

Avaliação da Potencialidade de Argilas do Rio Grande do Norte – Brasil

**Ricardo Peixoto Suassuna Dutra^{a*}, Marcio Luiz Varela^a,
Rubens Maribondo do Nascimento^{a,b}, Uílame Umbelino Gomes^{a,c},
Carlos Alberto Paskocimas^{a,b}, Pedro Terceiro de Melo^d**

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPgCEM

^bDepartamento de Engenharia Mecânica – DEM

^cDepartamento de Física Teórica e Experimental – DFTE

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Campus Universitário,
Lagoa Nova, 59072-970 Natal - RN, Brasil

^dSindicato da Indústria de Cerâmica para Construção do Estado do RN – SINDICERÂMICA-RN
Av. Salgado Filho, 2860, Lagoa Nova, 59075-900 Natal - RN, Brasil

*e-mail: rpsd@ccet.ufrn.br

Resumo: Foram estudadas argilas de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Norte, Brasil, visando uma caracterização completa e indicar potencialidades industriais. A composição mineralógica das argilas foi identificada por difração de raios X. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X. Foi determinada por difração de laser a distribuição do tamanho de partículas das argilas. Os limites de Atterberg foram utilizados para classificar as amostras quanto à plasticidade. Os efeitos térmicos presentes nas amostras foram estudados por análise térmica diferencial. A predominância do mineral argiloso ilita, de composição química homogênea, com duas distribuições de tamanho de partículas e com plasticidades muito diferentes, foram os resultados predominantes. O exame das variáveis de processamento e das características intrínsecas de cada material indica o uso destas argilas para fabricação de blocos e telhas, bem como para fabricação de pavimentos e revestimentos, podendo ser uma nova área industrial no Estado.

Palavras-chave: argilas, caracterização, cerâmica, Rio Grande do Norte

1. Introdução

O estado do Rio Grande do Norte, localizado no Nordeste do Brasil, possui uma grande quantidade de indústrias de cerâmica vermelha ou estrutural. O setor da construção civil é o principal receptor desses produtos, sendo os blocos e as telhas os materiais produzidos em larga escala. O principal fator para a grande quantidade de indústrias de cerâmica vermelha no Estado, é a abundância da principal matéria-prima: a argila. Entretanto, esse tipo de material necessita de um estudo detalhado de caracterização para estabelecer qual o processamento a ser adotado, e em que condições se obtêm as propriedades finais desejadas.

Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, dependendo da sua formação geológica e da localização de extração. No Rio Grande do Norte, a maior parte das argilas é procedente das várzeas dos grandes rios e açudes.

Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e suas propriedades, uma vez que as propriedades do produto final estão interligadas à característica inicial da matéria-prima. Esse tema, de grande relevância, já foi assunto de diversos e numerosos trabalhos em todo mundo^{3,6,7,9}.

As técnicas de caracterização mais utilizadas no estudo das argilas são: a difração de raios X; a análise química; a análise térmica; a distribuição de tamanho de partículas; e as medidas de plasticidade. Com a união dessas técnicas é possível identificar e quantificar o argilomineral (mineral de argila) predominante, como também os minerais acessórios da argila (minerais não argilosos), e adequar a argila ao processo industrial.

Esse trabalho tem como objetivo principal caracterizar as matérias-primas de diferentes localidades do estado do Rio Grande do Norte, Brasil, a fim de indicar um uso específico para a indústria cerâmica, bem como direcionar a formulação e o processamento.

2. Materiais e Métodos

Foram coletadas e analisadas doze amostras de argilas procedentes de diferentes localidades do estado do Rio Grande do Norte (RN), Brasil, identificadas de A1 até A12. Cada amostra foi submetida às mesmas técnicas de caracterização.

Na análise da distribuição do tamanho de partículas foi utilizado equipamento de difração de laser (CILAS 920L). Foram levantadas as curvas granulométricas, bem como as percentagens retidas nas frações de 10%, 30%, 50%, 70% e 90%, e o tamanho médio das partículas. As amostras para este ensaio foram preparadas a partir de 5 g do material passante na peneira ABNT n.35, correspondente a 0,42 mm, adição de defloculante, agitação mecânica e repouso por 24 h. O limite de Atterberg foi determinado a partir do limite de liquidez¹ (LL) e do limite de plasticidade² (LP), compondo o índice de plasticidade (IP) das amostras. A análise química das amostras foi determinada por espectrometria de raios X, por energia dispersiva (Shimadzu, EDX 700). A análise mineralógica das amostras foi determinada por difração de raios X. A identificação das fases minerais foi realizada com base nas cartas-padrão do programa JCPDS, bem como por métodos propostos por outros autores^{5,10}. A partir dos resultados de FRX e de DRX foi realizada a análise racional das argilas, a qual

quantifica as fases presentes dos minerais qualificados. Foi utilizado o programa computacional “MIDS” desenvolvido na UFRN. Esse método propõe a resolução simultânea de equações lineares via NNLS “Nonnegative Least Squares” ou mínimos quadrados não-negativos. O número de equações é definido pelo número de componentes considerados usuais na argila detectados por DRX. Neste método, para cada componente existente na argila é construída uma equação linear, além da equação referente ao percentual de quartzo livre, de tal maneira que a soma das fases mineralógicas dos componentes é proporcional ao somatório total encontrado na análise química¹¹. O comportamento térmico das argilas foi determinado por análise térmica diferencial (ATD) (Shimadzu, DTA-50). As amostras foram tratadas termicamente até a temperatura de 1200 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 contém os resultados de distribuição de tamanho de partículas nas frações acumuladas de 10% a 90%. Observa-se que a argila A2 apresenta a distribuição de tamanho de partícula mais fina, o que pode ser evidenciado pelas percentagens retidas nas diferentes frações granulométricas. As argilas A4, A5, A7, A8, A9 e A12 formam as que apresentaram granulometria mais grosseira.

A fração argila é responsável, quase sempre, pela plasticidade de uma argila. De um modo geral, uma argila com uma maior quantidade de minerais argilosos (argilominerais) apresenta um tamanho médio de partículas menor e uma plasticidade maior, em comparação a uma argila com predominância de minerais não-argilosos. Com isso, a argila mais plástica e com menor tamanho de partícula deve possuir uma estabilidade térmica menor e maior perda de massa e retração após queima, sendo comum misturar diferentes tipos de argilas a fim de obter uma formulação ideal, em que a perda ao fogo e a retração não sejam excessivamente elevadas.

A Tabela 2 relaciona o diâmetro médio das partículas (D_m), a percentagem de partículas com diâmetro inferior a fração 2 μm e o índice de plasticidade (IP) das amostras estudadas. Nota-se que a relação granulometria-plasticidade citada anteriormente está coerente com os resultados apresentados. As argilas A1, A2, A3, A6, A10 e A11, foram as que apresentam menor diâmetro médio das partículas e, conseqüentemente, maior fração argilosa e maior plasticidade.

De posse dos resultados anteriores, as argilas foram subdivididas em dois grupos. O grupo I representado pelas argilas A1, A2, A3, A6, A10 e A11, foi denominado de grupo dos minerais argilosos (plásticos), enquanto o grupo II contendo as argilas restantes (A4, A5, A7, A8, A9 e A12) foi denominado de grupo dos minerais não-argilosos (não-plásticos).

Com a divisão em dois grupos, foram feitas as curvas granulométricas para cada grupo, representadas pelas Figuras 1 e 2, respectivamente. Observa-se que a distribuição granulométrica é semelhante para cada grupo.

A Tabela 3 contém a composição química das argilas determinadas por fluorescência de raios X. Com exceção da argila A2, todas possuem um teor de óxido de ferro (Fe_2O_3) superior a 3 %. O

Fe_2O_3 é o principal responsável pela coloração vermelha após queima⁴. A argila A10 por não conter teor de Fe_2O_3 superior a 5% deve apresentar coloração clara nas temperaturas inferiores a 1000 °C. Além do baixo teor de Fe_2O_3 , a A2 apresenta outras características diferenciadas: elevado teor de Al_2O_3 (46,90 %), a mais baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,00) e o menor conteúdo de óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO), com um total de óxido fundente (alcalinos e alcalinos terrosos) de apenas 2,33%, conforme Tabela 4. Para todas as argilas, exceto A2 e A10, a quantidade de

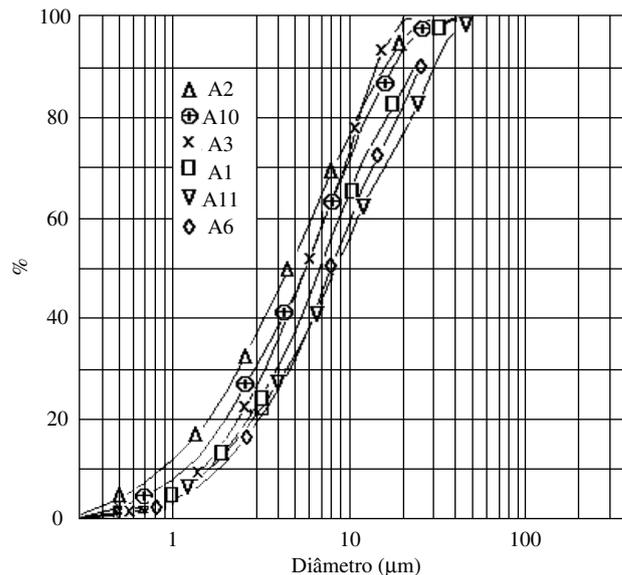


Figura 1. Curva granulométrica das argilas plásticas.

Tabela 2. Propriedades granulométricas e índice de plasticidade das amostras.

Amostras	Propriedades		
	D_m (μm)	$D < 2 \mu\text{m}$ (%)	IP (%)
A1	9,79	13,82	19,5
A2	6,68	25,32	18,1
A3	6,98	15,87	24,5
A4	30,64	4,39	0,0
A5	19,19	8,50	9,3
A6	10,97	11,40	16,1
A7	29,53	4,78	9,4
A8	40,42	8,99	7,9
A9	44,24	6,45	0,0
A10	7,70	19,96	10,2
A11	12,50	13,12	16,8
A12	42,17	2,83	0,0

Tabela 1. Distribuição de tamanho de partículas das argilas.

(%)	Amostras (μm)											
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
10	1,57	0,87	1,46	3,69	2,27	1,80	3,80	2,18	2,88	1,16	1,60	6,11
30	3,93	2,36	3,36	13,40	6,97	4,64	14,54	9,38	16,06	2,94	4,46	19,91
50	6,87	4,57	5,71	26,90	13,78	7,97	27,61	24,14	37,92	5,68	8,42	34,59
70	11,52	8,18	9,31	42,30	27,77	13,60	40,43	47,09	63,24	9,54	15,55	54,31
90	23,26	15,78	14,15	61,33	42,34	24,99	56,43	98,83	94,15	17,58	30,10	88,31

Tabela 3. Análises químicas das argilas.

Grupo	Amostras	Elementos, % em peso.										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	Outros	
I	A1	42,79	28,81	12,85	2,16	1,53	5,14	0,17	1,05	4,01	1,49	
	A2	46,91	46,90	1,98	0,51	0,97	0,36	-	1,25	0,49	0,63	
	A3	42,89	28,81	14,19	2,26	1,67	5,08	0,16	1,60	2,25	1,10	
	A6	46,45	28,72	11,10	2,30	2,36	4,50	0,15	1,18	2,25	0,99	
	A10	61,59	26,88	4,17	0,65	1,22	2,74	0,06	0,62	0,82	1,25	
	A11	42,00	27,99	14,48	2,50	1,96	3,92	0,21	1,80	3,84	1,30	
II	A4	52,25	25,86	7,19	3,41	2,07	5,10	0,12	0,71	1,59	1,70	
	A5	44,33	26,99	11,27	3,24	2,56	5,36	0,17	0,91	3,19	1,98	
	A7	49,81	27,19	8,09	2,82	2,47	5,24	0,12	1,19	1,99	1,08	
	A8	50,85	27,85	6,94	2,61	1,84	6,12	0,09	0,75	1,32	1,63	
	A9	52,68	27,12	5,17	2,76	1,78	6,88	0,10	0,71	1,31	1,49	
	A12	40,97	30,41	12,71	1,91	1,99	5,86	0,20	1,00	3,03	1,92	

Tabela 4. Relação entre os óxidos das argilas.

Amostras	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Alcalinos (%)	Alcalinos terrosos (%)	Óxidos fundentes (%)	
I	A1	1,49	6,67	6,17	12,84
	A2	1,00	1,33	1,00	2,33
	A3	1,49	6,75	4,51	11,26
	A6	1,62	6,86	4,55	11,41
	A10	2,29	3,96	1,47	5,43
	A11	1,50	5,88	6,34	12,22
II	A4	2,02	7,17	5,00	12,17
	A5	1,64	7,92	6,43	14,35
	A7	1,83	7,71	4,81	12,52
	A8	1,83	7,96	3,93	11,89
	A9	1,94	8,66	4,07	12,73
	A12	1,35	7,85	4,94	12,79

óxidos fundentes variou no intervalo de 11% a 13%. Outro destaque da Tabela 4 é o alto valor da relação SiO₂/Al₂O₃ da A10 devido ao elevado conteúdo de SiO₂.

Nota-se, que na composição química das argilas a subdivisão inicial em dois grupos não obedece a uma sequência lógica, diferentemente dos resultados da granulometria e plasticidade.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os difratogramas das argilas plásticas e não-plásticas, subdivididas, respectivamente, pelo grupo I e II. Pode-se verificar que no grupo I os principais minerais encontrados foram: montmorilonita, illita, caulinita, quartzo e a albíta. Enquanto os principais minerais do grupo II foram: illita, quartzo, e os feldspatos albíta, anortita e sanidina.

A Tabela 5 apresenta a análise racional das argilas. Observa-se que no grupo I o somatório (Σ) dos minerais argilosos foi maior que o somatório do grupo II, exceção feita à argila A12. Com esses resultados, comprova-se a predominância do mineral illita em todas as amostras. A A2 foi a única que não quantificou este mineral. Destaque também para a presença do feldspato (F) em todas as argilas do grupo II, exceto A12.

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de ATD dos dois grupos de argilas. Estas curvas possibilitam detecção de picos endotérmicos e exotérmicos (efeito devido ao ganho ou perda de entalpia) nas argilas. Observa-se para todas as amostras um pico exotérmico por volta dos 130 °C referente à eliminação da água adsorvida fisicamente. Nota-se que a argila A2 foi a que apresentou menor intensidade deste pico,

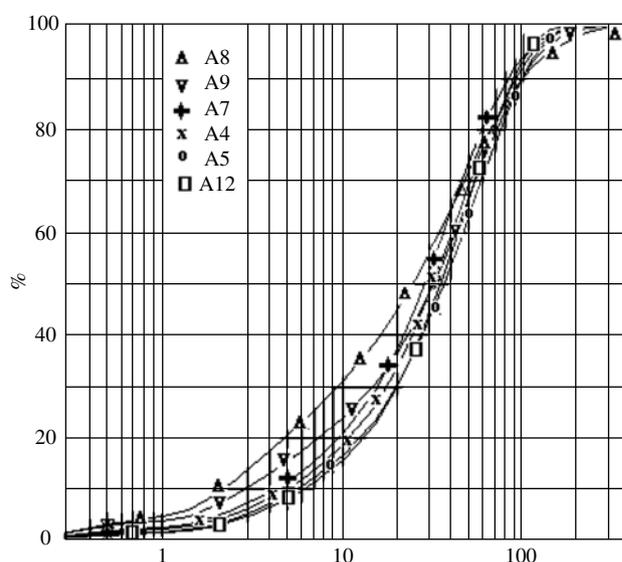


Figura 2. Curva granulométrica das argilas não plásticas.

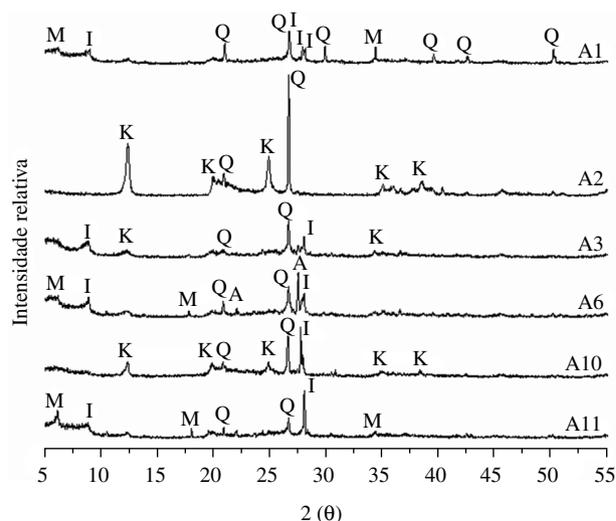


Figura 3. Difratograma de raios X das argilas do grupo I. (M: montmorilonita; I: illita; Q: quartzo; K: caulinita; e A: albíta).

Tabela 5. Análise racional das argilas.

Grupos	Amostras	Minerais argilosos (%)				Minerais não-argilosos (%)				
		M	I	K	Σ	Q	F	H	Outros	Σ
I	A1	21,92	63,52	-	85,44	-	-	12,86	1,70	14,56
	A2	-	-	98,70	98,70	-	-	-	1,30	1,30
	A3	-	56,23	21,57	77,80	4,57	-	14,20	3,43	22,20
	A6	20,73	59,23	-	79,96	-	8,96	11,08	-	20,04
	A10	-	30,01	38,51	68,52	27,73	-	3,80	-	31,53
	A11	27,76	56,21	-	83,97	-	-	14,49	1,54	16,03
II	A4	-	59,00	-	59,00	9,65	24,54	6,49	-	41,00
	A5	-	62,96	-	62,96	-	18,96	11,28	6,80	37,04
	A7	-	60,18	-	60,18	13,26	14,60	8,09	3,87	39,82
	A8	-	56,77	-	56,77	12,70	19,14	6,94	4,45	43,23
	A9	-	69,49	-	69,49	9,24	12,40	5,17	3,70	30,51
	A12	-	81,57	-	81,57	-	-	12,71	5,71	18,42

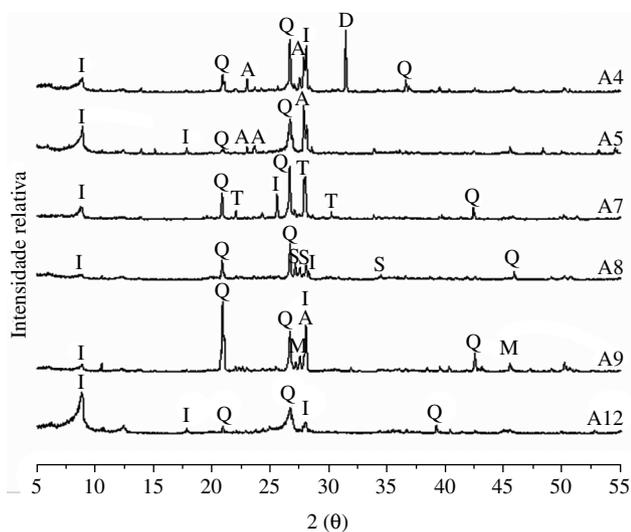


Figura 4. Difratograma de raios X das argilas do grupo II (I: ilita; Q: quartzo; D: dolomita; A: albita; T: anortita; S: sanidina).

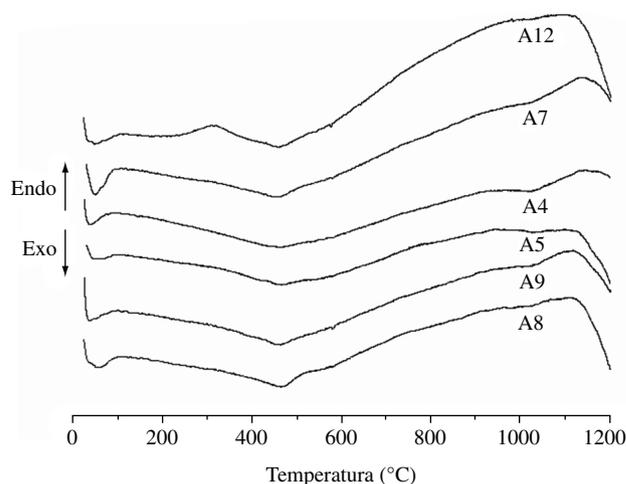


Figura 6. Curvas ATD - grupo II.

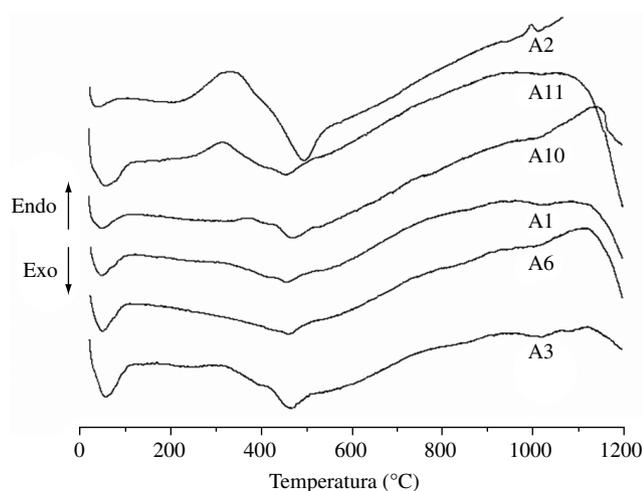


Figura 5. Curvas ATD - grupo I.

por não conter mineral do grupo da ilita e da montmorilonita, estes com maior capacidade de conter água adsorvida nas suas moléculas. Por esta razão, apesar de apresentar uma percentagem acumulada abaixo da fração < 2 μm de 25 %, superior às demais (Tabela 2), a argila A2 não apresenta elevada plasticidade, fato comprovado pelo DRX indicado pela presença de caulinita e pela ausência da ilita (Tabela 4).

Os minerais mais comuns nas argilas são reconhecidos pelos efeitos endotérmicos relativamente fortes no intervalo de temperatura de 500 a 650 °C⁸. Uma característica da caulinita é o pico endotérmico na temperatura próxima de 1000 °C percebido na amostra A2. O grupo II, caracterizado por conter o mineral argiloso ilita em todas as amostras, apresenta curvas térmicas bastantes semelhantes.

4. Conclusões

As técnicas utilizadas neste trabalho foram eficientes e os objetivos iniciais do trabalho foram alcançados. A distribuição de tamanho de partículas das argilas e o limite de plasticidade tiveram uma relação direta e importante para indicar a aplicação das argilas. As argilas A1, A2, A3, A6, A10 e A11 (grupo I) que apresentaram um

tamanho de partículas inferior às argilas A4, A5, A7, A8, A9 e A12 (grupo II), foram as que apresentaram maior plasticidade, podendo ser utilizadas em proporções maiores nas formulações de massas cerâmicas. Os difratogramas e a análise racional comprovaram a presença maior de minerais de argila no grupo I, enquanto que no grupo II a predominância foi de minerais não-argilosos, como o quartzo e os feldspatos. Os minerais de argila presentes nas argilas foram a illita, a montmorilonita e a caulinita. Com os resultados de análise química e de análise racional, a maioria destas argilas apresenta cor vermelha após queima, devido à elevada quantidade de óxido de ferro, quantificado pela hematita, exceto para as argilas A2 e A10. Por ter apresentado características peculiares e importantes, tais como: moderada plasticidade, pequeno tamanho de partículas, ausência de óxido de ferro, as argilas A2 e A10 podem ser utilizadas na cerâmica de revestimento e porcelanas. As argilas A4, A9 e A12 apresentaram baixo teor de fração argilosa, e não devem ser utilizadas separadamente. As argilas A4, A5, A7, A8 e A9 podem ser utilizadas como fundentes em massas cerâmicas, devido à presença do feldspato.

5. Agradecimentos

A CAPES, ao CNPq, ao SIDICERÂMICA -RN a e FAPERN.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: Solo - Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 1984, 6 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180**, Solo - Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984, 3 p.
3. Bianchini, G. et al. Chemical–mineralogical characterisation of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for an environmental analysis. **Applied. Clay Science**, v. 21, n. 3-4, p. 165-176, 2002.
4. Barba, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**, 1. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1997. 291 p.
5. Culliti, B. D., **Elements of X-ray diffraction**, 2. ed. New York: Addison Wesley Publishing Co, 1978. 555 p.
6. Dondi, M. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District Northern Apennines, Italy. Geology, composition and technological properties. **Applied. Clay Science**, v. 15, n. 3-4, p. 337-366, 1999.
7. Jeong, G. Y; Yoon, H. I; Lee, S. Y. Chemistry and microstructures of clay particles in smectite-rich shelf sediments, South Shetland Islands, Antarctica. **Marine Geology**, v. 209, n. 19, p. 19-30, 2004.
8. Moropoulou, A; Bakolas, A; Bisbikou, K. Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. **Thermochemica Acta**, v. 269-270, p. 743-753, 1995.
9. Sei, J. et al. Characterisation of kaolinitic clays from the Ivory Coast (West Africa). **Applied. Clay Science**, v. 27, n. 3-4, p. 235-239, 2004.
10. Thorez, J. **Practical identification of clay minerals**. 1. ed. Belgium: Editions G. Lelotte, 1976. 90 p.
11. Varela, M. L. et al. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 388-392, out./nov. 2005.