

## Caracterização mineralógica, físico-química e tecnológica da argila de Angélica (Brasil): Adequação para aplicação em produtos de construção

Rafael Henrique de Oliveira<sup>1</sup>; Cícero Rafael Cena da Silva<sup>1</sup>; Daniel Araújo<sup>1</sup>; Diogo Duarte dos Reis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

\*e-mail: rafael.henrique206@gmail.com

### Resumo

Neste trabalho, a argila localizada no município de Angélica, região centro oeste do Brasil, foi coletada e investigada quanto às suas características físicas, químicas, mineralógicas e de queima para avaliar sua potencial adequação em diversas aplicações cerâmicas. As propriedades químicas, mineralógicas e térmicas foram avaliadas pelas técnicas FRX e XRD e TGA, respectivamente. As características de queima foram medidas por cor, perda de massa, absorção de água, retração linear de secagem e de queima e resistência à flexão a partir de corpos de prova prensados e sinterizados a 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C. As morfologias da fratura dos corpos de prova foram verificadas por SEM. Os resultados mostram que essa matéria-prima possui predominância de quartzo, caulinita e muscovita e baixo teor de óxidos fundentes, o que resultou em sua característica refratária até 1100 °C. O teor relativamente baixo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o responsável pelas cores claras na queima. À luz dos resultados deste estudo, nota-se que essa matéria-prima é promissora para fabricação de cerâmicas de cor clara estruturais, assim como para aplicações em revestimentos internos de parede, tijolos aparentes e telhas os quais apresentam maior valor agregado que tijolos e blocos de vedação estruturais produzidos atualmente na região.

**Palavras-chave:** Argila; Propriedades tecnológicas; Indústria cerâmica.

### 1. INTRODUÇÃO

As argilas são um dos constituintes mais abundantes da superfície terrestre e comumente utilizadas nas indústrias cerâmicas para a fabricação de blocos, tijolos, telhas, tubos, ladrilhos, elementos vazados e outros. Elas contêm diferentes constituintes formados pelo intemperismo de rochas e sedimentos [1].

Os produtos de argila podem ser usados queimados ou não. Embora os produtos de argila na forma bruta sejam mais ecológicos, suas propriedades mecânicas são menos atrativas; por outro lado, produtos de argila queimados representam uma boa alternativa como materiais de construção convencionais [2].

Os produtos cerâmicos convencionais são compostos essencialmente por argilas e outras matérias-primas inorgânicas, como quartzo, feldspato e carbonatos. No processo de fabricação, as matérias-primas são misturadas levando-se em consideração a influência de cada componente nas propriedades dos materiais finais, seguindo-se etapas de processamento como prensagem e queima. Os componentes comuns que desempenham papéis fundamentais para o processamento ideal e,

portanto, o desempenho dos produtos finais, são caulins para plasticidade, sílica como enchimento e feldspato como agente fundente para diminuir a temperatura necessária para formar uma fase vítrea que promove a densificação [3].

Em geral, os produtos cerâmicos são queimados em temperaturas que variam de 850 a 1200 °C [4]. O processo de sinterização depende da composição química e mineralógica das matérias-primas. Nessa etapa ocorrem transformações microestruturais do material inicial em função da temperatura e da duração da queima [2] e transformações físico-químicas que levam à modificação da estrutura cristalina das diferentes fases (desidroxilação, amorfização, cristalização, descarbonatação etc.) e a uma modificação da microestrutura da mistura (distribuição e orientação dos poros, crescimento de grãos ou cristais etc.). O estudo e monitoramento da sinterização são importantes na determinação da temperatura ótima para atingir as propriedades desejadas [2, 5].

A qualidade dos produtos cerâmicos está relacionada a vários parâmetros, dependendo da natureza das matérias-primas utilizadas e do processo de fabricação. Assim, a melhoria dos produtos cerâmicos finais do ponto de vista de qualidade, estética e custo pode ser feita em dois níveis. O primeiro nível começa com a escolha das matérias-primas utilizadas e o segundo nível encontra-se no processo de fabricação. Ambos os níveis influenciam a qualidade do produto final [6].

Por razões econômicas, a indústria de cerâmica para construção tem que usar argilas de depósitos próximos. Como consequência, a caracterização e o controle de qualidade de cada argila são importantes para o desempenho técnico dos produtos locais [7].

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de cerâmicas argilosas do mundo, segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica, o setor está presente em mais de 90% das obras brasileiras e representa cerca de 4,8% da indústria da construção civil, gerando mais de 293 mil empregos diretos e 900 mil de empregos indiretos. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o setor é composto por 6.903 empresas, com faturamento anual superior a R \$ 18 bilhões [8].

Na região de Angélica, município localizado no estado de Mato Grosso do Sul, microrregião do Iguatemi no Vale do Ivinhema, estima-se mais de 3,7 milhões de toneladas de argila do tipo aluvial (de planície de inundação) em seus depósitos naturais [9]. No entanto, a exploração das argilas é artesanal ou semi-industrial, cujas atividades são financiadas e administradas por pequenas empresas que as utilizam em sua forma bruta para a fabricação de blocos e tijolos estruturais de cerâmica de queima branca.

Embora a região de Angélica tenha enorme capacidade de expansão no segmento de produção de cerâmica, não se vê na literatura um panorama sobre as características e propriedades físicas, químicas e mecânicas dessas argilas. A falta de estudos preliminares da matéria-prima utilizada acarreta muitos problemas durante o processo de produção, como quebras, deformações ou problemas de malformação nos produtos acabados. Além de limitar sua aplicação a produtos de menor valor agregado, como tijolos de alvenaria. Dessa forma, é necessária uma caracterização completa da argila precursora em função da temperatura de queima para garantir a qualidade dos produtos cerâmicos [2].

Nesse contexto, o presente estudo foi realizado para: (a) determinar as características da argila, (b) examinar as propriedades da cerâmica e (c) avaliar sua adequação como matéria-prima para fabricação de produtos cerâmicos para a construção civil.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Matéria-prima

Uma grande amostra de cerca de 15 kg foi coletada diretamente do depósito de uma pequena indústria cerâmica de Angélica, usando um trado manual para garantir uma amostra representativa, a qual foi completamente misturada para fornecer amostras estatisticamente válidas para avaliação laboratorial, incluindo estudo de caracterização e testes de processamento industrial.

O depósito localiza-se em uma grande planície de inundação, situado na bacia do rio Paraná, próximo ao córrego subsidiário São João no Vale do Ivinhema (Fig. 1). A argila desse local é utilizada como matéria-prima pelas olarias instaladas em sua proximidade para fabricação de tijolos.



**Figura 1.** Esboço geológico e geomorfológico de Mato Grosso do Sul, com destaque para Angélica [10].

## 2.2. Caracterizações da argila

O material original foi seco em estufa a 110 °C. Posteriormente, 4 kg desse material foram moídos a seco em moinho de bolas de 10 litros de capacidade preenchido com 7 kg de esferas de alumina (3,65 g/cm<sup>3</sup>) de 20 mm de diâmetro por 30 minutos e então passadas através de peneira ABNT 40 MESH com abertura de 420 µm. Amostras da argila após este primeiro tratamento foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise química por FRX, análise termogravimétrica (TGA) e medição de plasticidade.

As propriedades tecnológicas foram avaliadas para amostras simplesmente secas em estufa e queimadas na forma de corpos de prova. Em amostras simplesmente secas, a densidade aparente e a retração linear de secagem (DLS) foram determinadas. Absorção de água, resistência à flexão e retração linear pós-queima (FLS) foram obtidas em corpos de prova queimados.

O comportamento térmico da argila foi determinado por em um equipamento TA Instruments Q50, sob fluxo de nitrogênio de 20 a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. A perda de massa ao fogo (LOI) foi determinada de acordo com a equação  $LOI = (Wd - Wf) / Wd \times 100$ . Onde Wd é a massa da amostra seca a 110 °C e Wf é a massa da amostra queimada a 1100 °C durante 3 h.

A constituição mineralógica da argila natural e a identificação e quantificação das fases das amostras queimadas a 600 °C e a 1100 e 1200 °C foram avaliadas em um difratômetro XRD Shimadzu 6100 operando com radiação Co-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$  para 2 $\theta$  variando de 10° a 55° com taxa de varredura de 2° / min. O software Match! (Cristal Impact, Alemanha), uma versão experimental de dois meses, foi usado para identificação das fases por comparação com o banco de dados de referência Crystallography Open Database (COD) [11].

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), usando aparelho Philips PW 2404 com um tubo de raios X de Rh. A mostra foi fundida com Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e a curva analítica calibrada com diversos padrões com certificados internacionais.

A plasticidade foi obtida pela determinação dos limites de Atterberg: limite de plasticidade (PL) e o índice de plasticidade (PI) de acordo com a norma ISO 17892-12:2018 [12].

### 2.3. Processamento e caracterizações dos corpos de prova cerâmicos

A argila seca foi umedecida com 20% em peso de água e homogeneizada manualmente. A mistura foi prensada uniaxialmente em matriz metálica por meio de prensa hidráulica manual (MARCON MPH15) em duas etapas, uma pré-carga de 125 kgf por 10 segundos e posteriormente 250 kgf por 30 segundos. Foram produzidos quinze corpos de prova retangulares com dimensões 100 mm × 50 mm × 6 mm.

Todos os corpos de prova foram secos em estufa à temperatura aproximada de 110 °C por 24 horas para atingir massa constante. A massa constante é alcançada quando, após duas pesagens subsequentes, a massa final não altera mais do que 0,1%. Após a etapa de secagem, os corpos de prova foram medidos com o auxílio de um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm e pesados em balança com precisão de 0,001 g.

A etapa de queima dos corpos de prova foi realizada em forno tubular Nabetherm modelo RHTH 120/300/16 sob diferentes temperaturas (800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C) por três horas, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e resfriamento até a temperatura ambiente dentro do próprio forno. Após essa etapa, os corpos de prova foram novamente medidos e pesados e as propriedades tecnológicas foram avaliadas.

A retração linear foi obtida pelas medidas de comprimento dos corpos de prova antes e depois dos processos de secagem e queima [13]. A matiz / valor / croma e a cor de queimas das amostras foram determinadas por comparação visual com o Sistema de Cores Munsell [14].

A resistência à flexão foi realizada usando o teste de flexão de três pontos em máquina de ensaios EMIC DL-10000 capacidade de 100 kN em conformidade com a norma NBR ISO 10545-4:2020 [15].

Os valores de absorção de água foram determinados pela medição das diferenças de massa entre as amostras queimadas e saturadas com água (imersas em água por 24 h e superfície enxugada com uma toalha úmida) [13].

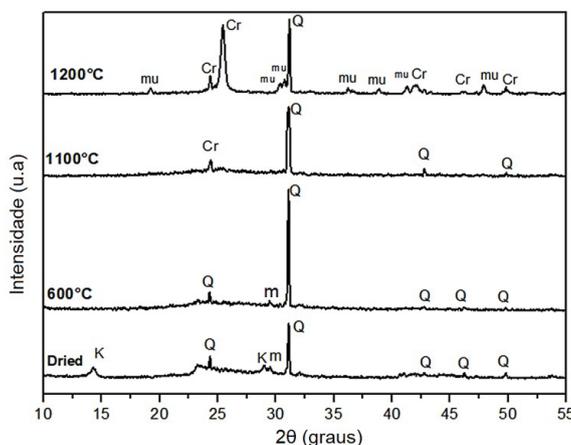
Os resultados das propriedades físicas e tecnológicas são relatados considerando o valor médio e o desvio padrão para cada conjunto de três corpos de prova.

Por fim, análise da microestrutura foi realizada a partir das superfícies de fratura dos corpos de prova revestidas com ouro em equipamento MEV de bancada JEOL JSM-6380, operando a uma tensão de aceleração de 15 kV.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Análise mineralógica e química

A composição mineralógica da argila tem importante impacto nas propriedades do produto e em seu processo de fabricação. Na Fig.2 tem-se os resultados de DRX das amostras de argila seca a 110 °C e queimadas a 600, 1100 e 1200 °C, com as fases cristalinas presentes identificadas.



**Figura 2.** Padrões de difração de raios X da argila de Angélica seca a 110 °C, queimada a 600, 1100 e 1200 °C. Fases cristalinas identificadas: K = caulinita; mu = mica muscovita; M = mulita, Cr= cristobalita e Q = quartzo.

As seguintes fases foram identificadas para a argila seca: caulinita (COD 96-900-9235), quartzo (COD 96-900-5020) e muscovita (COD 96-101-1050). As reflexões da caulinita com  $d = 7,23 \text{ \AA}$  e  $3,47 \text{ \AA}$  desapareceram após queima a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Isso confirma a presença de caulinita, visto que para temperatura acima de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  os grupos hidroxila (desidroxilação) são eliminados por meio de água coordenada ou água estrutural pela quebra das ligações entre o tetraédrico de silício e o octaédrico de alumínio, destruindo sua estrutura laminar, transformando a caulinita em metacaulinita [3, 16].

Os padrões de difração de raios X típicos das amostras queimadas a  $1100$  e  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  também são dados na Fig.2. Todos os minerais de argila (caulinita e muscovita) desapareceram na queima a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . A  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se a conversão de quartzo em cristobalita (COD 1-010-938) ( $d = 4,08 \text{ \AA}$ ;  $2,49 \text{ \AA}$  e  $2,13 \text{ \AA}$ ) e a presença da fase mulita. A mulita (COD 90-101-59) foi identificada pelas reflexões em  $d = 5,39 \text{ \AA}$ ;  $3,76 \text{ \AA}$ ;  $3,43 \text{ \AA}$ ,  $3,39 \text{ \AA}$ ,  $2,89 \text{ \AA}$ ,  $2,69 \text{ \AA}$ ,  $2,54 \text{ \AA}$  e  $2,21 \text{ \AA}$ , respectivamente.

A mulita é formada a partir da caulinita que estava em sua forma não cristalina. A metacaulinita quando aquecida entre  $925\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$  converte-se em espinélio e após aquecimento adicional a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fase espinélio é nucleada e se transforma em mulita e cristobalita [17]. Contudo, a formação da mulita depende principalmente do tipo e proporção de caulim presente na argila. A caulinita pura e bem cristalizada produz mulita acima de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a caulinita desordenada forma a mulita acima de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tanto a fase amorfa quanto a mulita desempenham um papel importante no processo de densificação dos corpos cerâmicos [18].

As fases cristalinas identificadas foram concordantes com os resultados de composição química da argila e sua perda por ignição estão listadas na Tabela 1 na forma de óxido.

**Tabela 1.** Composição química da argila estudada (% em massa)

Composição química	%
SiO <sub>2</sub>	77,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13
K <sub>2</sub> O	0,25
MgO	<0,01
TiO <sub>2</sub>	1,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01
CaO	0,10
Na <sub>2</sub> O	<0,1
MnO	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
ZrO <sub>2</sub>	0,03
P.F.	9,43

Os resultados de FRX mostram SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como os óxidos mais predominantes. Esses óxidos estão principalmente associados à estrutura da caulinita e uma pequena parte se deve à presença de mica muscovita. A ocorrência de mica muscovita na argila também é consistente com o teor de K<sub>2</sub>O encontrado na composição química da matéria-prima (Tabela 1) [13].

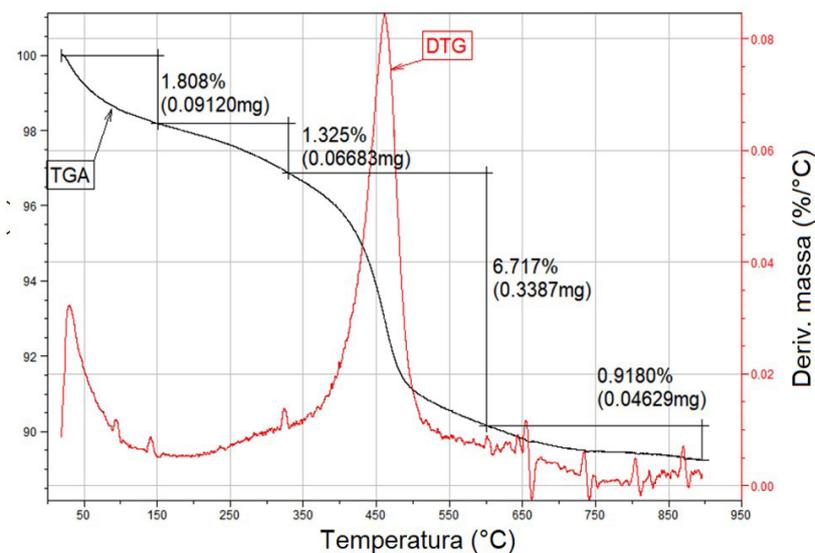
O teor de SiO<sub>2</sub> também está associado às partículas de quartzo, conforme observado nos padrões de DRX [19]. A razão molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 6,97 para a argila Angélica, maior que a razão molar teórica (2,00) da caulinita que é composta de 46,5% em peso de SiO<sub>2</sub> e 39,5% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20]. Como não foi observada a presença de minerais feldspáticos, os resultados sugerem a presença de uma grande quantidade de sílica livre (quartzo) como impureza e outros silicatos na amostra, confirmada pela intensidade relativamente alta dos picos de DRX do quartzo na argila [21].

A argila apresenta baixa quantidade de óxidos alcalinos (K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O), os quais atuam como fundentes, essa é uma característica típica de argila caulínica [22]. A quantidade de CaO e MgO também foi baixa, indicando a ausência de carbonatos. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO e TiO<sub>2</sub> são responsáveis pela coloração de peças de cerâmica [23]. No entanto, os óxidos cromóforos TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são relativamente baixos, indicando que os produtos queimados serão de cores claras.

A amostra apresenta uma perda de massa total de 9,43%, a qual está relacionado à desidroxilação dos minerais de argila, oxidação da matéria orgânica, decomposição de carbonatos, sulfetos, hidróxidos, etc. [13]. A perda de massa da argila investigada é discutida em detalhes com a apresentação das curvas TGA/DTG.

### 3.2. Análise térmica

A análise térmica é uma ferramenta útil para avaliar o comportamento térmico de um determinado material durante o aquecimento. As argilas possuem comportamentos térmicos bem definidos quando submetidas a tratamento térmico, em que ocorrem modificações físico-químicas como de estrutura cristalina, composição química, alteração de volume etc. Essas modificações estão intimamente relacionadas às perdas de massa por aquecimento [24]. As curvas simultâneas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) da argila de Angélica são mostradas na Fig.3.



**Figura 3.** Curvas TGA e DTG simultâneas da amostra de argila seca

As curvas térmicas mostram perdas contínuas de massa. Entre 20 e 150 °C ocorre a primeira perda de massa de 1,808% que pode ser atribuída à remoção da água adsorvida e intercâmara dos argilominerais. Quando essa água é removida, as partículas de argila coalescem (devido às forças capilares) e ocorre a contração do material [25].

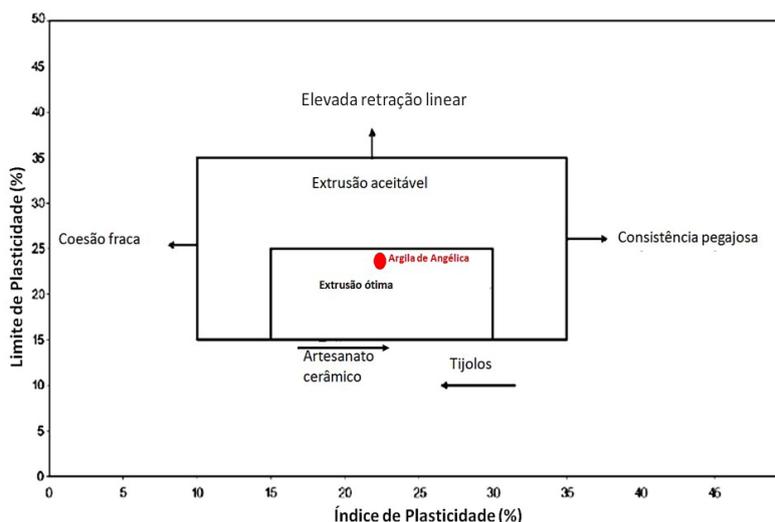
A segunda perda de massa de 1,325% na faixa de 150 a 330 °C indica um processo de decomposição de matéria orgânica e sulfetos. A terceira perda de massa foi de 6,717%, a qual ocorreu entre 330 e 600 °C decorrente da perda de grupos hidroxila da estrutura da argila (desidroxilação da caulinita) na forma de água coordenada. Com perda de água de constituição, as propriedades da argila associadas à plasticidade são irreversivelmente perdidas [13].

Uma perda de massa menos significativa (0,918%) foi observada em temperaturas mais altas (600 a 900 °C), resultante da desidroxilação de minerais do tipo 2/1, como a muscovita.

A amostra apresentou uma perda de massa total de 10,768%, esta perda de massa fraca está relacionada à ausência de argilas expansivas e carbonato de cálcio (como esperado da análise de DRX e FRX).

### 3.3. Propriedades tecnológicas

A plasticidade é um dos parâmetros mais importantes para a fabricação de produtos cerâmicos argilosos. Os valores de limite de plasticidade, limite de liquidez e índice de plasticidade da argila analisada foram 22%, 42,5% e 22,5%, respectivamente. Com os limites de Atterberg obtidos é possível realizar um prognóstico de extrusão usando a tabela de trabalhabilidade de Bain e Highly (1978), Fig.4 [26].

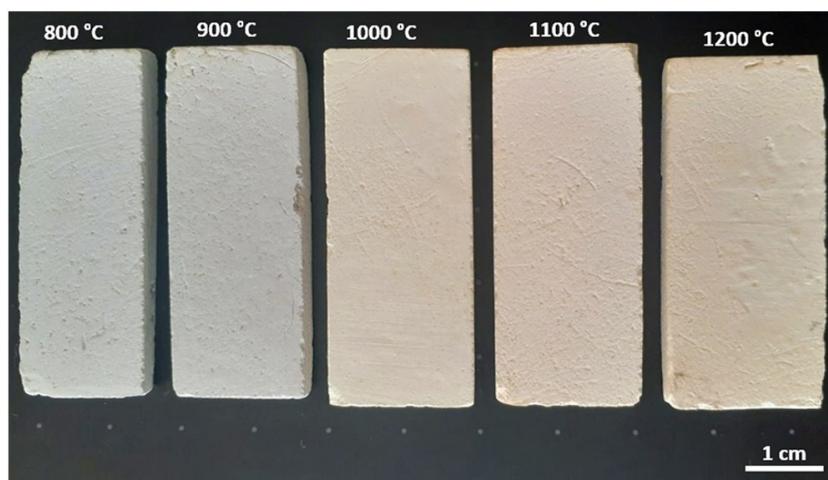


**Figura 4.** Resultados dos limites de Atterberg projetados no gráfico de trabalhabilidade de Bain e Highly (1978) para a argila de Angélica

O resultado na Fig.4 revela que argila investigada está localizada dentro da região de extrusão ideal. O limite de plasticidade da argila foi de 22%, correspondendo à quantidade de água necessária para que a matéria-prima atinja a consistência plástica, o que permite sua formação por extrusão. O índice de plasticidade foi de 22,5%, e está associado à quantidade máxima de água que pode ser adicionada à argila, a partir de seu limite de plasticidade, de modo que ela mantenha a sua consistência plástica. Para fins práticos, os valores do índice de plasticidade abaixo de 10% não são adequados para a produção de cerâmica por extrusão, devido ao risco de trincas durante o processo de conformação, causando características dimensionais inadequadas e até mesmo rachaduras nas peças verdes [27].

Além disso, a argila de Angélica apresenta compactação na secagem dada pela sua densidade aparente de 1,55 g/cm<sup>3</sup> e a baixa retração linear de secagem de 0,21%. Esses parâmetros demonstram que peças cerâmicas produzidas com essa matéria-prima têm baixa possibilidade de apresentarem problemas dimensionais e aparecimento de fissuras durante as etapas de formação e secagem, corroborando com o gráfico de trabalhabilidade de Bain e Highly (1978) [7].

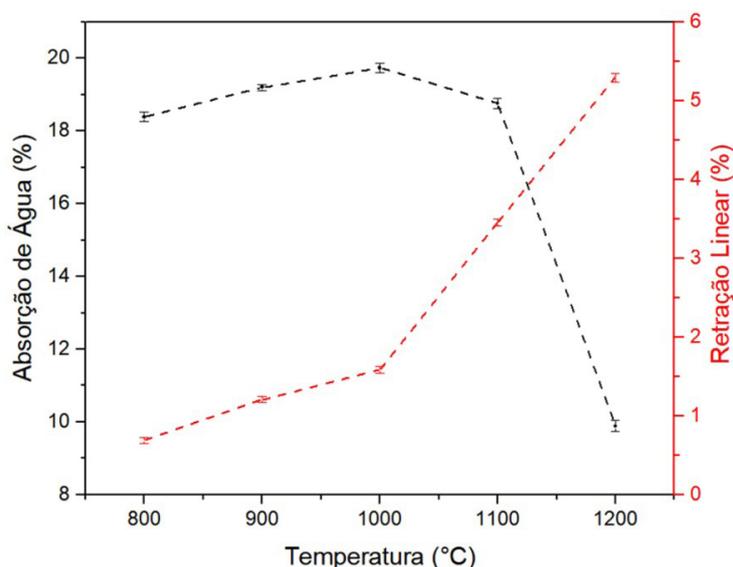
A coloração dos corpos de prova teve uma leve modificação com a elevação das temperaturas de queima, sua matiz / valor / croma variou do cinza gelo (N 8) ao rosado claro (2,5 YR 9/1) (Fig.5). Essa alteração na cor pode ser atribuída à quantidade de algumas impurezas de óxidos, como óxido de ferro (1,13%) e óxido de titânio (1,82%) presentes.



**Figura 5.** Aspecto visual dos corpos de prova queimados

A cor de queima é um importante aspecto tecnológico, a queima clara apresentada pela argila de Angélica viabiliza sua utilização em produtos cerâmicos para aplicações estéticas como revestimentos rústicos para parede, telhas claras e cobogó, os quais são ideais para construções em regiões tropicais [23].

A eficiência do processo de sinterização é um outro fator tecnológico relevante, que pode ser analisada pelas curvas de dependência da temperatura para absorção de água e retração linear após queima, Fig.6. Esse tipo de curva também é conhecido como diagrama de gresificação. Os corpos de prova apresentaram diminuição nos valores de absorção de água e um aumento na retração linear com o aumento das temperaturas de queima. Isso se deve à formação efetiva de uma fase líquida. A tensão superficial do líquido e a capilaridade ajudam a aproximar as partículas e reduzir a porosidade [28]. Os valores de retração linear e absorção de água na faixa de 800-900 °C variam menos de 1%, isso indica uma faixa de temperatura de queima que produz produtos com características muito semelhantes em relação aos parâmetros estudados.



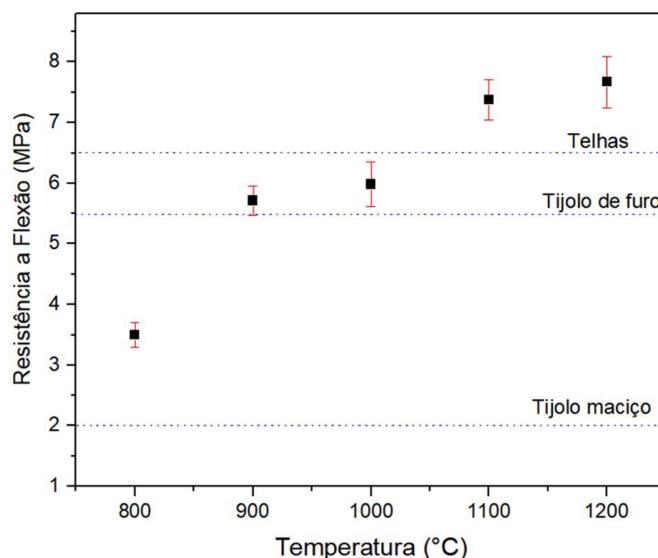
**Figura 6.** Diagrama de gresificação da argila de Angélica

Acima de 1000 °C, as curvas mostram uma mudança repentina que está associada a uma formação de fase líquida mais significativa. Como resultado, a absorção de água diminuiu expressivamente enquanto a retração linear aumentou com o acréscimo da temperatura. A 1200 °C ocorre a retração máxima, sendo esta considerada a temperatura de máxima densificação [28].

A absorção de água é o parâmetro da norma NBR ISO 10545-1:2017 usada para definir a classe a que pertencem os revestimentos cerâmicos segundo processo de conformação. Os corpos de prova foram produzidos por prensagem e apresentaram valores correspondentes à classe BIII (absorção de água > 10%) [29].

No Brasil, a norma técnica NBR 15270-2 define que blocos cerâmicos para alvenaria estrutural devem possuir o índice de absorção de água entre a 8 - 25% [30], portanto a argila de Angélica pode produzir tijolos cerâmicos de alvenaria dentro do especificado. Esta argila também se apresenta como potencial para fabricação de telhas cerâmicas, visto que a norma NBR 15310:2009 indica que o limite máximo admissível de absorção de água é de 20%, [31].

A qualidade mecânica em função da temperatura de queima foi investigada em comparação com os valores de resistência mínima à flexão adotados no Brasil, Fig.7.



**Figura 7.** Resistência à flexão em função da temperatura para a argila de Angélica

No que se refere à resistência à flexão para revestimento cerâmicos de classe BIII, o valor mínimo estabelecido é de 8 MPa [29], o qual não foi alcançado em nenhuma das temperaturas de queima empregadas. Neste sentido, a fabricação de revestimentos cerâmicos com a argila de Angélica como extraída só poderiam ser para aplicações em paredes internas, as quais não requerem elevada resistência mecânica e não estão sujeitas à umidade elevada. Portanto, para aplicações estruturais e em pavimentos, algumas modificações e tratamentos são necessários para torná-la adequada.

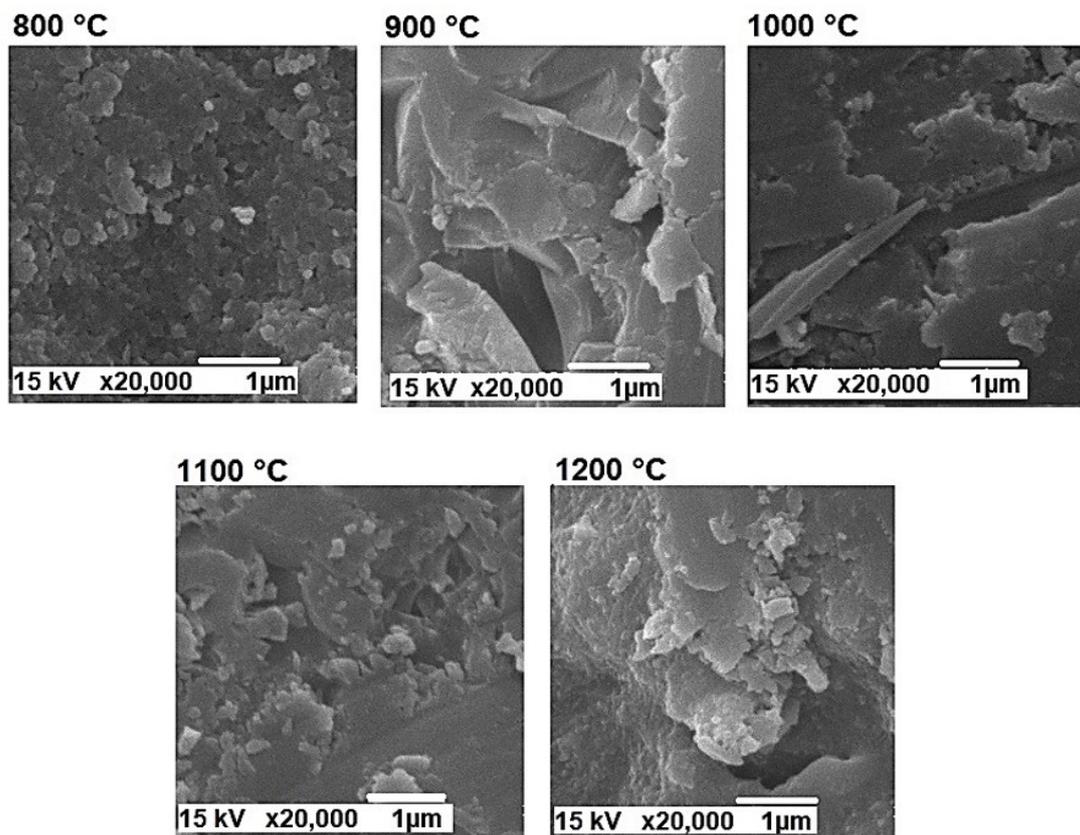
Já a especificação brasileira de resistência mínima à flexão exigida para a fabricação de tijolos de alvenaria é de 2 MPa; para tijolos vazados é de 5,5 MPa e para telhas é 6,5 MPa [13]. Os resultados obtidos nas queimas a 800 °C atendem somente à resistência mínima para fabricação de tijolos de alvenaria, que é a atual aplicação dessa matéria-prima pelas olarias da região, visto que as olarias, em geral, queimam seus produtos em temperaturas abaixo de 950 °C [32]. Para as queimas à 900 e 1000 °C as resistências à flexão mínima para tijolos vazados e telhas foram alcançadas. Para os corpos queimados a 1100 e 1200 °C todos apresentam as características e propriedades satisfatórias para fabricação desses três produtos.

A resistência à flexão é uma propriedade que é fortemente dependente da porosidade e defeitos microestruturais da amostra. Dentro do desvio padrão, pode-se concluir que há uma tendência notável de aumento da resistência para os valores médios. Esses resultados podem ser explicados pelo predomínio caulínico da argila de Angélica e ao seu comportamento refratário de 800 a 1000 °C, que está associado à má consolidação da sinterização tanto por mecanismos de estado sólido quanto de fluxo viscoso [7]. Acima de 1000 °C, o tipo de sinterização de fluxo viscoso, conhecido como vitrificação, causa uma redução da porosidade. Como consequência, a argila sofre um aumento na resistência mecânica.

As Imagens de MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova (Fig.8) mostram essa sequência típica de densificação intensificada com aumento de temperatura.

Entre 800 e 1000 °C as superfícies têm poros e vazios, com pouca alteração na microestrutura, sugerindo que a vitrificação ainda não ocorreu. Isso é devido ao baixo percentual de agentes fundentes (CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e MgO), que permite a densificação precoce pela formação de uma fase vítrea em baixas temperaturas [2]. Portanto, a argila de Angélica requer temperaturas de queima mais altas para ocorrer a sinterização completa no estado de sólido.

A morfologia muda nas queimas a 1100 e 1200 °C, no entanto, ainda se observa porosidade nessas temperaturas de queima. Esse maior grau de vitrificação decorre da coalescência dos argilominerais, concordando com os resultados dos testes de medição de absorção de água e aumento da resistência à flexão.



**Figura 8.** MEV da superfície de fratura dos corpos prova queimados em várias temperaturas.

#### 4. CONCLUSÃO

O estudo da argila de Angélica indicou que essa matéria-prima é composta por caulinita e muscovita, rica em quartzo e baixo teor de óxidos fundentes (CaO, K<sub>2</sub>O, MgO). A baixa quantidade de fundentes resultou em comportamento de queima refratário, levando a pequenas variações nas propriedades em baixas temperaturas. Para incrementar a densificação e reduzir a porosidade, recomenda-se adicionar uma pequena quantidade de minerais de argila, como a ilita ou aumentando o teor de fundentes na mistura.

A argila apresentou alta plasticidade, cor de queima clara, baixa retração de secagem e extrudabilidade ótima conforme prognóstico de extrusão pela tabela de trabalhabilidade de Bain e Highly.

Levando em consideração todos os parâmetros estudados, a argila de Angélica é adequada como uma potencial matéria-prima para a indústria da construção civil, na fabricação de produtos claros como telhas, blocos, tijolos estruturais e decorativos quando utilizada em seu estado bruto. Entretanto, não atende aos requisitos de resistência a flexão para revestimentos cerâmicos.

Os resultados obtidos permitem vislumbrar novos trabalhos de investigação, com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas desta argila local, testando-a à escala semi-industrial e avaliando a sua utilização como matéria-prima na indústria local.

#### AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001, e também pelo Conselho Nacional de Pesquisa CNPq. Externamos agradecimentos à professora Dorotéia de Fátima Bozano, diretora do Instituto de Física da UFMS, pela disponibilização de equipamentos e materiais para esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] Tsozué D et al, 2017. Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clays from Maroua (Far-North, Cameroon) for use in ceramic bricks production. *Journal of Building Engineering* 11, 17-24.
- [2] El Boukili G et al, 2021. Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clay from Bensmim (Morocco): Suitability for building application. *Construction and Building Materials* 280, 122300.
- [3] Celik H, 2010. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. *Applied Clay Science* 50, 2, 245-254.
- [4] El Idrissi H B et al, 2016. Suitability of soils and river deposits from Marrakech for the manufacturing of earthenware. *Applied Clay Science* 129, 108-115.
- [5] El-Didamony H, Khalil K A, El-Attar M S, 2000. Physicochemical characteristics of fired clay-limestone mixes. *Cement and concrete research* 30, 1, 7-11.
- [6] AFNOR N F P, 1996. 94-048. Sols: Reconnaissance et essais. Détermination de la teneur en carbonate. Méthode du calcimètre. Paris, France: Association Française de Normalisation.
- [7] Vieira C M F, Sánchez R, Monteiro S N, 2008. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Construction and Building Materials* 22, 5, 781-787.
- [8] Barbosa A Q et al, 2016. Análise geral dos processos de fabricação de materiais cerâmicos para o setor da construção civil. *Interfaces Científicas-Exatas e Tecnológicas* 2, 2, 19-26.
- [9] SEBRAE/MS, 2017. Mapa de oportunidades do município de Angélica, Campo Grande. p.40.
- [10] Anselmo E M, Dos Santos G R, Salvetti A R, 2004. Análise térmica de argilas das formações Aquidauana e Ponta Grossa no Estado de Mato Grosso/MS. In: Campo Grande, UFMS, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica.
- [11] Altomare A et al, 2015. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. *Journal of Applied Crystallography* 48, 2, 598-603.
- [12] EN ISO 17892-12:2018, 2018. Geotechnical investigation and testing. Laboratory testing of soil. Part 12: Determination of liquid and plastic limits. Switzerland: CEN.
- [13] Santos P S, 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher.
- [14] Frankel D, 1980. Munsell colour notation in ceramic description: an experiment. *Australian archaeology* 10, 1, 33-37.
- [15] ISO 10545-4:2020, 2020. Placas cerâmicas. Parte 4: Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão. Rio de Janeiro: ABNT.
- [16] Souza A E et al, 2013. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. *Cerâmica* 59, 147-155.
- [17] Okada K, Ōtsuka N, Ossaka J, 1986. Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. *Journal of the American Ceramic Society* 69, 10, C-251-C-253.
- [18] Sanchez E et al, 2001. Porcelain tile composition effect on phase formation and end products. *American Ceramic Society Bulletin* 80, 6, 43-49.
- [19] Gomes C F, 1986. *Argilas: O que são e para que servem*. Lisboa, Portugal: Editora Fundação Calouste Gulbenkian.
- [20] Schackow A, Correia S L, Effting C, 2020. Influence of microstructural and morphological properties of raw natural clays on the reactivity of clay brick wastes in a cementitious blend matrix. *Cerâmica* 66, 154-163.
- [21] Correia S L et al, 2005. Clays from southern Brazil: physical, chemical and mineralogical characterization. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications 447-452.
- [22] Monteiro S N, Vieira C M F, 2004. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Applied Clay Science* 27, 3-4, 229-234.
- [23] Kreimeyer R, 1987. Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied Clay Science* 2, 2, 175-183.
- [24] Chakraborty A K, 2014. *Phase transformation of kaolinite clay*. New Delhi, India: Springer India.
- [25] Sousa S J G, Holanda J N F, 2005. Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process. *Materials Research* 8, 197-200.
- [26] Bain J A, Highley D E, 1979. Regional appraisal of clay resources—a challenge to the clay mineralogist. *Developments in Sedimentology* 437-446.
- [27] Darweesh H H, 2001. Building materials from siliceous clay and low grade dolomite rocks. *Ceramics International*, v. 27, n. 1, p. 45-50.
- [28] Reed J S, 1995. *Principles of ceramics processing*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons.
- [29] NBR ISO 10545-3:2017, 2017. Ceramic tiles. Part 3. Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. Rio de Janeiro: ABNT.
- [30] NBR 15270-2, 2005. Componentes cerâmicos. Parte 2. Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural. Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro: ABNT.
- [31] NBR 15310, 2005. Ceramic componentes. Ceramic roof tiles. Terminology, requirements and testing methods. Rio de Janeiro: ABNT.
- [32] Milheiro F A C et al, 2005. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceramics International* 31, 5, 757-763.
- [33] Dondi M, Raimondo M, Zanelli C, 2014. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science* 96, 91-109.