



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**JOEL PEDROSA SOUSA**

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ARGILAS UTILIZADAS NA  
FABRICAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA NO MÚNICIPIO DO CRATO –  
CEARÁ.**

**FORTALEZA**

**2017**

JOEL PEDROSA SOUSA

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ARGILAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO  
DE CERÂMICA VERMELHA NO MÚNICIPIO DO CRATO – CEARÁ.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Geociências.  
Área de Concentração: Geologia e Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto.

**FORTALEZA**  
**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S697c Sousa, Joel Pedrosa.  
Caracterização tecnológica de argilas utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha no município do Crato-Ceará / Joel Pedrosa Sousa. – 2017.  
92 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. José de Aratijo Nogueira Neto.
1. Argilas. 2. Difração de Raios X. 3. Fluorescência de Raios X. 4. Colorimetria. 5. Bacia do Araripe. I. Título.

CDD 551

---

JOEL PEDROSA SOUSA

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ARGILAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO  
DE CERÂMICA VERMELHA NO MUNICÍPIO DO CRATO – CEARÁ.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Geociências.  
Área de Concentração: Geologia e Recursos Minerais.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Irani Clezar Mattos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ricardo Emilio Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais e familiares.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por cada dia de aprendizado para a vida.

Aos meus pais, Raimundo Ferreira e Vera Lúcia, em especial a ela que tanto me apoiou, sonhou e acreditou.

Ao meu Irmão Johab Pedrosa pelo apoio.

A minha esposa Yrlla pela compreensão e carinho dedicados.

A minha filha Ana Beatriz

Aos professores Dr. José de Araújo Nogueira Neto e Dr. José Marcos Sasaki pela confiança e dedicação dispensados.

Aos professores César Veríssimo, Tereza, Wellington, Daniel, Afonso, Beltrão, Cynthia, Michel Arthaud (*in memorian*), Irani, Clóvis, Otaciel, Wagner, Itabaraci e César Martineli (*in memorian*) pelos conhecimentos transmitidos.

A “Elite da sala do Zeca” (Diones, Agnaldo, Cecílio, Wolker) por todo o apoio e companheirismo durante toda a graduação. Ao Leal, Valmi, Lobim, e as Tias Mara, Verônica e Márcia pelas inúmeras ajudas.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Raios-X: Ana, Thiago, Diego, Edipo, Cassio, Marcus, Marcelo, Tereza, Edilan, Erandir, Mateus e Nelcione.

Ao amigo e pastor Ronaldo Pereira pelo apoio e ensinamentos.

Aos amigos do Departamento de Física Ismael, Edmar, Carminha, Edilson Sales, Felipe e Antônio, Jone.

Aos Geólogos Artur Andrade (DNPM/Crato) e Idalécio Freitas (Geopark Araripe) pela enorme colaboração na execução das etapas de campo deste trabalho.

As indústrias: Cerâmica Gomes de Mattos Ltda., Cerâmica Cristal Ltda. e Cemonte Cerâmica Monte Alegre Ltda., pela cessão das matérias primas utilizadas na execução deste trabalho.

“Voltei-me, e vi, debaixo do sol, que não é dos ligeiros a carreira, nem dos valentes a peleja, nem tão-pouco dos sábios o pão, nem ainda dos prudentes a riqueza, nem dos entendidos o favor, mas que o tempo e a sorte pertencem a todos.” (Ec. 9.11).

## RESUMO

O trabalho consiste em realizar análises das propriedades físicas e químicas de argilas de três indústrias no município do Crato-CE. A extração está localizada na Formação Rio da Batateira da Bacia do Araripe. Para determinação das propriedades físicas foram fabricados corpos de prova, os quais passaram por ensaios granulométricos, identificação dos limites de plasticidade, de liquidez e os índices de plasticidade. Também foram definidos os patamares de temperatura de queima ideal para as indústrias em estudo, com base nos resultados obtidos nos ensaios de perda de massa ao fogo, retração linear e absorção de água. Para completar os ensaios físicos foram definidos a resistência à flexão desses corpos de prova na cor, com o objetivo de avaliar a influência da quantidade dos óxidos de ferro na coloração das massas cerâmicas. Além de verificar a contribuição das condições de queima na formação da cor dos corpos de prova foram realizadas análises colorimétricas no material queimado. A análise química das amostras, realizada por técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e A análise Termogravimétricas (TGA), apontaram a presença de minerais constituintes, como quartzo, muscovita, caulinita, minerais do grupo das esmectitas, ilitas e ortoclásio. Utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Mössbauer foi possível observar a morfologia de alguns argilominerais presentes e ainda definir a presença de óxidos e hidróxidos de ferro nas massas cerâmicas estudadas. Foi observado ainda que as massas cerâmicas que tiveram adição de K-feldspato entre teores de 10% e 15% obtiveram menores índices de retração linear e absorção de água. Ao analisar os resultados físicos e químicos pode-se afirmar que as massas cerâmicas estudadas possuem qualidade para a produção de blocos estruturais e telhas prensadas, já que as características de retração linear (RL) e perda de massa ao fogo estão dentro dos parâmetros recomendados para a fabricação dos mesmos.

**Palavras-chave:** Argilas. Difração. Fluorescência. Raios-X. Colorimetria. Bacia do Araripe.



## ABSTRACT

This work consists of analyzing the physical and chemical properties of clays from three industries in the city of Crato-CE. The extraction area is located in the Rio da Batateira Formation of the Araripe Basin. Samples had been made to determinate the physical properties of the material, which passed through granulometric tests, identification of the limit of plasticity, limit of liquidity and plasticity index. It has been also defined the ideal burning temperature levels for the industries under study based on the results obtained in the tests of loss of ignition, linear retraction and water absorption. To complete the physical tests, the flexural strength of these specimens was determined in the color, in order to evaluate the influence of the amount of iron oxides in the coloring of the ceramic masses. In addition, to verify the contribution of the burning conditions in the color formation of the specimens were performed colorimetric analysis in the burnt material. The chemical analysis of the samples, performed by X-Rays Diffraction (XRD), X-Rays Fluorescence (XRF) and Thermogravimetric Analysis (TGA), showed the presence of constituent minerals, such as quartz, muscovite, kaolinite, minerals of the smectite group, illite and orthoclase. Using the Scanning Electron Microscopy (SEM) and Mössbauer spectroscopy techniques has been possible to observe the morphology of some clayminerals present, and to define the presence of iron oxides and hydroxides in the studied ceramic masses. It has been also observed that the ceramic masses that had addition of 10 to 15% of potassic feldspar obtained lower rates of linear retraction and water absorption. When analyzing the physical and chemical results it can be stated that the ceramic masses studied have quality for the production of structural blocks and pressed roof tiles, since the characteristics of linear retraction (LR) and fire mass loss are within the recommended parameters for the manufacture of them.

**Keywords:** Clays. Diffraction. Fluorescence. X-Rays. Colorimetry. Araripe Basin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Mapa de localização.....	18
Figura 2	– Mapa de localização da Bacia do Araripe com suas principais localidades e limites territoriais indicadas.....	20
Figura 3	– Esquema ilustrativo da evolução tectônica das bacias <i>riftes</i> do Vale do Cariri.....	22
Figura 4	– Arranjo estrutural e distribuição das bacias <i>riftes</i> do Vale do Cariri no Nordeste central do Brasil. Linhas espessas representam os principais lineamentos estruturais proterozóicos; 1) Distribuição dos <i>riftes</i> neocomianos; 2) Sedimentos Paleozoicos – Bacia do Parnaíba; 3) Sedimentos Pós- <i>riftes</i> ; A) Bacia do Araripe; A1) Sub-Bacia de Feira Nova; A2) Sub-bacia do Crato; I) Iguatu; MV) Malhada Vermelha; LC) Lima Campos; Icó) Bacia de Icó; RP) Bacia Rio do Peixe; RP1) Sub-bacia Brejo das Freiras; RP2) Sub-bacia de Souza.....	23
Figura 5	– Carta crono-estratigráfica da Bacia do Araripe.....	26
Figura 6	– Corpos de prova.....	35
Figura 7	– Fluxograma das etapas de trabalho.....	36
Figura 8	– Exemplo da aplicação do método Pipetagem.....	37
Figura 9	– Transições e emissões em FRX.....	39
Figura 10	– Diagrama esquemático de um difratômetro.....	41
Figura 11	– Gráfico de Limite de Liquidez (LL).....	44
Figura 12	– Corpos-de-prova em ensaio de absorção de água.....	47
Figura 13	– Ilustração do ensaio Flexão.....	48
Figura 14	– Diagrama de classificação de solos.....	49
Figura 15	– Gráfico de absorção de água.....	51
Figura 16	– Gráfico de porosidade aparente.....	52
Figura 17	– Gráfico de flexão de três pontos.....	52

Figura 18	– Gráfico de Retração Linear.....	53
Figura 19	– A) Retração linear influenciada pela temperatura. B) Retração linear em função da composição da massa.....	54
Figura 20	– TG-DSC Amostra CA NAT.....	55
Figura 21	– TG-DSC CC NAT.....	55
Figura 22	– TG-DSC CB NAT.....	56
Figura 23	– Difratoograma de massa cerâmica utilizada pela Cerâmica "A" Esmectita (Sme), Ilita (ILL), Caulinita (Kln), Quartzo (Qtz) e Magnetita (Mag).....	57
Figura 24	– Difratoograma da cerâmica "A" com diferentes tratamentos. Natural, separação por Pipetagem, Glicolada, e calcinada a 500°C.....	58
Figura 25	– Difratoograma da cerâmica "A" na fração argila com mineralogia identificada: Nont – Nontronita, ILL – Ilita, FeO – Óxido de Ferro e Qtz – Quartzo.....	58
Figura 26	– Difratoograma comparativos entre amostra natural obtida por pipetagem e a amostra "A" glicolada.....	58
Figura 27	– Difratoograma da cerâmica "B" na fração argila com mineralogia identificada: Nont – Nontronita, ILL – Ilita, FeO – Óxido de Ferro, Qtz – Quartzo e Or – Ortoclásio.....	59
Figura 28	– Difratoograma comparativos de amostra natural e glicolada.....	59
Figura 29	– Difratoograma da cerâmica "C" na fração argila com mineralogia identificada: Non-Nontronita, ILL – Ilita, FeO – Óxido de Ferro, Qtz – Quartzo e Or – Ortoclásio.....	59
Figura 30	– Difratoograma comparativos de amostra "B" natural e glicolada.....	60
Figura 31	– Difratoograma comparativo entre as amostras CA (natural), CAG (Glicolada), CA 500°C.....	60
Figura 32	– Difratoograma comparativo entre as amostras CA (natural), CBG (Glicolada), CC 500°C.....	60
Figura 33	– Difratoograma comparativo entre as amostras CC (natural), CCG (Glicolada), CC 500°C.....	61

Figura 34	– K-feldspato adicionado a mistura cerâmica.....	61
Figura 35	– A) lamelas de Caulinita; B) estruturas lamelares que sugerem uma massa rica em montmorilonitas; C) porosidade; D) estruturas morfológicamente semelhantes a Ilitas.....	62
Figura 36	– EDS das amostras A, B e C respectivamente.....	63
Figura 37	– Espectro Mössbauer das amostras A, B e C.....	65
Figura 38	– Correlação entre cores de queima, cor e brilho.....	67
Figura 39	– Relação L*, teor de FeO e temperatura de queima.....	68
Figura 40	– Correlação temperatura, cor total e teor de FeO.....	68

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Índice de Consistência.....	46
Quadro 2 – Análise granulométrica e classificação granulométrica do material.....	50
Quadro 3 – Limites de consistência.....	50
Quadro 4 – Índice de Plasticidade.....	50
Quadro 5 – Quadro de fluorescência de Raios-X.....	56
Quadro 6 – Variação da cor em função do teor de ferro.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	Difração de Raios X
DSC	Análise de Calorimetria Exploratória
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EM	Espectroscopia Mössbauer
FRX	Fluorescência de Raios X
IC	Índice de Consistência
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1	Localização da área de estudo e vias de acesso.....	17
1.2	Objetivos.....	19
<b>2</b>	<b>CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL.....</b>	<b>20</b>
2.1	Bacia do Araripe.....	20
2.2	Sequências litoestratigráficas.....	23
2.3	Formação Santana.....	24
2.4	Membro Crato.....	27
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>28</b>
3.1	Classificação, nomenclatura e identificação dos argilominerais.....	29
3.2	Reologia das Argilas.....	30
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS DE TRABALHO.....</b>	<b>34</b>
4.1	Preparação dos Corpos-de-prova.....	34
4.2	Pipetagem.....	36
4.3	Caracterização Química e Mineralógica.....	38
4.3.1	<i>Fluorescência de Raios-X.....</i>	<i>38</i>
4.3.2	<i>Difração de Raios-X.....</i>	<i>40</i>
4.3.3	<i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise de calorimetria exploratória DSC.....</i>	<i>41</i>
4.3.4	<i>Espectroscopia Mössbauer.....</i>	<i>42</i>
4.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>42</i>
4.3.6	<i>Colorimetria.....</i>	<i>42</i>
4.4	Caracterização Física e Mecânica.....	43
4.4.1	<i>Limite de liquidez (LL).....</i>	<i>43</i>
4.4.2	<i>Limite de plasticidade (LP).....</i>	<i>44</i>
4.4.3	<i>Índice de plasticidade (IP).....</i>	<i>45</i>
4.4.4	<i>Índice de consistência (IC).....</i>	<i>45</i>
4.4.5	<i>Retração Linear de Queima (RL).....</i>	<i>46</i>
4.4.6	<i>Absorção de Água (ABS).....</i>	<i>46</i>
4.4.7	<i>Tensão de Ruptura à Flexão em 3 Pontos.....</i>	<i>47</i>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>

5.1	Granulometria.....	49
5.2	Limite de liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Índice de plasticidade.....	50
5.3	Absorção de Água e Porosidade Aparente.....	51
5.4	Flexão Três Pontos.....	52
5.5	Retração Linear (RL).....	53
5.6	Análise Térmica.....	54
5.7	Fluorescência de Raios-X.....	56
5.8	Difração de Raios-X.....	57
5.9	Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS.....	62
5.10	Espectrometria Mössbauer (EM).....	63
5.11	Colorimetria.....	66
6	CONCLUSÃO.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
	APÊNDICE A – ABSORÇÃO DE ÁGUA E POROSIDADE APARENTE.....	78
	APÊNDICE B – FLEXÃO TRÊS PONTOS.....	78
	APÊNDICE C – RETRAÇÃO LINERAR 900°C.....	79
	APÊNDICE D – MICROSCOPIA ELETRÔNICA/EDS.....	80
	APÊNDICE E – COLORIMETRIA.....	86



## 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 muito 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).

Desde a antiguidade a argila é utilizada pela humanidade, 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; BACCOURET *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 minerocerâmico 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).

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, estima-se que o volume da produção anual situa-se na ordem de 70 bilhões de peças, a 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). O setor cerâmico é 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).

O pólo ceramista da região do Cariri apresenta cerca de vinte empresas, onde a caracterização das argilas no presente trabalho se deu em parceria com as empresas: Cerâmica Gomes de Mattos Ltda, Cerâmica Cristal Ltda. e Cemonte Cerâmica Monte Alegre Ltda, as amostras foram coletadas na frente de lavra de cada uma das empresas e na pilha de estoque das mesmas. As análises para a caracterização das argilas foram realizadas nos laboratórios da Universidade Federal do Ceará, tais como: Laboratório de Geotécnica (LAGETEC) e Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Geologia, Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física e Laboratório de Materiais Cerâmicos e Laboratório de Materiais Avançados do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

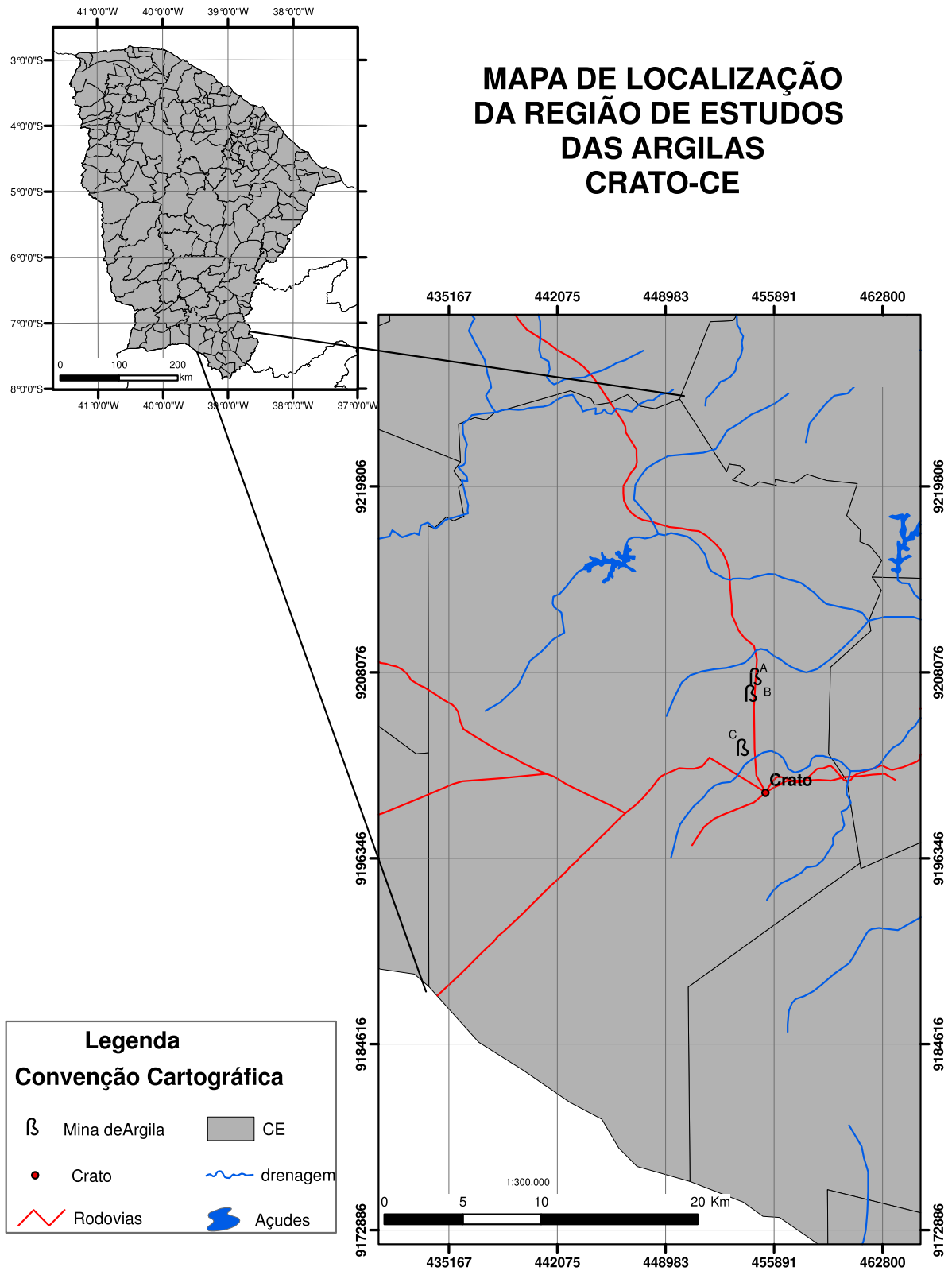
### **1.1 Localização da área de estudo e vias de acesso**

A área de estudo localiza-se no município do Crato, extremo sul do estado do Ceará (Figura 1). O acesso a partir da cidade de Fortaleza, dista cerca de 511 km da área de estudo e se dá pela rodovia federal BR116 até o Km70. Na localidade conhecida como triângulo de Quixadá no município de Chorozinho acessa-se a via da direita, na rodovia estadual conhecida como estrada do algodão CE060.

A partir do acesso a CE060 são 315 km, passando pelas cidades de Quixadá, Quixeramobim, Minerolândia, Mombaça, Acopiara e Iguatu. Partindo da cidade de Iguatu deve-se acessar a rodovia estadual CE284 que leva a cidade de Jucás até o Km15 no limite entre os municípios de Jucás e Iguatu.

Em direção a Várzea Alegre, segue-se pela BR122 até uma distância de 60 km, toma-se um desvio pela BR 230 até a CE 060, sentido Juazeiro do Norte. A partir daí, segue-se na CE292 até o município de Crato, local onde foram coletadas as amostras de argila para a realização das análises.

Figura 1 – Mapa de localização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 1.2 Objetivos

O trabalho tem como objetivo estudar a utilização de um controle na preparação de misturas de argilas oriundas de três áreas distintas, contribuindo assim, para uma maior eficiência das etapas de produção com a fabricação de produtos de melhor qualidade.

Como objetivos específicos foram adotados os seguintes procedimentos:

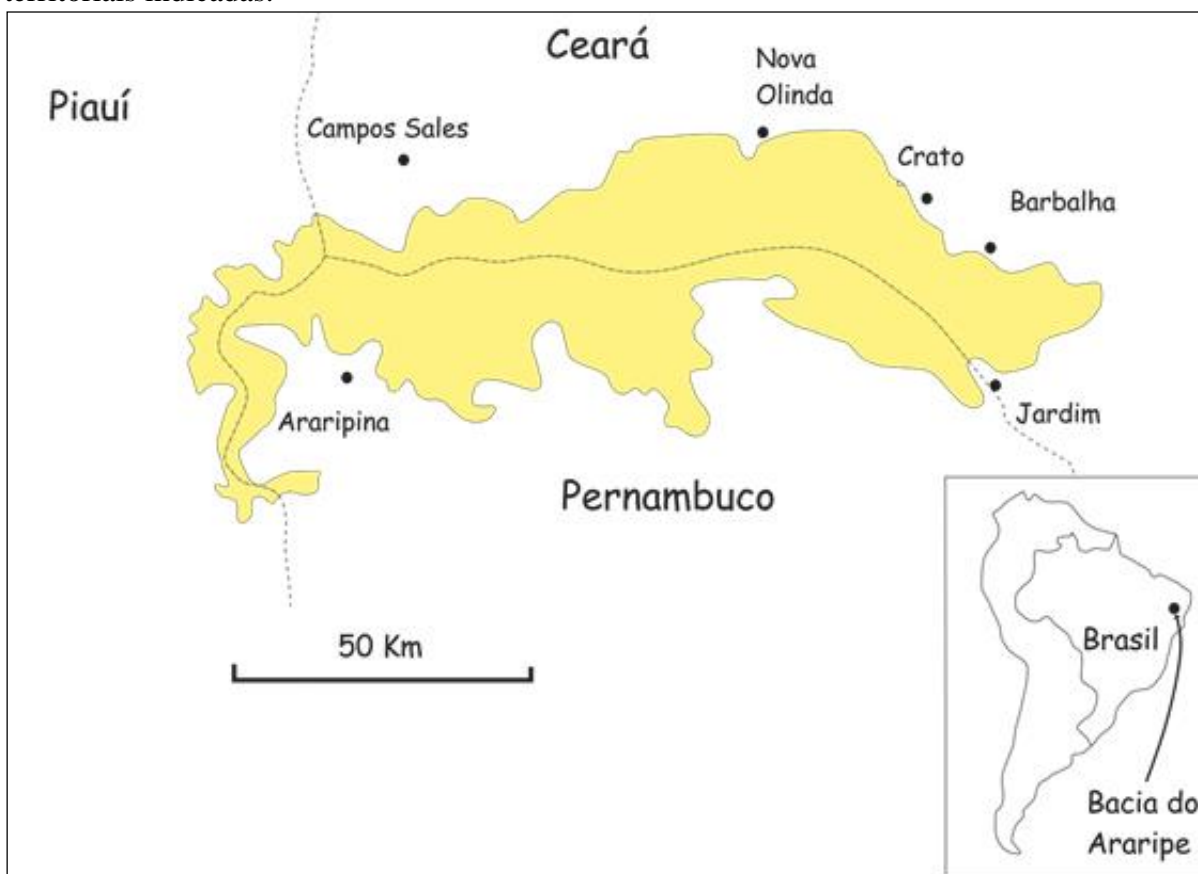
- caracterização física, química e mineralógica das argilas oriundas de três cerâmicas, através de ensaios físicos e análises de difração e fluorescência de raios-X, Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de varredura e Espectrometria Mössbauer;
- estudo do comportamento cerâmico desses materiais em diferentes temperaturas de queima, a fim de determinar um patamar de temperatura mais adequado para cada amostra;
- avaliação das propriedades de absorção de água dos corpos-de-prova a partir das formulações desenvolvidas.

## 2 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

### 2.1 Bacia do Araripe

A Bacia do Araripe localiza-se na região de fronteira entre os estados do Ceará, Pernambuco, Piauí e Paraíba, com uma área total aproximada de 8000 km<sup>2</sup> (PONTE & PONTE FILHO, 1996), da qual mais de 50% sobre território cearense (Figura 2). A bacia se destaca na paisagem da região do Vale do Cariri pela presença da Chapada do Araripe, uma feição como forma de tabuleiro, alinhada E-W, e cujo topo é suavemente inclinado para oeste e limitado por escarpas íngremes (ASSINE, 2007).

Figura 2 – Mapa de localização da Bacia do Araripe com suas principais localidades e limites territoriais indicadas.



Fonte: Adaptado de Martill, 2007.

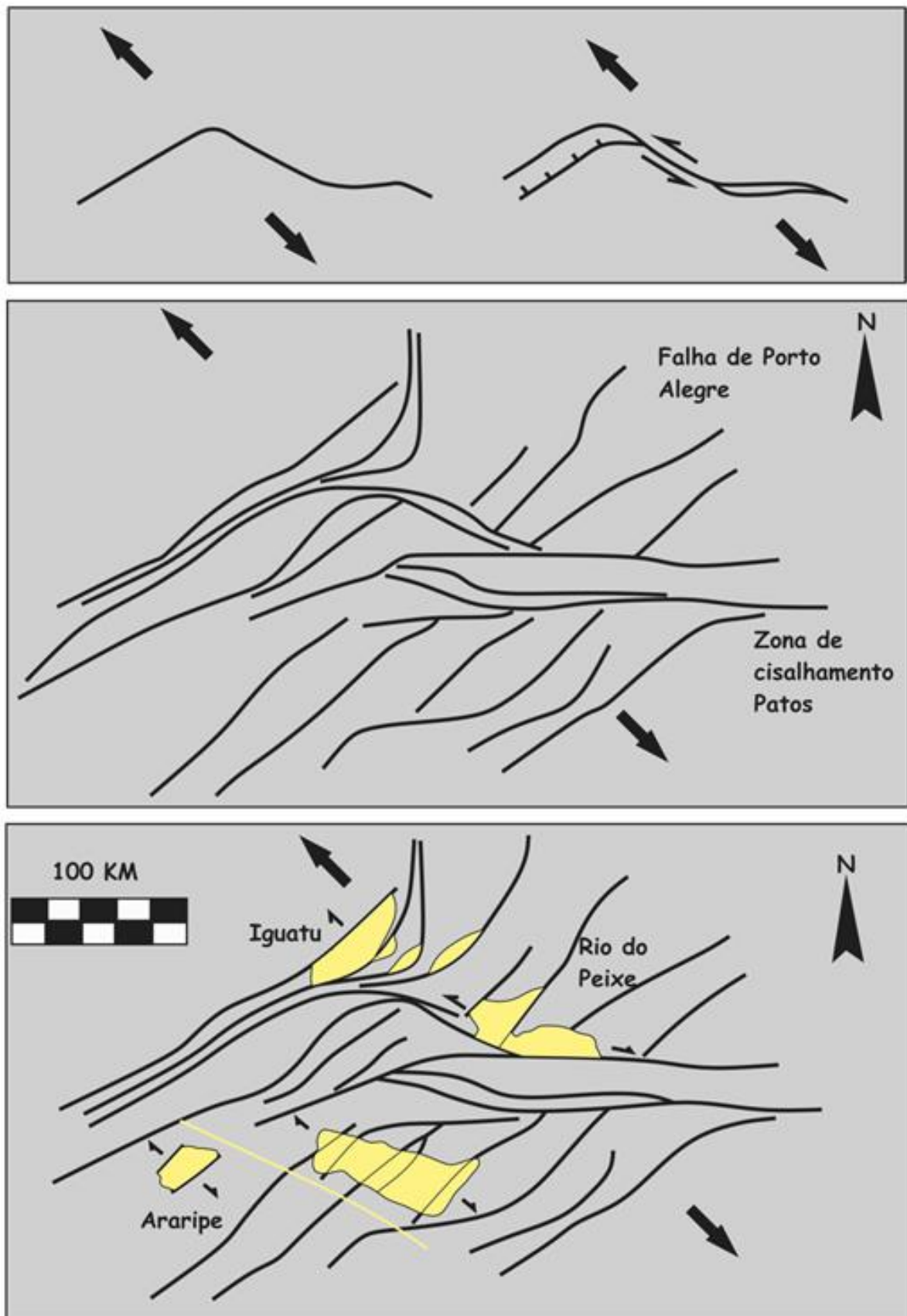
Em termos estruturais, a Bacia do Araripe está sotoposta a terrenos pré-cambrianos da Província Borborema, onde diversos lineamentos mostram uma trama complexa, sobretudo com direções predominantes E-W e NE-SW. Seus lineamentos principais, limitantes, são o de Patos, a norte, e o de Pernambuco, a sul (BRITO NEVES *et al.*, 2000), o que posicionando em sua quase totalidade na chamada Zona Transversal (PONTE & PONTE FILHO, 1996).

A Bacia do Araripe enquadra-se no contexto das bacias interiores do Nordeste do Brasil, e delas se destaca como a mais representativa das exposições de rochas cretáceas (CARVALHO & BERTINI, 2000). Sua formação se deu a partir de eventos tectônicos responsáveis pela fragmentação do paleocontinente Gondwana e abertura do oceano Atlântico Sul (MATOS, 1992) (Figura 3).

A abertura deste oceano, em particular, seria responsável pela formação dos *riftes* mesozoicos do nordeste do Brasil, cuja arquitetura deposicional é representada por uma série de blocos falhados, formando grábens e *horsts* que posteriormente foram recobertos por depósitos sedimentares de idade Aptiano-Albiano (PONTE & PONTE FILHO, 1996).

Na Bacia do Araripe há uma forte compartimentação estrutural (FREITAS, 2010) devido a reativações de falhas do embasamento Pré-Cambriano. Isto permite individualizá-la em duas sub-bacias: Cariri (ou Leste) e Feitoria (ou Oeste; também chamada de sub-bacia de Feira Nova) (MATOS, 1992), separadas por um alto estrutural denominado de Dom Leme. Acredita-se que toda a estruturação foi fortemente ativa durante a fase *rifte*, não tendo afetado, pelo menos de maneira significativa, o Andar Aptiano da bacia (FREITAS, 2010) (Figura 4).

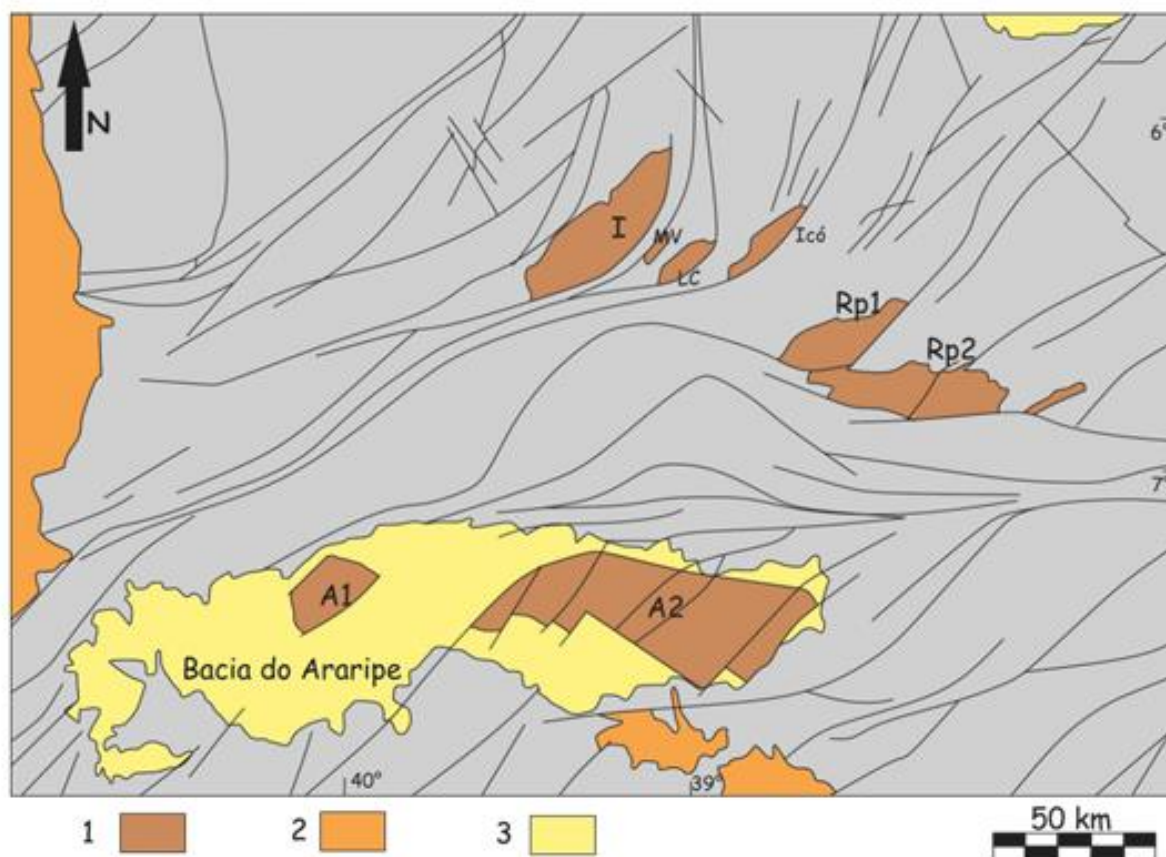
Figura 3 – Esquema ilustrativo da evolução tectônica das bacias *rif*tes do Vale do Cariri.



Fonte: Modificado de Matos, 1999.

Figura 4 – Arranjo estrutural e distribuição das bacias *riftes* do Vale do Cariri no Nordeste central do Brasil. Linhas espessas representam os principais lineamentos estruturais proterozóicos; 1) Distribuição dos *riftes* neocomianos; 2) Sedimentos Paleozóicos – Bacia do Parnaíba; 3) Sedimentos Pós-*riftes*; A, Bacia do Araripe; A1) Sub-Bacia de Feira Nova; A2) Sub-bacia do Crato; I) Iguatu; MV) Malhada Vermelha; LC) Lima Campos; Icó) Bacia de Icó; RP) Bacia Rio do Peixe; RP1) Sub-bacia Brejo das Freiras; RP2) Sub-bacia de Souza.

Bacias Rifte do Vale do Cariri - Nordeste Central do Brasil



Fonte: Modificado de Matos, 1999.

## 2.2 Sequências litoestratigráficas

Das diversas subdivisões litoestratigráficas propostas para a Bacia do Araripe destacam-se as descritas por Assine (2007), Ponte, Hashimoto & Dino (1991) e Ponte, Medeiros & Ponte Filho (1997). A Bacia do Araripe apresenta uma sucessão estratigráfica muito complexa, em um total de sete unidades estratigráficas (Formações Mauriti, Brejo Santo, Missão Velha, Abaiara, Rio da Batateira, Santana e Exu), onde a Formação Santana é aqui admitida como formada por dois membros: Crato e Romualdo. De acordo com a evolução tectono-sedimentar, Ponte & Ponte Filho (1996) propuseram a seguinte correlação da atividade tectônica durante o *rifte* Atlântico Sul e a Bacia do Araripe:



- a) a “tectono-sequência pré-*rifte*” (formações Brejo Santo e Missão Velha) da Bacia do Araripe se correlaciona com “sequência sin-*rifte* I” (*rift-valley*) da margem continental;
- b) a “tectono-sequência *rifte*” (Formação Abaiara) da Bacia do Araripe, com as “sequências sin-*rifte* II e sin-*rifte* III” da margem continental;
- c) a “tectono-sequência pós-*rifte* I” (Formação Santana) da Bacia do Araripe com as “sequências transicionais e evaporíticas” da margem continental brasileira.

Na Bacia do Araripe, Assine (2007) reconheceu quatro sequências deposicionais limitadas no topo e na base por discordâncias de caráter regional: (1) “Sequência Paleozóica”, representada pela Formação Mauriti; (2) “Sequência pré-*rifte*” (Neojurássica), correspondente às Formações Brejo Santo e Missão Velha; (3) “Sequência *rifte*”, equivalente à Formação Abaiara; (4) “Sequência Pós-*rifte* I” (Aptiano-Albiano), correspondente às Formações Rio da Batateira e Santana; e (5) “Sequência Pós-*rifte* II”, equivalente às Formações Araripina e Exu (Figura 5).

Estudos tectono-estratigráficos recentes (SCHERER *et al.*, 2014; FAMBRINI *et al.*, 2013) enfocados nos trabalhos clássicos em bacias do tipo *rifte* de Prosser (1993), Bosence (1998), Gawthorpe & Leeder (2000) sugerem que a “Super sequência *rifte*” na Bacia do Araripe tenha se iniciado com a deposição da Formação Brejo Santo (“Início de *Rifte*” a “Clímax de *Rifte* inicial”) e terminado com as Formações Missão Velha e Abaiara (“Clímax de *Rifte* Intermediário” a “Clímax de *Rifte* Tardio”).

### 2.3 Formação Santana

Na bacia do Araripe a “Sequência Pós-*rifte*” de Assine (2007) registraria um ciclo deposicional completo, transgressivo-regressivo, sendo limitada na base pela discordância pré-aptiana, que a separa de sucessões mais antigas e/ou do embasamento. A Formação Santana, tem sido atribuída, já nas últimas décadas, como pertencente de um Sistema Lagunar-Evaporítico e Marinho, de idade mesoalbiana (PONS *et al.*, 1990), com grande diversidade e complexidade faciológica (PONTE, 1992). A Formação Santana (Aptiano/Albiano) localiza-se logo acima do início do chamado “último ciclo grano decrescente” da Formação Rio da Batateira (ASSINE, 2007).

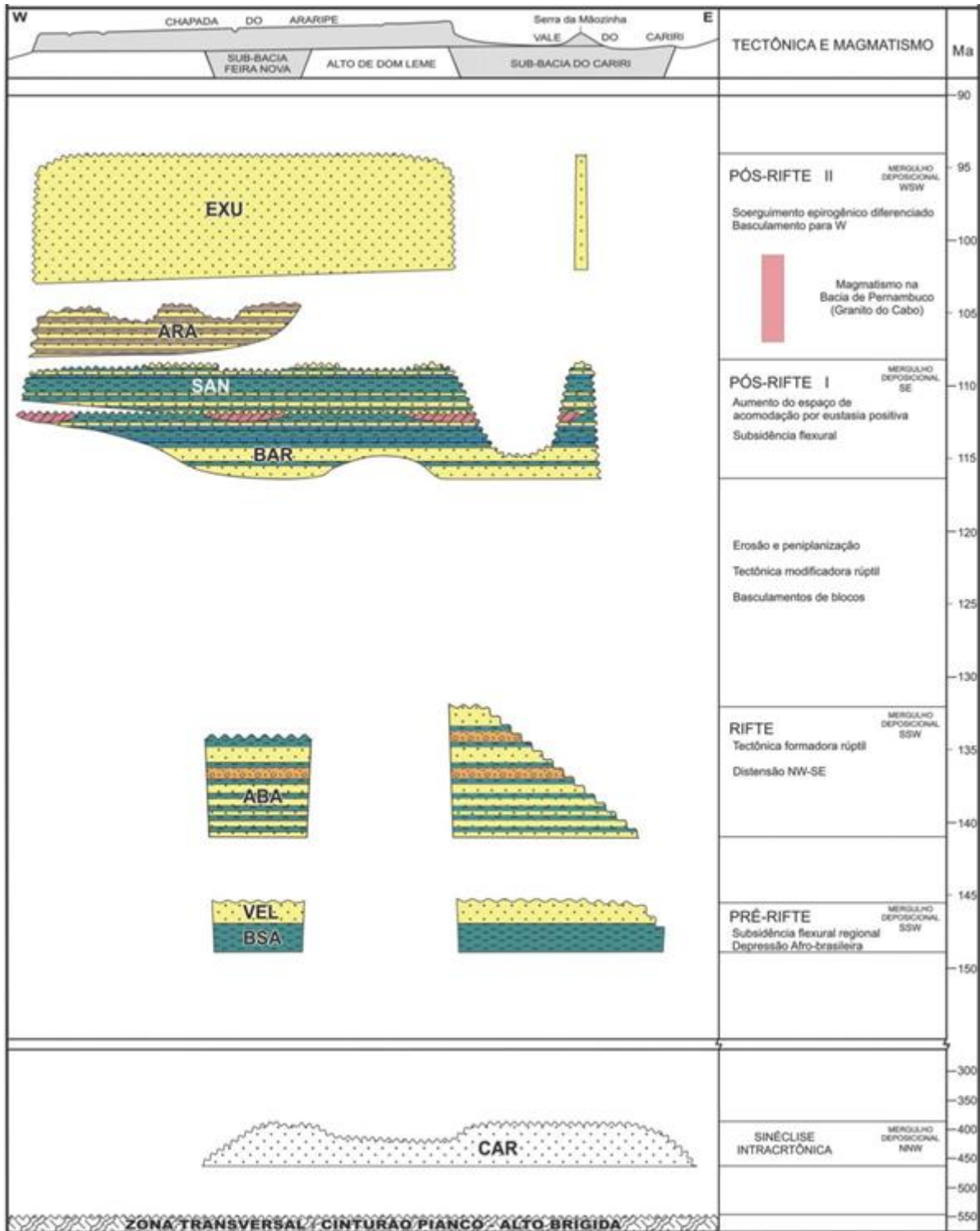
A Formação Rio da Batateira, por sua vez, inicia-se na base com conglomerados e bancos espessos de arenitos médios, culminando em folhelhos cinza escuros, calcíferos, laminados, que ficam sotopostos aos calcilutitos do Membro Crato, base da Formação Santana, representativa da passagem Aptiano/Albiano. Assine (2007), com base em desconformidades

estratigráficas de caráter regional, considera a Formação Santana, bem como a sotoposta Formação Rio da Batateira, como pertencentes do estágio Pós *Rifte* I. Este intervalo seria cronocorrelato com as Camadas Ponta do Tubarão, da Bacia Potiguar, e com as Camadas Trairí da Bacia do Ceará. Estas unidades não possuem registros de fósseis marinhos para a maior parte de seu intervalo abrangido, mas suas características faciológicas e sua posição cronoestratigráfica indicariam relação com movimentos transgressivos/regressivos que ocorriam nas bacias adjacentes (ASSINE, 2007).

A Formação Santana é aqui subdividida em dois membros: 1. Membro Crato, constituído por calcilutitos de cor creme e amarelada, bem estruturados com laminações plano-paralelas e com peixes fósseis do gênero *Dastilbe*; e 2. Membro Romualdo, constituído por pelitos, margas e calcários, já em parte representativo de uma transgressão marinha sobre sistemas lagunares antecedentes. Entre os dois membros, ocorrem as camadas Ipubi (ASSINE, 2007), caracterizadas pela ocorrência descontínua de gipsita e anidrita em áreas localizadas, como possíveis representantes de pequenas bacias marginais ou salinas tipo *sabkha playa*; as camadas Ipubi marcariam o intervalo final do membro Crato.

Embora menos enfatizados em trabalhos, Medeiros (1990) descreve em meio aos calcilutitos do Membro Crato a presença de níveis de calciarenitos com ondulações truncantes (comprimento de onda de 30 cm), em ciclos de 30-40 cm de espessura, separados por camadas centimétricas de calcilutitos cinza escuros, com alta concentração de filamentos de algas, onde estes seriam indicativos de períodos de menor energia e alta proliferação orgânica. Neumann (1999) deu ênfase aos mesmos corpos de arenito que, por seu estudo, mostraram-se portadores de arcabouço terrígeno (apenas a cimentação seria carbonática). Por falta de discordância de caráter regional entre as formações Rio da Batateira e Santana, o mesmo autor interpreta uma passagem transicional entre essas unidades, com retrogradação da primeira. Assim, Neumann (1999) atribuiu os arenitos da Formação Santana a uma extensão deltaica da coexistente Formação Rio da Batateira no intervalo de tempo considerado. As camadas Ipubi, foram interpretadas por Silva (1988) como uma discordância erosiva de menor expressão (diastema) marcada por um nível conglomerático, que seria oriundo de fluxos gravitacionais de terras relativamente mais altas nas bordas das pequenas bacias evaporíticas.

Figura 5 – Carta crono-estratigráfica da Bacia do Araripe.



Fonte: Simplificada de Assine, 2007.

## 2.4 Membro Crato

O Membro Crato da formação Santana corresponde a uma unidade estratigráfica predominantemente composta de sucessões monótonas de calcários finamente (milímetros) laminados. Ponte & Appi (1990) descrevem os calcários laminados do Membro Crato como de natureza micrítica, de cor amarela a creme com estratificação plano-paralela horizontal, portadores de pseudomorfos de cristais de sal, e em corpos de espessura entre 30 a 50 metros. O Membro Crato se destaca no aspecto paleontológico devido a uma excepcional e rica biota fóssil preservada em suas rochas. Martill (1993) correlacionou as características excepcionais de tafonomia, diagênese e preservação da Formação Santana, mais precisamente do Membro Crato, com outros importantes depósitos do tipo Lagerstätten (*sensu* SEILACHER *et al.*, 1985, *apud* MARTILL, 1993). Viana & Cavalcanti (1990) destacam na unidade a presença de fácies de calcilutito creme com laminação plano-paralela com filamentos de algas, peixes e restos vegetais. Esta fácies ocorreria no topo da sequência com até cerca de 30 metros de espessura, e conteria ainda plantas vasculares, artrópodes, molusco, peixes, anfíbios e aves. Ali, também haveriam intercalados margas com pisólitos, ostracodes, conchostráceos, restos de peixe, plantas, com níveis betuminosos e mineralização por sulfetos, além de folhelhos castanhos e verdes com presença de ostracodes. Martill *et al.*, (2007) mencionam que a presença de pseudomorfos de halita nos calcilutitos laminados da unidade sugerem que ao menos parte de sua deposição tenha ocorrido em ambiente árido e hipersalino.

Neumann (1999) identificou que durante a evolução do Membro Crato ocorreram seis níveis lacustres carbonatados, com interdigitações de corpos terrígenos, onde sugere uma interação entre sistemas lacustres (cujas zonas mais estáveis e permanentes localizavam-se na parte leste da bacia) e flúvio-deltaicos (via aporte terrígeno de fontes a N e NE). Ainda de acordo com Neumann (1999), o registro carbonático e terrígeno inicia-se com um pulso transgressivo sobre as unidades fluviais subjacentes e finaliza com o desenvolvimento de uma superfície de descontinuidade local, sob a qual se depositaram os evaporitos das Camadas Ipubi. Para Neumann (1999), a duração de todo o conjunto dos pulsos de transgressão-regressão que configuram a tendência expansiva registrada teria sido de um a três milhões de anos, com duração média das sequências de alta frequência oscilando entre 5.000 e 50.000 anos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A definição do termo argila é subjetiva, pois torna-se flutuante à medida que lhe atribuímos um determinado significado e aplicação.

Para este trabalho, foi adotada a definição sedimentológica, envolvendo uma interpretação granulométrica, abrangendo todo o sedimento cujas partículas têm d.e.e. (diâmetro esférico equivalente)  $\leq 2\mu\text{m}$ .

Segundo Souza Santos (1989), argila é um material natural, terroso, de granulação fina ( $< 0,06\text{mm}$ ), que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos.

O termo argila não tem significado genético: é usado para os materiais que são resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos.

Souza Santos (1989) descreve uma definição para minerais de argila (*Clay minerals*) sugerida pelo *Comité International pour l'Etude des Argiles* (CIPEA, Mackenzie, 1959): são minerais geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certas quantidades elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros; após a moagem formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após a secagem ou após a queima.

Souza Santos (1989) propõe uma definição pessoal de argilominerais cristalinos, são silicatos hidratados de reticulado ou rede cristalina em camadas (lamelar) ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros, ordenados em forma hexagonal, condensados com folhas ou camadas octaédricas.

De acordo com a definição proposta por Gomes (1986), minerais argilosos são aqueles constituintes e característicos das argilas, geralmente cristalinos, quimicamente são silicatos hidratados, podendo conter cátions, tais como: Al, Mg, Fe, Ca, K e outros, estruturalmente se apresentam em camadas e folhas ou, mais raramente, em cadeias ou fitas.

Como termo granulométrico, a fração argila é a fração de uma argila que contém partículas de diâmetro inferior a  $2\mu\text{m}$ . Wentworth (1992) define fração argila como aquela que tem diâmetro equivalente inferior a  $4\mu\text{m}$ .

Um grande número de análises granulométricas mostrou uma tendência geral dos argilominerais se concentrarem na fração de diâmetro inferior a  $2\mu\text{m}$ , ou então, os argilominerais de maiores dimensões facilmente se desagregarem abaixo dessas dimensões

quando a argila é dispersa em água. Também, essas análises granulométricas mostraram que os não-argilominerais estão, geralmente, ausentes na fração de diâmetro inferior a  $2\mu\text{m}$ . Desta forma, uma separação nas frações acima e abaixo de  $2\mu\text{m}$  é a melhor maneira para separar (qualitativa e, em certos casos, quantitativamente) os argilominerais dos não-argilominerais.

Além dos argilominerais, as argilas também podem conter outros materiais e minerais, tais como: matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter ainda minerais não cristalinos ou amorfos.

### 3.1 Classificação, nomenclatura e identificação dos argilominerais

Souza Santos (1989) cita que o Comité *International pour l'Étude des Argiles* (CIPEA, MACKENZIE, 1959) recomenda a subdivisão para os argilominerais cristalinos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas (*layerstructure*), também chamados silicatos em folha (*sheetsilicates*) ou filossilicatos (do grego *phyllon*, folha); e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa (*chainstructure*).

Os silicatos de estrutura em camadas podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos (diphormic); b) camadas 2:1 ou trifórmicos (triphormic). A nomenclatura 1:1 e 2:1 se prende ao número de camadas de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ) e de octaedros (hidróxidos), respectivamente, que entram na constituição da cela unitária (unitcell) da estrutura cristalina do argilomineral.

Os silicatos de estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado atapulgita.

As subdivisões da maioria dos argilominerais, os de estrutura em camadas, são feitas em função de propriedades estruturais, tais como: a) distância interplanar basal (basal spacing) que é cerca de  $7\text{Å}$  nos minerais 1:1, de  $10\text{Å}$  nos minerais 2:1 na forma anidra e de  $14\text{Å}$  na forma hidratada; b) substituição na camada octaédrica da cela unitária: argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos; c) possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares como as da água, glicerol ou etilenoglicol, aumentando a distância interplanar basal, isto é, a distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina em camadas do argilomineral; d) tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

Os grupos recebem denominação baseada na espécie mais comum e importante. Gomes (1986) adotou a seguinte sistemática dos grupos dos minerais de argila.

Os elementos constituintes mais frequentes dos argilominerais são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio. Funcionam como esferas que se arranjam

em modelos estruturais tridimensionais. O arranjo dessas esferas pode fazer-se segundo 7 padrões distintos, onde esses 7 padrões representam os 7 grupos sistemáticos, nos quais os argilominerais estão inseridos.

Cada grupo engloba várias espécies minerais, segundo Gomes (1986) são reconhecidas atualmente cerca de 50 espécies minerais representantes dos minerais de argila, a causa desse número está relacionada à substituição isomórfica, frequente nesses tipos de minerais.

Os dois tipos principais de camadas que os argilominerais são formados, são: o tipo 1:1 e o tipo 2:1. No primeiro é feita pela união de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica coordenando cátions. O espessamento ou aumento singular de uma camada 1:1 é em torno de  $7,2\text{Å}$ , como as *kandites* (canditas).

O tipo 2:1 da camada básica de micas (e ilitas), cloritas, vermiculitas e esmectitas é formado pelo adensamento de 2 folhas tetraédricas coordenadas por cátions, um ou outro ao lado de folha octaédrica coordenada.

### 3.2 Reologia das Argilas

Reologia, em termos gerais, significa estudo da fluência e deformação da matéria. A maneira em que o sistema água argila flui sob a ação de uma força tem muita importância na indústria cerâmica, uma vez que está diretamente ligado à moldagem ou formação dos corpos cerâmicos mediante processos variados como extrusão, pressão e colagem, enquanto que a viscosidade de um fluido é a resistência que ele oferece à fluência. No sistema argila-água, uma suspensão ou barbotina está formada pela dispersão de partículas lamelares de argila em água, deslizando umas sobre as outras. Desta forma, a viscosidade de um fluido não é mais do que a medida da fricção interna de suas moléculas e a fluidez é o recíproco da viscosidade. O coeficiente  $\eta$  (viscosidade) em suspensões argila-água não é constante, pois varia com o gradiente de velocidade entre as lâminas.

A estabilidade de uma suspensão com respeito à coagulação é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. A estabilidade da suspensão é atingida quando as forças repulsivas são suficientemente grandes para superar as forças de atração.

No caso de barbotinas são usados dispersantes que, adsorvidos pelas partículas, aumentam a magnitude da repulsão.

A força de atração está sempre presente devido à tendência das partículas de estarem em contato umas com as outras através das forças de van der Waals, que é função

basicamente das propriedades dielétricas das partículas e do líquido. A interação repulsiva é fundamentalmente produzida por dois mecanismos diferentes: a primeira é a eletrostática, como resultado da formação de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula de pó dispersa em um líquido polar; a segunda é a estabilização estérica, na qual polímeros de cadeias longas adicionados à barbotina são adsorvidos sobre a superfície da partícula.

A estabilização eletrostática é devida à dupla camada que consiste numa camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (esta se desloca junto com a partícula) e de uma camada móvel (uma perturbação na homogeneidade do líquido).

A estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas por partículas dispersas em uma barbotina. Com a aproximação das partículas as camadas se interpenetram e as cadeias poliméricas tendem a se ordenar paralelamente, isolando as partículas. Esta estabilização depende das características superficiais da partícula, da configuração do polímero e da espessura da camada adsorvida (HOTZA, 1997).

A repulsão eletrostática é mais efetiva em água do que em líquidos não aquosos, por causa da baixa constante dielétrica destes. A repulsão estérica, por sua vez, é efetiva tanto em meios aquosos quanto em não aquosos. Pós estabilizados estericamente podem ser termodinamicamente estáveis, enquanto que pós estabilizados eletrostaticamente são apenas metaestáveis.

Uma combinação dos mecanismos eletrostático e estérico pode dar uma melhor estabilização. O componente eletrostático pode ser originado de uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou por cargas associadas ao polímero adsorvido. Tais polímeros que apresentam grupos ionizáveis repetidos são chamados de polieletrólitos (sais de ácidos tânicos e húmicos e ácidos policarboxílicos)

As características físico-químicas e reológicas das argilas comumente utilizadas em cerâmica são influenciadas pelo tipo e a quantidade dos argilominerais presentes, assim como dos minerais acessórios, sendo os principais argilominerais: caulinitas, illitas, esmectitas (montmorillonita, vermiculita, nontronita) e cloritas.

Caulinita: sua estrutura mineralógica não permite a presença de água intercamadas, o que repercute na reduzida capacidade de troca catiônica. Desta forma a caulinita normalmente não manifesta um comportamento reológico do tipo plástico.

Illita: os argumentos relativos a este argilomineral são limitados devido ao baixo grau de pureza comparada com as caulinitas. Considerando uma argila illítica-caulinítica (supondo ausência de outros minerais e impurezas) em relação ao comportamento da caulinita,



nota-se um aumento da plasticidade do sistema, com tixotropia mais acentuada e aumento da viscosidade aparente. Da mesma forma, considerando uma argila illítica-montmorillonítica e confrontando-a com uma montmorillonita, nota-se que os valores de viscosidade aparente da primeira são menos elevados, assim como a tensão de escoamento e a tixotropia do sistema. O que pode se afirmar é que uma illita é um mineral que possui características reológicas menos favoráveis que uma caulinita com relação à tixotropia e à tensão de escoamento. Estas características são acentuadas em condições particulares de moagem, sendo a illita mais sensível a redução de tamanho das partículas que a caulinita. Os defloculantes mais eficazes são o tripolifosfato de sódio e o metassilicato de sódio, sendo pouco eficazes aqueles que atuam somente no pH.

Montmorillonitas: do ponto de vista reológico este mineral é seguramente o que possui as características mais negativas, ao menos no que se refere às barbotinas para uso cerâmico. A característica principal das montmorillonitas é sua elevada tixotropia e presença de tensão de escoamento que corresponde ao comportamento plástico da barbotina. Tanto a viscosidade plástica quanto a aparente resulta em valores altos para quantidades de sólido não elevada. Uma certa diferenciação no comportamento deste argilomineral pode ser notada em função do tipo de cátion presente entre camadas. De maneira geral, se distinguem três principais tipos de montmorillonita: ácida, sódica e cálcica. As ácidas são montmorillonitas obtidas por tratamento dos minerais naturalmente encontrados como sódicos ou cálcicos. Geralmente as ácidas são extremamente difíceis de deflocularem se não se utilizam defloculantes que provocam elevação do pH. As sódicas apresentam uma defloculação melhor e podem ser fluidificadas com TPF ou poliacrilatos. A cálcio-montmorillonita é um mineral que geralmente está presente nas argilas para uso cerâmico, a sua defloculação é mais difícil que as do tipo sódica e necessitam do uso de uma mistura de fosfatos ou poliacrilatos. A presença da montmorillonita nas massas cerâmicas deve ser atentamente controlada devido a sua plasticidade altíssima pode causar gretamentos ou empenamentos nas peças conformadas e normalmente adota-se um percentual limite de 8% para massas não plásticas e 4% para massas plásticas.

Cloritas: em comparação com os minerais descritos acima é muito difícil definir suas características reológicas. Isto é devido ao fato de que, sendo a clorita um dos argilominerais mais comuns, desde sua gênese, sempre se encontra acompanhada da illita ou esmectita.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS DE TRABALHO

Para a realização deste trabalho se fez necessária a confecção de corpos-de-prova, com objetivo de utilizá-los como matéria-prima de massas cerâmicas, provenientes das jazidas localizada no município do Crato (CE), cujas nomenclaturas são “A”, “B”, “C”.

### 4.1 Preparação dos Corpos-de-prova

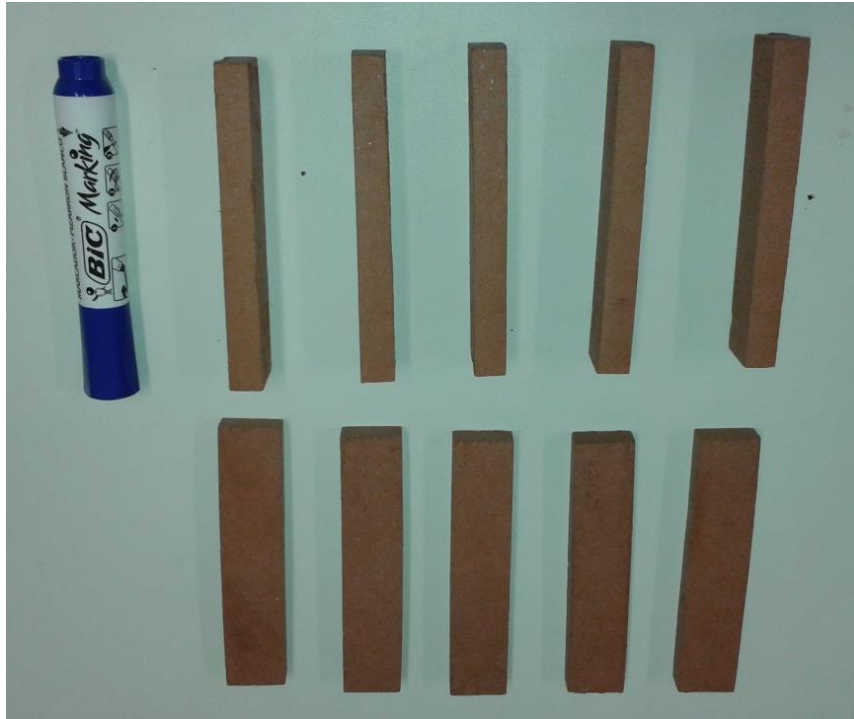
As massas cerâmicas foram secas em estufa a 110°C por 24h e devidamente trituradas e moídas, com o uso de moinho de bolas. Em seguida, foi classificado por peneiramento para uma granulometria inferior a 300 mesh (125µm), com objetivo de melhorar as condições de processamento e consistência da massa, como também fornecer ao corpo verde uma maior resistência mecânica para o manuseio da peça.

Água foi adicionada a mistura na proporção de 5% em volume, logo após a pasta foi misturada manualmente até que toda a massa tivesse uma umidade uniforme em todo o volume. Em seguida, as massas cerâmicas preparadas foram submetidas à compactação por pressão uniaxial de 50 MPa, por ação única do pistão superior, utilizando uma matriz de aço de seção 116x25x12mm durante 25s. Após a compactação, foram submetidos à secagem a temperatura ambiente até massa constante.

O processo de cozimento dos corpos-de-prova foi realizado em forno Mufla da marca JUNG, modelo FL-0120, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Foram confeccionados um total de 135 corpos-de-prova (Figura 6) que foram divididos em três grupos de 45 corpos de prova para cada faixa de temperatura, cada conjunto foi submetido por três horas às seguintes temperaturas de queima: 800°, 900°, 1000°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até o patamar de 500°C por 30 minutos e em seguida 10°C/min, permanecendo por 2h a temperatura final. O resfriamento se deu ao forno.

Figura 6 – Corpos de prova.

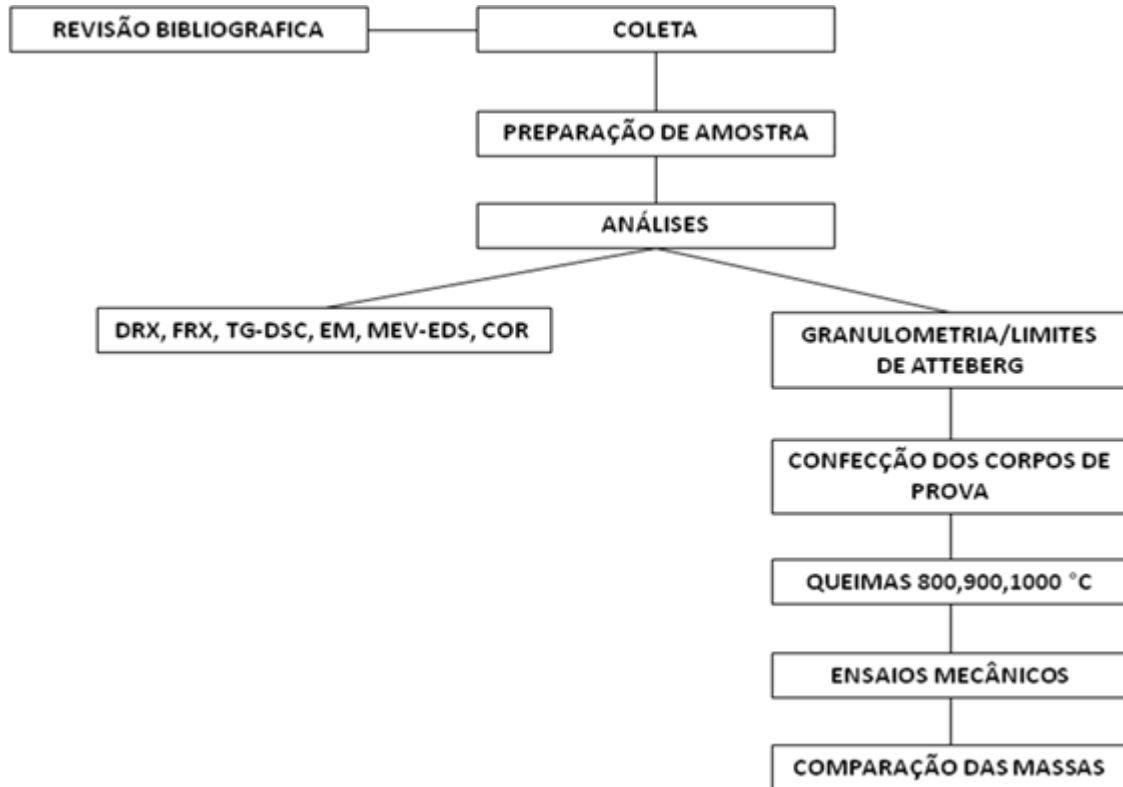


Fonte: Elaborada pelo autor.

As temperaturas de queima foram estabelecidas a partir dos resultados de trabalhos realizados por pesquisadores da UFC, como os de Nogueira *et al.*, (2006) e Argonz *et al.*, (2007), bem como trabalhos prévios realizados pelo autor deste.

A Figura 7 mostra um fluxograma que resume as diversas etapas realizadas para a execução deste trabalho.

Figura 7 – Fluxograma das etapas de trabalho.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4.2 Pipetagem

O método é baseado nas mudanças de concentração de partículas em uma suspensão originalmente uniforme, pela tomada de uma porção com uma pipeta, após 15 minutos em decantação, em uma profundidade aproximada de 10 cm. O método é baseado na análise granulométrica dos sedimentos finos, menores que 1/16 mm (0,0062mm de diâmetro), dependo basicamente da Lei de Stokes (Eq1). Esta lei permite calcular a resistência friccional exercida sobre uma partícula esférica em queda, em meio fluido (líquido ou gás) calmo de sedimentação (SOUSA, 2014).

$$\text{Eq 1. } u = \frac{\omega^2 r (\rho_p - \rho) D_p^2}{18\mu}$$

- $u$  =Velocidade de sedimentação
- $\omega^2$  =Índice de rotação radianos por segundo
- $r$  =Distancia radial
- $\rho$  =Densidade sólida
- $\rho_p$  =Densidade líquida
- $D_p$  =Diâmetro da partícula
- $\mu$  =Viscosidade do fluido

Para preparação são separados 50g de cada amostra e colocadas em um Becker, onde primeiramente se adiciona água destilada, e em seguida uma quantidade volumétrica de 10ml de hidróxido de sódio 1 mol. Após a adição de hidróxido de sódio, a amostra é agitada por um homogeneizador de solos, para uma melhor desagregação dos finos. Após alguns minutos de agitação, a totalidade da amostra com a água é colocada em uma proveta, onde é adicionado um volume de água destilada necessária para completar a solução até 1l (Figura 8).

Após uma agitação manual intensa tem-se uma suspensão completamente homogeneizada. Uma parte do material deposita-se quase instantaneamente no fundo, enquanto que os materiais mais finos irão decantar lentamente, seguindo à Lei de Stokes. Após 15 minutos passados desde a agitação, é colhida uma porção da solução afundando a pipeta até 10cm. A amostra coletada é levada à estufa, onde é totalmente seca, com uma temperatura aproximada de 40°C.

As análises por pipetagem restringiram-se a separar as partículas de silte médio e fino e de argila de modo que as partículas com menos de 0,004 mm foram englobadas na classe de argila, sem subdivisões.

Figura 8 – Exemplo da aplicação do método Pipetagem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3 Caracterização Química e Mineralógica

#### 4.3.1 Fluorescência de Raios-X

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 bastante lento.

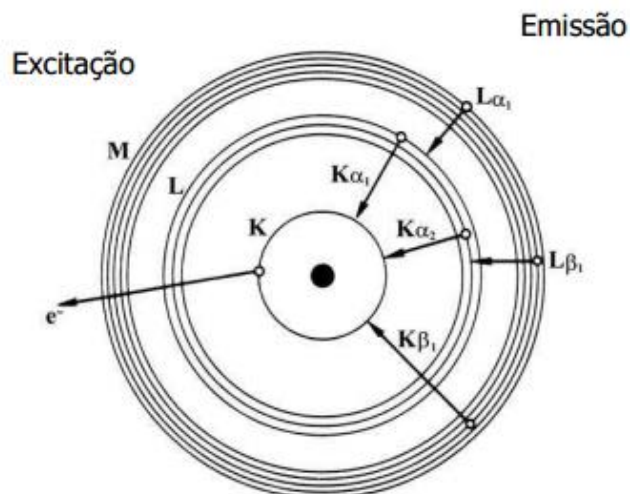
Os elementos normalmente analisados e, por convenção, relatados na forma de óxidos percentuais são:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (BAINET *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 (HANET *et al.*, 2006; SALVADOR, 2006; SALVADOR, 2010).

A FRX consiste em submeter o átomo a um processo de irradiação proveniente de um tubo de Raio-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 (SOUSA, 2014).

A Figura 9 representa 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  $L\alpha$ .

Figura 9 – Transições e emissões em FRX.



Fonte: Enzweiler, 2010.

Como os elétrons não possuem a mesma energia haverá variações específicas com as radiações  $\alpha$  ou  $\beta$ ; 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).

As amostras coletadas já moídas e devidamente peneiradas até granulometria inferior a 200 mesh foram submetidas à análise química no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC, por Fluorescência de Raios X (FRX), em um equipamento da fabricante *Rigaku*, modelo ZSX Mini II.

#### 4.3.2 Difração de Raios-X

Aproximadamente 3kg de cada amostra foram utilizados para análise granulométrica, ensaio de pipetagem e caracterização mineralógica. Após as amostras terem sido desagregadas 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.

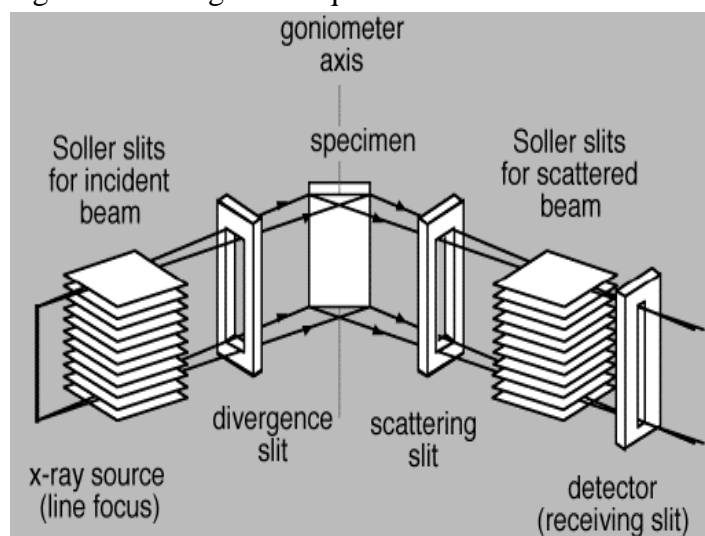
O material menor que de 0,037mm foi preparado para o ensaio de pipetagem, no qual foram adicionados dois litros de água destilada na proveta, adicionado hexametáfosfato de Sódio como dispersante e agitado por cerca de um minuto. Após 24h, foi sifonado o equivalente a um litro de cada amostra, ou seja, 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 Rigaku DMAXB, nas seguintes condições de operação: radiação Cu K $\alpha$  (30kV/40mA); leitura de  $2\theta$ , variando de 3 a 50°, com o passo de 0,02° a cada 0,5 seguindo o princípio de funcionamento da técnica, exemplificado na Figura 10.

A técnica de difração de Raios-X (DRX) tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Essa técnica apresenta como vantagens a rapidez e a sua natureza não destrutiva. Um obstáculo para essa técnica é não poder ser aplicada a materiais não cristalinos, no entanto, no universo das matérias-primas para materiais cerâmicos, o número desses materiais é muito pouco significativo (MELLO, 2006). O fenômeno da difração de Raios-X é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios-X. Neste trabalho a técnica foi utilizada para determinar as fases presentes na matéria-prima (antes da queima) e nos corpos-de-prova obtidos para estudo (ALBERS *et al.*, 2002).



Figura 10 – Diagrama esquemático de um difratômetro.



Fonte: <<http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/research/introduction/instr/>>

#### 4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise de calorimetria exploratória DSC

As análises termogravimétricas (TGA) e análise de calorimetria exploratória (DSC) são de grande importância nos estudos dos processos de produção de cerâmicas, sendo utilizadas para indicar as faixas de temperaturas em que ocorre variação de massa e transformações endotérmicas e exotérmicas quando submetidos a uma variação de temperatura.

Engloba uma série de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas de forma contínua em função da temperatura em um ciclo térmico controlado (BARBA *et al.*, 1997).

As curvas térmicas foram obtidas em um Sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60h no Laboratório de Materiais Avançados no departamento de Engenharia de Materiais da UFC. A razão de aquecimento utilizada no ensaio foi de 12°C/min em atmosfera inerte (nitrogênio) com variação de temperatura de 25 a 1000°C foram utilizadas amostras peneiradas passantes a 200 *mesh*.

#### 4.3.4 Espectroscopia Mössbauer

As análises de Espectroscopia Mössbauer foram realizadas para obtenção de dados cristaloquímicos e cristalográficos das fases ferruginosas presentes nas amostras.

Os espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório de Materiais Avançados no departamento de Engenharia de Materiais da UFC, utilizando-se um espectrômetro com temperatura ambiente em modo de aceleração constante e acumulação de dados em analisador multicanal com 512 canais. A preparação dos absorvedores se deu com cerca de 10 a 20 mg de amostra e os espectros obtidos apresentaram sextetos e/ou dubleto simétricos a partir dos quais foram determinadas as áreas relativas de cada componente. Os desvios isoméricos são relativos ao ferro metálico ( $\alpha$ -Fe). Para as amostras brutas, a análise se deu com 28 horas para construção de cada espectro.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resultada interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é convertido em imagem através de um sistema de controle computadorizado, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

#### 4.3.6 Colorimetria

Com objetivo avaliar a influência da quantidade dos óxidos de ferro na coloração das massas cerâmicas, além de verificar a contribuição das condições de queima, na formação da cor dos corpos-de-prova foram realizadas análises colorimétricas no material queimado.

Com a queima dos corpos-de-prova das massas estudadas foram determinadas as coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  utilizando um espectrofotômetro da marca X-RITE modelo SP-2, que utiliza o espaço colorimétrico CIE Lab (CIE, 1976) com iluminante D65 a

10°. A coordenada L avalia a luminosidade da cor, ou seja, avalia se a cor é clara (branca) ou escura (preta), variando seu valor entre 0 (preto) até 100 (branco). A coordenada  $a^*$  avalia as cores vermelho (valores positivos) e verde (valores negativos). A coordenada  $b^*$  avalia as cores amarelo (valores positivos) e azul (valores negativos). Ainda é possível avaliar a variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) das amostras testes em relação a amostra padrão, utilizando a Eq. 2 Onde as variações das coordenadas  $L^*$  ( $\Delta L^*$ ),  $a^*$  ( $\Delta a^*$ ) e  $b^*$  ( $\Delta b^*$ ) são referentes ao valor da amostra padrão menos o valor da amostra teste.

$$\text{Eq. 2 } \Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

## 4.4 Caracterização Física e Mecânica

### 4.4.1 Limite de liquidez (LL)

No ensaio de limite de liquidez mede-se, indiretamente, a resistência ao cisalhamento do solo para um dado teor de umidade, através do número de golpes necessários ao deslizamento dos taludes da amostra; para um teor de umidade igual ao limite de liquidez foram encontrados valores iguais a 2,5kPa, valores estes muito baixos, indicando a proximidade do estado líquido e sendo a maior parte desta resistência devida às forças atrativas entre as partículas que por sua vez estão relacionadas a atividade superficial dos argilominerais.

O limite de liquidez de um solo é o teor de umidade que separa o estado de consistência líquido do plástico e para o qual o solo apresenta uma pequena resistência ao cisalhamento.

O ensaio utiliza o aparelho de Casagrande, onde tanto o equipamento quanto o procedimento são normalizados (ABNT/NBR 6459/82).

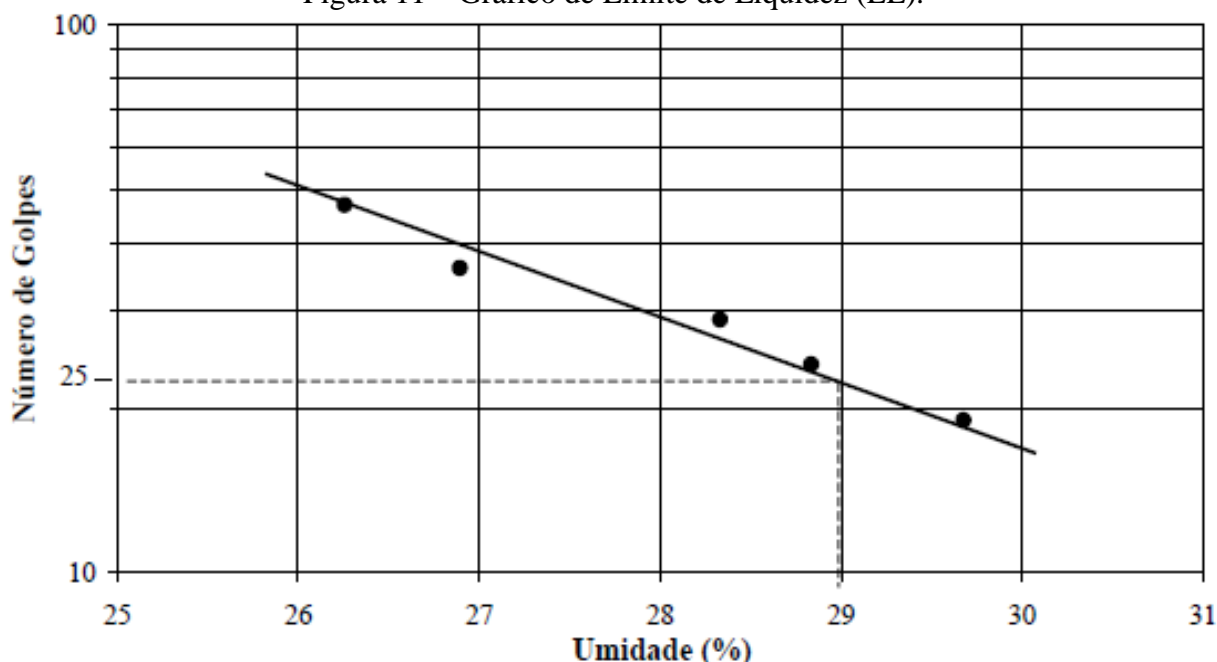
O aparelho de Casagrande é formado por uma base dura (ebonite), uma concha de latão, um sistema de fixação da concha à base e um parafuso excêntrico ligado a uma manivela que movimentada a uma velocidade constante, de duas rotações por segundo, elevará a concha a uma altura padronizada para a seguir deixá-la cair sobre a base. Um cinzel (gabarito), com as dimensões mostradas na mesma figura completa o aparelho. O solo utilizado no ensaio é a fração que passa na peneira de 0,42mm (#40) de abertura e uma pasta homogênea deverá ser preparada e colocada na concha; utilizando o cinzel, deverá ser aberta uma ranhura, (ABNT/NBR 6459/82).

Conforme a concha vai batendo na base, os taludes tendem a escorregar e a abertura na base da ranhura começa a se fechar. O ensaio continua até que os dois lados se juntem,

longitudinalmente, por um comprimento igual a 10,0mm, interrompendo-se o ensaio nesse instante e anotando-se o número de golpes necessários para o fechamento da ranhura.

Uma amostra foi retirada do local onde o solo se uniu para a determinação do teor de umidade, obtendo-se assim um par de valores, “teor de umidade VS número de golpes”, que definirá um ponto no gráfico de fluência. A repetição deste procedimento para teores de umidade diversos permitirá construir o gráfico apresentado na Figura 14. Convencionou-se, que no ensaio de Casagrande, o teor de umidade correspondente a 25 golpes, necessários para fechar a ranhura, é o limite de liquidez (Figura 11).

Figura 11 – Gráfico de Limite de Liquidez (LL).



Fonte: (ABNT/NBR 6459/82).

#### 4.4.2 Limite de plasticidade (LP)

O limite de plasticidade é o extremo inferior do intervalo de variação do teor de umidade no qual o solo apresenta comportamento plástico. O equipamento necessário à realização do ensaio é muito simples tendo-se, apenas, uma placa de vidro com uma face esmerilhada e um cilindro padrão com 3mm de diâmetro.

O ensaio inicia-se rolando, sobre a face esmerilhada da placa, uma amostra de solo com um teor de umidade inicial próximo do limite de liquidez, até que, duas condições sejam, simultaneamente, alcançadas: o rolinho tenha um diâmetro igual ao do cilindro padrão e o aparecimento de fissuras (início da fragmentação). O teor de umidade do rolinho, nesta condição, representa o limite de plasticidade do solo. O ensaio é normalizado pela NBR 7180/82.

#### 4.4.3 Índice de plasticidade (IP)

Dos diversos índices, relacionando os limites de liquidez, de plasticidade e às vezes o teor de umidade do solo, o mais utilizado atualmente é o índice de plasticidade.

Fisicamente representaria a quantidade de água que seria necessário acrescentar a um solo, para que ele passasse do estado plástico ao líquido. Sendo definido como a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, portanto, temos:

$$\text{Eq. 3 } IP = LL - LP$$

Este índice determina o caráter de plasticidade de um solo, assim, quando maior o “IP”, tanto mais plástico será o solo. Sabe-se, ainda, que as argilas são tanto mais compressíveis quando maior for o “IP”. O índice de plasticidade é dividido em três intervalos fracamente plástico com  $IP \leq 7$ , medianamente plásticos situado entre 7 e 15 e o intervalo altamente plástico com  $IP > 15$ .

#### 4.4.4 Índice de consistência (IC)

Segundo a norma ABNT/NBR 6502/80 quanto à consistência os solos finos podem ser subdivididos em muito moles (vazas), moles, médias, rijas e duras. Busca situar o teor de umidade do solo no intervalo de interesse para a utilização na prática, ou seja, entre o limite de liquidez e o de plasticidade. As argilas moles, médias e rijas situam-se no estado plástico, as muito moles no estado líquido e as duras no estado semi-sólido, como visto no Quadro 1.

Quantitativamente, cada um dos tipos pode ser identificado quando se tratar de argilas saturadas, pelo seu índice de consistência,  $IC = (LL - w)/IP$ , do seguinte modo:

Quadro 1 – Índice de Consistência.

Muito moles	IC < 0
Moles	0 < IC < 0,50
Médias	0,50 < IC < 0,75
Rijas	0,75 < IC < 1,00
Duras	IC > 1,00

Fonte: ABNT/NBR 6459/82.

O índice de consistência é a relação entre a diferença do limite de liquidez para umidade natural e o índice de plasticidade. Qualitativamente, cada um dos tipos pode ser identificado do seguinte modo:

- Muito moles: as argilas que escorrem com facilidade entre os dedos, se apertadas nas mãos;
- Moles: as que são facilmente moldadas pelos dedos;
- Médias: as que podem ser moldadas pelos dedos;
- Rijas: as que requerem grande esforço para serem moldadas pelos dedos;
- Duras: as que não podem ser moldadas pelos dedos e que, ao serem submetidas a grande esforço, desagregam-se ou perdem sua estrutura original.

#### 4.4.5 Retração Linear de Queima (RL)

O ensaio de retração térmica linear está fundamentado na variação da peça quando submetida à sinterização. Essa contração, embora se manifeste de uma forma tridimensional, é medida linearmente e expressa na forma de um coeficiente. A contração linear das peças foi determinada pela equação (SANTIAGO JÚNIOR, 2008):

$$\Delta L\% = \frac{L_s - L_o}{L_o} \cdot 100$$

Eq. 4

onde:

Lo é o comprimento da peça a verde;

Ls é o comprimento da peça após o processo de sinterização.

#### 4.4.6 Absorção de Água (ABS)

A fim de determinar a absorção de água dos corpos-de-prova produzidos, estes foram secos em estufa a 110° por 24h e em seguida pesados. Após esse procedimento os corpos-de-prova foram postos sob imersão em um recipiente contendo água destilada por 24h. Em

seguida os corpos-de-prova foram enxutos suavemente com uma flanela ligeiramente úmida e logo em seguida pesados (Figura 12).

Figura 12 – Corpos-de-prova em ensaio de absorção de água.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo a NBR 13818 (1997), a absorção de água é expressa em percentual pela equação a seguir:

$$ABS \% = \left( \frac{M_u - M_s}{M_s} \right) 100$$

Eq. 5

Onde: ABS% é percentual de absorção de água

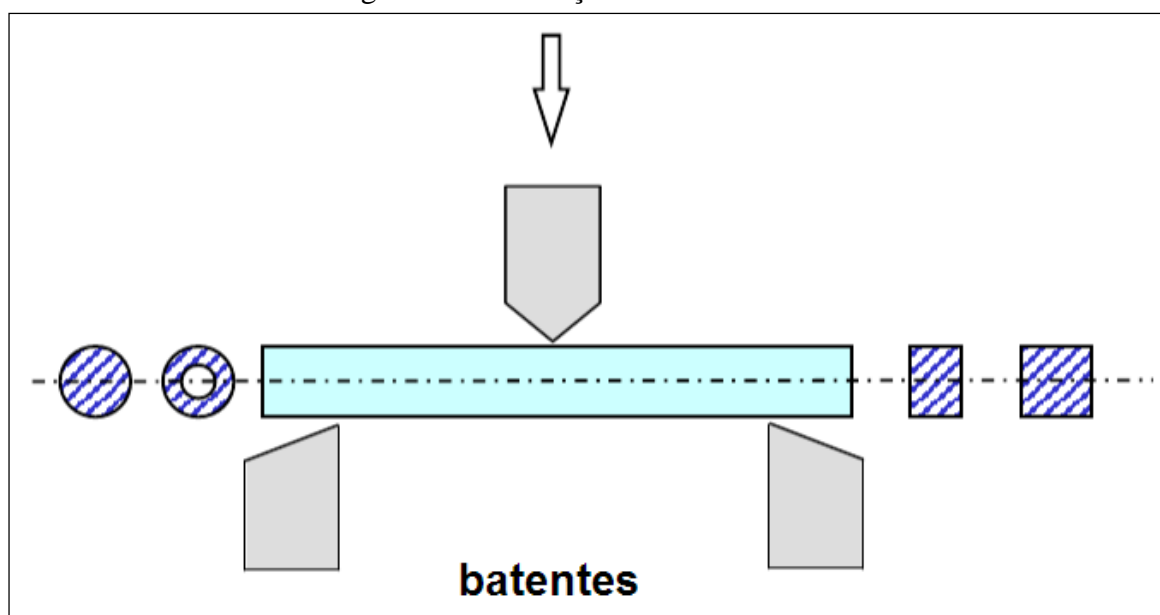
Mu é massa úmida

Ms é massa seca

#### 4.4.7 Tensão de Ruptura à Flexão em 3 Pontos

Os ensaios de resistência à flexão em três pontos são realizados em corpo-de-prova em forma de barra. Inicialmente, este é apoiado em dois cutelos e, em seguida, é aplicada uma carga crescente na superfície superior do corpo-de-prova num ponto equidistante aos dois apoios inferiores (cutelos) (Figura 13). O esforço é aumentado gradualmente até que ocorra a ruptura (TORQUATO, 2005).

Figura 13 – Ilustração do ensaio Flexão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para determinação da resistência a flexão a 3 pontos, foram realizados ensaios segundo a norma NBR 12.763 (1992) utilizando-se um deflectômetro BP/20 da BP Engenharia do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFC. Os resultados podem ser obtidos fazendo uso da equação a seguir (SANTIAGO JÚNIOR, 2008):

$$\text{Eq. 6} \quad \sigma = \frac{P}{2bd^2}$$

onde:

$\sigma$  = resistência à flexão;

P = carga lida na régua;

b = largura do corpo de prova e

d = espessura do corpo de prova.

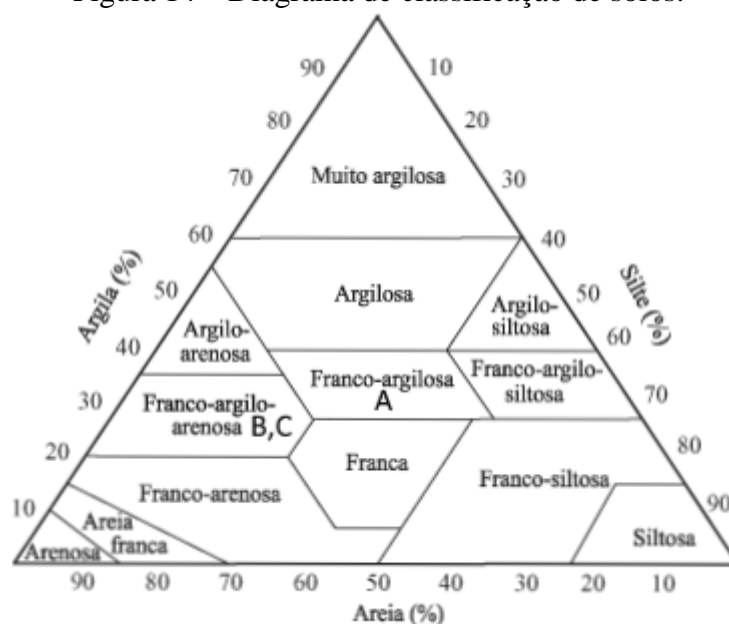


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Granulometria

Em relação aos ensaios granulométricos foi considerada a norma ANBT NBR6502/95 para determinação do percentual de areia, silte e argila nas mostras utilizadas. Com o resultado do percentual pode-se definir a textura das amostras utilizando o Diagrama de caracterização de solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Figura 14).

Figura 14 – Diagrama de classificação de solos.



Fonte: EMBRAPA, 2003.

No levantamento granulométrico realizado, os resultados obtidos (Quadro 2) demonstram um percentual de material com diâmetro maior que 0,025mm próximo a 50% nas amostras A (50,75%) B (58,57%) e C (54,65%) considerando a massa total de cada amostra em 100g, de acordo com o diagrama de classificação de solos as massas estudadas se enquadram nas categorias Franco-argilosa para amostra A e Franco-argilo-arenosas nas amostras B e C.

Quadro 2 – Análise granulométrica e classificação granulométrica do material.

<b>COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA</b>				
<b>AMOSTRA</b>	<b>AREIA</b>	<b>SILTE</b>	<b>ARGILA</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO</b>
A	38,69	14,2	47,11	Franco-Argilosa
B	44,13	17,12	38,75	Franco-Argilo-Arenosa
C	54,22	13,18	32,6	Franco-Argilo-Arenosa

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2 Limite de liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Índice de plasticidade

O índice de plasticidade (IP) (Quadro 3) é determinado pela diferença entre o limite de liquidez (LL) e o limite de plasticidade (LP).

Quadro 3 – Limites de consistência.

	<b>LL%</b>	<b>LP%</b>	<b>IP</b>
A	64,3	33,5	30,8
B	42,2	19,8	22,44
C	44,2	19,4	24,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nos resultados obtidos é possível classificar as massas segundo o índice de plasticidade (Quadro 4).

Quadro 4 – Índice de Plasticidade.

<b>Classificação</b>	<b>Amostra</b>	<b>IP</b>
Altamente plásticos	A	IP > 15
Altamente plásticos	B	IP > 15
Altamente plásticos	C	IP > 15

Fonte: Elaborado pelo autor.

O Quadro 3 mostra que os valores de LP das massas cerâmicas variam de 19,4% a 33,5% e que o LL está entre os valores de 44,2% a 64,3%, conforme critérios adotados em mecânica dos solos as amostras podem ser classificadas como altamente plásticas.

Os valores adequados para moldagem à extrusão são:  $15\% \leq LP \leq 25\%$  e  $10\% \leq IP \leq 35\%$ . Com exceção da amostra “A” as amostras apresentam características adequadas à moldagem por extrusão ou prensagem. Um valor de LP alterado indica a necessidade de um

maior acréscimo de água durante a extrusão o que acarreta em maior cuidado na secagem das peças.

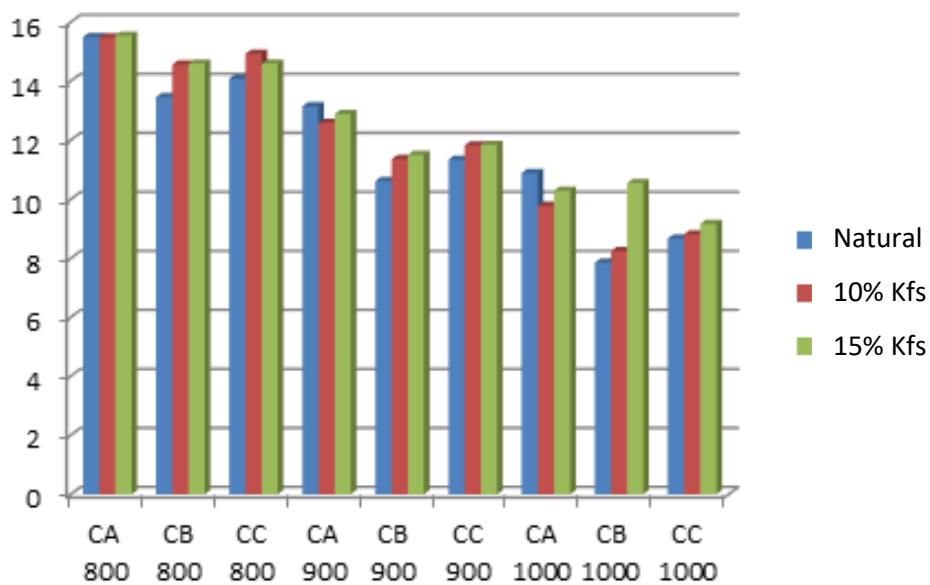
Tendo em vista os altos índices de plasticidade foi utilizado feldspato potássico como agente desplastificante nas proporções de 10% e 15%.

O feldspato potássico foi incorporado as misturas para conformação dos corpos de prova.

### 5.3 Absorção de Água e Porosidade Aparente

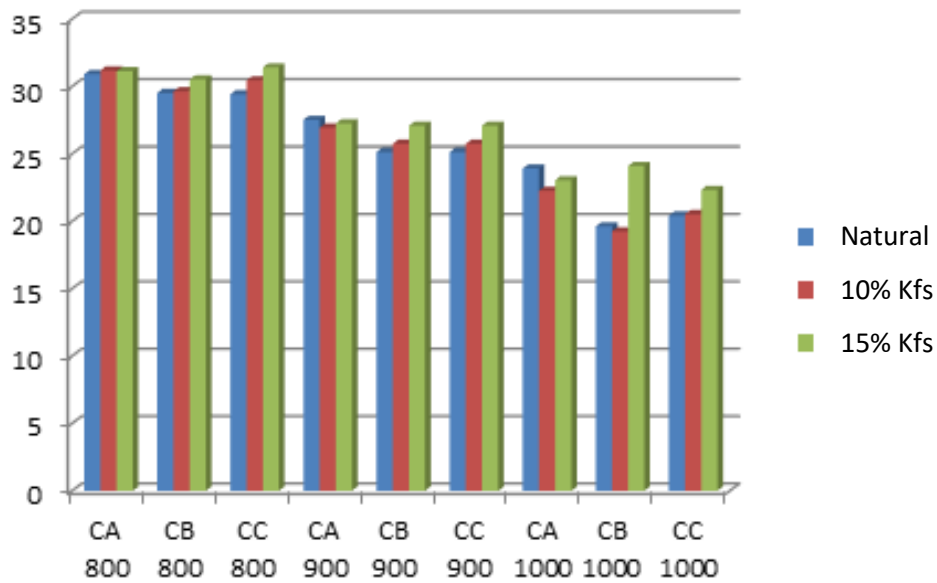
A análise dos resultados (Figuras 15 e 16) permite observar que à medida que a temperatura de queima aumenta, ocorre uma redução da absorção de água pelo material cerâmico, devido a uma melhor sinterização do mesmo. Com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da permeabilidade e porosidade das peças, devido à formação de fases vítreas que restringem a comunicação entre poros.

Figura 15 – Gráfico de absorção de água.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 – Gráfico de porosidade aparente.

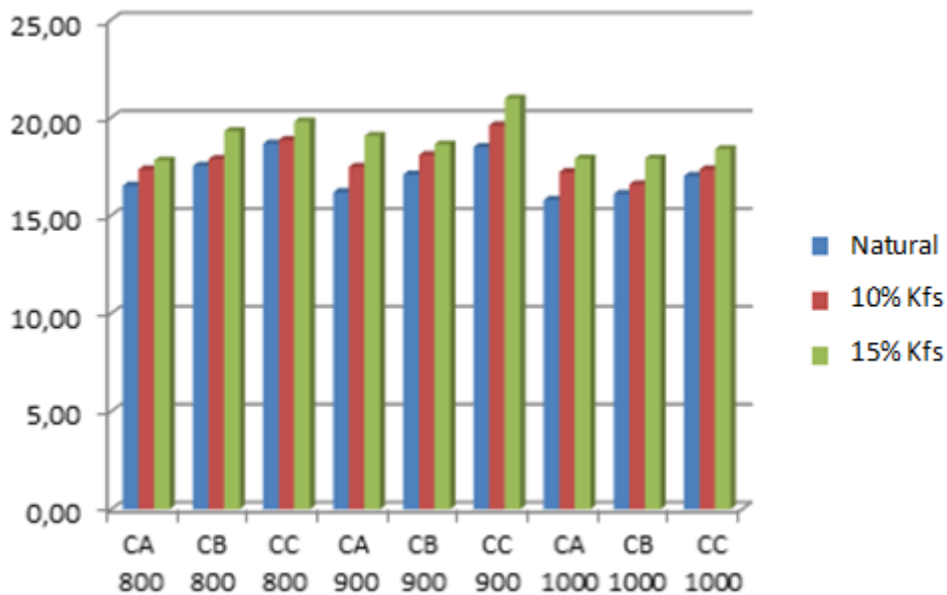


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.4 Flexão Três Pontos

Com base nos resultados obtidos (Figura 17) podemos observar que o aumento na resistência a flexão é diretamente proporcional ao aumento da temperatura.

Figura 17 – Gráficos de flexão de três pontos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

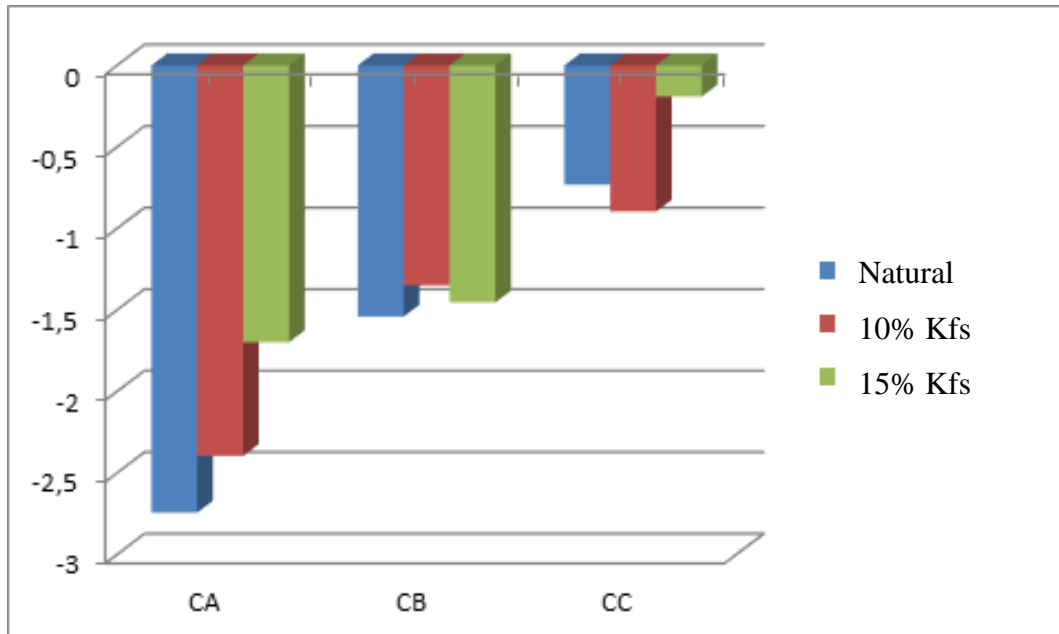
### 5.5 Retração Linear (RL)

Propositalmente neste ensaio as medidas de RL foram realizadas nos corpos de provas queimados a 900°C. Já que esta é a faixa de temperatura utilizada pelas indústrias em questão. Os resultados estão expressos na Figura 18.

Os resultados obtidos mostram que além da influência da temperatura sobre a retração linear a adição de agentes desplastificantes as massas cerâmicas possibilita uma redução visível da RL (Figura 19 A e B).

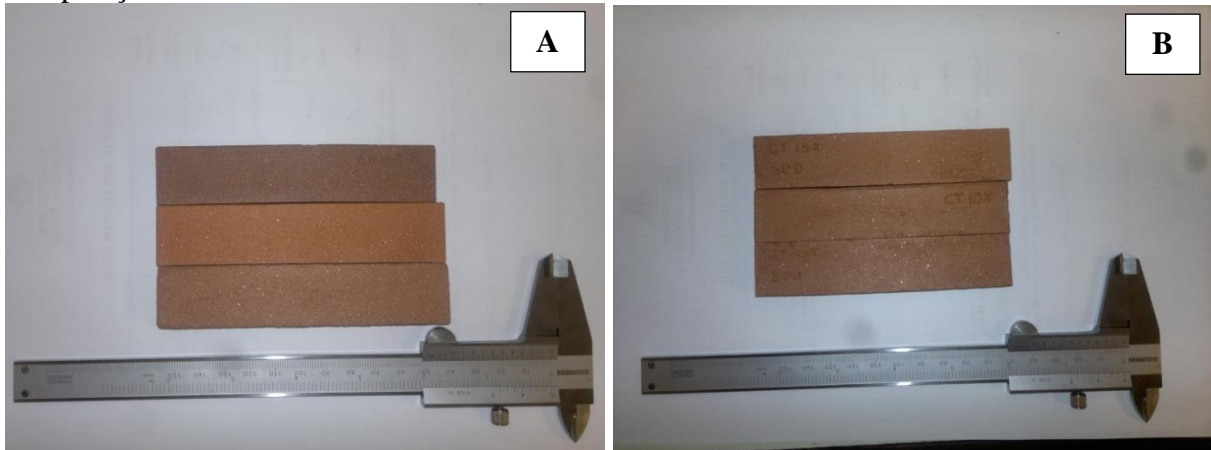
Os desplastificantes reduzem o grau de compactação da massa, com a diminuição da plasticidade das argilas. Sua introdução nas misturas argilosas reduz as contrações sofridas pela massa, tanto nos processos de secagem como na queima. (SOUSA, 2014)

Figura 18 – Gráfico de Retração Linear.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 – A) Retração linear influenciada pela temperatura. B) Retração linear em função da composição da massa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.6 Análise Térmica

Os argilominerais apresentam características de comportamento térmico semelhantes, como perda de água e transformações de fases. Em virtude disso, a seguir temos um “roteiro” do comportamento de uma argila em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 20 a 22, podemos observar um pico endotérmico a 100°C, esse pico marca a saída de água por evaporação. A 500° C podemos observar nas Figuras 20 e 22 a ocorrência de um outro pico endotérmico a 500° C que marca a transição de Caulinita para meta-Caulinita essa reação é muito fraca na Figura 21 possivelmente pela substituição de alguns sítios de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ . As amostras analisadas apresentam baixíssimos teores de matéria orgânica que fica evidenciada por um pico endotérmico a 470°C. Em torno de 570°C ocorre a transição de quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$  que fica evidenciado pelo pico endotérmico nesta posição em todas as amostras. Entre 950 e 960°C ocorre a transformação de meta-caulinita em mulita e em 900°C ocorre a quebra das ligações do carbonato de cálcio formando óxido de cálcio.

Figura 20 – TG-DSC Amostra CA NAT.

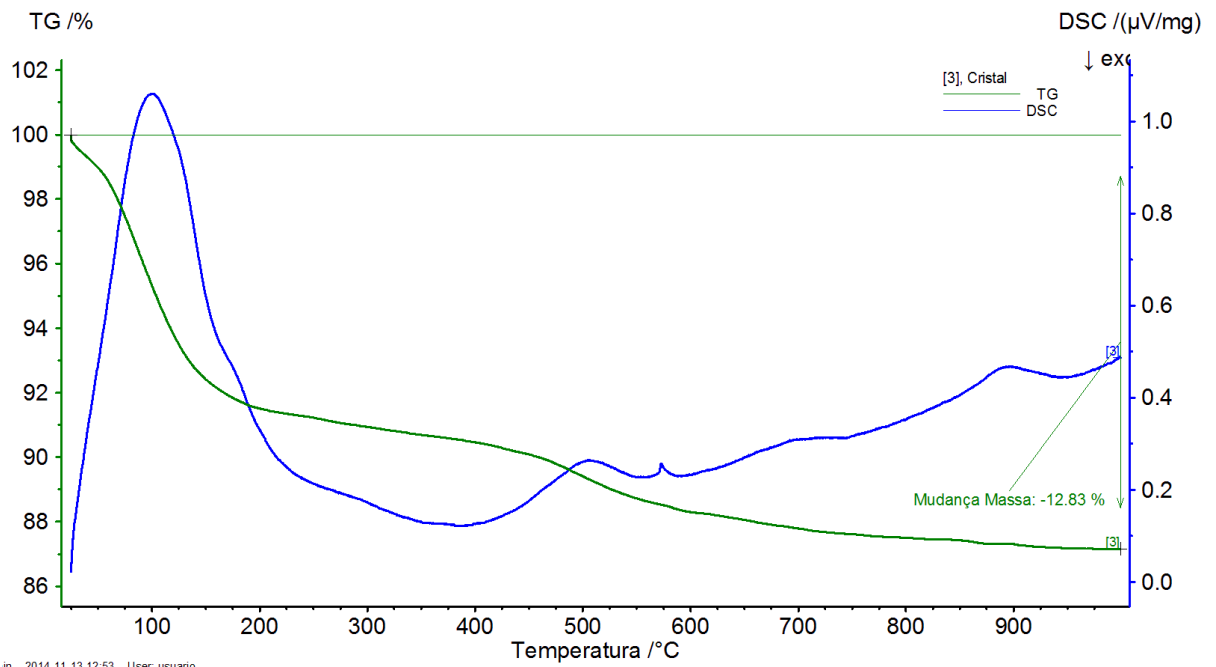


Figura 21 – TG-DSC CC NAT.

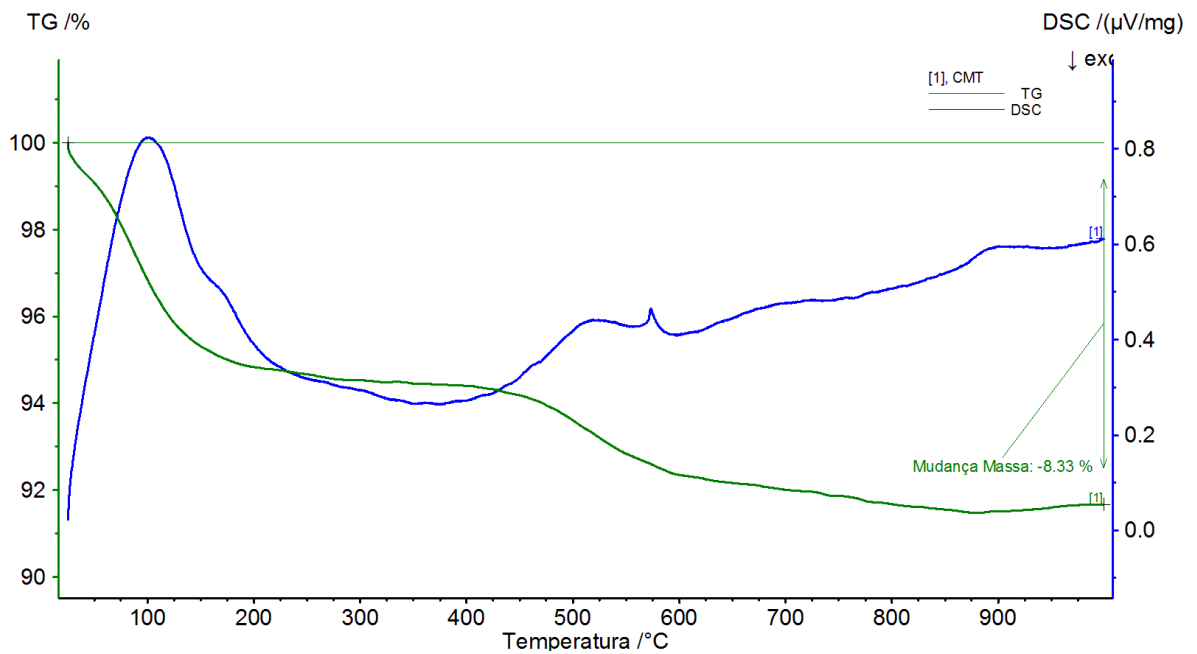
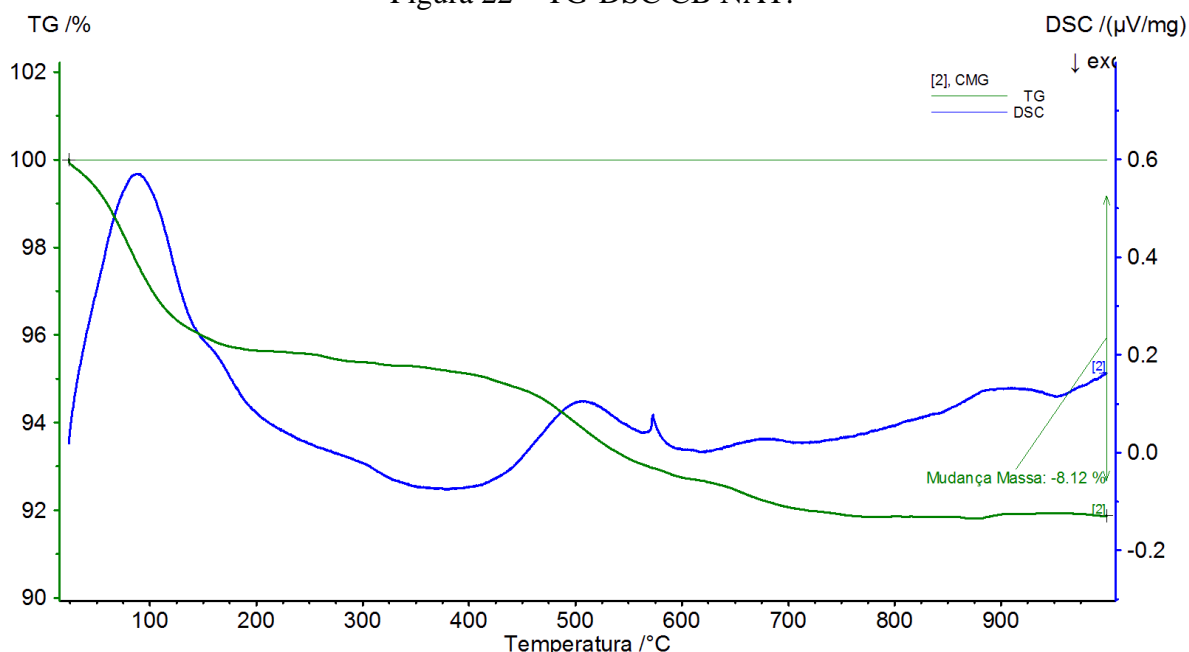


Figura 22 – TG-DSC CB NAT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.7 Fluorescência de Raios-X

As medidas de Fluorescência de Raios-X (FRX) foram realizadas no Laboratório de Raios-X do departamento de Física-UFC.

Os resultados obtidos encontram-se expressos em forma de óxidos no Quadro 5 a seguir.

Quadro 5 – Quadro de fluorescência de Raios-X.

	CA %	CB %	CC %	K FELD %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	55,244	52,573	52,573	54,984
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,3743	3,1929	2,9486	ND
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,406	11,08	11,08	9,8626
<b>FeO</b>	18,597	24,209	23,232	0,1515
<b>MnO</b>	0,3796	0,258	0,2792	ND
<b>MgO</b>	0,9788	ND	ND	ND
<b>CaO</b>	2,8721	3,2959	1,6258	ND
<b>K<sub>2</sub>O</b>	6,955	6,9734	7,3424	33,491
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	ND	ND	ND	0,7752
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,0838	0,0788	0,1107	0,7364
<b>SrO</b>	0,0734	ND	ND	ND
<b>ZnO</b>	ND	0,0836	ND	ND
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	ND	0,2639	0,2745	ND
<b>LOI</b>	12,83	8,12	8,33	

Fonte: Elaborado pelo autor.



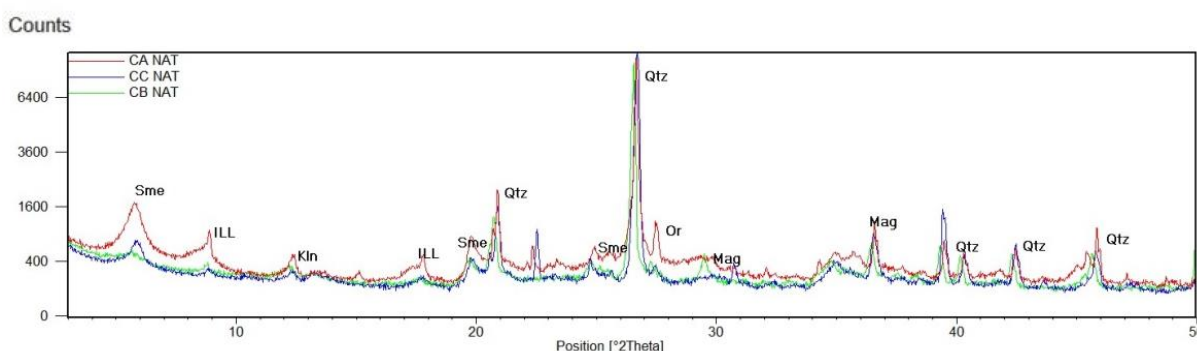
De acordo com a tabela acima é possível identificar a ocorrência de óxidos fundentes como CaO e K<sub>2</sub>O com teores variando entre 1,6 e 3,3% para o CaO e 6,95 e 7,34% para o K<sub>2</sub>O. Os compostos de FeO e MnO conferem cor ao material, o FeO forma cor vermelha e o MnO confere cor marrom ao material. O alto teor em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser justificado pela adição de material não plástico a massa cerâmica, a fim de melhorar a trabalhabilidade das peças cerâmicas e reduzir a formação de trincas e empenos durante a secagem na etapa pré-queima. Os teores de óxidos de ferro são suficientes para fornecer à massa cerâmica a coloração vermelha característica.

Quanto à ocorrência de eflorescências, a não observação de sais sulfetados nas massas cerâmicas estudadas indica possibilidade de não formação de eflorescências de secagem e de forno (VERDUCH & SOLANA, 2000).

### 5.8 Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos a partir da análise das massas cerâmicas mostram características semelhantes (Figura 23). Foi realizada ainda a análise do componente experimental adicionado às massas cerâmicas estudadas. Os difratogramas foram tratados utilizando o *Software X'pert High Score Plus* e a base de Dados PDF-2 do ICSD.

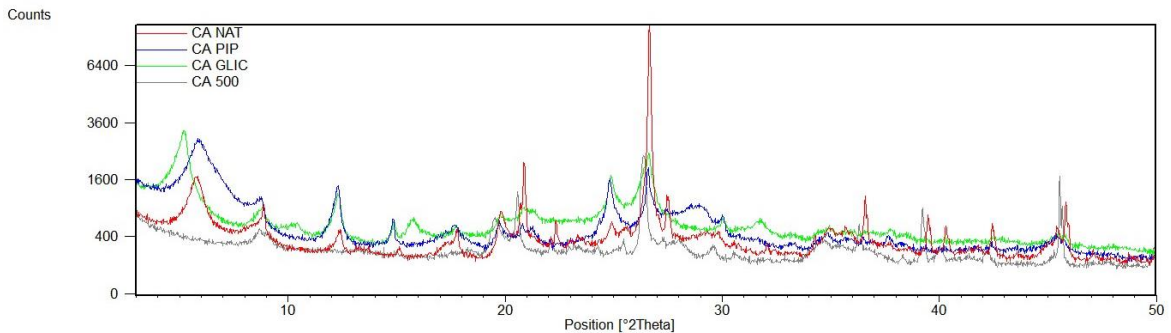
Figura 23 – Difratograma de massa cerâmica utilizada pela Cerâmica "A" Esmectita (Sme), Ilita (ILL), Caulinita (Kln), Quartzo (Qtz) e Magnetita (Mag).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para análise das massas cerâmicas por DRX, neste trabalho são necessários tratamentos adicionais como aquecimento das amostras a 500°, pipetagem, e glicolagem. Estes procedimentos são realizados com intuito de se obter uma alíquota mais representativa dos argilominerais presentes na amostra (Figura 24).

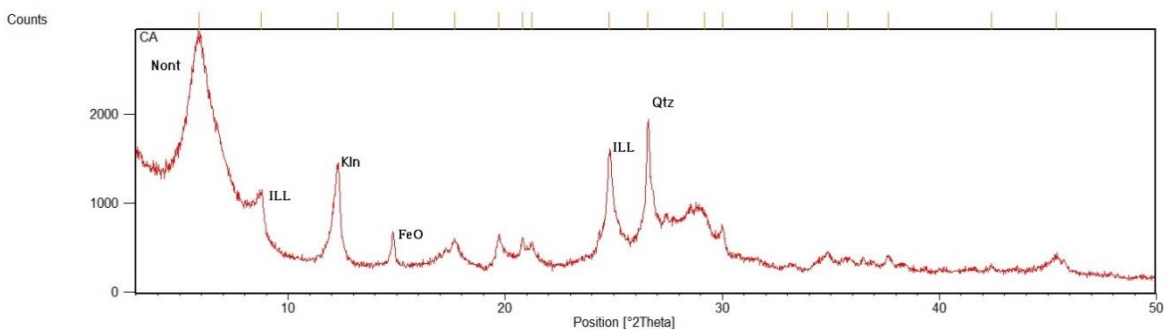
Figura 24 – Difratoograma da cerâmica "A" com diferentes tratamentos. Natural, separação por Pipetagem, Glicolada, e calcinada a 500°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

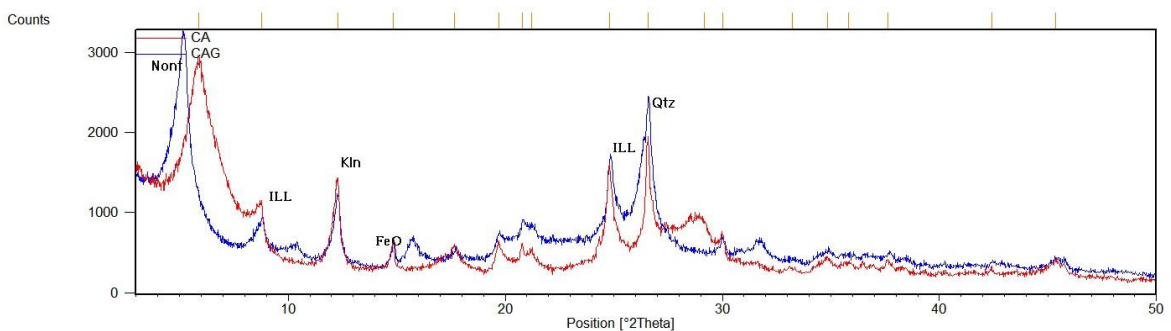
Através do procedimento de pipetagem é possível obter um concentrado de argilominerais, facilitando assim a identificação das fases minerais presentes nas massas cerâmicas estudadas como representadas nas Figuras 25 e 26. Com o procedimento de glicolagem é possível observar o incremento de alguns grupos de argilominerais.

Figura 25 – Difratoograma da cerâmica "A" na fração argila com mineralogia identificada: Nont – Nontronita, ILL – Ilita, FeO – Óxido de Ferro e Qtz – Quartzo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

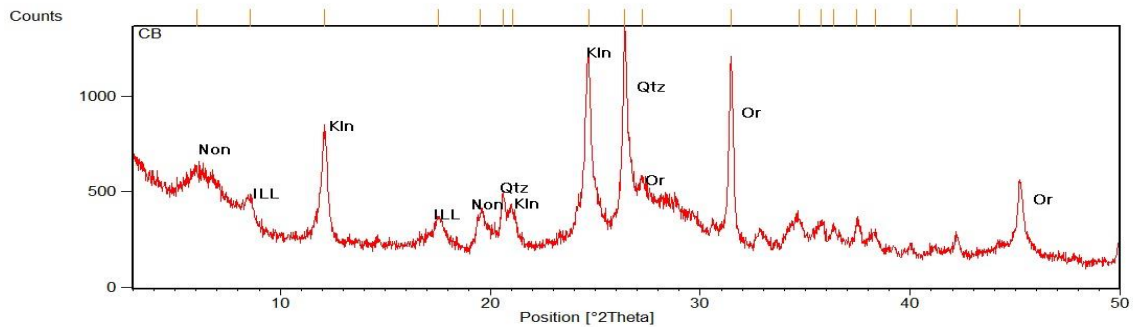
Figura 26 – Difratoograma comparativos entre amostra natural obtida por pipetagem e a amostra "A" glicolada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

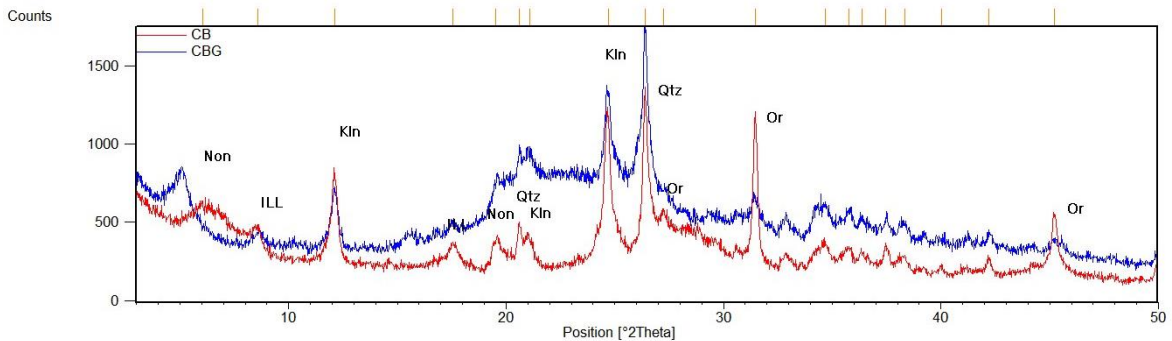
Para o grupo das Esmeclitas é possível observar a interação que o ocorre no processo de glicolagem, com este procedimento há expansão do pico característico (001) de 15,4Å para 17,5Å como pode ser observado nas Figuras 27, 28, 29 e 30.

Figura 27 – Difratoograma da cerâmica “B” na fração argila com mineralogia identificada: Nont – Nontronita, ILL – Ilita, FeO – Óxido de Ferro, Qtz – Quartzo e Or – Ortoclásio.



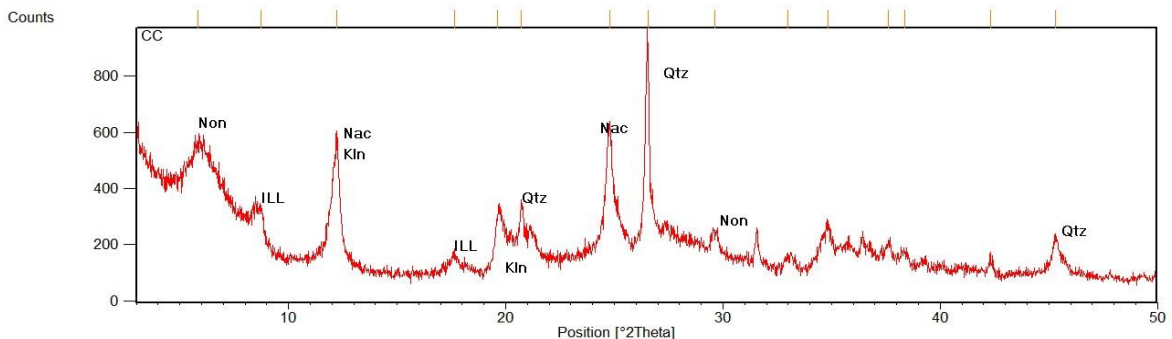
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28 – Difratoograma comparativos de amostra natural e glicolada.



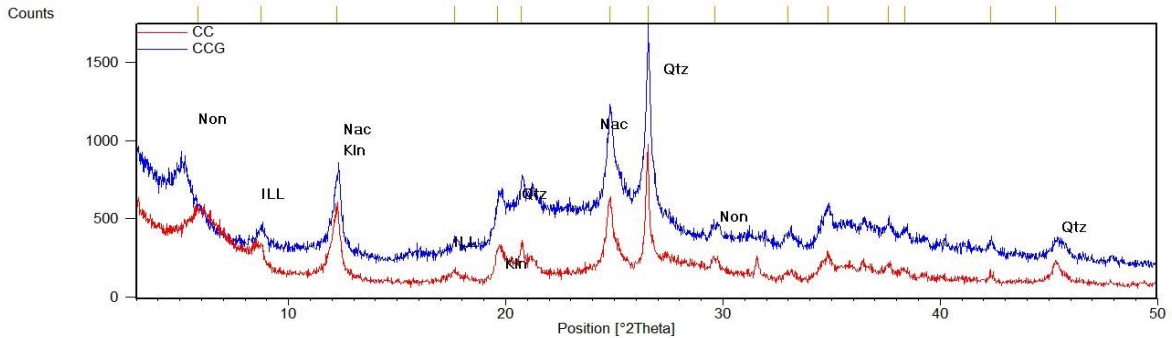
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 – Difratoograma da cerâmica “C” na fração argila com mineralogia identificada: Non – Nontronita, ILL – Ilita, FeO – Óxido de Ferro, Qtz – Quartzo e Or – Ortoclásio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

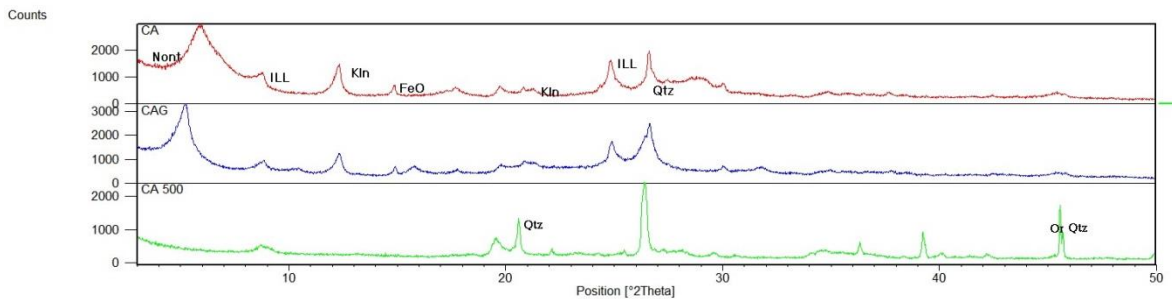
Figura 30 – Difratoograma comparativos de amostra “C” natural e glicolada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

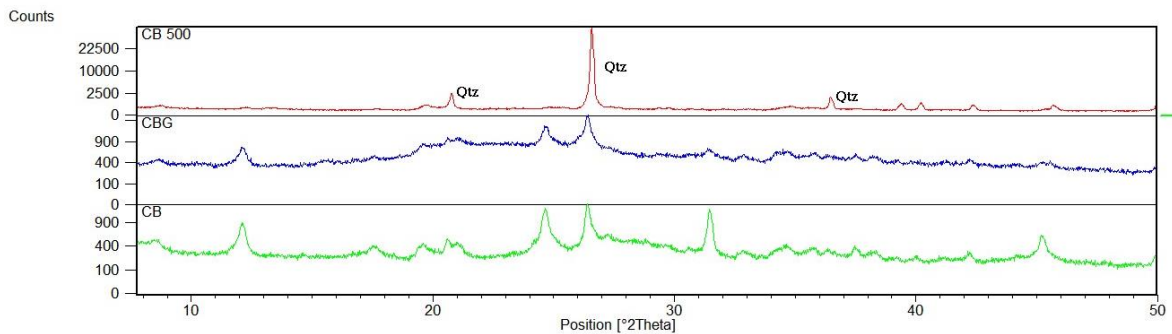
Quando submetidas a aquecimento alguns argilominerais sofrem transição de fases podendo até ocorrer a formação de fases amorfas como podemos observar nas Figuras 31, 32 e 33. A partir da observação dos picos da caulinita (SOUSA,2014) Onde os picos de nontronita foram amorfizados após a queima a 500°C e os de caulinita perderam intensidade. Na Figura 34 observamos o padrão de difração do feldspato utilizado.

Figura 31 – Difratoograma comparativo entre as amostras CA (natural), CAG (Glicolada), CA 500°C.



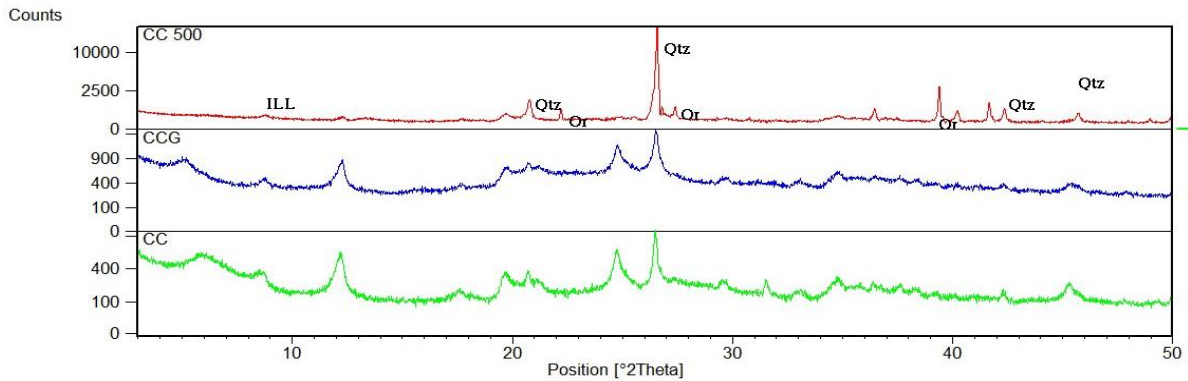
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32 – Difratoograma comparativo entre as amostras CA (natural), CBG (Glicolada), CC 500°C.



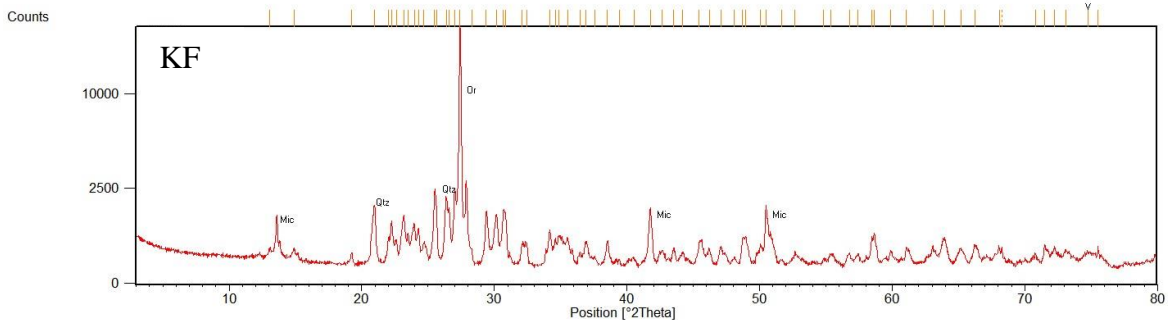
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 33 – Difratoograma comparativo entre as amostras CC (natural), CCG (Glicolada), CC 500°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 34 – Feldspato potássico adicionado a mistura cerâmica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os argilominerais encontrados nas três amostras foram: caulinita, illita, nontronita.

Os minerais não argilosos encontrados foram: quartzo e microclina.

A caulinita aparece, geralmente, sob forma 2M (sistema monoclinico), com sua fórmula química expressa por  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com seu  $d(001)$  igual a  $7,1\text{Å}$ , às vezes associada ao quartzo.

A illita aparece em algumas porções, (sistema monoclinico), com sua fórmula química expressa por  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$ , com seu  $d(001)$  em torno de  $10\text{Å}$ .

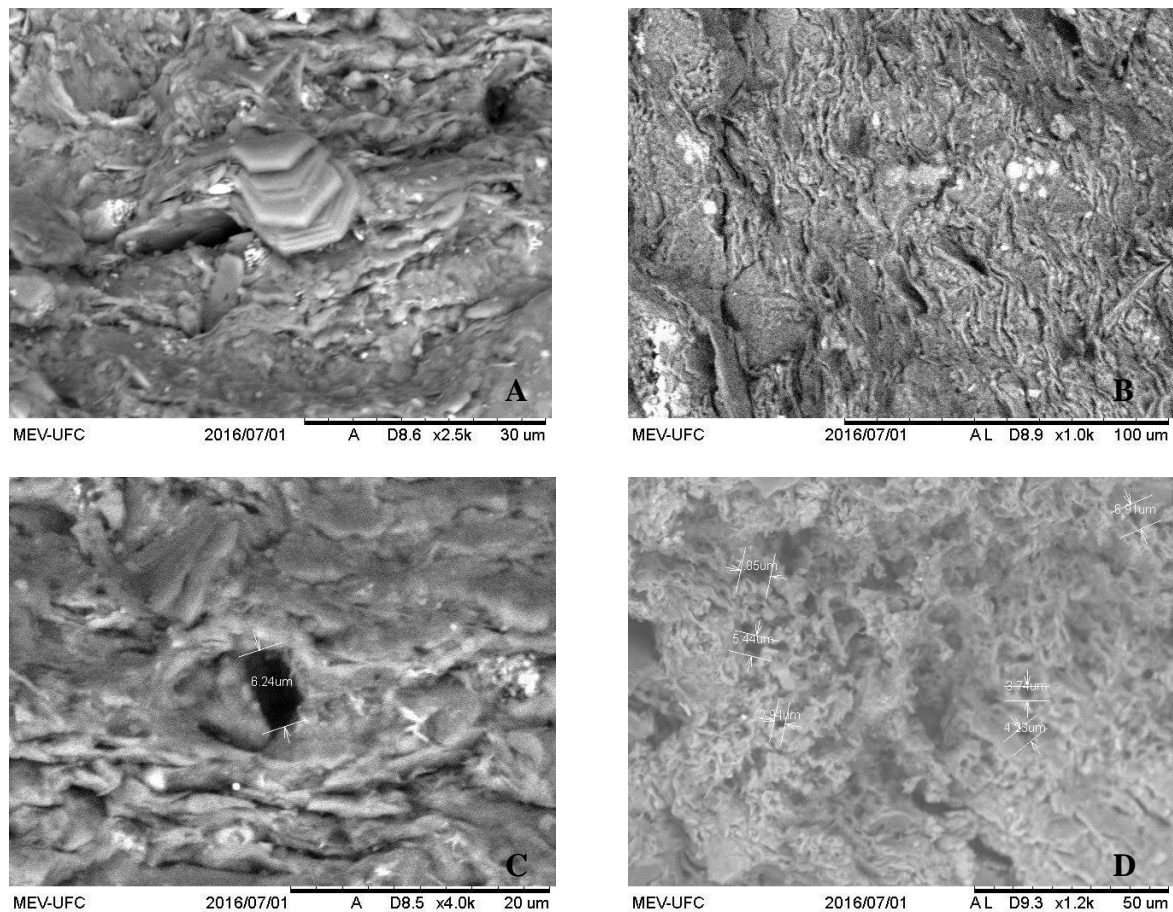
A nontronita ocorre sob a fórmula empírica  $\text{Fe}_2^{3+}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}_2(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e sofre interações com a solvatação por etileno glicol expandindo o pico característico (001) de  $15,4\text{Å}$  para  $17,5\text{Å}$  e quando submetida a aquecimento sofre retração com sua distância interplanar final em torno  $10\text{Å}$ .

### 5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS

De acordo com as micrografias (Figura 35 A, B, C e D) obtidas verificou-se que as amostras apresentam estrutura compacta, em alguns pontos é possível observar estruturas características de montmorilonitas como na Figura 35 B, assim como Caulinitas na Figura 35 A e illitas na Figura 35 D corroborando com os resultados apresentados pela análise de DRX.

As superfícies externas das amostras A, B e C apresentaram uma textura rugosa, as superfície interna apresenta maior quantidade de poros, o que configura a não ocorrência da interconectividade destes poros, a maior porosidade da superfície interna está relacionada ao surgimento de bolhas de gases originados no processo de confecção dos corpos de prova. (SOUSA, 2014).

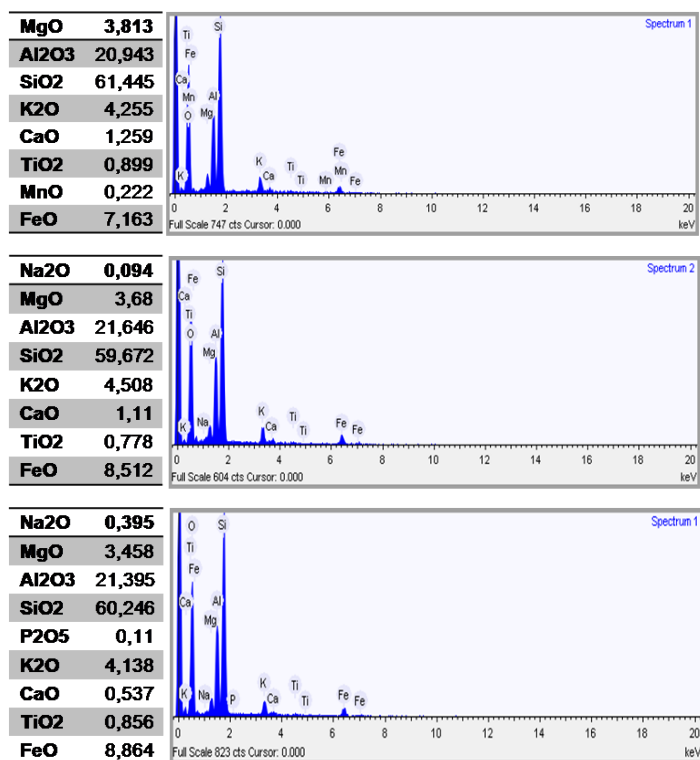
Figura 35 – A) lamelas de Caulinita; B) estruturas lamelares que sugerem uma massa rica em montmorilonitas; C) porosidade; D) estruturas morfologicamente semelhantes a Illitas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Medidas de EDS nas amostras já queimadas foram obtidos os seguintes resultados (Figura 36).

Figura 36 – Valores de EDS das amostras A, B e C respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras analisadas apresentaram teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando entre 20 e 22% e SiO<sub>2</sub> entre 60 e 62%. Os óxidos fundentes presentes Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e CaO a baixíssima concentração de sódio 0,395% em massa pode ser explicada pela lixiviação do sódio e sua substituição por K<sub>2</sub>O com teores em torno de 4,5%. É importante observar que os teores de FeO variam entre 7 e aproximadamente 9% esse elemento é responsável pela coloração característica das peças queimadas.

## 5.10 Espectrometria Mössbauer (EM)

Os espectros (Figura 37) são formados por um dubleto simétrico característicos de átomos Fe experimentando uma interação nuclear do tipo quadrupolar elétrica. O ajuste deste espectro foi efetuado utilizando um dubleto com largura de linha ( $\Gamma$ ) variando entre 0,40 e 0,81 mm.s<sup>-1</sup>.

Os resultados dos ajustes indicam valores do desdobramento quadrupolar, EQ, que variam entre, -0,25 e 2,66 mm.s<sup>-1</sup>, e do deslocamento isomérico, IS, relativo ao  $\alpha$ -Fe, que variam entre 0,37 e 1,12 mm.s<sup>-1</sup>.

Estes valores estão bem próximos dos valores característicos da presença de Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> sendo que o Fe<sup>3+</sup> age como substituto de Al<sup>3+</sup> nos sítios octaédricos do mineral de argila caulinita.

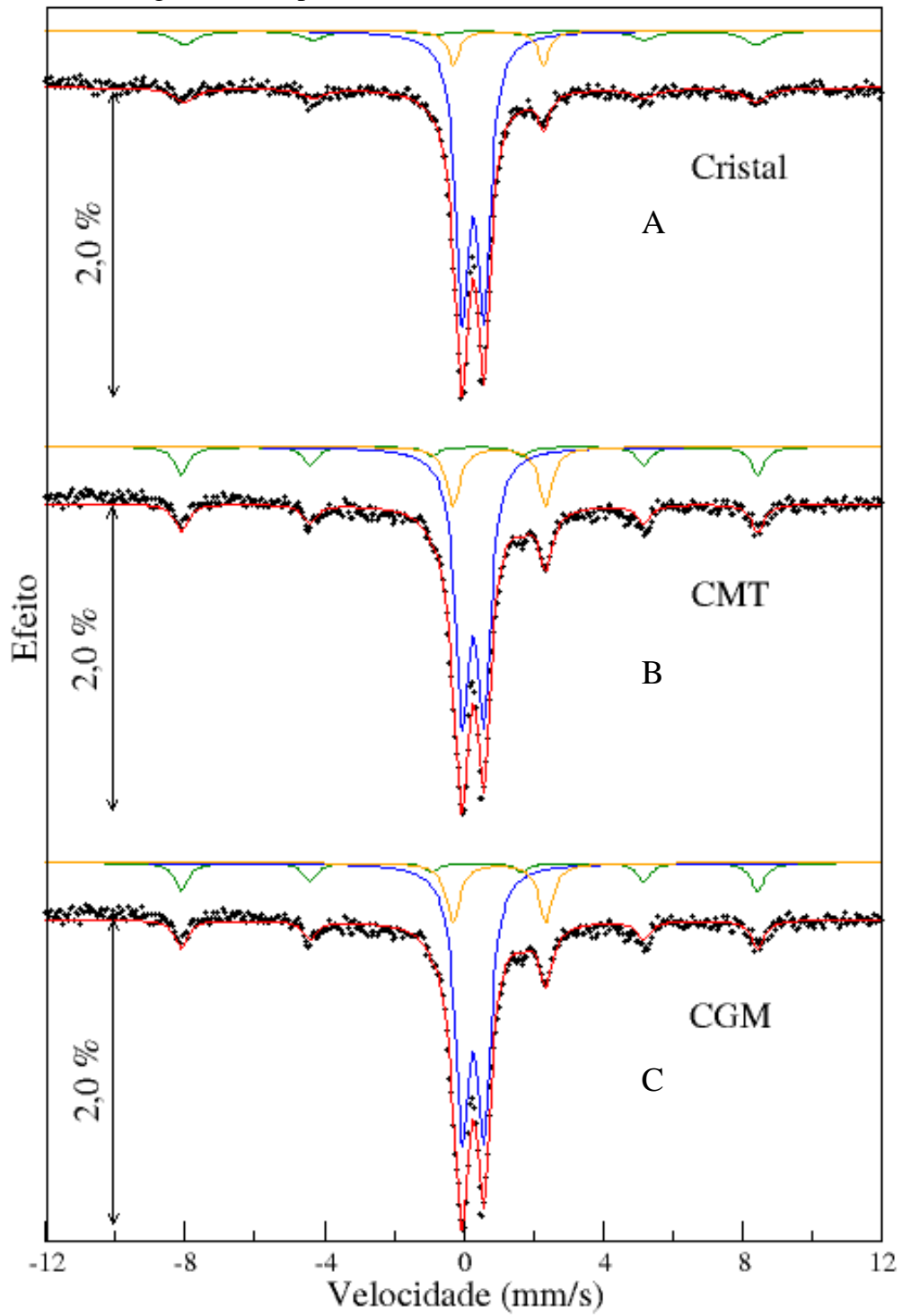
A EM de <sup>57</sup>Fe possui uma boa sensibilidade na distinção de estados de oxidação do ferro. Para uma coordenação octaédrica, o deslocamento isomérico (IS) varia de 0,18 a 0,70 mm.s<sup>-1</sup> para íons de Fe (III) e de 0,70 a 1,30 mm.s<sup>-1</sup> para íons de Fe (II). Existe uma marcada tendência de queda nos valores de IS quando o número de coordenação decresce. (DRAGO, 2012).

É conhecido o fato de que os óxidos e hidróxidos de Ferro constituem uma das principais impurezas que podem ser encontradas nos argilominerais, principalmente na caulinita, onde pode substituir, em grande quantidade, os átomos de Al que ocupam os sítios octaédricos da estrutura e, ocasionalmente os átomos de Si que ocupam os sítios tetraédricos. Também é conhecido que, a incorporação de Fe na estrutura da caulinita apresenta uma acentuada correlação inversa com o grau de cristalinidade do mineral (SAMUDIO *et al.*, 2013).

É importante ressaltar que o valor, relativamente grande, da largura de linha dos espectros pode ser indicativo da presença de outros minerais que contêm Fe nas amostras. Minerais tais como os óxidos e hidróxidos contendo Fe<sup>3+</sup> encontram-se frequentemente associados à argilominerais nos solos e massas cerâmicas. Entre estes minerais os mais comumente encontrados são a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a goetita ( $\alpha$ -FeOOH) que normalmente se apresentam na forma de partículas muito pequenas.



Figura 37 – Espectro Mössbauer das amostras A, B e C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

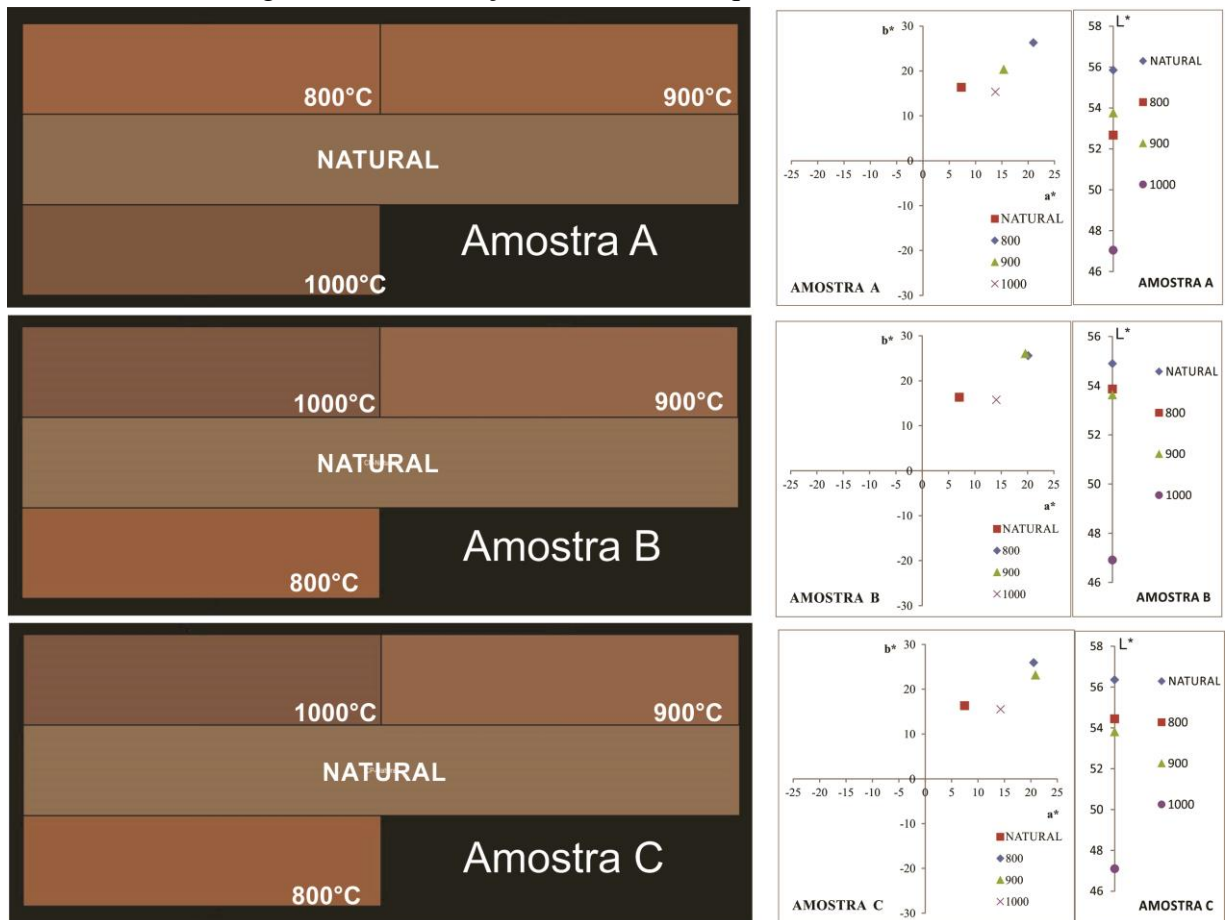
### 5.11 Colorimetria

Com a queima dos corpos-de-prova das massas estudadas foram determinadas as coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  utilizando um espectrofotômetro da marca X-RITE modelo SP-2, que utiliza o espaço colorimétrico CIELab (CIE, 1976) com iluminante D65 a  $10^\circ$ . A coordenada L avalia a luminosidade da cor, ou seja, avalia se a cor é clara (branca) ou escura (preta), variando seu valor entre 0 (preto) até 100 (branco). A coordenada  $a^*$  avalia as cores vermelho (valores positivos) e verde (valores negativos). A coordenada  $b^*$  avalia as cores amarelo (valores positivos) e azul (valores negativos). Ainda é possível avaliar a variação de tonalidade ( $\Delta E$ ) das amostras testes em relação à amostra padrão, utilizando a Eq. 7, onde as variações das coordenadas  $L^*$  ( $\Delta L^*$ ),  $a^*$  ( $\Delta a^*$ ) e  $b^*$  ( $\Delta b^*$ ) são referentes ao valor da amostra padrão menos o valor da amostra teste (TEIXEIRA *et al.*, 2012).

$$\text{Eq. 2 } \Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

A Figura 38 mostra a variação da cor  $\Delta E$  dos corpos-de-prova em função da temperatura de queima ( $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ ) e do percentual de óxidos de ferro presentes nas formulações. Pode-se perceber que com o incremento de temperatura de  $800^\circ\text{C}$  até  $1000^\circ\text{C}$  a tonalidade da cor varia de um vermelho alaranjado até um marrom avermelhado a intensidade das cores mais escuras aumenta, chegando aos tons de marrom escuro. Segundo Roveri *et al.*, (2007) amostras com teores de FeO em torno de 4% só apresentam esse comportamento em temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  quando ocorre a liberação de ferro bivalente, que por oxidação passa a ferro trivalente responsável pela cor vermelha. Em temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$ , começa a ocorrer uma super queima e o ferro trivalente começa a reduzir gerando uma cor que varia de marrom avermelhado escuro a preto. No entanto as variações de cor nas amostras estudadas neste trabalho foram observadas dentro da variação de  $800^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  por apresentarem teores de FeO da ordem de 18,597%, 24,209% e 23,232%.

Figura 38 – Correlação entre cores de queima, cor e brilho.

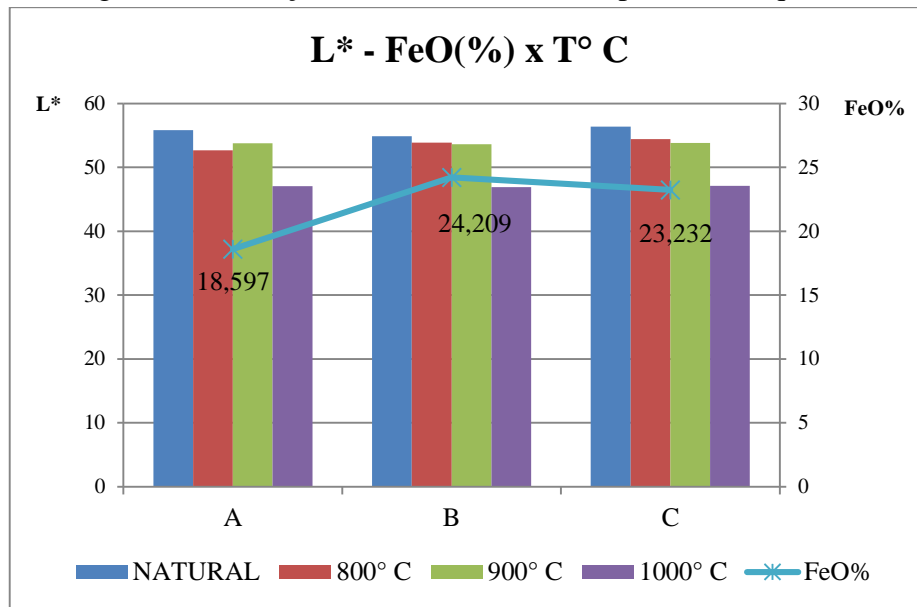


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para quantificar a análise visual, a cor dos corpos-de-prova foi medida e relacionada às variações das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ . Na Figura 39 fica evidente que nas amostras B e C nas temperaturas de 800°C e 900°C, é observado que a cor do material apresenta tendência para o aumento da cor vermelha e redução da claridade ( $L^*$ ) no decorrer do aumento progressivo da temperatura, e para temperatura de 1000°C a cor do material apresenta uma tendência para o marrom avermelhado a marrom escuro. Essas mudanças de cor ocorrem aparentemente em virtude do aumento do teor de FeO 18,597%, 24,209% e 23,232% e do incremento de temperatura que está representado na figura 39.

Para análise da variação total da cor ( $\Delta E$ ) das amostras teste em relação a amostra padrão, utilizando a Eq. 7, onde as variações das coordenadas  $L^*$  ( $\Delta L^*$ ),  $a^*$  ( $\Delta a^*$ ) e  $b^*$  ( $\Delta b^*$ ) são referentes ao valor da amostra natural menos o valor da amostra queimada em diferentes condições de temperatura. Com base Figura 39 podemos observar que as maiores variações de cor são evidentes nas amostras com maior teor de FeO sobre condições de queima em temperaturas em torno de 900°C e 1000°C.

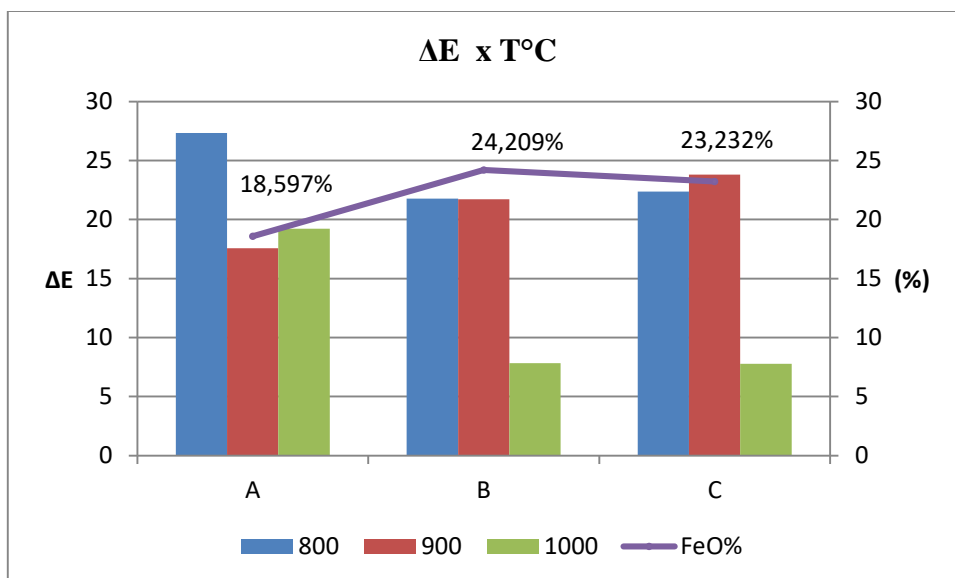
Figura 39 – Relação L\*, teor de FeO e temperatura de queima.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 40 mostra que na amostra com teor de ferro de 18,59% (amostra A) exibe maior variação de cor ( $\Delta E$ ) em relação ao natural a 800°C e 1000°C. Como descrito no Quadro 6, observamos a variação na intensidade da cor em relação à cor natural enquanto que as amostras que apresentaram teor de 24,21% (amostra B) e 23,23% (Amostra C) exibiram variações de cor ( $\Delta E$ ) semelhantes para as temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C e também maior que a amostra A para a temperatura de 900°C em relação a de 1000°C.

Figura 40 – Correlação temperatura, cor total e teor de FeO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quadro 6 – Variação de cor em função do teor de ferro.

	$\Delta E A$	$\Delta E B$	$\Delta E C$
<b>800° C</b>	27,34	21,78	22,37
<b>900° C</b>	17,56	21,71	23,82
<b>1000° C</b>	19,23	7,82	7,78
FeO%	18,60	24,21	23,23

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados observados através de ensaios físicos e análises químico-mineralógicas, foi possível determinar características individuais de cada uma das indústrias cerâmicas estudadas.

Considerando características como granulometria, retração linear, perda de massa ao fogo, absorção de água, porosidade aparente, além de aspectos físicos e mineralógicos foi possível determinar melhores temperaturas de queima para cada uma das cerâmicas, além de uma proposta para a adição de feldspato potássico, com intuito de reduzir a absorção de água e retração linear.

A análise comparativa dos Limites de Atteberg mostrou que as massas cerâmicas utilizadas encontram-se dentro dos limites para fabricação de cerâmica vermelha.

A faixa de temperatura ótima para redução na absorção de água para as três indústrias estudadas é de 1000°C, levando em consideração que ocorre uma retração linear pós queima consideravelmente alta. Outro fator determinante para redução na absorção de água é a mineralogia. Neste trabalho, foi possível observar que um aumento no teor de fundentes pode favorecer a formação de fases vítreas. Em virtude disso, podemos considerar que as misturas de 15% de Feldspato potássico, atendem de maneira satisfatória à diminuição dessa retração.

Quanto à ocorrência de eflorescências, a não observação de sais sulfetados nas massas cerâmicas estudadas indica pequena possibilidade de formação de eflorescências de secagem e de forno.

Com base nas análises químicas, foi possível ainda que os teores de óxido de ferro variam de 18 a 24% aproximadamente. Este elemento químico atribui coloração avermelhada as peças queimadas. Foi possível, ainda, identificar os principais minerais componentes das massas estudadas. São eles: caulinita, illita, nontronita, quartzo, ortoclásio e muscovita.

Portanto, já que as amostras apresentaram características semelhantes, propõem-se a partir dos resultados obtidos neste trabalho que sejam realizados testes em escala industrial para confecção de blocos com a proposta de inserção de 15% em massa de K-feldspato como agente desplastificante para o traço de massa cerâmica utilizada atualmente, a fim de observar a redução das variações de retração linear e absorção de água, empeno de blocos, gretamento de blocos e ainda diminuir a adição de água durante o processo de extrusão.

As análises de espectrometria Mössbauer revelaram a presença de minerais de óxido de ferro com base nos valores de deslocamento isomérico e quadropolar que variaram entre, - 0,25 e 2,66 mm.s<sup>-1</sup>, e do deslocamento isomérico, IS, relativo ao  $\alpha$ -Fe, que variam entre 0,37

e  $1,12 \text{ mm.s}^{-1}$ . Estes valores estão bem próximos dos valores característicos da presença de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  sendo que o  $\text{Fe}^{3+}$  age como substituto de  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios octaédricos do mineral de argila caulinita.

A colorimetria apresentou resultados que se correlacionam com as análises de FRX e Mösbauer observando os altos teores de óxidos de ferro determinados pela a FRX sendo 18,597% para amostra A, 24,209% para amostra B e 23,232% para amostra C. Com base nesses teores, as análises colorimétricas indicaram que para as temperaturas de 800°C e 900°C as amostras sofrem um aumento na saturação da cor vermelha sendo que a 800°C a tendência é para uma tonalidade vermelho alaranjado e a 900°C os matizes predominantes são da cor vermelha. Para a faixa de temperatura de 1000°C, a tendência de cor é um tom marrom avermelhado resultante da oxidação do ferro bivalente para trivalente. Quanto a relação da luminosidade observada pela coordenada  $L^*$  que tem sua quantificação de 0-100, foi determinado que as amostras A, B e C apresentam uma variação de 56,36 tons mais luminosos a 47,04 que representa tons mais escuros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – **Rochas e Solos**. Rio de Janeiro – RJ, Brasil. 1980.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 12763** – Rochas para Revestimento - Determinação da resistência à flexão. Rio de Janeiro – RJ, Brasil. 1992.

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**, v. 48 (305), p. 34-37, 2002.

ARGONZ, R.; NOGUEIRA, R. E. F. Q.; SASAKI, J. M.; Mattos, I. C.; SANTOS, F. F. P.; Araújo, C. M. Caracterização de resíduos de granito *Rain Forest* proveniente da Serra de Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria prima cerâmica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador (BA). **Anais...**, 2007. v. 1, p. 1-11.

ASSINE, M. L. Bacia do Araripe. In: **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v.15, n. 2, p. 371-389, 2007.

BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOUCSI, F.; MHIRI, T.; DAOUD, A. Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. **Materials Characterization**, n. 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. M. J. Wilson (ed.). London, Chapman & Hall, p. 260-299. 1994.

BARBA, A.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINES, F.; SANCHEZ, E.; SANZ, V.; BELTRAN, V. **Materias Primas para la Fabricacion de Soportes de Baldosas Ceramicas**. 1ª Edição, Castellon: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1997, 292 p.

BERTIN, E. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. New York, London, 1970.

BOSENCE, D. W. J. Stratigraphic and sedimentological models of rift basins. In: Purser, B. H. & Bosence, D.W.J. (Eds.), **Sedimentation and Tectonics of Rift Basins: Red Sea-Gulf of Aden**, Chapman & Hall, London, p. 9-25. 1998.

BRITO NEVES, B. B.; SANTOS, E.J.; VAN SCHMUS, W.R. **Tectonic history of the Borborema Province, Northeastern Brazil**. In: Cordani, U.G.; Milani, E.J.; Thomaz Filho, A.; Campos, D.A. (Eds.). Tectonic evolution of South America. Petrobrás S.A., Rio de Janeiro, 2000, 854 p.

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**, n. 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.

CARVALHO, I. S. & BERTINI, R. J. Mariliasuchus: um novo Crocodylo morpha (Notosuchia) do Cretáceo da Bacia Bauru, Brasil. **Revista Geologia Colombiana**, Colômbia, v. 24, p. 83-105. 1999.

COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE (CIE): **Recommendations on uniform color spaces, color difference equations, psychometric color terms**, Supplement No. 2 to CIE publication No 15, Colorimetry, Bureau Central de la CIE, Paris, 1976.

DRAGO, V. **Uma introdução à espectroscopia Mössbauer para químicos.** Disponível em: <<http://moderna.paginas.ufsc.br/files/2012/12/MOSSBAUER.pdf>>. Acesso em 20 maio 2017.

ENZWEILER, J. 2010. Notas de Aula - **Espectrometria de Fluorescência de Raios X.** Campinas – São Paulo. UNICAMP. 23/11/2010.

FREITAS, A. B. L. P. **Análise estratigráfica do intervalo siliciclástico aptiano da Bacia do Araripe (Formação Rio da Batateira).** 2010. 66 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

GAWTHORPE, R. L. & LEEDER, M. R. Tectono-sedimentary evolution of active extensional basins. **Basin Res.** v. 12 (2), p. 195-218, 2000.

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

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**, v. 97, p. 68-74, 2006.

INSTITUTO DE PLANEJAMENTO DO ESTADO DO CEARÁ – IPLANCE. **Atlas do Ceará.** Fortaleza, 1997. 64p.

INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ – IPECE (2012). **Perfil Básico Municipal de Nova Olinda.** Secretaria do Planejamento e Gestão/SEPLAG. Governo Estadual do Ceará. 2012.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 54, p.411-417, 2008.

MARTILL, D. M.; LOVERIDGE, B.; HEIMHOFER, U. Halite pseudomorphs in the Crato Formation (Early Cretaceous, Late Aptian–EarlyAlbian), Araripe Basin, northeast Brazil: further evidence for hypersalinity. **Cretaceous Research**, v. 28(4), p. 613-620, 2007.

MARTILL, D. M. **Fossils of the Santana and Crato Formations**, Brazil. Field Guides to Fossils, 5. The Palaeontological Association, London. 1993, 159 p.

MATOS, R. M. D. History of the northeast Brazilian rift system: kinematic implications for the break up between Brazilian West Africa, **Geological Society, London, Special Publications**, v. 153, p. 55-73.1999.

MATOS, R. M. D. The Northeast Brazilian rift system. **Tectonics**, v.11, n. 4, p.766- 791, 1992.

MEDEIROS, R. A. Estratigrafia da Chapada do Araripe – O Estado da Arte. *In*: I Simpósio Sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do NE, Crato-CE, DNPM/SBP/SBG (núcleo Fortaleza), **Atas**, p. 43-51, 1990.

MELLO, R. M. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha**. 2006. 69 p. Dissertação (Mestrado) – IPEM-USP, São Paulo, 2006.

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**, p. 163-169, 2009.

NEUMANN, V. H. M. L. **Estratigrafía, sedimentología, geoquímica y diagénesis de los sistemas lacustres Aptienses-Albienses de la Cuenca de Araripe (Norestede Brasil)**. 1999. Tese (Doutorado) – Universidad de Barcelona, Barcelona, Espanha, 1999.

NOGUEIRA, R. E. F. Q.; ARGONZ, R.; MATTOS, I. C.; CORDEIRO, R. E.; ARAÚJO, A. T. F. S. **Caracterização de resíduos provenientes da extração de granitos da Serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica**. XVII CBECIMAT, Foz do Iguaçu, PR 2006.

ONAL, M.; SARIKAYA, Y. Some physico chemical properties of a Clay containing smectite and palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 44, p. 161-165, 2009.

PÉREZ, C. A. S.; 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**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 38 - 43, 2010.

PONS, D.; BERTHOU, P. Y.; CAMPOS, D. A. Quelques observations sur la palynologie del'Aptien supérieur et del'Albien du bassin d' Araripe (N.E.duBrasil).*In*: RESUMOS DO I SIMPÓSIO DA BACIA DO ARARIPE E BACIAS INTERIORES DO NE, CRATO-CE, 1990, Crato. **Anais...** 1990. p. 241-252.

PONTE, F. C. & PONTE-FILHO, F. C. **Estrutura geológica e evolução tectônica da Bacia do Araripe**. Recife: DNPM/DMME (Pernambuco e Ceará), 68p., 1996.

PONTE, F. C. **Arcabouço estrutural e evolução tectônica da Bacia do Araripe, no Nordeste do Brasil**. PETROBRÁS, CENPES, DIVEX, SEBIPE, Rio de Janeiro, p. 4-10. 1991.

PONTE, F. C. Origem e evolução das pequenas bacias cretácicas do interior do Nordeste do Brasil. *In: II SIMPÓSIO DAS BACIAS CRETÁDICAS DO BRASIL*, 1992, Rio Claro–SP. UNESP/IGCE. **Anais...** 1992. p. 55-58.

PONTE, F. C.; HASHIMOTO, A. T.; DINO, R. Geologia das bacias mesozóicas do interior do Nordeste do Brasil. Petrobrás/CENPES/DIVEX/SEBIPE, **Relatório Interno**, Rio de Janeiro–RJ, 1991.

PONTE, F. C.; MEDEIROS, R. A.; PONTE FILHO, F. C. Análise estratigráfica da Bacia do Araripe: Parte I–Análise de sequências. II Simpósio da Bacia do Araripe e Bacias Interiores do NE. **Revista de Geologia**, 1997.

PRACIDELLI, S. & MELCHIADES, F. G. Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 2, p. 31-35. 1997.

PROSSER, S. Rift-related linked depositional systems and their seismic expression. *In: Williams, G. D., Dobb, A. (Eds.), Tectonics and Seismic Sequence Stratigraphy, Geological Society Special Publication*, v. 71, p. 117-144. 1993.

ROVERI, C. D.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da Formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.53, n. 328, p.436-441, out./dez. 2007.

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, Cap. 3, p. 73-114. 2006.

SANTIAGO JUNIOR, G. R. **Estudos sobre a utilização de resíduos do beneficiamento do alumínio como matéria-prima cerâmica**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Faculdade de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2008.

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

SILVA, M. A. M. Evaporitos do Cretáceo da Bacia do Araripe: ambientes de deposição e história diagenética. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 53-63, 1988.

SOUZA-SANTOS, P. Industrial clays of Brazil: a review. *In: A Clay Odyssey 2001*. Domíngues, E. A.; Mas, G. R.; Cravero, F. 2001, p.323-330.

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**, v. 51, p.381-386, 2005.

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

TEIXEIRA, A. L, BORGES, D. C. M.; SILVA, J. A.; FERREIRA, N. M. M.; CARGNIN, M. Influência dos Tipos de Matérias-Primas e das Condições De Queima Na Cor Do Suporte Cerâmico. **Revista Técnico Científica (IFSC)**, v. 3, n. 1, 2012.

TORQUATO, M. F. B. **Rochas ornamentais do noroeste do Ceará (Brasil). Propriedades tecnológicas, alteração e alterabilidade dos granitos Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará.** 2005. 274 f. Tese (Doutorado) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2005.

VERDUCH, G. & SOLANA, V. S. Formação de eflorescência na superfície dos tijolos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, Set/Out, 2000.

VIANAM, S. S. & CAVALCANTI, V. M. M. Faciologia dos sedimentos não-lacustres da Formação Santana (Cretáceo Inferior da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil). *In: I SIMPÓSIO SOBRE A BACIA DO ARARIPE E BACIAS INTERIORES DO NORDESTE*, 1990, Crato, **Anais...** 1990, p.193 208.

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**, v. 22, p.781-787, 2008.

### APÊNDICE A – ABSORÇÃO DE ÁGUA E POROSIDADE APARANETE

°C	AMOSTRA	*ABS H2O %	*POROS %	TOLERÂNCIA
SÉRIE 800	CA NAT	15,49	30,92	8% < ABS < 22%
	CA 10	15,48	31,19	
	CA 15	15,54	31,14	
	CB NAT	13,46	29,52	
	CB 10	14,57	29,64	
	CB15	14,59	30,52	
	CCNAT	14,07	29,42	
	CC 10	14,93	30,45	
	CC 15	14,59	31,41	
SÉRIE 900	CA NAT	13,15	27,52	8% < ABS < 22%
	CA 10	12,59	26,94	
	CA 15	12,88	27,26	
	CB NAT	10,61	25,14	
	CB 10	11,36	25,75	
	CB15	11,5	27,09	
	CCNAT	11,34	25,14	
	CC 10	11,82	25,75	
	CC 15	11,84	27,09	
SÉRIE 1000	CA NAT	10,88	23,92	8% < ABS < 22%
	CA 10	9,78	22,26	
	CA 15	10,29	23,04	
	CB NAT	7,85	19,62	
	CB 10	8,24	19,24	
	CB15	10,55	24,10	
	CCNAT	8,66	20,42	
	CC 10	8,81	20,53	
	CC 15	9,16	22,32	

\*Média de absorção

### APÊNDICE B – FLEXÃO TRÊS PONTOS

C°	*CA NAT	*CA 10	*CA 15	*CB NAT	*CB 10	*CB 15	*CC NAT	*CC 10	*CC 15
800	16,53	17,53	18,68	16,2	17,1	18,5	15,8	16,1	17,02
900	17,687	18,844	19,837	17,357	18,257	19,657	16,957	17,257	18,177
1000	19,174	20,001	20,994	18,514	19,414	20,814	18,114	18,414	19,334

\*VALORES MÉDIOS EM KILOGRAMAS

**APÊNDICE C – RETRAÇÃO LINEAR 900°C**

	CA	CB	CC
NAT	-2,74271	-1,54114	-0,73139
10	-2,39443	-1,34959	-0,89682
15	-1,69787	-1,45407	-0,19155

**APÊNDICE D – MICROSCOPIA ELETRÔNICA/EDS****Spectrum details**

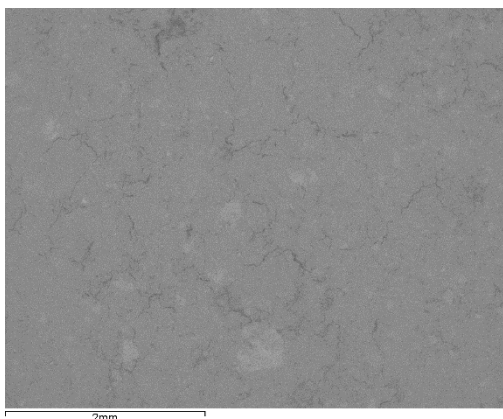
Project CA

New project

Spectrum name Spectrum 2

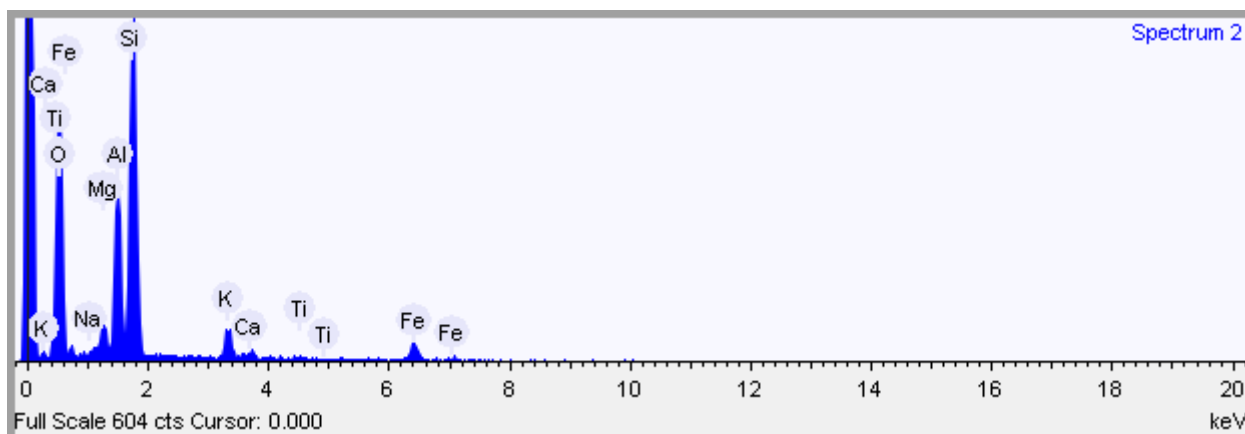
**Electron Image**

Image Width: 5.491 mm

**Acquisition conditions**

Acquisition time (s) 29.7 Process time 5

Accelerating voltage (kV) 15.0

**Quantification Settings**

Quantification method Stoichiometry (normalised)

Combined element Oxygen

Number of anions 12

Coating element Carbon

**Summary results**

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Formula
Sodium	0.070	0.231	0.065	0.094	Na <sub>2</sub> O
Magnesium	2.219	0.265	1.952	3.680	MgO
Aluminum	11.456	0.413	9.078	21.646	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Silicon	27.893	0.591	21.233	59.672	SiO <sub>2</sub>
Potassium	3.743	0.287	2.046	4.508	K <sub>2</sub> O
Calcium	0.793	0.217	0.423	1.110	CaO
Titanium	0.466	0.250	0.208	0.778	TiO <sub>2</sub>
Iron	6.617	0.638	2.533	8.512	FeO
Oxygen	46.742	0.741	62.462		



### Spectrum details

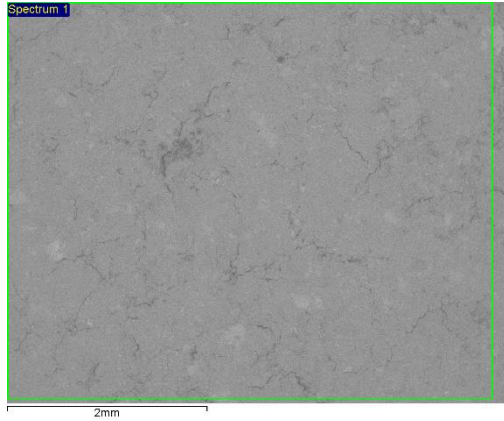
Project CB

New project

Spectrum name Spectrum 1

### Electron Image

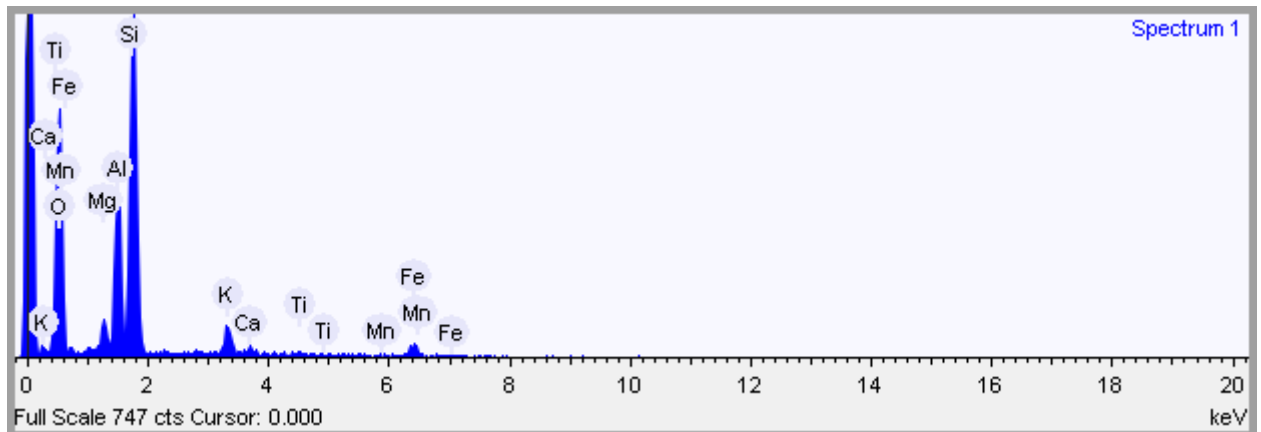
Image Width: 5.491 mm



### Acquisition conditions

Acquisition time (s) 30.3 Process time 5

Accelerating voltage (kV) 15.0



### Quantification Settings

Quantification method Stoichiometry (normalised)

Combined element Oxygen

Number of anions 12

Coating element Carbon

**Summary results**

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Formula
Magnesium	2.299	0.239	2.011	3.813	MgO
Aluminum	11.084	0.384	8.733	20.943	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Silicon	28.722	0.558	21.740	61.445	SiO <sub>2</sub>
Potassium	3.532	0.278	1.920	4.255	K <sub>2</sub> O
Calcium	0.900	0.211	0.477	1.259	CaO
Titanium	0.539	0.241	0.239	0.899	TiO <sub>2</sub>
Manganese	0.172	0.296	0.067	0.222	MnO
Iron	5.568	0.563	2.120	7.163	FeO
Oxygen	47.182	0.694	62.693		

## Spectrum details

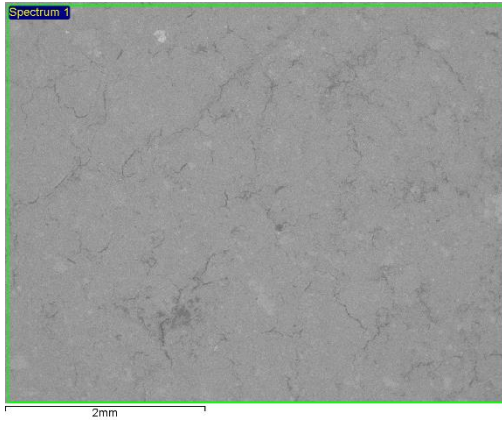
Project CC

New project

Spectrum name Spectrum 1

## Electron Image

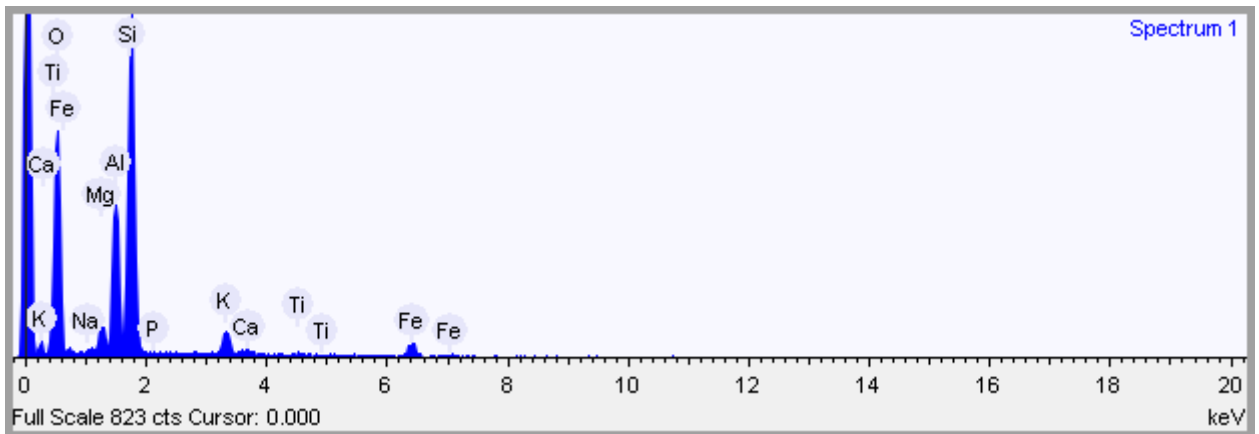
Image Width: 5.491 mm



## Acquisition conditions

Acquisition time (s) 29.8 Process time 5

Accelerating voltage (kV) 15.0



## Quantification Settings

Quantification method	Stoichiometry (normalised)
Combined element	Oxygen
Number of anions	12
Coating element	Carbon

**Summary results**

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Fórmula
Sodium	0.293	0.203	0.272	0.395	Na <sub>2</sub> O
Magnesium	2.086	0.232	1.832	3.458	MgO
Aluminum	11.324	0.372	8.961	21.395	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Silicon	28.162	0.537	21.410	60.246	SiO <sub>2</sub>
Phosphorus	0.048	0.193	0.033	0.110	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Potassium	3.436	0.262	1.876	4.138	K <sub>2</sub> O
Calcium	0.384	0.195	0.204	0.537	CaO
Titanium	0.513	0.227	0.229	0.856	TiO <sub>2</sub>
Iron	6.890	0.563	2.634	8.864	FeO
Oxygen	46.865	0.679	62.548		

### APÊNDICE E – COLORIMETRIA

AMOSTRA A	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E$
NATURAL	55,85	7,29	16,38	17,92	66,01						
<b>800</b>	52,67	21	26,3	33,65	51,39	-3,18	13,71	9,92	15,73	-14,62	<b>23,10</b>
<b>900</b>	53,75	15,35	20,34	25,48	52,95	-2,1	8,06	3,96	7,56	-13,06	<b>11,74</b>
<b>1000</b>	47,04	13,76	15,36	20,62	48,13	-8,81	6,47	-1,02	2,7	-17,88	<b>7,08</b>

AMOSTRA B	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E$
NATURAL	54,89	7,07	16,31	17,77	66,55						
<b>800</b>	53,86	20,13	25,56	32,54	51,78	-1,03	13,06	9,25	14,77	-14,77	21,78
<b>900</b>	53,62	19,62	26,02	32,59	52,98	-1,27	12,55	9,71	14,82	-13,57	21,71
<b>1000</b>	46,91	14,11	15,71	21,12	48,07	-7,98	7,04	-0,6	3,35	-18,48	7,82

AMOSTRA C	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h^*$	$\Delta E$
NATURAL	56,36	7,48	16,34	17,68	66,82						
<b>800</b>	54,45	20,56	25,93	33,09	52,78	-1,91	13,08	9,59	15,41	-14,04	22,37
<b>900</b>	53,81	20,89	23,18	36,14	52,96	-2,55	13,41	6,84	18,46	-13,86	23,82
<b>1000</b>	<b>47,1</b>	<b>14,28</b>	<b>15,53</b>	<b>21,37</b>	<b>48,05</b>	-9,26	6,8	-0,81	3,69	-18,77	7,78