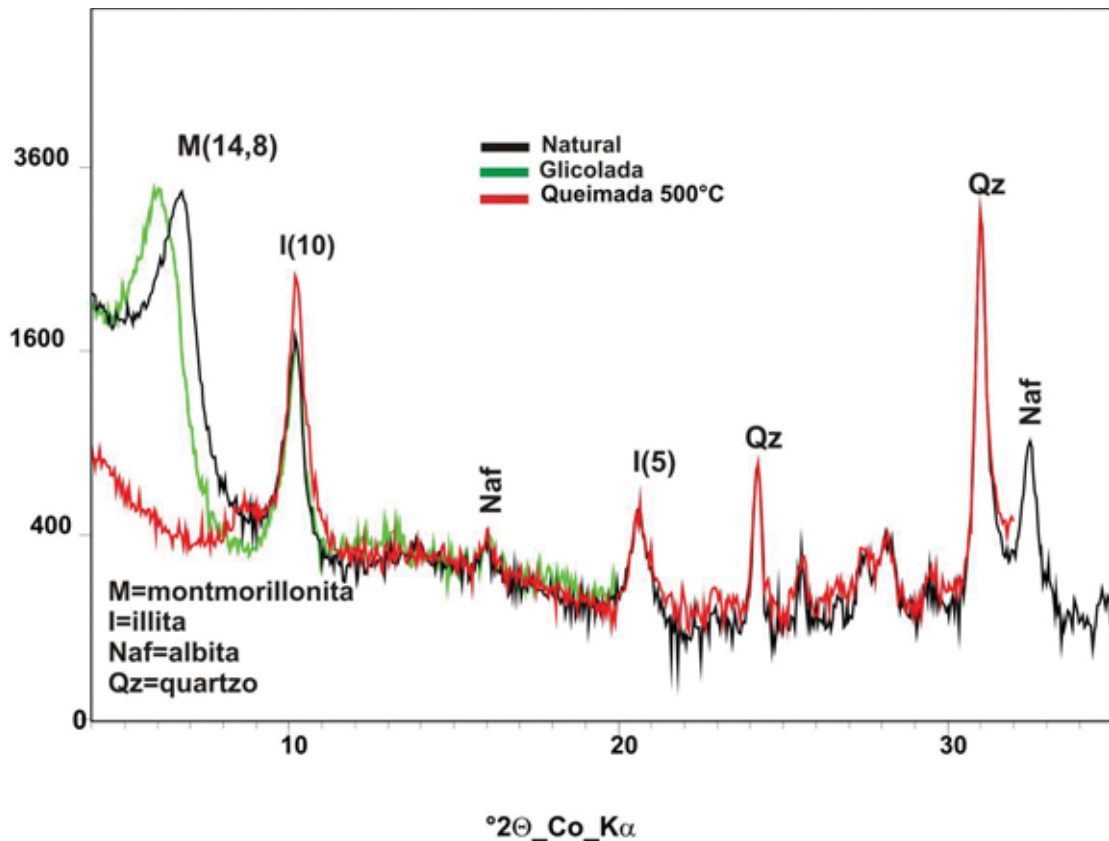
12,5 Å - uma camada de água no espaço intercâmara mais K e/ou Na

14,15 Å - duas camadas de água no espaço intercâmara mais Ca e/ou Mg

18 - três camadas de H<sub>2</sub>O no espaço intercâmara e poucos cátions

Muitas montmorillonitas, principais representantes das esmectitas, quando saturadas com sódio expandem a distâncias interplanares basais ( $d_{001}$ ) indefinidos, significando que camadas individuais 2:1 se dissociam e dispersam completamente. Em geral a saponita e bedeilita tem sua carga nos tetraedros (ou seja, mais próxima do espaço intercâmara), sendo a separação difícil a menos que estejam saturadas com Li que, por encontrar-se solvatado com várias camadas de água, é retido com menos força.

Para as amostras naturais as esmectitas apresentam o espaçamento (001) entre 12 e 15Å deslocando-se para 17Å com etilenoglicol e 18Å com glicerol. Quando queimada a 500°C a distância interplanar é reduzida para 9,6-10Å (figura 4.3).



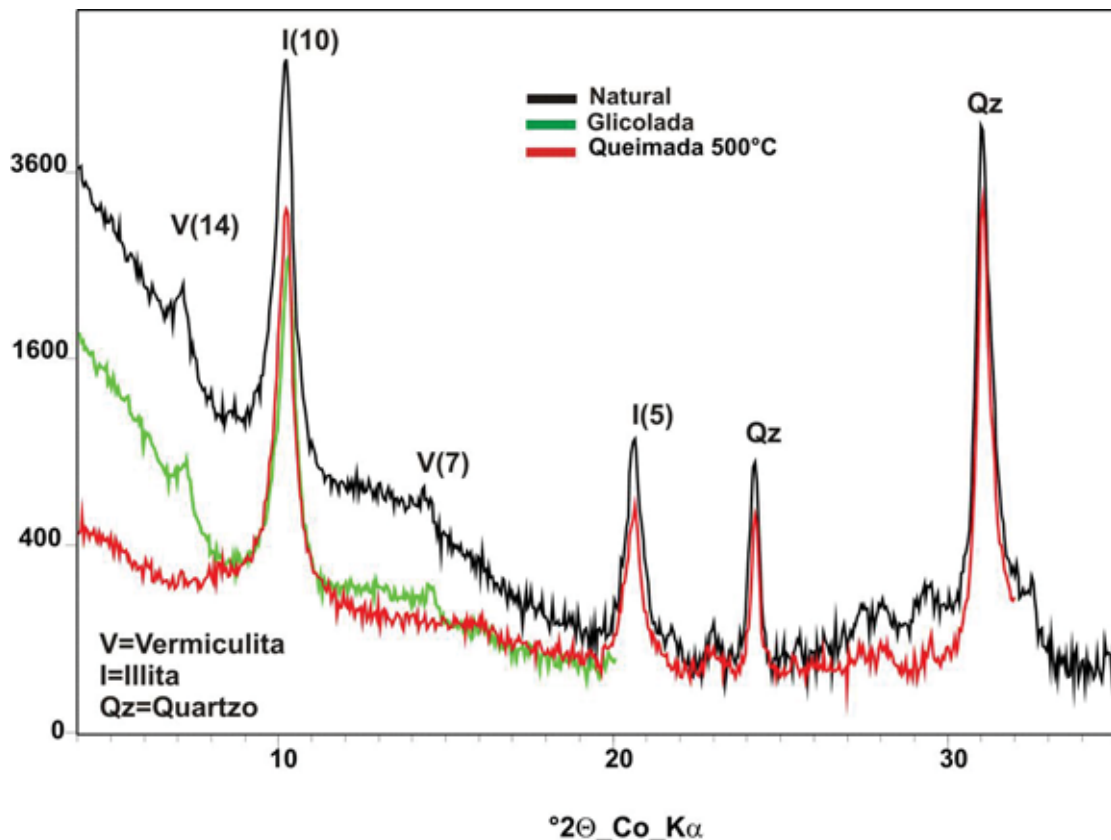
**Figura 4.3** – Amostra contendo illita, esmectita e estratificados irregulares que causam a assimetria observada em 14,8Å. Estes com o aquecimento retraem para 12Å e a esmectita para 10Å aumentando a intensidade do pico 10Å da illita.

As esmectitas dioctaédricas apresentam a reflexão (060) entre 1,49 e 1,52Å enquanto as trioctaédricas entre 1,53 e 1,54Å .

A diferença entre esmectita com alta e baixa carga se estabelece mediante a saturação com potássio e o conhecimento do deslocamento da distância (001): alta carga negativa, vai para 10,4 Å; baixa carga negativa, vai para 12,4 Å. As espécies que não se contraem tendem a apresentar baixa carga na folha octaédrica a qual está localizada mais afastada do espaço intercamada. As esmectitas com baixa carga tendem a ser autigênicas enquanto as de alta carga se originam na transformação de minerais (Exemplo: illita → esmectita)

### **Vermiculitas**

Caracteristicamente contém  $Mg^{2+}$  entre as camadas e a água é expelida por aquecimento a 500°C reduzindo a distancia entre os planos basais de 14Å para 9-10Å (Figura 4.4). A vermiculita se diferencia das esmectitas por ter maior carga nas camadas tetraédricas, o que faz com que fiquem mais próximas do espaço intercamada, motivo pelo qual sofre expansão limitada ou nenhuma que estas ficam mais próximas dos espaços intercamada, motivo pelo qual sofre expansão limitada ou nenhuma.



**Figura 4.4** – Amostra contendo illita com pouca assimetria do pico 10Å e vermiculita que não expande com etilenoglicol, mas o aquecimento a 500°C destrutura os planos basais desaparecendo o pico 14 Å

Na maioria das vezes o que se observa nas amostras de argilas naturais é uma mistura de argilominerais, de forma individual e/ou estratificados de dois ou mais componentes, como observado nas figuras 4.5 e 4.6. Entre menor cristalinidade e maior a complexidade dos componentes à sua identificação fica mais difícil, sendo necessários tratamentos adicionais aos citados acima.

Vermiculita e esmectita gradam em relação à carga da camada (formam uma série) e o limite é 0,6 para fórmula unitária  $O_{10}(OH)_2$ . Acima deste valor são vermiculitas e abaixo esmectitas (Eslinger & Pevear, 1988)

### **Interestratificados**

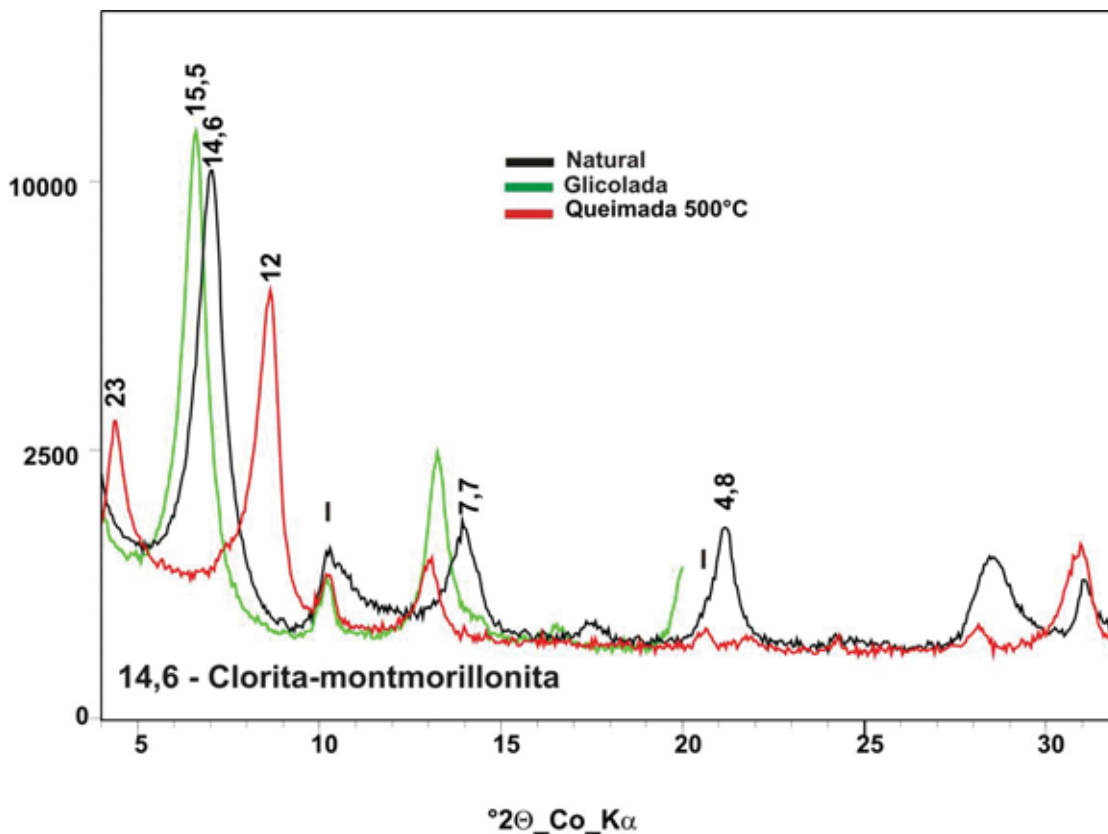
Geralmente são formados pelo empilhamento de dois ou mais tipos de argilominerais. Este empilhamento é regular quando possui uma estrutura cujo comportamento aos Raios X

se manifesta como um eixo C igual à soma dos períodos, formando o motivo de repetição. Por exemplo, um mineral interestratificado formado pela alternância regular de folhas em 10 e 14 Å, neste caso a primeira reflexão (001) se situa em 24 Å. O diagrama de difração de uma amostra orientada apresenta uma série de harmônicos (00L) e correspondem a planos paralelos aos planos basais (001) que cortam o eixo  $\underline{C}$  da cela unitária do cristal em frações (por exemplo a  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{3}$ ).

Alguns tipos de interestratificados regulares são encontrados na natureza e, às vezes, possuem nomes específicos (Fauer, 1991) (Figuras 4.5 e 4.6):

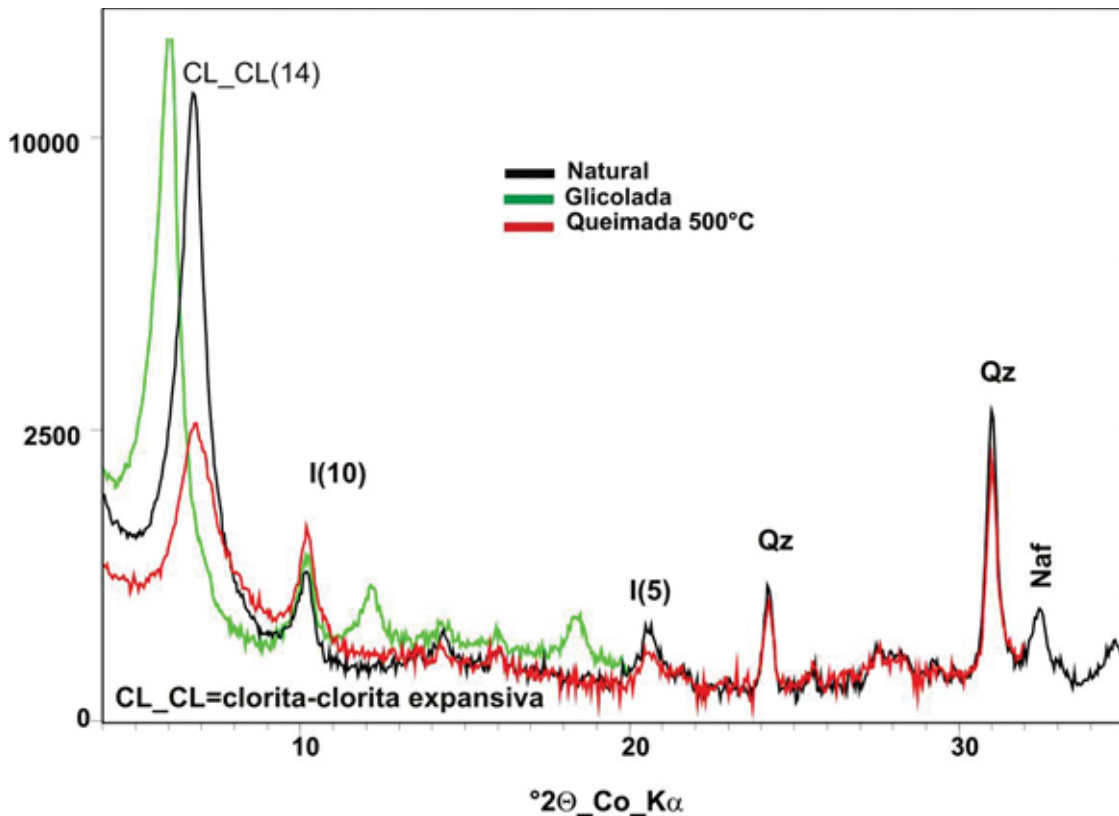
- 10<sub>I</sub>-14<sub>CL</sub>
- 10<sub>I</sub>-14<sub>V</sub> *rectorite*
- 10<sub>I</sub>-14<sub>Sm</sub> *allevardite*
- 14<sub>CL</sub> - 14<sub>Sm</sub> *corrensita*
- 14<sub>CL</sub> - 14<sub>V</sub>
- 14<sub>Sm</sub> - 14<sub>V</sub>

Onde os subíndices significam: CL=clorita; Sm=esmectita; V=vermiculita e I=illita



**Figura 4.5** - Amostra de argila da Formação Corumbataí contendo illita e estratificado regular clorita-montmorillonita.





**Figura 4.6** – Mineralogia de uma amostra contendo estratificado regular clorita-clorita expansiva além de illita.

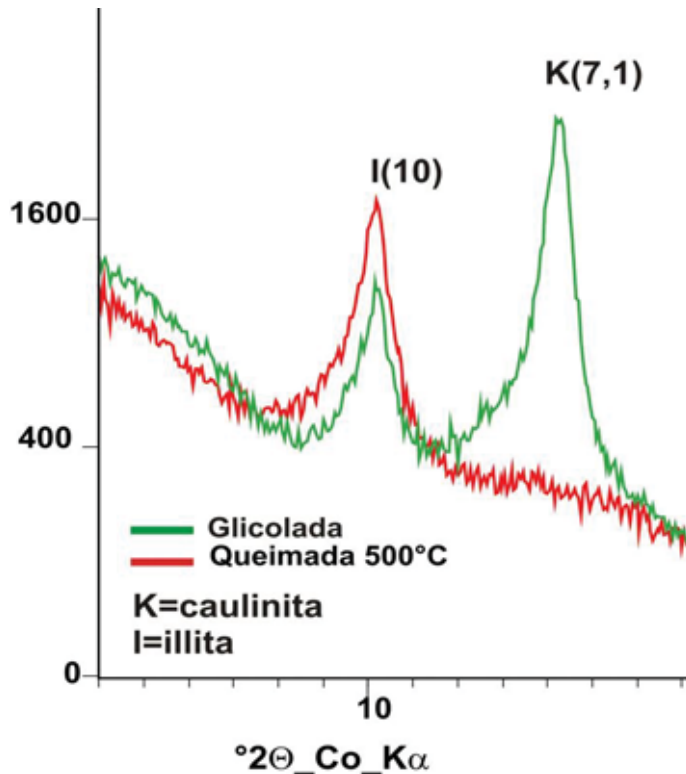
Quando o empilhamento é desordenado, de dois ou mais tipos de argilominerais, a ausência de regularidade ao longo do eixo C se traduz aos raios X por reflexões irracionais, mas relacionadas com as reflexões normais das folhas constituintes. As reflexões obtidas, chamadas efeitos de ponte, se situam entre reflexões próprias dos minerais constituintes.

Conforme for a contribuição de um mineral à interstratificação, o efeito de ponte se situa mais ou menos próximo à reflexão correspondente ao argilomineral dominante. A intensidade das reflexões é variável tornando extremamente difícil avaliar a porcentagem de estratificado em uma amostra.

Na figura 4.7 pode ser observado este efeito à esquerda do pico 10Å ( $d_{001}$ illita) onde a saída de potássio propicia a entrada de água, porém, com dominância de camadas illíticas. A mesma assimetria também pode ser observada à esquerda do pico 7,3Å ( $d_{001}$ caulinita). Os dois picos estão relacionados a reflexões de esmectita, estas não definidas no gráfico devido à sua baixa estabilidade, configurando um quadro de alta lixiviação:

illita → esmectita → caulinita





**Figura 4.7** – Assimetria dos picos por efeito da alteração dos argilominerais

#### **4.5-Distribuição de tamanho de partícula**

Nas aplicações cerâmicas comuns, a granulometria fina contida nas matérias primas tem que proporcionar uma superfície específica adequada às interações/reações que ocorrem em função do processo de fabricação e produto visado. Nas massas o formato das partículas e a umidade são importantes na conformação uniforme das peças, desta forma a desagregação/moagem deve suprir as necessidades do produto final, uma vez que as diferentes matérias primas quando moídas nas mesmas condições proporcionam distribuição granulométrica diferenciada em função do estado de agregação das partículas.

A superfície específica (SE) é definida como a razão entre a superfície externa da partícula e o volume real, consequentemente quanto menor a partícula, maior é a superfície específica total de um material. Por exemplo, para um cubo de lado L,  $SE=6/L$  (maior L, menor SE).

Os valores de SE para superfícies irregulares, tais como os cristais de argilominerais (principais constituintes finos), são maiores que para formatos ideais, já que a superfície

externa é maior e o volume menor. Em termos globais a SE de um pó é igual à soma da superfície das partículas do pó dividido pela somatória do volume real das partículas componentes.

A importância da SE reside no fato de que as reações químicas e transformações físicas durante a queima ocorrem na superfície de contato e este é maior quando a distribuição de tamanho das partículas se encontra num intervalo de tamanhos menor. Esta distribuição granulométrica é representada na forma de diagramas de frequência ou acumulativos e representa o aspecto dimensional dos pós (proporção de partículas em função da dimensão).

Nas faixas granulométricas de moagem de matérias primas para cerâmica, a variação da distribuição granulométrica em função do tempo de moagem se manifesta como um deslocamento da curva acumulativa para os finos, ou seja, age sobre todas as partículas aproximadamente da mesma forma, motivo pelo qual um critério usado frequentemente para avaliar o progresso da moagem (mantendo fixos os outros parâmetros) é determinando o resíduo retido numa determinada peneira.

#### **4.6-Comportamento de queima**

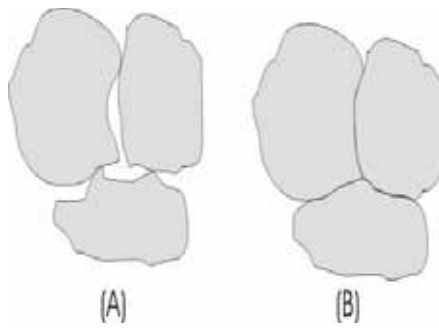
Assim como as reações de intemperismo químico, as reações de sinterização ocorrem a partir da superfície das partículas e, dependendo de sua natureza, pode influenciar a magnitude e a taxa de reação.

Os tratamentos térmicos nas argilas e massas argilosas causam alterações de peso e volume, promovem alterações em ligações atômicas, aceleram a difusão dos mesmos, reduzem a porosidade e área específica e modificam as propriedades. Assim, a contração que uma determinada argila seca sofre com o aquecimento depende da porosidade inicial, da temperatura e do tempo de aquecimento, principalmente na temperatura máxima. Quando se varia a composição, as reações de sinterização variam em qualidade e/ou quantidade, modificando as propriedades dos corpos queimados.

No processo de secagem a água está distribuída em posições entre as partículas (água livre), retida nos poros, adsorvida, e fazendo parte do reticulado. Ao remover a água livre, as partículas se aproximam e a contração sofrida pelos corpos é diretamente proporcional ao volume de água retirada (Reed, 1995). Neste estágio, água fica retida nos poros após as partículas entrarem em contato e sua remoção provoca pouca ou nenhuma contração e,

segundo Van Vlack (1973), em casos especiais há evidências de que ocorre leve expansão devido ao desaparecimento de forças capilares do líquido. Os produtos cerâmicos fabricados por prensagem apresentam pouca ou nenhuma água entre as partículas, não sofrendo grandes contrações. A água adsorvida é aquela que está presa à superfície por forças atrativas de Van der Waals, sendo assim, sua grandeza depende da superfície específica e, no caso de produtos cerâmicos contendo boa proporção de partículas de dimensões coloidais, os valores são relativamente grandes. A água do reticulado é aquela que faz parte da estrutura do cristal, como a encontrada entre as camadas dos cristais de montmorillonita e a que resulta da remoção de hidroxilas dos argilominerais. A contração máxima durante a secagem ocorre quando está sendo removida a água entre as partículas (livre), pelo que uma distribuição uniforme da água durante esta etapa inicial da secagem é vantajosa, para que a contração ocorra uniformemente, pois se for anisotrópica, podem ocorrer trincas devido a contrações locais desiguais. Um material não plástico também funciona como uma fonte de tensões, quando materiais plásticos se contraem em seu redor.

A queima reduz a área superficial e volume aparente total (Figura 4.8) e aumenta a resistência mecânica, sendo que os mecanismos dominantes atuando na sinterização não são sempre os mesmos: A temperaturas baixas ocorrem reações de pre-sinterização como é a secagem, decomposição de compostos orgânicos, vaporização da água química combinada, desestruturação dos argilominerais, oxidação de metais e dissociação de carbonatos, provocando mudanças nas propriedades cerâmicas, menos acentuadas que na seguinte etapa, onde a temperatura é suficiente para que ocorra uma difusão atômica significativa, com crescimento do tamanho médio dos grãos o que pode ocorrer, segundo Van Vlack (1973), por quatro mecanismos: 1) difusão nos contornos e/ou interior, 2) escoamento viscoso ou plástico, 3) materiais voláteis evaporam em superfícies convexas e condensam em superfícies côncavas devido a diferenças na pressão de vapor, 4) a energia de superfície do sólido é maior nas superfícies convexas que nas côncavas implicando no arredondamento dos contornos de grão e redução da energia de superfície. Os mecanismos de crescimento dos grãos na ausência de fase fluída (produtos cerâmicos porosos) consistem na movimentação de átomos superficialmente (contorno de grão) ou por difusão ao estado sólido, sendo lentos quando comparados aqueles envolvendo fase líquida (Reed, 1995).

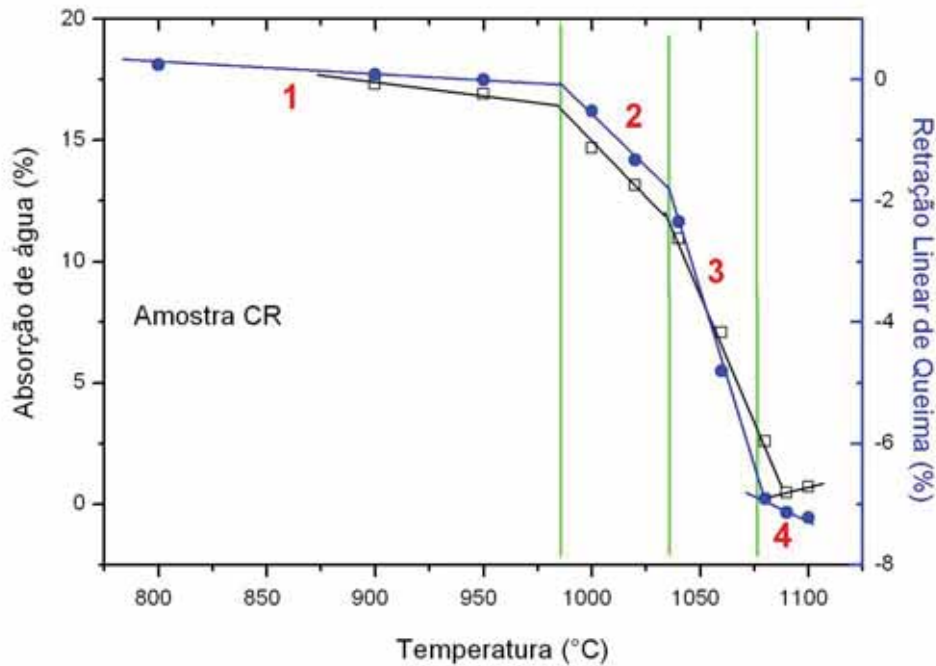


**Figura 4.8** Redução da superfície específica dos grãos por arredondamento

Os materiais para cerâmica processados por via seca apresentam distribuição granulométrica variada em função dos processos de moagem, ocorrendo vários graus de desagregação dos verdadeiros grãos, a qual é maior para as argilas do topo, que sofreram maior alteração. Considerando que a sinterização de materiais cerâmicos depende significativamente da distribuição de tamanho dos grãos (ou da porosidade dos corpos), peças fabricadas com alta pressão, menor faixa de tamanho de poro e alta densidade a verde podem atingir maior densidade após a sinterização.

Para uma determinada massa utilizada na indústria, o empacotamento e a composição são praticamente constantes para determinadas condições de fabricação (sem considerar eventuais contaminantes) No caso de testes de matérias-primas busca-se composições que atendam um determinado ciclo de queima o mais próximo da rotina da fábrica, ou seja, para tal avaliação são medidas propriedades cerâmicas em função do grau de sinterização alcançado, tais como absorção de água (AA), retração linear de queima (RLQ) e resistência mecânica, a qual normalmente é avaliada medindo a tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF).

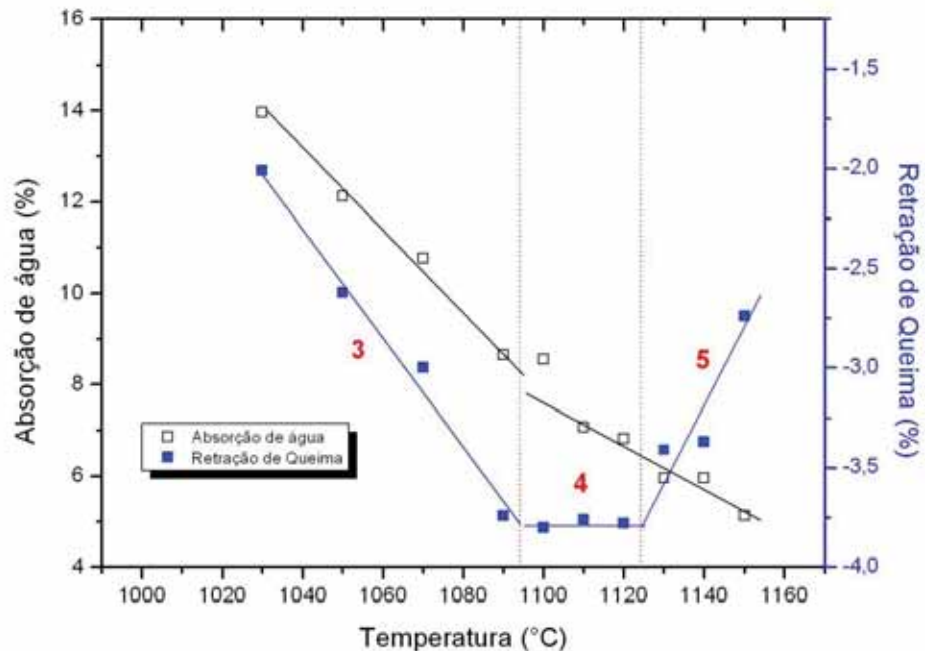
O procedimento básico para testar uma argila ou a proporção de dois ou mais matérias-primas para compor uma massa é medindo estas propriedades, lembrando que para peças esmaltadas, os tratamentos da superfície deverão ser adequados à base cerâmica.



**Fig. 4.9** Retração linear de queima (●) e Absorção de água (□) em função da temperatura de queima (Moreno, 2009)

Para exemplificar, a figura 4.9 mostra o comportamento de queima de uma amostra de argila vermelha da Formação Corumbataí, onde dados experimentais de absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLQ) são lançados em função da temperatura (gráficos de gresificação). Observa-se que, inicialmente, ocorre uma leve retração (intervalo 1), causada pelas reações de pré-sinterização. A seguir (intervalo 2) o mecanismo dominante é a migração de átomos localizados nos pontos de contato ou provenientes de grãos pequenos que aumentam as áreas de contato (Van Vlack, 1973), minimizando a superfície total e os vazios, causando retração. Neste faixa de temperatura o raio das partículas não sofre mudanças significativas e, se ocorre fase líquida, limita-se a uma película superficial muito fina. No segmento de reta 3 observa-se uma inclinação mais acentuada, e a redução do volume se dá via fase líquida, ou seja, ocorre fusão parcial com aumento gradativo, variando o raio dos grãos para valores cada vez menores. A relação permanece praticamente linear até a ocorrência de reações de decomposição com liberação de gases e consequente redução da taxa de retração linear devida à formação de novos poros pelo aumento da pressão dos gases (Barba et al, 1977) (Figuras 4.9 e 4.10). A absorção de água permanece quase horizontal no intervalo 4 da figura 4.10, devido a que a maioria dos poros ainda estão fechados, embora a

retração apresenta variação (Reed, 1995). Por outra parte, a AA não necessariamente atinge o valor zero, como pode ser observado comparando as figuras 4.9 e 4.10.



**Figura 4.10** RLQ (■) e AA (□) em função da temperatura na faixa onde ocorre formação de fase líquida (Modificado de Prado, 2007)

Na figura 4.10 a absorção de água (AA) continua caindo durante todo o intervalo de “estabilidade” da retração (segmento de reta 4), embora com taxa menor, devido à superposição dos mecanismos de fechamento dos poros iniciais e formação de novos poros pela liberação de gases.

Desta forma, as propriedades retração linear de queima (RLQ) e absorção de água (AA) refletem as reações que ocorrem durante a sinterização e serve como base para conhecer o comportamento de queima das argilas, auxiliarem na preparação de misturas e indicar caminhos mais seguros de correção das propriedades do produto acabado.

## 5 -MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1-Seleção e coleta de amostras

Os critérios para seleção de amostras foram baseados no grau de alteração, posição dentro da coluna estratigráfica, localização das minas e porção exposta da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí.

A tomada de amostras foi realizada em quatro etapas e o material coletado em forma de calha. Cada etapa do trabalho é apresentada no capítulo 6 (Resultados) na sequência em que foi realizada, na forma de subcapítulos denominados **6.1; 6.2; 6.3 e 6.4**

**Etapa 1 - Amostras para entender o comportamento de queima. Neste grupo são incluídas três minas com características cerâmicas diferentes:**

Cr – porção média inferior da mina Cruzeiro, material de médio a duro, considerado de boa qualidade para pisos e revestimentos pelos fabricantes;

G – porção da base da mina Granusso de consistência maciça, cor vermelho arroxeadado;

Pi2 – material plástico, arroxeadado da porção superior da mina Pieroni, não sendo apropriado para pisos e revestimentos;

Pi3 – material amarelado, mais alterado localizado acima de Pi2, também considerado rejeito por ser muito refratário, devido à alta lixiviação.

**Etapa 2 – Amostras para preparação de misturas com base na absorção de água das argilas individuais** (quatro minas e seis amostras). Neste grupo foram incluídas duas amostras da etapa 1 (Pi2 e Pi3), foi realizada nova coleta de Cr (Cruzeiro) e foi coletada uma nova amostra da porção intermediária da mina Pieroni (Pi1), abaixo de Pi2, a qual é utilizada na indústria de pisos e revestimentos. Também foram incorporadas

Pg – amostra da porção superior da frente de lavra da mina Paganotti

Pt – Amostra da porção intermediária da mina Partezani

**Etapa 3 – Amostras para preparação de massas com base nos gráficos de consistência obtidos com o aparelho de Vicat-Cone.** Este grupo inclui as mesmas amostras da etapa 2, as quais foram utilizadas para os testes iniciais. Posteriormente o método

foi aplicado a outro lote de amostras representativo das argilas da região do polo cerâmico de Santa Gertrudes (30 amostras e 8 minas) (Rocha, 2012):

- CF1 e CF2 – Duas minas do mesmo proprietário, Cristofolletti, a segunda muito plástica e alterada, foram coletadas duas amostras (CF2\_1, CF2\_2) e três da primeira (CF1\_1, CF1\_2 e CF1\_3)
- Cr1 e Cr2 – Duas frentes de lavra da mina Cruzeiro: amostras Cr1\_1, Cr1\_2 e Cr1\_3 da porção intermediária e três de Cr2 (Cr2\_1, Cr2\_2 e Cr2\_3), esta mais alterada que Cr1
- Pg – quatro amostras do perfil, sendo da base para o topo: Pg\_1, Pg\_2, Pg\_3 e Pg\_4
- Pi – Quatro amostras do perfil: Pi\_1, Pi\_2, Pi\_3, Pi\_4, ordenadas da base para o topo
- Pt1, Pt2 - duas minas muito próximas, quatro amostras para a primeira e três para a segunda abrangendo o perfil e cada uma;
- Tu – três amostras: Tu\_1, Tu\_2, Tu\_3. Esta mina se caracteriza pelo seu conteúdo alto de carbonatos, necessitando de moagem mais fina para evitar defeitos causados pela liberação tardia dos gases. Atualmente está desativada

**Etapa 4 - amostras da Formação Tatuí da região de Cesário Lange**- Entre as amostras coletadas foram selecionados os estratos mais espessos para compor massas visando propriedades cerâmicas semelhantes (City\_A, City\_E, Argilar\_M, Argilar\_T, Moinho\_C, Cascalho). A coleta nas minas da Formação Tatuí foi orientada pela Cerâmica City, na região de Cesário Lange, que fabrica blocos cerâmicos.

## **5.2-Tratamento preliminar dado às amostras**

Secagem das amostras ao ar e posteriormente a 60°C em estufa por 24h e moagem em moinho de martelo (marca Servitec) com peneira 1,0mm estabelecendo um limite de tamanho de grão peneirando o pó em malha ASTM n°35 (abertura de 0,5mm) para preparação de corpos de prova ou ASTM n°45 para a determinação da distribuição granulométrica por difração a Laser.



### **5.3-*Caracterização mineralógica e química***

A mineralogia principal foi determinada por difração de raios X (equipamento Siemens D5000) com radiação  $\text{CoK}\alpha$  (filtro de ferro) ou  $\text{CuK}\alpha$  (filtro de níquel) e velocidade  $3^\circ(2\theta)/\text{min}$ . As determinações foram feitas na amostra total e fração menor que duas micras obtida desagregando em água deionizada a amostra moída e posterior sedimentação da fração maior que  $2\mu\text{m}$  segundo a Lei de Stokes. A suspensão com a fração menor que  $2\mu\text{m}$  foi centrifugada para eliminar o excesso de água, sendo depois depositada em lâminas de vidro (ficando orientadas), secas a temperatura ambiente e analisadas na forma natural, tratadas com etilenoglicol e queimadas a  $500^\circ\text{C}$  (Gomes, 1984).

A análise química dos elementos maiores reportada na forma de óxidos foi obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (em aparelho Philips PW 2510) em pastilhas de vidro utilizando como fundentes o metaborato e tetraborato de lítio

### **5.4-*Distribuição granulométrica após a moagem***

Nas primeiras etapas do desenvolvimento do trabalho a distribuição granulométrica foi determinada em peneiras e nas seguintes em granulômetro por difração a Laser utilizando aproximadamente um litro de suspensão aquosa apropriada defloculada com duas gotas de hexametáfosfato de sódio 10% e 15-45 segundos de ultrassom, aplicado em etapas observando a variação do sinal mostrada no equipamento.

### **5.5-*Corpos de prova***

Para a moldagem dos corpos de prova é necessária uma umidade mínima do pó que proporcione plasticidade suficiente e mobilidade às partículas quando é aplicada a pressão de prensagem, devendo ter fluidez para preencher o molde uniformemente. Isto se consegue através de umidificação, peneiramento e descanso para homogeneização, aplicados nesta sequência, etapa conhecida como granulação devido à formação de aglomerados de partículas. A umidificação é realizada em laboratório borrifando água (quantidade previamente calculada) sobre amostra disposta sobre uma balança.

Após granulação (de 8 a 9,5% de umidade, escolhendo um valor para cada conjunto de amostras estudado) e homogeneização (em saco plástico com descanso de 24h e com o

mínimo de ar) os corpos de prova foram prensados em molde de 7x2cm ou 10x3,5cm de tal forma que a densidade das peças verdes fosse constante (1,8 ou 2,0g.cm<sup>-3</sup>). Para cada amostra/mistura foram confeccionadas pelo menos 5 peças.

### **5.6-Queima e propriedades cerâmicas**

Foi usado um forno para laboratório (Maitec – modelo FE50RP) com controle de temperatura ficando dois minutos na temperatura máxima nos ensaios para revestimento e 2h para cerâmica estrutural, sendo que foram usadas temperaturas compreendidas entre 800°C e 1100°C. Foram medidas e/ou calculadas diversas propriedades cerâmicas: absorção de água (AA); retração linear de secagem (RLS) e queima (RLQ), tensão de ruptura à flexão (TRF), perda ao fogo (PF), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (d).

### **5.7-Tratamento dos dados**

As propriedades cerâmicas das amostras foram calculadas conforme Van Vlack (1973) e obtida a média de cinco corpos de prova com o respectivo desvio padrão. Os gráficos foram obtidos usando os programas: Exel, XPert\_Plus, Origin 8.0, Corel Draw 13.0.

### **5.8-Preparação de massas**

Os ensaios específicos de classificação e preparação de massas receberam tratamentos separados, uma vez que os procedimentos são diferentes.

#### **a)- Preparação de massas a partir da absorção de água (AA) das matérias primas**

A absorção de água dos corpos de prova queimados das amostras coletadas foi determinada em cinco corpos de prova para cada amostra, variando a temperatura máxima de queima. As condições de prensagem foram: umidade de 9% controlando a quantidade de amostra (19 g), molde de 7x2 cm e pressão aplicada variável entre as amostras de forma a atingir uma densidade constante (2g/cm<sup>3</sup>), valor desejado para as composições posteriormente realizadas entre as amostras de argila.

Foram feitas misturas binárias e ternárias nas mesmas condições que as amostras individuais, visando obter uma absorção de água (AA) de 6.5% (BIIb na classificação ABNT, 1997). As misturas binárias foram preparadas calculando as proporções ( $X_1$  e  $X_2$ ) dos componentes da mistura final mediante a equação  $AA_m = X_1.AA_1 + X_2.AA_2$ ; sendo  $X_1+X_2=1$ ; desta forma  $AA_m = X_1.AA_1 + (1-X_1).AA_2$ . As misturas ternárias foram obtidas por cálculos binários utilizando a equação anterior, para uma suposta absorção de água intermediária, valor este utilizado em um cálculo subsequente para atingir a absorção de água pretendida.

***b)- Preparação de massas a partir de relações argila/água (gráficos de consistência) utilizando o Aparelho de Vicat-Cone***

Nesta etapa, foram utilizadas as mesmas amostras do item anterior (a) acrescentando duas amostras rejeitadas ( $Pi_2$  e  $Pi_3$ ), para entender sua influencia nas composições. O procedimento de preparação dos corpos de prova é o mesmo da primeira etapa

Com o aparelho de Vicat-Cone adaptado (Vaillant, 2008), onde a sonda é substituída por cone de  $30^\circ$ , foram realizadas medidas de consistência de pastas. Entretanto o molde original do equipamento (cone truncado) é grande e requer quantidades elevadas de argila moída, motivo pelo qual foi substituído por cilindro de polipropileno de 4cm de diâmetro interno, 4,8cm de altura e 2mm de espessura, uma vez que os ensaios visam uma comparação relativa entre as amostras. Para dimensionar as diferenças introduzidas, foram realizadas medidas na amostra  $Pi_3$ , com o molde original ( $Pi_3^*$ ) e com o molde cilíndrico de menor volume.

Para cada ponto da curva foram pesados 100,0g de amostra seca a  $70^\circ C$  durante 24h e misturada com auxílio da espátula, inicialmente com 25ml de água (medidos com bureta de 25ml) e posteriormente pequenas adições até a obtenção de uma massa trabalhável que, após homogeneização foi transferida para o molde disposto sobre o vidro que acompanha o equipamento, sendo compactada adequadamente, procurando deixar a superfície uniforme e com o mínimo de vazios. A ponta do cone foi ajustada na altura da superfície da massa, e as leituras foram realizadas 30s após soltar a haste. As medidas foram repetidas, após virar o cilindro e reacomodar a massa (4 leituras). Os outros pontos foram feitos pesando novamente 100g de amostra e aumentando o volume de água em 1 ou 2 ml, medidos com a bureta. Também foi ensaiada uma massa preparada com as amostras Cr e  $Pi_1$  na proporção de 50%,

pois esta mistura era usada rotineiramente numa fábrica na ocasião da coleta. Outras duas misturas foram preparadas de tal maneira que sua localização nos gráficos de consistência fosse próxima a esta. Posteriormente as amostras e misturas foram queimadas em forno de queima rápida para laboratório marca INTI modelo FSQC-1300.

Para combinar argilas componentes de uma massa foi aplicada a Regra de Lever (em etapas sucessivas quando se combinam mais de duas matérias primas). Esta regra é conhecida como “regra da alavanca” onde dois componentes (por exemplo, A e B) são ligados por uma reta e entre eles é selecionado um ponto (P) que define a proporção de cada um, ou seja, a quantidade de A na mistura é proporcional à medida do segmento oposto. Um exemplo de cálculo é ilustrado na figura 6.4.12.

## **6- RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados desta pesquisa são apresentados em quatro subcapítulos, numa seqüência evolutiva dos conhecimentos adquiridos sobre aspectos que envolvem as características individuais das argilas e suas combinações ou massas cerâmicas como são conhecidas: 6.1- Estudos Preliminares; 6.2- Mistura de Argilas da Formação Corumbataí com base na absorção de água de corpos de prova das matérias primas queimados; 6.3- Preparação de Massas com Argilas da Formação Corumbataí tendo como base a resistência à deformação de pastas utilizando o Aparelho de Vicat-Cone; 6.4- Aplicação da técnica do Vicat-Cone em argilas para cerâmica vermelha.

### **6.1-Estudos Preliminares**

Os estudos iniciais, relacionadas aos processos para obtenção de produtos cerâmicos, foram realizados com amostras da Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP) visando conhecer o comportamento das argilas em diferentes situações. Este Pólo é responsável por mais de 60% da produção brasileira de placas cerâmicas para revestimento, com ~20 empreendimentos mineiros em atividade e cerca de 50 empresas atuando na região. A maioria delas usa a matéria-prima extraída da Formação Corumbataí.

As argilas da Formação Corumbataí, na região do polo, tem como componentes principais argilominerais illíticos associados com outros como clorita, montmorillonita, caulinita, além de quartzo, carbonatos, feldspatos e hematita. Foram estudadas quatro amostras de três minas da Formação Corumbataí (Cruzeiro-Cr, Granusso-G e Pieroni-Pi2 e Pi3) determinando, além das propriedades cerâmicas a composição química, mineralógica e distribuição granulométrica após moagem.

A análise do comportamento apresentado pelas peças cerâmicas confeccionadas com as matérias primas e queimadas em várias temperaturas permitiu calcular misturas com absorção de água (AA) ou retração linear de queima (RLQ) predeterminada para uma temperatura máxima de queima. Estas misturas foram testadas para avaliar as causas das

diferenças em relação ao valor esperado. No final deste subcapítulo, em anexo, são apresentadas as tabelas com os dados obtidos nos diferentes aspectos abordados e que serviram para a construção dos gráficos apresentados.

### **6.1.1- Descrição das amostras**

As amostras utilizadas nesta etapa (CR, G, Pi2, Pi3) foram escolhidas de forma que pudessem fornecer informações sobre diferenças no comportamento de queima e conseqüentemente nas propriedades cerâmicas, bem como mineralógicas e químicas, visando entender os mecanismos envolvidos nos processos cerâmicos.

As duas argilas da mina Pieroni (Pi2 e Pi3) pertencem ao topo e apresentam diferenças significativas nas suas características, sendo Pi3 de cor amarelada e localizada logo abaixo do solo e Pi2, de cor roxa, localizada logo abaixo de Pi3 (Christofolletti, 2003). Estas argilas não são utilizadas pela indústria cerâmica, uma vez que individualmente não atendem os requisitos das matérias primas para revestimentos fabricados atualmente e necessitam de estudos para analisar seu potencial. As amostras G e CR pertencem à porção inferior e intermediária inferior das minas Granusso e Cruzeiro, respectivamente, e são conhecidas como argilas duras, sendo que a G (siltito argiloso roxo maciço) está localizada na base da coluna (Costa, 2006) e CR (siltito variegado) a uma altura de aproximadamente 13m da base, de um total de 44m (christofolletti, 2003).

### **6.1.2- Caracterização química e mineralógica**

A composição química das amostras de argila (Tabela 6.1.1) proporciona um complemento para a análise dos gráficos de difração mostrados na figura 6.1.1, os quais correspondem à amostra total das argilas estudadas. Com estas informações foram feitas as seguintes observações:

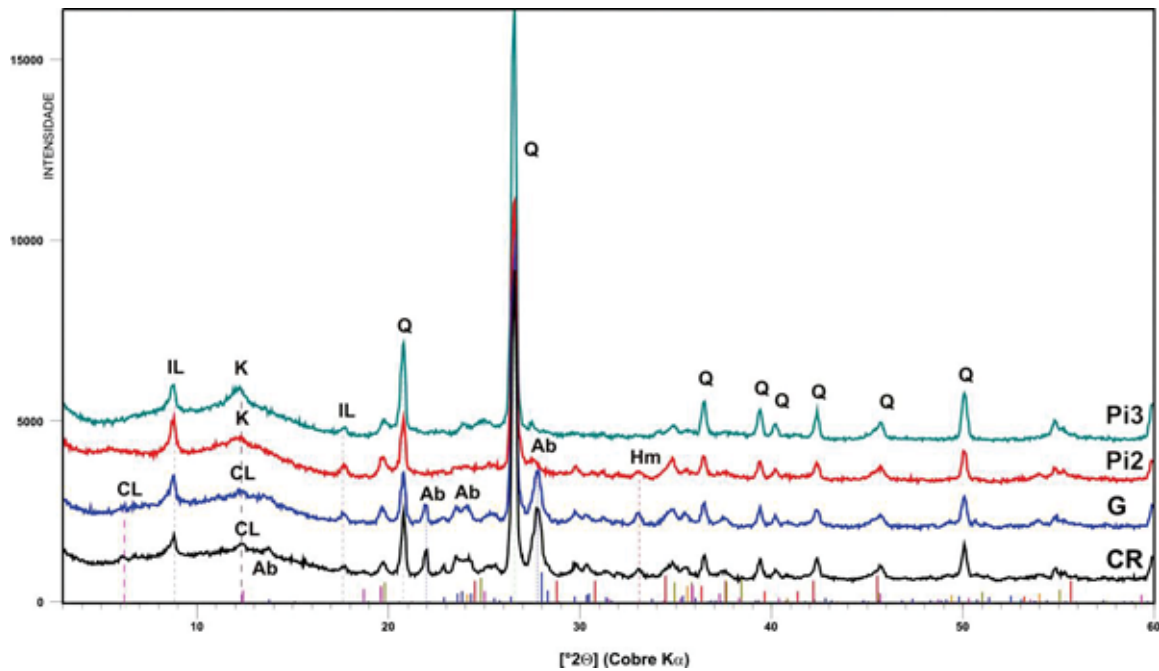
- As quatro amostras contém argilominerais da família das illitas, sendo que nas amostras da parte inferior das minas (CR e G) o teor de  $K_2O$  (%) é maior e permite fazer uma estimativa do conteúdo relativo de illitas, pois os feldspatos dominantes nestas argilas são sódicos e não há outro mineral com grandes quantidades de K. Os compostos denominados illitas constituem um grupo e, de acordo com Meunier e Velde (2004), nos ambientes naturais dificilmente é formada uma illita pura,

observando-se assimetria de pico nas argilas sedimentárias por estar constituída por dois picos gaussianos, um largo localizado um pouco acima de 10Å (mal cristalizado) e um fino (bem cristalizado) em 10 Å;

- Pi3 apresenta picos largos em ~ 24, 14 e 7Å quando é analisada a fração <2µm como pode ser observado na figura 6.2.3 (etapa 2) onde é analisada esta fração das amostras. Estes correspondem a estratificações irregulares de argilominerais expansivos-illita com domínio daqueles (14Å + 10Å) indicando estado de transição para argilominerais expansivos devido à perda gradativa de K. Como resultado, os gráficos de DRX apresentam uma série de picos mal definidos entre as posições 10 e 7Å e acima de 14Å que refletem estruturas próximas à caulinita. O teor de K<sub>2</sub>O é o menor entre as quatro amostras e o pico principal da illita é largo (mal cristalizado) indicando que o material sofreu forte lixiviação, uma vez que os elementos mais móveis, Ca e Na, estão praticamente ausentes. Para isto contribuem sua localização e a maior permeabilidade devido ao seu conteúdo maior de quartzo livre (tabela 6.1.1 e Figura 6.1.1)
- Pi2 contém principalmente illita e argilominerais do grupo da caulinita com boa cristalinidade, o que justifica o maior conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.(Tabela 6.1.1) Também há indícios de estratificados irregulares, principalmente para distancias interplanares maiores que 10 Å, devido a alterações causadas por intemperismo.
- G e CR, apresentam, além de illita, estratificados regulares cloríticos, sendo melhor estruturados na amostra CR onde os picos estão melhor definidos.
- Não foram detectados feldspatos em Pi2 e Pi3, indicando sua evolução para caulinita com lixiviação de sódio e ácido silícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ). Em CR o conteúdo de Na<sub>2</sub>O é maior confirmando seu maior conteúdo em albita em relação a G, em concordância com maior altura do pico principal na DRX;
- Identificaram-se outros minerais típicos destas argilas: hematita em G, CR e Pi2, calcita magnesiana e possivelmente dolomita em G e CR (Figura 6.1.1\_).
- A perda ao fogo maior de Pi2 e Pi3 é devida ao conteúdo maior de minerais hidratados como caulinita e hidróxidos de magnésio, como consequência da maior alteração intempérica.

**Tabela 6.1.1-** Composição química das amostras de argila em % de óxido (P.F. é perda de voláteis a 1000°C)

Am.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	Soma
Pi3	70,94	0,50	14,52	5,34	0,01	2,17	0,01	0,01	1,41	0,04	5,04	99,99
Pi2	64,55	0,55	16,28	5,99	0,03	3,01	0,07	0,67	2,62	0,07	5,43	99,27
CR	69,28	0,54	13,97	5,45	0,02	1,64	0,45	3,11	3,22	0,11	2,27	100,06
G	67,86	0,63	14,39	5,21	0,03	1,97	0,62	2,63	3,55	0,19	2,90	99,98



**Figura 6.1.1** - Gráficos de amostra total obtidos por difração de raios X para Pi3, CR, G e Pi2, onde CL=clorita, IL=illita, K=caulinita, Q=quartzo, Ab=albita, Hm=hematita. Radiação CoK $\alpha$  e velocidade 3°(2 $\theta$ )/min

### 6.1.3-Granulometria de moagem

A distribuição granulométrica após a moagem (figura 6.1.2) foi realizada por peneiramento a seco entre as malhas 35 (0,5mm) e 270 (0,053mm) e a úmido (devido a dificuldades de peneiramento) nas peneiras de #325 a #500, visando estimar a influencia da distribuição do tamanho dos grãos no empacotamento durante a prensagem dos corpos de prova. Observa-se no gráfico de frequência da figura 6.1.2 que as amostras da porção basal (G e CR) mostram distribuição granulométrica diferente, com G deslocada na direção dos mais finos. As amostras do topo também mostram diferenças, sendo que Pi3 apresenta menor

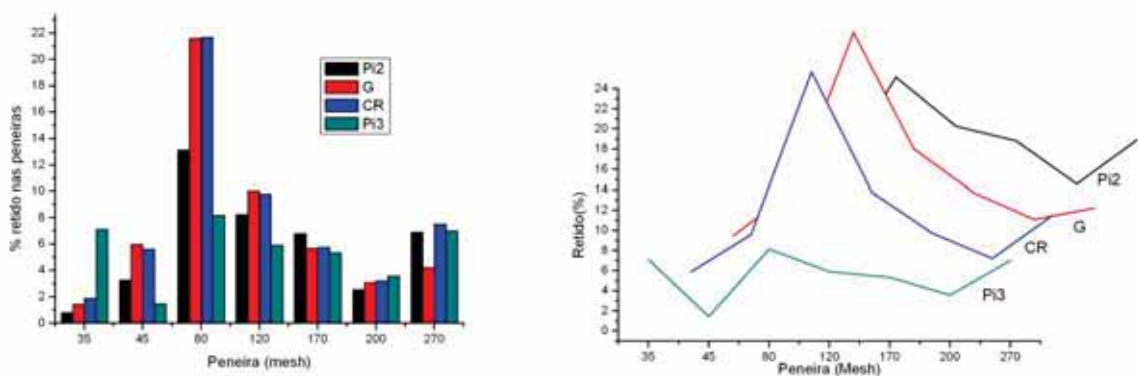


variação de tamanhos deixando maior porosidade durante o empacotamento, motivo pelo qual os corpos de prova desta amostra não atingiram a densidade de prensagem de  $2,0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  requerida (Tabela 6.1.3). A granulometria de moagem é influenciada pelo grau de intemperismo das rochas, ou seja, as mais intemperizadas são desagregadas mais facilmente durante a moagem, já as duras apresentam maior número de fragmentos da rocha e, como pode ser visto na figura 6.1.2, as amostras duras possuem um conteúdo maior de feldspatos, principalmente a CR.

A argila Pi2 tem menor teor de partículas grossas e médias que G e CR significando que a diferença corresponde a grãos mais finos (Tabela e figura 6.1.2).

**Tab. 6.1.2.** –Peso (%) de grãos retidos em malhas ABNT de 35 a 500 mesh para as amostras estudadas.

Amostra	#35	#45	#80	#120	#170	#200	#270	#325	#400	#500	<#500	Σ
Pi2	0,79	3,27	13,11	8,21	6,78	2,54	6,88	0,80	3,12	3,36	51,15	100
G	1,43	5,96	21,60	10,01	5,66	3,07	4,20	2,50	4,09	2,14	39,54	100
CR	1,87	5,60	21,67	9,76	5,74	3,21	7,51	2,06	4,87	2,71	35,00	100
Pi3	0,71	1,46	8,16	5,91	5,35	3,56	6,99	2,25	5,18	5,66	54,77	100



**Figura 6.1.2** - Variação da granulometria de moagem na faixa de 35 a 500 mesh

### 6.1.4-Propriedades Cerâmicas

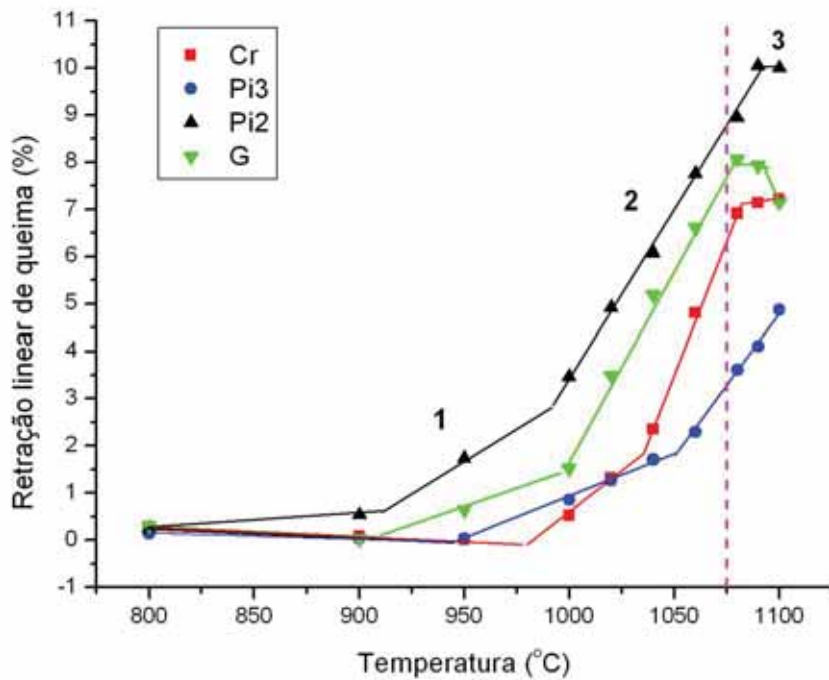
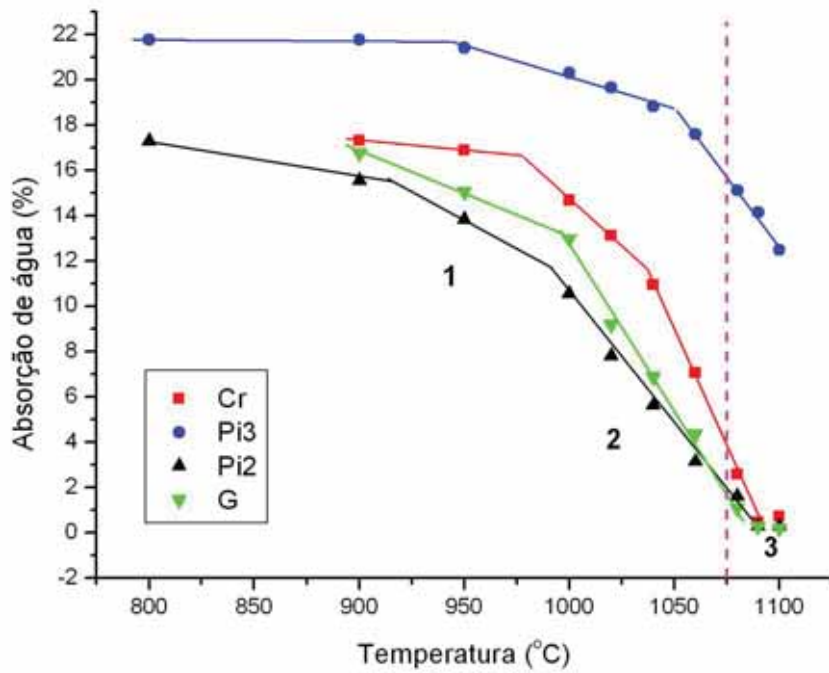
Os estudos realizados nesta etapa foram baseados nos dados de absorção de água e retração linear de queima. Estes são mostrados na figura 6.1.3 onde procurou-se traçar as tendências de variação destas propriedades, ditadas pelos mecanismos de sinterização atuantes com o aumento da temperatura. Nota-se na figura que o número de etapas que cada argila apresenta é o mesmo, ocorrendo em diferentes faixas de temperatura e com velocidade da sinterização (inclinação da reta) diferenciada para cada amostra. Em temperaturas baixas, segundo Reed (1995) ocorrem reações como desidratação, desidroxilação de argilominerais, decomposição de matéria orgânica e carbonatos, oxidação, etc., produzindo transformações que normalmente aumentam a compactação, como resultado das diversas mudanças físico-químicas, as quais individualmente podem produzir expansão ou retração dos grãos.

**Tab. 6.1.3.- Argilas e as condições de prensagem**

AMOSTRA	MINA	UMIDADE (%)	D.A VERDE (g.cm <sup>-3</sup> )	D.A. SECO (g.cm <sup>-3</sup> )	RLS (%)
Pi2	Pieroni	7,9	2,0	1,86±0,01	-0,24±0,03
G	Granusso	7,9	2,0	1,86±0,02	-0,05±0,03
CR	Cruzeiro	8,0	2,0	1,85±0,01	-0,03±0,02
Pi3	Pieroni	8,2	1,90	1,76±0,02	-0,02±0,01

D.A.=densidade aparente, RLS= Retração linear de secagem

Segundo o mesmo autor, a partir de uma determinada temperatura, ocorrem reações de sinterização ao estado sólido (estágio 1 na figura 6.1.3), provocando alisamento da superfície das partículas, formação de limites de grão, crescimento de pescoços, arredondamento de poros abertos e redução da porosidade até valores menores que 12% . Numa segunda etapa (estágio 2), a reatividade se dá via fase líquida com redução do raio das partículas provocando forte retração devido à redução dos poros abertos que interceptam os limites de grão. Ao mesmo tempo ocorre um crescimento lento dos grãos até o estágio 3, onde a retração diminui. Nesse estágio ocorre a redução do tamanho dos poros fechados até um determinado tamanho ou desaparecimento, seguido do crescimento rápido dos grãos com redução lenta dos poros localizados dentro dos grãos. A partir deste ponto, segundo Barba et al (1997), ocorrem novas reações com liberação de gases, causando expansão, tais como a incorporação de Fe<sup>++</sup> à fase líquida, a qual aumenta gradativamente contribuindo para a fusão e mudança de cor.



**Fig. 6.1.3.-** Gráficos de Absorção de água e retração linear de queima para as amostras

A redução do óxido férrico (vermelho) para óxido ferroso (preto), também ocorre devido à menor disponibilidade de oxigênio com o aumento da temperatura do forno, mudando a cor avermelhada para tons marrom. Estas mudanças nos mecanismos de

sinterização se refletem ao analisar a variação das propriedades cerâmicas com a temperatura, como mostram os gráficos de AA e RL onde as diferentes amostras podem ser comparadas (Figura 6.1.3):

As amostras G e Pi2 têm comportamento mais próximo entre si, porém o maior teor de fundentes de G (Tabela 6.1.1) faz com que os gráficos de absorção de água (AA) se cruzem na etapa 2 (sinterização via fase líquida), entretanto na etapa 1 a maior inclinação da reta é de Pi2, o que indica maior eficiência na sinterização devido ao maior número de contatos entre as partículas decorrente do preenchimento de mais espaços intergranulares (maior teor de finos). O efeito da temperatura sobre a retração linear de queima (RLQ) não segue necessariamente o mesmo padrão que na AA para uma mesma amostra, uma vez que o fechamento de poros abertos só contribui parcialmente para a retração, ocorrendo também crescimento dos grãos e redução dos poros dentro dos grãos, resultando em que o valor mínimo de AA não é necessariamente coincidente com a maior retração (Figura 6.1.4).

A amostra Pi3, nas temperaturas ensaiadas, devido ao pobre empacotamento (densidade seco=1,76±0,01) e baixo teor de fundentes, não atingiu o limite de retração (Figura 6.1.3) nas temperaturas ensaiadas caracterizando um material mais refratário em relação às outras amostras. No intervalo de sinterização 2, apresenta variação semelhante com Pi2 (inclinação da reta semelhante) uma vez que esta amostra também tem poucos elementos alcalinos se comparada com G e CR.

As argilas G e CR tem quantidade de fundentes razoável (respectivamente 4,88 e 4,98% de (Na+K)), porém CR tem maior proporção de grãos grossos o que retarda o aparecimento de uma quantidade significativa de fase líquida (menos contatos intergranulares), porém uma vez iniciada a uma temperatura maior ocorre de maneira mais rápida nas duas etapas (1 e 2), influenciado pelo maior teor de albita que, associado com a illita, aumenta a velocidade das reações.

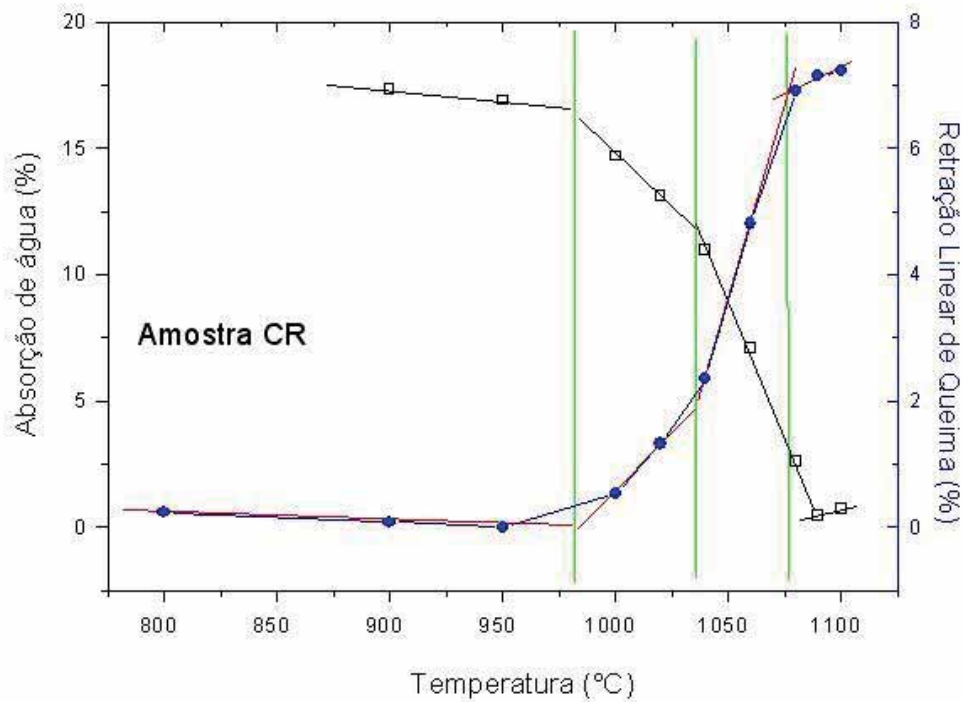


Figura 6.1.4.- Gráfico de gresificação da argila CR (● - Retração e □ - absorção)

### 6.1.5-Formulação de Composições

A partir dos gráficos de gresificação (Figura 6.1.3) foram obtidas as equações correspondentes às retas, tanto para retração linear de queima como para absorção de água, na faixa de temperatura em que ocorrem as reações via fase líquida, com a finalidade de obter estes valores para qualquer temperatura (no intervalo de validade da equação). Estas equações foram utilizados para calcular os valores de AA e/ou RLQ esperados para misturas ou formulações de dois e três componentes, para serem testados experimentalmente e comparados para analisar as causas das variações observadas.

#### Equações lineares RLQ vrs T no intervalo 2- sinterização via fase líquida

$$RLQ\_Pi2 = 65,534 - 0,069T$$

$$RLQ\_G = 69,697 - 0,072T$$

$$RLQ\_Cr = 116,153 - 0,114T$$

$$RLQ\_Pi3 = 63,677 - 0,0622T$$

Quando se misturam duas argilas as propriedades resultantes não necessariamente correspondem à soma das frações das propriedades de cada componente ( $X_1$  e  $X_2$ ), por exemplo, a retração linear ( $RLQ_m$ ) da mistura pode ser diferente de um valor entre os valores individuais dos componentes ( $RLQ_1$  e  $RLQ_2$ ), correspondendo somente a um valor aproximado.

Para dois componentes a proporção de cada um, com base nos valores de RLQ a uma temperatura T:

$$X_1 = [(RLQ)_m - (RLQ)_2] / [(RLQ)_1 - (RLQ)_2]$$

Com os valores de X para cada componente de uma formulação, podem ser calculadas propriedades cerâmicas aproximadas de uma mistura a partir da contribuição de cada componente para determinadas condições de processamento.

### **Formulações de três componentes**

Para o cálculo das massas de três componentes foi calculada inicialmente uma combinação binária para obter uma RLQ conveniente e posteriormente, esta mistura foi considerada como componente único e combinado à terceira argila para obter o valor de RLQ desejado. A fração correspondente à primeira combinação foi dividida conforme as respectivas proporções obtidas na primeira composição.

Os valores da RLQ das amostras individuais, para qualquer temperatura no intervalo onde a sinterização ocorre via fase líquida, foram calculadas a partir das respectivas equações lineares. (tabela 6.1.4) e com estes valores foram obtidas as frações dos componentes das misturas.

**Tab. 6.1.4.-** Valores da RLQ das argilas individuais usadas no cálculo das misturas para teste

Temperatura	RLQ <sub>Pi2</sub>	RLQ <sub>G</sub>	RLQ <sub>Cr</sub>	RLQ <sub>Pi3</sub>
1050°C	-6,92	-5,9	-3,55	-1,63
1060°C	-7,61	-6,62	-4,69	-2,26

A tabela 6.1.5 faz uma comparação das propriedades cerâmicas das composições calculadas com as obtidas experimentalmente mostrando as respectivas variações (positivas no caso do valor experimental ser maior e, negativas, se menor). A tendência das variações na

AA e RLQ é semelhante, porém em termos absolutos os valores para R.L.Q são menores e são mais susceptíveis a erros nas medidas, dessa forma, a AA pode ser uma variável mais adequada para estudar as variações apresentadas por diferentes massas.

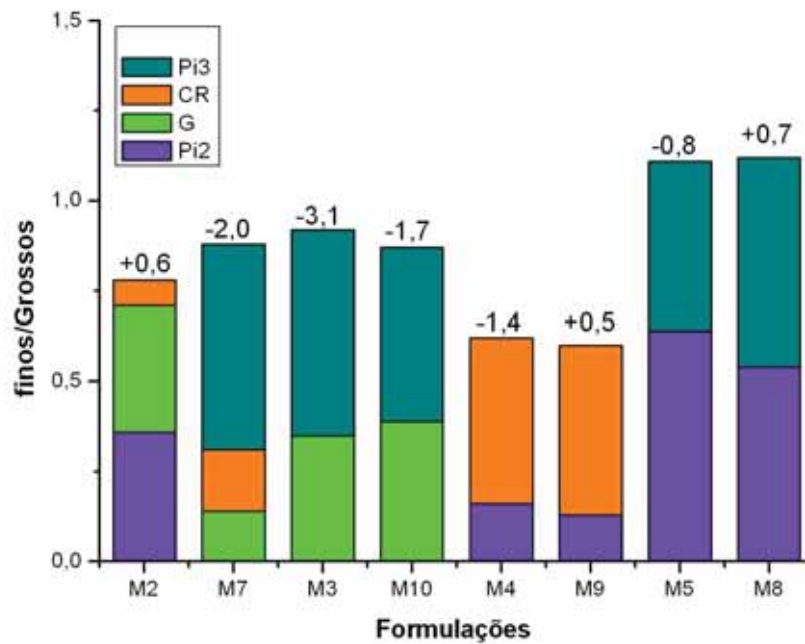
**Tab.6.1.5-** Dados calculados e experimentais para formulações de dois e três componentes onde as frações foram calculadas com base nos valores de retração linear de queima (RLQ) dos componentes individuais a 1050°C e 1060°C.

MIS	T(°C)	X <sub>Pi2</sub>	X <sub>G</sub>	X <sub>CR</sub>	X <sub>Pi3</sub>	RL exp	RL cal	ΔRL	AA exp	AA cal	ΔAA	P.A. exp	D.A.q	f/G
M2	1050	34	53	13	---	-5,5	-6	-0,5	6,24	5,63	+0,6	12,8	2,21	0,75
M3	1050	---	53	---	47	-4,7	-4	0,7	8,70	11,76	-3,1	17,8	2,12	0,88
M4	1050	15	---	85	---	-4,2	-4	0,2	7,10	8,5	-1,4	13,9	2,15	0,60
M5	1050	61	---	---	39	-4,3	-5	-0,7	9,36	10,13	-0,8	19,2	2,10	1,11
M7	1060	---	21	32	47	-3,9	-4	-0,1	9,41	11,40	-2,0	19,0	2,08	0,83
M8	1060	52	---	---	48	-3,7	-5	-1,3	10,89	10,22	+0,7	21,7	2,04	1,12
M9	1060	12	---	88	---	-4,2	-5	-0,8	7,17	6,68	+0,5	13,2	2,12	0,59
M10	1060	---	60	---	40	-5,1	-5	0,1	7,79	9,49	-1,7	15,8	2,15	0,84

RL=retração linear de queima;Xi= fração de cada componente i;AA=absorção de água;P.A.= porosidade aparente; cal=calculado; exp=experimental; Δ=variação,D.A.q=densidade aparente das peças queimadas f/G=finos/grossos.

O gráfico da figura 6.1.5 mostra a relação em peso de grãos menores e maiores que 30µm (500mesh) dos componentes destas misturas, calculada para estimar a influência da granulometria e do caráter fundente dos componentes nas misturas (o número acima da barra representa a variação da AA calculada e experimental, conforme a Tabela 6.1.5, sendo os valores positivos maiores que o valor calculado e negativos os menores):

- M2 e M7 são combinações ternárias com diferente composição e temperatura de queima (1050 e 1060°C respectivamente), tendo M7 o melhor desempenho devido à maior temperatura e relação finos/grossos e, possivelmente, à melhor distribuição granulométrica (Tabela 6.1.5);
- Os pares M3-M10 e M4-M9 (combinação das mesmas argilas e temperaturas de queima diferentes) tem proporção relativa de grãos parecida. Observa-se que as misturas M3 e M4 (1050°C) apresentaram melhor sinterização, embora a temperatura de queima tenha sido menor que para M10 e M9 (1060°C), isto é devido à maior proporção de grãos finos em M3 e M4 proporcionando melhor empacotamento, maior superfície de contato e consequentemente melhor sinterização;
- No par M5-M8, a mistura M5 apresenta melhor sinterização devido à maior proporção de Pi2, que tem mais fundentes que Pi3, apesar de ter sido queimada a menor temperatura.



**Figura 6.1.5** – Gráfico mostrando a relação em peso aproximada de grãos finos/grãos grossos de cada componente de misturas queimadas a 1050°C (M2, M3, M4, M5) e 1060°C (M7, M8, M9, M10) (Tabela 1.5) Os números sobre as barras representam as variações de AA entre o valor experimental e o calculado, sendo (+) se maior que o valor experimental e (-) se menor.

### 6.1.6-Absorção de água como base de cálculo para formulações

Da mesma forma que a RLQ, a absorção de água (AA) também pode ser usada para o cálculo de misturas que projetem valores de AA definidos previamente. A magnitude destes valores é maior e os erros de medida menores, além de ser um parâmetro definido pelas Normas de classificação. Os dados de TRF em princípio podem ser utilizados também, porém, o ensaio é mais susceptível de erros e o desvio padrão das médias pode ser muito alto, dependendo do aparelho utilizado, conforme será mostrado posteriormente.

#### ***Equações das retas de AA no intervalo de sinterização com formação de fase líquida***

Na tabela 6.1.6 são apresentados valores de AA em diferentes temperaturas, calculados com as equações das respectivas retas para fins de formulação de misturas e testes em laboratório.



AA\_Pi2= 123,214-0,113T  
 AA\_G= 153,276-0,141T  
 AA\_Cr= 212,7-0,194T  
 AA\_Pi3= 150,083-0,125T

**Tab 6.1.6.-** Valores de AA calculados para temperaturas localizadas no intervalo onde ocorre sinterização via fase líquida (segmento 2 na figura 6.1.3)

Am/T	1040°C	1050°C	1055°C	1060°C
AA_Pi2	5,69	4,56	4,00	3,43
AA_G	6,64	5,23	4,52	3,82
AA_Cr	10,94	9,00	8,03	7,06
AA_Pi3	20,08	18,83	18,21	17,58

### **6.1.7-Formulação de massas com base na AA dos materiais componentes**

Para uma temperatura T e dois componentes a proporção X do componente 1 na mistura, visando uma absorção de água  $AA_m$  está dada por:

$$X_1 = (AA_m - AA_2) / (AA_1 - AA_2)$$

A tabela 6.1.7 mostra as formulações calculadas com base na AA e os respectivos valores experimentais obtidos. A amostra Pi3 foi excluída devido a que os corpos de prova prensados nas mesmas condições que as outras amostras, por ter uma distribuição granulométrica relativamente menos variada, não atingiram a densidade de 2,0 como as outras amostras.

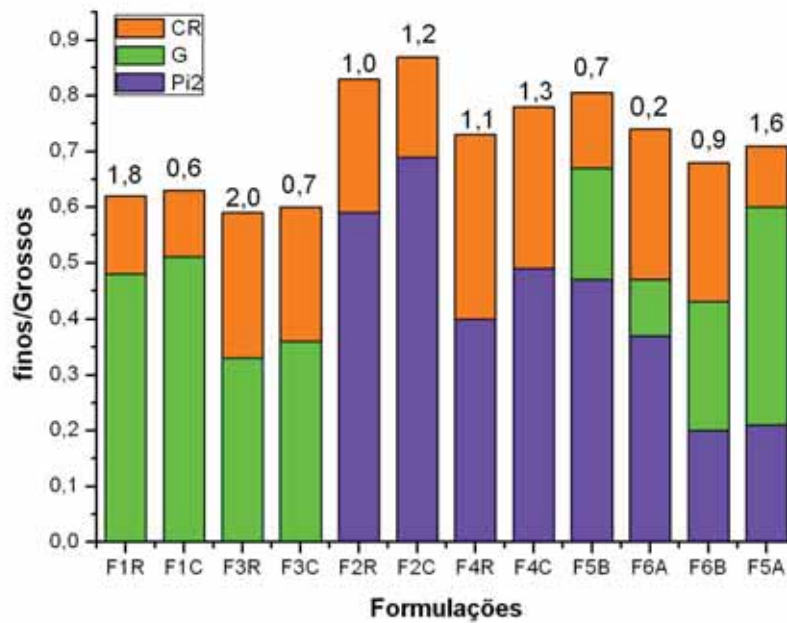
Os dados experimentais da AA para estas formulações resultaram todos acima dos valores esperados indicando que a distribuição granulométrica das misturas não resultou no empacotamento desejado e o conteúdo de fundentes não foi capaz de compensar a deficiência. Seria necessário um aumento da temperatura para atingir os valores visados.

**Tab. 6.1.7-** *Formulação de massas calculadas com base na AA (%) e comparação de dados calculados e experimentais*

Am.	T	X <sub>Pi2</sub> _X <sub>G</sub> _X <sub>CR</sub>	AA <sub>ex</sub>	AA <sub>c</sub>	$\Delta$ AA	RL <sub>ex</sub>	RL <sub>c</sub>	$\Delta$ RL	PA <sub>ex</sub>	D.A.q	f/G
F3R	1055	00_51_49	8,0	6	+2,0	3,3	5,2	-1,9	0,17	2,03	0,60
F3C	1055	00_55_45	6,7	6	+0,7	4,1	5,3	-1,2	0,14	2,08	0,59
F4R	1055	38_00_62	7,1	6	+1,1	4,2	5,3	-1,1	0,15	2,06	0,70
F4C	1055	47_00_53	7,3	6	+1,3	4,1	5,6	-1,5	0,16	2,05	0,63
F1R	1050	00_74_26	7,8	6	+1,8	3,5	5,2	-1,7	0,16	2,04	0,70
F1C	1050	00_78_22	6,6	6	+0,6	4,2	5,3	-1,1	0,14	2,08	0,74
F2R	1050	56_00_44	7,0	6	+1,0	4,6	5,8	-1,2	0,15	2,10	0,80
F2C	1050	66_00_34	7,2	6	+1,2	4,6	5,8	-1,2	0,15	2,10	0,84
F5A	1050	20_60_20	7,6	6	+1,6	3,8	5,6	-1,8	0,16	2,06	0,69
F5B	1050	45_30_25	6,7	6	+0,7	4,8	5,7	-0,9	0,14	2,11	0,77
F6A	1050	35_15_50	7,2	7	+0,2	4,1	5,1	-1,0	0,15	2,06	0,70
F6B	1050	19_35_46	7,9	7	+0,9	3,5	5,0	-1,5	0,17	2,04	0,65

A tabela 6.1.7 mostra a diferença entre os valores calculados e os obtidos experimentalmente ( $\Delta$ AA e  $\Delta$ RL) e a figura 6.1.6 mostra a relação finos/grossos com limites maior e menor que 30 $\mu$ m observando-se que:

- Neste gráfico, os pares de amostras F1R-F1C (1055°C) e F3R-F3C (1050°C) apresentam variação na quantidade de finos ao aumentar a proporção de G em F1C e F3C, relativa a CR, melhorando a sinterização em ambos casos.
- Nos pares F2R-F2C e F4R-F4C o componente G foi trocado por Pi2 (diferentes proporções) resultando uma mistura com maior teor de finos e menor de fundentes, sendo a proporção de Pi2 maior em F4R-F4C (1055°C), o que deu uma sinterização semelhante à de F2R-F2C (1050°C), uma vez que a maior temperatura compensou a deficiência em fundentes.
- As quatro formulações de três componentes foram queimadas a 1050°C e nota-se que a formulação F6A, com a menor contribuição de G (e maior de Pi2+CR) foi a mais eficiente, dando um valor de AA mais próximo do valor esperado. O conteúdo de G aumenta na seqüência: F6A < F5B < F6B < F5A coincidindo como maior afastamento dos valores teóricos, o que foi causado pela semelhança entre G e CR que contribuem com partículas mais grossas. No caso da F5B, onde há maior contribuição de Pi2, com mais finos, aumentam os contatos e  $\Delta$ AA é menor.



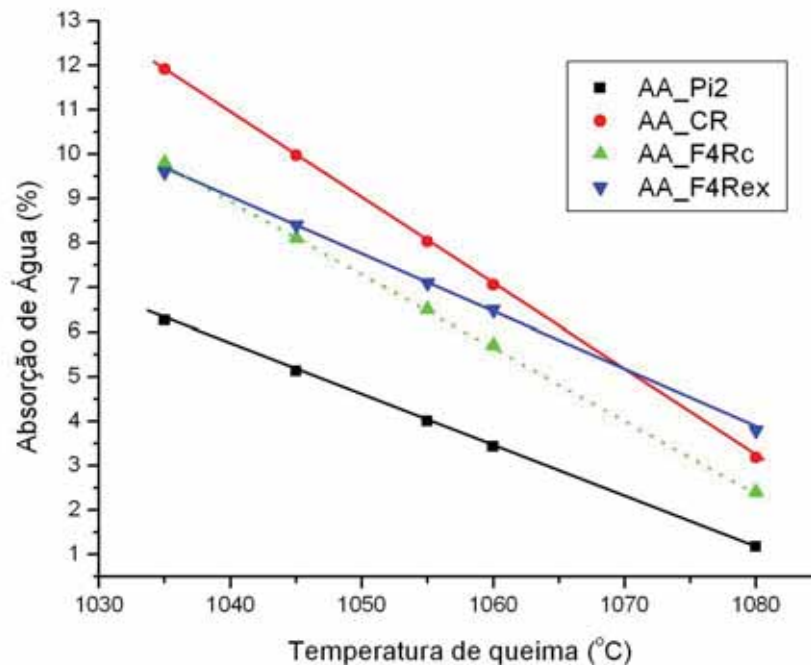
**Figura 6.1.6** - Relação de grãos finos e grossos (com limite 30 $\mu$ m entre as duas frações) para os componentes de formulações de dois e três matérias primas. Os números sobre as barras representam as variações de AA entre o valor experimental e o calculado, sendo positivas devido a que todas ficaram acima do valor esperado

**Tabela 6.1.8** - Variação da absorção de água (%) com a temperatura(°C) para amostra F4R: valores calculados e experimentais

Formulação	AAc	AAex
F4R_1035	9,8	9,6
F4R_1045	8,1	8,4
F4R_1055	6,3	7,1
F4R_1060	5,7	6,5
F4R_1080	2,4	3,8

Para analisar experimentalmente a variação da AA das misturas com a temperatura escolheu-se a formulação F4R (38%Pi2 e 62%CR) e temperaturas de queima entre 1035 e 1080°C. Os resultados mostram que nas temperaturas menores há um equilíbrio entre distribuição granulométrica e teor de fundentes (tabela 6.1.8 e figura 6.1.7) resultando em valores teóricos e experimentais próximos. Conforme aumenta a temperatura, a ausência/presença de elementos fundentes se manifesta direcionando as reações de sinterização para taxas menores/maiores provocando desvios maiores. No caso da amostra

F4R o menor teor de fundentes da mistura resultou em aumento entre os valores experimentais e teóricos.

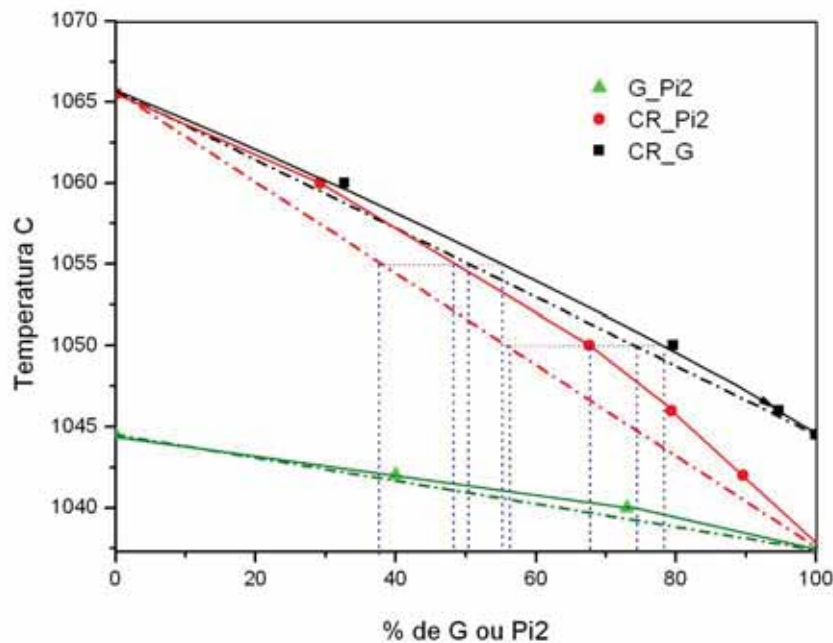


**Figura 6.1.7** - Absorção de água da mistura binária F4R calculada com os valores de AA das argilas individuais (Pi2 e CR) e os resultados experimentais

### 6.1.8-Variação da composição com a temperatura em misturas binárias calculadas mantendo fixa a absorção de água

Na figura 6.1.8 são apresentados gráficos Temperatura vrs Composição calculados para AA=6, onde são mostrados os componentes “puros” de uma mistura binária e os pontos correspondentes a misturas calculadas com base na absorção de água dos componentes individuais. Nota-se que as combinações calculadas não são lineares, a mais próxima sendo G\_Pi2, onde o intervalo de temperatura para composições com AA=6 é pequeno.

Durante a queima outras variações podem ocorrer em função do tipo e quantidade de minerais na composição. Foram selecionadas misturas para testes experimentais, a 1050°C e 1055°C sobre os gráficos CR\_G e CR\_Pi2 da Figura 6.1.8. A Tabela 6.1.9 mostra os resultados da AA das composições que correspondem a pontos das retas (**R**) unindo as amostras “puras” e, para a mesma temperatura, pontos nas curvas (**C**).



**Fig. 6.1.8** - Misturas binárias CR\_G; CR\_Pi2 e G\_Pi2 calculadas para AA=6 e temperaturas dentro do intervalo dos componentes individuais. Os pontos de encontro das linhas verticais com os gráficos CR\_G e CR\_Pi2 foram preparados experimentalmente.

**Tabela 6.1.9** - Composição de massas seleccionadas em pontos da figura 5 para serem testados experimentalmente (R=reta; C=curva)

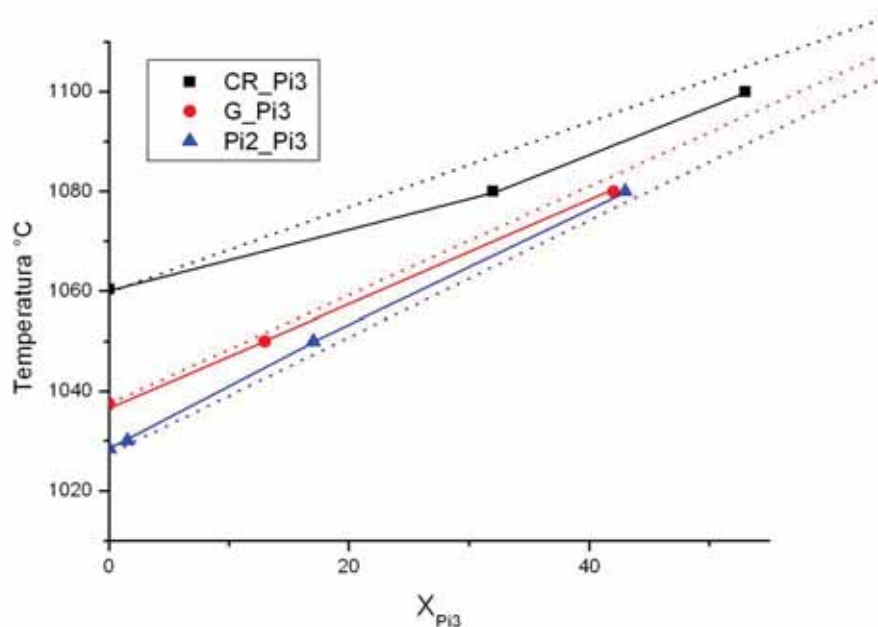
Nome	Comp. (%)	T(°C)	AA <sub>c</sub>	AA <sub>ex</sub>	ΔAA	f/G
F1R	26CR_74G	1050°C	6	7,8%	+1,8	0,62
F1C	22CR_78G	1050°C	6	6,6%	+0,6	0,63
F3R	49CR_51G	1055°C	6	8,0%	+2,0	0,60
F3C	45CR_55G	1055°C	6	6,7%	+0,7	0,60
F2R	44CR_56Pi2	1050°C	6	7,0%	+1,0	0,79
F2C	34CR_66Pi2	1050°C	6	7,2%	+1,2	0,84
F4R	62CR_38Pi2	1055°C	6	7,1%	+1,1	0,70
F4C	53CR_47Pi2	1055°C	6	7,3%	+1,3	0,74

Observa-se na tabela 6.1.9 que em todas as misturas a AA foi superior à esperada (6%), havendo melhor concordância para a mistura CR\_Pi2 onde as diferenças apresentam variação em torno de um ponto porcentual, por outra parte não há diferença significativa entre os valores calculados ( C) e da reta ( R) significando maior estabilidade tanto do ponto de vista composicional como de temperatura. Este aspecto é importante em termos de aplicação, uma vez que uma ampla faixa de tolerância facilita o controle das variações no processo de fabricação.

Nos pares F1R-F1C e F3R-F3C o aumento da proporção de G de 4% (ou redução de CR) melhorou significativamente a sinterização que, nesta combinação, favoreceu o empacotamento das partículas pelo fato de G conter uma distribuição granulométrica numa faixa de partículas menores (Figura 6.1.2). Para os pares F2R-F2C e F4R-F4C um aumento de ~10% na proporção de Pi2 provocou só uma ligeira queda na sinterização, pois a redução dos elementos fundentes foi parcialmente compensada pela introdução de maior quantidade de finos (f/G maior).

Para uma determinada AA existem, naturalmente, limites nas proporções e temperaturas de queima, por exemplo, na figura 6.1.9 (calculada para AA=7) os limites temperatura-composição correspondem aproximadamente a 50% de Pi3 para CR\_Pi3 e 40% para as outras duas combinações, significando na prática que o valor de AA desejado não está compreendido entre os valores das AA individuais. Para essas combinações e temperaturas os valores de AA quando calculados resultam menores que zero (negativos).

A amostra Pi3 apresenta deficiência de fundentes e menor variação no tamanho das partículas. À sua introdução nas formulações modificou a posição das “curvas” em relação às retas das composições CR\_Pi3 e G\_Pi3 (Figura 6.1.9), com a reta em maior temperatura que a linha dos valores calculados, situação contrária à combinação Pi2-Pi3 e à observada na figura 6.1.8.

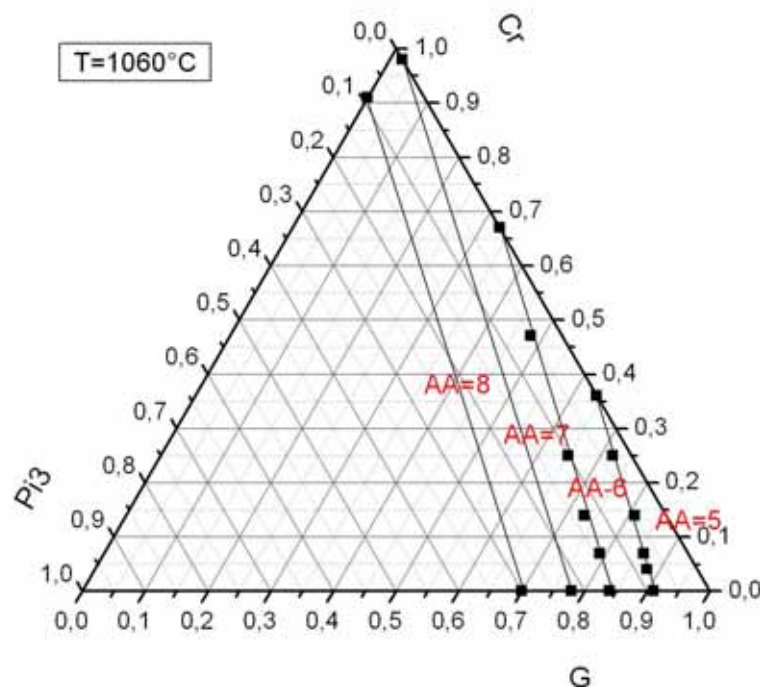


**Fig.- 6.1.9** misturas binárias CR\_Pi3, G\_Pi3, Pi2\_Pi3 calculadas para AA=7 e temperaturas dentro do intervalo dos componentes individuais.

### 6.1.9- Formulações de três componentes

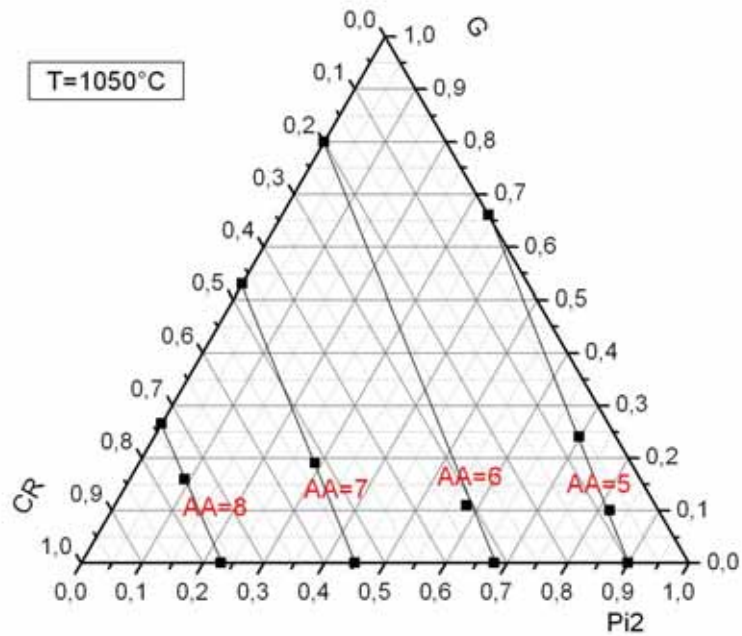
Para este tipo de formulação é necessário um diagrama triangular, contendo em cada vértice um componente ou uma mistura. A figura 6.1.10 mostra possíveis combinações de  $Pi3\_G\_CR$  alinhados para uma determinada  $AA$ , calculados com os valores dos componentes individuais a uma temperatura dada e, na figura 6.1.11, para formulações  $Pi2\_G\_CR$ . Como pode ser visto as possibilidades de combinação são mais abrangentes que nas formulações binárias. No caso da figura 6.1.12 os cálculos foram realizados para diferentes temperaturas de queima e um valor fixo de  $AA$  (dois conjuntos de dados).

Para fins práticos, gráficos deste tipo podem orientar a correção dos valores experimentais em relação aos calculados, através de uma visualização da direção em que o ponto deverá ser deslocado, sendo que as linhas paralelas calculadas são espaçadas regularmente no gráfico. Dependendo do gráfico a ser usado o ajuste pode ser realizado variando a  $AA$  dos componentes para uma determinada temperatura (Figura 6.1.10 e Figura 6.1.11) ou variando a temperatura para uma determinada  $AA$  (Figura 6.1.12).

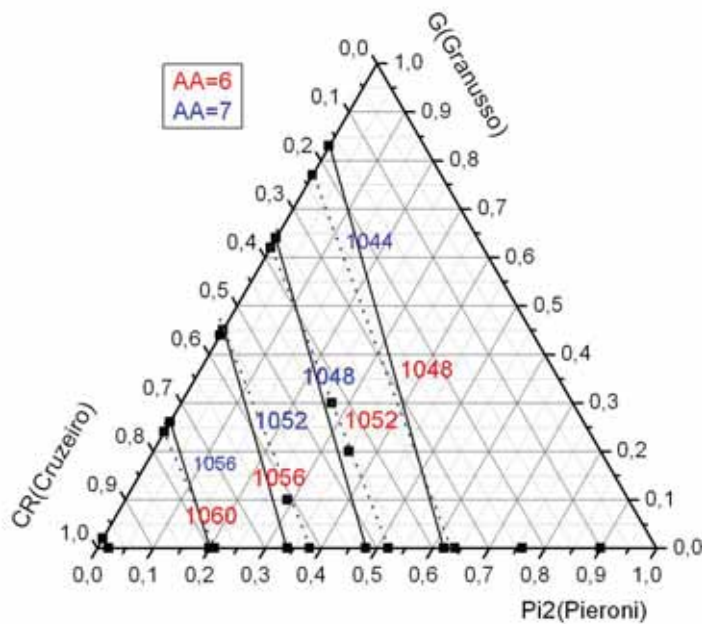


**Fig.- 6.1.10** Linhas de  $AA$  constante para diferentes composições de massa calculadas a partir dos dados de  $AA$  das amostras e temperatura fixa de  $1060^{\circ}C$





**Fig 6.1.11.-** Linhas de AA constante para diferentes composições de massa calculados a partir dos dados de AA e temperatura fixa de  $1050^{\circ}\text{C}$



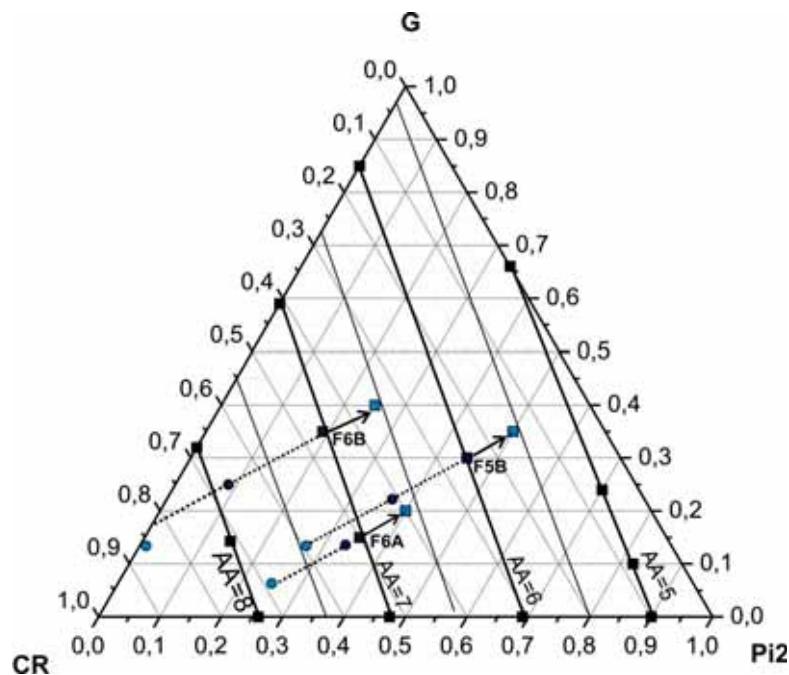
**Fig. 6.1.12 –** Dois conjuntos de linhas de temperatura constante para um valor definido de AA da mistura, calculado a partir das AA das amostras individuais



Para a realização de ensaios experimentais de formulações de três componentes foram selecionados três pontos da figura 6.1.13 (F5B aproximadamente na linha AA=6; F6A e F6B na linha AA=7). Os resultados obtidos são mostrados na tabela 6.1.10 onde se observa que todas as amostras ficaram acima do valor calculado indicando que nessa temperatura (1050°C) a quantidade de fase líquida foi insuficiente, fato que fica mais evidente quando é diminuída a proporção de CR em aproximadamente 10% e substituída por 5% de cada um dos outros componentes. O valor de AA aumentou mais ainda, com destaque para F5B (inicialmente mais próxima do valor calculado) que nas novas condições, quando comparada a F6A, passou a ter uma diferença maior entre os valores calculados e experimentais.

**Tabela 6.1.10-** Resultados experimentais das composições ternárias selecionadas na figura 6.1.13

Nome	Comp. (%)	T(°C)	AAc	AAex	ΔAA
F5B	45Pi2_30G_25CR	1050°C	6,0	6,7%	+0,7
F6A	35Pi2_15G_50CR	1050°C	7,0	7,2%	+0,2
F6B	19Pi2_35G_46CR	1050°C	7,0	7,9%	+0,9
<i>Deslocamento p/ reduzir elementos fundentes (CR)</i>					
F5B	50Pi2_35G_15CR	1050°C	5,5	7,4%	+1,9
F6A	40Pi2_20G_40CR	1050°C	6,5	7,8%	+1,3
F6B	25Pi2_40G_35CR	1050°C	6,4	8,8%	+2,4

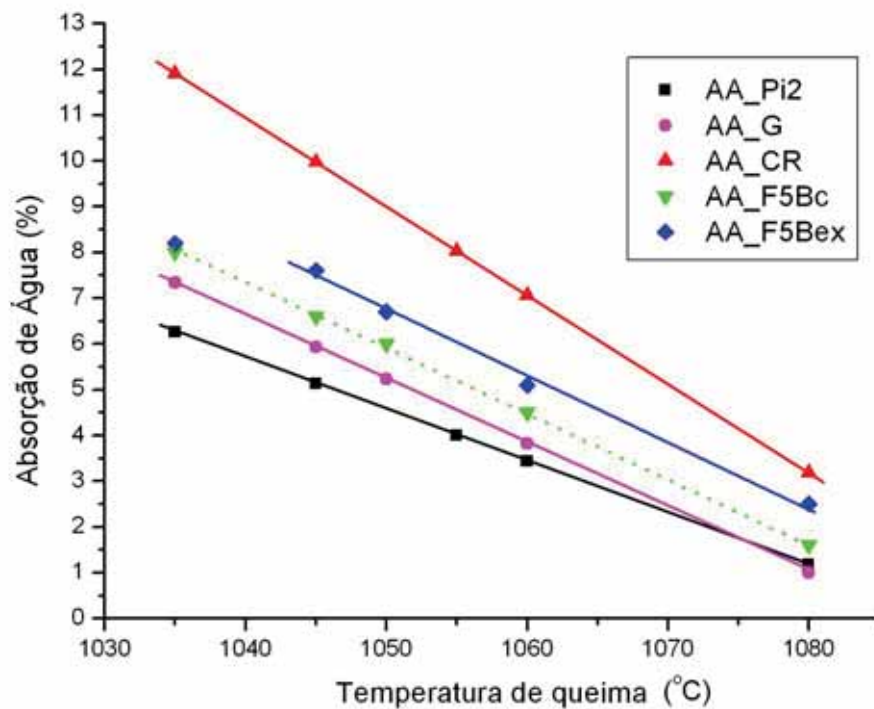


**Figura 6.1.13** - A figura mostra as linhas de AA constante, obtidas através de cálculos em T= 1050°C. Também é mostrado o valor das misturas testadas F5B; F6A e F6B: valor calculado (■), resultado experimental (●), deslocamento do ponto (→■) e o valor experimental modificado (●). Obs. Para os pontos experimentais considerar somente a escala de AA.

A composição F5B (45%**PI2**+30%**G**+25%**CR**) foi analisada experimentalmente quanto à variação com a temperatura entre 1035 e 1080°C. Os resultados são mostrados na tabela 6.1.11 e na Figura 6.1.14, onde se observa que a diferença entre os valores esperados e os experimentais é constante tendendo a uma aproximação de **CR** a altas temperaturas.

**Tabela 6.1.11** - Absorção de água calculada e experimental para mistura ternária em diferentes temperaturas

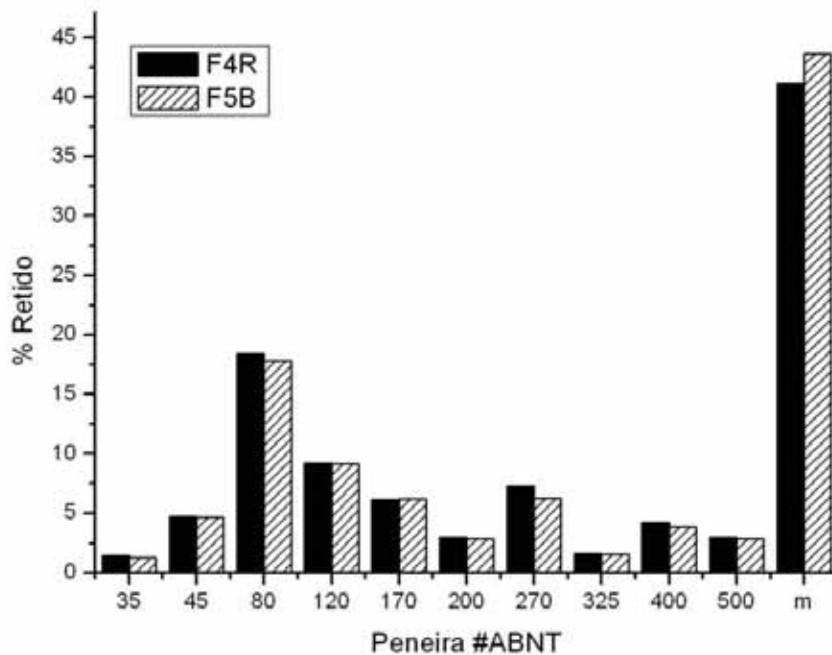
Am/	AA_Fc	AA_Fex	ΔAA
F5B_1035	8,0	8,2±0,1	+0,2
F5B_1045	6,6	7,6±0,3	+1,0
F5B_1050	6,0	6,7±0,2	+0,7
F5B_6060	4,5	5,1±0,1	+0,6
F5B_1080	1,6	2,5±0,1	+0,9



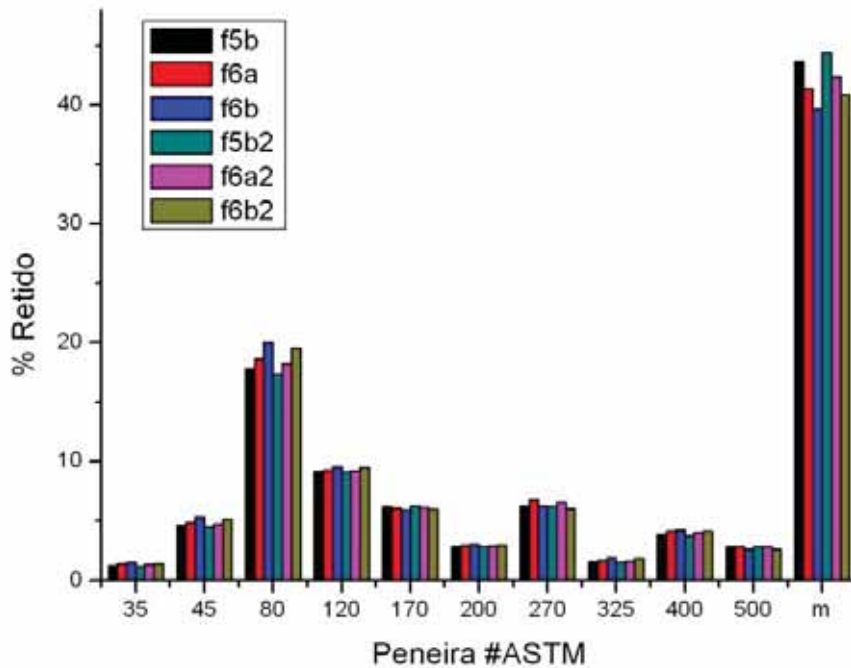
**Figura 6.1.14** – Variação da absorção de água com a temperatura para uma mistura de três argilas obtida com valores calculados e experimentais.

O gráfico (45%Pi2+30%G+25%CR) (Figura 6.1.14) pode ser comparado com a composição binária F4R (38%Pi2+62%CR) (Figura 6.1.7) se na formulação F5B as matérias primas **CR+G** são consideradas como um único componente, com a diferença que **G** introduziu maior quantidade de finos em relação a **CR** em F4R e com a característica de que estes grãos finos contêm mais elementos fundentes do que **Pi2**, desta forma, embora a proporção de **Pi2** seja maior na composição ternária que na binária, a introdução de partículas mais finas de G fez com que o desempenho fosse melhor que o de CR em F4R.

O efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento pode ser vista comparando as duas situações (Figura 6.1.15) em que foi analisada a variação de AA das misturas binária e ternária com a temperatura, respectivamente F4R e F5B. A mistura ternária tem maior quantidade de finos, menor de intermediários e pouco menos de grossos, lembrando que estes, por ser de maior tamanho, a diferença em peso representa pouco em termos de número de grãos.



**Figura 6.1.15** – Distribuição granulométrica da mistura binária F4R e ternária F5B



**Figura 6.1.16** – Distribuição granulométrica das misturas ternárias antes e depois da alteração das proporções para fins de correção da absorção de água.

A movimentação dos pontos no diagrama ternário, levou a um aumento de grãos finos conforme se observa na figura 6.1.16 onde são representadas as frações granulométricas iniciais das misturas (F5B, F6a e F6b) e as respectivas proporções após o deslocamento (F5b2, F6a2 e F6b2), e apesar de mais contatos entre partículas faltou temperatura para compensar o menor conteúdo de fundentes.

### 6.1.10- Procedimento para preparação de misturas tendo como base a Absorção de água dos materiais componentes

- 1- Selecionar uma temperatura (T) de queima e um valor de absorção de água (AA) para o produto requerido;
- 2- Selecionar um número N de amostras que se deseja misturar;
- 3- Processar cada uma delas nas mesmas condições (secar, moer, peneirar, umidificar, prensar, secar, queimar, etc.), obtendo um total de 3 a 5 peças por amostra, dependendo do tamanho;
- 4- Queimar na temperatura T;

- 5- Determinar a absorção de água, AA, de cada uma;
- 6- Selecionar três argilas (inicialmente) com valores diferentes de AA de tal maneira que o valor desejado se localize dentro do intervalo de duas combinações binárias entre as três argilas;
- 7- Marcar nos vértices de um triângulo (com escala nos lados) os nomes das amostras;
- 8- Calcular as proporções de cada argila a partir do valor de AA desejado e dos respectivos componentes para duas combinações de argila (Duas combinações argilas devem conter o valor de AA que se deseja obter), conforme exemplo mostrado abaixo;
- 9- Se a mistura a ser testada for de dois componentes unicamente, preparar corpos de prova com as proporções encontradas e modificar estas deslocando o ponto (aumentando ou diminuindo a proporção dos componentes), conforme o resultado da AA obtido na primeira mistura (usar somente o lado correspondente no triângulo);
- 10- Para amostras de três componentes, continuar o procedimento;
- 11- Calcular mais duas proporções para AA diferentes da calculada no item 8 selecionando um valor acima e outro abaixo ;
- 12- Marcar no triângulo (no respectivo lado);
- 13- Unir os dois pontos para a mesma AA;
- 14- Selecionar pontos de teste ternários dentro do triângulo (proporções das argilas individuais) para a absorção de água desejada (item 8);
- 15- Processar nas mesmas condições que os corpos de prova das argilas individuais e medir a AA;
- 16- Modificar a composição deslocando o ponto dentro do gráfico conforme seja conveniente (aumentando as partículas finas e/ou o teor de fundentes);
- 17- Para fazer misturas com mais de três materiais, proceder modificando os componentes nos vértices do triângulo, colocando misturas preparadas e testadas previamente.

### 6.1.11-Exemplo de cálculo de massas

**Dados:**

Argilas (matérias-primas): A, B e C

Absorção de água: AAm (requerida p/mistura); AA<sub>A</sub>, AA<sub>B</sub>, AA<sub>C</sub> (dos componentes)

AA<sub>m</sub>=6,5; AA<sub>A</sub>=7,5; AA<sub>B</sub>=4; AA<sub>C</sub>=5,5

**Cálculos:**

Combinação A\_B

$$X_A = (AA_m - AA_B) / (AA_A - AA_B)$$

$$X_B = 1 - X_A$$

$$X_A = 0,71; \quad X_B = 0,29$$

$$A = 71\%; \quad B = 29\%$$

Note-se que a combinação das argilas B e C não satisfaz a condição de AA=6,5, assim, outro ponto será obtido com as argilas A e C.

Combinação A\_C

$$X_A = 0,50; \quad X_C = 0,50$$

$$X_A = 50\%; \quad X_C = 50\%$$

Desta forma serão obtidos os dados mostrados na tabela abaixo e lançados no gráfico da Figura 1.17

A <sub>Am</sub> (%)	Pontos no gráfico	X <sub>A</sub>	X <sub>B</sub>	X <sub>C</sub>
6,0	1	0,71	0,29	0
	2	0,50	0	0,50
6,5	1	0,57	0,43	0
	2	0,25	0	0,75
7,0	1	0,86	0,14	0
	2	0,75	0	0,25

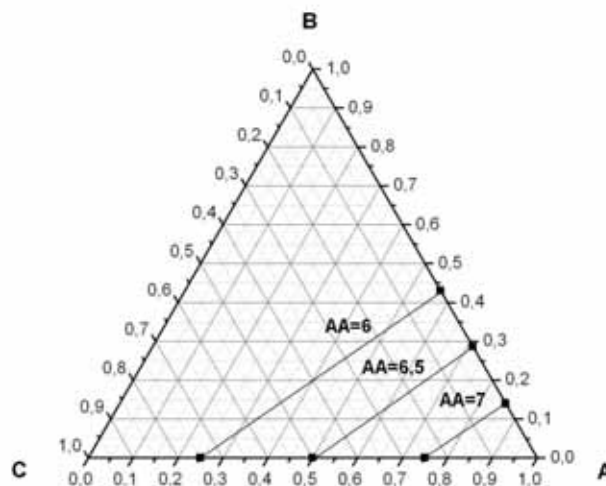


Figura 6.1.17 – Representação gráfica do exemplo de cálculo de composição de massas

### 6.1.12-Conclusões parciais

Os efeitos diferenciados da granulometria de moagem sobre as argilas, dependem do grau de alteração da rocha, e tem influencia marcante nas etapas 1 e 2 dos gráficos de gresificação, uma vez que determinam a abrangência dos contactos intergranulares que influenciam a taxa de difusão sólida e de reações via fase líquida; condicionados à facilidade de movimentação dos elementos (sinterização na fase 1) e ao teor de elementos fundentes (sinterização na fase 2);

Em ciclos de queima rápida, o início efetivo da sinterização via fase líquida depende do empacotamento das partículas cujos pontos de contato viabilizam as reações, por tal motivo as amostras **Pi2**, mais fina, e **G**, apesar de diferentes, apresentam comportamento de queima mais próximo.

A distribuição granulométrica de **G**, com maior teor de finos que **CR**, produz um efeito sinterizante mais eficiente, devido a que as reações iniciam na superfície dos grãos. A argila **CR**, sendo mais dura e com maior teor de quartzo e feldspato em relação a **G**, resultou com uma granulometria de moagem mais grossa, retardando o início da difusão sólida e a formação de suficiente fase fluída para “molhar” os grãos e apresentar aumento progressivo das reações de sinterização via fase líquida, porém a taxa de variação da AA com a temperatura foi maior para CR nos dois intervalos (1 e 2). Mesmo tendo iniciado com valores altos de AA, a combinação illita e albita, abundantes nesta amostra, proporcionam os principais elementos fundentes (potássio e sódio) tornando o material mais reativo.

As argilas do topo (**Pi2** e **Pi3**), com características menos fundentes, apresentam certa semelhança de comportamento na etapa 2 (as retas se apresentam quase paralelas), diferenciando-se principalmente na temperatura em que se inicia a sinterização, atrasada em **Pi3**, devido a deficiências no empacotamento.

A concordância dos valores experimentais de AA em relação aos calculados, para misturas preparadas com base nas propriedades das argilas individuais, vai depender de um equilíbrio entre o empacotamento adquirido pelas partículas durante a preparação das peças, da temperatura máxima de queima e do teor de fundentes.

A correção de uma mistura de argilas, visando obter valores mais próximos às propriedades desejadas em determinadas condições de queima, é facilitada quando se conhece o comportamento das argilas individuais (ou misturas pré-fixadas) processadas nas mesmas condições;

A distribuição granulométrica de uma mistura pode ser calculada para uma determinada combinação de matérias-primas a partir das contribuições individuais na massa, desta forma, para uma mesma fonte de matéria-prima ou para matérias-primas semelhantes, podem ser criados padrões de distribuição mais adequados para os processos aplicados, desde que o teor de elementos fundentes não apresente variações muito grandes;

Ajustes de temperatura direcionados, também podem ser realizados, neste caso, as proporções dos componentes não sofrem variação.

## **6.2- Combinação de argilas da Formação Corumbataí com base na absorção de água de corpos de prova das matérias primas queimadas**

### **6.2.1- Descrição das amostras usadas**

A seleção dos pontos de coleta foi orientada pelas diferentes características das argilas e por sua localização geográfica, que abrange ampla região do pólo cerâmico. Nesta etapa, em algumas composições de massa, foram incluídas as amostras Pi2 (arroxeadada) e Pi3 (amarelada) já usadas nos ensaios preliminares, ambas da mesma mina que Pi1(nova) esta é usado normalmente para revestimentos. Uma nova amostragem foi realizada na mina Cruzeiro (Cr) e incluída uma amostra da mina Partezani (Pt) e outra da mina Paganotti (Pg).

As amostras Pt e Cr possuem coloração cinza, estrutura maciça e concentração variável de calcita, este mineral ocorre também na amostra Pi1 de coloração vermelho arroxeadada, estruturada com suave laminação plano paralela. A amostra Pg apresenta coloração avermelhada com estrutura laminada, onde se observam manchas escuras formadas por matéria orgânica depositadas durante a percolação de fluídos, mostrando grãos de calcita. Comparativamente, a amostra Cr é menos alterada, a amostra Pi ao contrário se encontra mais alterada, desagregando com facilidade. As amostras Pg e Pt apresentam níveis de alteração intermediário, entre as amostras Cr e Pi, sendo facilmente desagregadas com o uso do martelo (de Geólogo).

### **6.2.2- Análise Química**

Os resultados são mostrados na tabela 6.2.1, onde se observa que a soma dos elementos mais facilmente lixiviados (CaO e Na<sub>2</sub>O) diminuem na direção à superfície. Estes efeitos podem ser observados na Figura 6.2.1 que mostra o diagrama triangular de Nesbitt (Rollinson, 1995) que mostram um *trend* relacionado ao estado de alteração sofrido pelas amostras. A amostra de rejeito Pi3 é a mais intemperizada tendo perdido, além dos elementos Ca e Na, boa parte do K. A amostra Cr é a menos alterada, com o maior teor de elementos

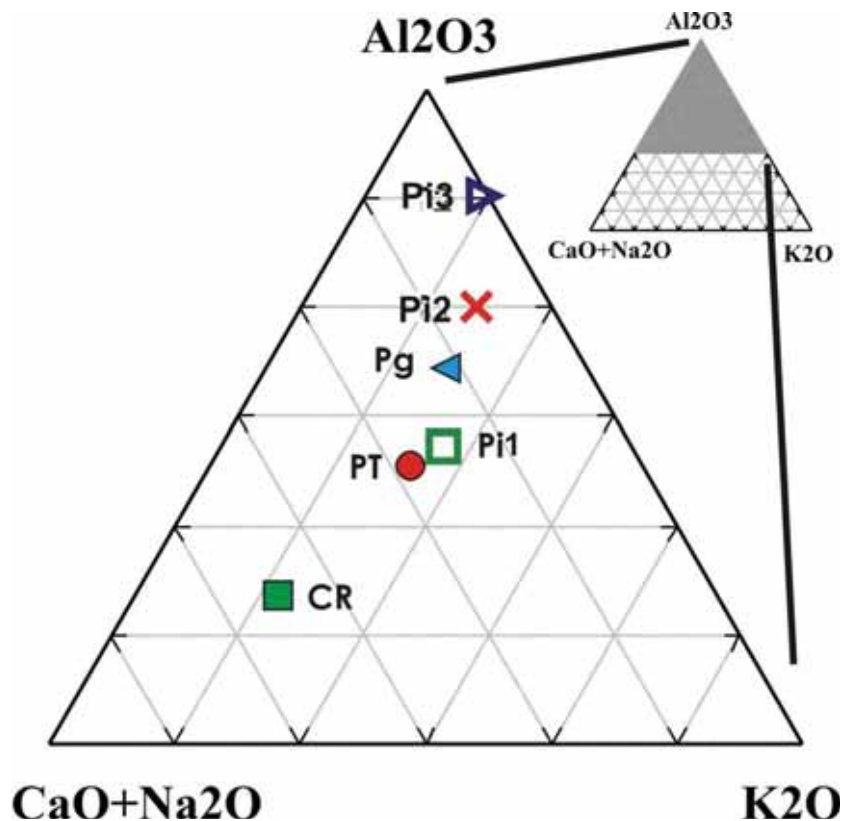


alcalinos e as amostras Pt, Pi1 e Pg a pesar de conterem aproximadamente a mesma proporção de K<sub>2</sub>O, apresentam menos Ca e Na que Cr.

O teor alto de SiO<sub>2</sub> da amostra Pt pode indicar maior quantidade de quartzo livre, justificando o valor baixo da perda ao fogo (P.F). Na amostra Pi3, mais alterada, há um enriquecimento relativo de quartzo relacionado à perda de elementos por lixiviação e formação de caulinita. O teor relativo de ferro entre as amostras é pouco variável, exceto para a amostra Cr que apresenta alto Na-feldspato (Figura 6.2.2), ficando assim proporcionalmente menor.

**Tabela 6.2.1** – Análise química das amostras em % de óxido onde P.F. é a perda ao fogo a 1000°C

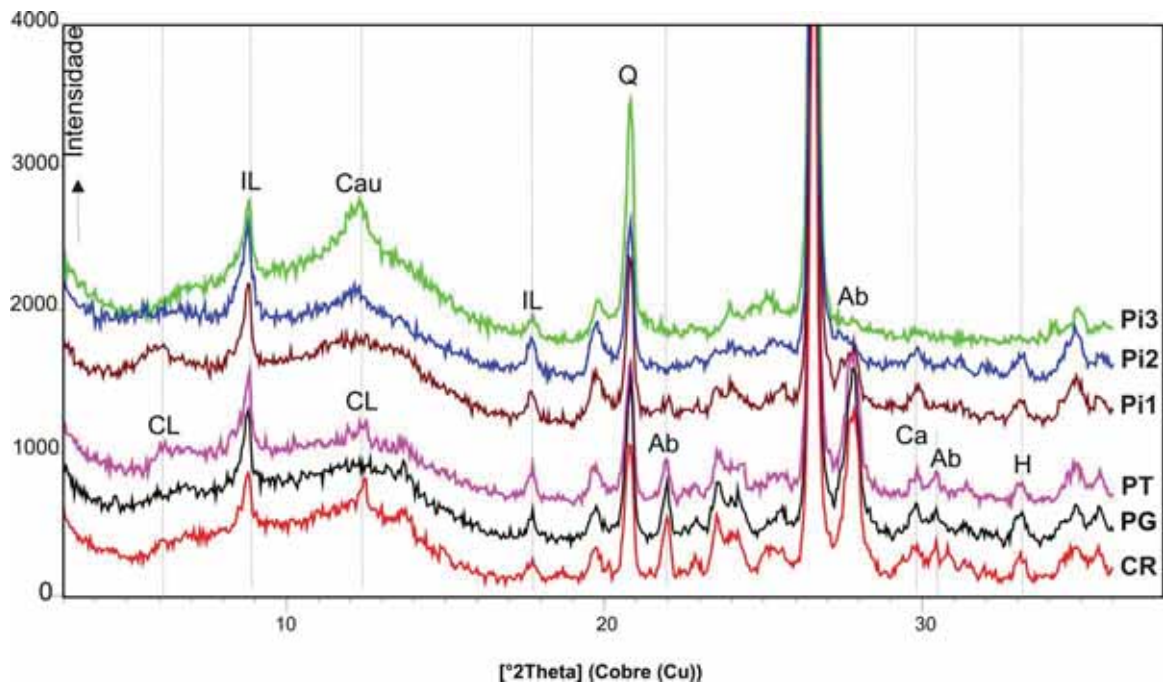
Am	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.*	soma
Cr	66,06	13,42	4,58	3,51	1,65	2,64	3,50	0,61	0,11	0,13	3,79	100
Pg	66,76	15,27	5,63	1,65	0,21	2,73	1,18	0,72	0,03	0,05	5,77	100
Pt	70,28	12,87	5,10	2,78	0,45	2,88	1,71	0,58	0,03	0,13	3,19	100
Pi1	66,38	14,60	5,85	2,08	0,93	3,55	0,95	0,61	0,03	0,47	4,52	100
Pi2	65,02	16,40	6,03	3,03	0,07	2,64	0,67	0,55	0,03	0,07	5,47	100
Pi3	70,94	14,52	5,34	2,17	0,01	1,41	0,01	0,50	0,01	0,04	5,04	100



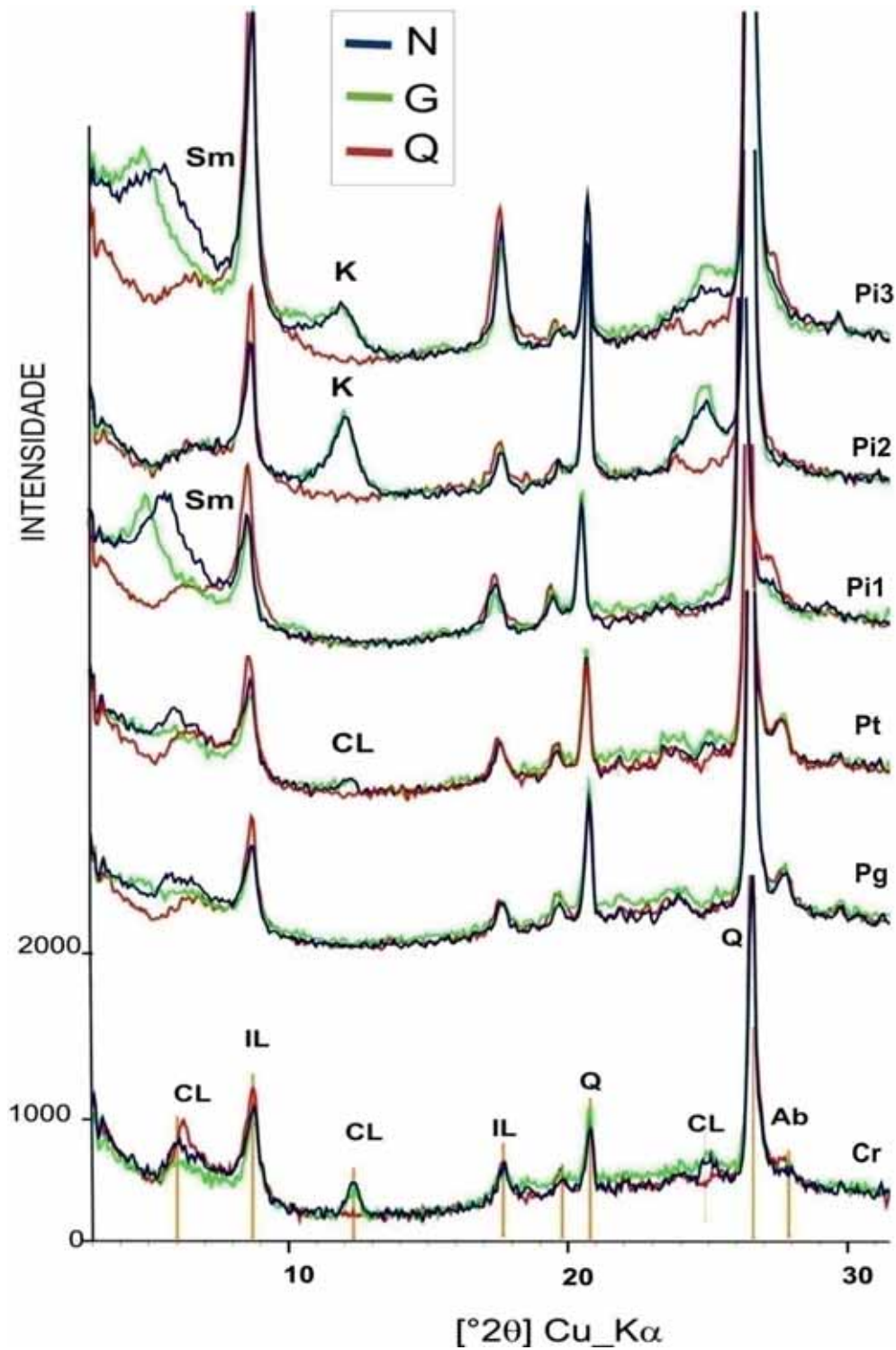
**Figura 6.2.1** – Diagrama triangular de Nesbitt e Young (Rollinson, 1995)-

### 6.2.3- Mineralogia principal obtida por difração de raios X (DRX)

Os gráficos de difração de raios X (Figura 6.2.2 e 6.2.3) mostram a presença dos argilominerais illíticos em todas as amostras, sendo que a amostra Cr apresenta clorita justificando o maior teor de Mg (Tabela 6.2.1), as outras amostras estão mais alteradas e apresentam picos largos na região de  $d=14\text{Å}$  com expansão diferenciada quando tratados com etilenoglicol (Figura 6.2.3), indicando diferentes graus de alteração e presença de estratificados irregulares ou regulares ainda não bem definidos. A amostra Pi1 apresenta expansão dos espaços intercamada (Figura 6.2.3) e menor pico de feldspatos (Figura 6.2.2), o que está de acordo com a análise química (Tabela 6.2.1), sendo que em todas as amostras os feldspatos detectados por difração de raios X são predominantemente sódicos (Figura 6.2.2). Comparando as três amostras da mesma mina Pi1, Pi2 e Pi3 observa-se que Pi2 e Pi3, mais alteradas, contém argilominerais expansivos bastante definidos ao contrário de Pi1, significando que neste estrato a passagem para caulinita se deu relativamente rápido num ambiente com baixa estabilidade dos argilominerais expansivos (Figura 6.2.3).



**Figura 6.2.2.** Mineralogia principal das amostras obtida por Difractometria de Raios X na amostra total (IL=illita; Cau=caulinita; CL=clorita; Q=quartzo; Ab=albita; Ca=calcita; H=hematita).



**Figura 6.2.3** Mineralogia da fração menor que  $2\mu\text{m}$  determinada por difração de raios X destacando os picos principais dos minerais na fração menor que  $2\mu\text{m}$  (Sm – esmectita; Clorita – CL; Ilita – IL; caulinita – K; Q – quartzo; Ab – albita; Hm - hematita) na forma natural (N), queimada a  $500^\circ\text{C}$  (Q500) e tratada com etilenoglicol (G) (radiação  $\text{CoK}\alpha$  e velocidade  $2^\circ (2\theta)/\text{min}$ ).

Com base nas análises químicas e de DRX, aplicando relações estequiométricas e formulas químicas básicas, foi feita uma quantificação aproximada dos principais minerais em cada amostra. Os resultados são mostrados na tabela 6.2.2 onde se observa que a amostra P2 contém alta concentração de quartzo e caulinita e baixa de illita justificando os resultados das análises químicas, da mesma forma, Pt (com 34% de quartzo) apresenta P.F. menor. A amostra Cr (mais dura e que resulta mais grossa após moagem) está constituída por mais de 50% de quartzo e feldspato sódico (minerais não plásticos). A contribuição de partículas finas provenientes de Pi1 se deve a que tem mais de 50% argilominerais 2:1 (48+7) e baixo teor de feldspato de sódio. Pi2 e Pi3 se diferenciam em que a última tem menos argilominerais e mais quartzo que a primeira.

**Tabela 6.2.2.** Composição mineralógica aproximada das amostras a partir da DRX e cálculos estequiométricos com as análises químicas utilizando fórmulas químicas de Fauer (1991).

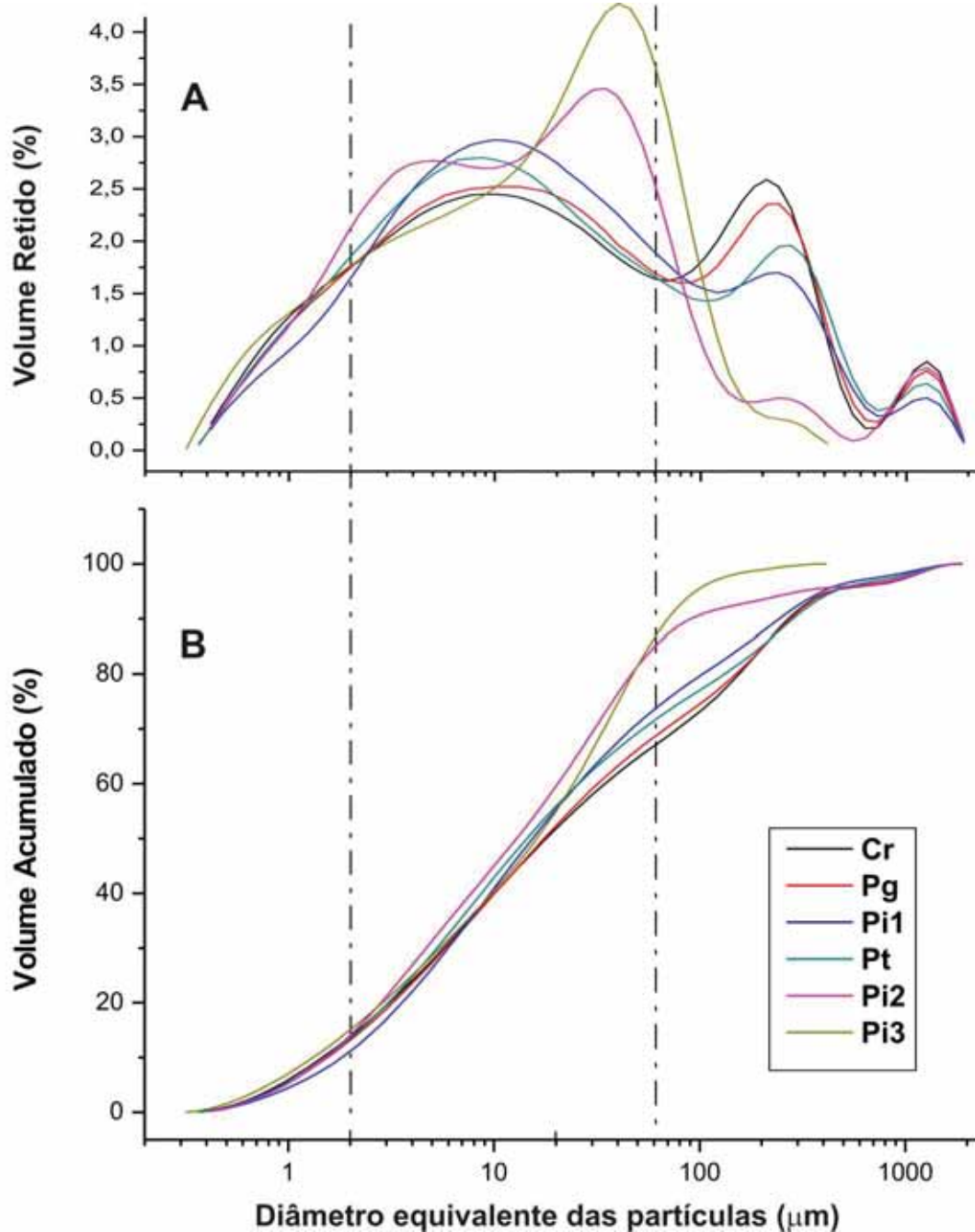
Amostra e Composição mineralógica						Minerais
Cr (%)	Pg (%)	Pt (%)	Pi1 (%)	Pi2	Pi3	
13	20	9	7	4	3	Argilominerais 2:1
34	37	39	48	35	19	Illita
16	28	34	31	37	50	Quartzo
33	10	14	8	6	-	Feldspatos Sódicos
				12	22	Caulinita (1:1)
4	5	4	6	6	6	Carbonatos e Opacos

#### 6.2.4- Distribuição granulométrica de moagem

Os dados de tamanho de partícula, apresentados na figura 2.3, mostram as diferenças de distribuição granulométrica de moagem. Estas são causadas pela maior ou menor facilidade de desagregação das partículas e da resistência à moagem dos minerais da fração mais grossa. A fração menor que 2µm para todas as amostras é muito próxima (Pi1=11%, Pg=12%, Pt=12% e Cr=13%), observando-se maiores diferenças na fração silte (onde a amostra Pi1 tem 63%, Pg e Pt respectivamente 58 e 59% e Cr 54%. Esta última por ser mais dura (menos alterada) tem 33% das partículas na fração areia, que em Pg e Pt corresponde a 30 e 29% respectivamente e em Pi1 a 26%.

As amostras mais alteradas, Pi2 e Pi3, se diferenciam das outras amostras, uma vez que durante a moagem, por desagregar facilmente geram uma distribuição granulométrica mais próxima da real, principalmente em relação aos argilominerais, já as mais duras contém

fragmentos da rocha, pelo que apresentam dois máximos na região das partículas maiores que  $100\mu\text{m}$ , o que parece ser uma característica do sistema de moagem utilizado (Figura 6.2.4).



**Figura 6.2.4** Variação granulométrica das amostras moídas nas mesmas condições onde as argilas Pi2 e Pi3, são diferentes. Estas são rejeitadas na indústria de revestimentos processados por via seca, por serem mais refratárias.

## 6.2.5- Absorção de Água

A variação da absorção de água com a temperatura das matérias primas encontra-se na tabela 6.2.3. A figura 6.2.5 apresenta graficamente estes dados e mostra que Pi1 e Pg tem comportamento semelhante em torno de 1060°C, onde as retas coincidem devido à maior eficiência na sinterização de Pg (maior inclinação da reta).

A amostra Cr, apesar de conter mais elementos alcalinos (cerca de 6.14%), provenientes principalmente de feldspatos (33%) e illita (34%), não apresenta uma distribuição granulométrica adequada para obter um empacotamento que permita uma densificação rápida, devido ao maior teor de grãos grossos (Figura 6.2.4) impedindo um bom arranjo das partículas, assim, só acima de 1065°C apresenta AA de 6,5%. Esta amostra, originária da base da mina, sofreu pouca alteração intempérica e, devido à maior resistência durante a moagem, não gerou uma proporção adequada de grãos menores para preencher, durante a prensagem, os vazios deixados pelas partículas grossas. A amostra Pi1, com maior teor de argilominerais 2:1, como esperado a partir da quantificação dos minerais constituintes, apresentou uma distribuição granulométrica com melhor empacotamento (67% <20µm), resultando em melhor sinterização.

**Tabela 6.2.3.** Absorção de água (AA) das amostras individuais e as respectivas temperaturas de queima.

T (°C)	Absorção de Água das Amostras (%)			
	Cr	Pt	Pg	Pi1
1030	---	---	---	7.2 ± 0.3
1045	---	8.2 ± 1.3	7.6 ± 0.5	---
1050	9.9 ± 0.1	---	5.9 ± 0.5	4.3 ± 0.3
1060	7.7 ± 2.0	4.3 ± 1.0	2.0 ± 1.0	2.3 ± 0.8
1070	6.1 ± 0.3	1.6 ± 0.7	---	---

A distribuição granulométrica de moagem das amostras está relacionada principalmente à alteração sofrida pelas argilas e ao conteúdo de minerais não plásticos, tais como quartzo e feldspato. A argila Cr, que corresponde a uma rocha resistente proveniente de um nível pouco alterado apresentou altos valores de absorção de água em relação às outras amostras (Tab. 6.2.3), pelo contrário, a amostra Pi1 com mais argilominerais e mais alterada que Cr apresentou os menores valores de absorção de água nas diferentes temperaturas de queima devido à concentração elevada de illita (48%) e uma distribuição granulométrica sem excesso de grãos grossos (Fig. 6.2.4) permitindo maior número de contatos intergranulares e,



consequentemente, maior reatividade. As outras duas amostras (Pg e Pt), as quais contém distribuição granulométrica parecida e quantidades semelhantes de feldspatos sódicos e illita, apresentam diferença na rapidez da sinterização (Figura 6.2.5) devido, principalmente, ao maior teor de argilominerais expansivos em Pg (figura 6.2.3) que proporcionam maior fluidez durante a prensagem e melhor reatividade que Pt (esta contém clorita, menos plástica)

### 6.2.6- Misturas

As misturas preparadas com este grupo de amostras são apresentadas na tabela 6.2.4 e figura 6.2.5. As combinações binárias consistiram em combinações de aproximadamente três partes de Pi1 com uma parte das outras amostras, apresentando comportamento satisfatório nos ensaios experimentais, exceto ( $B_{66Pi1/34Cr}$ ) que mostrou uma AA menor do que esperado para  $T=1050^{\circ}C$ , significando que a ação dos fundentes se torna importante nessa temperatura fazendo com que ocorra um desvio maior do valor calculado.

**Tabela 6.2.4.** Misturas binárias e ternárias calculadas projetando uma absorção de água  $AAm=6.5\%$  a uma determinada temperatura de queima ( $T^{\circ}C$ ) e os resultados experimentais  $AA_{ex}$ , onde X1, X2 e X3 correspondem à fração de cada componente individual.

Misturas	T °C	X1_	X2_	X3_	AA <sub>ex</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)%
$B_{70Pi1/30Pg}$	1040	0.30 Pg	0.70 Pi1	---	6.9 ± 0.4	4,32
$B_{75Pi1/25Pt}$	1040	0.25 Pt	0.75 Pi1	---	6.2 ± 0.6	4,52
$B_{77Pi1/23Cr}$	1045	0.23 Cr	0.77 Pi1	---	6.4 ± 0.7	4,88
$B_{66Pi1/34Cr}$	1050	0.34 Cr	0.66 Pi1	---	5.3 ± 0.5	5,06
$T_{82Pi1/13Pt/5Cr}$	1040	0.05 Cr	0,13 Pt	0.82 Pi1	6.0 ± 0.4	4,51
$T_{68Pi1/16.5Cr/15.5Pg}$	1045	0.165 Cr	0.155 Pg	0.68 Pi1	6.1 ± 0.5	4,68
$T_{63Pi1/19.5Pg/17.5Cr}$	1050	0.175 Cr	0.195 Pg	0.63 Pi1	5.0 ± 0.3	4,61

As misturas ternárias também correspondem a combinações de argilas onde domina a amostra Pi1, principal responsável pelo número de contactos por seu maior conteúdo de grãos finos, preenchendo melhor os espaços. Duas composições calculadas e queimadas ficaram dentro dos valores esperados, considerando o erro de medidas, já a terceira  $T_{63Pi1/19.5Pg/17.5Cr}$  (Tabela 6.2.4) apresentou AA 1,5 pontos percentuais abaixo do valor esperado, indicando maior reatividade nessa temperatura ( $1050^{\circ}C$ ) onde a contribuição de Cr se torna mais importante em relação a  $T_{68Pi1/16.5Cr/15.5Pg}$  ( $1045^{\circ}C$ ). Este mesmo comportamento ocorreu na mistura binária  $B_{66Pi1/34Cr}$  quando comparada com  $B_{77Pi1/23Cr}$ .

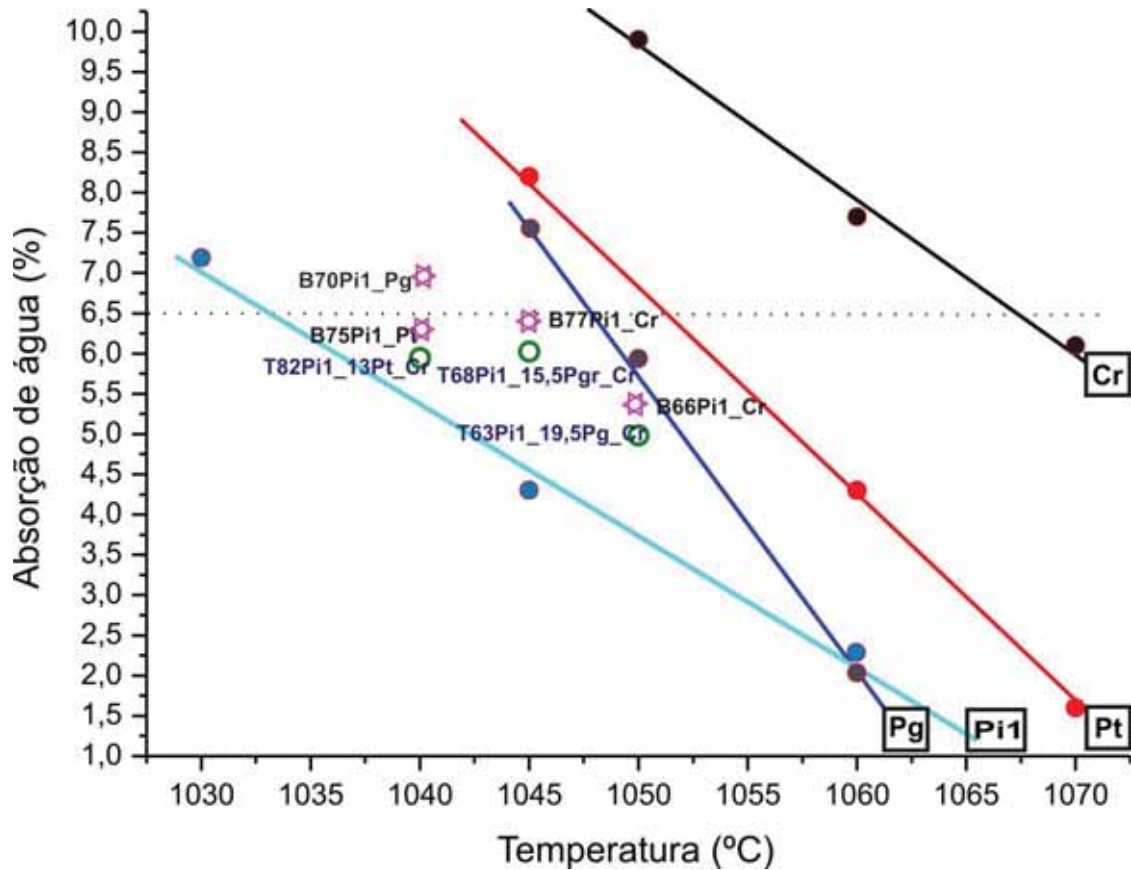


Figura 6.2.5. Variação da absorção de água das amostras individuais com a temperatura e dados experimentais das misturas binárias (☆) e ternárias (○).

### 6.2.7- Conclusões parciais

A composição de massas vermelhas para revestimentos cerâmicos, onde as temperaturas de queima permitem a ação de elementos fundentes por meio da formação de uma fase fluída, pode ser controlada por meio do conhecimento da absorção de água das matérias-primas individuais e a distribuição granulométrica de moagem.

O conhecimento da mineralogia indica, entre outros aspectos, a fonte dos elementos fundentes mais ativos, no caso das amostras estudadas o sódio vem do feldspato sódico e o potássio de argilominerais illíticos, minerais que liberam esses elementos a temperaturas relativamente baixas, permitindo boa sinterização das misturas a temperaturas menores que 1050°C em laboratório.

As amostras Pi2 e Pi3, mais alteradas, apresentam distribuição granulométrica diferenciada e características refratárias devido à perda significativa de Na e Ca e formação de



caulinita, observando-se em Pi3 argilominerais esmectíticos como intermediários na transformação.

Para controle ou teste de massas compostas, duas condições de trabalho foram previamente definidas para serem aplicadas ao produto visado: Absorção de água e temperatura de queima. Estes permitem calcular uma combinação inicial de matérias primas que poderá ser corrigida, se necessário, de acordo com as características granulométricas e poder de fusão das matérias-primas componentes. Modificações menores nas proporções calculadas inicialmente ou na temperatura podem ser realizadas, orientadas pelas características dos componentes.

## 6.3- Estudo da deformação de pastas de argila usando o Aparelho de Vicat-Cone

Para avaliar o comportamento das argilas com porcentagens variadas de água com o aparelho de Vicat-Cone foram utilizadas as mesmas amostras descritas na preparação de massas com base na absorção de água das matérias primas componentes (subcapítulo 6.2): Cr, Pg, Pt e (Pi, P1, P2) provenientes, respectivamente, das minas Cruzeiro, Paganotti, Partezzani e Pieroni. Posteriormente foram utilizados dados de uma população de amostras mais abrangente que em termos gerais representam as matérias primas da Formação Corumbataí. Estes foram adquiridos por Rocha (2012) para sua Tese de Doutorado.

### 6.3.1-Medidas no Aparelho de Vicat Cone



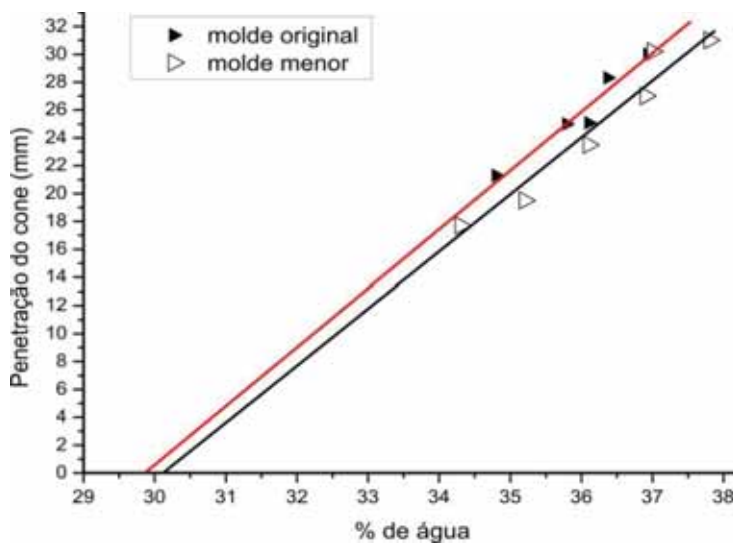
**Figura 6.3.1** Aparelho de Vicat-Cone utilizado nos ensaios

O aparelho de Vicat foi adaptado conforme Vaillant (2008) onde a sonda é substituída por cone de 30°. Nesta pesquisa o molde original do equipamento foi substituído por cilindro de polipropileno de 4cm de diâmetro interno, 4,8cm de altura e 2mm de espessura devido a que, para usar o molde original, era necessário pesar aproximadamente 300g de amostra e a incorporação de novos volumes de água à mesma massa resultaram em erros maiores devido à dificuldade de homogeneização. Por outra parte, o mais importante nesta pesquisa é o comportamento relativo entre as amostras. Desta forma, foi usado um molde menor pesando nova amostra para cada acréscimo de água (~80g), conforme foi descrito no item Métodos.

A figura 6.3.1 mostra o aparelho de Vicat-Cone, e a Tabela 6.3.1 os dados obtidos. Para a amostra Pi3 foi realizado um ensaio com o molde original (Pi3\*) para avaliar a variação causada pela troca do molde (Figura 6.3.2) onde se observa que a menor penetração do cone para um mesmo conteúdo de água, provocada pela maior proximidade das paredes do molde, resulta em um deslocamento de Pi3 menor que um ponto porcentual (Tabela 6.3.2), não afetando significativamente uma análise comparativa.

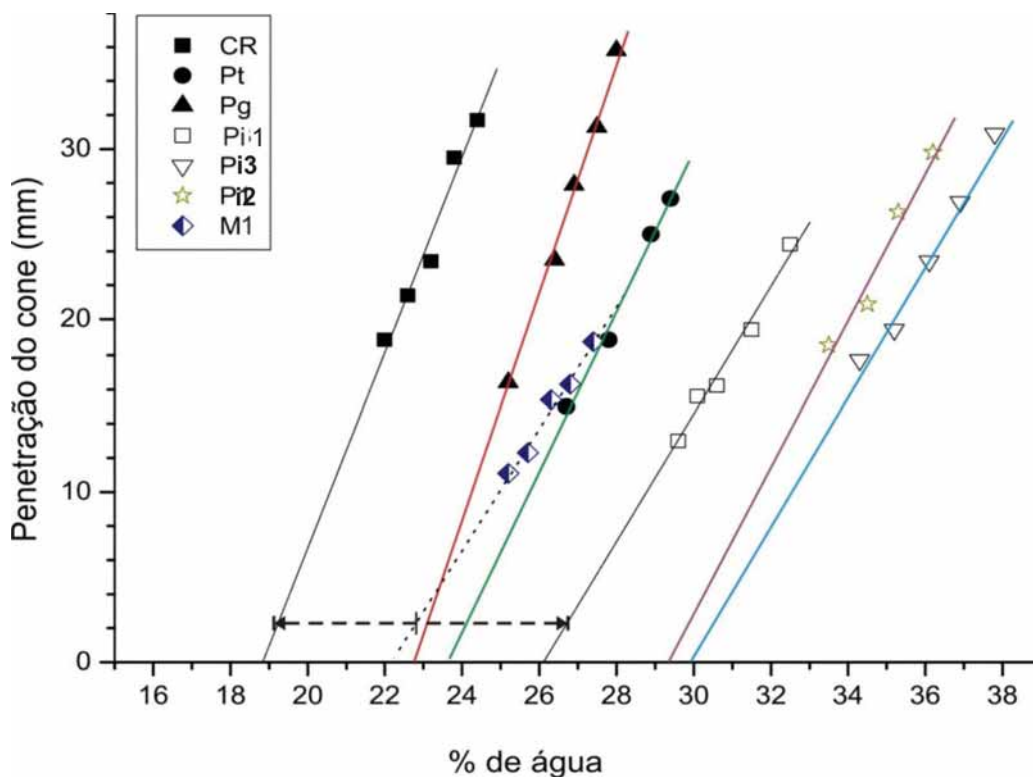
**Tabela 6.3.1** .- Penetração do cone (*h*), em mm, em função do conteúdo de água na amostra (%), onde P2\* corresponde aos valores obtidos com o molde original.

Cr		Pg		Pt		Pi3		Pi2		Pi3		Pi3*	
%A	h	%A	h	%A	h	%A	h	%A	h	%A	h	%A	h
22,0	18,9	25,2	16,4	25,6	12,6	29,6	13,0	33,5	18,6	34,3	17,7	34,8	21,3
22,6	21,5	26,4	23,6	26,7	15,0	30,1	15,6	34,5	21,0	35,2	19,5	35,8	25,0
23,2	23,5	26,9	28,0	27,8	18,9	30,6	16,2	35,3	26,4	36,1	23,5	36,1	25,1
23,8	29,6	27,5	31,4	28,9	25,1	31,5	19,5	36,2	29,9	36,9	27,0	36,4	28,3
24,4	31,8	28,0	35,9	29,4	27,2	32,5	24,8	36,9	32,8	37,8	30,6	36,9	30,0



**Figura 6.3.2** .- Gráfico comparativo entre o molde do equipamento e o molde usado neste estudo. Amostra Pi2.

A figura 6.3.3 mostra a relação entre a penetração do cone e a porcentagem de água nas pastas obtidas com as amostras de argila. Dado que a tendência é de uma reta, por conveniência, a mesma foi extrapolada para penetração zero. Observa-se que as amostras da base, menos alteradas, estão localizadas à esquerda, com inclinação próxima entre elas, porém bastante espaçadas, refletindo uma superfície específica diferente e permitindo uma avaliação das propriedades cerâmicas antes da queima. As amostras Pieroni (Pi1, Pi2 e Pi3), que mostram distribuição granulométrica menos variada, se localizam à direita em sequência semelhante à mostrada nos gráficos de distribuição granulométrica (Figura 6.2.4)



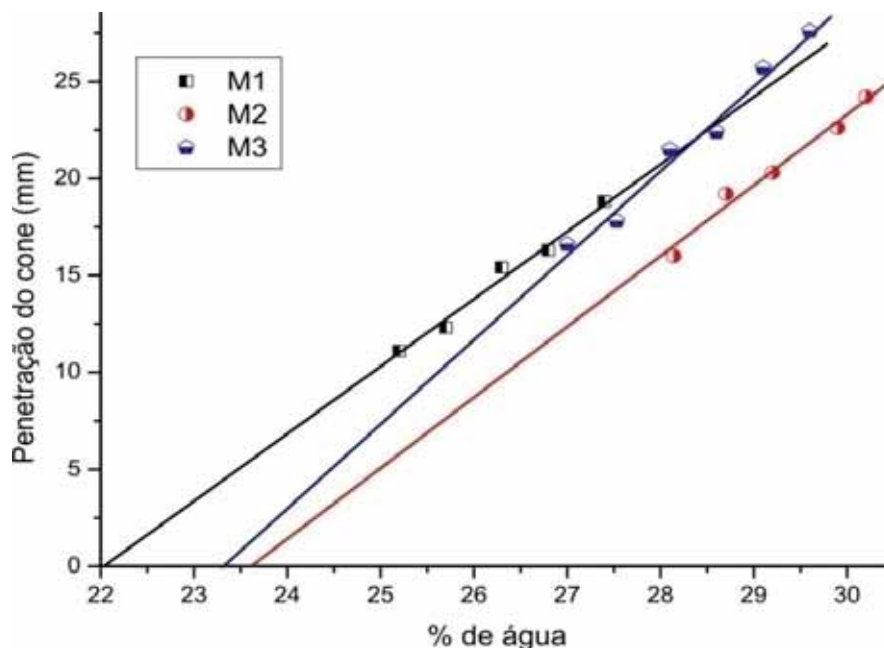
**Figura 6.3.3** Profundidade de penetração do cone em função do conteúdo de água da massa, onde M1 representa a mistura das amostras Cr e Pi1 na proporção de 50% cada uma.

Como referência de massa utilizada para revestimentos pelo processo de moagem a seco foi ensaiada uma mistura **M1** (50% Cr e 50% Pi1). Esta combinação era considerada adequada para produtos BIIb (ABNT, 1997) por uma fábrica do Pólo, na época da coleta. **M1** apresenta, no gráfico, localização próxima à argila Pt, porém, com intercepto diferente e inclinação próxima ao componente Pi1, ou seja, Pi1 e M1 são quase paralelas, apresentando variações semelhantes com o aumento do conteúdo de água. A proporção de 50% em M1

corresponde a uma penetração do cone em torno de 2,5mm como indicado na figura 6.3.3 (Regra de Lever ou “da alavanca”: numa mistura binária a contribuição de um componente é proporcional à medida do segmento oposto à reta que une os componentes) (Callister & Rethwish, 2009), sendo que aumentos contínuos de água evidenciam a contribuição de Pi1, que tem maior superfície específica (a mesma % em peso de Cr contribui com menos área de contato com a água), provocando um distanciamento entre as retas M1 e CR.

Duas novas misturas foram preparadas (M2 e M3) ) com o fim de analisar o comportamento de outras combinações de matérias primas e calculadas de tal forma que fiquem nas proximidades de M1.

Os gráficos de consistência para as três misturas (figura 6.3.4) mostram que M2 resulta paralela a M1 como consequência da troca de (Pi1 + parte de Cr) por (Pi3+Pt) com deslocamento para porcentagens maiores de água, ou seja, maior superfície específica no conjunto de partículas. Na terceira mistura (M3), reduzindo Pi3 e aumentando Pt, ocorreu uma variação na inclinação da reta aproximando-as na região 28-29% de água onde tem consistência parecida.



**Figura 6.3.4** .- Misturas de matérias primas: M1 (50%Cr\_50%Pi1). M2 (33%Cr\_33%Pt\_33%Pi3), M3 (35%Cr\_40%Pt\_25%Pi3)

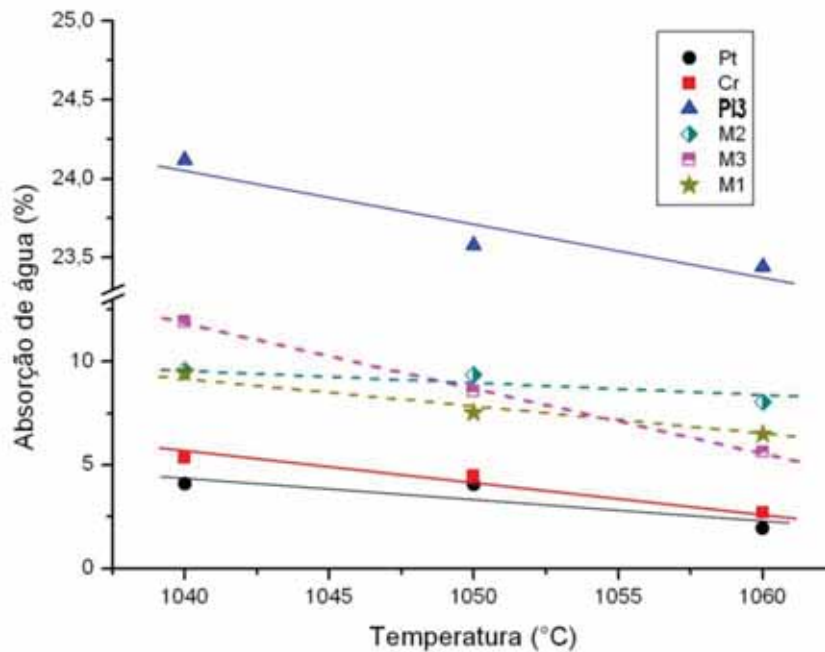
**Tabela 6.3.2** .- Dados de penetração do cone e as respectivas % de água para as formulações de massas cerâmicas

M1		M2		M3	
% de água	Penetração (mm)	% de água	Penetração (mm)	% de água	Penetração (mm)
25,2	11,1±0,4	28,1	16,0±0,9	27,0	16,6±0,6
25,7	12,3±0,1	28,7	19,2±0,4	27,5	17,8±0,7
26,3	15,4±0,2	29,2	20,3±0,3	28,1	21,5±0,1
26,8	16,3±0,2	29,9	22,6±0,3	28,6	22,4±0,8
27,4	18,8±0,7	30,2	24,2±0,7	29,1	25,7±0,3
				29,6	27,6±0,6

**Tabela 6.3.3** .- Parâmetros relativos à equação:  $X = aY + b$  das retas obtidas, onde X= % de água, Y=penetração, M1/M2/M3 as misturas e  $R^2$  o índice de correlação

Amostra	Intercepto(b)	Inclinação(a)	$R^2$
Cr	18,76	0,177	0,9533
Pg	22,90	0,145	0,9925
Pt	23,56	0,215	0,9858
Pi1	26,10	0,264	0,9728
Pi2	29,41	0,228	0,9519
Pi3	30,28	0,239	0,9368
Pi3*	29,73	0,242	0,9273
M1	22,10	0,282	0,9789
M2	23,71	0,270	0,9729
M3	23,31	0,229	0,9778

As misturas quando queimadas a temperaturas em torno de 1050°C mostram características próximas quanto à absorção de água (Figura 6.3.5), sendo que M3 coincide com M1 a 1055°C, ao contrário de M2 que se afasta de M1 conforme aumenta a temperatura devido ao seu caráter mais refratário fornecido pelo maior conteúdo de Pi3, que contém caulinita na sua composição.



**Figura 6.3.5.** – Absorção de água das misturas (M1,M2,M3) e matérias primas componentes (Cr,Pt, Pi3) no intervalo de temperatura 1040 a 1060°C

### 6.3.2- Classificação de matérias primas com base nos gráficos de consistência

Para obter um panorama representativo das argilas da Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico Rocha (2012) analisou 30 amostras de 9 minas coletadas em diferentes bancadas (numeradas da base para o topo) para destacar as variações apresentadas em função dos processos de alteração sofridos pelas mesmas. As análises químicas são mostradas na tabela 6.3.4 onde os teores de óxido de sódio representam a quantidade relativa de feldspato sódico contido na amostra, isto porque o conteúdo de feldspato potássico é relativamente pequeno nestas amostras, sendo assim, a maioria do potássio está contido em illitas/micas. Estes dois elementos (Na e K) são os principais elementos responsáveis pela formação de uma fase fluída a temperaturas acima de 1.000°C nas matérias primas da Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico (Figura 6.3.6). Sendo esta uma característica importante que permite a fabricação de pisos e revestimentos sem a incorporação de materiais de outras fontes.

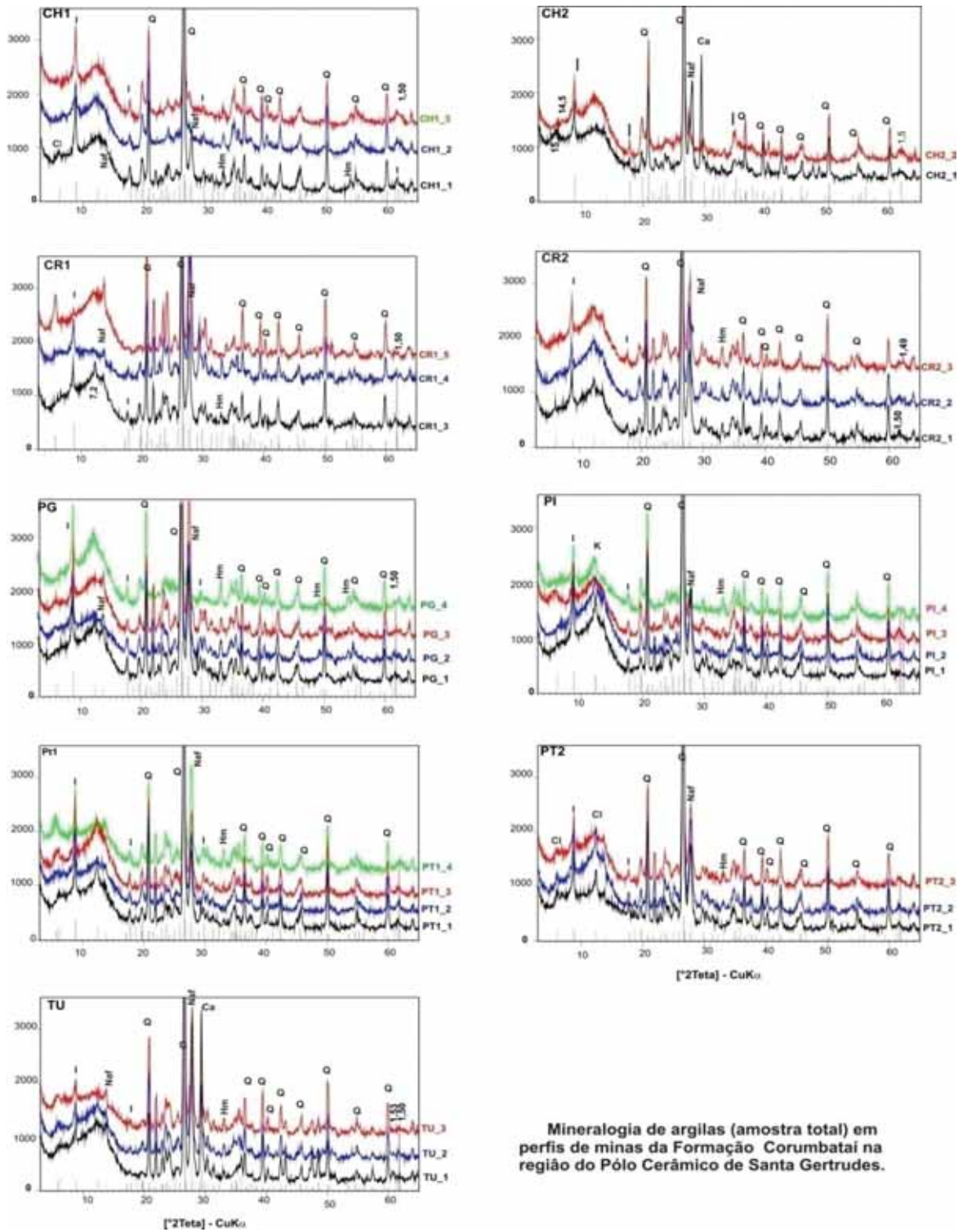
**Tabela 6.3.4** Análises químicas dos elementos maiores em % de óxidos (P.F. = perda de voláteis a 1000°C) (Rocha, 2012)

Amost.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.	Soma
CH1_1	65,75	14,76	5,86	0,62	3,59	1,14	1,97	0,04	0,60	0,18	5,3	99,82
CH1_2	63,07	15,65	5,55	0,63	3,67	0,14	2,16	0,05	0,28	0,07	8,5	99,78
CH1_3	62,10	15,58	5,47	0,65	3,56	0,08	2,35	0,05	0,28	0,07	9,6	99,80
CH2_1	61,34	11,30	3,95	0,45	2,70	1,39	2,06	0,11	5,84	0,15	10,4	99,70
CH2_2	60,11	16,17	5,61	0,66	3,44	0,10	2,38	0,06	0,27	0,10	10,9	99,81
CR1_3	66,96	13,92	5,30	0,60	3,47	2,98	2,01	0,06	1,01	0,24	3,2	99,76
CR1_4	63,22	13,48	4,82	0,57	3,17	3,52	2,39	0,10	3,04	0,14	5,3	99,77
CR1_5	68,70	12,39	3,07	0,49	1,62	4,82	2,17	0,07	1,95	0,16	4,4	99,84
CR2_1	66,85	13,77	5,45	0,58	3,63	2,40	2,03	0,04	0,73	0,26	4,1	99,85
CR2_2	66,63	14,19	5,35	0,61	3,54	2,42	1,91	0,05	0,62	0,17	4,3	99,80
CR2_3	65,45	15,09	5,59	0,65	3,40	2,34	1,74	0,09	0,62	0,16	4,6	99,75
PG_1	67,66	14,18	4,77	0,61	3,64	2,63	1,70	0,02	0,58	0,13	3,9	99,83
PG_2	67,76	14,08	4,66	0,59	3,48	3,02	1,82	0,04	0,75	0,14	3,5	99,85
PG_3	66,72	14,73	4,26	0,57	3,07	3,78	1,95	0,05	0,84	0,16	3,7	99,84
PG_4	61,42	14,63	6,22	0,74	2,95	0,85	1,58	0,07	0,15	0,06	8,1	99,79
PT1_1	68,25	13,06	5,13	0,56	3,36	1,74	2,28	0,03	0,96	0,34	4,1	99,82
PT1_2	65,62	14,20	5,12	0,60	3,40	1,80	2,28	0,03	0,54	0,12	6,1	99,82
PT1_3	65,85	14,09	5,30	0,60	3,42	1,99	2,38	0,03	0,64	0,14	5,4	99,85
PT1_4	65,59	13,77	4,73	0,57	3,13	2,63	2,28	0,06	1,04	0,14	5,9	99,85
PT2_1	68,79	13,20	4,97	0,58	3,31	2,11	2,19	0,03	0,61	0,17	3,9	99,87
PT2_2	67,14	14,58	5,14	0,62	3,58	2,54	2,09	0,03	0,48	0,11	3,5	99,82
PT2_3	66,85	13,68	5,02	0,57	3,29	2,14	1,79	0,04	1,10	0,57	4,8	99,86
PT3_1	67,44	15,19	5,69	0,65	2,28	0,09	1,14	0,03	0,05	0,10	7,2	99,87
PI_1	70,31	12,83	4,99	0,57	3,11	2,15	2,18	0,03	0,67	0,09	2,9	99,85
PI_2	68,16	13,51	5,05	0,58	3,34	1,48	2,17	0,04	0,79	0,34	4,4	99,87
PI_3	63,15	14,71	5,64	0,63	3,73	0,83	1,99	0,06	0,41	0,08	8,6	99,84
PI_4	63,51	15,89	6,78	0,67	3,08	0,09	1,53	0,06	0,16	0,07	8,0	99,85
TU_1	55,32	9,74	2,96	0,39	1,86	3,19	1,77	0,15	12,63	0,14	11,7	99,86
TU_2	61,34	12,27	4,39	0,51	3,31	2,74	3,28	0,08	4,78	0,21	6,9	99,82
TU_3	63,30	11,45	3,79	0,47	2,27	2,92	2,13	0,08	5,52	0,13	7,8	99,87

A perda ao fogo (P.F.) das análises destaca as amostras carbonáticas e estas devem ser consideradas aparte. Os carbonatos, quando em excesso, liberam gases que podem deixar as peças cerâmicas porosas ou causar defeitos devido a que a queima de revestimentos é rápida e, se o tamanho dos grãos não for suficientemente fino, não há condições de liberar os gases antes do fechamento dos poros da superfície esmaltada ou vitrificada.

A maioria dos argilominerais encontrados nestas amostras são do tipo 2:1 (2Si:1Al), sendo que somente nos níveis superiores, mais alterados, ocorrem os da família da caulinita (1:1) (Figura 6.3.6). Os argilominerais illíticos estão sempre presentes e o quartzo é muito fino de tal forma que a fração menor que 2µm normalmente contém este mineral (Figuras 6.3.9, 6.3.10 e 6.3.11), conforme se observa em amostras da superfície que desagregam facilmente sem necessidade de serem moídas. Cloritas e estratificados clorita-esmectita ocorrem principalmente nos níveis da base e intermediários.





**Fig. 6.3.6** Variação mineralógica em diferentes minas de argila da Formação Corumbataí utilizadas como matéria prima no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (Amostra total). Cl=clorita; I=illita; Q=quartzo; K=caulinita; Naf=feldspato sódico; Ca=calcita; Hm=hematita

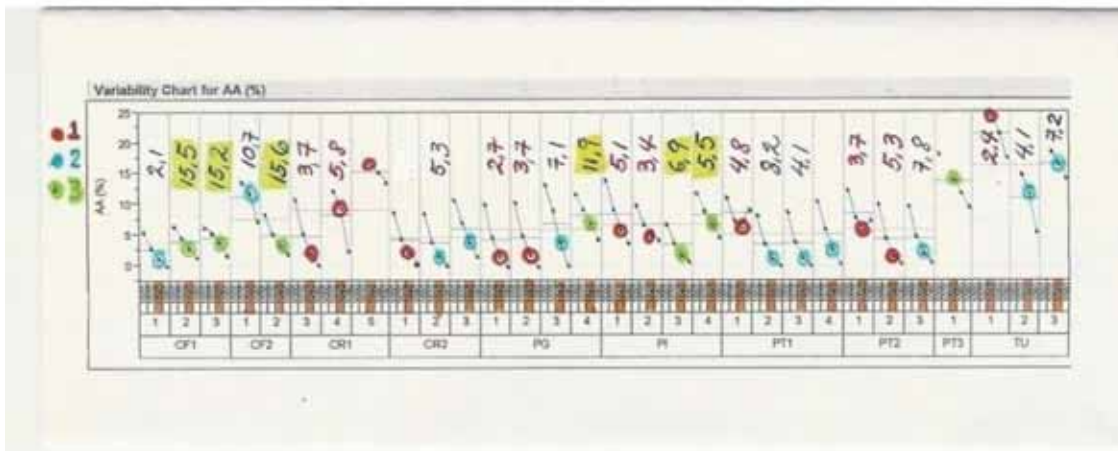
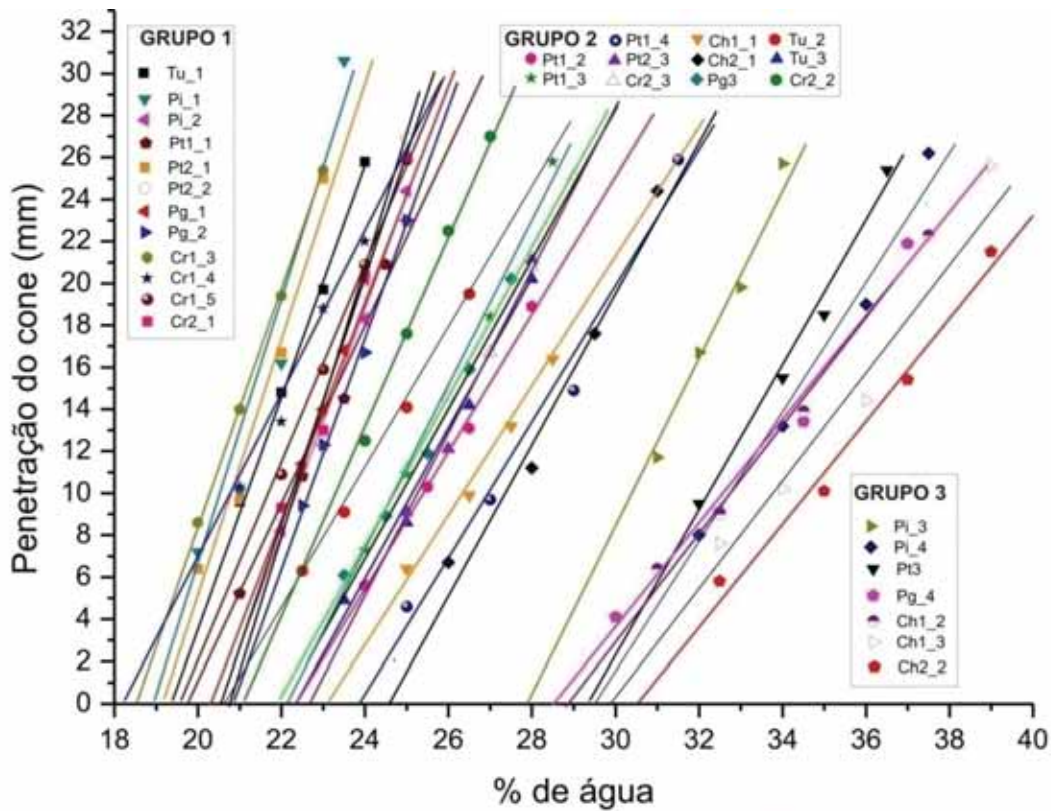
Argilominerais esmectíticos são encontrados nos níveis intermediário e superior e na fração menor que  $2\mu\text{m}$  observa-se que há minerais mal cristalizados e/ou em processo de transformação os quais não definem picos em posições fixas e sim em bandas como resultado da somatória de estruturas semelhantes, sendo mais freqüente para os da família da caulinita e da montmorillonita.

Observa-se na Figura 6.3.7 que os gráficos de consistência das diferentes amostras moídas nas mesmas condições permitem uma separação em três grupos: à esquerda as amostras duras, normalmente localizadas na porção basal da mina (G1), à direita as amostras do topo mais alteradas (G3) e as intermediárias (G2).

Para a preparação das massas cerâmicas é necessário obter uma distribuição granulométrica que permita um empacotamento adequado das partículas atendendo a determinado processo/produto. No caso de revestimentos cerâmicos por via seca, freqüentemente, de maneira empírica, se combinam argilas duras, intermediária e do material do topo (mole), este correspondendo à parte superior após a retirada do solo e da porção de transição solo/rocha. A seleção é feita por tentativa e erro, uma vez que não há um limite definido entre argilas duras intermediárias e moles, desta forma os gráficos de consistência, mesmo não sendo precisos, constituem uma ferramenta importante para a realização desta seleção, aumentando assim as possibilidades de escolha com bases mais consistentes. Mesmo com poucas amostras é possível fazer combinações com referencia a um padrão já conhecido utilizando a Regra de Lever (Callister & Rethwish, 2009).

Para sua aplicação é necessário que a mistura de referência se localize dentro dos limites dos componentes. O procedimento completo é descrito no item 6.4.2. que trata sobre preparação de massas para cerâmica estrutural. A escolha do valor da penetração do cone (no gráfico) para aplicar a regra da alavanca pode ser determinada em função da disponibilidade das matérias primas e testes de queima, pois várias combinações das mesmas argilas podem levar a resultados parecidos.

Lembrando que os gráficos de consistência informam sobre a etapa pré-queima e como foi comentado no subcapítulo 6.2, outros parâmetros participam a temperaturas altas, os quais podem levar a resultados diferentes do esperado, porém, as proporções podem ser recalculadas aumentando/reduzindo fundentes ou não plastificantes, ou selecionando outras matérias primas. Trata-se de um guia útil para selecionar matérias primas, controlar as mesmas (a composição muda conforme avança a lavra), fazer correções e combinações alternativas, contribuindo para manter a qualidade. Isto é conseguido com o conhecimento dos materiais em perspectiva de uso.



**Figura 6.3.7** - Gráficos de consistência para amostras representativas das rochas sedimentares da Formação Corumbataí utilizadas como matéria prima para cerâmica vermelha e para revestimentos e valores de absorção de água (AA) obtidos em diversas temperaturas de queima, destacando  $T=1040^{\circ}\text{C}$  para fins comparativos (Dados de Rocha, 2012). Os valores na parte superior dos gráficos de AA correspondem à CTC (miliequivalentes por 100g) das amostras moídas.

Na figura 6.3.8, são apresentados os gráficos de frequência da distribuição granulométrica de moagem para os três grupos, observa-se que a maioria das amostras apresenta três máximos que podem ser denominados, para fins de análise, de partículas finas, medias e grossas e cujas proporções são variáveis, porém similares dentro de cada grupo, com

tendência ao desaparecimento das partículas grossas nas amostras do topo (G3), mostrando um aumento significativo das partículas de tamanho médio.

Em cada grupo há duas amostras que apresentam distribuição granulométrica diferenciada devido à composição mineralógica individual conforme descrito a seguir:

**G1-** Neste grupo a amostra CR1\_5 corresponde a um siltito arenoso com características bem diferentes dos outros níveis da mina (Figura 6.3.7), que não é utilizado para revestimentos, mas com potencial para outras aplicações, principalmente por seu alto conteúdo de albita (em torno de 40% em peso). A outra amostra é a Tu1 que pelo alto teor de carbonato apresenta porosidade elevada resultando em 25% de AA a 1040°C (Figura 6.3.9)

**G2-** As amostras PG3 e Pt2\_3 são amostras da porção intermediária das minas, apresentam semelhança na mineralogia principal (Figura 6.3.6) e capacidade de troca de cátions-CTC (Figura 6.3.7). Como diferencial das outras amostras do grupo apresenta um intervalo maior de grãos de tamanho médio, mostrando um pico mais aberto nos gráficos de frequência (Figura 6.3.8). O empacotamento dos corpos de prova permitiu boa sinterização obtendo valores de AA menores que 5% quando queimados a 1040°C (Figura 6.3.10).

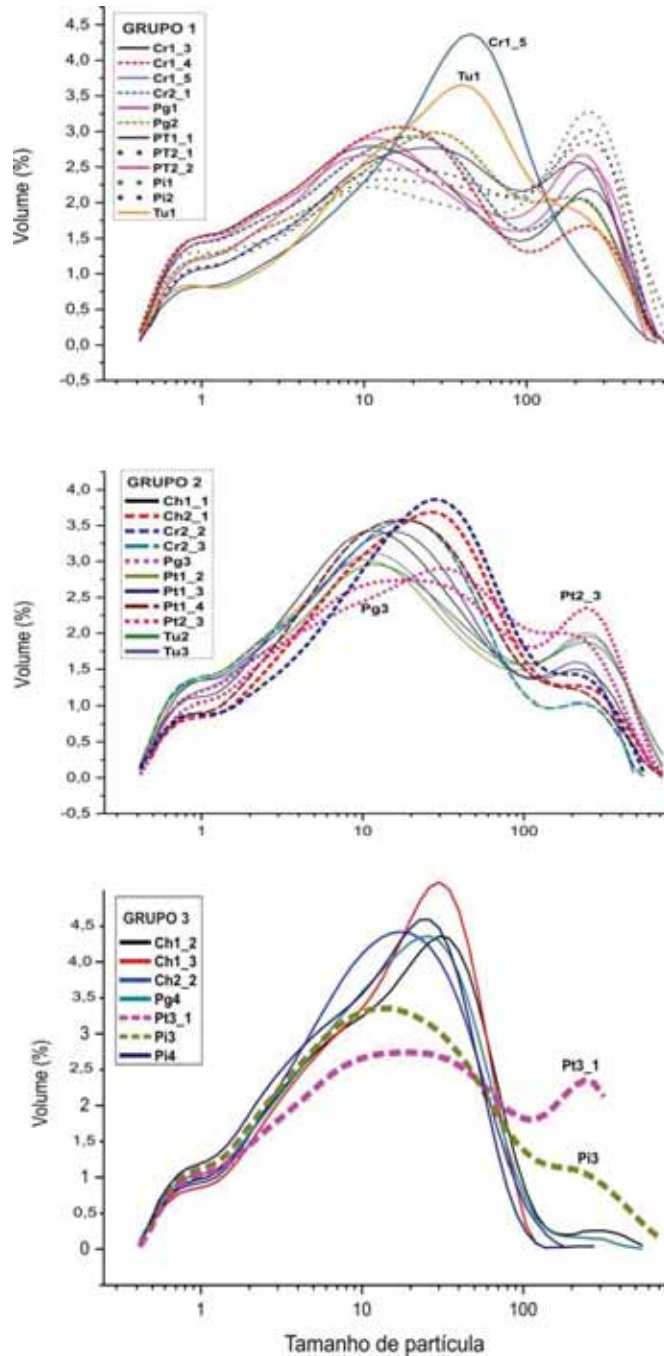
**G3-** Pi3 e Pt3\_1 estão localizadas à esquerda do conjunto de amostras do grupo G3 (Figura 6.3.7), significando que estão num processo evolutivo menos avançado que o resto das amostras, contém maior número de partículas que não foram desagregadas durante a moagem, sendo que Pt3\_1 é o que gera maior número dessas partículas enquanto que Pi3 apresenta argilominerais expansivos e caulinita com pobre cristalinidade em relação aos outros níveis do perfil (Figura 6.3.11).

A absorção de água (critério para classificação do produto) de corpos de prova prensados e queimados é apresentada na parte inferior da figura 6.3.7, com destaque para temperatura de 1040°C com os correspondentes valores de CTC obtidos pelo método do azul de metileno. Para esta propriedade as amostras do grupo G3 têm os valores mais altos por ter poucos grãos grossos (maior superfície específica), e G1 os menores. Isto em função da superfície exposta e das cargas residuais devidas à alteração dos cristais de argilominerais.

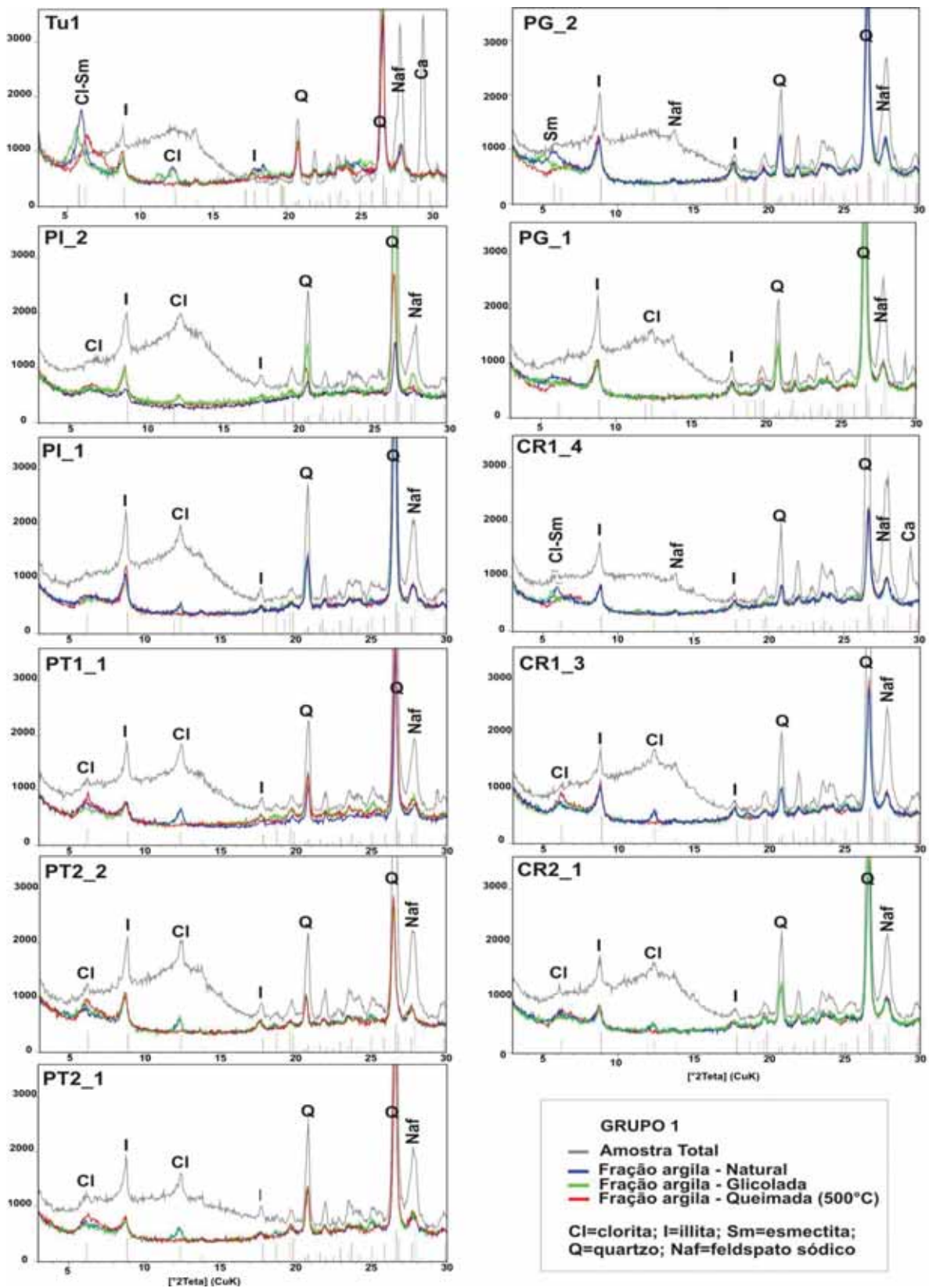
Como característica específica dos argilominerais de cada grupo observa-se que as amostras do grupo G1 possuem poucos argilominerais expansivos, a maioria na forma de estratificados irregulares com dominância de argilominerais cloríticos na região de 14Å



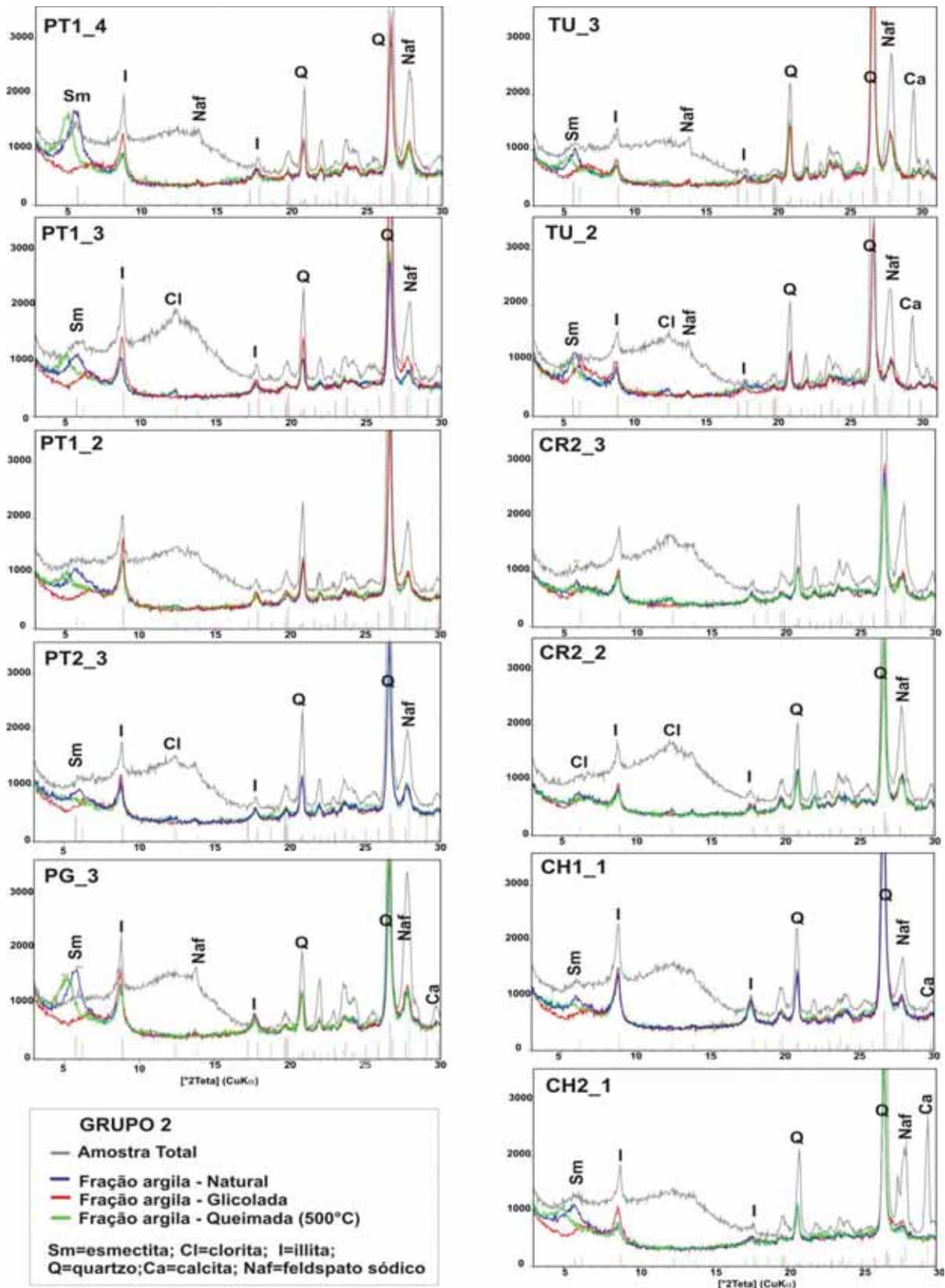
(hkl=001) (Figura 6.3.9) e picos bem definidos em 7Å (hkl=002) . O Grupo G2, na mesma região dos gráficos, apresenta características expansivas melhor definidas, porém acompanhadas de argilominerais cloríticos ofuscados pelos expansivos, permanecendo o pico de 14Å após aquecimento (Figura 6.3.10). Nas amostras do grupo G3 a proporção de cloritas é reduzida e a caulinita define melhor os picos, se bem que ainda mal estruturados (Figura 6.3.11).



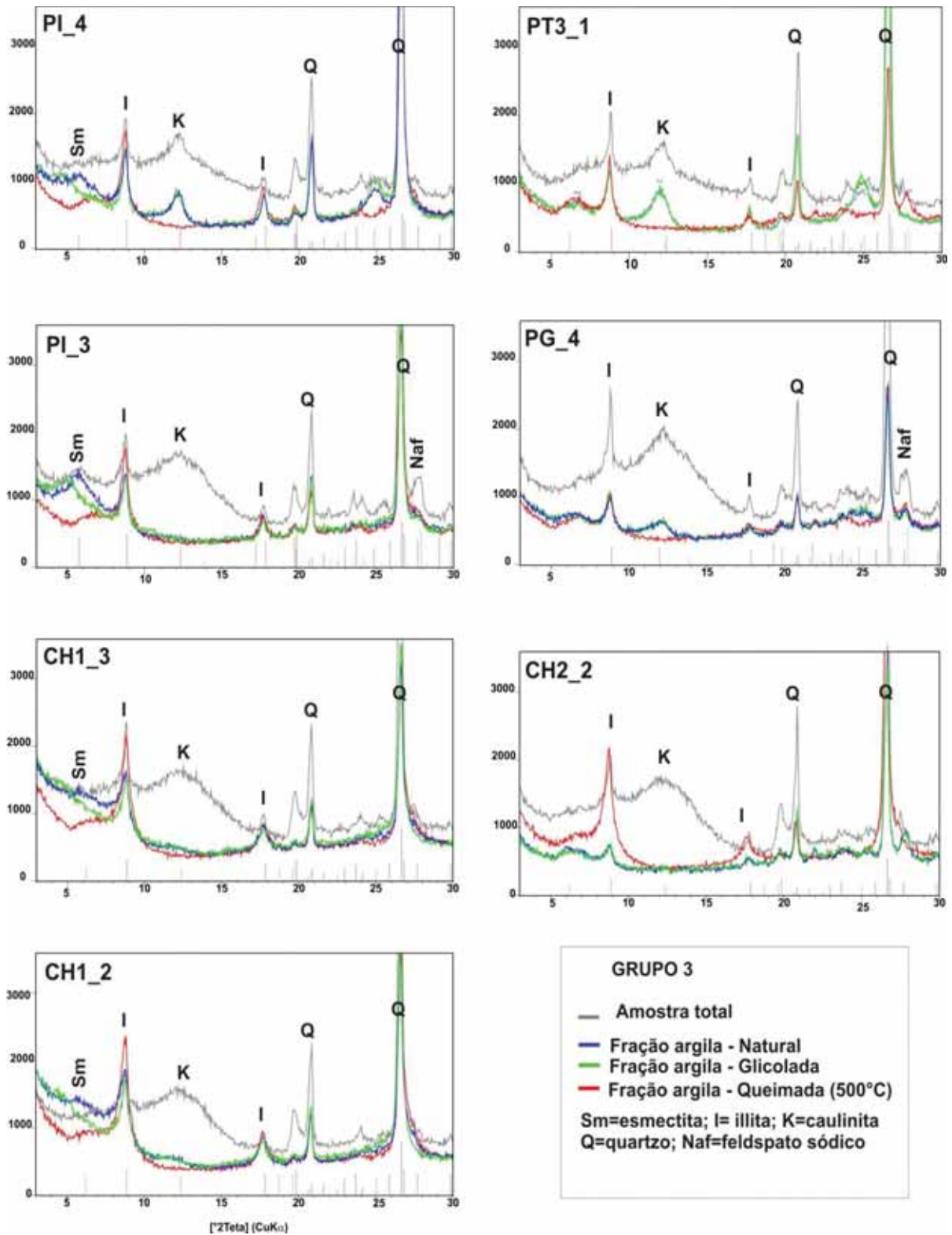
**Figura 6.3.8** Distribuição granulométrica das amostras agrupadas segundo os gráficos de consistência da figura 3.7



**Figura 6.3.9** Características mineralógicas do grupo 1 na classificação obtida com o aparelho de Vicat-Cone. Além de minerais da família da illita estão presentes os cloríticos (estratificados ou não e na amostra Tu-1 alto teor de carbonatos e de albita (Cl=clorita; I=illita; Q=quartzo; K=caulinita; Naf=feldspato sódico; Ca=calcita; Hm=hematita)



**Figura 6.3.10** Características mineralógicas do grupo 2 na classificação obtida com o aparelho de Vicat-Cone. Presença de illita, esmectitas e cloritas, feldspato sódico, quartzo fino e, nas amostras CH2\_1 e Tu2 e Tu3, carbonatos. [Cl=clorita; I=illita;; Q=quartzo; K=caulinita; Naf=feldspato sódico; Ca=calcita; Hm=hematita]



**Figura 6.3.11** Características mineralógicas do grupo 3 na classificação obtida com o aparelho de Vicat-Cone. Feldspato sódico baixo, caulinita ainda mal estruturada, baixo teor de minerais expansivos (ou não detectado). Cl=clorita; I=illita; Q=quartzo; K=caulinita; Naf=feldspato sódico; Ca=cal8cita; Hm=hematita



### 6.3.3- Conclusões parciais

As argilas estudadas, embora provenientes da mesma formação geológica, apresentam diferenças mineralógicas, químicas e granulométricas em função dos processos geológicos sofridos, mesmo antes do intemperismo. Esta situação dificulta o planejamento da lavra e a escolha das matérias primas para compor as massas. O uso do Aparelho *de Vicat-Cone* constitui uma ferramenta valiosa na seleção de matérias primas cerâmicas, pois constitui um reflexo de suas características físico-químicas, mineralógicas e tecnológicas, permitindo uma melhor diferenciação entre as amostras que uma análise granulométrica, sendo de uso relativamente fácil e de custo reduzido.

A classificação obtida é o resultado das características mineralógicas e de distribuição granulométrica comuns às amostras de cada grupo, podendo haver desvio dos resultados esperados após queima como consequência de pequenas diferenças composicionais dentro do grupo, das temperaturas aplicadas e do empacotamento adquirido durante a conformação das peças.

Os resultados deste ensaio permitem visualizar e calcular possíveis combinações que levem à obtenção de uma mistura com características próximas de uma massa tida como referência mediante a aplicação da regra de Lever.

Em termos gerais cada grupo tem características mineralógicas próprias: G1, presença de cloritas e feldspato sódico; G2, minerais expansivos, pequenas quantidades de cloritas e feldspato sódico em quantidades semelhantes às do grupo G1; O G3, contém minerais do grupo da caulinita com baixa cristalinidade e quantidade reduzidas de minerais expansivos e feldspatos.

Todas as amostras da fração argila tem como argilomineral dominante a illita e quartzo de granulometria fina, de tal forma que aparece na fração menor que duas micras. As amostras deste trabalho foram moídas, entretanto outras experiências com amostras desagregadas cuidadosamente apresentam resultado semelhante.

## 6.4.- Aplicação da técnica do Vicat-Cone em argilas para cerâmica vermelha

Os produtos cerâmicos usados na construção civil, a maioria com alto teor de ferro, são denominados no Brasil de cerâmica vermelha ou cerâmica estrutural. São obtidos por processos nos quais a matéria prima (argilas, argilitos ou folhelhos) (Figuras 6.4.1 e 6.4.2) devidamente preparada (extração, lavra, estocagem, britagem, homogeneização, dosagem de água, etc.) é submetida a laminação ou prensagem, secagem e queima normalmente a temperaturas entre 850 e 1000°C, gerando produtos do tipo tijolos (maciços ou furados), blocos cerâmicos (de vedação ou estruturais) telhas, tubos, lajes para piso, elementos vazados, vasos, potes, maringas, urnas, utensílios domésticos de mesa, etc.

A maioria dos produtos de cerâmica vermelha apresenta alta porosidade aberta, podendo desenvolver ou não uma fase vítrea durante a queima devido à baixa temperatura de queima. Mesmo assim, devem ter boa resistência mecânica de acordo com os respectivos usos. Os principais elementos responsáveis pela sinterização nessas matérias primas estão contidos nas estruturas das argilas illíticas e esmectíticas ou adsorvidas nas caulinitas (tais como complexos ferruginosos e íons de sais solúveis), sofrendo transformações químicas durante longos períodos de queima.



**Figura 6.4.1** minas Argilar (esquerda) e City (direita) – T=topo; M=porção intermediária

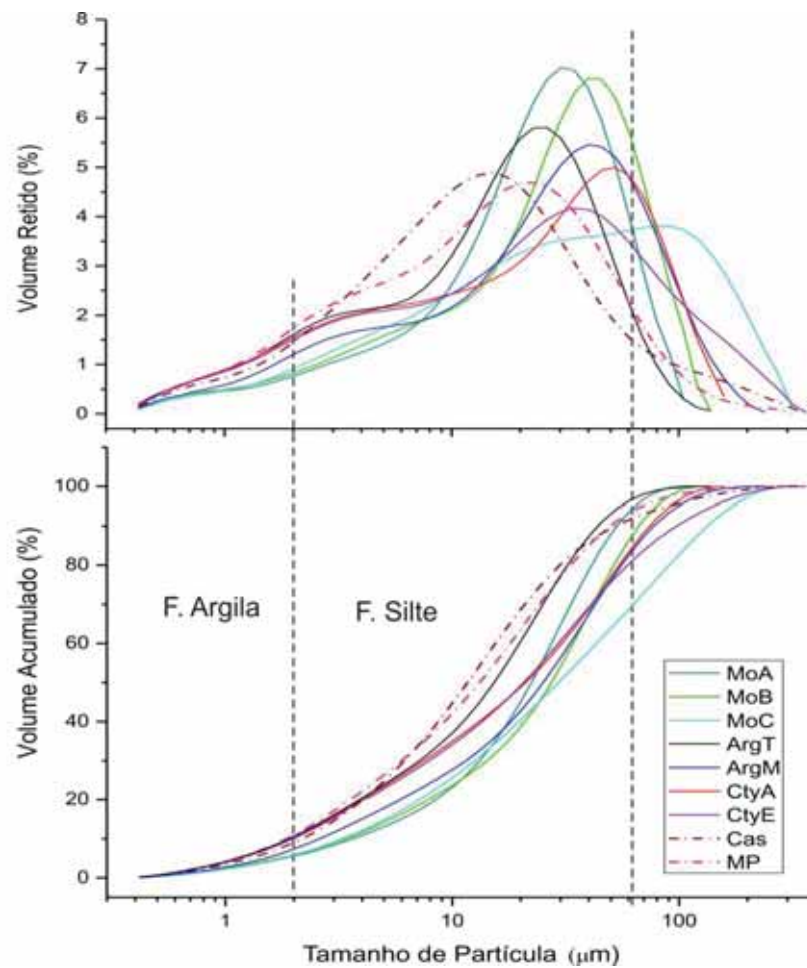
A indústria cerâmica estrutural está em vias de modernização tecnológica, observando-se atualmente o surgimento de algumas fábricas mais modernas, sinalizando a necessidade de um melhor conhecimento das matérias primas submetidas ao processo de fabricação. Dentro desse contexto, foram estudadas as matérias primas utilizadas em uma fábrica de blocos estruturais, localizada no município de Cesário Lange (SP) e que extrai

matéria prima de diversas fontes para incluir na composição da massa (Figuras 6.4.1 e 6.4.2). A temperatura de queima foi de 900°C, valor que está dentro da faixa de uso para o produto. A seleção e quantificação das matérias primas para compor as massas testadas foi realizada a partir de gráficos de deformação de massas preparadas com diferentes porcentagens de água utilizando o aparelho de Vicat-Cone, aplicada no item 6.3 em argilas da Formação Corumbataí para fins de revestimentos e pisos obtidos por moagem a seco e ciclos de monoqueima rápida.



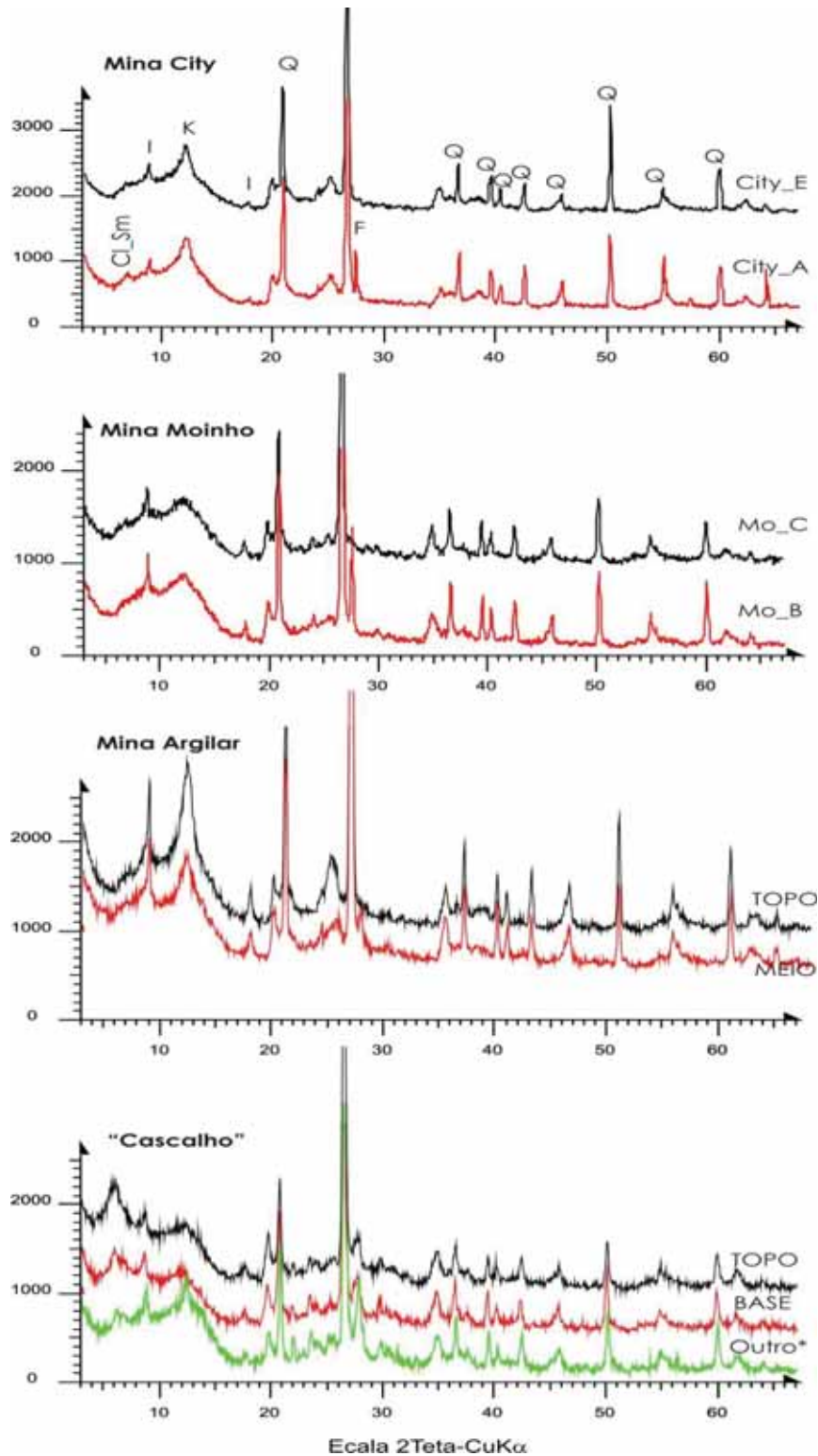
**Figura 6.4.2** - Mina Moinho à esquerda e detalhe de nível intermediário da mina “cascalho” à direita.

Foi determinada a distribuição granulométrica de moagem (Figura 6.4.3) para relacionar o comportamento de queima apresentado com o empacotamento adquirido durante a confecção dos corpos de prova e a mineralogia dos materiais componentes da massa conforme mostrado na Figura 6.4.4. Os gráficos, ordenados na sequencia base-topo, mostram variações, principalmente quanto à proporção dos mesmos, sendo que em todos os casos se observa a presença de argilominerais interestratificados, cujo conteúdo é diferenciado em cada caso. Estes ocorrem devido a alterações provocadas por variações nos ambientes onde se localizam, principalmente pela interação com soluções aquosas que provocam desequilíbrio e tendência a se ajustar às novas condições, o que resulta em evolução gradativa das estruturas cristalinas para outras formas.



**Figura 6.4.3** Distribuição granulométrica de moagem das amostras de minas fonte de matéria prima da cerâmica City em Cesário Lange (SP)

Todas as amostras são illíticas (I) e contém caulinita (K) com diferentes graus de cristalinidade (Figura 6.4.4). Nas amostras do topo os picos de feldspato (F) são pequenos ou não aparecem devido à alteração por exposição mais intensa aos agentes de intemperismo. A altura dos picos de quartzo da uma idéia de sua concentração relativa nas amostras, aparentemente menor nas da Mina Cascalho, inclusive naquela coletada na base e usada neste trabalho na preparação de massas (M4 e M5) conforme será visto posteriormente (Figura 6.4.4-outro). Este material pertence à Formação Corumbataí, uma vez que tem as mesmas características de níveis acima do contato das Formações Irati-Corumbataí na região do Pólo cerâmico de Santa Gertrudes. Isto foi verificado através de testes de queima para obtenção de argila expandida, mostrando as mesmas características, conforme estudos de argila expandida realizados anteriormente (Moreno et al, 2010).



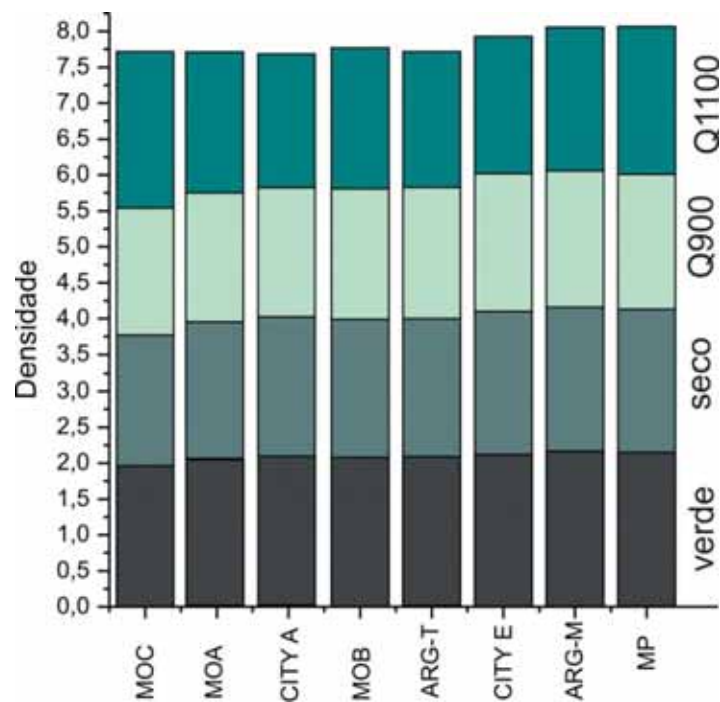
**Figura 6.4.4** – Gráficos de difração de raios X (amostra total) para as amostras utilizadas na preparação de massas para cerâmica vermelha. Legenda: Cl=clorita; Sm= esmectita; I= Illita; K= caulinita; Q= quartzo; F= feldspato de potássio; \* material de outra mina incorporado na fração “cascalho” utilizada para “corrigir” a massa



### 6.4.1- Caracterização Cerâmica

As argilas foram caracterizadas quanto às propriedades cerâmicas em corpos de prova prensados com ~9% de umidade, embora na fábrica sejam processadas por extrusão, entretanto o comportamento relativo entre as amostras é semelhante e satisfaz os objetivos da pesquisa. Foram prensados corpos de prova das amostras individuais e de formulações de quatro componentes, queimadas a 900°C, dado seu uso atual em cerâmica estrutural e a 1100°C para fins comparativos.

A Figura 6.4.5 mostra a densidade dos corpos de prova nas diferentes etapas (conformação, secagem e queima) dos corpos de prova das argilas individuais, as quais foram usadas na preparação das massas cerâmicas. A amostra MP corresponde à composição utilizada na ocasião da coleta e foi processada em laboratório da mesma forma que as amostras individuais. Estes materiais, por serem estratos localizados em níveis superiores, contêm quantidades variáveis de minerais da família da caulinita.



**Figura 6.4.5** – Densidade aparente das amostras nas três condições: verde, seco e queimado

Em geral, as argilas para obtenção de produtos de cerâmica vermelha encontram-se num estado de alteração superior aos usados na indústria de placas cerâmicas obtidas por moagem a seco (estas argilas são denominadas argilas industriais).

Correspondem ao material dos 6m superiores dos estratos argilosos e desagregam mais facilmente gerando partículas finas que conferem plasticidade às massas, por outra parte são mais refratários devido à perda de elementos fundentes durante as reações de hidrólise de silicatos e de outros argilominerais, gerando minerais tais como os da família da caulinita.



**Figura 6.4.6** - Corpos de prova queimados a 900°C e 1100°C

Na figura 6.4.6 são mostrados os corpos de prova das matérias primas queimados nas duas temperaturas (900°C e 1100°C) onde se observam as diferenças de coloração e de retração sofridas. A retração linear de secagem e queima, absorção de água e Módulo de resistência à flexão é mostrada quantitativamente nas figuras 6.4.7 e 6.4.8. Destaca-se nos gráficos a amostra Mo\_C, da porção superior, apresentando maior retração e resistência mecânica em ambas temperaturas, enquanto que a absorção de água diminuiu significativamente a 1100°C. Esta amostra tem uma distribuição granulométrica diferenciada dentro de um intervalo maior de tamanhos e deslocada para os maiores, não restando mais feldspato se comparada com a Mo\_B, camada mais espessa de cor amarelada (Figura 6.4.2), o que pode ser verificado nos gráficos de difração (Figura 6.4.4). O pico 7Å da caulinita (K) mostra menor cristalinidade e os minerais de 14Å (Sm) estão melhor definidos, possivelmente correspondem a minerais expansivos, incluindo interestratificados.

A absorção de água é pouco variável a 900°C, sendo que a amostra MP mostra o menor valor e maior resistência mecânica devido à sua granulometria mais fina, uma vez que foi re-processada em laboratório por ter sido coletada com cerca de 20% de umidade, necessária para aplicar a extrusão das peças na fábrica. A amostra Mo\_C com distribuição granulométrica diferente apresentou um valor um pouco maior por ter empacotamento mais fraco em relação às outras amostras, em função de seu maior conteúdo de partículas grossas e poucas médias e finas. Esta amostra, na temperatura de 900°C, apresenta maior resistência

mecânica, possivelmente o conteúdo de amorfos é alto conferindo melhor cimentação das partículas. A 1100°C as variações são maiores devido a mudanças nos processos de sinterização podendo haver formação de fase fluída.

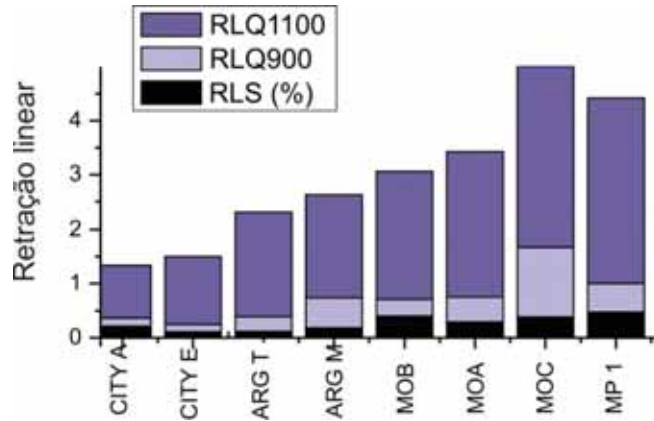


Figura 6.4.7 – Retração linear (%) de secagem e queima (900°C e 1100°C)

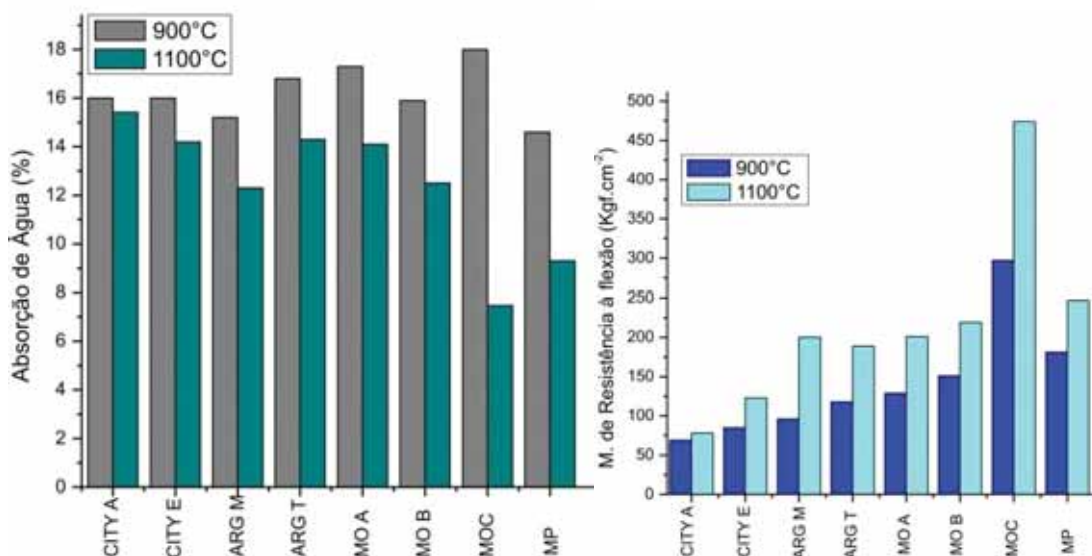


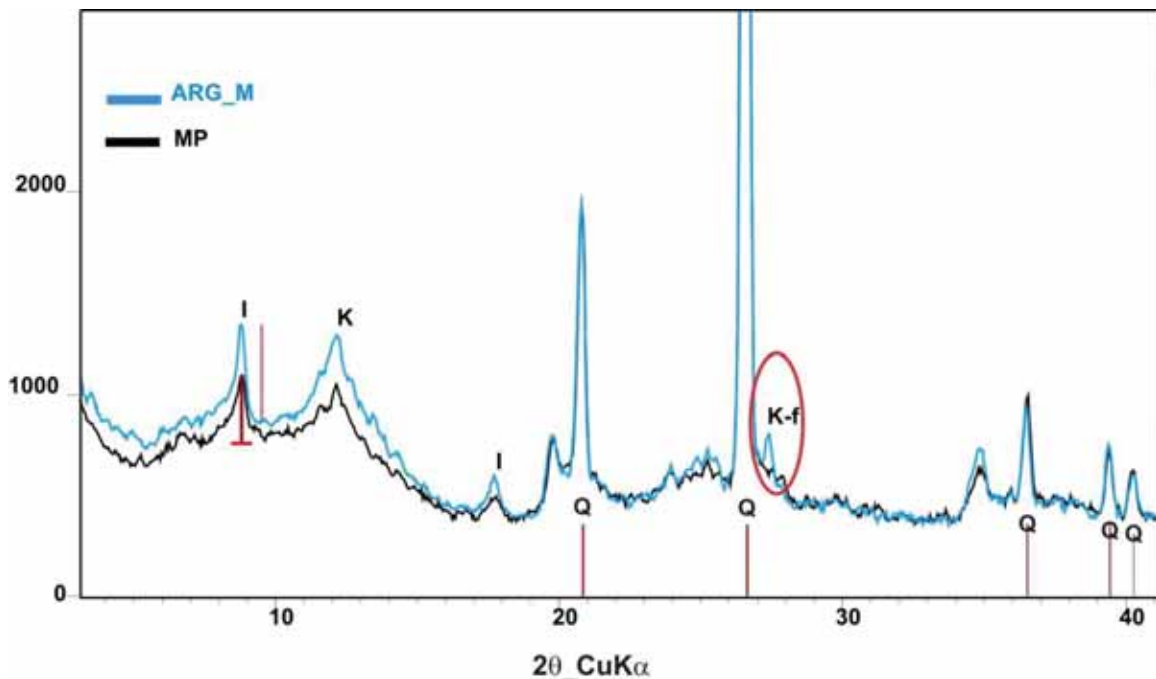
Figura 6.4.8- Absorção de água (esquerda) e Módulo de Resistência à Flexão (direita) dos corpos de prova queimados nas duas temperaturas

### 6.4.2- Massas preparadas com as amostras de argila

Os gráficos de consistência são apresentados na figura 6.4.10 e mostram o comportamento diferenciado das amostras durante a interação com a água. As amostras MP e

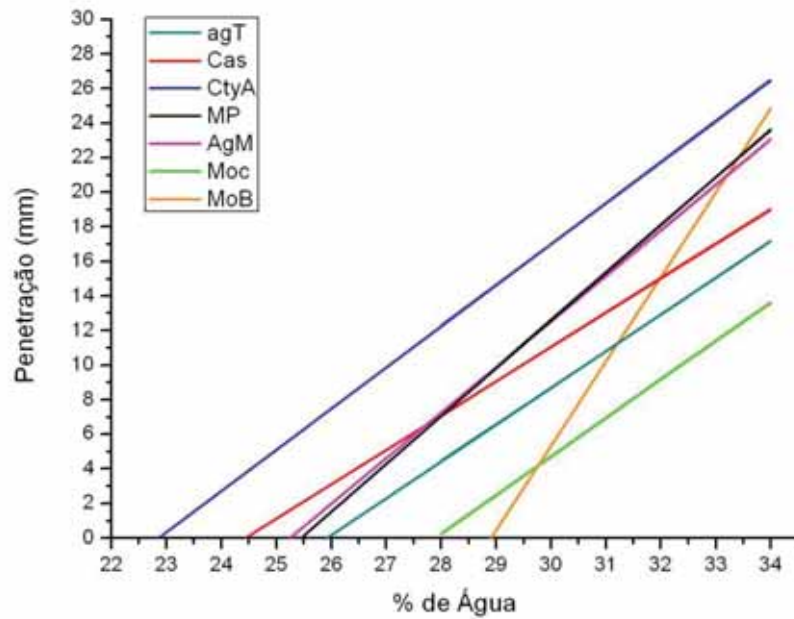


Argilar\_M aparentemente tem comportamento semelhante, entretanto a distribuição granulométrica não é, uma vez que MP contém mais finos (Figura 6.4.3), isto é causado pela proporção dos minerais em cada amostra como pode ser observado na figura 6.4.9: A Arg\_M contém maior quantidade de feldspatos de potássio e illitas, os primeiros normalmente ocorrem (e moem) dentro de uma faixa granulométrica mais grossa e os segundos não são os argilominerais com granulometria mais fina dentro da categoria, podendo chegar até aproximadamente 10 $\mu$ m, por outro lado os feldspatos além de seu tamanho maior só adsorvem água na superfície a qual é mais uniforme que a dos argilominerais. Pela mesma razão a amostra MoB mostra maior tendência à saturação com água (menor inclinação da reta), trata-se de uma argila com maior teor de feldspatos, maior teor de grãos grossos e cerca de 60% de fração areia.

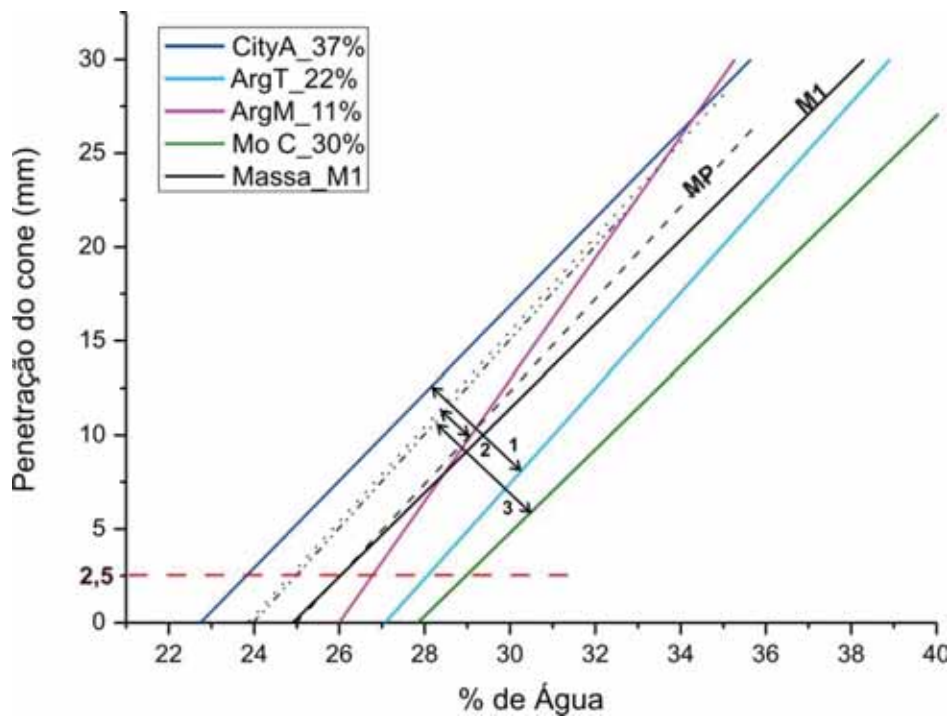


**Figura 6.4.9** - Diferenças na mineralogia das amostras Arg\_M e MP que apresentam gráficos de consistência quase coincidentes e mineralogia e distribuição granulométrica diferente. Legenda: I=illita; K= caulinita; Q=quartzo; K-f=feldspato de potássio

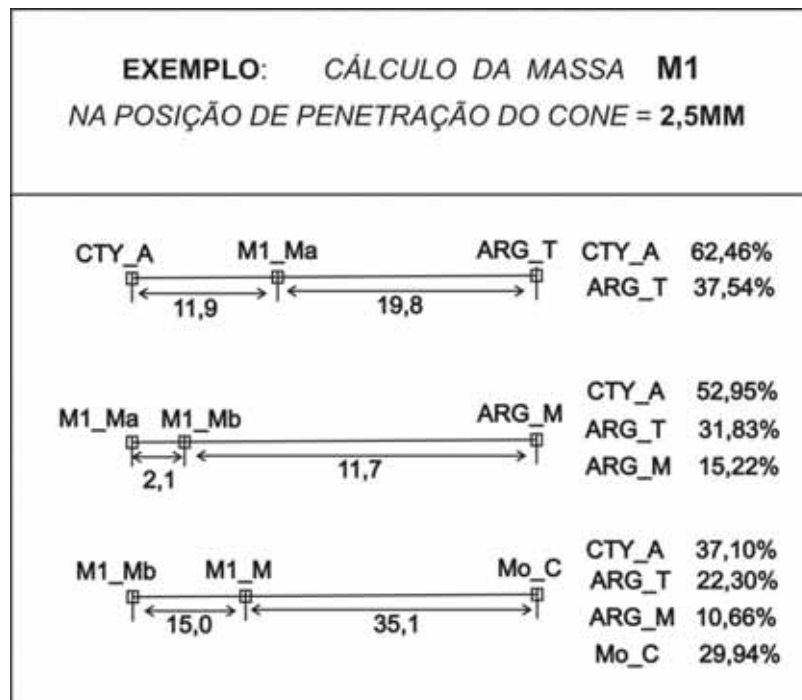
Com base nos gráficos de consistência e utilizando a Regra de Lever (ou da alavanca) foram calculadas diversas combinações de argilas tendo como referência a massa da fábrica (MP)- conforme exemplo de cálculos na figura 6.4.11, onde os passos assinalados de 1 a 3 representam as combinações realizadas e as retas resultantes após cada etapa de cálculo, deduzidas a partir das equações das retas experimentais das matérias primas. Na figura 6.4.12 é apresentado um exemplo da aplicação da regra da alavanca na penetração 2,5mm.



**Figura 6.4.10** – Gráficos de consistência das matérias primas utilizados na preparação de massas para cerâmica vermelha



**Figura 6.4.11** – Sequência de retas relacionadas aos cálculos da massa M1 obtidas combinando as equações experimentais das matérias primas (MP=massa pronta da fábrica)



**Figura 6.4.12** Exemplo de cálculo de massas (M1) aplicando a regra da alavanca (Lever) traçando uma paralela ao eixo X na penetração(eixo y) 2,5mm

**Tabela 6.4.1** – Composição de massas com argilas de Cesário Lange

Mina	M1	M2_A	M2_B	M3	M4	M5
CITY A	37,1	23,3	13,0	----	22	43,5
CITY E	----	23,3	13,0	13,9	25	----
ARG T	22,3	----	----	17,6	38	----
ARG M	10,7	23,3	30,5	31,6	----	25,5
Mo C	29,9	30	43,5	36,9	----	18
Cas	----	----	----	----	15	13

A tabela 6.4.1 mostra as composições ensaiadas e a Figura 6.4.13 os resultados cerâmicos obtidos para estas composições, os quais são muito próximos entre si, principalmente a absorção de água. Há um comportamento cerâmico melhor na massa da fábrica devido a que foi coletada pronta e reprocessada nas mesmas condições que as outras amostras coletadas. A distribuição granulométrica inicial ficou mais fina, o que melhorou a compactação e conseqüentemente a sinterização a 900°C.

Uma das propriedades cerâmicas indicativas da qualidade dos produtos é a absorção de água que, como mostra o gráfico da figura 4.13, é muito parecida para todas as formulações

preparadas. Os menores valores para M4 e M5 foram causados pela introdução de uma amostra de argila coletada na base da mina denominada Cascalho. Esta tem uma distribuição granulométrica parecida com MP (Figura 6.4.3) mostrando a importância da distribuição granulométrica no processamento das argilas.

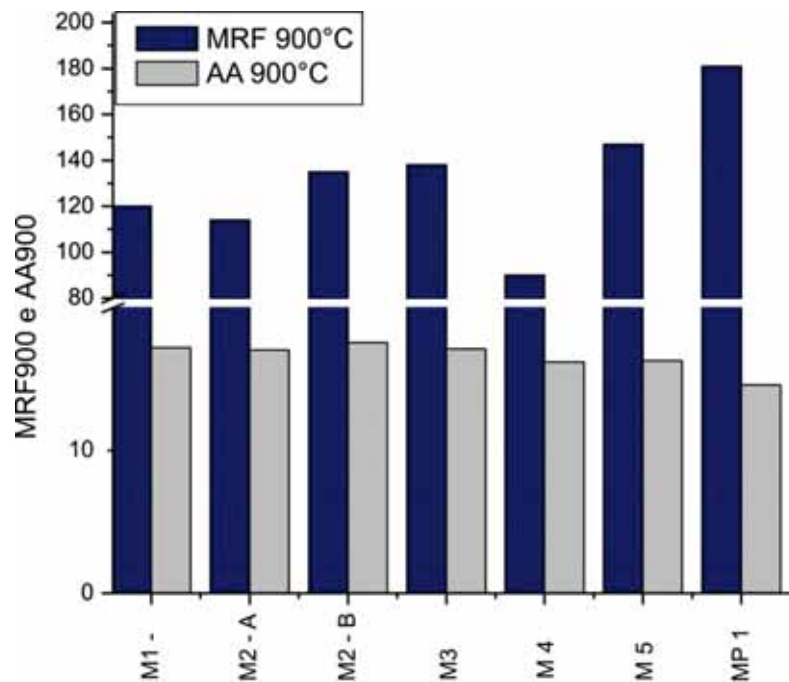
**Tabela 6.4.2** – Módulo de Ruptura à Flexão, Absorção de água e porosidade Aparente das massas e da massa da fábrica reprocessada (MP)

AMOSTRAS	MRF Kgf/cm <sup>2</sup>	AA (%)	P.A (%)
M1	80 ±7	17.22 ± 0.09	37.7 ± 0.1
M2 – A	76 ± 5	17.05 ±0.07	37.4 ± 0.1
M2 – B	90 ±9	17.56 ± 0.17	31.4 ± 0.1
M3	92 ± 4	17.12 ± 0.06	32.0 ± 0.2
M 4	60 ±9	16.2 ± 0.2	30.3 ± 0.3
M 5	98 ±7	16.3 ± 0.3	30.4 ±0.5
MP	121 ± 15	14.6 ± 0.2	27.0 ± 1

**Tabela 6.4.3-** Propriedades cerâmicas das argilas individuais

AMOSTRAS	AA_900	AA_1100	RLS	RLQ900	RLQ1100
CITY A	16,0± 0,1	15,41 ± 0,1	0,21 ±0,03	0,15 ±0,04	0,98 ±0,02
CITY E	16,0 ± 0,2	14,2 ± 0,3	0,11 ±0,01	0,14 ±0,04	1,25 ±0,03
ARG M	15,2 ± 0,1	12,3 ± 0,1	0,18 ±0,05	0,57 ±0,02	1,89 ±0,06
ARG T	17,3 ± 0,6	14,1 ± 0,3	-0,12 ±0,03	0,26 ±0,03	1,92 ±0,04
MO A	16,8 ± 0,2	14,3 ± 0,1	0,29 ±0,06	0,46 ±0,05	2,68 ±0,05
MO B	15,9 ± 0,1	12,5 ± 0,2	0,40 ±0,01	0,31 ±0,02	2,35 ±0,01
MO C	18,0 ± 0,2	7,5 ± 0,3	0,38 ±0,05	1,29 ±0,06	6,50 ±0,03
MP	14,6 ± 0,2	9,3 ± 0,5	0,47 ±0,01	0,53 ±0,03	3,42 ±0,02

Dentre as misturas a M4 foi a que mostrou menor resistência mecânica (MRF), causada por um excesso de grãos grossos fornecidos pelas amostras City A e City E (Figura 6.4.3), mesmo assim está dentro dos valores requeridos para blocos cerâmicos. Vale ressaltar que o desvio padrão da MRF é alto devido a que o equipamento utilizado não é muito preciso. Nesse sentido a absorção de água é mais confiável para fins de comparação.



**Figura 6.4.13** - Módulo de ruptura à flexão (Kg/cm<sup>2</sup>) e absorção de água (%) das massas preparadas

Com base nas proporções das matérias primas de cada formulação de massa (Tabela 6.4.1) e os respectivos valores de absorção de água (Tabela 6.4.2) calculou-se a AA que seria esperada para 4 amostras dentre as massas testadas e queimadas a 900°C (Tabela 6.4.4) conforme item 6.2 deste trabalho. Os valores experimentais de AA são maiores do que seria esperado com base na AA dos materiais componentes das massas (variações de 0,4 a 1,0 ponto porcentual) evidenciando uma variação nas interações intergranulares causadas principalmente por mudanças na distribuição granulométrica e empacotamento das partículas, note-se que o valor médio alcançado é de  $17,3 \pm 0,3$ . Para melhorar esse valor, sem aumentar a temperatura, seria necessária a introdução de material mais fino como foi mostrado nas amostras M4 e M5 (Figura 6.4.13). É importante ressaltar que os valores experimentais encontram-se abaixo dos limites estabelecidos para esse tipo de produto.

**Tabela 6.4.4** Absorção de água de massas e valores esperados a partir da absorção de água das amostras componentes das massas

	M1	M2_A	M2_B	M3	média
<b>AAexperimental</b>	17,2	17,1	17,6	17,1	17,3±0,3
<b>AAcalculada</b>	16,8	16,4	16,6	16,3	16,5±0,3
<b>Diferença</b>	0,4	0,7	1,0	0,8	

### 6.4.3- Conclusões parciais

Em função das matérias primas disponíveis é possível formular massas com base nos resultados das relações argila-água onde o aparelho de Vicat-Cone mostrou-se eficiente, principalmente por sua praticidade.

A combinação de matérias primas estudadas com base nos gráficos de consistência gerou produtos com características próximas à amostra de referência. O fato de os valores de absorção de água e propriedades relacionadas serem inferiores à massa da fábrica se deve, pelo menos parcialmente, a que esta foi coletada úmida (já granulada), sendo moída da mesma forma que as outras matérias primas coletadas. Desta forma, à sua distribuição granulométrica foi alterada em relação à original (mais fina), gerando maior número de pontos de contato intergranulares que melhoraram a sinterização. De qualquer forma o processo de desagregação das partículas na fábrica não é o mesmo do laboratório, por outro lado, a preparação de uma composição igual à da fábrica é difícil devido a que em laboratório as quantidades processadas são pequenas e o material utilizado industrialmente, principalmente na fração “cascalho”, é muito heterogêneo. Nos ensaios e análise deste trabalho foi considerado o comportamento relativo entre as amostras, que certamente será mantido em outras condições dentro de certos limites de tolerância.

Caso a distribuição granulométrica não for adequada quando se processam as matérias primas pelos caminhos tradicionais, o ensaio de consistência de pastas (Vicat-Cone) pode indicar caminhos alternativos de tratamento da matéria prima ou orientar a troca de componentes.

A caracterização das matérias primas cerâmicas é muito importante para o aproveitamento adequado das argilas, trazendo benefícios tanto para o meio ambiente como econômicos, pelo fato que diferentes composições podem levar a resultados semelhantes, desde que se tenha um conhecimento dos materiais utilizados. Estes, quando combinados apropriadamente, proporcionam as características adequadas a um determinado produto. Ao

mesmo tempo, a redução do desperdício de matéria prima e produto acabado contribuem na eficiência da lavra e da fábrica.

O método mostra o comportamento das partículas antes da queima, porém, a baixas temperaturas como 900°C as variações são pequenas, lembrando que na obtenção dos produtos deste tipo se trabalha com uma boa margem de segurança para se adequar às respectivas Normas, assim, considera-se que os procedimentos testados constituem uma excelente ferramenta de controle de matérias primas e, conseqüentemente, de produtos.



## 7- CONCLUSÕES

As argilas estudadas apresentam diferenças mineralógicas, químicas e granulométricas em função dos processos geológicos sofridos, mesmo antes do intemperismo. Esta situação dificulta o planejamento da lavra e a escolha das matérias primas para compor as massas.

A caracterização das matérias primas cerâmicas é muito importante para o aproveitamento adequado das argilas, trazendo benefícios tanto para o meio ambiente como econômicos, pelo fato que diferentes composições podem levar a resultados semelhantes, desde que se tenha um conhecimento dos materiais utilizados. Estes, quando combinados apropriadamente, proporcionam as características adequadas a um determinado produto. Ao mesmo tempo, a redução do desperdício de matéria prima e produto acabado contribuem com a eficiência da lavra e da fábrica.

O conhecimento da mineralogia indica, entre outros aspectos, a fonte dos elementos fundentes mais ativos. Nas argilas da Formação Corumbataí o sódio vem do feldspato sódico e o potássio de argilominerais illíticos, minerais que liberam esses elementos a temperaturas relativamente baixas, permitindo boa sinterização das misturas.

Os resultados da moagem de argilas nas mesmas condições são influenciados pelo grau de alteração da rocha, sendo que a distribuição de tamanho de partícula resultante determina a abrangência dos contactos intergranulares que facilitam as reações de sinterização.

A argila **CR**, sendo mais dura e com maior teor de quartzo e feldspato apresentou maior teor de grãos grossos retardando o início da difusão sólida e posteriormente a formação de suficiente fase fluída para “molhar” os grãos, porém a taxa de variação da AA com a temperatura foi maior, o que resulta da combinação de illita e albita, abundantes nesta amostra, os quais proporcionam os principais elementos fundentes (potássio e sódio) nos estágios iniciais de formação da fase líquida.

As amostras Pi2 e Pi3, mais alteradas, apresentam distribuição granulométrica diferenciada e características refratárias devido à perda significativa de Na e Ca e formação de caulinita,, observando-se em Pi3 argilominerais esmectíticos como intermediários na transformação.

Conhecendo as matérias primas uma combinação inicial de matérias primas pode ser formulada, de acordo com as características granulométricas e poder de fusão das matérias-primas componentes. Posteriormente podem ser introduzidas modificações menores

orientadas pelas características dos componentes, seja nas proporções calculadas inicialmente ou na temperatura.

A concordância dos valores experimentais de AA em relação aos calculados, para misturas preparadas com base nas propriedades das argilas individuais, vai depender de um equilíbrio entre o empacotamento adquirido pelas partículas durante a preparação das peças, da temperatura máxima de queima e do teor de fundentes.

O uso do Aparelho *de Vicat-Cone* constitui uma ferramenta importante na seleção de matérias primas cerâmicas, pois constitui um reflexo de suas características químicas, físicas e mineralógicas, permitindo uma melhor diferenciação entre as amostras que uma análise granulométrica, sendo de uso relativamente fácil e de custo reduzido.

A classificação obtida para argilas representativas da Formação Corumbataí é o resultado das características mineralógicas e de distribuição granulométrica, próximas entre as amostras de cada grupo. Desvios dos resultados esperados após queima resultam de pequenas diferenças composicionais dentro do grupo, das temperaturas aplicadas e do empacotamento adquirido durante a conformação das peças. Os resultados deste ensaio permitem visualizar e calcular possíveis combinações que levem à obtenção de uma mistura com características próximas de uma massa tida como referência.

Em termos gerais cada grupo tem características mineralógicas próprias: G1, presença de cloritas e feldspato sódico; G2, minerais expansivos, pequenas quantidades de cloritas e feldspato sódico em quantidades semelhantes às do grupo G1; o grupo G3, contém minerais do grupo da caulinita com baixa cristalinidade e quantidade reduzidas de minerais expansivos e feldspatos.

Os testes com argilas mais alteradas, utilizadas para cerâmica vermelha, mostraram que é possível formular massas com base nos resultados das relações argila-água onde o aparelho de Vicat-Cone mostrou-se eficiente. Os dados obtidos refletem o comportamento das partículas antes da queima, porém, ao serem queimadas a 900°C. as variações são pequenas, podendo ser maiores a temperatura maiores que 1000°C quando ocorre formação de fase líquida.

Quando se trabalha em laboratório a preparação de peças com características iguais às da fábrica é difícil devido à diferenças no processo e nas quantidades trabalhadas, entretanto o comportamento relativo entre as amostras é semelhante.

## BIBLIOGRAFIA

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **Placas Cerâmicas para Revestimentos**: especificações e métodos de ensaios:13818 Rio de Janeiro. 1997, 78p.

AMORÓS ALBARO, J.L. et al. **Estudio de la Compactación de Soportes Cerámicos (bizcochos) de Pavimento y Revestimiento**: Influencia de la presión y humedad de prensado. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro, Madrid, v.21, n. 1, p. 9-18, 1983.

BARBA, A. et al., **Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**, 1ª. Ed. Castellón, España, Instituto de Tecnología Cerámica – ITC/IACE, 1997.

BARTOLOMEU, D., MORENO. M.M.T., ROCHA.R.R., Efeitos da Composição Mineralógica e Distribuição de Partículas na Formulação de Massas: Pólo Cerâmicos de Santa Gertrudes, **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, **64**(1), 2011, 07-26

BRICK, R.M., GORDON, R.B. & PHILIPS,A. **Structure and Properties of Alloys**, McGraw-Hill, New York, 1965, 503p

CALISTER, W.D. & RETHWISH, D. **Materials Science and Engineering. An Introduction**, 8<sup>th</sup> Ed. Willey 2009, 298-303.

CAMPOS E SOUZA, P.E., CHRISTOFOLETTI, S.R., MORENO, M.M.T., CORREIA, B.F., A Formação Corumbataí nos Municípios de Tambaú e Limeira (SP): Fonte de Matéria Prima para o segmento de porcelanato e Semigrés, **Cerâmica Industrial**, **15**(4), 30-34, 2010.

CHRISTOFOLETTI, S.R.; MASSON, M.R.; MIJOLARO, W.; MORENO, M.M.T.; VALARELLI, J.V. Os Principais Contaminantes Minerais das Rochas Sedimentares da Formação Corumbataí e sua Influência na Matéria-Prima Cerâmica, 44 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais**, São Pedro, 2000.

CHRISTOFOLETTI, S. R. **Um modelo de Classificação Geológico-Tecnológica das Argilas da Formação Corumbataí Utilizadas nas Indústrias do Pólo Cerâmico de Santa**

**Gertrudes.** 2003. 204f. Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.

CHRISTOFOLETTI, S.R., MORENO, M.M.T., BATEZELLI, A., Análise de Fácies da Formação Corumbataí (Grupo passa Dois, Bacia do Paraná, Neopermiano), com Vista ao Emprego na Indústria de Revestimento Cerâmico, **Revista Brasileira de Geociências** **36(3)**, 488-498, 2006.

CHRISTOFOLETTI, S. R., MORENO, M. M. T., MOTTA, José Francisco Marciano  
La Formación Corumbataí y su Importancia en la Industria Cerámica del Estado de São Paulo-Brasil. **Matéria** (UFRJ). , v.14, p.705 - 715, 2009.

CHRISTOFOLETTI, S. R., MORENO, M. M. T. Sustentabilidade da Mineração no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, São Paulo - Brasil. **Cerâmica Industrial**, v.16, p.35-42, 2011.

COSTA, M. N. de S. **Diagênese e Alteração Hidrotermal em Rochas Sedimentares da Formação Corumbataí, Permiano Superior, Mina Granusso, Cordeirópolis/SP**, Tese (Doutorado em Geologia Regional) Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro-SP, 2006

COSTA, M. N. S., ZANARDO, A., MORENO, M. M. T. Características Químicas, Mineralógicas e Cerâmicas das Argilas da Mina Granusso, Cordeirópolis - SP. **Cerâmica Industrial**, v.12, p.22 - 26, 2007.

DINAUER, R.C. -Managing Editor, **Minerals in Soil Enviroments**, Solis Science Society of America, Madison, Wisconsin USA (1977) 405.

ESLINGER, E. & PEVEAR, D. **Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engeneers**, Society of Economic Paleontologists and Mineralogist, USA, 1988

FAURE, G. **Principles and Aplications of InorganicGeochemistry**, Prentice Hall, N. Jersey,1991

GASPAR JÚNIOR, L.A. **Adição Experimental de Novos Materiais às Argilas da Região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. 2003. 170f Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

GASPAR JR. , L.A., VARAJÃO, A.F.D.C., SANTOAS, R.G., MORENO,M.M.T., Viabilidade de Aplicação das Coberturas Argilosas da Região de Alfenas na Indústria Cerâmica, **Geociências**, São Paulo, v.29(1), 2010.

GOMES, C. B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. Edgard Blücher Ltda. São Paulo (SP), 1984. 218p.

GOMES,C.F. **Argilas. O que são e para que servem**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986, 457p

(IPT) – Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**. Escala 1:500 000. Vol 1. 1981.

(IPT) - INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO. Bases Técnicas para o Desenvolvimento da Indústria Mineral do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP. IPT/SCTDEC (Rel. IPT 64.402). 92p. 2002.

KERR, P. F. **Optical Mineralogy**. McGraw-Hill. New York (USA), 1977. 442p.

KRAUSKOPF, K.B. & BIRD, D.K., **Introduction to Geochemistry**, McGraw-Hill 3<sup>th</sup> Ed, N.Y., 1995

LANDIM, P.M.B. O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí (SP). São Paulo: Divisão Geologia e Mineralogia/DNPM. 1970. 103p. (**Boletim 252**)

LIMA, R. H. C., MORENO, M. M. T., Uso da Distribuição Granulométrica Como Parâmetro de Controle na Elaboração da Massa Cerâmica de Composição Binária. **Cerâmica Industrial**. , v.14, p.34 - 38, 2009a.

LIMA, R. H. C., MORENO, M. M. T., Estudo de um Método Gráfico para Auxiliar na Formulação de uma Massa Cerâmica Estrutural. **Revista de Geologia** (Fortaleza). , v.22, p. 217 - 225, 2009b.

MASSON, M.R. **Caracterização de Jazidas Visando a Garantia de Qualidade de Matérias-Primas para Indústria Cerâmica de Revestimento**. 2002. 267f. (Doutorado em

Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

MEUNIER, A. & VELDE, B. 2004, **Illite**, Springer, New Cork, 286p.

MORENO, M. M. T.; ZANARDO, A.; JIMÉNEZ-RUEDA, J. R. Caracterização Mineralógica de Rochas Sedimentares da Base da Formação Corumbataí na Mina Cruzeiro-Limeira (SP). XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. **Anais** Aracaju.: Sociedade Brasileira de Geologia. 2006.

MORENO, M.M.T., BARTOLMEU, D. E LIMA, R.H..C., Análise do Comportamento de Queima de Argilas e Formulações para Revestimento Cerâmico, **Cerâmica**, **55**, 286-295, 2009

MORENO, M. M. T., ROCHA, R. R. , CHRISTOFOLETTI, S. R., GODOY, L.H., ROVERI, C. Uso do Aparelho de Vicat para Classificar Argilas de Acordo com a Granulometria de Moagem In: 54 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** , Foz do Iguaçu - PR., São Paulo - SP: Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, 2010. v.1. p.36 - 48

MORENO, M.M.T., ROCHA, R.R., ZANARDO, A. Distribuição dos Elementos Na e K na Matéria Prima Proveniente da Formação Corumbataí Utilizada no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP)-Brasil, In VIII CONGRESSO IBÉRICO DE GEOQUÍMICA. **Anais**, Castelo Branco (Portugal) 2011

OLPHEN, H. van, **Clay Colloid Chemistry**, John Wiley & sons N. York, 1963, 301p. ISBN 0-471-89940-2

PRADO A.C.A., **Placas Cerâmicas para Revestimento de Baixa Absorção de Água e Estabilidade Dimensional Confeccionadas por Moagem a Seco Usando o Material da Formação Corumbataí**, Tese (Geologia Regional) Instituto de Geociências e Ciências Exatas-Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (2007).

PRADO, A.C.A., ZANARDO, A., MENEGAZZO, A.P., MORENO, M.M.T., Influência da Distribuição Granulométrica na Estabilidade Dimensional de Placas Cerâmicas de Base Vermelha, **Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica, **54**, 2008, 466-471

REED, J.S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, New York, 2<sup>nd</sup> ed, 1995, 658p.

ROCHA, R.R., **Propriedades químico-mineralógicas e cerâmicas de rochas da Formação Corumbataí: Aplicação na diversificação de produtos**, 2012, 202f. Tese (Doutorado em Geologia Regional) IGCE/UNESP, Rio claro, 2012

ROVERI, C.D., ZANARDO, A., MORENO, M.M.T., ROCHA, R.R., GODOY, L.H., Diagénesis de la Formación Corumbataí (Pérmico de la Cuenca del Paraná) em la Región de Rio Claro, São Paulo, Brasil, In: XII REUNIÓN ARGENTINA DE SEDIMENTOLOGÍA, **Anais** , Buenos Aires, Argentina, 2008, p.67

ROVERI, C.D. **Petrologia Aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro, SP) e Produtos Cerâmicos**. 2010. 200f. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2010.

ROLLINSON, H.R. **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**, 1995, Longman Publishers Ltda., Singapore, 1995, 362p

SACMI. Prodotti greificati: gres rosso. In \_\_\_\_\_. **Dalla Tecnologia alle Macchine ai Forni per la Piastella Sacmi: Note Tecnologiche Sulla Fabricazione delle Piastrelle Ceramiche**. [s.l.]: M D M – Forli, 1986, v.1, cap. 4B-4C,p. IV 17-59.

SANTOS, P.S, **Tecnologia de Argilas**, 2<sup>a</sup>. Ed. São Paulo Edgard Blücher Edta., 1989.

TOMAZZELA, H. R. **Influência do Sazonamento e Caracterização da Matéria Prima (Formação Corumbataí) para Cerâmica Vermelha na Região de Rio Claro (SP)**. 1999, Dissertação (Mestrado em Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

TUCKER, M. **Sedimentary Rocks in the Field**. Second Edition. Ed. John Wiley & Sons. New York (USA), 1996. 153p.

VAN VLACK, L. H. 1984 **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 5<sup>a</sup> Ed. , Editora Campus Ltda.

VAN VLACK, L.H., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, Edgard Blücher, São Paulo,1973, 318p.



VAILLANT, J.M.M., Cone de Penetração Adaptado para Determinação da Plasticidade das Argilas, 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** Florianópolis, SC, 2008

VELDE, B. **Origin and Mineralogy of Clays**. Berlin, Springer, 1995. ISBN 3-540-58012-3

ZANARDO, A., MORENO; M.M.T.; ROVERI, C.D.; PRADO, A.C.A., MASSON, M.R.; MOTTA, J.F.M., IBRAHIM, L. Mineralogical and Textural Characteristics of the Raw Materials Used in Dry Milling in the Ceramic pole of Santa Gertrudes – Brazil. In; **IX World congress on Ceramic Tile Quality** – Qualicer 2006, Castellón, España, 2006, v.3, 181-184.

ZANARDO, A., MORENO, M. M. T., ROVERI, C. Del, ROCHA, R.R., Critérios de Avaliação de Intemperismo e sua Relação com as Propriedades Tecnológicas das Matérias Primas Cerâmicas da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro – SP) In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais** Guarujá – SP, 2009.

ZANARDO, A., COSTA, M. N. de S , ROVERI, C. Del, MORENO, M. M. T., ROCHA, R.R., Carvalho, S.G. Hidrotermalismo na Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na Região de Rio Claro, Estado de São Paulo – Brasil In VIII CONGRESSO IBÉRICO DE GEOQUÍMICA. **Anais** Castelo Branco (Portugal) 2011

## ANEXOS

**Tabelas de dados obtidos nos diferentes aspectos abordados e que serviram para a construção dos gráficos apresentados no subcapítulo 6.1 – Estudos preliminares**

### Anexo I - Propriedades físico-cerâmicas das matérias primas

**Tabela I.1 - Propriedades medidas nos corpos-de-prova da amostra Pi2**

T (°C)	AA (%)	RLQ (%)	TRF(MPa)	P.F. (%)	P.A. (%)
800	17,3±0,1	-0,24±0,02	5±1	-3,77±0,06	
900	15,6±0,1	-0,53±0,04	18±1	-4,31±0,03	
950	13,8±0,1	-1,73±0,05	27±1	-4,21±0,04	
1000	10,6±0,2	-3,46±0,09	37±1	-4,22±0,01	
1020	7,8±0,2	-4,91±0,09	43±2	-4,46±0,06	
1040	5,6±0,1	-6,1±0,1	41±1	-4,43±0,03	12,2±0,4
1060	3,1±0,1	-7,8±0,1	48±3	-4,58±0,05	7,0±0,2
1080	1,6±0,2	-8,9±0,1	49±3	-4,71±0,05	3,5±0,3
1090	0,3±0,1	-10,0±0,1	51±4	-4,46±0,08	0,4±0,1
1100	0,27±0,03	-10,0±0,1	48±1	-4,79±0,06	0,26±0,04

AA=absorção de água; RLQ= Retração Linear de Queima; TRF=Tensão de Ruptura à Flexão; P.F.=Perda ao Fogo; D.A.=densidade aparente; P.A.=Porosidade aparente

**Tabela I.2.- Propriedades cerâmicas medidas nos corpos-de-prova da amostra G**

T (°C)	AA (%)	RLQ (%)	TRF (MPa)	P.F. (%)	P.A.
800		-0,31±0,02	0,8±0,1		
900	16,8±0,1	-0,03±0,02	5,1±0,2	-2,09±0,03	
950	15,1±0,3	-0,64±0,02	7±1	-2,10±0,13	
1000	13,0±0,1	-1,5±0,1	13±1	-2,19±0,02	
1020	9,2±0,3	-3,5±0,1	16±2	-2,33±0,02	
1040	6,9±0,2	-5,2±0,1	21±1	-2,31±0,02	13,8±0,4
1060	4,4±0,2	-6,6±0,3	15±1	-2,40±0,02	8,5±0,5
1080	1,1±0,1	-8,1±0,1	34±3	-2,52±0,02	1,9±0,2
1090	0,28±0,04	-7,9±0,1	27±4	-2,42±0,01	0,14±0,03
1100	0,21±0,02	-7,2±0,3	26±3	-2,43±0,04	0,06±0,02

AA=absorção de água; RLQ= Retração Linear de Queima; TRF=Tensão de Ruptura à Flexão; P.F.=Perda ao Fogo; P.A.=Porosidade aparente

**Tabela I.3** - propriedades cerâmicas medidas nos corpos-de-prova da amostra CR

T (°C)	AA (%)	RLQ (%)	TRF	P.F. (%)	P.A. (%)
800		-0,24±0,02	0,4±0,1		
900	17,3±0,2	-0,08±0,00	3,1±0,2	-1,94±0,01	
950	16,9±0,1	-0,00±0,0	4,3±0,4	-1,96±0,03	
1000	14,7±0,2	-0,52±0,05	7,6±0,4	-2,05±0,04	
1020	13,1±0,4	-1,3±0,2	9,2±0,1	-2,15±0,05	
1040	10,9±0,5	-2,4±0,3	13,5±0,4	-2,14±0,02	20,2±0,2
1060	7,1±0,2	-4,8±0,2	18±1	-2,19±0,01	12,6±0,8
1080	2,6±0,2	-6,9±0,1	24±4	-2,21±0,02	3,6±0,3
1090	0,5±0,1	-7,1±0,2	23±3	-2,23±0,05	0,4±0,1
1100	0,7±0,1	-7,2±0,2	23±1	-2,24±0,02	0,7±0,4

AA=absorção de água; RLQ= Retração Linear de Queima; TRF=Tensão de Ruptura à Flexão; P.F.=Perda ao Fogo; P.A.=Porosidade aparente

**Tabela I.4** - propriedades cerâmicas medidas nos corpos-de-prova da amostra Pi3

T (°C)	AA (%)	RLQ (%)	TRF	P.F. (%)	P.A.
800	21,8±0,1	-0,14±0,00	3,2±0,1	-4,04±0,05	
900	21,8±0,1	-0,03±0,00	6,2±0,1	-4,33±0,02	
950	21,4±0,1	-0,03±0,03	8,0±0,7	-4,30±0,02	
1000	20,3±0,2	-0,85±0,05	13,0±0,2	-4,28±0,01	
1020	19,7±0,1	-1,26±0,06	13,9±0,3	-4,29±0,01	
1040	18,8±0,1	-1,71±0,08	16,6±0,2	-4,34±0,03	33,1±0,1
1060	17,6±0,1	-2,29±0,07	23±2	-4,36±0,00	31,9±0,1
1080	15,1±0,1	-3,61±0,07	31±1	-4,46±0,03	28,1±0,3
1090	14,1±0,3	-4,0±0,2	30±2	-4,46±0,01	27,0±0,2
1100	12,5±0,2	-4,87±0,09	32±1	-4,50±0,02	24,3±0,5

## Anexo II -Geração de dados para cálculos binários e ternários

Os dados utilizados na análise do comportamento térmico podem ser lidos diretamente nos gráficos de AA das argilas individuais ou calculados das equações lineares correspondentes ao intervalo de sinterização com fase fluída (Figura 2 – intervalo 2). Fixando um valor de AA para as diferentes argilas ou uma temperatura de queima, conforme for o caso.

$$AA_{Pi2} = 123,214 - 0,113T$$

$$AA_G = 153,276 - 0,141T$$

$$AA_{Cr} = 212,7 - 0,194T$$

$$AA_{Pi3} = 150,083 - 0,125T$$

**Tabela II.1** Valores de AA das argilas individuais para calcular as frações dos respectivos componentes usados para construir o gráfico da figura 6.1.8.

Am	AAm_1040	AAm_1042	AAm_1046	AAm_1050	AAm_1060
CR	10,94	10,55	9,78	9,00	7,06
G	6,64	6,35	5,79	5,23	3,82
Pi2	5,62	5,47	5,02	4,56	3,43

### Anexo III - Misturas

**Tabela III.1** -Composições para gráficos ternários calculados para T=1060°C e valores de AA 5\_6\_7\_8 da figura 6.1.10

AA	G_Cr_Pi3	AA	G_Cr_Pi3	AA	G_Cr_Pi3	AA	G_Cr_Pi3
5	88_4_8	6	79_7_14	7	80_0_20	8	0_91_9
5	86_7_7	6	73_14_13	7	2_98_0	8	70_0_30
5	81_14_5	6	65_25_10				
5	72_25_3	6	48_47_5				
5	91_0_9	6	84_0_16				
5	64_36_0	6	33_67_0				

**Tabela III.2** - Composição de massas para gráficos ternários para T=1050°C e valores de AA 5\_6\_7\_8 da figura 6.1.11

AA	Pi2_G_Cr	AA	Pi2_G_Cr	AA	Pi2_G_Cr	AA	Pi2_G_Cr
5	82_10_8	6	0_85_15	7	0_59_41	8	14,3_14,3_71,4
5	70_24_6	6	69_0_31	7	47,4_0_52,6	8	26_0_74
5	90_0_10	6	34_53_13				0_32_68
5	34_66_0	6					

**Tabela III.3** - Composição de massas para gráficos ternários com Temperatura variável para AA=6 e AA=7 (Figura 6.1.12)

AA=6	G_Cr	Pi2_Cr	Pi2_G	AA=7	G_Cr	Cr_Pi2	Pi2_G
1040		90_10	63_37				
1044		76_24	7_93				
1048	83_17	62_38		1048	54_46	63_37	
1052	64_36	48_52		1052	36_64	74_26	
1056	45_55	34_66		1056	19_81	86_14	
1060	26_74	20_80		1060	1_99	99_1	

## Anexo IV.– Propriedades das misturas

**Tabela IV.1** Propriedades experimentais das misturas preparadas com base nos dados de retração linear de queima das argilas individuais (1050°C).

Formulação	AA (%)	RLQ (%)	TRF (MPa)	P.F(%)	P.A. (%)	RLS (%)
M2=Pi2_G_Cr	6,2±0,2	-5,5±0,2	24±3	-5,5±0,2	12,8±0,4	-0,20±0,01
M3=G_Pi2	8,7±0,1	-4,7±0,1	29±5	-4,7±0,1	17,8±0,2	-0,08±0,02
M4= Pi2_Cr	7,1±0,2	-4,2±0,1	21±2	-4,2±0,1	13,9±0,4	-0,09±0,03
M5 =Pi2_Pi3	9,4±0,2	-4,3±0,1	36±2	-4,3±0,1	19,2±0,3	-0,16±0,02
M7=G_Cr_Pi3	9,9±0,2	-3,9±0,2	27±2	-3,9±0,2	19,0±0,5	-0,03±0,00
M8= Pi2_Pi3	10,9±0,2	-3,7±0,2	35±3	-3,7±0,2	21,7±0,5	-0,10±0,03
M9 =Pi2_Cr	7,2±0,2	-4,2±0,1	21±2	-4,2±0,1	13,2±0,2	-0,03±0,01
M10= G-Pi3	7,8±0,2	-5,1±0,1	28±1	-5,1±0,1	15,8±0,2	-0,05±0,01

**Tabela IV.2** – Resultados experimentais de misturas preparadas a partir de cálculos usando os dados de AA

Amos.	AA <sub>t</sub>	AA <sub>exp</sub>	ΔAA	RLQ	P.A.	TRF	P.F.	RLS
F3R	6,0	8,0±0,4	2,0	3,3±0,3	0,17±0,01	55±6	2,19±0,04	0,11±0,02
F3C	6,0	6,7±0,2	0,7	4,1±0,2	0,14±0,00	62±6	2,20±0,60	0,08±0,00
F4R	6,0	7,1±0,2	1,1	4,2±0,1	0,15±0,00	68±4	3,06±0,05	0,20±0,01
F4C	6,0	7,3±0,3	1,3	4,1±0,2	0,16±0,00	66±5	3,24±0,03	0,23±0,01
F1R	6,0	7,8±0,3	1,8	3,5±0,3	0,16±0,01	59±4	2,23±0,03	0,10±0,03
F1C	6,0	6,6±0,3	0,6	4,2±0,2	0,14±0,01	66±5	2,24±0,04	0,08±0,02
F2R	6,0	7,0±0,2	1,0	4,7±0,1	0,05±0,00	77±4	3,49±0,05	0,22±0,02
F2C	6,0	7,2±0,1	1,2	4,6±0,2	0,15±0,00	91±3	3,68±0,03	0,19±0,03
F5A	6,0	7,6±0,3	1,6	3,8±0,3	0,16±0,01	63±7	2,66±0,03	0,14±0,01
F5B	6,0	6,7±0,2	0,7	4,8±0,2	0,14±0,00	74±5	3,26±0,04	0,18±0,02
F6A	7,0	7,2±0,3	0,2	4,1±0,1	0,15±0,01	64±8	3,09±0,02	0,18±0,01
F6B	7,0	7,9±0,2	0,45	3,5±0,2	0,17±0,00	60±3	2,70±0,02	0,15±0,02

**Tabela IV.3** - Propriedades cerâmicas obtidas para F4R e F5B em diferentes temperaturas

Mistura	T (°C)	AA (%)	RLQ (%)	MRF (MPa)	P.F. (%)	P.A. (%)	Dq (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>F4R35</b>	1035	9,63±0,27	-2,79±0,17	15±2	-2,93±0,03	20±1	1,96±0,02
<b>F4R45</b>	1045	8,42±0,26	-3,38±0,12	19±2	-3,04±0,04	17±1	2,01±0,01
<b>F4R60</b>	1060	6,49±0,35	-4,58±0,20	21±2	-2,99±0,03	14±1	2,08±0,02
<b>F4R80</b>	1080	3,77±0,35	-6,33±0,28	30±2	-3,04±0,03	9±1	2,21±0,02
<b>F5B35</b>	1035	8,16±0,13	-3,97±0,12	22±1	-3,12±0,03	17±1	2,04±0,02
<b>F5B45</b>	1045	7,56±0,28	-4,33±0,21	21±1	-3,20±0,03	16±1	2,06±0,01
<b>F5B60</b>	1060	5,13±0,08	-5,77±0,10	24±2	-3,22±0,04	11±0	2,16±0,01
<b>F5B80</b>	1080	2,47±0,12	-7,62±0,08	28±6	-3,41±0,04	6±0	2,28±0,01