

A Variação das Propriedades da Massa Cerâmica em Função das Características Físico-Químicas, Mineralógicas e Texturais de Argilas da Região de Santa Gertrudes – SP

Antonio Carlos Fernandes¹, Paulo Eduardo de Campos e Souza², Paulo Roberto de Santana¹, Maria Margarita Torres Moreno², Sebastião Gomes de Carvalho²

¹ *Laboratório de Ensaios Físicos Cerâmicos de Santa Gertrudes, Rua 1, 431, 13511-000 Santa Gertrudes – SP, Fone/fax (019) 545-1614, e-mail: labceramica@wconnect.com.br*

² *Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP - Rua 10, 2527, C.P. 178, 13500-230 Rio Claro - SP, Fone (019) 534-0522*

Resumo: As indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, caracterizam-se pela utilização de apenas 1 tipo de matéria-prima na massa, moída a seco. Observa-se entretanto que num mesmo jazimento as condições geológicas de deposição, diagênese e lixiviação da argila são responsáveis por variações nas características tecnológicas da matéria-prima. O resultado de sua composição não é todavia o resultado da média aritmética de suas características individuais. Neste trabalho, apresenta-se esses resultados e sua possível relação com as características químicas, mineralógicas e texturais das argilas estudadas, da região de Santa Gertrudes. A interação entre as diversas argilas componentes da massa produz reações que provocam resultados diversos do esperado pelas características individuais.

No caso da composição em estudo, algumas características físicas da massa apresentam resultados muito diferentes do esperado pela média aritmética das propriedades individuais de cada argila. O aumento da proporção de argila que apresente menor absorção d'água, não é capaz por si só, de diminuir a absorção d'água da massa, numa relação direta ao seu incremento.

Palavras-chave: *argilas, matérias-primas, cerâmica*

Introdução

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, hoje o maior centro produtor de revestimentos cerâmicos do Brasil, com produção em torno de 10 milhões de m²/mes, representa quase a de metade da produção nacional. Suas indústrias caracterizam-se pela moagem a seco, que ao contrário das cerâmicas de via úmida “massa atomizada” - que utilizam-se de vários tipos de matéria-prima - estas valem-se de apenas 1 matéria-prima para a composição da massa.

Essa matéria-prima única entretanto, é na realidade composta por diferentes argilas, ainda que por vezes provenientes de uma mesma jazida, que apresentam diferenças tecnológicas marcantes. Tais diferenças são resul-

tado de variações do ambiente de deposição, de condições de intemperismo e lixiviação tanto recentes como de épocas geológicas distantes.

Essas variações resultaram em argilas com características químicas, mineralógicas e texturais distintas. A perfeita composição entre essas argilas permite não só a obtenção de melhor qualidade do revestimento pronto, como melhores condições de industrialização, moagem, prensagem, esmaltação e queima do produto. A qualidade dessa mistura entretanto, não se obtém através da média aritmética das características individuais das argilas. A interação entre elas produz reações internas que afetam o resultado final da composição.

Materiais e Métodos

Foram utilizadas amostras de 4 argilas extraídas de uma mesma jazida da região de Santa Gertrudes - SP, denominadas de Roxa 1, Cinza 2, Amarela 3 e Vermelha 4 que misturadas entre si compõem a massa Padrão e as misturas M1 e M2 formulas estas derivadas a partir da massa padrão que é composta por 50% de Roxa 1, 17% de Cinza 2 e 17% de Amarela 3 e 16% de Vermelha 4. A Composição M2 foi formulada buscando reproduzir a massa padrão formulada e homogeneizada pela empresa de forma empírica. O objetivo desta composição é a de se obter as % exatas que cada argila entra na mistura. A composição M1, foram alterados esses valores propondo se a seguinte composição 40% de Cinza 2, 40% de Roxa 1, 10% de Amarela 3 e 10% de Vermelha 4 utilizadas na fabricação de Placas Cerâmicas para Revestimentos pelo processo denominado de “Via Seca”.

As amostras após passarem por uma pré-secagem natural e depois forçada em estufa a 110 °C para redução da umidade de extração a valores próximos de 4,0%, foram então beneficiadas em moinho de martelos, peneiradas em malha 40 (abertura de 0,420 mm) para separação da fração grosseira. Após peneiramento inicial foi adicionada água a argila e misturadas elevando o teor de umidade para 8,5% ideal para prensagem, após a umidificação foram homogeneizadas em galga de pista perfurada e regranuladas em peneira de malha 30 (abertura de 0,589 mm), sendo deixadas em repouso por 24 h para melhor interação da umidade com a argila.

Foi conformado corpos de prova das 4 amostras da Massa Padrão e das 2 composições M1 e M2, pelo processo de prensagem, em prensa hidráulica automática com capacidade de aplicação de carga de 18,0 N/mm² nas dimensões de 200 x 100 x 7,5 mm. Com os corpos de prova assim obtidos após o processo de conformação precedeu se a secagem a 110 °C até massa constante e depois a queima em forno túnel contínuo de 100 m de comprimento com ciclo de queima de 35 min na temperatura de 1080/1100 °C.

Resultados

Na tabela 1, são apresentadas as distribuições granulométricas obtidas após moagem das 4 argilas, Massa Padrão. Podemos notar que nesta fase dos ensaios alguns dados são bem significativos à nível de avaliação. O grau de resistência⁶ (dureza) das argilas a moagem, observar se na amostra Vermelha 4 que esta é a mais mole dentre as 4 amostras estudadas que compõe o presente trabalho, apresentando um comportamento de moagem homogêneo nas frações retidas entre as malhas 60 e 120 mesh (0,28 a 0,125 mm), aumentando o teor da fração fina retida nas malha ≤ 170 mesh (≤ 0,088 mm). A amostra Roxa 1, apresentou grau de moagem semelhante a Vermelha 4,

porém, com maiores valores retidos nas aberturas mais grossas e menor valor retido nas aberturas mais finas.

A amostra Cinza 2, na fração grossa reteve cerca de 65% entre as malhas 60 e 80 mesh (0,28 e 0,18 mm), apresentou também um teor de 11% retida na malha ≤ 170 (≤ 0,088 mm). Na amostra Amarela 3 foi encontrada uma alta concentração de granulos grossos na faixa entre as peneiras de malha 60 a 80 mesh (0,28 e 0,18 mm), e muito pouco finos cerca de 5% retido nas peneiras de abertura ≤ 170 mesh (0,088 mm). Nas amostras Cinza 2 e Amarela 3 foram detectadas maior dificuldade de moagem dentre as 4 amostras estudadas, isto é passível de ser analisado comparando se os teores do material retidos nas diversas peneiras utilizadas no processo, porém, a amostra Amarela 3 apresentou maior facilidade em comparação com a Cinza 2.

Neste caso temos na amostra vermelha 4 um teor de finos retido entre as peneiras ≤ 170 mesh (0,088 mm) maior que 50,0%, muito superior as demais argilas estudadas.

Os dados das distribuições granulométricas da tabela 2, refere-se a granulometria utilizada para prensagem com umidade de 8,5%. Observa-se que na amostra Amarela 3 ocorreu uma dificuldade em se conseguir fazer com que as partículas fossem reduzidas a tamanhos menores, não pela dureza do material, mais sim, pelo formato arredondo que a partícula adquire durante o processo de moagem.

Na amostra Vermelha 4, esta não apresentou uma diminuição significativa na redução de sua fração fina retida entre as malhas ≤ 170 (abertura 0,088 mm) após a umidificação. Observa-se que nas amostra Cinza 2 e Amarela 3 um remanejamento de partículas mais uniforme em relação ao jogo de peneiras utilizado com maior concentração de granulos na peneira de abertura 40 mesh(0,420 mm). Nas amostras Roxa 2 e Massa padrão também ocorreram melhora nas suas distribuições granulométricas, quando os valores da distribuição granulométrica se apresentam como na amostra Vermelha 4, pode ocorrer o fenomeno descrito como laminação.

Tabela 1. Distribuição Granulométrica Após Moagem.

Malha	Abertura (mm)	Amostra					Massa Padrão
		Roxa 1	Cinza 2	Amarela 3	Vermelha 4		
40	0.420	00.18	01.16	00.51	02.07	02.97	
60	0.280	21.28	30.93	56.15	11.33	32.26	
80	0.180	17.97	34.88	30.26	11.60	21.79	
100	0.150	12.41	09.38	05.19	08.66	12.23	
120	0.125	20.99	12.49	02.21	16.10	15.93	
170	0.088	06.10	02.79	02.08	07.67	04.92	
< 170	0.088	21.07	08.38	03.60	42.57	05.90	

Este tipo de arranjo pendendo para uma maior concentração de finos, é onde ocasiona os problemas denominados de laminações ou esfoliamentos no corpo cerâmico prensado, esse fator gera uma necessidade de aplicações de pressões cada vez mais elevadas para se obter a interação entre os granulos.

Os valores na tabela 3, referem-se aos parâmetros estudados da Absorção de Água, Porosidade e Mea, a amostra que apresenta melhores resultados entre as 4 amostras estudadas é a Cinza 2, com valores de absorção de água inferiores a 9%, melhor Mea e Porosidade.

Os valores encontrados nas demais amostras na temperatura de queima utilizada são considerados elevados para o tipo de aplicação a que se destinam essas argilas. A massa padrão e as composições M1 e M2 acompanham as médias individuais das argilas e, estão dentro das médias ponderadas previstas em relação ao seu teor na utilizado em sua composição, valor este, ao redor de 12,35% de absorção de água.

Na tabela 4 são apresentadas as retrações de queima e a perda ao fogo ocorrida nos corpos de prova após queima, a

Tabela 2. Distribuição Granulométrica de Prensagem.

Malha	Abertura (mm)	Amostra					Massa Padrão
		Roxa 1	Cinza 2	Amarela 3	Vermelha 4		
40	0.420	23.76	32.53	35.66	23.44	22.89	
60	0.280	17.86	18.49	20.84	10.05	18.28	
80	0.180	11.67	15.15	15.87	7.06	16.92	
100	0.150	7.50	11.26	09.13	4.87	8.43	
120	0.125	12.37	13.77	12.35	8.72	15.11	
170	0.088	09.43	05.72	03.89	8.33	7.90	
< 170	0.088	17.41	03.08	02.25	37.54	10.48	

Tabela 3. Valores da Absorção da Água, Porosidade e Massa Específica Aparente.

Amostra	Absorção em %	Porosidade em %	MEA em g/cm ³
Roxa 1	10.41	20.76	1.996
Cinza 2	8.52	17.56	2.063
Amarela 3	15.22	27.92	1.836
Vermelha 4	15.30	28.22	1.835
Massa	12.57	24.26	1.931
Mistura 1	13.55	25.66	1.895
Mistura 2	12.65	24.23	1.916

amostra Cinza 2 apresenta se com valores considerados regulares, e razoável nas amostras Roxa 1 e Vermelha 4.

Na amostra Amarela 3 este valor é considerado muito baixo e característica de argilas mais refratárias, na Massa Padrão e nas composições M1 e M2, observou-se novamente que temos uma média ponderada no resultado em relação ao comportamento individual apresentado pelas argilas introduzidas.

O resultado da perda ao fogo após queima em forno túnel para as argilas, apresentou conforme tabela 4 valores mais elevados na amostra Vermelha 4, nas demais amostras esses valores de perda ao fogo estão ao redor de 4,3%.

A tabela 5 mostra os valores encontrados nos corpos de prova para os módulos de ruptura à flexão nas três fases do processo de fabricação.

Os valores médio encontrados em verde (Cru) estão na faixa de 0,26 até 0,5 N/mm² nas amostras e estão dentro de uma faixa admissível e considerada adequada para as argilas proveniente da região de Santa Gertrudes. Os valores para o MRF obtidos com os corpos de prova em seco, temos nas amostras Cinza 2 e Vermelha 4 melhores resultados e na Roxa 1 e Amarela 3 valores pouco inferiores aos da média.

Nos valores encontrados nos corpos de prova após queima, é observada uma maior dispersão nos resultados em relação a cada amostra estudada. A amostra Cinza 2 apresenta valores considerados médios de módulo de rup-

Tabela 4. Retração de Queima e Perda ao Fogo.

Amostra	Retração em %	Perda ao Fogo em %
Roxa 1	4.50	4.33
Cinza 2	6.00	4.48
Amarela 3	2.50	4.32
Vermelha 4	4.00	5.91
Massa	3.00	3.44
Mistura 1	3.25	4.27
Mistura 2	3.50	4.39

Tabela 5. Valores do Módulo de Ruptura à Flexão.

Amostra	Cru em N/mm ²	Seco à 110 °C em N/mm ²	Queimado à 1100 °C N/mm ²
Roxa 1	0,361	1,189	15,73
Cinza 2	0,360	1,471	22,36
Amarela 3	0,256	1,045	10,97
Vermelha 4	0,497	1,546	12,06
Massa	0,339	1,334	14,85
Mistura 1	ND	ND	12,80
Mistura 2	ND	ND	14,96

tura a flexão de 22,36 N/mm² e nas demais argilas, na Massa e Composições M1 e M2 esses valores estão entre 11,0 e 15,0 N/mm², considerados muito baixo em relação a absorção de água encontrada nos corpos de prova.

Esta diferença de valores encontrada para no MRF, estão relacionadas com diversos fatores^{1,7} a saber; granulometria, umidade de prensagem, grau de compactação e fusibilidade. Pelo que foi possível observar através dos arranjos granulométrico empregados, a argila Roxa 1 foi a que apresentou uma distribuição granulométrica mais homogênea nas diversas peneiras utilizadas, a Amarela 3 e Cinza 2 apresentaram maior concentração de material retido nas peneiras 60 e 80 (abertura e 0,28 e 0,18 mm) e pouco material retido nas frações finas. Na vermelha 4 esta concentração maior esta nas faixas de peneiras 120 à < 170 (abertura 0,15 a < 0,088 mm).

Dessa forma quando temos materiais de frações granulométricas grosseiras nesta fase do processo, mas, esses granulos são formados pela aglomeração de granulos finos pela umidade incorporada, melhoramos o fator de empacotamento e ao mesmo tempo o grau de sinterização devido a uma melhor interação desses granulos dentro do corpo cerâmico, diminuindo assim os espaços vazios, isto não foi observado na amostra Vermelha por se tratar de uma argila mais refratária e ao mesmo tempo com muita fração fina que dificultou o processo de prensagem. Na amostra Cinza 2, mesmo apresentando uma distribuição granulométrica considerada grosseira o fator fusibilidade preponderou em relação a granulometria de prensagem

A tabela 6 mostra os valores dilatométricos encontrados entre os intervalos de temperaturas considerados adequados para o estudos das expansões térmicas que ocorrem nos corpos cerâmicos entre 25 à 325 °C, 25 à 625 °C e 550 à 600 °C.

Observa-se que na amostra Amarela 3, os valores encontrados de expansão linear são elevados nas três faixas de temperaturas, seguida em ordem decrescente da Cinza 2, Roxa 1 e Vermelha 4, esta apresentando valores muito mais baixo que as demais amostras. As Figs. 1 a 5 referentes

Tabela 6. Valores da Dilatação Térmica Linear.

Amostra	25 à 325 °C	25 à 325 °C	550 à 600°C
	($\alpha \times 10^{-7}$)	($\alpha \times 10^{-7}$)	($\alpha \times 10^{-7}$)
Roxa 1	79.4	99.5	176.1
Cinza 2	81.6	101.2	177.4
Amarela 3	85.9	110.0	245.3
Vermelha 4	73.6	92.6	190.7
Massa	80.9	101.8	197.6
M 1	81.8	100.7	205.7
M 2	82.9	100.0	199.5

as curvas dilatométricas em cru, queimado e das análises térmicas diferenciais das amostras de argilas e da Massa Padrão.

Para o intervalo de temperatura médio entre 25 e 625 °C com exceção das amostras Amarela 3 e Vermelha 4 os demais resultados para este intervalo de mudança de fase do quartzo são termicamente iguais.

Para os valores de alfa médio entre as temperaturas de 550 e 600 °C faixa desta transformação alotrópica de fase alfa para beta do quartzo apresentou na amostra Amarela 3 maior quantidade de fase alfa vindo a seguir a amostra da composição M1, na amostra M2 e Massa Padrão os valores são termicamente iguais o mesmo ocorre com as amostras Cinza 2 e Roxa 1.

Os dados encontrados na Análise Térmica Diferencial para as amostras de argilas em estudo conforme são apresentados nos gráficos 1 a 5, apresentam nas amostras Roxa 1 e Cinza 2 a presença de argilominerais do grupo das Ílitas^{2,5} contaminadas com argilominerais do grupo das caulínitas e das micas.

A amostra Vermelha 4 apresenta-se com teores mais elevados de argilominerais do grupo das caulínitas devido a um aumento na amplitude do pico de hidroxilas a 577 °C, e contaminações de material micáceo.

A tabela 7 é referente as análises químicas e apresentam os valores de % em óxidos presente em cada argila.

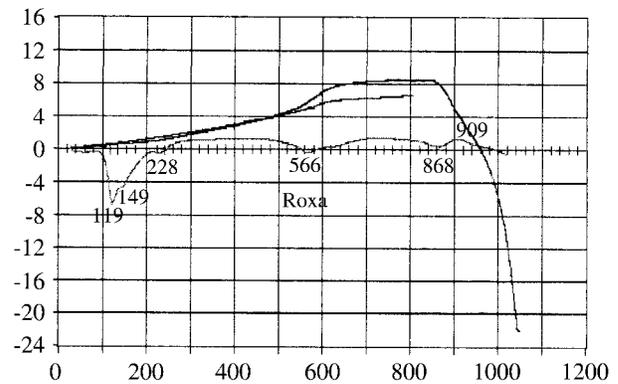


Figura 1. Amostra Roxa.

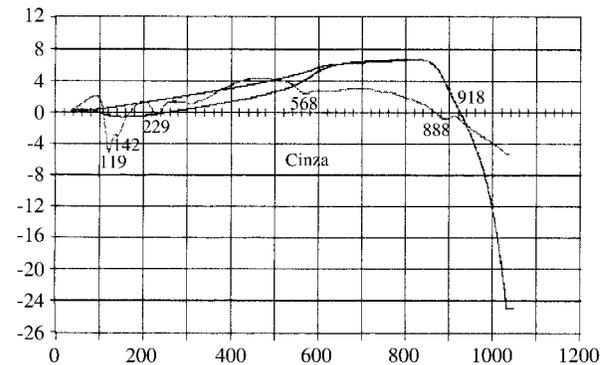


Figura 2. Amostra Cinza.

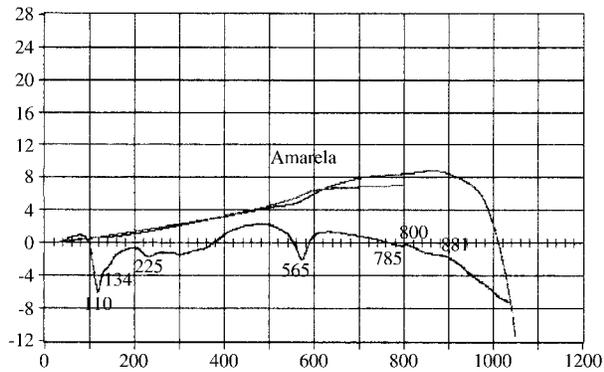


Figura 3. Amostra Amarela.

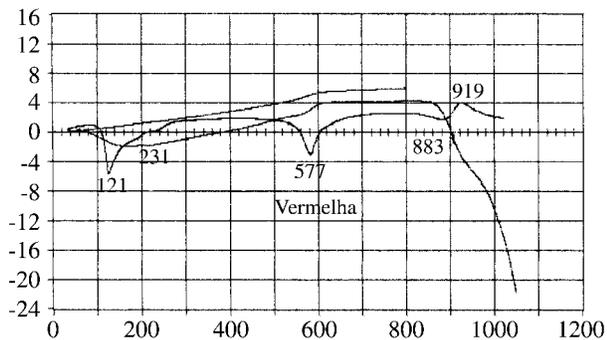


Figura 4. Amostra Vermelha.

Na avaliação dos difratogramas referentes as difrações de Raio X (Fig. 6) com as amostras *In natura*.

As argilas apresentaram os seguintes elementos presentes em sua composição, Roxa 1 Smectita, material micáceo, resíduo de Caulínita quartzo Ortoclásio e Albita, Cinza 2 material micáceo, resíduo de Caulínita quartzo Ortoclásio e Albita, Amarela 3 - Ilita material micáceo, resíduo de caulínita, quartzo, ortoclásio, e na amostra Vermelha 4 material micáceo, caulínita, quartzo e ortoclásio. em sua composição mineralógica.

Os dados referentes à água de amassamento e de esfaleamento⁴ apresentam a amostra Vermelha 4 como sendo a mais plástica entre as 4 argilas estudadas nesta fase do processo, seguidas da Cinza 2, Roxa 1 e Amarela 3. Dessa forma a massa padrão apresentou uma média dessas 4 argilas misturadas entre si. A mistura tende a melhorar o comportamento da composição desde que corretamente avaliadas.

A capacidade de troca de cations de um argilomineral é geralmente expressa em miliequivalentes por 100 grama de argila seca a 110 °C.

A capacidade de troca de cations encontrada nas argilas, foi obtidas por titulação de alíquotas do Ácido Etileno-diamino Tetraacético (EDTA) e apresentaram os seguintes resultados descritos na tabela 8;

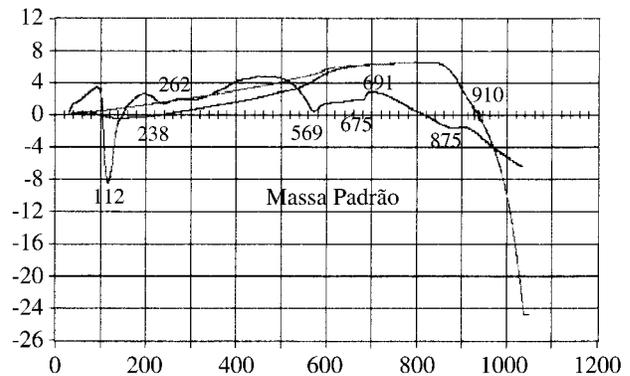


Figura 5. Amostra Massa Padrão.

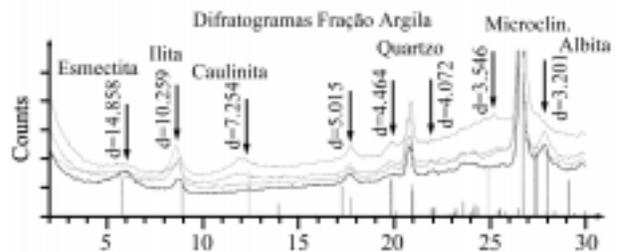


Figura 6. Difração de Raio X.

Tabela 7. Análises Químicas.

% Óxidos	Roxa 1	Cinza 2	Amarela 3	Vermelha 4
P.F.	3.14	3.24	4.14	5.06
SiO ₂	67.70	66.87	66.94	65.61
Al ₂ O ₃	14.23	15.44	15.78	17.55
K ₂ O	3.07	3.27	3.33	2.69
CaO	0.75	0.41	0.24	0.17
Na ₂ O	2.01	1.71	0.57	0.22
TiO ₂	0.63	0.67	0.68	0.71
MgO	2.62	2.44	2.31	2.40
P ₂ O ₅	0.19	0.10	0.05	0.04
Fe ₂ O ₃	5.66	5.85	5.96	5.55

A natureza dos cations trocados é de grande importância para as propriedades tecnológicas, alguns cations exercem grande influência sobretudo na viscosidade e plasticidade das suspensões aquosas de argilas. Os valores encontrados neste ensaio apresentaram a amostra Roxa 1 com maior capacidade de troca catiônica seguida em ordem decrescente das amostras Vermelha 4, Amarela 3 e Cinza 2. Esses valores quando comparados com os obtidos pelo índice de plasticidade pelo método de Casa Grande⁸ e Atterberg, esta diferença segundo Souza Santos³ decorre da influência dos cations trocáveis Na, K, Ca e Mg que se apresentam em

Tabela 8. Capacidade de Troca de Cations por EDTA.

Nº de Eq	Amostra			
	Gramma/100g	Roxa 1	Cinza 2	Amarela 3
Mg	10.30	4.3	7.00	11.5
Ca	10.39	7.61	6.75	4.89
K	1.02	0.92	0.86	0.87
Na	0.63	0.62	0.52	0.38
CTC	22.34	13.45	15.13	17.64

maior quantidade na amostra Roxa 1 conforme tabela 7 da análise química, os valores para esta capacidade de troca catiônica encontram-se na faixa entre 13 a 22 Meq/100g que segundo alguns autores^{3,9} definem como argilominerais do grupo das Iilitas, e das Cloritas quando estas apresentam capacidade de troca de cations entre 10 e 40 Meq/100g de amostra seca.

Conclusão

Através do presente estudo fica evidenciada que a utilização de proporções diferentes de frações argilosas que compõem as diversas camadas que constituem uma jazida interferem de forma preponderante nas características físico-química no produto e do processo de fabricação. Dessa forma fica caracterizada a necessidade de um estudo completo dessas variações de camadas que ocorrem nas jazidas da região de Santa Gertrudes, para se reduzir as variáveis de processo, tais como; variações dimensionais de queima, maior ou menor resistência ao choque térmico, maior ou menor absorção de água, menor módulo de ruptura cru, seco e queimado e outros parâmetros não avaliados neste trabalho que poderão vir a serem afetados. Alteração na composição padrão de uma mistura por adição de argilas com melhores características de absorção de água e módulo de ruptura à flexão como os vistos na tabela 3 e 5, por si só, não representam uma condição de melhora no processo e produto em relação a uma composição padrão estudada. Se não for realizada uma análise em cada fração constituinte da jazida para se obter a melhor composição para o trabalho e um melhor aproveitamento da própria jazida a nível de extração.

Este estudo vem demonstrar de forma evidenciada que as empresas cerâmicas que empregam argila de uma só jazida no processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimentos na região de Santa Gertrudes, não são simplesmente uma argila individual, mas sim, uma composição cerâmica balanceada constituída de vários argilominerais

que estão presentes na mesma jazida em níveis de profundidade diferentes com cada uma apresentando características próprias. As composições químicas em % de óxidos citada na tabela 7, apresentam semelhanças à nível de composição percentual, porém, os parâmetros físico-químicos que regem o processo de fabricação e as qualidades do produto final, apresentaram uma distorção muito grande nos valores se comparados com a análise química, e resultados muito diferentes para o índice de plasticidade, capacidade de troca de cations, modulo de ruptura a flexão, dilatação térmica linear, retração após queima, grau de sinterização e grau de dureza entre cada camada formada da jazida observada na tabela 1. Os valores analisados para as análises dilatométricas feitas com os corpos de prova em verde e secos à 110 °C apresentaram nas amostras Cinza e Vermelha maior inclinação na curva referente a perda por calcinação de matéria orgânica até 500 °C, tendo isto se refletido nos dados na curva da Massa Padrão, Esta perda não ocorreu nas amostras Roxa e Amarela que mantiveram o alinhamento semelhante a curva dos corpos de prova efetuados após calcinação a 1100 °C.

Bibliografia

1. Norton, F.H. Introdução à Tecnologia Cerâmica, Tradução Jefferson Vieira de Carvalho, 24 a 34, 1986.
2. Norton, F.H. Critical Study of the Differential Thermal Method for the Identification of Clay Minerals, *J. Am. Ceram. Soc.* 22, 54, 1939.
3. Santos, P. de S. Tecnologia das Argilas, 9, 153, 165, 264, 273, 1975.
4. Stancati, G. Ensaio de Laboratórios em Mecânica de Solos, 62, 1981.
5. Kloss, W.S. Differential Thermal Analysis Application and Results in Mineralogy 69, 1974.
6. Centro Cerâmico de Bologna, La Granulazione Nelle Industria Delle Piastrelle Ceramiche, 179-196, 1984.
7. Sánchez, E. Materias Primas Para La Fabricacion de Soporte De Baldosas Cerámicas, 241-250, 1997.
8. Casagrande, A. Research on the Atterberg Limits of Soils, *public Roads*, 13(8):121-130, 136.
9. Zandonadi, A.R.; Santos, P.S. Ensaio Preliminares De Laboratório de Argilas Montmoriloníticas Visando sua Utilização Industrial; *Revista Cerâmica* Vol. XVI, (64) 278, 1970.