

## Argilas plásticas do tipo “Ball Clay”

R. R. Menezes\*, G. A. Neves, H. C. Ferreira

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande  
Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB, 58 109 – 900

(Recebido em 08/11/2014; aceito em 10/11/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Argilas plásticas do tipo “Ball Clay” são argilas fundamentais para a tecnologia cerâmica, sendo argilas com elevado teor de finos, elevada plasticidade, de origem sedimentar, com teor de matéria-orgânica variado e que contém como argilomineral predominante a caulinita. Estas argilas influenciam significativamente na plasticidade e reologia das formulações cerâmicas e na resistência a verde dos corpos produzidos. Frente a importância das argilas plásticas do tipo “ball clay” para o processamento cerâmico este trabalho tem por objetivo fazer uma revisão das características das argilas tipo “ball clay” e abordar propriedades de argilas do estado da Paraíba.

**Palavras-chave:** Revisão; ball clay; argila plástica; argilas.

### Abstract:

Ball clays are clays with a high amount of fine particles, high plasticity, and are fundamental for the ceramic technology. These clays have sedimentary origin, varied content of organic-matter content, and containing kaolinite as the predominant clay mineral. They have a significant influence on the plasticity and rheology of ceramic formulations and in the green strength of the produced bodies. Due to the importance of clays such as "ball clay" for ceramic processing this paper aims to review the characteristics of clays classified as "ball clay" and address properties of clays in the state of Paraíba.

**Keywords:** Review; ball clay; plastic clay; clay.

### 1. Introdução

Argilas plásticas do tipo “ball clay” são, segundo o Dicionário Cerâmico [1], argilas sedimentares cauliniticas que queimam com coloração branca e que, devido ao seu tamanho de partícula muito pequeno, apresentam elevada plasticidade. Argilas sedimentares (ou argilas secundárias) são materiais que foram transportados geologicamente do local de sua formação para outros locais por ação do meio ambiente [1]. No Brasil as argilas do tipo “ball clay” são denominadas argilas plásticas para cerâmica branca.

Os depósitos mais abundantes de argilas do tipo “ball clay” estão localizados nos Estados Unidos, Inglaterra, Alemanha e Ucrânia. Esses depósitos apresentam formas lenticulares, são originados da deposição de material sedimentar em pântanos, lagos, deltas de rios e planícies que sofreram inundações [2], estão associados a bacias terciárias formando, geralmente, várias camadas de argila alternadas com matéria-orgânica e areias [3,4]. No Brasil há uma falta significativa de jazidas de argilas “ball clay” com propriedades semelhantes as das argilas estrangeiras, sendo os principais jazimentos o de São Simão, em São Paulo e o de Oreiras, no Piauí.

A expressão “ball clay” (argila bola em tradução literal) é proveniente da forma de exploração dessa argila na Inglaterra no século passado, onde os mineiros transformavam essas argilas, altamente plásticas, em bolas em torno de 15kg, após sua extração na forma de cubos, para facilitar o transporte do material. O termo “ball clay” ou argila plástica para cerâmica branca não tem significado mineralógico, sendo essa terminologia aplicada para descrever argilas com elevado teor de finos, elevada plasticidade, de origem sedimentar, com teor de matéria-orgânica variado, contendo como argilomineral predominante a caulinita [1,2,5,6].

As argilas “ball clay” apresentam variada gama de coloração, indo desde o cinza claro ao negro, conforme o teor de material carbonáceo. As “famosas” argilas inglesas de Devon e Dorset, utilizadas em todo o mundo como agentes ligantes, apresentam colorações azuladas e negras devido ao elevado teor de matéria-orgânica presente, como lignina e ácidos húmicos, já as “ball clays” nacionais apresentam uma maior variabilidade de coloração, observando-se argilas cremes, cinzas, esverdeadas, etc.

O material orgânico presente nas argilas pode encontrar-se em elevados teores, de até 16%, mas, é interessante que não ultrapassem 1 a 2% quando forem ser utilizá-las em cerâmica branca por questões de processamento. A matéria-orgânica afeta não apenas a cor da argila, mas outras

\*Email: [romualdomenezes@dema.ufcg.edu.br](mailto:romualdomenezes@dema.ufcg.edu.br) (R. R. Menezes)

importantes propriedades tecnológicas do material, como a plasticidade e sua resistência a seco. O material carbonáceo tem um profundo efeito na resistência a verde da argila, com seu módulo de ruptura aumentando diretamente com o quantidade de matéria-orgânica [7].

## 2. Características Químico-Mineralógicas

O principal constituinte das "ball clays", como mencionado anteriormente, é a caulinita, no entanto, outros argilominerais e minerais acessórios também são observados, incluindo haloisita, ilita, esmectitas, quartzo, feldspatos e, ocasionalmente, calcita e gibsita [2,8]. O argilomineral caulinita é um silico-aluminato com estrutura em camadas (ou lamelar), formado pelo empilhamento regular de camadas constituídas por uma folha de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , ordenados em forma hexagonal, e uma folha de octaedros de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  ligadas entre si por oxigênios em comuns. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos  $a$  e  $b$  e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico  $c$ . A Figura 1 ilustra as folhas de tetraedros e octaedros dentro da camada de caulinita e a Figura 2 o empilhamento dessas camadas. Como esse argilomineral possui camadas formadas por duas folhas diz-se que se trata de silicatos em camadas 1:1 ou difórmicos [9,10].

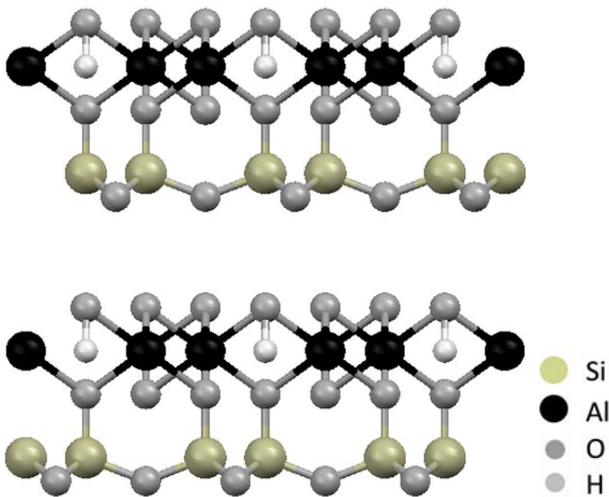


Figura 1. Estrutura da camada 1:1 da caulinita, com uma folha de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e outra de octaedros de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$

Muitas caulinitas, com origem sedimentar apresentam um tipo de estrutura com uma distorção peculiar, que consiste, principalmente, de deslocamentos ao acaso das camadas paralelas ao eixo  $b$ , deslocamentos esses que são múltiplos inteiros de  $b_0/3$ , consistindo a chamada caulinita "mal cristalizada". No entanto, o nome mais apropriado é caulinita com desordem ao longo do eixo  $b$ . Nas partículas desse tipo de caulinita o perfil hexagonal é menos nítido e as placas são menores e mais finas, o que tem implicações diretas nas suas aplicações tecnológicas [9,11]. Segundo Sudo e Shimodo [12] e Reeves et al. [4] a caulinita mais abundante nas "ball clays"

apresenta desordem cristalina ao longo do eixo  $b$ , podendo, no entanto, ser encontrado "ball clays" com quantidades semelhantes de caulinita e ilita desordenadas, o que faz com que as argilas "ball clays" sejam mais finas que a grande maioria dos caulins [2].

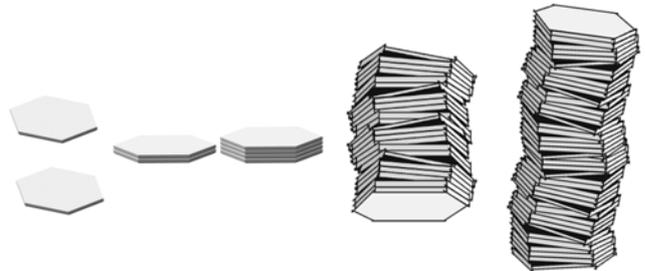


Figura 2. Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita

Por outro lado, Souza Santos [8] indica que as "ball clays" nacionais são constituídas por caulinitas bem cristalizadas e caulinitas com desordem ao longo do eixo  $b$ , apresentando assim, tamanho de partícula maior que o observado nas "ball clays" estrangeiras. A Figura 3 apresenta micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de "ball clay" do litoral paraibano, onde observa-se a presença de caulinita com perfis hexagonais bem definidos e com granulometria "grosseira" (caulinita bem cristalizada) e de caulinita com perfil hexagonal pouco nítido e com tamanho de partícula inferior ao da caulinita bem cristalizada (caulinita com desordem ao longo do eixo  $b$ ), vindo ao encontro das observações de Souza Santos [1] sobre a constituição das "ball clays" nacionais.

As argilas "ball clays" são, via de regra, resultantes de intenso intemperismo químico nos períodos cretáceo e terciário, conseqüentemente sua mineralogia e, em certa escala, suas aplicações cerâmicas, são "governadas" por características do material alterado originalmente. O que explica as variações e particularidades químico-mineralógicas observadas nas "ball clays" em torno do mundo.

As "ball clays" inglesas de Devon e Dorset apresentam em sua constituição caulinita em teores variando de 20 a 90%, quartzo variando de 0 a 60% e material micáceo (ilitas e micas) variando de 0 a 40%. A matéria-orgânica encontra-se finamente disseminada pelo material em teores de até 16% [4]. Em alguns casos também é observado nas argilas inglesas a presença de montmorilonita, argilomineral esmectítico.

O quartzo encontrado nas "ball clays" não é o mesmo material, grosseiro e angular, que o observado nos caulins, apresentando granulometria mais fina e arredondada, em virtude das várias diferentes seqüências de transporte que sofre o material sedimentar [7]. Assim, esse quartzo comporta-se de maneira distinta durante o processamento, possibilitando um empacotando mais eficiente do sistema e reagindo de forma mais intensa durante a queima.

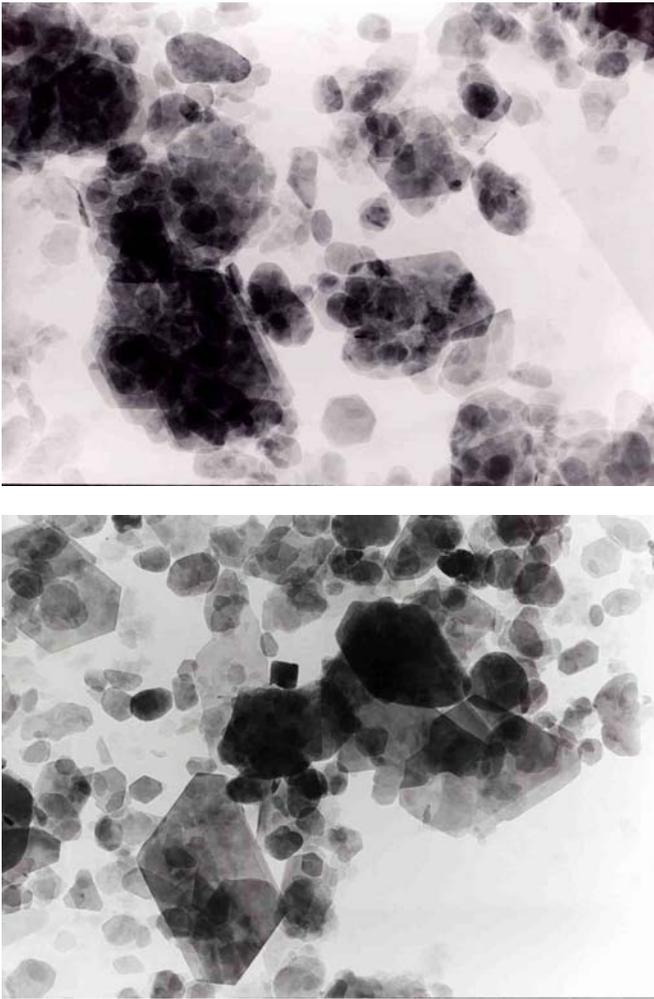


Figura 3. Microscopia eletrônica de transmissão de argilas “ball clays” paraibanas (barra com valor de 0,5  $\mu\text{m}$ )

A montmorilonita presente nas “ball clays”, mesmo em pequenas quantidades, como material acessório, possui uma significativa influência no comportamento desse material quando utilizado no processamento cerâmico. A presença de montmorilonita aumenta a resistência a verde do material e sua plasticidade, mas também a retração de secagem e de queima. No entanto, o principal efeito da presença de montmorilonita é no comportamento reológico das argilas, desestabilizando o comportamento de defloculação e aumentando sua viscosidade.

A montmorilonita também contém ferro, o que é deletério para a cor de queima e responsável pela maior retração de queima nas argilas contendo montmorilonita. Nesse sentido, as “ball clays” de melhor qualidade são as que apresentam baixos teores de ferro e óxido de titânio e que queimam branco ou com cores claras, tal como sua própria definição já explicita.

A Tabela 1 apresenta a composição química de argilas “ball clays” paraibanas oriundas do litoral sul paraibano. Pode-se observar que o teor de ferro da maioria das argilas é baixo, estando dentro das faixas referenciadas para argilas

“ball clay”, 0,52 a 1,76% para a argila São Simão (argila nacional de referência) e de 0,80 a 1,30% para as argilas inglesas [3,7,9].

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios X de argilas “ball clays” do estado da Paraíba, oriundas do litoral sul. Pode-se observar que as argilas apresentam em sua constituição mineralógica, caulinita, quartzo e pequeno teor de argilomineral esmectítico. A presença de material esmectítico nas argilas plásticas de queima clara paraibanas pode justificar sua elevada plasticidade e resistência a verde, mesmo possuindo caulinita bem cristalizada.

Tabela 1. Composição química de argilas “ball clay” paraibanas

	Argilas				
	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	57,2	53,1	51,8	56,9	49,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,3	31,4	32,1	28,2	20,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	3,1	1,3	1,2	6,8
CaO	-	-	-	-	3,5
MgO	-	0,4	0,7	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	2,4
K <sub>2</sub> O	-	0,1	-	-	3,0
PF <sup>b</sup>	13,5	11,9	13,9	13,6	12,6

<sup>a</sup> Estritamente falando a Argila 5 não pode ser considerada uma “ball clay” porque apresenta elevado teor de ferro e queima vermelho a 1250°C, no entanto, foi adicionada à Tabela 1 porque é utilizada comercialmente sob denominação de argila “ball clay”. <sup>b</sup> Perda ao fogo

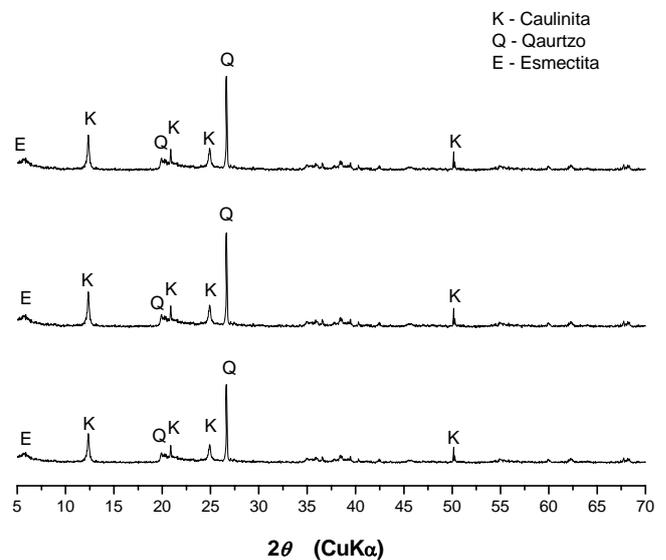


Figura 4. Difratograma de raios X de argilas “ball clays” paraibanas

Estudo de Menezes et al [13] evidenciou que as argilas “ball clays” paraibanas apresentavam a seguinte constituição mineralógica: caulinita variando de 27 a 81%; quartzo variando de 13 a 25%; mica variando de 0 a 25% e outros constituintes acessórios variando de 5 a 22%. O material esmectítico encontra-se, provavelmente, relacionado aos constituintes acessórios. As “ball clays” paraibanas

apresentam baixos teores de quartzo e material micáceo, comparativamente as "ball clays" inglesas, no entanto, a presença de esmectita pode comprometer a aplicabilidade dessas argilas no setor cerâmico, por alterar deletoriamente as características reológicas das composições cerâmicas e por introduzir ferro no sistema, escurecendo a cor de queima.

### 3. Características Físico-Mecânicas

O tamanho médio, forma e distribuição de tamanho das partículas constituintes das argilas são importantes propriedades físicas intimamente relacionadas com suas aplicações. Tais características afetam muitas das características tecnológicas das argilas, como viscosidade, absorção de água, plasticidade, resistência após conformação, taxa de colagem, resistência após queima, etc. [14].

A Figura 5 ilustra distribuições de tamanho de partícula de argilas "ball clay" paraibanas, oriundas do litoral sul. A fração de partículas com tamanho inferior a  $2\mu\text{m}$  (comumente denominada fração argila) nas "ball clays" paraibanas oriundas do litoral sul varia de 30 a 50% (em porcentagem mássica). Como as argilas paraibanas apresentam pequenas frações de quartzo e material micáceo essa pequena quantidade de material com dimensões abaixo dos  $2\mu\text{m}$  está relacionada à presença de caulinita bem cristalizada.

As distribuições de tamanho de partícula para a argila "ball clay" São Simão, argila "ball clay" nacional de referência, evidenciam que sua fração argila situasse em torno de 60% (em porcentagem mássica), enquanto a das argilas inglesas comerciais varia de 60 a 80%. A fração de partículas com tamanho inferior a  $1\mu\text{m}$  nas argilas inglesas varia de 51 a 67% [7,8]. Segundo Cardoso et al. [15], argilas plásticas de queima branca nacionais, também denominadas "ball clay", apresentam fração argila variando de 44 a 70% (em porcentagem mássica). Esses dados ilustram que as argilas paraibanas apresentam granulometria grosseira, comparativamente as argilas utilizadas comercialmente como "ball clays".

Um das principais funções das "ball clays" nas composições cerâmicas é conferir plasticidade e resistência após conformação (resistência a verde), com sua própria definição evidenciando que as argilas devem apresentar elevada plasticidade para serem enquadradas nessa classificação.

Plasticidade pode ser definida como a capacidade de um material ser deformado sem romper quando sobre ação de uma força externa e reter a deformação alcançada após a retirada da força. Essa propriedade é de grande importância na grande maioria dos ramos do processamento cerâmico, sendo fundamental para que as partículas de desloquem e empacotem de maneira estável, conferindo resistência mecânica a peça após conformação.

Há vários métodos utilizados para se estimar a plasticidade das argilas, dentre eles tem-se o método de Casagrande, um método indireto onde se mede a quantidade de umidade na qual ocorre a fluência do material sob determinado esforço. Em geral se associa elevadas quantidades de umidade (água) com elevada plasticidade, já

que, normalmente, quanto maior a superfície específica da argila (menor o seu tamanho de partícula) maior é a sua "capacidade" de adsorver água.

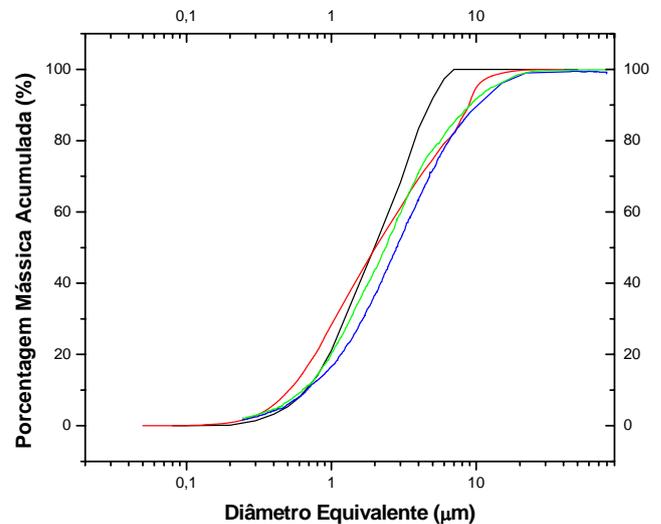


Figura 5. Distribuição de tamanho de partícula de argilas "ball clays" paraibanas

A Tabela 2 apresenta a faixa de variação dos limites de plasticidade (LP), liquidez (LL) e do índice de plasticidade (IP) de argilas "ball clay" do litoral sul paraibano e das argilas inglesas. Verifica-se que as argilas paraibanas apresentam elevada plasticidade, índice de plasticidade médio superior a 15%, apesar de possuir granulometria mais grosseira que as demais argilas "ball clays" utilizadas comercialmente no país, o que pode estar associado a presença do argilomineral esmectítico.

A plasticidade das argilas paraibanas, no entanto, é inferior a das argilas inglesas. A plasticidade das "ball clays" está intimamente relacionada, entre outras coisas, ao tamanho de partícula da argila, quanto menor o seu tamanho mais plástica a argila. As argilas mais valiosas, com maior aplicabilidade industrial e melhores propriedades tecnológicas, possuem mais de 90% de suas partículas com tamanho inferior a  $1\mu\text{m}$ . Assim, como as argilas inglesas apresentam maior finura possuem, também, maior plasticidade.

Ball Clays	LP (%)	LL (%)	IP (%)	
Valor Mínimo	14,99	26,5	9,94	
Paraibanas	Valor Máximo	46,84	82	35,16
	Valor Médio	26,90	48	20,9
Inglesas	Intervalo <sup>a</sup>	25 a 36	61 a 92	31 a 57

<sup>a</sup> Conforme dados de Reeves et al. [4].

Todavia, deve-se ressaltar, que a plasticidade de uma argila "ball clay" também está relacionada à presença de matéria-orgânica coloidal e de outros argilominerais (como os

esmectíticos) e à forma das partículas dos argilominerais. Então, ao se buscar analisar sua plasticidade deve-se analisar o material como um todo ou através de ensaios que estimem sua plasticidade, e não apenas deter-se a análise granulométrica da argila.

A absoluta maioria da produção de argilas “ball clays” destinasse ao setor cerâmico, com pequenas quantidades sendo aplicadas em aterros sanitários, alimentação animal, indústria de fertilizantes e adsorventes de detritos animais (“pet litter”).

A indústria cerâmica engloba vários setores econômicos e produtos, sendo utilizados em todos eles elevadas quantidades de material argiloso. Dentre os vários setores têm-se os de louça sanitária, louça de mesa, revestimentos, porcelanas elétricas, refratários, etc, onde o caulim e a argila “ball clay” são as argilas mais utilizadas.

O consumo de argilas “ball clays” em 1994 já atingia 400 mil toneladas nos Estados Unidos e 100 mil toneladas no Reino Unido [1]. Em 2006, a demanda global de argilas “ball clay” para aplicações cerâmicas crescia a uma taxa de 2% ao ano, perfazendo dezenas de milhares de toneladas. Esses dados evidenciam o enorme mercado por trás da exploração de argilas “ball clays” e sua importância tecnológica para o setor cerâmico.

As principais funções das “ball clays” no corpo cerâmico são: conferir plasticidade e resistência a verde, ajudando a manter a coesão da massa cerâmica após a conformação da peça. Outras propriedades do corpo cerâmico também são muito dependentes das características da “ball clay” utilizada na formulação da massa, como resistência após queima, cor, refratariedade, controle de retração de secagem e de queima e propriedades reológicas durante a conformação da peça (como facilidade de colagem, comportamento tixotrópico, etc.). As propriedades reológicas são governadas em grande parte pela mineralogia, tamanho de partícula, carga superficial e teor e tipo de matéria-orgânica presente na argila [2,4].

As “ball clays” compõem as massas para cerâmica branca (setor de cerâmica tradicional retirando-se a cerâmica estrutural) compondo as formulações em teores de aproximadamente 25%. Esses teores são, em geral, suficientes para conferir a massa a plasticidade adequada ao processo de conformação e ao corpo a resistência adequada a sua manipulação sem deformações e/ou quebras antes da queima.

Uma composição típica de cerâmica branca consiste de “ball clay”, caulim, quartzo e feldspato, assim, observa-se rapidamente que o único material que pode conferir elevada plasticidade ao corpo após conformação é a argila “ball clay”, em virtude da presença de matéria-orgânica e do seu pequeno tamanho de partícula. O caulim por apresentar elevado tamanho de partícula contribui muito pouco para a resistência do corpo antes da queima, podendo agir, por vezes, mais como um material friável que como um material plástico.

A Tabela 4 ilustra o comportamento de resistência após secagem de uma argila caulínica em função do tamanho de partícula da fração argila. Verifica-se que há um aumento de dezenas de vezes no módulo de ruptura à flexão (MRF) dos corpos cerâmicos quando da diminuição do tamanho de partícula, ilustrando claramente a diferença na contribuição do caulim e da “ball clay” na resistência do corpo a verde.

Tabela 4. Módulo de ruptura à flexão de corpos caulínicos após secagem<sup>a</sup>

	Frações da argila (X)			
	Argila	X > 1µm	0,25µm < X < 1µm	X < 0,25µm
Módulo de Ruptura à Flexão (MPa)	1,68	0,18	0,61	5,17

<sup>a</sup> Fonte: Murray [2]

As argilas “ball clay” do litoral sul paraibano apresentam valor médio de módulo de resistência à flexão após secagem a 110°C de 1,3MPa, tal como apresentado na Tabela 5. Comparando com os valores de resistência de “ball clays” inglesas e nacionais, verifica-se que as argilas paraibanas apresentam valores inferiores aos das argilas comerciais, em virtude de possuírem maiores tamanho de partícula. O valor médio observado está acima do limite mínimo indicado por Souza Santos [9] para a resistência, após secagem a 110°C, de argilas plásticas para cerâmica branca, o que indica que as “ball clays” paraibanas contribuem para o aumento da resistência de formulações cerâmicas, o que é de grande importância frente a escassez de argilas plástica para cerâmica branca no Brasil, particularmente na região Nordeste.

Tabela 5. Módulo de ruptura à flexão após secagem a 110°C de argilas “ball clay”<sup>a</sup>

Ball Clay	Módulo de ruptura à flexão (MPa)		
	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Médio
Paraibanas	0,2	4,5	1,3
São Simão	-	-	3,5
Outras Nacionais	0,75	7,9	3,2
Inglesas	3,5 a 4,5	7,5 a 10,0	-

<sup>a</sup> conforme dados de Wilson [7]; Souza Santos [8]; Menezes et al. [13]; Cardoso et al. [16]

A Figura 6 apresenta o módulo de ruptura à flexão de argilas “ball clay” paraibanas após queima a 1250°C, identificadas pelas letras A, B e C. A Figura 6 ilustra também o módulo de ruptura após queima a 1250°C da argila São Simão e a média dos valores de outras argilas nacionais do tipo “ball clay” (conforme dados de Cardoso et al. [16]). Observa-se que o valor das argilas paraibanas é similar ao das demais “ball clays” nacionais.

As argilas paraibanas apesar de apresentarem valores de resistência a 110°C, em geral, inferiores aos das demais argilas nacionais, após queima a 1250°C possuem valores de resistência semelhantes aos das argilas comercializadas no país.

No que tange a cor após queima, as argilas paraibanas apresentam as seguintes colorações após queima a 1250°C: branca, cinza ou creme, dependendo do jazimento analisado, comportando-se nesse quesito de forma similar as argilas inglesas.

Nesse momento é interessante observar, e destacar, que a presença de matéria-orgânica nas “ball clays” deve ser levado em consideração quando da sua utilização nas formulações

cerâmicas e o seu teor dosado de acordo com o processamento a ser utilizado. As "ball clays" são por vezes responsáveis pelo desenvolvimento de porosidade na peça cerâmica durante a queima, em virtude de conter vários tipos de precursores de gás, como água e partículas orgânicas.

Assim, por exemplo, quando se pretende utilizá-las na produção de louça sanitária, a presença de matéria-orgânica será um pré-requisito importante para a "ball clay", por favorecer a estabilização da barbotina e por se utilizar um processamento térmico relativamente lento, possibilitando a total queima da matéria-orgânica sem danos a microestrutura do corpo final. No entanto, quando se objetivar produzir revestimentos cerâmicos com ciclos de queima rápida, deve-se dosar o teor de matéria-orgânica, obedecendo certos limites, de modo a evitar a formação de coração negro com a queima.

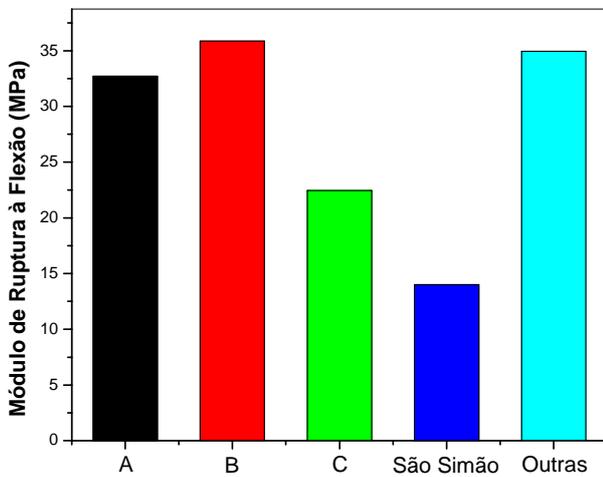


Figura 6. Módulo de ruptura à flexão após queima a 1250°C de argilas "ball clays"

#### 4. Características Reológicas

As argilas "ball clay" apresentam um comportamento reológico muito variado, dependendo da sua composição mineralógica e da matéria-orgânica presente. O material carbonáceo e os sais solúveis presentes nas argilas afetam significativamente sua reologia, podendo aumentar ou diminuir a viscosidade do sistema.

A viscosidade de um fluido traduz a resistência que ele oferece à fluência. No sistema argila-água o comportamento reológico assemelha-se ao de um fluido constituído por um número infinito de moléculas lamelares que, quando em movimento, deslizam umas sobre as outras, sendo a viscosidade a medida da fricção interna das suas moléculas e a fluidez o inverso da viscosidade.

As argilas inglesas possuem elevada fluidez e necessitam de pouco defloculante para se ter um comportamento reológico adequado ao processamento cerâmico por colagem, por conter ácido húmico atuando como colóide protetor das partículas de argila. No entanto, há argilas inglesas que

tendem a desenvolver comportamento tixotrópico, o que é nocivo ao processamento por colagem, enquanto outras possuem certa dificuldade para serem defloculadas, devido a presença de argilominerais extratificados ilita-montmorilonita [7]. Nesse sentido, é importante observar que a presença de material esmectítico nas "ball clays" pode comprometer as características reológicas de toda a massa cerâmica, sendo importantíssimo a adequada caracterização da argila plástica a ser utilizada em processamento por colagem, como no caso de louças sanitárias.

A Figura 7 ilustra o comportamento de defloculação de dispersões (barbotinas) de "ball clays" paraibanas com a adição de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) como agente defloculante. A viscosidade das dispersões (barbotinas) argila-água foram determinadas utilizando-se barbotinas com densidade em torno de 1,56g/cm<sup>3</sup> (porcentagem mássica de sólido de 58%) e viscosímetro Brookfield (Spindle 3) nas rotações de 100 e 10 rpm.

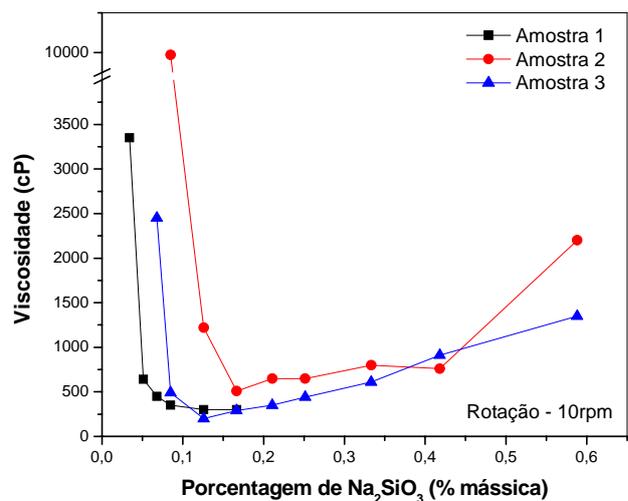
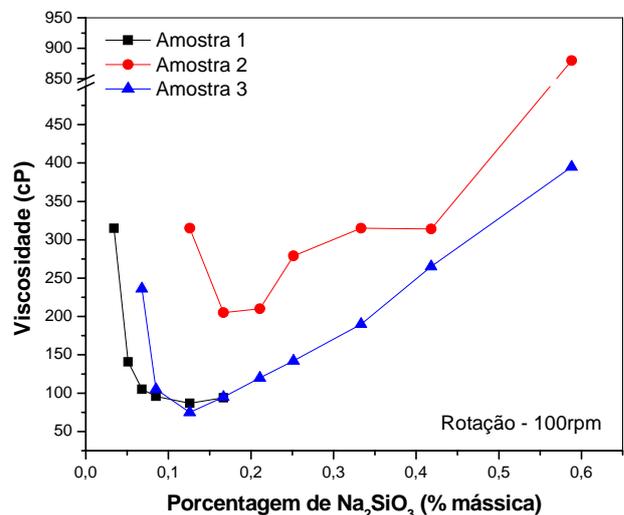


Figura 7. Curvas de defloculação de argilas "ball clays" paraibanas

Através da Figura 7 verifica-se que as argilas apresentam facilidade de defloculação, sendo necessário pouco defloculante para se atingir o ponto mínimo de viscosidade e apresentando viscosidades interessantes do ponto de vista industrial.

O comportamento das curvas está relacionado ao fato da argila caulinitica dispersa em água possuir aglomerados e agregados que dão origem a uma elevada viscosidade na dispersão, por “capturarem” água dentro dos seus poros. Com a adição de defloculante (nesse caso silicato de sódio) se estabelece um potencial zeta acima do crítico e as interações face-face e aresta-aresta são destruídas com a repulsão entre as partículas, e a quebra dos aglomerados e agregados resulta na diminuição da viscosidade (há “liberação” da água presente nos poros dos aglomerados, promovendo a diminuição da viscosidade). Com mais eletrólito o sistema se torna instável, o potencial zeta se aproxima do crítico e há nova agregação/aglomeração entre as partículas, aumentando a viscosidade da barbotina.

Na Figura 7 observam-se curvas de defloculação com comportamentos semelhantes, mas viscosidades distintas. Isso é comumente observado nas argilas “ball clay”, sejam elas nacionais ou importadas, porque o valor da viscosidade depende da forma e tamanho das partículas, grau de agregação da argila (o que depende das condições geológicas de sua geração), de sua capacidade de troca de cátions e estado de hidratação e da concentração de partículas na barbotina. Assim, cada argila fornecerá características distintas às suas barbotinas, fazendo com que apresente valores de viscosidade distintos.

No entanto, as argilas “ball clays” também podem apresentar comportamentos reológicos significativamente distinto. Wypych e Satyanarayana [17] observaram analisando “ball clays” comerciais que uma delas apresentava variação do potencial em função do pH, enquanto as outras não tinham seu potencial zeta alterado, mesmo com largas variações de pH. Esse comportamento indica, e reforça, que a matéria-orgânica presente nas “ball clay” é o fator que pode contribuir mais significativamente para comportamentos reológicos distintos.

As argilas paraibanas do litoral sul não aparentam, até o momento, comportamentos reológicos significativamente distintos, sendo suas barbotinas pseudoplásticas, com pequenas características tixotrópicas e apresentando variação de potencial zeta com alterações do pH (tal como evidenciado na Figura 7).

## Referências

- [1] Dodd, A. E. Dictionary of ceramics, Third Edition Revised and Updated by David Murfin. London: The Institute of Materials; 1994.
- [2] Murray, H. H. Applied clay mineralogy: Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays - Developments in clay science. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier Science; 2007.
- [3] Motta, J. F. M., Zanardo, A., Cabral Júnior, M., Tanno, L.C., Cuchierato, C. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: Argilas e caulins. Cerâmica Industrial, 9 (2), 33-46, 2004.
- [4] Reeves, G. M., Sims, I., Cripps, J.C. (Eds) Clay materials used in construction. Engineering geology special publication Vol. 21. London: Geological Society; 2006.
- [5] Manning, D. A. C. Introduction to industrial mineral. Londo: Chapman & Hall; 1995
- [6] Burst, J. F., Hughes, R. E. Construction uses: clay based ceramic raw materials. Chapter in Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition. Carr, D. D., (Ed). Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration; 1994.
- [7] Wilson, I. R. The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. Cerâmica, 44 (287-288), 88-117, 1998.
- [8] Souza Santos, P. Ciência e tecnologia de argilas, 2ed. Vol. 2. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda; 1992.
- [9] Souza Santos, P. Ciência e tecnologia de argilas, 2ed. Vol. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda; 1992.
- [10] Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (Eds) Handbook of clay science - Developments in clay science. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier Science; 2006
- [11] Sudo, T., Shimoda, S., Yotsumoto, H., Aita, S. Electron micrographs of clay mineral. developments in sedimentology. Vol. 31. Tokyo: Kodansha Ltd e Elsevier Scientific; 1981.
- [12] Sudo, T., Shimoda, S. (Eds) Clays and clay minerals of Japan. Developments in sedimentology. Vol. 26. Tokyo: Kodansha Ltd e Elsevier Scientific; 1978.
- [13] Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Ferreira, H. C. Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano. Cerâmica, 49, 120-127, 2003.
- [14] Murray, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, 17, 207-221, 2000.
- [15] Cardoso, S. R. F., Souza Santos, H., Coelho, A. C. V., Souza Santos, P. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no estado de São Paulo. Cerâmica Industrial, 3 (3), 47-57, 1998.
- [16] Cardoso, S. R. F., Souza Santos, H., Coelho, A. C. V., Souza Santos, P., Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no estado de São Paulo. Cerâmica Industrial, 3 (4-6), 39-47, 1998.
- [17] Wypych, F., Satyanarayana, K.G. Clay surfaces fundamentals and applications. Interface science and technology. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier Science; 2004.

