

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAROLINA MANGIERI DE OLIVEIRA PRADO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS
ARGILAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA NO ESTADO DE SERGIPE**

São Cristóvão/SE

2011

CAROLINA MANGIERI DE OLIVEIRA PRADO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS
ARGILAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA NO ESTADO DE SERGIPE**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves

São Cristóvão/SE

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

P896c Prado, Carolina Mangieri de Oliveira
Caracterização química e mineralógica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no Estado de Sergipe / Carolina Mangieri de Oliveira Prado. – São Cristóvão, 2011.
vii, 62 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2011.

Orientador: Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves.

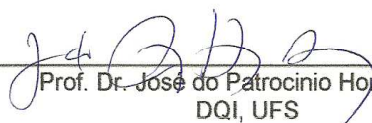
1. Química analítica. 2. Argila – Sergipe – Análise. 3. Cerâmica vermelha. I. Título.

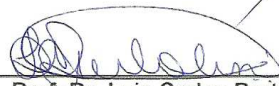
CDU 543.3:666.32(813.7)

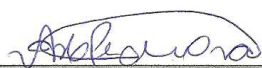
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Carolina Mangieri Oliveira Prado
apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
31/03/2011.


Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves
DQI, UFS


Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
CETEM, MCT


Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
DQI, UFS

“O ideal da vida não é a esperança de chegar a ser perfeito, mas a vontade de ser cada vez melhor.”

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por proporcionar uma caminhada com experiências enriquecedoras.

Aos meus pais que sempre lutaram por minha felicidade e educação, pelas palavras de otimismo e perseverança.

A meu esposo Anderson pelo incentivo, compreensão, paciência nas fases de stress e amor.

Aos meus sobrinhos Cauã e Guilherme pelos sorrisos e orgulho de tê-los sempre presente.

As minhas irmãs, Lucimar e Paula, por estarem sempre ao meu lado.

Ao professor Patrocínio pela oportunidade, confiança e orientação durante a realização desse trabalho.

Ao professor Bertolino pela paciência, ensinamentos e valiosas sugestões.

Aos professores Haroldo e Lara por fazerem parte da minha formação acadêmica.

A professora Carmem pela atenção e palavras de incentivo.

A minha amiga Carla pelas conversas positivas.

A Dra. Maria e a Dra. Elisângela que sempre se mostraram solícitas quando solicitadas.

Aos docentes, técnicos e/ou estagiários do ITPS, CETEM e CODISE pelo suporte técnico, científico e/ou laboratorial.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse projeto.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO 2. ARGILAS: ESTRUTURA, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO	6
2.1 ARGILOMINERAIS	8
2.2 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NAS MASSAS CERÂMICAS	11
2.3 APLICAÇÕES DAS ARGILAS	13
2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	13
2.4.1 Caracterização mineralógica	13
2.4.2 Caracterização química	15
2.4.3 Caracterização física	16
2.4.3.1 Análise do tamanho das partículas	16
2.4.3.2 Plasticidade	18
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E METODOLOGIAS	20
3.1 OBJETIVO GERAL	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	22
3.3.1 Depósito argiloso do Município de Nossa Senhora do Socorro	22

3.3.2 Áreas de lavra do Município de Siriri	23
3.3.3 Área de lavra do Município de Cedro de São João	24
3.3.4 Área de lavra do Município de Itabaiana	25
3.3.5 Área de lavra do Município de Laranjeiras	26
3.3.6 Área de lavra do Município de Itabaianinha	26
3.3.7 Área de lavra do Município de Santana do São Francisco	27
3.3.8 Área de lavra do Município de Simão Dias	28
3.4 PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM	28
3.5 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA	31
3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	32
3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	33
3.7.1 Análise do tamanho das partículas	33
3.7.2 Determinação de plasticidade	33
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS	35
4.1.1 Eficiência do método analítico	35
4.1.2 Composição química das argilas	36
4.1.2.1 Análise de componentes principais	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS ARGILAS	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS ARGILAS	53
4.3.1 Análise do tamanho das partículas	53
4.3.2 Plasticidade	54
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	57
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE TABELAS:

Tabela 01. Classificações usuais das argilas naturais segundo diversos critérios técnicos (Motta et al, 2004)	7
Tabela 02. Classificação textural do tamanho das frações granulométricas	18
Tabela 03. Legenda do mapa geológico de Sergipe (1997) Escala 1:250.000	22
Tabela 04. Localização dos pontos de amostragem com suas respectivas coordenadas e identificação	29
Tabela 05. Resultados da análise do material de referência N° 0898 – Argila Plástica Saracuruna - IPT 32	36
Tabela 06. Comparação da composição das argilas do estado de Sergipe com argilas de queima avermelhada de outras regiões do Brasil	37
Tabela 07. Composição química das amostras argilosas do estado de Sergipe (% massa, média±desvio padrão, n=3)	38
Tabela 08. Pesos dos parâmetros medidos nas duas componentes principais PC1 e PC2	40
Tabela 09. Distribuição granulométrica das amostras de argilas do estado de Sergipe de acordo com a proposta de Wentworth	54
Tabela 10. Limite de plasticidade das amostras argilosas do estado de Sergipe (média±desvio padrão, n=3)	56

LISTA DE FIGURAS:

Figura 01. Territorialização dos APLs de Cerâmica Vermelha do Estado de Sergipe adaptada SERGIPE APL-SE, 2008	4
Figura 02. Estrutura cristalina da caulinita (Poppe et al, 2010)	9
Figura 03. Estrutura cristalina da esmectita (Poppe et al, 2010)	10
Figura 04. Estrutura cristalina da illita (Poppe et al, 2010).....	10
Figura 05. Estrutura cristalina da clorita (Poppe et al, 2010).....	11
Figura 06. Representação esquemática da difração de raios X	14
Figura 07. Transições eletrônicas e emissões das linhas $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$	16
Figura 08. Esquema de funcionamento de um analisador por difração a laser	17
Figura 09. Localização geológica da área de coleta das amostras 1 e 2	23
Figura 10. Área de lavra do município de Nossa Senhora do Socorro	23
Figura 11. Localização geológica da área de coleta das amostras 3 e 4	23
Figura 12. Frente de lavra do município de Siriri	23
Figura 13. Localização geológica da área de coleta da amostra 5	24
Figura 14. Frente de lavra do município de Siriri	24
Figura 15. Localização geológica da área de coleta da amostra 6	24
Figura 16. Argilito extraído pela empresa Pamesa, Cedro de São João	24
Figura 17. Localização geológica da área de coleta das amostras 7 e 8	25
Figura 18. Frentes de lavras do município de Itabaiana	25
Figura 19. Localização geológico da área de coleta das amostras 7 e 8	25
Figura 20. Frente de lavra da Serra do Pinhão no município de Itabaiana	25
Figura 21. Localização geológica da área de coleta da amostra 11	26
Figura 22. Frente de lavra do município de Laranjeiras	26

Figura 23. Localização geológica da área de coleta da amostra 12	26
Figura 24. Argila de várzea – município de Itabaianinha	26
Figura 25. Localização geológica da área de coleta da amostra 13	27
Figura 26. Frente de lavra da localidade Pedra de Légua, Itabaianinha	27
Figura 27. Localização geológica da área de coleta das amostras 14, 15, 17 e 18	27
Figura 28. Lavra várzea do município Santana do São Francisco	27
Figura 29. Localização geológica da área de coleta das amostras 19, 20, 21 e 22	28
Figura 30. Frente de lavra pertencente ao município de Simão Dias	28
Figura 31. Mapa georreferenciado com as localizações das cerâmicas do Estado de Sergipe	30
Figura 32. Detalhe do difratômetro de raios X do Laboratório de Caracterização Mineralógica do CETEM	31
Figura 33. Pastilha prensada de dupla camada	32
Figura 34. Detalhe do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva do Laboratório de Ensaios Inorgânicos do ITPS	32
Figura 35. Detalhe do analisador a laser Mastersize 2000 – Malvern do Laboratório de Caracterização Mineralógica do CETEM	33
Figura 36. Localização das amostras de argila e sua separação no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2	41
Figura 37. Difratoograma de raios X da amostra 1	43
Figura 38. Difratoograma de raios X da amostra 1 da fração menor que 37 μ m	43
Figura 39. Difratoograma de raios X da amostra 1 da fração maior que 37 μ m	44
Figura 40. Difratoograma de raios X da amostra 2	44
Figura 41. Difratoograma de raios X da amostra 4	45
Figura 42. Difratoograma de raios X da amostra 4 da fração menor que 37 μ m	45

Figura 43. Difratoograma de raios X da amostra 4 da fração maior que 37 μ m	46
Figura 44. Difratoograma de raios X da amostra 5	46
Figura 45. Difratoograma de raios X da amostra 5 da fração maior que 37 μ m	47
Figura 46. Difratoograma de raios X da amostra 5 da fração menor que 37 μ m	47
Figura 47. Difratoograma de raios X da amostra 8	48
Figura 48. Difratoograma de raios X da amostra 8 da fração menor que 37 μ m	48
Figura 49. Difratoograma de raios X da amostra 8 da fração maior que 37 μ m	49
Figura 50. Difratoograma de raios X da amostra 9	49
Figura 51. Difratoograma de raios X da amostra 10	50
Figura 52. Difratoograma de raios X da amostra 11	50
Figura 53. Difratoograma de raios X da amostra 12	51
Figura 54. Difratoograma de raios X da amostra 13	51
Figura 55. Difratoograma de raios X da amostra 13 da fração maior que 37 μ m	52
Figura 56. Difratoograma de raios X da amostra 13 da fração menor que 37 μ m	52

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES:

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACP: Análise de componentes principais

ANICER: Associação Nacional da Indústria Cerâmica.

APLs: Arranjos produtivos locais de base mineral.

DRX: Difração de raios-X

FRX: Fluorescência de raios X

ITPS: Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe

LP: Limite de plasticidade

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PF: Perdas ao fogo

RESUMO

Esse trabalho é parte do projeto “Caracterização tecnológica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no Estado de Sergipe”, aprovado no Edital 25/2008 MCT/CT – Mineral/CNPq e teve como objetivo a caracterização química e mineralógica das matérias-primas argilosas do estado para subsidiar as atividades do Arranjo Produtivo Local (APL) da Cerâmica Vermelha. Existe hoje no estado cerca de 92 micro e pequenas fábricas de cerâmicas que extraem argilas de um grande número de depósitos naturais e têm apenas um conhecimento empírico desses depósitos; não são conhecidas as composições químicas nem mineralógicas dessas argilas. Além disso, as composições das massas são feitas também de forma empírica, baseada na experiência de um técnico ou prático (na maioria), dificultando a padronização das formulações e levando a obtenção de produtos sem um limite rígido das especificações. Desse modo, as informações geradas nesse trabalho podem subsidiar o APL de Cerâmica Vermelha na fabricação de produtos com melhor qualidade tecnológica. Foram coletadas 22 amostras de argilas correspondentes a 14 depósitos argilosos e distribuídos em 8 municípios do estado. Para identificação dos minerais, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X e para a determinação dos constituintes químicos foi usada a fluorescência de raios X por energia dispersiva. Para a caracterização física foram determinados o tamanho das partículas e o limite de plasticidade. Os constituintes mineralógicos predominantes nas amostras foram a caulinita, halloysita, com presença também do argilomineral montmorillonita e impureza como quartzo. Em relação a granulometria as amostras apresentaram maior porcentagem de silte (45,1%-85,4%) e limite de plasticidade entre 19,9 a 31,3%. A análise de componentes principais (ACP) aplicada à composição química das amostras permitiu agrupar os depósitos argilosos com características de fonte de fundentes, fonte de quartzo e maiores concentrações de óxidos de ferro. Essas informações são importantes na seleção das argilas a serem usadas na formulação das massas utilizadas na fabricação da cerâmica vermelha.

Palavras Chave: Argilas, Cerâmica Vermelha, Sergipe.

ABSTRACT

This work is part of the "Technological characterization of clays used in the production of red ceramics in Sergipe State", passed the Proclamation 25/2008 MCT / CT - Mineral / CNPq and aims at the chemical and mineralogical characterization of clayey raw-materials of the state to subsidize the activities of the Local Productive Arrangement (LPA) of Red Ceramic. Nowadays, there are in the state about 92 micro and small ceramics factories that extract a large number of clay from natural deposits, having only empirical knowledge of these deposits; neither chemical composition nor mineralogical composition of these clays are known. Furthermore, the masses compositions are also made empirically, based on experience from a technical or practical (mostly), making it difficult to standardize the formulations and leading to production of products without a hard limit of the specification. Thus, the information generated in this work can support the LPA of Red Ceramic in the manufacturing of products with better technological quality. We collected 22 samples corresponding to 14 clay deposits and distributed in 8 counties of the state. For minerals identification, it was used the technique of X-ray diffraction and for chemical constituents determination, it was used X-ray fluorescence by dispersive energy. Particle size and limit plasticity were determined for physical characterization. The mineralogical constituents that predominated in the samples were kaolinite, halloysite, also presenting the mineral clay montmorillonite and some impurities such as quartz. Regarding the granulometry, the samples had higher percentages of silt (45,1%-85,4%) and plasticity limit between 19,9 to 31,3%. The principal component analysis (PCA) applied to the chemical composition of the samples allowed to group the clay deposits with characteristics of flux source, quartz source and high concentrations of iron oxides. These informations are relevant to the selection of clays, which will be used in the formulation of the masses that will be used in the manufacturing of red ceramic.

Key words: Clays, Red Ceramic, Sergipe.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Uma das matérias-primas essenciais e utilizadas em quase todos os tipos de produtos cerâmicos é a argila. Esta por sua vez, é um material bastante heterogêneo, cujas características dependem da formação geológica e da localização de sua extração, o que evidencia a necessidade de estudos de caracterização de modo a se ter o adequado conhecimento das características das jazidas, a fim de extrair o seu real potencial tecnológico, poupando esforços e economizando recursos, com o aproveitamento do recurso mineral de forma otimizada (Menezes *et al*, 2009). Utilizada desde a antiguidade pela humanidade, a argila tem importância na agricultura, mecânica de solos, catálise, nas indústrias cerâmicas de papel, metalúrgica e petrolífera, encontrando sempre novas e importantes aplicações (Santos, 1975; Gomes, 1988; Baccour *et al*, 2008; Onal, M.; Sarikaya, Y, 2009).

O conhecimento da composição das argilas tem tanto valor acadêmico quanto interesse comercial (Macedo *et al*, 2008; Souza *et al*, 2005); porém, uma importante constatação ao avaliar o desempenho do setor mineiro-cerâmico brasileiro refere-se às condições insatisfatórias do suprimento de matérias-primas (Cabral Junior *et al*, 2010). A literatura revela que a maioria dos ceramistas, na indústria de cerâmica vermelha, faz a formulação das massas misturando dois ou mais tipos de argilas até obter uma plasticidade desejada, mas essa mistura é feita de forma aleatória, sem o conhecimento prévio da composição das matérias-primas, prejudicando assim o resultado final quanto à qualidade e muitas vezes ocasionando desperdícios. Geralmente essa formulação envolve a mistura de uma argila “gorda”, caracterizada pela alta plasticidade, granulometria fina e composição essencialmente de argilominerais com uma argila “magra”, rica em quartzo e menos plástica (Teixeira *et al*, 2001; Cabral Junior *et al*, 2008).

Parcela do setor empresarial vem tomando iniciativas para aprimoramento tecnológico e competitivo, o que tem ocorrido através da adesão a programas de qualidade, implantação de laboratórios de caracterização tecnológica de matérias-primas e produtos e diversificação da produção (Cabral Junior *et al*, 2010).

Estudos de caracterização das matérias-primas têm sido realizados na busca de alternativas para melhoria da qualidade dos produtos obtidos. Autores como Souza *et al*, (2005); Teixeira *et al*, (2001); Macedo *et al*, (2008) e Grun (2007) estudaram amostras das regiões de Campos dos Goytacazes – RJ, várzeas dos rios Paraná e Paranapanema, estado da Paraíba e Canelinha – Santa Catarina, respectivamente, e que são utilizadas na fabricação de

cerâmica vermelha. No estado de Sergipe, no ano de 1976, o Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, em parceria com o Conselho do Desenvolvimento de Sergipe – CONDESE e Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste – SUDENE, realizou um levantamento preliminar das ocorrências de argilas, com o objetivo de obter informações físicas e químicas.

No Brasil, a produção de argila é extensiva, sendo este país um dos maiores produtores e consumidores de cerâmica (Souza Santos, 2001; Vieira *et al*, 2008). A partir de informações da Associação Nacional da Indústria Cerâmica – Anicer (2009), estima-se que o volume da produção anual situa-se na ordem de 70 bilhões de peças, grosso modo dividido em 75% de blocos, lajotas e pisos e 25% de telhas, perfazendo um faturamento de R\$ 6 bilhões (Cabral Junior *et al*, 2008). Trata-se de um setor diversificado, coexistindo desde pequenos empreendimentos familiares artesanais até empreendimentos de médio a grande porte de tecnologia mais avançada (Cabral Junior *et al*, 2006; Cabral Junior *et al*, 2008; Cabral Junior *et al*, 2010).

No Estado de Sergipe, conforme dados do SEBRAE e FIES, identificou-se a existência de 92 micros e pequenas fábricas de cerâmica, sendo que 21,4% correspondem a micros e 78,6% a pequenas unidades produtivas (SERGIPE APL-SE, 2008). De acordo com Cabral Junior *et al*, (2006), a existência de jazidas de maneira isolada conduz à polarização do setor em territórios específicos, levando à constituição de aglomerados produtivos. Essas aglomerações de empresas constituem os arranjos produtivos locais de base mineral – APLs.

A concentração em aglomerados produtivos faz com que o aprimoramento competitivo desse segmento econômico possa vir a contribuir para o desenvolvimento econômico de muitas regiões brasileiras, propiciando a geração de emprego, renda e tributos. Em Sergipe, as aglomerações estão distribuídas em três territórios: Agreste Sergipano, municípios de Itabaiana, Campo do Brito e Areia Branca; Sul Sergipano, municípios de Itabaianinha, Estância, Tomar do Geru e Umbaúba; Baixo São Francisco Sergipano, municípios de Santana do São Francisco, Propriá, Telha (Figura 01) (SERGIPE APL-SE, 2008).

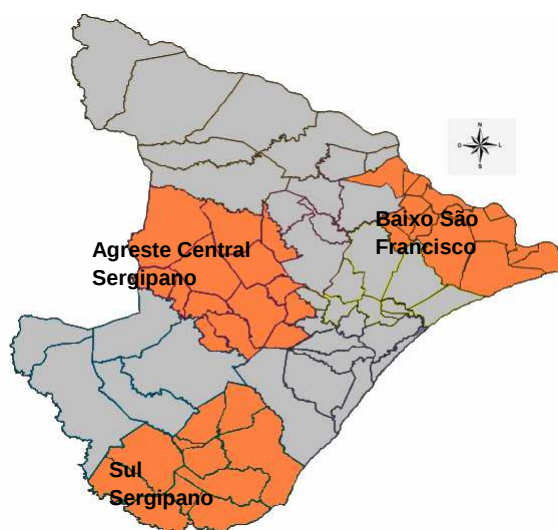


Figura 01. Territorialização dos APLs de Cerâmica Vermelha do Estado de Sergipe adaptada SERGIPE APL-SE, 2008.

A população envolvida nos territórios integrantes do APL de Cerâmica Vermelha é de 586.971 pessoas, o que representa 30,3% de toda a população do estado. No Baixo São Francisco existem atualmente oito empreendimentos formais, gerando cerca de 170 empregos diretos. O Agreste Sergipano concentra 27 indústrias formais produzindo blocos e lajotas e cerca de 20 informais (olarias), que produzem principalmente telhas e pequenos tijolos, gerando, juntas, cerca de 1000 empregos diretos e 8000 indiretos. No Sul Sergipano as cerâmicas empregam em torno de 2000 pessoas (SERGIPE APL-SE, 2008).

As argilas que são comercializadas no próprio estado e exportadas para a Bahia e Pernambuco ainda não têm, de forma sistematizada, informações qualificadas sobre a qualidade, passíveis de serem empregados na produção de cerâmica vermelha (SERGIPE APL-SE, 2008).

Este estudo é parte do projeto “Caracterização tecnológica das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de Sergipe”, financiado pelo CNPq (Edital **MCT/CT-Mineral/CNPq Nº 56/2008 – Chamada 2**), com o objetivo de fazer a caracterização mineralógica e química de todos os depósitos de argilas do estado, a fim de subsidiar o APL de Cerâmica Vermelha na fabricação de produtos com melhor qualidade tecnológica.

CAPÍTULO 2

ARGILAS: ESTRUTURA, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

2 ARGILAS: ESTRUTURA, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

O termo argila não tem significado genético, sendo empregado com diferentes sentidos. É usado para os materiais que resultam diretamente da ação da meteorização e/ou da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Santos, 1975; Gomes, 1988). As argilas denominadas residuais ou primárias ocorrem no lugar em que se formam a partir de uma rocha-mãe (magmática, metamórfica ou sedimentar), enquanto as argilas sedimentares ou secundárias ocorrem a distância maior ou menor do local de formação a partir de uma rocha-mãe (Gomes, 1988; Uddin, 2008).

De acordo com Teixeira-Neto (2009) e Teixeira-Neto (2009), as argilas são comumente definidas como um material inorgânico natural, terroso, de granulação fina, que adquire, geralmente, certa plasticidade quando umedecida com água.

Para o ceramista, argila é um material natural que quando misturado com água em quantidade adequada se converte numa pasta plástica. Para o sedimentologista, argila é um termo granulométrico abrangendo todo o sedimento em que dominam partículas com diâmetro esférico equivalente $\leq 2\mu\text{m}$. Para o petrologista, argila é uma rocha, isto é, um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas não identificáveis a olho nu. O mineralogista designa argila como mineral ou uma mistura de minerais em que predominam os argilominerais que são silicatos hidratados onde ocorrem os cátions de alumínio, ferro, magnésio e potássio. O pedologista considera como a fração que compreende partículas de dimensão coloidal menor que $0,1\mu\text{m}$, sendo a fração mais ativa de um solo e responsável por fixar cátions e ânions, tais como: NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , etc. O leigo considera a argila como um barro presente na natureza, o qual quando úmido, agarra no sapato e torna-se escorregadio (Gomes, 1988).

As argilas, por sua vez, são rochas constituídas essencialmente por argilominerais, podendo conter misturados em várias proporções outros minerais, os minerais não argilosos, tais como, quartzo, feldspato, mica, calcita, hematita, além da matéria orgânica (Gomes, 1988; Vieira et al, 2005).

Quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, torna-se plástica; após secagem torna-se consistente e rígida, e após queima à temperatura elevada superior a 1000°C , adquire grande dureza (Gomes, 1988).

Do ponto de vista sedimentológico e granulométrico, a fração argila corresponde ao conjunto de partículas inferiores a 2µm ou 4µm, segundo as escalas de Attemberg e Wentworth, respectivamente (Cabral Junior *et al*, 2008).

Por trata-se de um material extremamente fino, muitas vezes, com mistura entre argilominerais e partículas finas de outros minerais, torna-se difícil a identificação precisa das argilas, propiciando uma farta difusão de terminologia. Parte da diversidade de nomenclatura é apresentada na Tabela 01.

Tabela 01. Classificações usuais das argilas naturais segundo diversos critérios técnicos.

Critérios de classificação	Exemplos de classificação usual
Aplicação	Argilas comuns ou para cerâmica vermelha, argilas plásticas para cerâmica branca, caulim, argila refratária, bentonitas, argilas decorantes.
Composição mineralógica	Argilas caulíníticas, esmectita e argilas esmectíticas, illita e argilas illíticas, gibbsíticas, argilas calcíticas, de composição mista.
Plasticidade	Argila plástica, argila semiplástica, argila gorda, argila magra.
Litologia	Folhelho, argilito, siltito, ritmito, varvito, argila turfosa.
Composição química	Argilas alcalinas, ferruginosas, carbonáticas, aluminosas.
Quanto a temperatura de sinterização e refratariedade	Argilas fundentes e argilas refratárias.
Origem geológica (alteração-transporte)	Argilas sedimentares, argilas de alteração, argilas residuais ou primárias, argilas transportadas ou secundárias, argila coluvial.
Origem geológica (ambiente deposicional)	Argilas marinhas, de várzea, fluvial, lacustre, deltaica, de estuário, glacial.
Idade geológica	Argilas quaternárias, terciárias, fanerozoicas.
Contexto geomorfológico-geológico	Argilas de baixada, argila de várzea, argila de planície, argila de alto, argila formacional, argila de barranco, argila de morro.
Granulometria	Argila, argila siltica, argila arenosa
Denominações locais	Taguá (taguá mole, taguá duro), tabatinga, torba
Denominações internacionais	<i>Ball clay</i> , <i>underclay</i> , <i>flint clay</i>

Fonte: Motta *et al*, 2004.

2.1 ARGILOMINERAIS

Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro hidratados, com estrutura cristalina em camadas e bem definida, constituídos de duas unidades estruturais fundamentais, que são as folhas (do grupo *phyllos*, folha) tetraédricas e octaédricas, com designação de filossilicatos (Scapin, 2003; Aranha, 2007; Coelho *et al*, 2007). Frequentemente apresentam substituições isomórficas na rede, não permitindo uma definição única de sua fórmula química (Aranha, 2007). As camadas 1:1 ou 2:1 não são eletrostaticamente neutras quando sofrem substituições isomórficas em que cátions com valências mais altas são substituídos por outros de valências mais baixas, por exemplo, Si^{4+} por Al^{3+} , ou Al^{3+} por Mg^{2+} . Em tal situação, o excesso de carga é neutralizado por vários íons posicionados entre as camadas (Alves, 1990).

Nas folhas de tetraedros, o cátion predominante é o silício (Si^{4+}), podendo ser substituído por alumínio (Al^{3+}) e ocasionalmente por ferro (Fe^{3+}). Porém, as folhas octaédricas são formadas pelo compartilhamento das arestas dos octaedros geralmente pelos cátions Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , mas todos os outros elementos de transição e lítio também podem estar presentes (Moore e Reynolds, 1989; Scapin, 2003; Boulet *et al*, 2006; Aranha, 2007). As dimensões e simetrias dos tetraedros e octaedros permitem o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas, podendo uma folha octaédrica compartilhar átomos de oxigênio com uma ou duas folhas tetraédricas (Aranha, 2007).

Com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina, os diferentes argilominerais são classificados em grupos. A nomenclatura dos minerais adotada neste estudo foi a utilizada no Dicionário de Mineralogia e Gemologia de Pércio de Moraes Branco (2008).

Dentre os principais tipos de argilominerais utilizados nas massas cerâmicas estão a caulinita, montmorillonita, illita e clorita, sendo que para a produção do tijolo são usadas basicamente a caulinita e a montmorillonita. O grupo da caulinita inclui os minerais dioctaédricos (caulinita, dickita, nacrita e halloysita) e trioctaédricos (antigorita, chamosita, crisotila e cronstedtita). Os associados do grupo da esmectita incluem os minerais dioctaédricos (montmorillonita, beidellita e nontronita) e os minerais trioctaédricos (hectorita – rico em Li, saponita – rico em Mg e sauconita – rico em Zn), sendo a montmorillonita o mineral mais comum nos depósitos econômicos do grupo da esmectita. No grupo da illita estão os minerais micacêneos, dioctaédricos. Os membros do grupo da clorita incluem:

brunsvigita, chamosita, clinocloro, cookeíta, diabantita, nimita, pennantita, ripidolita, sheridanita e thuringita (Scapin, 2003; Luz; Oliveira, 2008; Uddin, 2008).

A estrutura cristalina da caulinita é 1:1, ou seja, a unidade estrutural primária é composta por uma folha octaédrica ligada a uma folha tetraédrica formando a lamela 1:1. A caulinita é caracterizada pela distância interplanar basal em torno de 7Å (Figura 02). A unidade estrutural básica corresponde à composição química $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou $\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Gomes, 1988; Alves, 1990; Scapin, 2003; Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009; Mohsen; El-maghraby, 2010).

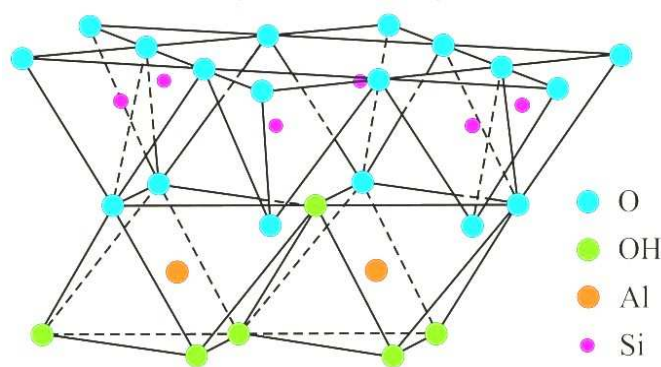


Figura 02. Estrutura cristalina da caulinita (Poppe *et al*, 2010).

Os minerais do grupo das esmectitas apresentam uma distância interplanar basal em torno de 14-15 Å, tendo a montmorillonita uma unidade estrutural básica constituída de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica com um alumínio central formando a lamela 2:1 (Figura 03) (Alves, 1990; Scapin, 2003; Luz *et al*, 2008; Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

A montmorillonita tem forte presença de ligas, é caracterizada pela alta plasticidade e consequentemente tem uma tendência em causar trincas de secagem (Mas, 2002). Ao ser umedificada, expande-se, ocorrendo um inchamento (afastamento das camadas), e ao sofrer aquecimento, se contrai, podendo observar o seu trincamento. A fórmula teórica do grupo da montmorillonita é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n =água interlamelar), porém os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis (Santos, 1975).

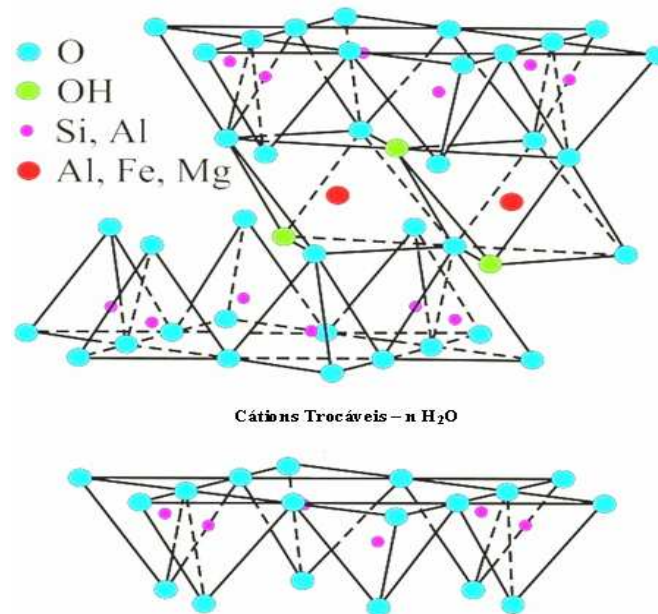


Figura 03. Estrutura cristalina da esmectita (Poppe *et al*, 2010).

O argilomineral illita é constituído de duas folhas, uma interna tetragonal de sílica e outra central octaédrica. Tem uma estrutura cristalina semelhante à da montmorillonita, porém a diferença é que há uma substituição maior de alumínio por silício e o cátion neutralizante é o potássio (Figura 04). A composição química da unidade estrutural pode ter a expressão $K_x(Al, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$, com $x < 1$ e sua distância interplanar basal fixa de 10,1 Å (Santos, 1975; Gomes, 1988; Scapin, 2003).

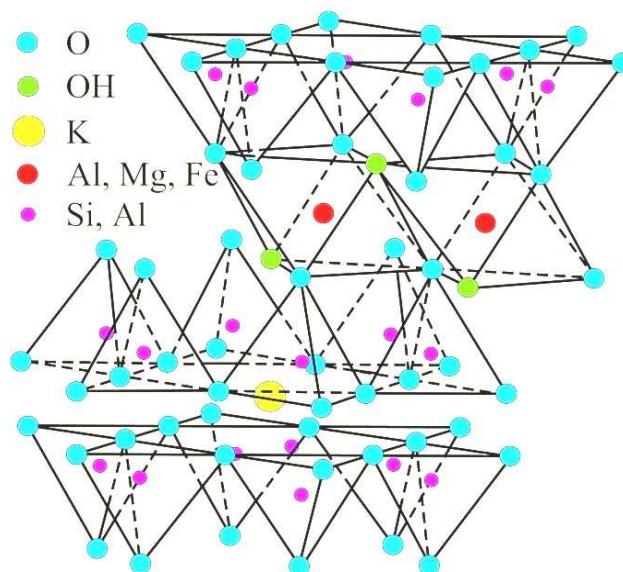


Figura 04. Estrutura cristalina da illita (Poppe *et al*, 2010)

A estrutura cristalina das cloritas (2:1), é constituída de camadas regulares de mica ligadas e alternadas por folhas octaédricas de brucita (Figura 05). A composição química da unidade estrutural pode ser representada como $(\text{Mg, Fe, Al})_{12}(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ (Gomes, 1988; Scapin, 2003).

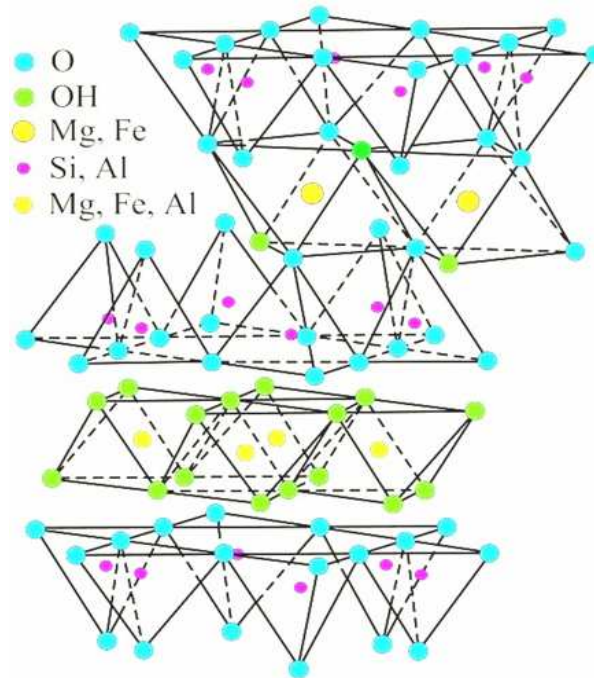


Figura 05. Estrutura cristalina da clorita (Poppe *et al*, 2010).

Além da estrutura dos argilominerais, a composição também determina as propriedades físicas e químicas, permitindo estudar os beneficiamentos que devem ser feitos para alterar uma ou várias propriedades do corpo cerâmico e melhorar as propriedades do produto final.

2.2 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NAS MASSAS CERÂMICAS

A presença de óxidos e hidróxidos de ferro acima de certos limites propicia tonalidade avermelhada nas peças cerâmicas. Estudos efetuados em depósitos brasileiros na região do Recôncavo Baiano relacionaram essa propriedade ao teor de ferro total superior a 4% (Cabral Junior *et al*, 2008).

O teor de óxido de titânio (TiO_2) desvia a cor para um tom alaranjado. A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) revela a quantidade de argilomineral presente; quanto mais alumina, maior a quantidade de caulinita e outros argilominerais. A composição química

teórica da caulinita é de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O , podendo ser observadas pequenas variações em sua composição (Santos, 1975; Grun, 2007; Luz *et al*, 2008).

A presença de óxido de sódio e potássio encontra-se geralmente na forma de feldspatos, que são fundentes fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca. Os óxidos de cálcio e magnésio também são agentes fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças; eles são indicativos da presença de minerais como calcita, dolomita ou gipsita. A importância do material fundente na massa cerâmica relaciona-se com a capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. Esse líquido formado preenche as cavidades do corpo cerâmico, eliminando a porosidade e consequentemente aumentando a resistência mecânica. As argilas caulínicas têm plasticidade e nelas raramente são encontrados fundentes, apresentam uma resistência fraca após a queima, maior refratariedade, e quando umedecidas para manipulação não sofrem modificações em seu volume com o aquecimento (Santos, 1975; Mas, 2002; Riella, 2002; Grun, 2007; Motta *et al*, 2008).

A sílica ou óxido de silício (SiO_2) está relacionada com os argilominerais, micas, feldspatos e quartzo. Este oferece resistência na fabricação de cerâmica vermelha, agindo como redutor de plasticidade e importante no controle da retração de queima, sendo geralmente adicionado na forma de areia. Uma argila que apresenta um alto teor de SiO_2 e o teor apreciável de MgO e CaO provavelmente indica a presença do argilomineral montmorillonita (Santos, 1975; Grun, 2007; Motta *et al*, 2008).

Além dos percentuais de óxidos presentes, a análise química também fornece os valores de perdas ao fogo e indica a perda de massa a 1000°C em consequência de decomposição de carbonatos, hidróxidos, combustão de substâncias orgânicas e sulfatos, perda de água adsorvida e perda de grupos hidroxilas do retículo cristalino dos minerais argilosos (Peçanha Junior, 2006).

De acordo com Mas (2002), o valor de perdas ao fogo entre 4-8% provavelmente está atribuído à presença de magros, que são menos plásticos; entre 10-12%, provável predomínio de plásticos, e entre 12-50% atribuído à matéria orgânica ou calcários (carbonatos).

Todavia, tanto a estrutura quanto a composição dos argilominerais determinam as propriedades físicas e químicas das argilas, o que explica suas diferenças significativas e seu uso em diversas aplicações industriais (Murray, 2001).

2.3 APLICAÇÕES DAS ARGILAS

Dentre os diversos tipos de argilas utilizadas em grande escala pelas indústrias de processamento químico, as argilas plásticas (*ball clays*), definidas como argilas cauliníticas sedimentares, são utilizadas em cerâmica branca em que conferem elevada plasticidade e resistência mecânica à massa cerâmica, e as argilas comuns (*common clays*) são utilizadas na indústria de cerâmica vermelha, empregadas como matéria-prima na fabricação de blocos de vedação e estruturais, telhas, tijolos maciços, tubos e ladrilhos (Motta *et al*, 2008; Cabral Junior *et al*, 2008).

Atualmente, as argilas também são utilizadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. O interesse em seu uso é devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009).

As grandes empresas de caulim oferecem diversos produtos para diferentes tipos de mercado. O caulim apresenta aplicação em diversas composições de materiais: papel, plástico, tintas, borracha, catalisadores para craqueamento de petróleo, concreto de alto desempenho, refratários sílico-aluminosos, fibra de vidro, adesivos, esmaltes e produtos farmacêuticos (Murray, 2001).

A bentonita, por ter uma característica bastante específica, que é a alta capacidade de troca catiônica, é modificada quimicamente e aplicada tecnologicamente nos mais diversos segmentos, tais como: fluido de perfuração base óleo, nanocompósitos polímero-argila, agroquímicos, detergentes, fármacos, cosméticos e suporte para catalisadores (Murray, 2001; Teixeira-Neto (2009); Teixeira-Neto, 2009).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

2.4.1 Caracterização mineralógica

Há diversas técnicas que podem ser aplicadas na caracterização de argilas. Geralmente, os métodos mais empregados para a identificação dos minerais são as microscopias ópticas (lupa, microscópio estereoscópico, microscópio petrográfico de luz

transmitida e de luz refletida), microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva (MEV/EDS) e a difratometria de raios-X (Neumann *et al*, 2004).

Para Albers *et al.* (2002), a técnica de difratometria de raios X tem sido amplamente utilizada, sendo a mais indicada ao se caracterizar os argilominerais, devido à simplicidade e rapidez do método, além da confiabilidade dos resultados obtidos. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, esse feixe interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a lei de Bragg (Figura 06), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, os quais são característicos para cada fase cristalina.

A difratometria de raios X baseia-se na interação de ondas na frequência de raios X (geralmente entre 0,70 e 2,30 Å), com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino. A lei de Bragg fornece a base teórica do método: $n\lambda = 2d \sin\theta$, no qual n é um número inteiro correspondente à ordem de difração, λ é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizado, d são as distâncias interplanares e θ é o ângulo da reflexão. Um conjunto das diversas distâncias interplanares d é típica para cada mineral (Neumann *et al*, 2004).

A amostra é colocada no centro, onde a fonte de raios X e a fenda do detector movem-se a uma velocidade angular θ e o detector no dobro desta, de maneira que sempre está detectando as contagens refletidas no plano da amostra. A leitura que se faz são contagens refletidas em determinado ângulo θ , convertido para distâncias interplanares d pela equação de Bragg, e qualquer má preparação de amostra que perturbe esta geometria resulta em erros de leitura do ângulo (Neumann *et al*, 2004).

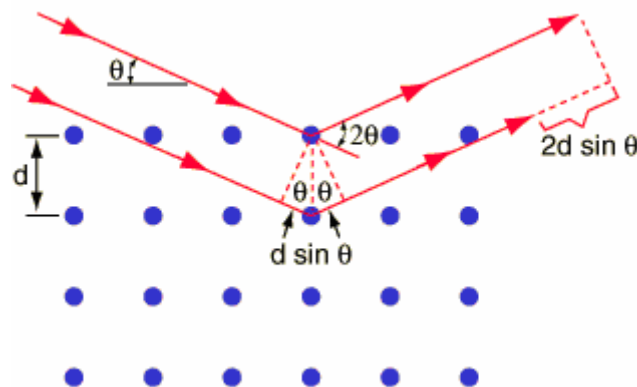


Figura 06. Representação esquemática da difração de raios X.

Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>

2.4.2 Caracterização química

Na determinação da composição química das amostras, os métodos tradicionais consistem em uma etapa de decomposição, seguida de determinação gravimétrica dos elementos constitutivos, tratando-se de um processo demorado. Os elementos normalmente analisados e, por convenção, relatados na forma de óxidos percentuais são: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO e P_2O_5 (Bain *et al*, 1994).

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) tem sido amplamente utilizada para a análise da composição química de amostras, por ser uma técnica não destrutiva, rápida nas determinações, com resultados em menos de cinco minutos, por não necessitar de pré-tratamento das amostras e fazer determinações multielementares simultâneas do sódio ao urânio (Han *et al*, 2006; Salvador, 2006; Salvador, 2010).

A base da aplicação do método de FRX na elucidação da composição química de materiais foi estabelecida por H.G.J. Moseley, quando demonstrou a relação entre o comprimento de onda das linhas espectrais dos raios X e o número atômico (Bertin, 1970).

A FRX consiste em submeter o átomo a um processo de irradiação proveniente de um tubo de raios X, no qual ocorre a excitação dos elétrons que são ejetados das camadas eletrônicas mais internas. Para a estabilização do átomo, em frações de segundo, as vacâncias são imediatamente preenchidas por elétrons da camada externa, liberando uma diferença de energia existente entre os dois níveis eletrônicos envolvidos. No entanto, o processo de transição envolve níveis de energia que são característicos para cada elemento químico.

A Figura 07 esquematiza as transições e emissões das linhas $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$. A vacância causada pela ejeção do elétron da camada K pode ser preenchida pelo elétron da camada L, ocasionando a emissão do raio X $K\alpha$. Se preenchida por um elétron da camada M, emitirá uma radiação $K\beta$. Se um elétron é ejetado da camada L, então a vacância resultante pode ser preenchida pela transição eletrônica da camada M, dando origem à emissão de raios X $L\alpha$. Tendo em vista os elétrons não possuírem a mesma energia, haverá variações específicas com as radiações α ou β ; por exemplo, a radiação $K\alpha$ é composta por $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, que são muito próximos em energia (Bertin, 1970; Bain, 1994; Salvador, 2006; Salvador, 2010).

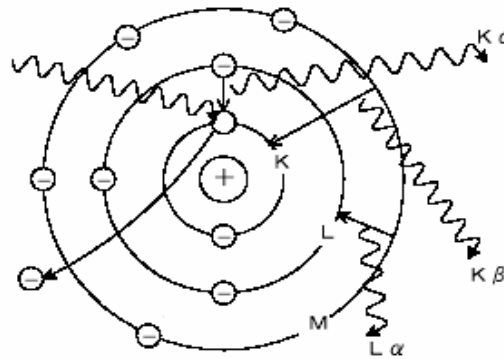


Figura 07. Transições eletrônicas e emissões das linhas $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$.

Fonte: Salvador, 2006

2.4.3 Caracterização física

2.4.3.1 Análise do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas das argilas é um fator determinante da sua aplicabilidade, e a fração fina tem uma particular importância na fabricação de produtos cerâmicos. Argilas com granulometria muito fina têm os índices de plasticidades mais elevados, favorecendo o seu uso quando exigem do produto final trabalhabilidade, resistência mecânica e resistência à contração, garantindo a obtenção de produtos cerâmicos resistentes à fratura durante a queima. Há argila com elevado índice de plasticidade e granulometria mais grossa estando associada à pequena quantidade de montmorillonita ou matéria orgânica rica em ácido húmico (Andrade *et al*, 2008). Portanto, em uma massa cerâmica é necessário dosar grãos finos, médios e grossos. Não pode ser constituída somente de argilas plásticas, granulometria fina, senão apresenta grande dificuldade no processamento, na conformação das peças, secagem e queima (Pracidelli; Melchiades, 1997; Macedo *et al*, 2008; Samudio Pérez *et al*, 2010). Vale ressaltar que matérias-primas com o mesmo tamanho de partícula podem ter composições químicas muito diferentes (Mas, 2002).

O método clássico utilizado na análise granulométrica é baseado na sedimentação para frações finas e peneiramento para frações grossas. Apresenta algumas limitações: consome mais tempo, necessita de uma grande quantidade de amostra, depende muito do analista e é passível de erro na operação. Contudo, vários novos métodos foram desenvolvidos, dentre os quais, a técnica por difração a laser (Beuselinck *et al*, 1998; Di Stefano *et al*, 2010).

A técnica por difração a laser é utilizada devido a sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Uma análise completa pode ser executada em menos de um minuto. Tem uma faixa de 0,01-3500 μm dependendo do *layout* do equipamento. Foi introduzida em meados dos anos 1970, porém a sua instrumentação teve um grande desenvolvimento nas últimas décadas. Baseia-se na emissão de um feixe de raios laser em direção às partículas. Quando o feixe entra em contato, parte do laser é difratado e subsequentemente focado por meio de lentes no detector. O ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula; ou seja, partículas mais finas desviam a luz com ângulo maior, enquanto as partículas mais grossas desviam a luz com ângulo menor. Um sistema típico consiste em um laser He-Ne (fonte de luz de comprimento de onda fixo 632,8nm), detectores adequados para medir o padrão de espalhamento de luz e um PC para processamento de sinal e saída de resultados (Figura 08) (Couto *et al*, 2009).

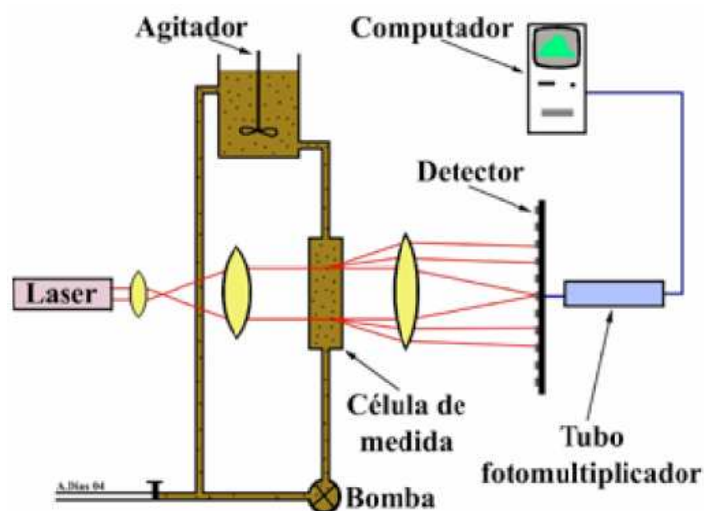


Figura 08. Esquema de funcionamento de um analisador por difração a laser.

Fonte: Dias, 2004

Para estudar a distribuição granulométrica das partículas é preciso utilizar escalas. Há designações para as classes texturais cujos limites dimensionais são definidos por valores certos da escala. Na proposta de Wentworth (1922 *in* Suguio, 1973), argilas são as partículas cuja dimensão é inferior a 4 μm , as dimensões das partículas de silte estão entre 4 e 62 μm , e as partículas de areia têm entre 62 a 1000 μm (Dias, 2004; Suguio, 1973) (Tabela 02).

Tabela 02. Classificação textural do tamanho das frações granulométricas.

Escala Wentworth 1922 Intervalo em mm	Intervalo de Phi $\phi = -\log_2 d$	Intervalo em μm	Fração granulométrica
2 a 1	-1,0 a 0 ϕ	2000 a 1000	Areia muito grossa
1 a 0,5	0 a 1,0 ϕ	1000 a 500	Areia grossa
0,5 a 0,25	1,0 a 2,0 ϕ	500 a 250	Areia média
0,25 a 0,125	2,0 a 3,0 ϕ	250 a 125	Areia fina
0,125 a 0,062	3,0 a 4,0 ϕ	125 a 62	Areia muito fina
0,062 a 0,031	4,0 a 5,0 ϕ	62 a 31	Silte grosso
0,031 a 0,016	5,0 a 6,0 ϕ	31 a 16	Silte médio
0,016 a 0,008	6,0 a 7,0 ϕ	16 a 8	Silte fino
0,008 a 0,004	7,0 a 8,0 ϕ	8 a 4	Silte muito fino
0,004 a 0,002	8,0 a 9,0 ϕ	4 a 2	Argila

A matéria-prima da cerâmica vermelha tem grande quantidade de silte e areia, e seu teor de fração argila é baixo, porém deve ser suficiente para permitir o desenvolvimento da plasticidade necessária para a moldagem dos corpos cerâmicos (Tomazetti, 2003).

2.4.3.2 Plasticidade

Plasticidade é a propriedade de um material que permite que ele seja deformado sem romper quando atua uma força suficiente para causar deformação e que lhe permite manter a sua forma após a força aplicada ter sido removida. A plasticidade é controlada pelo conteúdo de água de adsorção. Essa água é removida por aquecimento a 105-110°C, destruindo a plasticidade da argila. Com água em pequena quantidade, a argila não é suficientemente plástica para ser trabalhada, e com muita água os tijolos perdem a sua forma. O grau de plasticidade pode ser definido em se tratando do limite de plasticidade (Campos, 1999; Loyola, 2004; Andrade *et al*, 2011).

O limite de plasticidade consiste no teor de água expresso em porcentagem de argila seca a 110°C de uma massa plástica, acima da qual essa argila pode ser moldada na forma de cilindros de cerca de 3 mm a 4 mm de diâmetro (Santos, 1975; Gomes, 1988). O procedimento de ensaio é normatizado pela NBR 7180-84 (Loyola, 2004).

A composição mineralógica e o tamanho de partículas são as propriedades de maior influência na plasticidade. Quanto maior o teor de argilomineral e maior a porcentagem de

partículas finas, maior será a plasticidade (Gomes, 1988; Modesto e Bernardin, 2008). O limite de plasticidade para cerâmica vermelha é de 15% a 30% (Macedo et *al*, 2008).

Segundo Loyola (2004), uma argila que tenha 60% de partículas na fração argila, 20% na fração silte e 20% na fração areia terá alta plasticidade e boa resistência à flexão após secagem. Caso tenha 60% na fração areia, 20% na fração silte e 20% na fração argila, terá baixa plasticidade e baixa resistência à flexão após secagem. Tendo 60% de partículas na fração silte, 20% na fração argila e 20% na fração areia, terá uma boa plasticidade e uma resistência à flexão após secagem baixa.

CAPÍTULO 3
OBJETIVOS E METODOLOGIAS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Caracterizar as matérias-primas argilosas disponíveis no Estado de Sergipe, a fim de subsidiar a sua utilização na indústria cerâmica.

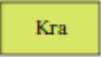
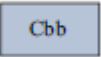
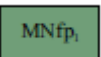
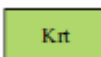
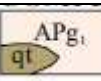
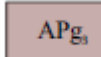
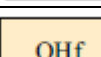
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição mineralógica das argilas utilizando a técnica de difratometria de raios-X;
- Determinar a composição química das argilas (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O e perdas ao fogo – PF) por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva;
- Fazer a caracterização física através da medida do tamanho das partículas e da determinação do limite de plasticidade.
- Utilizar a análise estatística multivariada para classificar e agrupar os depósitos argilosos estudados.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

Apresentamos uma breve descrição dos sítios de amostragem e os aspectos básicos referentes a geologia local. As informações foram cedidas pela Companhia de Desenvolvimento Industrial do Estado de Sergipe – CODISE e também obtidas no site do CPRM – Serviço Geológico do Brasil. A legenda utilizada para identificação geológica de cada área de amostragem encontra-se descrita na Tabela 03.

Tabela 03. Legenda do Mapa Geológico de Sergipe (1997) Escala 1:250.000.

	Formação Calumbi – Argilito e folhelho, cinzentos a esverdeados, com intercalações de arenitos finos a grossos.
	Membro Angico – Arenitos brancos, finos a conglomeráticos. Intercalações de siltito, folhelho e calcário.
	Membro Boacica – Siltitos laminados, arenitos e folhelhos.
	Formação Frei Paulo – Filitos siltosos, metarenitos impuros e metarritmitos (marga, calcário, folhelho e siltito).
	Membro Taquari – Calcilito e folhelho, cinzentos interestratificados.
	Complexo Gnáissico-Migmatítico – Biotita-gnaisses migmatíticos com anfibolitos e lentes de quartzitos (qt).
	Complexo Gnáissico-Migmatítico – Ortognaisses migmatíticos (diatexitos predominantes) de composição granodiorítica.
	Depósitos flúvio-lagunares. Areia e silte argilosos ricos em matéria orgânica.

3.3.1 Depósito argiloso do Município de Nossa Senhora do Socorro

As amostras 1 e 2 coletadas nesse município pertencem à Formação Calumbi do Grupo Piaçabuçu representado pelo ponto Kpc (Figura 09), localizadas em uma área de lavra situada nas adjacências da sede do município de Nossa Senhora do Socorro, na margem da rodovia que dá acesso ao Distrito Industrial de Socorro. Esse grupo compreende os folhelhos de coloração cinza esverdeado, também amarelado, com faixas bastante escuras e presença de gipsita cristalizada no formato fibroso (Figura 10).

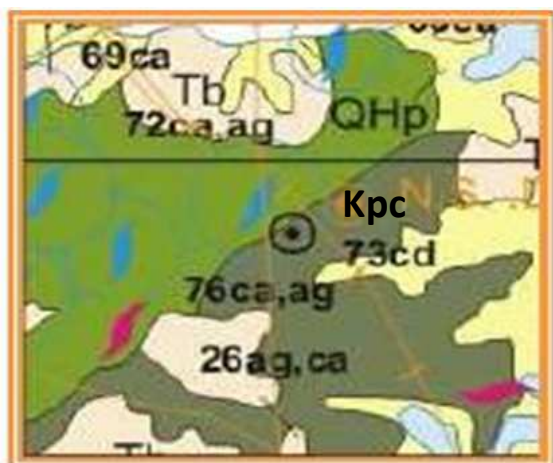


Figura 09. Localização geológica da área de coleta das amostras 1 e 2.



Figura 10. Área de lava do município de Nossa Senhora do Socorro.

3.3.2 Áreas de lava do Município de Siriri

As amostras 3 e 4 coletadas nas áreas de lavras situadas nas adjacências da sede da fazenda Alecrim, no município de Siriri, pertencem ao Membro angico da Formação Riachuelo, situado no ponto Kra (Figura 11). A área de lava é um siltito argiloso de cor variegada, com predominância do vermelho no topo e amarelado na base (Figura 12). Enquanto a amostra 5 coletada no sítio oiteirinho pertence a Formação Barreiras, localmente denominado de sabão pintado (Figura 13) e corresponde a área de lava de cor variegada que atende aos diversos ceramistas de Siriri (Figura 14).

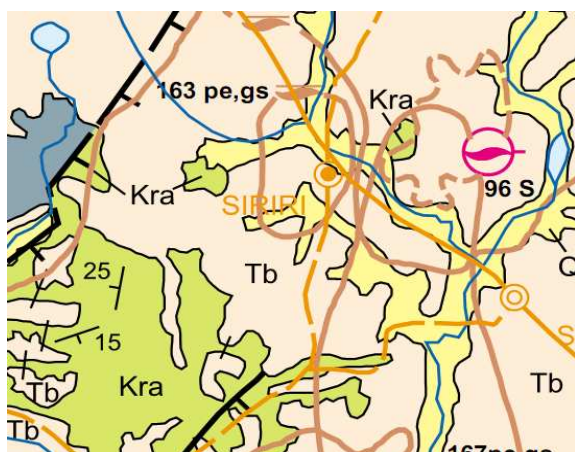


Figura 11. Localização geológica da área de coleta das amostras 3 e 4.



Figura 12. Frente de lava do município de Siriri.



Figura 13. Localização geológica da área de coleta da amostra 5.



Figura 14. Frente de lavra do município de Siriri.

3.3.3 Área de lavra do Município de Cedro de São João

A amostra 6 coletada em área de lavra da jazida Batinga LTDA., no município de Cedro de São João, pertence ao Membro Boacica e Formação Batinga. Está representada na Figura 15 pelo ponto Cbb. Trata-se de siltitos laminados, de cor cinza a acastanhado, esverdeado ou amarelado, com laminações semelhantes a varvitos, com estratificação cruzada e frequentes gradações para arenitos e folhelhos (Figura 16).



Figura 15. Localização geológica da área de coleta da amostra 6.



Figura 16. Argilito extraído pela empresa Pamesa, Cedro de São João.

3.3.4 Área de lavra do Município de Itabaiana

As amostras 7 e 8 coletadas em áreas de lavras pertencem à Formação Frei Paulo. Esta formação constitui-se na mais expressiva unidade do Grupo Simão Dias, mostrado pelo ponto MNfp1 das Figuras 17 e 19. É composta basicamente por filitos siltosos, metarenitos impuros e metarritmitos (marga, calcário, folhelho e siltito). A amostra 7 que foi coletada na localidade denominada Terra Dura é de cor variegada, com predominância do vermelho (Figura 18); e a amostra 8 coletada na encosta oeste da Serra do Pinhão é um argilito claro, quase branco, com níveis arroxeados (Figura 20). Já as amostras 9 e 10 foram coletadas do estoque para produção de cerâmica vermelha.

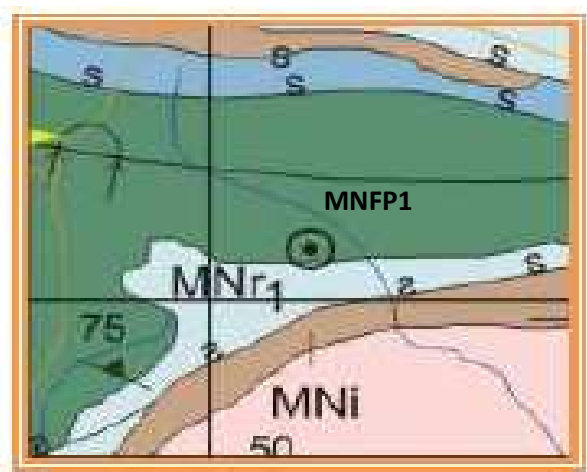


Figura 17. Localização geológica da área de coleta das amostras 7 e 8.



Figura 18. Frentes de lavras do município de Itabaiana.

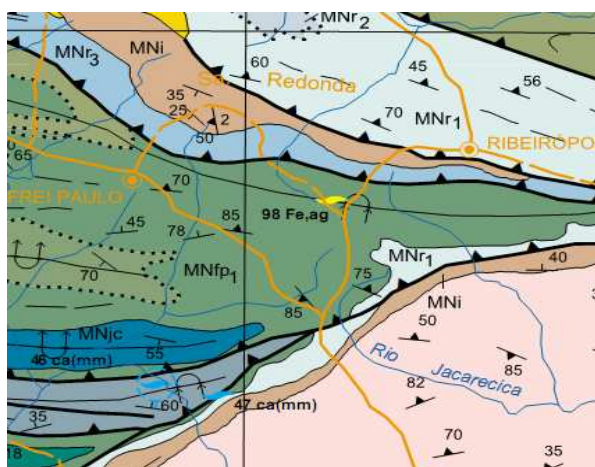


Figura 19. Localização geológica da área de coleta das amostras 7 e 8.

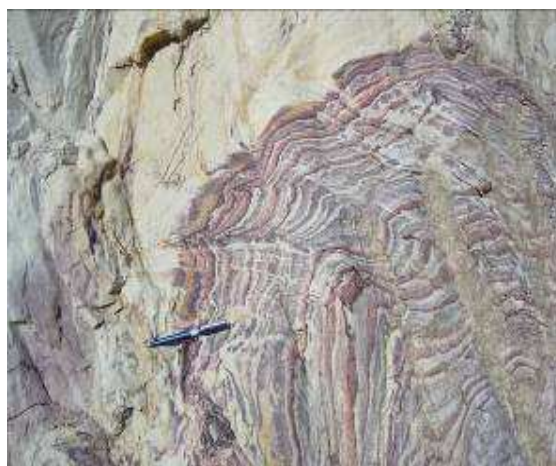


Figura 20. Frente de lavra da Serra do Pinhão no município de Itabaiana.

3.3.5 Área de lavra do Município de Laranjeiras

A amostra 11 coletada próximo à Usina Pinheiro, em área de lavra da cerâmica Santa Márcia, corresponde a calcilutito e folhelho, cinzentos interestratificados (Figura 22), referente ao Membro taquari, da Formação Riachuelo, mostrado no ponto Krt da Figura 21.

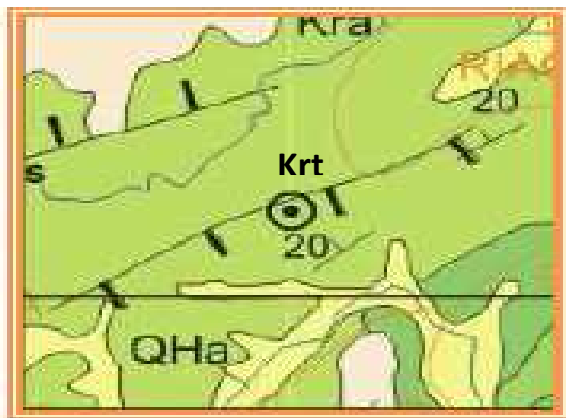


Figura 21. Localização geológica da área de coleta da amostra 11.



Figura 22. Frente de lavra do município de Laranjeiras.

3.3.6 Área de lavra do Município de Itabaianinha

O material lavrado é uma argila proveniente de alteração e/ou decomposição de rochas oriundas do Complexo Gnáissico-Migmatítico, representado pelos pontos APg1 e APg3 das Figuras 23 e 25. A amostra 12 foi coletada na margem direita de um riacho (Figura 24), na bacia hidrográfica do rio Arauá. A amostra 13 foi tomada nas proximidades da rodovia SE-218, na frente de lavra da localidade Pedra de Légua (Figura 26).

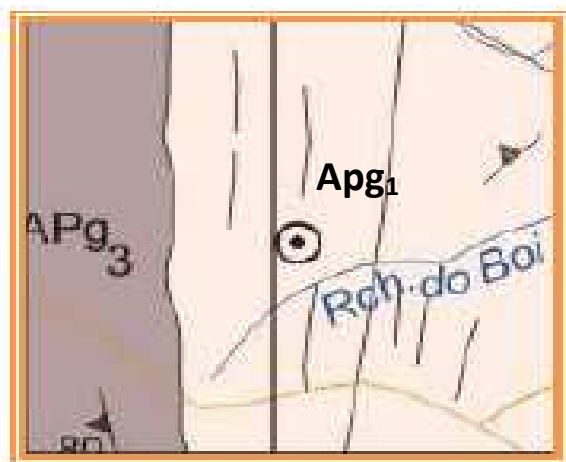


Figura 23. Localização geológica da área de coleta da amostra 12.



Figura 24. Argila de várzea – município de Itabaianinha.

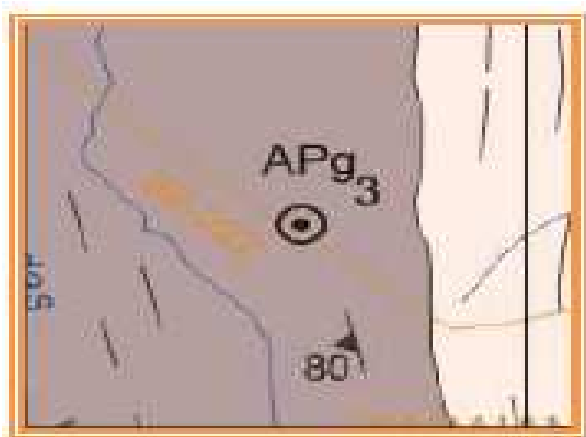


Figura 25. Localização geológica da área de coleta da amostra 13.



Figura 26. Frente de lavra da localidade Pedra de Léguas, Itabaianinha.

3.3.7 Área de lavra do Município de Santana do São Francisco

A Figura 27 mostra o ponto QHf onde se situam os depósitos flúviolagunares de argilas. As amostras 14, 15, 17 e 18 foram coletadas em uma grande área de lavra em várzea (Figura 28) que abastece os diversos ceramistas e artesãos do local. A lavra é feita nas proximidades da sede municipal e na localidade Valentim, principalmente no período não chuvoso, de forma mecanizada ou manual, sendo transportada em caminhões ou em carroças até os locais de beneficiamento. A extração é feita em cava fechada, formando reservatórios que acumulam água de chuva e do lençol freático, utilizados como bebedouros de animais e criadouros de peixes. A amostra 16 foi coletada do misturador, que é utilizada na fabricação de produtos cerâmicos.

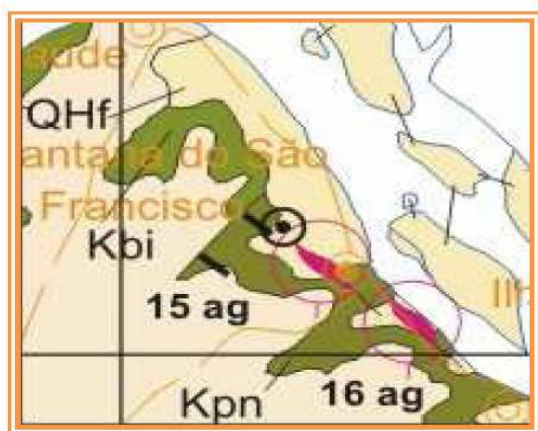


Figura 27. Localização geológica da área de coleta das amostras 14, 15, 17 e 18.



Figura 28. Lavra várzea do município Santana do São Francisco.

3.3.8 Área de lavra do Município de Simão Dias

As amostras 19, 20, 21 e 22 são argilas variegadas e decomposição do filito pertencente à Formação Frei Paulo, mostrado no ponto MNfp1 da Figura 29, com a presença de manchas de argila esbranquiçada – caulim (Figura 30).

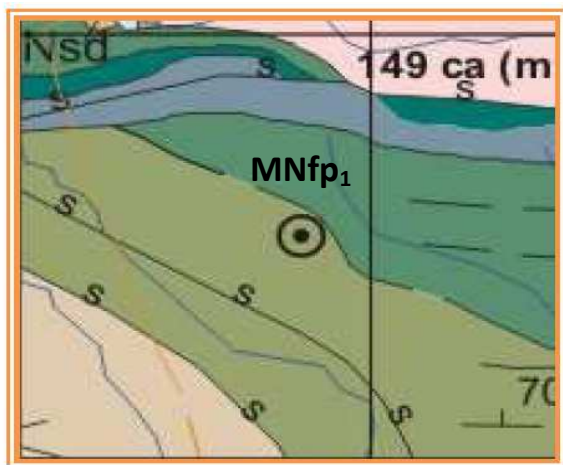


Figura 29. Localização geológica da área de coleta das amostras 19, 20, 21 e 22.



Figura 30. Frente de lavra pertencente ao município de Simão Dias.

3.4 PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

Foram visitados 14 depósitos de argilas e empresas produtoras de cerâmica vermelha no Estado de Sergipe, nos municípios de Nossa Senhora do Socorro, Siriri, Cedro de São João, Itabaiana, Laranjeiras, Itabaianinha, Santana do São Francisco e Simão Dias, onde foram coletadas 22 amostras. A identificação das amostras e os locais de amostragem estão indicados na Tabela 04 e Figura 31.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, devidamente identificadas e transferidas para o Laboratório de Ensaios Inorgânicos, localizado no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS. No laboratório, as amostras foram expostas à temperatura ambiente até a completa secagem. Em seguida, foram desagregadas manualmente e quarteadas e depois guardadas em frascos de vidros até serem submetidos à análise para caracterização mineralógica e química, determinação do limite de plasticidade e tamanho de partículas.

Tabela 04. Localização dos pontos de amostragem com suas respectivas coordenadas e identificação.

DEPÓSITOS ARGILAS	MUNICÍPIO	LOCAL	COORDENADAS (UTM)		IDENTIFICAÇÃO
			LATITUDE	LONGITUDE	
a	N. S. DO SOCORRO	N. S. DO SOCORRO	8798944	0705232	1
					2
b	SIRIRI	FAZ. ALECRIM	8826386	0704823	3
					4
c	SIRIRI	SÍTIO OITEIRINHO	8824576	0710996	5
d	CEDRO DE SÃO JOÃO	PAMESA	8862344	0732470	6
e	ITABAIANA	TERRA DURA	8830860	0668511	7
f	ITABAIANA	SERRA DO PINHÃO	8829712	0670456	8
g	ITABAIANA	CER. BLOCO BOM	8825500	0668039	9 10
h	LARANJEIRAS	USINA PINHEIRO	8811294	0693845	11
i	ITABAIANINHA	BORGES	8755746	0630305	12
j	ITABAIANINHA	PEDRA DE LÉGUA	8755040	0627227	13
k	SANTANA DO SÃO FRANCISCO	CER. FÊNIX	8861165	0762695	14
					15
					16
l	SANTANA DO SÃO FRANCISCO	VALENTIM	8861838	0762029	17
					18
m	SIMÃO DIAS	MATA DO PERU	8807317	0629137	19
					20
					21
n	SIMÃO DIAS		8807577	0628257	22

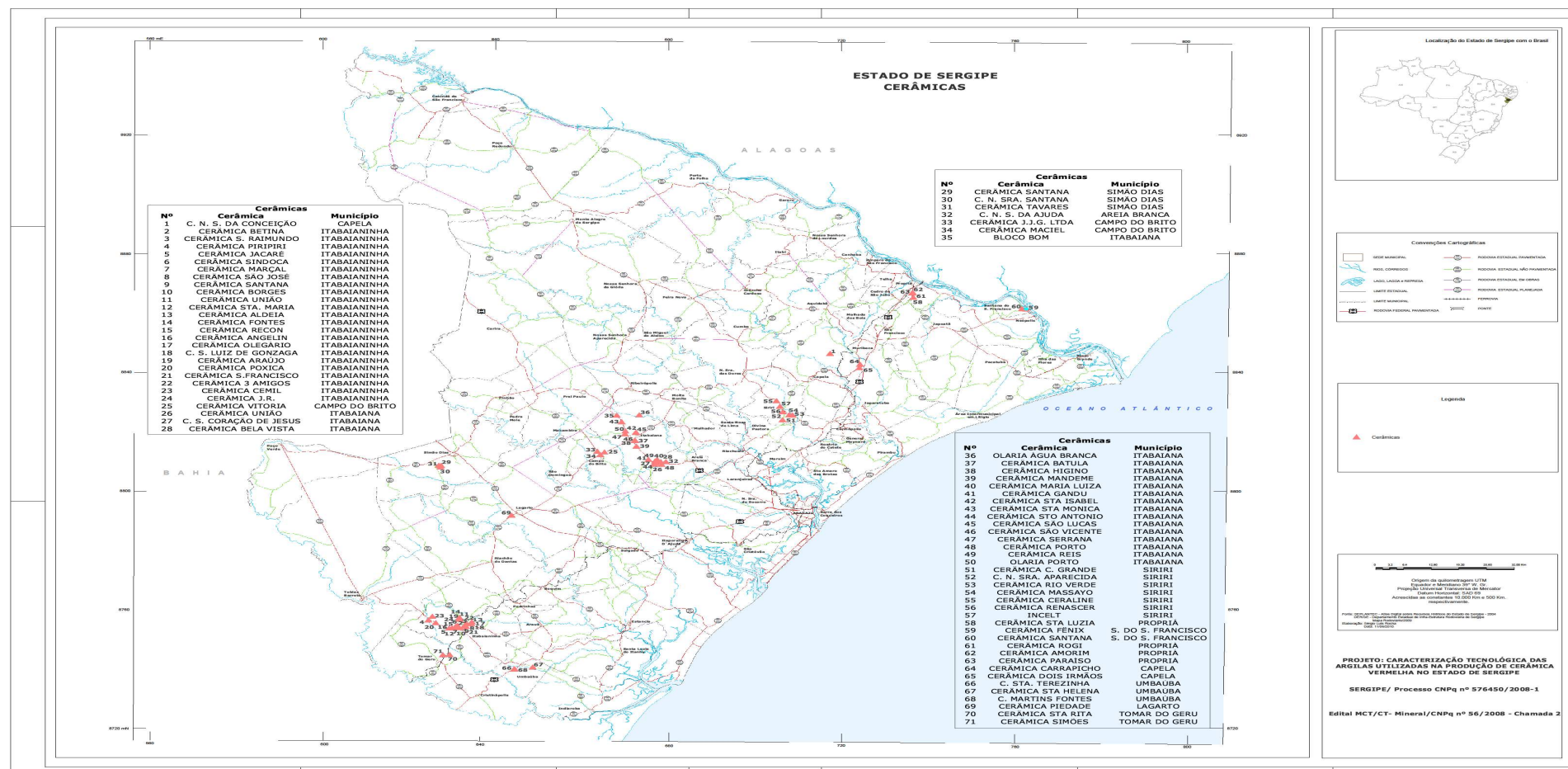


Figura 31. Mapa Georreferenciado com as localizações das cerâmicas do estado de Sergipe.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

Cerca de 3kg de cada amostra foram utilizados para análise granulométrica, ensaio de pipetagem e caracterização mineralógica. Após as amostras terem sido destorroadas com rolo até passar na peneira de 0,053mm, a fração <0,053mm foi classificada a úmido nas peneiras 0,044 e 0,037mm. Este tratamento visa remover impurezas, como o quartzo, e concentrar a fração argila.

O material passante pela peneira de 0,037mm foi preparado para o ensaio de pipetagem, no qual foram adicionados dois litros de água destilada na proveta, adicionado hexametáfosfato de sódio como dispersante e agitado por cerca de um minuto. Após 24 horas, foi sifonado o equivalente a um litro de cada amostra, ou seja, do material ainda em suspensão. A seguir, foi levado à estufa com circulação de ar onde foi seco a 50 °C até secagem completa do material. A fração argila foi analisada através da difração de raios-X.

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 kV/40 mA); leitura de 2 θ , variando de 4 a 80°, com o passo de 0,02° a cada 0,5 segundo, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com cartas-padrão contidas no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffra^{plus}. As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral/CETEM, no Rio de Janeiro. A Figura 32 ilustra em detalhe o difratômetro de raios-X utilizado.

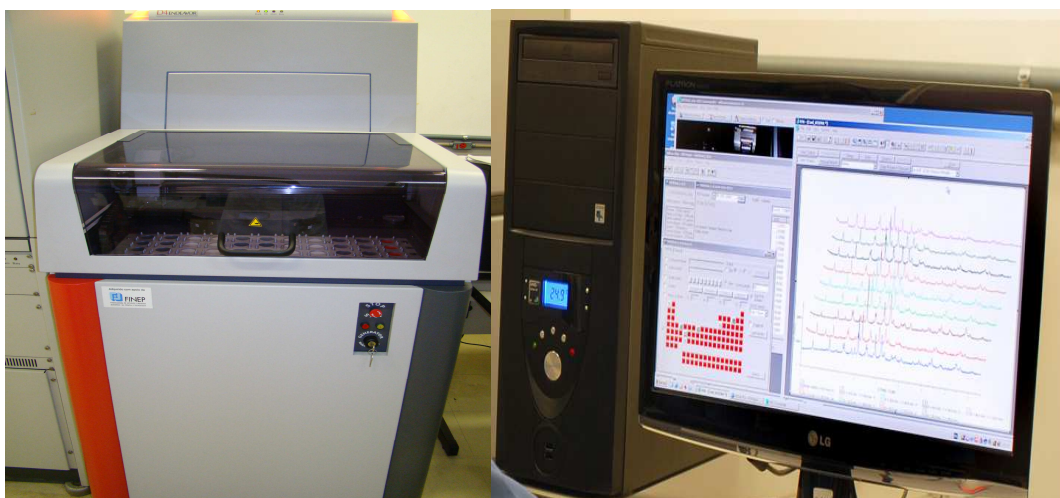


Figura 32. Detalhe do difratômetro de raios-X do Laboratório de Caracterização Mineralógica do CETEM

3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

O material reservado para análise química foi seco em estufa a 140 °C por três horas. Em seguida, por meio de um almofariz e pistilo, a amostra foi desagregada e passada em peneira com abertura de malha de 74 µm (#200 ABNT).

Cada amostra foi preparada na forma de pastilha, com 10 toneladas de compactação. Foram pesados 2,00g de ácido bórico (H_3BO_3) e 2,00g da amostra, prensadas através da prensa espectrométrica PCA30 resultando em dupla camada, submetendo à caracterização química pela técnica de fluorescência de raios-X (Figuras 33 e 34).

Foi usado o método da curva de calibração. Padrões certificados foram obtidos para realização de uma distribuição de pontos de dados sobre cada elemento a ser determinado. Os parâmetros de operação do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva EDX 720, Shimadzu, foram: tubo de raios-X de Ródio, tensão de 15 KV, colimador de 10 mm, detector de Si(Li), detector refrigerado a nitrogênio líquido, tempo de medida de 100 s. As análises foram realizadas no Laboratório de Inorgânica do Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS).



Figura 33. Pastilha prensada de dupla camada



Figura 34. Detalhe do espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva do Laboratório de Ensaios Inorgânicos do ITPS

3.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

3.7.1 Análise do tamanho das partículas

O tamanho das partículas das amostras foi determinado usando um analisador por difração a *laser*, Mastersize 2000 da Malvern (Figura 35). A amostra submetida individualmente à unidade de dispersão a úmido – Hydro 2000MU foi adicionada a um becker contendo água deionizada até atingir os valores de obscurecimento de *laser* especificados pelo equipamento – entre 10% a 20%. Foram adicionadas 10 gotas do dispersante hexametáfosfato de sódio, e sob ultrassom por 10 minutos, utilizou uma rotação de 2500 rpm.

A unidade de dispersão a úmido calcula matematicamente o tamanho das partículas a partir da difração que estas provocam num feixe de raios laser.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Centro de Tecnologia Mineral/CETEM, no Rio de Janeiro.

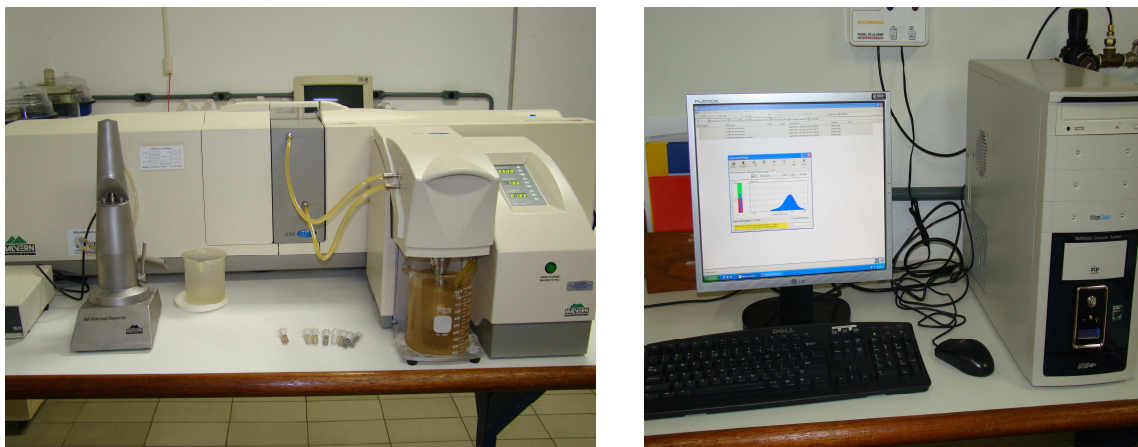


Figura 35. Detalhe do analisador a laser Mastersize 2000-Malvern do Laboratório de Caracterização Mineralógica do CETEM

3.7.2 Determinação de plasticidade

A plasticidade foi determinada no Laboratório de Materiais do SENAI, Unidade Dendezeiros localizado em Salvador/BA, conforme metodologia estabelecida pela norma NBR 7180:1984.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS

4.1.1 Eficiência do método analítico

A eficiência do método de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva foi verificada através da análise em três replicatas do material de referência certificado N° 0898 – Argila Plástica Saracuruna proveniente do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT-SP. Os resultados obtidos e as taxas de recuperação estão apresentados na Tabela 05.

As taxas de recuperação variaram de 79,49% a 131,3%, sendo os menores valores obtidos para MgO e K₂O e os mais elevados para Perdas ao Fogo e Na₂O. Essa variação pode estar atribuída à diferença de técnicas utilizadas. Os valores certificados apresentados foram resultados das análises químicas por via úmida utilizando métodos mais tradicionais.

O certificado do material de referência mostra que a determinação do SiO₂ foi feita utilizando o método de gravimetria, através da insolubilização em ácido clorídrico e desidratação a 110 °C. Geralmente para a análise do óxido de Si e uma maior precisão dos resultados, posterior a esse procedimento requer um tratamento com ácido fluorídrico para extração total da sílica. Provavelmente a etapa com ácido fluorídrico não foi realizada resultando em resíduo insolúvel e por isso uma diferença com o resultado obtido por fluorescência de raios X. O método utilizado para a determinação do Al₂O₃ foi volumetria, posterior complexometria com EDTA. Para análise do CaO e MgO utilizou a espectrofotometria de absorção atômica e a determinação do Na₂O e K₂O utilizou a fotometria de chama. O valor de perdas ao fogo também diverge, pois o valor obtido resultou da diferença de 100% atribuído ao software do espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, enquanto o valor do certificado refere-se a determinação por gravimetria.

Tabela 05. Resultados da análise do material de referência N° 0898 – Argila Plástica-Saracuruna - IPT 32.

Elementos	Valor obtido %	Valor certificado (%)			Recuperação %
		Mínimo	Média	Máximo	
SiO ₂	48,7 ± 0,7	51,5	51,8	52,1	94,05
Al ₂ O ₃	28,1 ± 0,3	28,3	28,5	28,7	98,70
Fe ₂ O ₃	3,65 ± 0,03	3,39	3,46	3,53	105,5
TiO ₂	1,49 ± 0,02	1,47	1,49	1,51	100,0
P ₂ O ₅	0,12 ± 0,00	0,11	0,13	0,15	92,31
CaO	0,18 ± 0,00	0,15	0,17	0,19	105,9
MgO	0,31 ± 0,03	0,34	0,39	0,44	79,49
Na ₂ O	0,21 ± 0,01	0,14	0,16	0,18	131,3
K ₂ O	0,70 ± 0,01	0,76	0,80	0,84	87,50
PF	16,5 ± 0,9	12,4	12,6	12,8	130,9

4.1.2 Composição química das argilas

A quantificação dos principais óxidos que compõem uma argila é um dos parâmetros fundamentais para conhecer suas propriedades, cada composto tem uma correlação com a mineralogia e influenciam diretamente na formulação da massa cerâmica. A Tabela 07 mostra a composição química e perdas ao fogo das amostras analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, na fração menor que 74 µm. Desta Tabela é possível inferir a predominância dos óxidos de silício na faixa de 49,5% - 77,1% e Al₂O₃ entre 10,4% e 28,3%. Estes óxidos podem estar associados principalmente à caulinita e halloysita e a sílica proveniente do quartzo. O argilomineral caulinita é responsável pelo desenvolvimento da plasticidade quando misturado com água e o quartzo é uma impureza que atua na redução da plasticidade das argilas.

Outro aspecto importante com relação à composição química é a elevada quantidade de óxidos fundentes presente nas amostras 1, 2 e 11, cujo somatório de Na₂O, K₂O, CaO e MgO foi de 10,2%, 11,3% e 13,9%, respectivamente. Ao comparar esse resultado com a mineralogia associa-se a ocorrência de dolomita ou a argilas com ocorrência de montmorillonita. Em uma massa cerâmica essas altas concentrações podem tornar as massas mais resistentes.

O baixo teor de óxidos alcalinos (Na₂O, K₂O) e as altas concentrações dos óxidos de alumínio e silício nas outras amostras também podem ser atribuídas à presença de caulinita que naturalmente têm uma porcentagem baixa de óxidos fundentes. A concentração de CaO, MgO, Na₂O, K₂O variaram de 0,03 a 7,93%; 0,10 a 3,22%; 0,04 a 2,31% e 0,74 a 3,84%, respectivamente.

Em todas as amostras, com exceção da 8, verificam-se altos teores de Fe_2O_3 associado possivelmente à presença de goethita. As concentrações de Fe_2O_3 estão na faixa de 1,02 a 10,2% e TiO_2 entre 0,56% e 1,25%. A porcentagem desses óxidos e dos outros constituintes (CaO, MgO) podem propiciar tonalidades avermelhadas após queima da massa cerâmica (Celik, 2010).

Na tabela 06 é comparada a composição química das argilas estudadas nesse trabalho com argilas de queima avermelhada de outras regiões brasileiras. Os resultados obtidos para as argilas do Recôncavo Baiano, Campos dos Goytacazes/RJ e Panorama/SP estão dentro da faixa da concentração registrada para as amostras do estado de Sergipe, exceto para o TiO_2 , cujo valor de argila Panorama/SP foi inferior ao intervalo das argilas de Sergipe.

Tabela 06: Comparação da composição das argilas do estado de Sergipe com argilas de queima avermelhada de outras regiões do Brasil.

Elementos	Recôncavo Baiano*	Campos dos Goytacazes*	Panorama – SP*	Sergipe esse trabalho
		%		
SiO_2	60,5	51,7	59,2	49,5 - 77,1
Al_2O_3	21,2	25,8	20,1	10,4 - 28,3
Fe_2O_3	6,10	7,80	6,60	1,02 - 10,2
TiO_2	1,05	1,37	0,20	0,56 - 1,25
CaO	0,61	0,13	0,60	0,03 - 7,93
MgO	1,65	0,59	1,60	0,10 - 3,22
Na_2O	0,28	0,39	0,20	0,04 - 2,31
K_2O	1,65	1,33	1,60	0,74 - 3,84
PF	9,20	10,0	10,0	1,09 - 14,1

*Motta *et al* (2004).

Tabela 07. Composição química das amostras argilosas do estado de Sergipe (% massa, média $\pm$ desvio padrão, n=3).

AMOSTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF	TOTAL
	%										
1	59,2 $\pm$ 1,1	14,4 $\pm$ 0,2	4,79 $\pm$ 0,06	0,66 $\pm$ 0,02	0,16 $\pm$ 0,01	4,02 $\pm$ 0,09	2,64 $\pm$ 0,13	0,48 $\pm$ 0,07	3,11 $\pm$ 0,06	10,5 $\pm$ 1,7	99,99
2	58,6 $\pm$ 0,4	13,7 $\pm$ 0,2	4,84 $\pm$ 0,04	0,65 $\pm$ 0,02	0,16 $\pm$ 0,01	5,36 $\pm$ 0,10	2,43 $\pm$ 0,02	0,35 $\pm$ 0,04	3,15 $\pm$ 0,01	10,7 $\pm$ 0,5	99,97
3	61,3 $\pm$ 0,3	15,7 $\pm$ 0,2	5,95 $\pm$ 0,07	0,95 $\pm$ 0,02	0,13 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,01	2,33 $\pm$ 0,07	0,59 $\pm$ 0,02	3,84 $\pm$ 0,04	9,02 $\pm$ 0,47	99,99
4	58,9 $\pm$ 0,4	16,3 $\pm$ 0,1	6,97 $\pm$ 0,07	0,94 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,01	1,83 $\pm$ 0,07	0,42 $\pm$ 0,03	3,58 $\pm$ 0,02	10,9 $\pm$ 0,6	100,0
5	65,7 $\pm$ 2,2	19,3 $\pm$ 0,8	4,46 $\pm$ 0,01	1,22 $\pm$ 0,04	0,05 $\pm$ 0,00	0,03 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,03	0,28 $\pm$ 0,07	1,04 $\pm$ 0,03	7,82 $\pm$ 1,42	100,0
6	77,1 $\pm$ 0,8	10,4 $\pm$ 0,2	2,64 $\pm$ 0,02	0,61 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,01	0,74 $\pm$ 0,02	1,34 $\pm$ 0,23	1,95 $\pm$ 0,06	2,21 $\pm$ 0,03	2,93 $\pm$ 0,84	100,1
7	62,4 $\pm$ 0,4	17,5 $\pm$ 0,1	5,45 $\pm$ 0,03	0,70 $\pm$ 0,03	0,06 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,01	1,18 $\pm$ 0,03	0,91 $\pm$ 0,05	2,85 $\pm$ 0,03	8,89 $\pm$ 0,44	100,0
8	74,3 $\pm$ 0,3	19,7 $\pm$ 0,2	1,02 $\pm$ 0,02	0,96 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,00	0,05 $\pm$ 0,01	0,59 $\pm$ 0,04	0,18 $\pm$ 0,06	2,01 $\pm$ 0,04	1,09 $\pm$ 0,53	100,0
9	56,1 $\pm$ 0,2	14,8 $\pm$ 0,1	6,62 $\pm$ 0,01	0,73 $\pm$ 0,02	0,07 $\pm$ 0,00	1,86 $\pm$ 0,02	3,22 $\pm$ 0,05	2,31 $\pm$ 0,04	0,86 $\pm$ 0,01	13,4 $\pm$ 0,3	100,0
10	61,7 $\pm$ 0,1	13,2 $\pm$ 0,1	5,23 $\pm$ 0,03	0,59 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01	2,06 $\pm$ 0,05	2,20 $\pm$ 0,02	2,25 $\pm$ 0,06	0,74 $\pm$ 0,01	11,9 $\pm$ 0,3	99,99
11	54,1 $\pm$ 0,4	13,3 $\pm$ 0,6	5,23 $\pm$ 0,01	0,71 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,01	7,93 $\pm$ 0,08	2,25 $\pm$ 0,09	0,89 $\pm$ 0,07	2,85 $\pm$ 0,06	12,1 $\pm$ 0,6	99,64
12	56,4 $\pm$ 0,2	18,5 $\pm$ 0,4	6,18 $\pm$ 0,08	0,83 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,00	1,18 $\pm$ 0,01	0,93 $\pm$ 0,07	1,46 $\pm$ 0,09	1,48 $\pm$ 0,01	13,0 $\pm$ 0,5	99,99
13	49,5 $\pm$ 0,3	28,3 $\pm$ 0,4	5,03 $\pm$ 0,05	0,61 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,00	0,34 $\pm$ 0,02	0,04 $\pm$ 0,04	1,87 $\pm$ 0,02	14,1 $\pm$ 0,4	100,0
14	64,8 $\pm$ 0,9	18,5 $\pm$ 0,1	3,02 $\pm$ 0,07	1,25 $\pm$ 0,02	0,07 $\pm$ 0,01	0,34 $\pm$ 0,01	0,96 $\pm$ 0,03	0,40 $\pm$ 0,03	2,37 $\pm$ 0,04	8,29 $\pm$ 1,19	99,99
15	58,5 $\pm$ 0,8	18,5 $\pm$ 0,1	6,04 $\pm$ 0,07	1,20 $\pm$ 0,02	0,07 $\pm$ 0,01	0,65 $\pm$ 0,04	0,81 $\pm$ 0,02	0,36 $\pm$ 0,03	2,03 $\pm$ 0,02	11,7 $\pm$ 1,1	99,98
16	61,9 $\pm$ 0,3	17,4 $\pm$ 0,2	5,09 $\pm$ 0,04	1,14 $\pm$ 0,01	0,08 $\pm$ 0,01	0,32 $\pm$ 0,04	0,68 $\pm$ 0,02	0,38 $\pm$ 0,06	2,03 $\pm$ 0,02	11,0 $\pm$ 0,3	99,99
17	55,8 $\pm$ 0,3	19,7 $\pm$ 0,2	6,35 $\pm$ 0,06	1,20 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,00	0,39 $\pm$ 0,01	0,74 $\pm$ 0,01	0,32 $\pm$ 0,04	2,14 $\pm$ 0,03	13,3 $\pm$ 0,5	100,0
18	62,6 $\pm$ 1,0	17,6 $\pm$ 0,2	6,25 $\pm$ 0,15	1,24 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,00	0,26 $\pm$ 0,00	0,66 $\pm$ 0,03	0,35 $\pm$ 0,04	1,87 $\pm$ 0,03	9,06 $\pm$ 1,29	99,99
19	72,8 $\pm$ 0,2	13,2 $\pm$ 0,2	3,34 $\pm$ 0,04	0,48 $\pm$ 0,02	0,04 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,01	1,40 $\pm$ 0,06	1,08 $\pm$ 0,06	2,94 $\pm$ 0,04	4,57 $\pm$ 0,49	99,98
20	57,3 $\pm$ 0,8	17,9 $\pm$ 0,2	10,2 $\pm$ 0,1	0,72 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,00	0,44 $\pm$ 0,02	0,12 $\pm$ 0,09	1,33 $\pm$ 0,01	11,9 $\pm$ 1,2	99,99
21	67,5 $\pm$ 0,7	16,1 $\pm$ 0,2	5,41 $\pm$ 0,07	0,56 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,01	1,22 $\pm$ 0,04	0,28 $\pm$ 0,02	2,18 $\pm$ 0,05	6,61 $\pm$ 1,10	100,0
22	71,6 $\pm$ 0,2	15,3 $\pm$ 0,4	3,25 $\pm$ 0,03	0,41 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,00	0,14 $\pm$ 0,00	0,90 $\pm$ 0,03	1,49 $\pm$ 0,03	2,61 $\pm$ 0,03	4,25 $\pm$ 0,29	100,0

4.1.2.1 Análises de componentes principais

Com o objetivo de identificar tendências na distribuição da composição química das amostras estudadas e perceber um possível agrupamento entre os sítios de amostragem (depósitos), foi aplicada ao conjunto dos dados a análise de componentes principais (ACP).

A ACP é uma das técnicas de análise multivariada de dados que auxilia a interpretação de matrizes complexas, permitindo um melhor entendimento do grau de qualidade de um sistema estudado. A ACP transforma as variáveis originais em novas, chamadas de componentes principais (CP), através de combinações lineares destas variáveis (Shrestha e Kazama, 2007).

A matriz de dados foi constituída por 22 objetos e 10 variáveis. Sendo os objetos as áreas amostradas e os parâmetros medidos as variáveis (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O e perdas ao fogo – PF). As colunas da matriz de dados foram autoescaladas para que a nova variável tivesse média nula e variância unitária e, assim, assegurar que as influências relativas das diferentes variáveis sobre o modelo fossem independentes das unidades dessas variáveis.

Na Tabela 08 estão apresentados os pesos dos óxidos e PF para as duas primeiras componentes principais. Para avaliação desse parâmetro foram considerados significativos apenas os valores de pesos acima de 0,60 e com grau de confiança de 95%.

As duas primeiras variáveis (PC1 e PC2) obtidas na ACP representam juntas 60,35% da variância total. A primeira componente (PC1) foi responsável por 32,50% da variância explicada e foi constituída principalmente pelas concentrações de P_2O_5 , CaO e MgO que influenciaram negativamente, ou seja, quanto maior o valor da concentração desses óxidos maior será o deslocamento das amostras de argilas no sentido negativo de PC1. A segunda componente (PC2) está fortemente associada às variáveis SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e PF e explica 27,85% da variância total. O Al_2O_3 , Fe_2O_3 e PF representam a maior contribuição para o deslocamento no sentido positivo de PC2, enquanto que SiO_2 é a principal variável que influencia no deslocamento no sentido negativo de PC2.

Tabela 08. Pesos dos parâmetros medidos nas duas componentes principais PC1 e PC2.

Variáveis	PC1 (32,50%)	PC2 (27,85%)
SiO ₂	0,35	-0,90
Al ₂ O ₃	0,57	0,63
Fe ₂ O ₃	-0,14	0,72
TiO ₂	0,34	0,43
P ₂ O ₅	-0,85	-0,09
CaO	-0,91	0,06
MgO	-0,82	-0,19
Na ₂ O	-0,28	-0,44
K ₂ O	-0,37	-0,24
PF	-0,33	0,87

A localização dos sítios de amostragem (depósitos argilosos) no plano de coordenadas formado pelas duas novas componentes, PC1 e PC2, é mostrada na Figura 36. A visualização empregando apenas duas variáveis permitiu observar agrupamentos de uma maneira mais clara.

A ACP separou as amostras em três grupos. O Grupo I formado pelas amostras 1, 2, 3, 4, 9 e 10, corresponde a maiores concentrações dos óxidos de P, Ca e Mg que são óxidos fundentes. Para os tipos de cerâmicas que exigem maior resistência, é necessário um conteúdo elevado desses óxidos. A amostra 11 apresenta-se mais afastada das demais por ter apresentado a mais elevada concentração de CaO, com 7,93%. O Grupo II é formado pelas amostras 5, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20 e 21 e se diferencia do Grupo III por apresentar maiores concentrações de Fe₂O₃. O Grupo III é formado pelas amostras 6, 8, 19 e 22 com concentrações mais elevadas de SiO₂ e porcentagens mais baixas de PF que podem ser atribuídos ao quartzo, resultando em argilas menos plásticas.

A separação apresentada, além de agrupar os depósitos argilosos com características semelhantes, permite uma orientação melhor na escolha das argilas a serem utilizadas na preparação das massas cerâmicas.

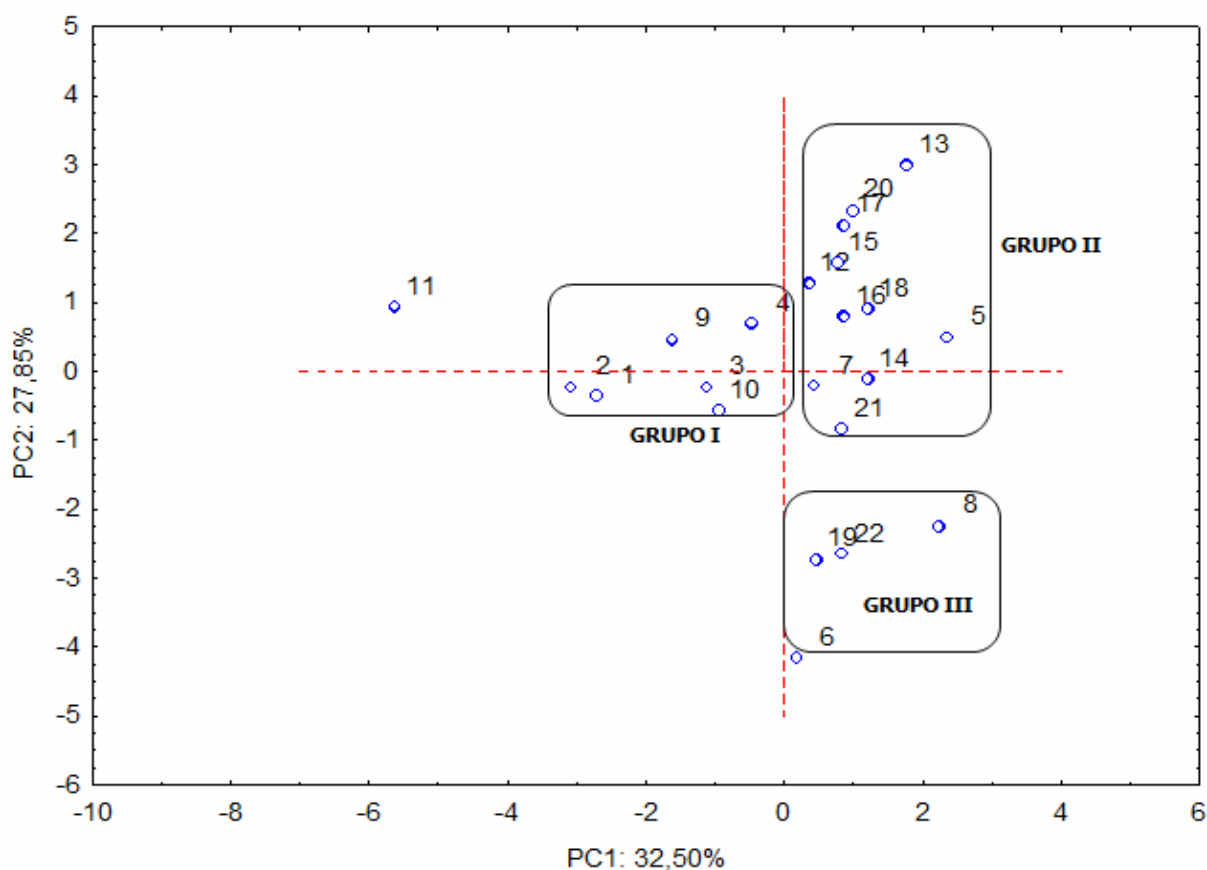


Figura 36. Localização das amostras de argila e sua separação no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS ARGILAS

Só foi possível realizar a análise mineralógica para as amostras 01, 02, 04, 05, 08, 09, 10, 11, 12, 13. Como esse conjunto de amostra cobre os diferentes grupos separados pela análise de componentes principais, podemos considerar a composição mineralógica obtida como representativa das argilas do estado de Sergipe.

Os constituintes mineralógicos predominantes, identificados através da difratometria de raios X de forma rápida e confiável, foram a caulinita, halloysita e o quartzo. Esse resultado mostrou-se coerente com a análise química das argilas que apresentou uma maior concentração dos óxidos de Al e Si, uma vez que esses argilominerais em sua composição apresentam basicamente os silicatos de alumínio. As Figuras 37 a 56 apresentam os difratogramas de raios X com a identificação dos minerais correspondentes as amostras analisadas para a fração bruta, < 37 μm e > 37 μm .

Nas amostras dos municípios de Nossa Senhora do Socorro, amostra 1 e 2, Siriri, amostras 4 e 5, Laranjeiras, amostra 11 e Itabaianinha, amostra 12 e 13, foram observados picos atribuídos aos argilominerais caulinita, halloysita, montmorillonita e quartzo, sendo que para a fração argila ($<37\mu\text{m}$) (Figuras 38, 42, 46 e 56), observa-se picos de menor intensidade para quartzo e picos mais intensos de caulinita e halloysita, fato que confirma que a fração argila constitui-se essencialmente por argilominerais. Observa-se nas amostras 1, 4, 5 e 8, na fração $>37\mu\text{m}$ (Figuras 39, 43, 45 e 49) a presença do mineral goethita atribuído à presença de óxido de ferro; na amostra 1 (Figura 38) também foi detectada a dolomita, presente como fonte de magnésio e cálcio e a presença da vermiculita (Figura 37) que apresenta em sua composição os óxidos de Mg, Fe, Al e Si. Esses resultados foram ratificados pela caracterização química. A amostra 10 (Figura 51) apresentou comportamento diferenciado das demais, sendo verificado grande concentração de fase amorfa, provavelmente proveniente da matéria orgânica, atribuído ao resultado elevado de perdas ao fogo.

Das amostras analisadas, a amostra 8 da Serra do Pinhão – Itabaiana, apresentou a maior concentração do argilomineral caulinita (Figura 47). Devido as características apresentadas (argila caulínica, plástica, com baixas concentrações de óxidos fundentes e coloração clara), foi realizado no CETEM teste de alveijamento químico e físico o que promoveu um aumento no índice da alvura da amostra. A alvura da amostra bruta foi de 68,98% ISO, após duas horas de alveijamento com ditionito de sódio o valor subiu para 71,15% ISO, já a amostras que passou por separação magnética antes do alveijamento químico atingiu 71,72% ISO. Os resultados sugerem que essa argila pode ser utilizada para outros fins, além da produção de cerâmica vermelha.

Estudo realizado por Dutra *et al* (2006), em argilas utilizadas pelas indústrias do pólo de cerâmica estrutural do estado do Rio Grande do Norte, evidenciou o mineral illita como argilomineral predominante, mas também presenciou uma composição mineralógica a base de montmorillonita e caulinita. É importante ressaltar que as argilas illíticas contem um pouco de óxido de potássio devido a estrutura do argilomineral, consequentemente observou-se juntamente com a presença da illita, porcentagem superior a 5% de K_2O na maioria das amostras. Ao comparar essas argilas com a do presente estudo constata-se a inversão do argilomineral predominante, uma vez que as argilas do estado de Sergipe apresentaram em minoria o mineral illita e porcentagem de óxido de potássio inferior a 4%.

Macedo *et al* (2008), realizaram estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha no Estado da Paraíba e constataram que as amostras analisadas são constituídas basicamente por quartzo, caulinita, mica/illita e feldspatos.

O estudo realizado no norte do estado do Rio Grande do Sul por Samudio Pérez *et al* (2010), caracterizando as massas cerâmicas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha, mostrou argilas com características mineralógicas semelhante as argilas encontradas no estado de Sergipe, compostas basicamente por caulinita, quartzo e hidróxidos de ferro.

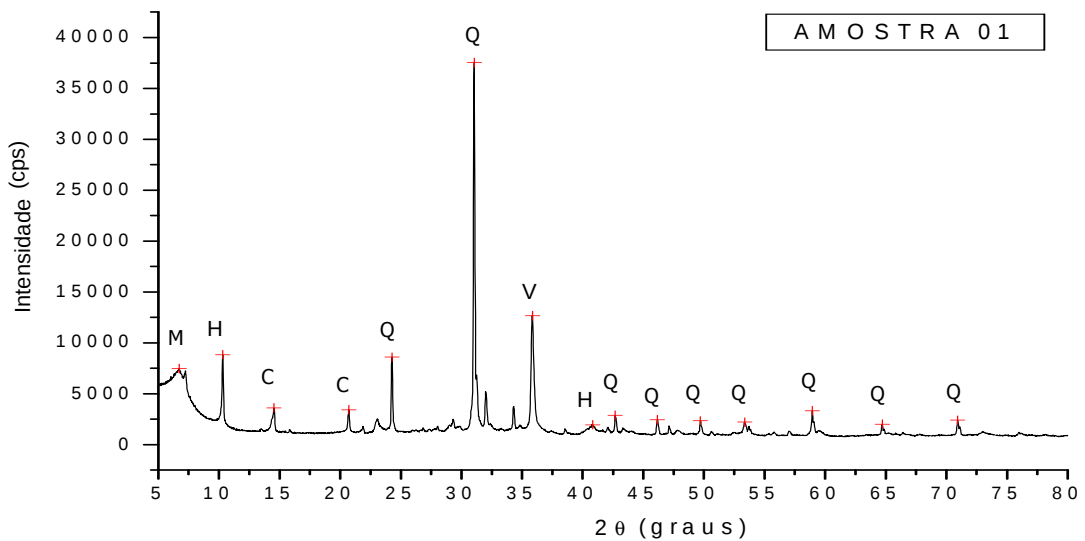


Figura 37. Difratoograma de raios X da amostra 1, C: caulinita; H: halloysita; M: montmorillonita; Q: quartzo; V: vermiculita.

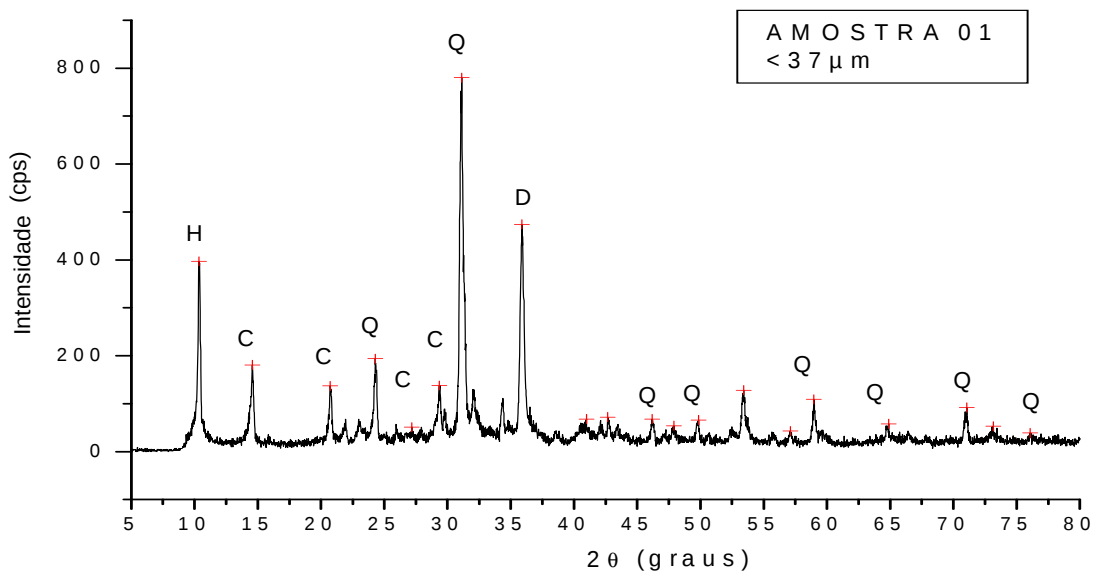


Figura 38. Difratoograma de raios X da amostra 1 da fração menor que 37 μm, C: caulinita; D: dolomita; H: halloysita; Q: quartzo.

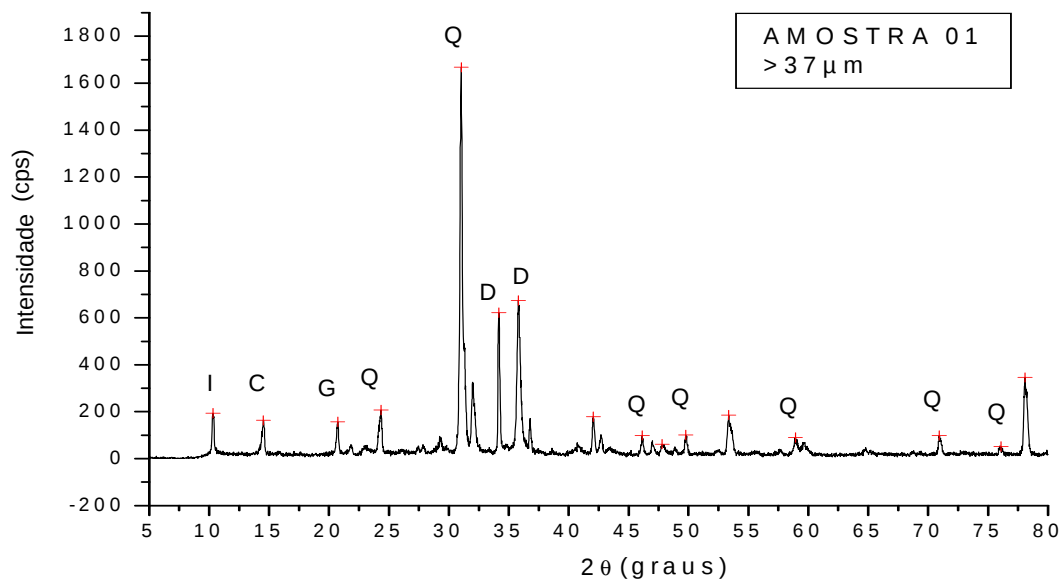


Figura 39. Difratoograma de raios X da amostra 1 da fração maior que 37 μm , C: caulinita; D: dolomita; G: goethita; I: illita Q: quartzo.

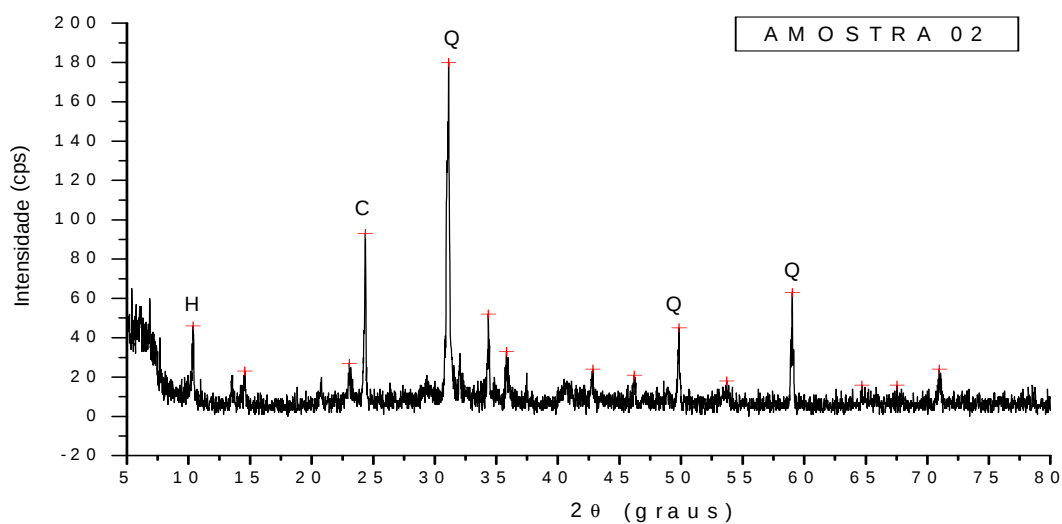


Figura 40. Difratoograma de raios X da amostra 2. C: caulinita; H: halloysita; Q: quartzo.

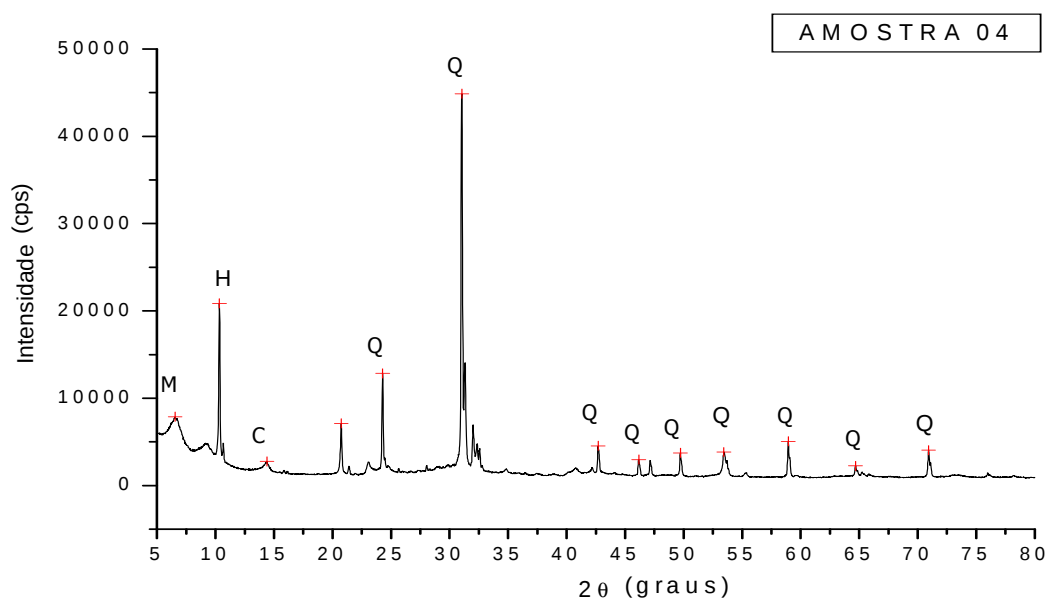


Figura 41. Difratoograma de raios X da amostra 4. C: caulinita; H: halloysita; M: montmorillonita; Q: quartzo.

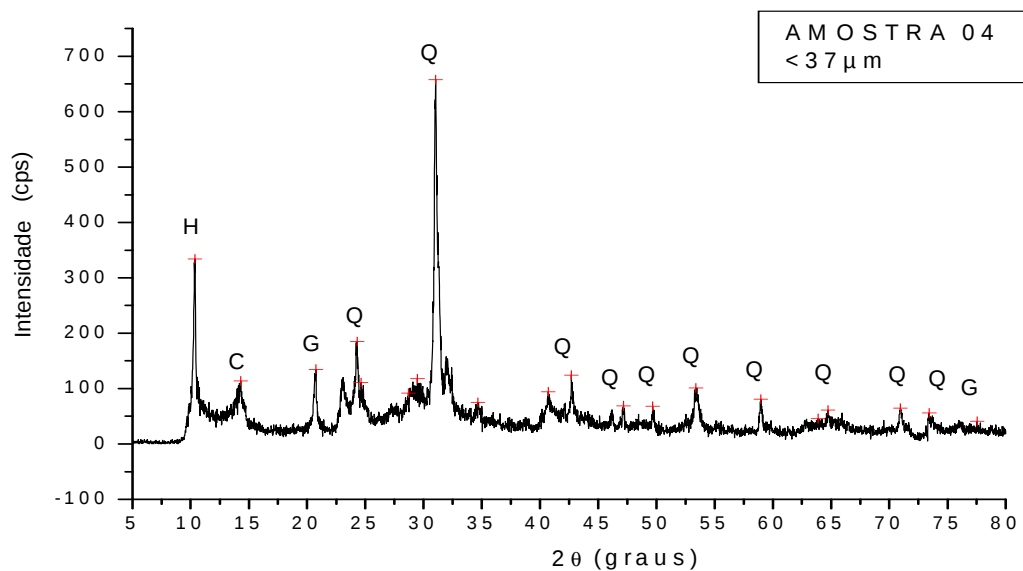


Figura 42. Difratoograma de raios X da amostra 4 da fração menor que 37 μm. C: caulinita; G: goethita; H: halloysita; Q: quartzo.

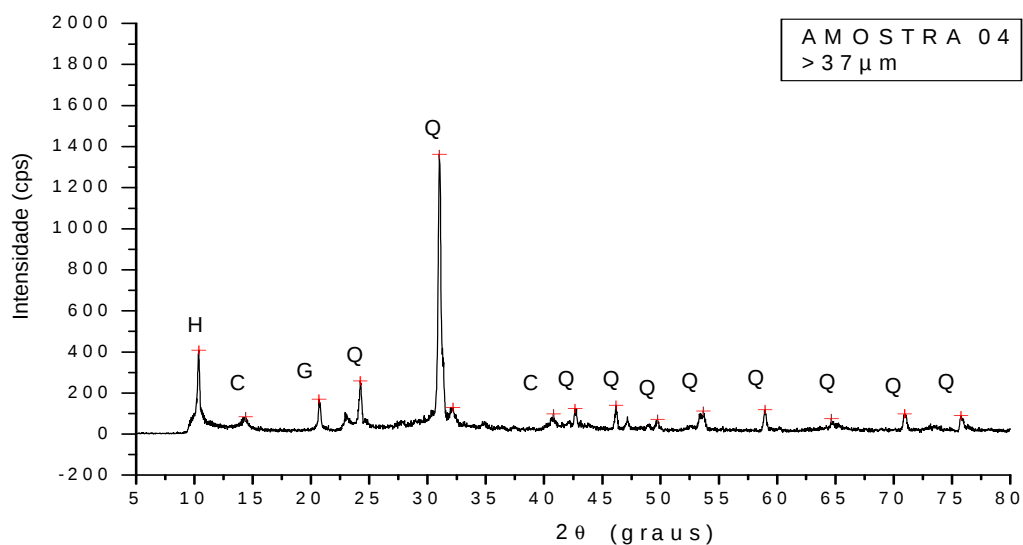


Figura 43. Difratoograma de raios X da amostra 4 da fração maior que 37 μm . C: caulinita; G: goethita; H: halloysita; Q: quartzo.

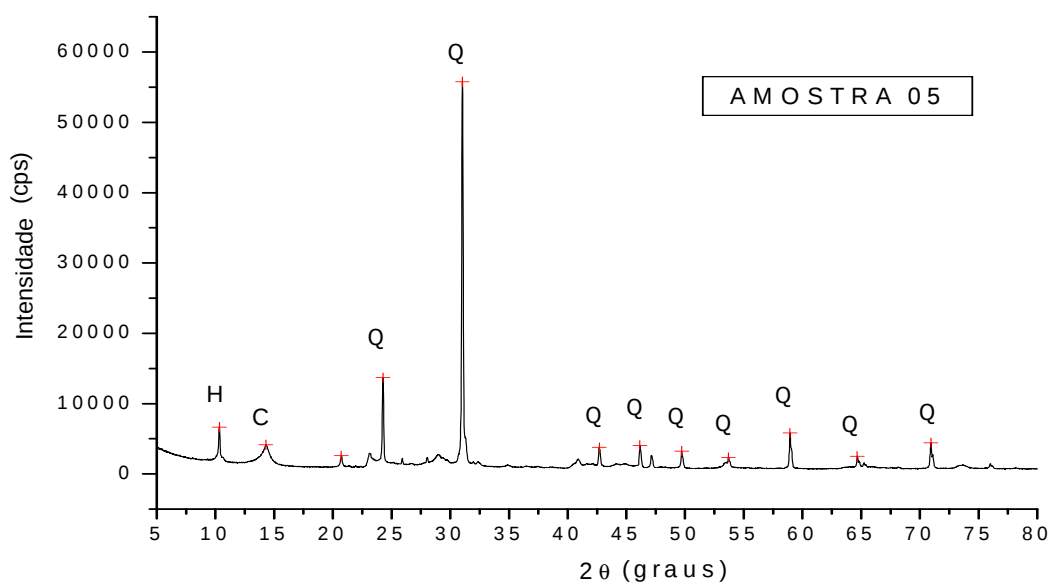


Figura 44. Difratoograma de raios X da amostra 5. C: caulinita; H: halloysita; Q: quartzo.

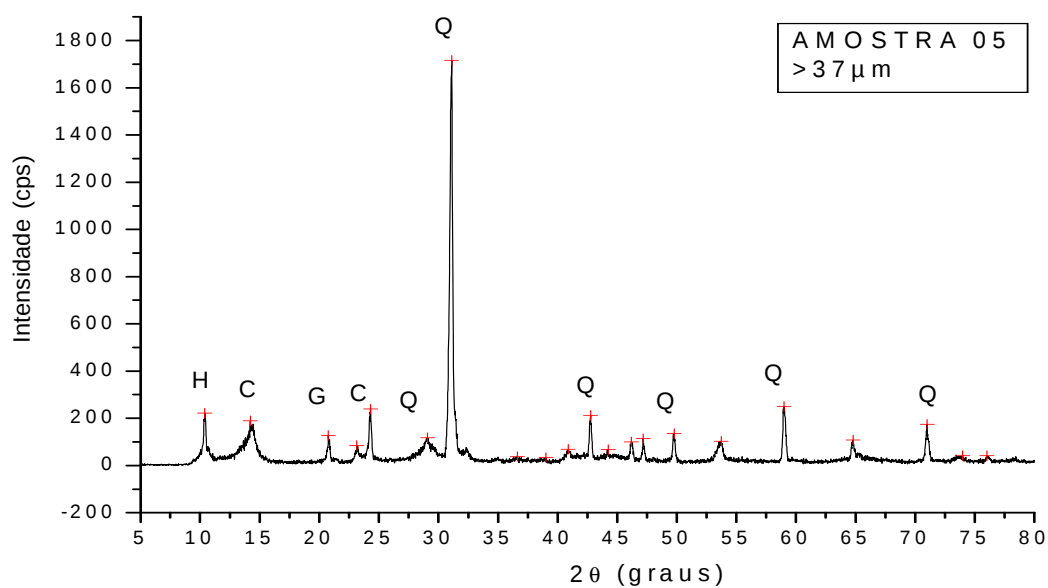


Figura 45. Difratograma de raios X da amostra 5 da fração maior que 37 μm. C: caulinita; G: goethita; H: halloysita; Q: quartzo.

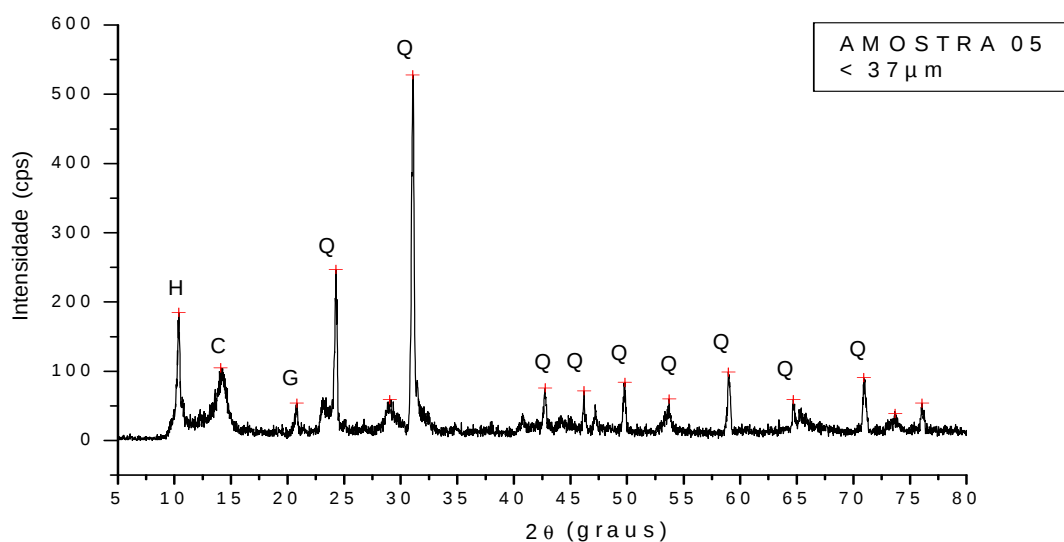


Figura 46. Difratograma de raios X da amostra 5 da fração menor que 37 μm. C: caulinita; G: goethita; H: halloysita; Q: quartzo.

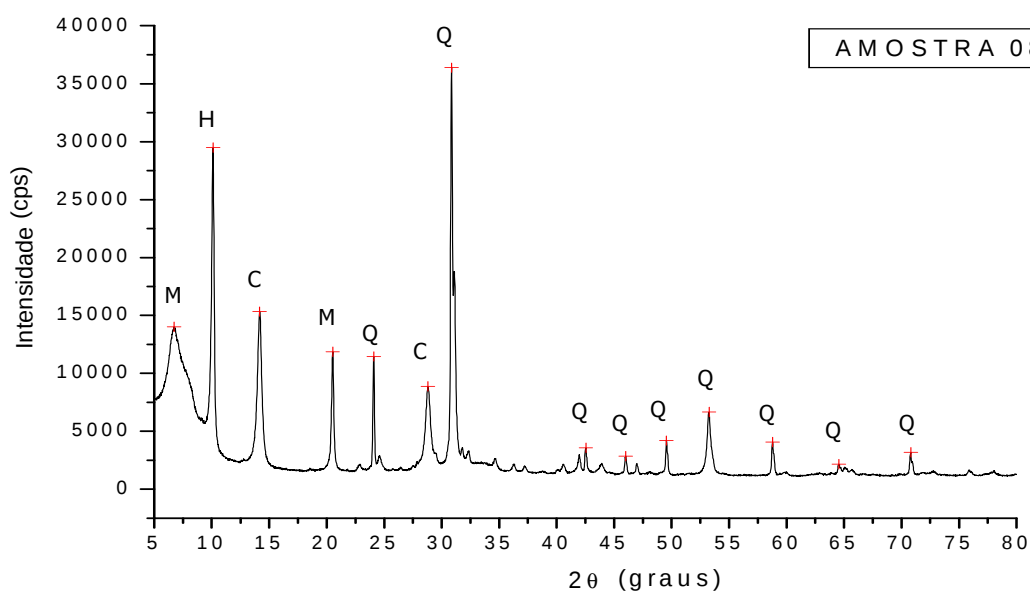


Figura 47. Difratoograma de raios X da amostra 8. C: caulinita; H: halloysita; M: montmorillonita; Q: quartzo.

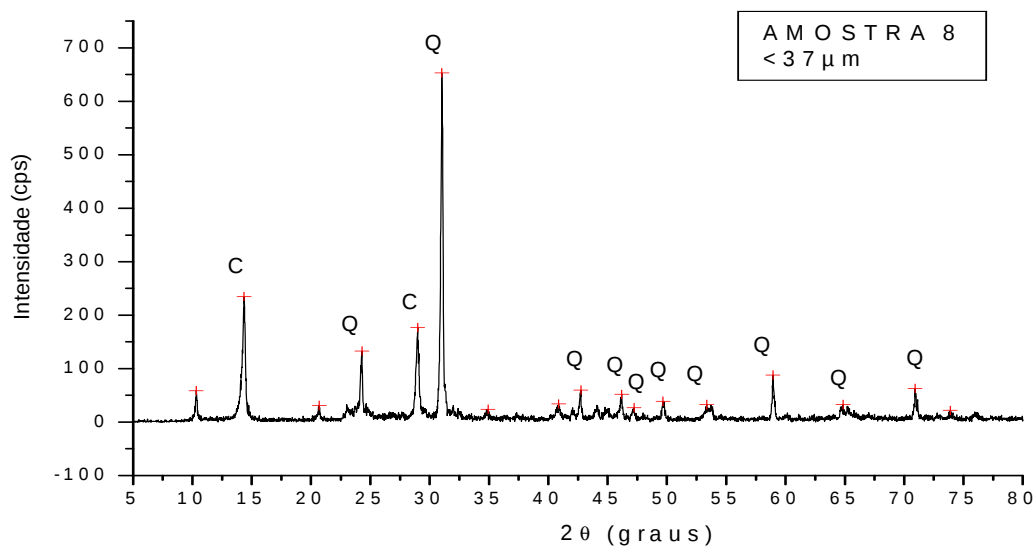


Figura 48. Difratoograma de raios X da amostra 8 da fração menor que 37 μm. C: caulinita; Q: quartzo.

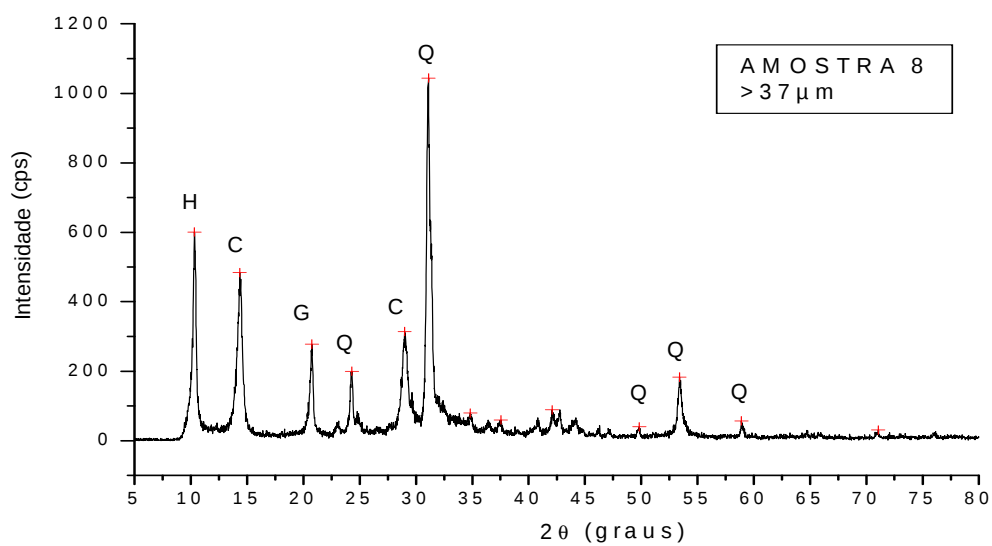


Figura 49. Difratoograma de raios X da amostra 8 da fração maior que 37 μm . C: caulinita; G: goethita; H: halloysita; Q: quartzo.

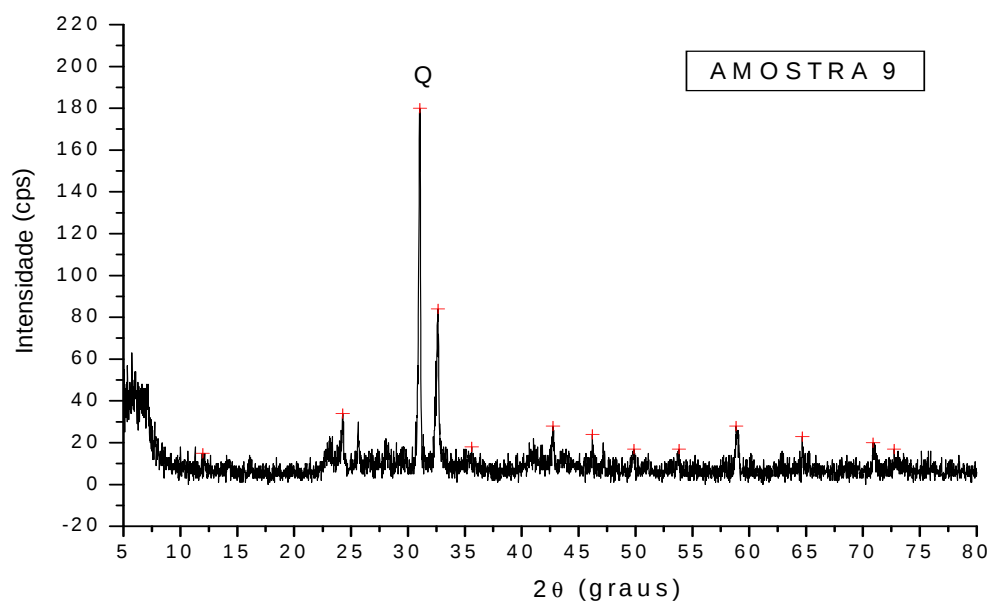


Figura 50. Difratoograma de raios X da amostra 9. Q: quartzo.

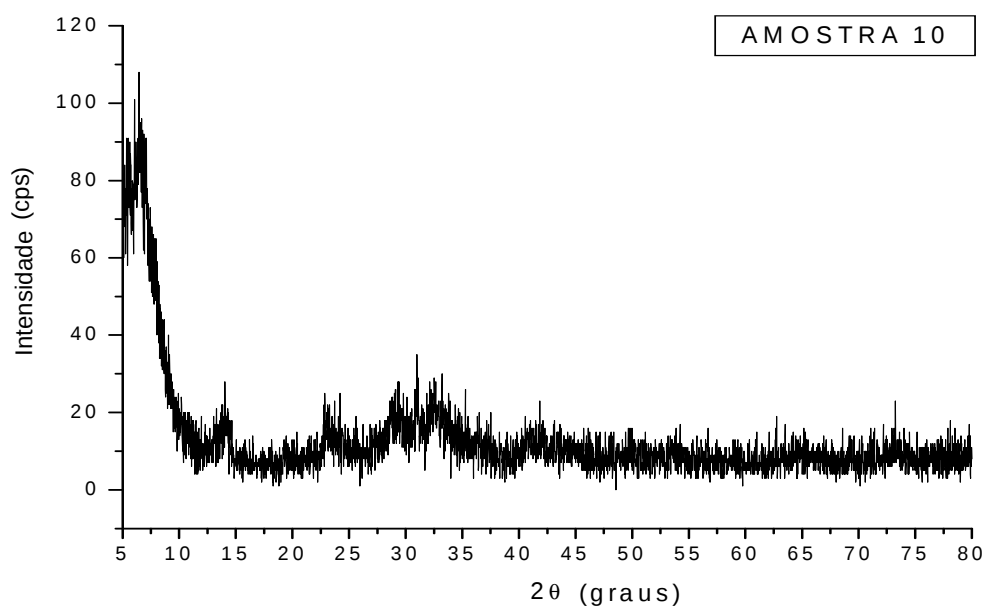


Figura 51. Difratoograma de raios X da amostra 10.

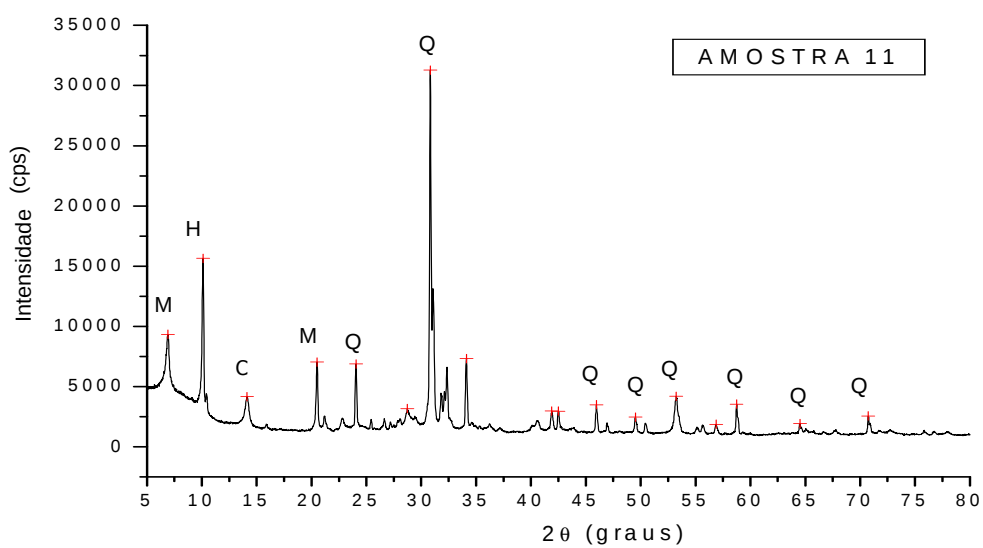


Figura 52. Difratoograma de raios X da amostra 11. C: caulinita; H: halloysita; M: montmorillonita; Q: quartzo.

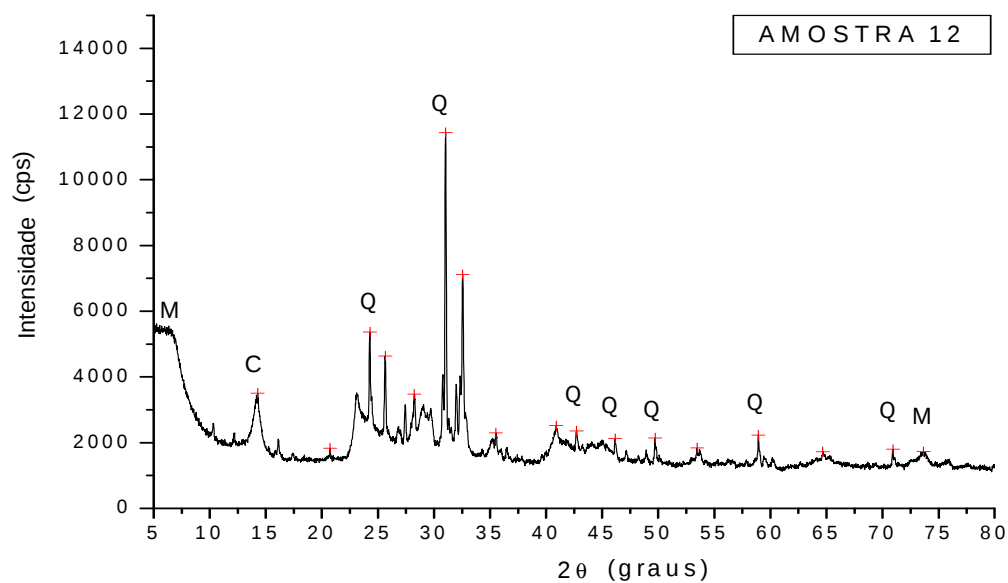


Figura 53. Difratoograma de raios X da amostra 12. C: caulinite; M: montmorillonite; Q: quartzo.

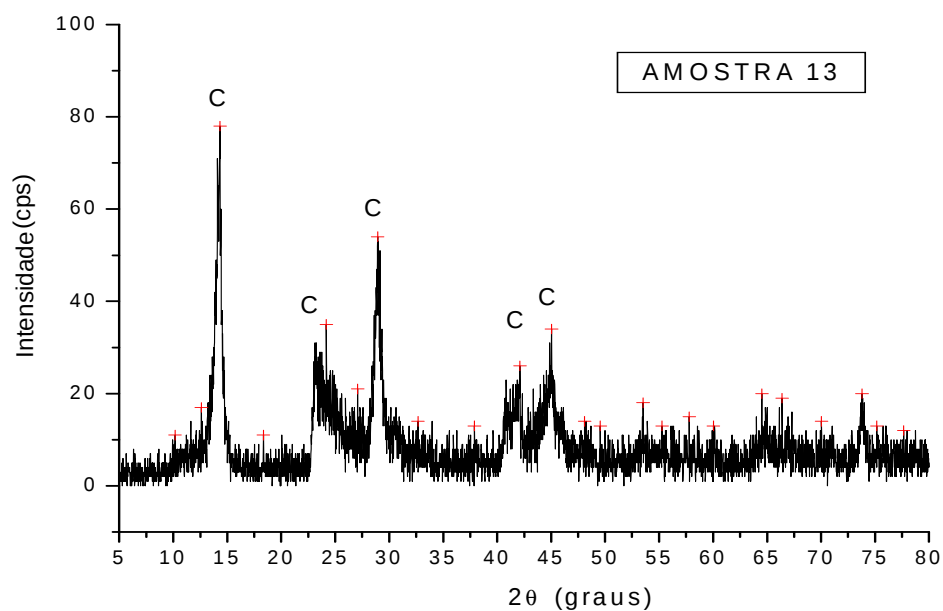


Figura 54. Difratoograma de raios X da amostra 13. C: caulinite.

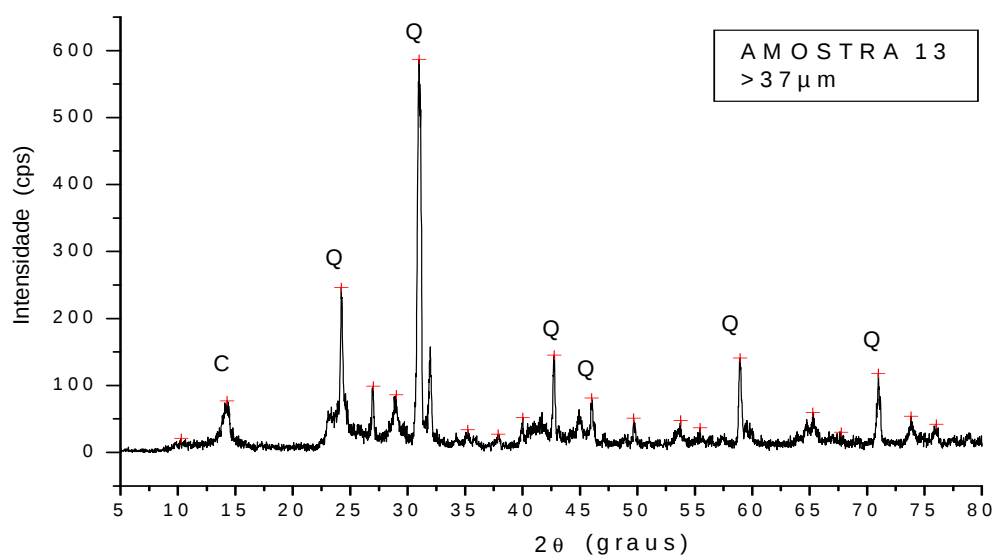


Figura 55. Difratoograma de raios X da amostra 13 da fração maior que 37 μm. C: caulinita; Q: quartzo.

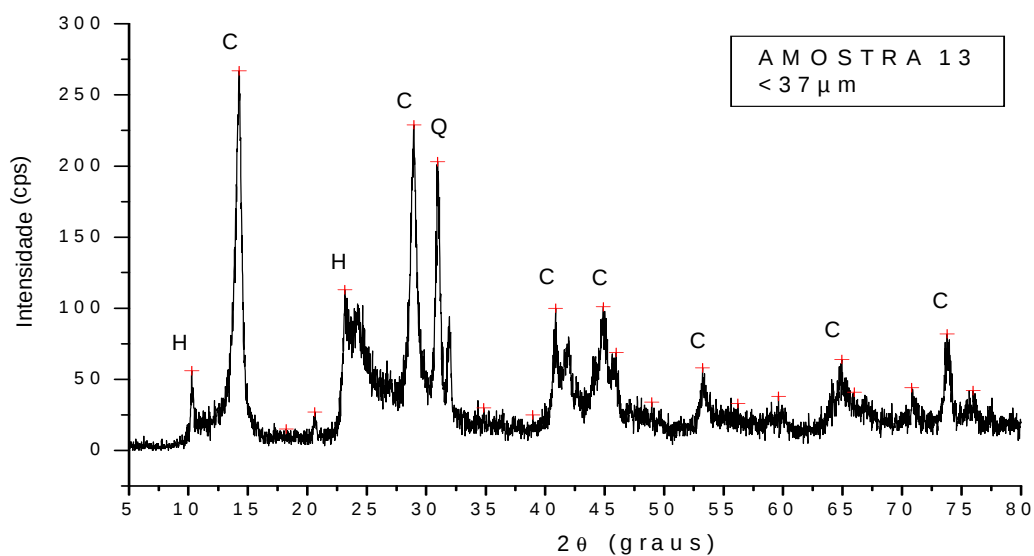


Figura 56. Difratoograma de raios X da amostra 13 da fração menor que 37 μm. C: caulinita; Q: quartzo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS ARGILAS

4.3.1 Análise do tamanho das partículas

Outro aspecto de grande importância na caracterização de uma argila é conhecer a distribuição granulométrica para encontrar as melhores proporções na fabricação de produtos cerâmicos, pois apresenta uma interligação com a plasticidade. Quanto maior for o tamanho das partículas, menor será a plasticidade.

Os resultados do tamanho das partículas obtidos pela técnica de difração a laser estão representados por meio de curvas de frequência, no anexo I. Representa uma média de 3 determinações. Estão classificadas de acordo com a proposta de Wentworth em que as partículas inferiores a 4µm são denominadas argilas, entre 4 a 62 µm de silte e entre 62 a 1000 µm de areia. A Tabela 09 auxilia a visualização dos dados e verifica-se que a porcentagem da fração argila, responsável quase sempre pela plasticidade, variou de 3,89 a 36,5%. Sendo que o maior teor obtido foi para amostra 12. Todas as amostras apresentaram uma tendência a silte com maiores porcentagens nas amostras 6 (85,4%) e 11 (85,4%). Esse destaque a silte revela a presença de argilominerais e quartzo que foram identificados na caracterização mineralógica. No entanto, a amostra 8 do município de Itabaiana, apresentou a menor fração de areia (1,45%), o que destaca a presença dos argilominerais, em especial a caulinita, e uma pequena quantidade de quartzo.

As amostras 1 e 2, município de Nossa Senhora do Socorro, tiveram comportamento similares, pois as partículas apresentaram porcentagem de 3,24% e 3,21% referente a fração argila; 78,9% e 76,2% associado a silte e 17,9% e 20,6% correspondente a fração areia.

As amostras coletadas no município de Siriri, amostras 3, 4 e 5, também assemelham-se com 20,9% a 29,2% das partículas estando entre 62 a 1000µm, 66,9% a 71,2% entre 4 a 62µm e 3,89% a 7,94% abaixo de 4µm.

No município de Itabaiana as amostras que apresentaram a maior quantidade de argila, silte e areia foram: amostra 9 com 30,6% indicando maior plasticidade ao comparar com a amostra 10 que foram coletadas em localidades próximas; 8 com 80,4% e 10 com 42,4%, respectivamente.

A amostra 12, coletada nas proximidades de várzea de afluente do rio Arauá, apresentou uma maior porcentagem da fração argila e um menor teor de areia, em comparação a amostra 13 coletada nas proximidades da rodovia, o que explica sua maior plasticidade.

Das amostras coletadas no município de Santana do São Francisco, a amostra 15 apresentou granulometria mais fina, com 30,7% das partículas abaixo de 4µm e apenas 3,81% referente a fração areia. Por fim, no município de Simão Dias na amostra 20, 28,3% das partículas estão abaixo de 4µm, a amostra 19 apresentou maior porcentagem de silte com 74,7% e a amostra 22 maior teor de areia com 36,1%.

Tabela 09. Distribuição granulométrica das amostras de argilas do estado de Sergipe de acordo com a proposta de Wentworth.

AMOSTRA	ARGILA (< 4 µm)	SILTE (4 a 62 µm)	AREIA (62 a 1000 µm)
1	17,9%	78,9%	3,24%
2	20,6%	76,2%	3,21%
3	3,89%	66,9%	29,2%
4	5,18%	69,6%	25,2%
5	7,94%	71,2%	20,9%
6	7,91%	85,4%	6,69%
7	4,58%	60,7%	34,7%
8	18,2%	80,4%	1,45%
9	30,6%	45,1%	24,2%
10	12,0%	45,6%	42,4%
11	10,6%	85,4%	3,96%
12	36,5%	58,8%	4,71%
13	12,1%	60,4%	27,5%
14	15,7%	77,3%	6,97%
15	30,7%	65,5%	3,81%
16	15,5%	70,5%	14,1%
17	22,1%	65,6%	12,3%
18	28,0%	64,7%	7,25%
19	9,16%	74,7%	16,1%
20	28,3%	56,0%	15,4%
21	14,4%	64,4%	21,2%
22	8,30%	55,6%	36,1%

4.3.2 Plasticidade

Dentre os fatores que afetam a plasticidade destacam-se a mineralogia e a granulometria das amostras. A plasticidade decorre das partículas mais finas das matéria primas e o seu excesso causa trincas de secagem. Os valores obtidos do limite de plasticidade - LP (Tabela 10) estão na faixa de $19,9 \pm 0,8\%$ a $30,1 \pm 0,5\%$, dentro do intervalo estabelecido para cerâmica vermelha que é de 15 a 30%, de acordo com Macedo *et al* (2008). A amostra 1 apresentou uma exceção com um valor um pouco superior, equivalente a $31,3 \pm 0,6\%$ indicando uma elevada plasticidade em relação as demais, provavelmente está associado a esse fato, a baixa porcentagem de areia e também a presença do argilomineral

montmorillonita, que apesar de sua baixa concentração a sua presença pode estar associada ao maior valor de plasticidade, uma vez que as montmorilloníticas são bastante plásticas.

As amostras pertencentes ao município de Siriri, amostras 3, 4 e 5, apresentaram uma menor plasticidade em comparação a Nossa Senhora do Socorro por apresentar maior concentração de areia, consequentemente a presença considerável de quartzo (SiO_2). Na amostra 6 verificou-se a menor porcentagem de plasticidade, $19,9 \pm 0,8\%$, provavelmente referente também ao quartzo e relacionado a fração silte que resultou mais elevada porcentagem dentre as amostras. Vale ressaltar que o quartzo geralmente encontra-se na fração areia e fração silte.

As amostras 7, 8, 9, 10 (Itabaiana) e 19, 20, 21, 22 (Simão Dias), pertencentes a Formação Frei Paulo apresentaram valores semelhantes de plasticidade com $20,3 \pm 1,1\%$ a $27,3 \pm 0,4\%$ e $21,2 \pm 0,8\%$ a $28,0 \pm 0,2\%$ de LP, respectivamente.

Os resultados do LP das amostras 12 e 13 (Itabaianinha) são $25,2 \pm 1,2\%$ e $23,8 \pm 1,6\%$, respectivamente. A maior porcentagem da amostra 12 também está correlacionada a maior concentração da fração argila, uma vez que foi coletada em região de várzea.

Em relação as amostras coletadas no município de Santana do São Francisco, a amostra 17 que é bastante utilizada pelos artesãos, apresentou um LP de $30,1 \pm 0,5\%$, fato atribuído também ao local de coleta, pois pertence a área de várzea, e alto teor de argila, consequentemente mais plástica.

Tabela 10. Limite de plasticidade das amostras argilosas do estado de Sergipe (média±desvio padrão, n=3)

Amostra	Limite de Plasticidade (%)
1	31,3 ± 0,6
2	29,1 ± 0,2
3	24,8 ± 0,2
4	27,2 ± 0,6
5	21,4 ± 0,2
6	19,9 ± 0,8
7	24,8 ± 2,3
8	27,3 ± 0,4
9	25,9 ± 0,8
10	20,3 ± 1,1
11	23,6 ± 0,3
12	25,2 ± 1,2
13	23,8 ± 1,6
14	23,7 ± 0,3
15	23,3 ± 0,4
16	21,5 ± 0,4
17	30,1 ± 0,5
18	24,7 ± 0,4
19	28,0 ± 0,2
20	21,2 ± 0,8
21	27,0 ± 1,4
22	27,3 ± 0,0

5 CONCLUSÕES

Esse trabalho visou determinar as principais características mineralógicas, químicas e físicas dos depósitos argilosos do estado de Sergipe.

A mineralogia das argilas inclui como argilominerais predominantes a caulinita e a halloysita, com presença de outros minerais como goethita, dolomita, vermiculita, além de mineral não argiloso como quartzo.

A composição química determinada através da espectrometria de fluorescência de raios X revelou o predomínio de aluminossilicatos e mostrou a seguinte variação(%): SiO₂ 49,5–77,1; Al₂O₃ 10,4-28,3; Fe₂O₃ 1,02-10,2; TiO₂ 0,41-1,25; P₂O₅ 0,04-0,20; CaO 0,03-7,93; MgO 0,10-3,22; Na₂O 0,04-2,31; K₂O 0,74-3,84. Foi observada elevada concentração de óxidos fundentes nas amostras 1, 2 e 11, correspondente aos municípios de Nossa Senhora do Socorro e Laranjeiras e altos teores de Fe₂O₃ podendo propiciar tonalidades avermelhadas após queima da massa cerâmica.

A Análise de Componentes Principais aplicada aos dados químicos das amostras permitiu agrupar os depósitos argilosos em três grandes grupos: o Grupo I formado pelas amostras 1, 2, 3, 4, 9 e 10, pertencentes aos municípios de Nossa Senhora do Socorro, Siriri e Itabaiana, com teor elevado de fundentes; o Grupo II formado pelas amostras 5, 7, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20 e 21, correspondentes aos municípios de Siriri, Itabaiana, Itabaianinha, Santana do São Francisco e Simão Dias, com maiores concentrações de Fe₂O₃ e Grupo III formado pelas amostras 6, 8, 19 e 22, pertencente aos municípios de Cedro de São João, Itabaiana e Simão Dias, com maiores concentrações de SiO₂. Essa separação permite orientar melhor a escolha das argilas a serem utilizadas na preparação das massas cerâmicas.

O tamanho das partículas determinado por difração a laser indicou a predominância da fração silte (45,1%-85,4%) confirmando que as amostras são compostas essencialmente por argilominerais e quartzo. O quartzo observado em todas as amostras age como redutor de plasticidade, podendo ser um dos motivos para a obtenção de limites de plasticidade adequados para cerâmica vermelha.

Os valores do limite de plasticidade variaram de 19,9 a 30,1% e estão dentro do intervalo de 15 a 30% que é o recomendado para utilização em cerâmica vermelha.

Com base nos resultados obtidos, fica evidente que os depósitos argilosos estudados são apropriados para formulação das massas a serem usadas na produção de cerâmica vermelha.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, 48, p. 34-37, 2002.
- ALVES, D.B. Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise dos argilominerais por DRX. Aplicação nos folhelhos cretáceos do Flanco Noroeste da Bacia da Foz do Amazonas. 1990. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ANDRADE, F.A.; QURESHI, H.A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, 51, p. 1-7, 2011.
- ANDRADE, M.C.; SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; BUOSO, A. Rochas e minerais para cerâmica de revestimento. *In*: Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Lins, F.A.F, 2008. Cap.32, p. 723-745.
- ARANHA, I.B. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira e Normas Técnicas. NBR 7180. Determinação do limite de plasticidade – método de ensaio, Rio de Janeiro, RJ, 1984.
- BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOUSSE, F.; MHIRI, T.; DAOUD, A. Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. **Materials Characterization**, 59, p. 1613-1622, 2008.
- BAIN, D.C.; MCHARDY, W.J.; LACHOWSKI, E.E. X-ray fluorescence spectroscopy and microanalysis. *In*: Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Londres: Wilson, M.J. 1994. Cap. 7, p. 260-333.
- BERTIN, E. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. New York, London, 1970.
- BEUSELINCK, L.; GOVERS, G.; POESEN, J.; DEGRAER, G.; FROYEN, L. Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. **Catena**, 32, p. 193-208, 1998.
- BOULET, P.; GREENWELL, H.C.; STACKHOUSE, S.; COVENEY, P.V. Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, 762, p.33-48, 2006.
- BRANCO, P.M. Dicionário de Mineralogia e Gemologia. São Paulo, 2008.
- CABRAL JUNIOR, M.; DEL MONTE, E.; MOTTA, J.F.M.; SINTONI, A.; SUSLICK, S.; Arranjos Produtivos Mínero-Cerâmicos e o Desenvolvimento Econômico: Caso do APL de Socorro – SP. **Cerâmica Industrial**, 11, p. 24-29, 2006.

CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J.F.M.; ALMEIDA, A.S.; TANNO, L.C. Argila para Cerâmica Vermelha. In: Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Lins, F.A.F. 2008. Cap. 33, p. 747-770.

CABRAL JUNIOR, M.; TANNO, L.C.; SINTONI, A.; MOTTA, J.F.M.; COELHO, J.M. A mineração de argila para cerâmica vermelha no Brasil. **Brasil Mineral**, n. 294, p. 46-57, 2010.

CAMPOS, L.F.A.; MACEDO, R.S.; KIYOHARA, P.K.; FERREIRA, H.C. Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. **Cerâmica**, 45, p. 295-302, 1999.

CELIK, H. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. **Applied Clay Science**, 50, p. 245-254, 2010.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, 30, p. 146-152, 2007.

COUTO, H.J.B.; NUNES, D.G.; NEUMANN, R.; FRANÇA, S.C.A. Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique. **Minerals Engineering**, 22, p. 330-335, 2009.

DI STEFANO, C.; FERRO, V.; MIRABILE, S. Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods. **Biosystems Engineering**, 106, p. 205-215, 2010.

DIAS, J.A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve Faro, 2004.

DUTRA, R.P.S.; ARAÚJO, P.A.S.; MACEDO, R.M.P.R.; NASCIMENTO, R.M.; GOMES, U.U.; MARTINELLI, A.E.; PASKOCIMAS, C.A. Desenvolvimento de Formulações de Massas para a Indústria de Cerâmica Vermelha do Rio Grande do Norte. **Cerâmica Industrial**, 11, p.41-46, 2006.

GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GRUN, E. Caracterização de argilas provenientes de Canelinha/SC e estudo de formulações de massas cerâmicas. 2007. 60f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

HAN, X.Y.; ZHUO, S.J.; SHEN, R.X.; WANG, P.L.; JI, A. Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, 97, p 68-74, 2006.

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>, acessado em 30 de junho de 2010.

LOYOLA, L.C. As argilas e a cerâmica vermelha. MINEROPAR-Minerais do Paraná. Curitiba, 2004, 45p.

- LUZ, A.B.; CAMPOS, A.R.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO, L.C.; SCORZELLI, R.B. Argila-Caulim. In: Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Lins, F.A.F, 2008. Cap. 12, p. 255-294.
- LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H. Argila – Bentonita. In: Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Lins, F.A.F. 2008. Cap. 11, p. 239-253.
- MACEDO, R.M.P.R. Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas. 2007. 103f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- MACEDO, R.S.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, 54, p.411-417, 2008.
- MAS, E. **Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha**. Editora Pólo Produções LTDA., São Paulo, 2002, 191p.
- MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, 55, p. 163-169, 2009.
- MODESTO, C.O.; BERNARDIN, A.M. Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method. **Applied Clay Science**, 40, p. 15-19, 2008.
- MOHSEN, Q.; EL-MAGHRABY, A. Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area. **Arabian Journal of Chemistry**, 3, p. 271-277, 2010.
- MOORE, D.M.; REYNOLDS JUNIOR, R.C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford University Press, New York, 332 p. 1989.
- MOTTA, J.F.M.; LUZ, A.B.; BALTAR, C.A.M.; BEZERRA, M.S.; CABRAL JÚNIOR, M.; COELHO, J.M. Argila plástica para cerâmica branca. In: Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Lins, F.A.F, 2008. Cap. 34, p. 771-791.
- MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L.C.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, 9, p. 33-46, 2004.
- MURRAY, H.H. Clays in Industry. In: A Clay Odyssey 2001. Domínguez, E.A.; Mas, G.R.; Cravero, F. Elsevier, 2001, p.3-14.
- NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER NETO, A.; Caracterização Tecnológica de Minérios. In: Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; Almeida, S.L.M, 2004. Cap. 3, p.55-109.
- ONAL, M.; SARIKAYA, Y. Some physicochemical properties of a Clay containing smectite and palygorskite. **Applied Clay Science**, 44, p. 161-165, 2009.
- PEÇANHA JUNIOR, L.A.F. Reformulação de massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes. 2006. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos

Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ.

POPPE, L.J.; PASKEVICH, V.F.; HATHAWAY, J.C.; BLACKWOOD, D.S. **A Laboratory Manual for X-ray Powder Diffraction: Individual Clay Minerals**. U.S. Geological Survey. Disponível em <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041>, acessado em 15 de maio de 2010.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F.G. Importância da Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, 02, p.31-35, 1997.

RIELLA, H.G.; FRANJINDLICH, E.U. de C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, 7, p. 33-36, 2002.

SALVADOR, V.L.R. Curso ministrado pela Dra. Vera no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS/SE; intitulado “Introdução à Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X”, em 22 de abril de 2010.

SALVADOR, V.L.R. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X. In: Química Forense: Sob Olhares Eletrônicos. Campinas/SP: Alexiou, A.D.P.; Faria, D.L.A.; Toma, H.E.; Sarkis, J.E.S.; Souza, L.W.C.; Branco, M.O.; Salvador, V.L.R, 2006. Cap. 3, p. 73-114.

SAMUDIO PÉREZ, C.A.; PADUANI, C.; ARDISSON, J.D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. Caracterização de massas cerâmicas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha em São Domingos do Sul – RS. **Cerâmica Industrial**, 15, p. 38-43, 2010.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas**. Edgard Blucher, São Paulo, 1975.

SCAPIN, M.A. Aplicação da difração e fluorescência de raios x (WDXRF): Ensaio em Argilominerais. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2003.

SERGIPE. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico e da Ciência e Tecnologia. **Plano de Desenvolvimento do Arranjo Produtivo de Cerâmica Vermelha Sergipana – APL-SE**. Sergipe, 2008. 20p.

SHRESTHA, S.; KAZAMA, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. **Environmental Modelling e Software**, 22, p 464-475, 2007.

SOUZA SANTOS, P. Industrial clays of Brazil: a review. In: A Clay Odyssey 2001. Domínguez, E.A.; Mas, G.R.; Cravero, F. 2001, p.23-30.

SOUZA, G.P.; SOUSA, S.J.G.; TERRONES, L.A.H.; HOLANDA, J.N.F. Mineralogical analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic. **Cerâmica**, 51, p.381-386, 2005.

SUGUIO, K. 1973. **Introdução à sedimentologia**. Editora Edgard Blucher, São Paulo-SP, 317 p.

TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, S.A.; MOURA, C.A.I. Mineralogical characterization of clays used in the structural ceramic industry in west of S.Paulo State, Brazil. **Cerâmica**, 47, p.204-207, 2001.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com maior valor Agregado. **Química Nova**, 32, p.809-817, 2009.

TOMAZETTI, R.R. Análise da produção de cerâmica vermelha da região central do estado do Rio Grande do Sul. 190f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil), Santa Maria, RS, 2003.

UDDIN, F. Clays, Nanoclays and Montmorillonite Minerals. **Metallurgical and materials transactions A**, 39A, p.2804-2814, 2008.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N.; DUAİLBI FH, J. Considerações sobre o uso da granulometria como parâmetro de controle de uma argila sedimentar. **Cerâmica Industrial**, 10, p. 23-26, 2005.

VIEIRA, C.M.F.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S.N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Construction and Building Materials**, 22, p.781-787, 2008.

ANEXO

ANEXO I

Curvas de frequência da distribuição do tamanho de partículas de acordo com a classificação de Wentworth: argila (<4µm); silte (>4µm e <62µm); areia (>62µm e <1000µm).

