

**LEVANTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
GEOLÓGICOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE FLUMINENSE  
PARA PRODUÇÃO DE ENGOBES**

**ZÉLIA MARIA PEIXOTO CHRISPIM**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO, 2011

**LEVANTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
GEOLÓGICOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE FLUMINENSE  
PARA PRODUÇÃO DE ENGOBES**

**ZÉLIA MARIA PEIXOTO CHRISPIM**

"Dissertação apresentado ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como  
parte das exigências para obtenção de  
título de Mestre em Engenharia Civil".

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. D.Sc. Maria da Gloria Alves

Co-orientador: Prof. D. Sc. Jonas Alexandre

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO, 2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF 25/2011

Chrispim, Zélia Maria Peixoto

Levantamento e caracterização de materiais geológicos das regiões Norte e Noroeste Fluminense para produção de engobes / Zélia Maria Peixoto Chrispim. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xv, 107 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientadora: Maria da Gloria Alves.

Co-orientador: Jonas Alexandre.

Área de concentração: Geotecnia.

Bibliografia: f. 99-107.

1. Materiais geológicos 2. Sistema de Münsell 3. Engobes 4. Levantamento I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Engenharia Civil II. Título.

CDD 624.183

LEVANTAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
GEOLÓGICOS DAS REGIÕES NORTE E NOROESTE  
FLUMINENSE PARA PRODUÇÃO DE ENGOBES

ZÉLIA MARIA PEIXOTO CHRISPIM

"Dissertação apresentado ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como  
parte das exigências para obtenção de  
título de Mestre em Engenharia Civil".

Comissão Examinadora:

*Zélia Macedo*

Profª. Zélia Soares Macedo D. Sc. - UFS - SE

*Kurt Strecker*

Prof. Kurt Strecker Ph. D. - UFSJ - SP

*Marcelo Carlos Gantoso*  
Prof. Marcelo Carlos Gantoso D. Sc. UENF/OCH/LEEA

*Jonas Alexandre*  
Prof. Jonas Alexandre D. Sc., UENF/CCT/LECIV  
(Co-Orientador)

*Maria da Glória Alves*

Profª. Maria da Glória Alves D. Sc., UENF/CCT/LECIV  
(Orientadora)

***“Rezar como se tudo dependesse  
apenas de Deus e trabalhar como se  
tudo dependesse apenas de você”***

**St<sup>a</sup> Terezinha**

## **DEDICATÓRIA**

**Ao meu marido Ronaldo e a minha  
filha Lorena, imprescindível na realização  
deste trabalho.**

## AGRADECIMENTOS

Como não existe trabalho solitário, na realização desse trabalho, tive alguns colaboradores e recebi apoios diversos, e é com satisfação que agradeço:

Primeiramente a Deus, amor supremo e infinito, que me proporcionou a vida e o dom do conhecimento.

À UENF (Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudos concedida.

Ao Laboratório de Engenharia Civil – LECIV e a Oficina de Geologia e Geoprocessamento - OFIGEO, por terem me oferecido condições para a realização deste trabalho.

À professora Maria da Glória Alves, pela atenção, dedicação, incentivo, confiança, apoio, além, da amizade.

Ao professor Jonas Alexandre, pelo apoio, comentários e sugestões indispensáveis à elaboração desse trabalho.

Aos funcionários e professores do LECIV pelo incentivo, estímulo e ensinamentos, em especial, pelos técnicos Vanuzia e André.

Ao meu amigo Milton Pereira técnico do laboratório de solos pela ajuda no levantamento de campo pelo incentivo, estímulo e ensinamentos desta pesquisa.

Ao meu amigo de laboratório Anderson pela ajuda no levantamento de campo e nos ensaios caracterização física deste trabalho.

Aos meus pais, Benedito e Doracy, responsáveis por tudo que sou pelos sacrifícios e pela batalha que foram fundamentais para realização desse sonho. Em especial a minha mãe pelo exemplo de coragem e dedicação, a quem sempre me espelhei para não desanimar diante das dificuldades.

Ao meu companheiro, Ronaldo de Souza Araújo e minha filha Lorena, pelo carinho, amizade, amor, paciência, compreensão e apoio diante das dificuldades e ausência.

Aos meus irmãos e irmãs e aos meus sobrinhos pelo carinho e amizade.

À minha amiga Izabel Ramos, pela amizade, carinho, paciência, estímulo, ensinamento, apoio, comentários e sugestões indispensáveis na elaboração dessa pesquisa.

Aos amigos irmãos Aline, Mírian, Felipe, Suzane, Suellen, Adilson (juiz), Wagner pelo companheirismo, amizade, carinho, paciência, estímulo, atenção, risos e momentos de descontração, sem os quais minha passagem por Campos se tornaria sem sentido.

À Mônica, Natália por me acolherem com tanto carinho.

À minha amiga Rosane V. F. Alexandre, pelo apoio, incentivo, estímulo na realização deste trabalho.

Agradeço à técnica do Laboratório do LAMAV Luciana, pelo apoio e dedicação na realização dos experimentos.

Finalmente, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

O presente trabalho faz parte de uma pesquisa que vem sendo realizada na Universidade Estadual Norte Fluminense, no âmbito do *Projeto Caminhos de Barro*, tendo como ênfase, os materiais geológicos passíveis de serem empregados para a produção de engobe, que pode ser definido como uma mistura de argila líquida, de óxidos e de outros componentes. Sendo esse utilizado como selante na engenharia civil, acabamento e decoração de artefatos cerâmicos. No processo histórico da cerâmica, os engobes apareceram muito antes do que os esmaltes. Foram muito bem utilizados pelos Egípcios, pelos Gregos e pelos Romanos, tendo-se estendido no século XVIII pela Inglaterra e restante da Europa. A carência de estudos sobre materiais geológicos nas regiões Norte e Noroeste Fluminense, para a produção de engobes, possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa. Para tal, utilizou-se a seguinte metodologia: levantamento de campo; caracterização física, química e mineralógica desses materiais; confecção de corpos de provas; produção e aplicação de engobes; queima nas distintas temperaturas (700°C e 1050°C) e caracterização das cores, utilizando o Sistema de Münsell. Foram resultados da pesquisa: localização e espacialização dos pontos de coleta no mapa geológico; tabela com caracterização física dos materiais; curvas de granulometria das amostras; tabela com caracterização química dos materiais geológicos; identificação mineralogia das amostras; tabelas de cores, segundo o Sistema de Münsell e criação de um quadro que permitiu a visualização de todos os materiais e os produtos obtidos com a metodologia utilizada, o que permitiu observar a ampla variedade de cores obtidas, com diversas tonalidades (Marrom, rosa, branco, bege, laranja). Isso pode ser devido à variedade e quantidade de elementos químicos encontrados nos materiais coletados. Em relação ao a mineralogia as amostras apresentaram basicamente a mesma estrutura cristalina, sendo essas as seguintes: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - mineral predominante), Mineral Micáceo (ilita/ mica muscovita) , Goethita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## ABSTRACT

This work is part of a research being conducted at Universidade Estadual Norte Fluminense, under the Project Paths Clay, with an emphasis on the geological materials that can be used to produce slip, which can be defined as a mixture of liquid clay, oxides and other components. Is being used as a sealant in civil engineering, finishing and decoration of ceramic artifacts. In the historical process of ceramics, slips appeared much earlier than the glaze. They were very well used by the Egyptians, the Greeks and the Romans, having been extended in the eighteenth century by the UK and rest of Europe. The lack of studies on geological materials in the North and Northwest Fluminense, for the production of slips, enabled the development of this research. To this end, we used the following methodology: field survey, physical, chemical and mineralogical composition of these materials, preparation of test samples, production and application of slips; burning at different temperatures (700 ° C and 1050 ° C) and characterization of colors using Munsell System. The search results were: location and spatial distribution of sampling points in the geological map; table with physical properties of materials; curves of grains size of the samples and table with chemical characterization of geological materials, identifying mineralogy of samples, color charts, according to the System Munsell and creating a framework that enabled visualization of all materials and products obtained with the methodology used, which allowed us to observe the wide variety of colors obtained with different tones (brown, pink, white, beige, orange). This may be due to the variety and quantity of chemical elements in the materials collected. In relation to the mineralogy of the samples showed similar crystalline structure, those being the following: Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - predominant mineral), micaceous mineral (illite / muscovite mica), Goethite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) and hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## SUMÁRIO

RESUMO _____	VIII
ABSTRACT _____	IX
LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS _____	XIII
LISTA DE TABELAS _____	XV
<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO _____</b>	<b>1</b>
1.1. Aspectos Gerais _____	1
1.2. Objetivos _____	2
1.2.1 - Objetivo principal _____	2
1.2.2 - Objetivos específicos _____	3
1.3. Justificativa _____	3
1.4. Apresentação dos Capítulos _____	3
<b>CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____</b>	<b>5</b>
2.1. Intemperismo _____	5
2.1.1 - Intemperismo Físico _____	6
2.1.2 - Intemperismo Químico _____	7
2.1.3 - Intemperismo Biológico _____	13
2.2. Solo _____	13
2.2.1 - Conceitos de Solo _____	13
2.2.2 - Fatores de Formação do Solo _____	14
2.2.2.1 - Clima _____	15
2.2.2.2 - Material de Origem _____	16
2.2.2.3 - Organismos _____	18
2.2.2.4 - Relevo _____	18
2.2.2.5 - Tempo _____	18
2.2.3 - Processos Pedogenéticos _____	19
2.2.4 - Formação dos Solos _____	20
2.2.5 - Óxidos, Óxi-Hidróxidos e Hidróxidos dos Solos _____	22
2.2.6 - Argilominerais _____	23
2.3. Engobe _____	26
2.3.1 - Introdução e Conceitos _____	26
2.3.2 - História _____	26

2.3.3 - Finalidades do Engobe	27
2.3.4 - Materias-primas do Engobe	30
2.3.4.1 - Materias-primas plásticas	30
2.3.4.2 - Materias-primas não plásticas	34
2.3.4.3 - Materias-primas para colorir	34
2.4. Tratamento Térmico e Transformações Térmicas no Processo Cerâmico	37
2.4.1 - Etapas no Tratamento Térmico	37
2.4.1.1 - Secagem	37
2.4.1.2 - Queima	38
2.4.2 - Transformações Térmicas no Processo Cerâmico	40
2.5. Princípios Básicos dos Métodos de Análises Empregados na Pesquisa	42
2.5.1 - Análise Granulométrica	42
2.5.2 - Limite de Atterberg	42
2.5.3 - Massa Específica Real dos Grãos	42
2.5.4 - Análise Química	42
2.5.5 - Análise por Difração de Raios-X	44
2.5.6 - Análise Térmica	46
2.5.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura	48
2.5.8 - Sistema Münsell de Cores	48
<b>CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>50</b>
3.1. Introdução	50
3.2. Geologia	50
3.2.1 - Descrição das Unidades Geológicas	51
3.3. Geomorfologia	55
3.4. Clima	56
3.5. Pedologia	57
<b>CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA</b>	<b>59</b>
4.1. Introdução	59
4.2. Levantamentos de Dados	59
4.3. Trabalho de Campo	60
4.4. Ensaio de Laboratório	60

4.4.1 - Ensaio de Caracterização Física	61
4.4.1.1 - Análise Granulométrica	61
4.4.1.2 - Limite de Atterberg	62
4.4.1.3 - Massa Específica Real dos Grãos	63
4.4.2 - Análise Química	63
4.4.3 - Análise Mineralógica	64
4.4.3.1 - Análise por Difração de Raios-X	64
4.4.3.2 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	66
4.4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	66
4.4.4 - Preparação dos Materiais Geológicos para Engobes	67
4.4.5 - Confeção dos Corpos de Prova e Aplicação do Engobe	68
4.4.6 - Queima	68
4.4.7 - Determinação da Cor Segundo o Sistema de Münsell	69
4.4.8 - Trabalho de Gabinete	69
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADO E DISCUSSÕES</b>	<b>70</b>
5.1. Localização e Espacialização dos Pontos	70
5.2. Caracterização dos Materiais	72
5.2.1 - Ensaio de Caracterização Física	72
5.2.1.1 - Análise Granulométrica	73
5.2.1.2 - Limite de Atterberg	74
5.2.1.3 - Massa Específica Real dos Grãos	75
5.2.2 - Caracterização Química	76
5.2.3 - Caracterização Mineralógica	78
5.2.3.1 - Difração de Raios-X	78
5.2.3.2 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	84
5.2.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	85
5.2.4 - Caracterização da Cor Segundo Sistema de Münsell	89
5.2.5 - Quadro Demonstrativo das Cores dos Engobes das Regiões Estudadas	92
5.2.4 - Considerações Finais sobre a Caracterização dos Materiais	93
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>97</b>
<b>CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Interrelações entre os diversos processos intempéricos. Compilado de Bigarella et al. 2009. Fonte: Estrutura e Origem, 2009 .....	06
Figura 2.2: Alteração de um feldspato potássico em presença de água e ácido carbônico. Fonte: Decifrando a Terra, 2000.....	09
Figura 2.3: Fatores de formação do solo. Fonte Lepsch, 2002.....	15
Figura 2.4: Representação esquemática da estrutura cristalina dos principais Argilominerais. Compilado de Alexandre, 2000. Fonte: Estrutura e Origem, 2009.....	25
Figura 2.5: Ajuda a tapar os poros. Fonte: Frigola, 2002 .....	28
Figura 2.6: Muda a cor da argila de base. Fonte: Frigola, 2002. ....	28
Figura 2.7: Ajuda a vitrificar o verniz. Fonte: Frigola, 2002. ....	29
Figura 2.8: Contribui para fixar os óxidos. Fonte: Frigola, 2002 .....	29
Figura 2.9: Ajuda a fixar os corantes. Fonte: Frigola, 2002.....	30
Figura 2.10: Difração de Raios-X por um Cristal. Fonte: Ohlweiler, 1981 .....	45
Figura 2.10: Difração de Raios-X por um Cristal. Fonte: Ohlweiler, 1981 .....	45
Figura 2.11: Curva DTA esquemática do argilomineral caulinita Fonte: Santos, 1989.....	47
Figura 2.12: Cartela de matiz 2.5YR, do Padrão Münsell de Cores. Fonte: Münsell, 2009.....	49
Figura 3.1: Localização da área:Regiões Norte e Noroeste Fluminense .....	50
Figura 3.2: Mapa Geológico da Área de Estudo. Fonte: Fonseca <i>et al.</i> (1998). DNPM .....	52
Figura 3.3: Mapa de Pedologia da área de estudo com os pontos espacializados, modificado de Embrapa Solos (2003) .....	58
Figura 4.1: Preparação das Amostras.....	61
Figura 4.2: Peneiramento.....	62
Figura 4.3: Sedimentação.....	62
Figura 4.4: Ensaio de LL realizado no aparelho de Casagrande. ....	62
Figura 4.5: Ensaio de LP realizado na placa esmerilada .....	62
Figura 4.6: Ensaio de Massa Específica Real dos Grãos pelo método do picnômetro .....	63
Figura 4.7: Equipamento EDX – 700 – modelo Shimadzu.....	64

Figura 4.8: DRX – equipamento XRD700, modelo Shimadzu.....	65
Figura 4.9: ATD e ATG no equipamento da marca BP 300, modelo BP Engenharia .....	66
Figura 4.10: MEV equipamento SSX5550, modelo Shimadzu.....	67
Figura 4.11: Preparação dos materiais geológicos para produção de engobes .	67
Figura 5.1: Espacialização dos pontos coletados no Mapa Geológico. Fonte: Fonseca <i>et al.</i> , 1998, DNPM .....	71
Figura 5.2: Curvas Granulométricas das dezessete amostras.....	73
Figura 5.3: Amostra S8 apresentou deslocamento de quase todo o material que foi aplicado ao corpo de prova.....	74
Figura 5.4: Corpos de prova pintados com engobes passados peneira #200, antes e após a queima .....	77
Figura 5.5: Difrátogramas de Raios-X das Amostras S1 a S6 na fração argila C - caulinita; GI - gibsita; Go - goethita, H - hematita, M- mineral micáceo.....	79
Figura 5.6: Difrátogramas de Raios-X das Amostras S7 a S12 na fração argila C - caulinita; GI - gibsita; Go - goethita, M - mineral micáceo, Ru - rutilo.....	80
Figura 5.7: Difrátogramas de Raios-X das Amostras S13 a S17 na fração argila C - caulinita; GI - gibsita; Go - goethita, H - hematita, M - mineral micáceo.....	81
Figura 5.8: Representação dos difratogramas da amostra S7 nas temperaturas de 110, 700 e 1050°C. A $\alpha$ = alumina- $\alpha$ ; C = caulinita; Q = quartzo; GI = gibsita; Mu = mulita .....	82
Figura 5.9: Representação dos difratogramas da amostra S11 nas temperaturas de 110, 700 e 1050°C. A $\alpha$ = alumina- $\alpha$ ; C = caulinita; Go = goethita; GI = gibsita; H = hematita, Mu = mulita.....	83
Figura 5.10: Resultados de ATD das amostras (a) S1, (b) S7, (c) S11 e (d) S13...	84
Figura 5.11: Resultados de TG das amostras (a) S1, (b) S7, (c) S11 e (d) S13 ..	85
Figura 5.12: Análise quantitativa pontual da amostra S1. ....	86
Figura 5.13: Análise quantitativa pontual da amostra S7. ....	87
Figura 5.14: Análise quantitativa pontual da amostra S11.....	88
Figura 5.15: Corpos de prova pintados com engobes, que foram passados nas peneiras #200 (a) e #325 (b), antes (110°C) e após a queima (700 – 1050°C)..	89
Figura 5.16: Quadro demonstrativo das cores dos Engobes. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Série de Goldich: ordem de estabilidade frente ao intemperismo dos minerais mais comuns. Comparação com a série de cristalização magmática de Bowen. Fonte: Decifrando a Terra , 2000 .....	17
Tabela 2.2: Tipos de processos de formação do solo e exemplos. Fonte: Simonson, (1959) apud Resende et al., 1997.....	19
Tabela 2.3: Reações de Intemperismos na Formação dos Solos.....	21
Tabela 2.4: Óxidos, Oxi-Hidróxidos e Hidróxidos Metálicos mais Comuns Constituintes dos Solos.....	22
Tabela 2.5: Classificações Gerais dos Argilominerais com Estrutura em Camadas ou Lamela (Santos, 1989) .....	24
Tabela 2.6: Demonstrativo dos produtos mais comuns à base de óxido . .....	35
Tabela 2.7: Principais Ocorrências e Reações Térmicas no Processo Cerâmico .....	41
Tabela 3.1: Localização das amostras nas Unidades Geológicas.....	53
Tabela 5.1: Locais de coleta e nomenclatura utilizada para identificação das 17 amostras de solos e suas respectivas coordenadas UTM. ....	70
Tabela 5.2: Caracterização Física dos Materiais. ....	72
Tabela 5.3: Análise por Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X dos Materiais Geológicos Passados na #200. ....	76
Tabela 5.4: Cores dos engobes pintados nos corpos de prova passado na #200 após secagem a 110°C e após queima, as distintas temperaturas (700° C e 1050°C), segundo o Sistema de Cores de Münsell .....	90
Tabela 5.5: Cores dos engobes pintados nos corpos de prova passado na #325 após secagem a 110°C e após queima, as distintas temperaturas (700° C e 1050°C), segundo o Sistema de Cores de Münsell .....	91
Tabela 5.6: Apresentação geral dos resultados obtidos através da caracterização dos Materiais em relação Aderência pós queima e das Cores dos Pigmentos .....	93
Tabela 5.7: Apresentação geral dos resultados obtidos através da caracterização dos Materiais em relação Aderência pós queima e das Cores dos Pigmentos.....	94



## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

---

### 1.1. Aspectos Gerais

O Brasil é um grande produtor de materiais cerâmicos, possuindo um grande número de jazidas de argilas e diversos pólos cerâmicos. Um desses pólos situa-se no Município de Campos dos Goytacazes, no Estado do Rio de Janeiro, que congrega, segundo o Sindicato dos Ceramistas de Campos, por volta de cento e dez indústrias sindicalizadas, as quais produzem, mensalmente, cerca de noventa milhões de peças, entre telhas, tijolos e lajotas.

As indústrias cerâmicas têm gerados empregos, em função do tipo das atividades desenvolvidas, vinculando uma determinada faixa etária de trabalhadores, ou seja, um perfil capaz de desenvolver tarefas que exigem certo esforço físico. Excluindo, assim, aqueles que não atendem esse perfil. Com vistas ao aprimoramento, dos métodos que envolvem o setor cerâmico da região, a Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, através dos laboratórios de: Engenharia Civil, Engenharia de Materiais e Ciências Humanas em parceria com a ação do SEBRAE-RJ, vem elaborando algumas modificações nesse setor na Região Norte Fluminense, tais como: a diversificação da produção, com a integração da população em atividades artísticas e artesanais, resgatando dessa forma a tão idealizada economia solidária. Como precursor da idéia de inclusão social através da arte cerâmica foi criado o *Projeto Arte, Educação e Cidadania: Oficina de Arte Cerâmica Caminhos de Barro*, implantado pela UENF em 2000, tendo como finalidade capacitar, na arte cerâmica artesanal, as comunidades excluídas do processo industrial na produção de tijolos e telhas. Contribuindo, assim, para o processo de desenvolvimento econômico do Pólo Cerâmico da região (Alexandre *et al.*, 2006).

A Localidade de São Sebastião foi o alvo inicial do projeto Caminho de Barro, onde se formou a primeira geração de ceramistas artesanais da Baixada Campista. As artesãs fazem, atualmente, artefatos cerâmicos com a matéria-prima da região e o material de acabamento das peças, no caso o engobe, é comprado de outras localidades ou então se utiliza o da própria região, mas sem nenhum estudo prévio.

A falta de estudo destes materiais regionais, gera problemas na produção destes artefatos, inutilizando-se várias peças.

O presente trabalho faz parte da pesquisa que vem sendo realizado na Universidade Estadual Norte Fluminense no âmbito do *Projeto Caminhos de Barro*, tendo como ênfase os materiais geológicos que podem ser utilizados para a produção de engobe.

O engobe pode ser definido como uma mistura de argila líquida, de óxidos e de outros componentes, sendo utilizados como selante na engenharia civil, para acabamento e decoração de artefatos cerâmicos. Atualmente, existe uma grande variedade de engobes, naturais e industrializados, para os mais diversos tipos de produtos (Oderich e Kindlein, 2007).

O homem primitivo, há cerca de milhares de anos, já usava materiais do solo como pigmentos para fazer pinturas nas paredes das cavernas (Lepsch, 2002).

No processo histórico da cerâmica, os engobes apareceram muito antes do que os esmaltes. Foram muito bem utilizados pelos Egípcios, pelos Gregos e pelos Romanos, tendo-se estendido no século XVIII pela Inglaterra e restante da Europa (Frigola, 2002).

No Brasil, os engobes foram utilizados, inicialmente, pelos primitivos povos indígenas. Posteriormente, os portugueses trouxeram importantes informações técnicas. Atualmente percebe-se na arte popular estas influências, assim como a da cultura africana (Cordaro, 2007).

A carência de estudos sobre materiais geológicos nas regiões Norte e Noroeste Fluminense para a produção de engobes possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa. Para tal, foi realizado levantamento de campo; caracterização física, química e mineralógica desses materiais; confecção de corpos de provas; produção e aplicação de engobes e caracterização das cores, utilizando o Sistema de Münsell.

## **1.2. Objetivos**

### **Objetivo Principal:**

- Este trabalho tem como objetivo analisar diferentes tipos de materiais geológicos das regiões Norte e Noroeste Fluminense para a produção de engobe.

**Objetivos específicos:**

- Identificação das unidades geológica existentes na área de estudo e espacialização das amostras no Mapa Geológico;
- Caracterização dos diferentes tipos de materiais geológicos, por meio de ensaios de caracterização física, química e mineralógica;
- Criação de um quadro demonstrativo indicando a variação de cores, segundo o Sistema Münsell;
- Identificar locais e unidades geológicas de maior potencial para produção engobe. Gerar informações dessas matérias-primas para o desenvolvimento do projeto “Caminhos de Barro” da Universidade Norte Fluminense – UENF.

**1.3. Justificativa**

Esta pesquisa visa atender uma carência de conhecimento da aplicabilidade dos materiais para produção de engobes. Estes estudos podem evitar problemas na produção de artefatos cerâmicos, pois inúmeras peças são inutilizadas, devido ao uso de material inadequado. Outro aspecto de motivação para o desenvolvimento deste trabalho é a possibilidade de contribuir com o desenvolvimento de um Pólo de Cerâmica Artística na região de Campos, pois poderá ser utilizada a matéria-prima da própria região para produção, tanto, do artefato cerâmico como do engobe. Do ponto de vista ambiental a utilização de matérias-primas naturais poderá diminuir o impacto ambiental provocado pelos processos sintéticos de fabricação. Em relação ao aspecto econômico, o processo aqui estudado é menos dispendioso que os processos industriais tradicionais. Quanto à contribuição social, a pesquisa poderá aumentar a renda das artesãs da região, pois possibilita a produção de materiais, para o acabamento das peças, mais baratos do que os encontrados no mercado.

**1.4. Apresentação dos Capítulos**

Este trabalho consiste em sete capítulos. O primeiro capítulo traz uma breve introdução, envolvendo as questões relativas à importância da pesquisa, os seus objetivos principais e específicos, bem como sua justificativa.

O capítulo dois apresenta a Revisão Bibliográfica. Procurou-se, de modo geral, abordar os seguintes temas: intemperismo, conceitos e fatores de formação do solo, processos pedogenéticos, formação dos solos, óxidos, argilominerais, engobe, tratamento térmico, transformações térmicas no processo cerâmico e também faz uma sucinta explanação dos princípios básicos dos métodos de análises empregados nesta pesquisa.

No capítulo três é mostrada a caracterização da área de estudo.

No capítulo quatro, a metodologia utilizada para o desenvolvimento da dissertação.

No capítulo cinco são apresentados os resultados e discussões.

No capítulo seis são expostas as conclusões e recomendações, fechando o estudo e o último capítulo contém as referências bibliográficas usadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre: intemperismo, conceitos e fatores de formação do solo, processos pedogenéticos, formação dos solos, óxidos, argilominerais, engobe, tratamento térmico, transformações térmicas no processo cerâmico e princípios básicos dos métodos de análises empregados na pesquisa.

### 2.1. Intemperismo

As rochas, quando expostas na superfície terrestre, ficam sujeitas à ação de processos naturais (calor do sol e água das chuvas), o que provoca inúmeras alterações no aspecto físico e na composição química dos minerais. A esses processos dá-se o nome de intemperismo (Lepsch, 1977).

Conforme Curi *et al.* (1993), intemperismo pode ser definido como um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos que agem sobre as rochas e minerais que são expostos na interface litosfera-atmosfera, decompondo-os e desintegrando-os quimicamente. A transformação química causa a lixiviação, em graus variados de seus constituintes, sendo o ferro, o alumínio e o silício, sob condições de boa drenagem, os menos removidos, o que gera a síntese dos minerais de argila e oxidróxidos de ferro e alumínio, que são mais resistentes ao meio ambiente.

Segundo Toledo *et al.* (2000), intemperismo pode ser entendido como um conjunto de alterações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que as rochas sofrem ao entrar em contato com o meio ambiente.

De acordo com Fonseca (2009) o intemperismo é a resposta que os materiais da terra dão em função das mudanças de ambiente que sofrem.

Os fatores que contribuem na ação do intemperismo são: o clima, expresso pela distribuição das chuvas e variação sazonal da temperatura; a rocha matriz, que proporciona uma resistência diferenciada devido à ação intempérica, de acordo com sua natureza; a fauna e a flora, que colaboram com o fornecimento de matéria orgânica para as reações químicas e remobilizam materiais; o relevo, que influencia no regime de percolação e drenagem das águas e, por último, o tempo de exposição da rocha aos agentes intempéricos (Toledo *et al.*, 2000).

Os agentes intempéricos são fortemente interligados. Muitas vezes a atuação de um tende a facilitar a ação do outro (Watters, 1997).

A Figura 2.1 mostra as interrelações entre os diversos processos de intempéricos.

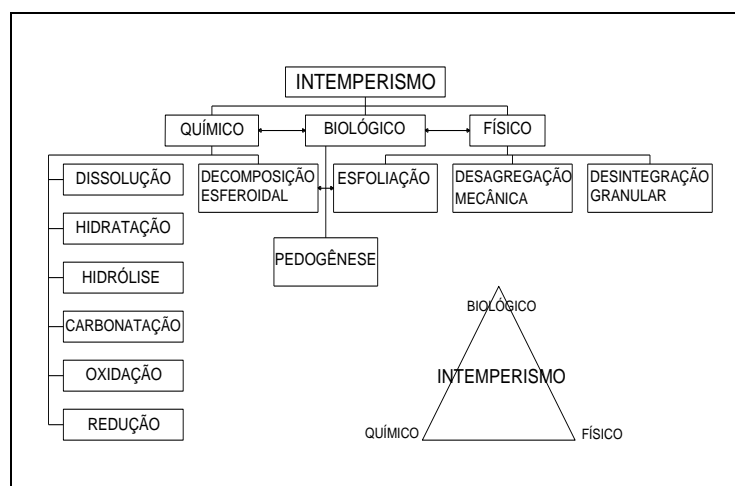


Figura 2.1: Interrelações entre os diversos processos intempéricos  
Compilado de Bigarella et al.,2009.

### 2.1.1. Intemperismo Físico

Segundo Carneiro *et al.* (2009) intemperismo físico, ou desagregação, modifica o tamanho ou a forma dos minerais sem que haja mudança radical na composição mineralógica.

Fonseca (2009) avalia que quando uma rocha sofre modificações mecânicas (intemperismo físico), ela reduz as partículas em diâmetros menores, mantendo as características do material de origem. A diminuição no tamanho das partículas contribui para o ataque químico, pois aumenta a área de superfície acessível. Deste modo, o intemperismo físico aumenta a área de superfície para o intemperismo químico.

De acordo com Toledo *et al.* (2000), intemperismo físico são todos os processos que provocam desagregação das rochas, com separação dos agregados minerais antes coesos e com a sua fragmentação, alterando o maciço rochoso em material descontínuo e friável.

Conforme Luchese *et al.* (2001), intemperismo físico caracteriza-se pela ação dos agentes físicos sobre o material de origem promovendo a desagregação da

rocha parental, sem que haja modificações químicas no referido material. Para isso, agem a temperatura, por meio dos coeficientes de dilatação diferenciados entre os materiais, a variação de volume de cristalização de alguns sais, as pressões dos sistemas radiculares de plantas, a ação antrópica, entre outros fatores. Estes inicialmente geram fissuras na rocha, as quais, com o tempo, levam à formação de partículas menores, o que contribui com o aumento da superfície de contato, abrindo caminho para atuação do intemperismo químico e o biológico.

### **2.1.2. Intemperismo Químico**

No intemperismo químico, o maciço rochoso tem como condição principal a presença da água e da temperatura, que favorece ao desenvolvimento das reações, modificando os minerais primários existentes na rocha de origem em materiais secundários (Salomão e Antunes, 1998).

A água, como já foi citada anteriormente, é um dos fatores mais importante do intemperismo químico. Apesar da água pura não ser reativa, uma pequena soma de material dissolvido é geralmente tudo que é necessário para ativá-la. Alguns materiais serão oxidados pelo oxigênio dissolvido na água (Fonseca, 2009).

Segundo Hunt (1984), no processo de intemperismo químico, a rocha matriz está sob a ação de substância dissolvida na água, tais como dióxido de carbono, oxigênio e ácidos, ocasionando a conversão de silicatos, sulfetos, por exemplo, em novos compostos como hidróxidos, sulfatos, carbonatos, alguns dos quais solúveis. De acordo com Fonseca (2009) o intemperismo químico envolve processos complexos que modificam as estruturas internas dos minerais pela adição e/ou remoção de elementos. Durante essa alteração, a rocha matriz se decompõe em substâncias que são estáveis na superfície terrestre. Os produtos do intemperismo químico, conseqüentemente, se manterão essencialmente inalterados enquanto o ambiente permanecer semelhante àquele onde foi formado.

Segundo Goodman (1993), o processo de intemperismo químico tem forte influência pela disponibilidade de precipitação para lixiviar os materiais. Ainda, segundo o autor, quando a rocha de origem apresenta pouco ou nenhum quartzo poderá proporcionar como produto final do intemperismo material siltoso ou argiloso,

isto ocorre quando o clima e a precipitação agem em excesso favorecendo a decomposição.

Dentre as reações do intemperismo químico que as rochas podem sofrer, destacam-se:

### ➤ **Hidrólise**

Segundo Salomão e Antunes (1998), a hidrólise é o processo de alteração química das rochas mais importante. A hidrólise age, essencialmente, em rochas cristalinas pela reação de íons  $H^+$  e  $OH^-$ ; dissociados da água, com os íons de elementos minerais.

Os íons da água ao se combinarem com os minerais que constituem a rocha formam novos minerais devido à hidrólise.

Durante o processo de intemperismo químico os íons liberados por hidrólise seguem diferentes caminhos. Uns são removidos pelo escoamento das águas de chuva ao longo dos declives topográficos. Outros entram na estrutura de minerais de transformação ou de minerais de neoformação ficando armazenado nos produtos residuais da alteração, formando os solos (Polivanov, 1998).

Os silicatos, são os principais minerais formadores das rochas, podem ser formados como sais de um ácido fraco ( $H_4SiO_4$ ) e de bases fortes ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ). Os silicatos sofrem hidrólise, quando entra em contato com a água, resultando numa solução alcalina, pelo modo de  $H_4SiO_4$  estar praticamente indissociado e as bases muito dissociadas (Toledo *et al.*, 2000).

Cátions como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Mg^+$ , podem ser substituídos pelo íon  $H$ , onde o processo pode ser acelerado com  $CO_2$  (dissolvido na água) e o aumento da temperatura. E um ânion pode ser substituído pelo íon  $OH^-$  (Salomão e Antunes, 1998).

A seguir, na Figura 2.2 mostra o esquema de alteração de um feldspato em um mineral secundário neoformado, a caulinita:



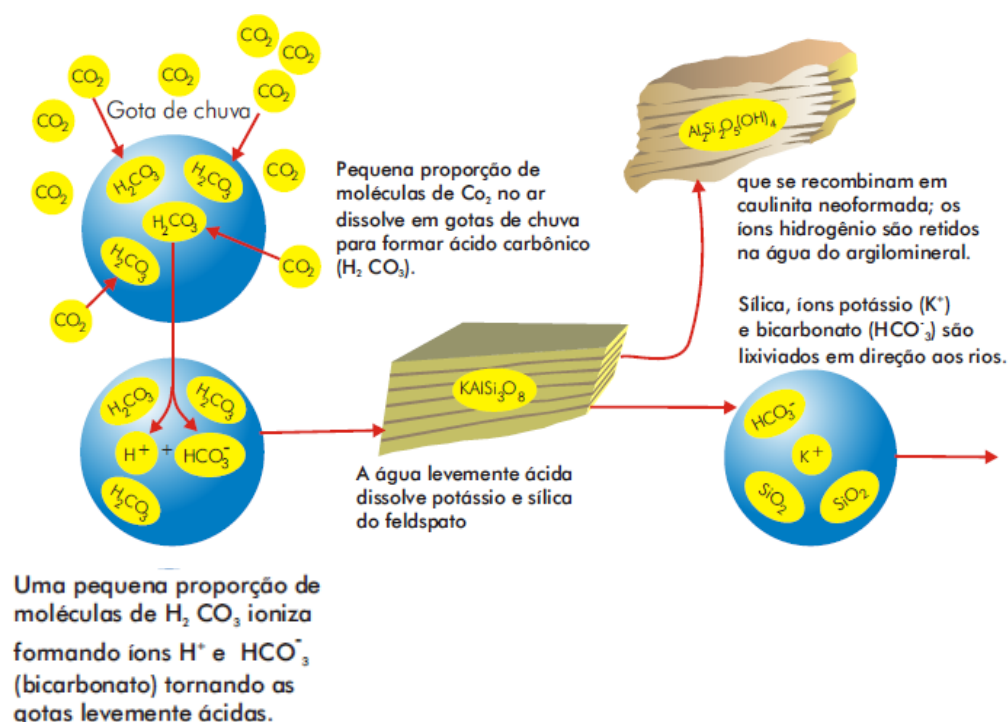


Figura 2.2: Alteração de um feldspato potássico em presença de água e ácido carbônico. Fonte: Decifrando a Terra / 2000.

A decomposição dos silicatos (feldspatos, micas, augita etc) processa-se através da hidrólise, isto é, da ação da água dissociada. Na hidrólise, a água não constitui apenas o solvente dos reagentes, mas é igualmente um deles. Quando pura, em condições normais de pressão e temperatura, apresenta pequeno grau de dissociação. Mas um aumento de temperatura contribui para incrementar a dissociação da água (Bigarella *et al.*, 2009).

O gás carbônico, no processo de hidrólise, tem um destaque maior do que a água pura. Sendo que os produtos da hidrólise são solúveis e facilmente removidos. Os metais alcalinos terrosos, bem como parte da sílica, migram em solução. O alumínio e a sílica reagem entre si, formando novos compostos insolúveis (minerais do grupo das argilas), especialmente na forma de caulinita (Bigarella *et al.*, 2009).

Na hidrólise total, são eliminados 100% da sílica e do potássio. A sílica, embora pouco solúvel na faixa de pH da hidrólise, pode ser totalmente eliminada se as soluções de alteração permanecerem diluídas, o que acontece em condições de pluviosidade alta e drenagem eficiente dos perfis. Na hidrólise parcial, em função de condições de drenagem menos eficientes, parte da sílica permanece no perfil; o potássio pode ser eliminado total ou parcialmente (Toledo *et al.*, 2000).

### ➤ Hidratação

A hidratação representa a combinação da água com outros compostos químicos, como foi observado no exemplo anterior da Figura (2.2) da hidrólise de um feldspato potássio, no qual a água combinou-se com o óxido de alumínio formando óxido hidratado de alumínio (Salomão e Antunes, 1998).

Leinz e Amaral (1998) consideram que os processos de hidratação e hidrólise estão intimamente relacionados. Pela a hidratação a água é incorporada, indo fazer parte da estrutura do cristalino do mineral e pela hidrólise dá-se a alteração da rocha pela água.

Segundo Toledo *et al.* (2000), a hidratação dos minerais acontece pela atração entre os dipolos das moléculas de água e as cargas elétricas não neutralizadas das superfícies dos grãos. Na hidratação, moléculas de água são introduzidas na estrutura mineral, alterando-o e formando, um mineral secundário.

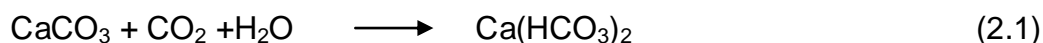
### ➤ Dissolução

Segundo Salomão e Antunes (1998), o fenômeno de dissolução ocorre em diferentes intensidades, mas depende principalmente do conteúdo de gás carbônico, acidez das soluções e da natureza dos minerais submetidos à alteração. Na dissolução, existem alguns minerais que se dissolvem com muita facilidade, como os cloretos, sulfatos e carbonatos, enquanto outros, como os silicatos de ferro e alumínio, geralmente não se dissolvem em contato com os processos naturais.

A dissolução, durante o processo de intemperismo, pode ser congruente ou incongruente. A dissolução **congruente** é identificada pela rápida sucessão de reações de dissociação das ligações entre íons constituintes da estrutura cristalina parental antes do surgimento do mineral secundário. Na dissolução **incongruente**, a seqüência dessas reações tem lugar durante um período de tempo suficiente para conduzir a caracterização de minerais de intemperismo, os quais se usam de grande parte da estrutura cristalina do mineral fonte. Acontece pseudomorfismo com geração de produtos quimicamente relacionados aos minerais fontes (Nahon (1991), *apud* Polivanov, 1998).

### ➤ Carbonatação

Salomão e Antunes (1998) destacam que o fenômeno da carbonatação é específico de modificações de óxidos em carbonatos ou destes em bicarbonatos, por atuar do anidrido carbônico, sobretudo quando dissolvido na água, conforme a reação demonstrada na Equação (2.1):



Os mesmo autores comentam que quando o gás carbônico e a água são liberados pelos os bicarbonatos de cálcio, se transformam novamente em calcita, como observado na formação de grutas calcárias.

### ➤ Oxidação

O fenômeno de oxidação é o grande responsável pela presença de óxidos de ferro, na forma de hematita, encontrada nos solos. Esse fenômeno pode ser observado em horizontes pedológico localizados em zonas de oxidação ou ambientes bem-drenados e aerado (Salomão e Antunes, 1998).

O fenômeno de oxidação acontece quando a água entra em contato com oxigênio dissolvido e penetra no subsolo. A oxidação processa-se principalmente nos primeiros metros superficiais, interrompendo totalmente no lençol freático (Bigarella *et al.*, 2009).

O oxigênio reage com os minerais, especialmente com aqueles que contêm ferro, manganês e enxofre. A oxidação é favorecida pela presença de umidade. Na ausência de água, é pouca efetiva. O ferro “ferroso” (Fé ++), localizado em muitos minerais como pirita, augita, biotita, entre outros, é modificado em compostos “fêrricos” (Fe+++). Os compostos ferrosos têm coloração cinza esverdeada, enquanto que os fêrricos possuem cor amarelada, castanha, avermelhada até preta. Hematita avermelhada é produzida por uma oxidação ligeira. Quando acontece ao mesmo tempo hidratação forma-se “limonita” de coloração amarelada ou ocre (Bigarella *et al.*, 2009).

Chigira e Oyama (1999) verificaram que existem duas zonas alteração como resultados do intemperismo químico. Uma zona de oxidação e outra de dissolução, sendo que na primeira ocorre a oxidação da pirita formando ácido sulfúrico e óxido

ou hidróxido de ferro, enquanto na segunda os minerais que compõem a rocha são dissolvidos pelo ácido gerado na zona de oxidação e lixiviados.

Salomão e Antunes (1998) destacam que em intemperismo químico não se pode deixar de fazer referência sobre a ação biológica que causa importantes reações de transformação de minerais, pela produção de gás carbônico e ácidos orgânicos, resultantes da atividade fundamental dos seres vivos que residem o solo e da decomposição da matéria orgânica.

Pedro (1968) e Tardy (1969), *apud* Polivanov (1998), fundamentam os principais processos de intemperização. Analisam 5 processos de intemperismo: alitização, monossilicização, bissialitização, hemissialitização e pseudomonossilicização. Estes autores definem como:

- Alitização - é a remoção completa dos íons básicos e da sílica que estarão presentes nas soluções aquosas em proporções iguais às existentes nas rochas de origens. Permanecem “in situ” somente o alumínio e o ferro sob a forma de hidróxidos (gibbsite e goetita, respectivamente).

- Monossilicização - é a remoção completa dos íons básicos, mas, somente parte da sílica é removida. A parte que permanece da sílica é combinada com a alumina originando caulinita ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ ), filossilicato em que na camada estrutural o número de folhas do tetraedro de silício é igual ao número das folhas do octaedro de alumínio.

- Bissialitização – é a formação de filossilicatos em cujas camadas estruturais o número de folhas do tetraedro de silício é duplo do número das folhas do octaedro de alumínio, como acontece na vermiculita, illita e esmectita ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 2$ ).

- Hemissialitização – é um tipo de processo de intemperismo intermediário entre a alitização e a monossilicização, o qual permite a formação de aluminossilicatos amorfos ou fracamente cristalinos em que  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ .

- Pseudomonossilicização – é um tipo de processo de intemperismo que gera filossilicatos aluminosos, tais como clorita - Al, esmectita - Al. As camadas estruturais constituídas por folhas de tetraedro de silício-octaedro de alumínio-tetraedro de silício são separadas por folhas intercaladas de alumínio. Isto ocorre nos minerais em que existem 2 folhas de silício por camada estrutural, o processo corresponde à bissialitização mas na razão  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ .

### **2.1.3. Intemperismo Biológico**

O intemperismo biológico é o processo onde ocorre a atuação de microorganismos, caso das plantas inferiores, líquens, algas, fungos, entre outros, os quais decompõem as rochas, através de colônias que formam em suas superfícies, para retirar nutrientes e outros elementos, juntando-se a isso a ação dos compostos segregados, ácidos orgânicos, que podem formar complexos solúveis de Al e Fe (Luchese *et al.*, 2001).

Segundo Suguio (2003), o aspecto mais importante do intemperismo biológico é o papel exercido pelos organismos na formação dos solos. Desta forma, eles são definidos como um produto do intemperismo biológico, sendo constituídos basicamente de resíduos minerais e húmus (matéria orgânica vegetal em degradação). O húmus é muito importante na conservação da umidade, que por sua vez acelera os processos de intemperismo químico. Outro agente muito importante de intemperismo biológico e de formação da gênese dos solos são as bactérias, extremamente ativas em condições redutoras, por exemplo, na formação dos sulfetos nesses ambientes. Tem sido sugerido que as bactérias sejam as responsáveis pela remoção da sílica em solos tropicais.

O intemperismo biológico pode-se desenvolver no sentido de ajudar a atuação dos processos essencialmente químicos ou mecânicos. Assim, a ação de cunha das raízes das árvores ou a escavação por animais pode facilitar a atuação dos intemperismos físicos ou químicos (Suguio, 2003).

## **2.2 – SOLO**

### **2.2.1. Conceitos de Solo**

Na literatura técnica existem vários conceitos de solo. Destes conceitos podemos destacar alguns que são frequentemente citados.

Segundo Terzaghi e Peck (1962), solo é o material natural de grãos minerais que podem ser desagregados por meios mecânicos suaves, tais como a agitação em água.

De acordo com Vieira (1975), solo é a superfície inconsolidada que recobre as rochas e mantém a vida animal e vegetal da Terra. É constituído de camadas que diferem pela natureza física, química, mineralógica, morfológica e biológica.

Brady (1989) define o solo como “corpos dinâmicos naturais que possuem características decorrentes das influências combinadas de clima e atividades biológicas, modificados pela topografia, que atua sobre os materiais originários, ao longo de certo período de tempo”.

Conforme Salomão e Antunes (1998), a definição de solo é variável e depende do objetivo e do enfoque científico. Para a Geologia, solo é o produto do intemperismo físico e químico das rochas e ação da pedogênese. Para Engenharia Civil, solo é material escarpável que perde sua resistência quando em contato com a água. Já na Agronomia, solo é a camada superficial de terra arável, possuidora de vida.

Pode-se observar que na literatura não é fácil fazer uma definição de solo, devido a sua complexidade, em que o conceito pode variar em função da sua utilização. Todavia, segundo Toledo *et al.* (2000), existe um conceito que se ajusta perfeitamente aos propósitos das Ciências da Terra e que analisa o solo como o produto do intemperismo, do remanejamento e da organização das camadas superiores da crosta terrestre, sob ação da atmosfera, da hidrosfera, da biosfera e das trocas de energia envolvidas.

### **2.2.2. Fatores de Formação do Solo**

Segundo Salomão e Antunes (1998), a formação do solo tem influência de cinco fatores:

- Clima que condiciona principalmente a ação da água da chuva e da temperatura;
- Materiais de origem que condiciona a circulação interna da água e a composição e conteúdo mineral;
- Organismos, vegetais e animais que interferem no microclima, formando elementos orgânicos e minerais, e modificando as características físicas e químicas;
- Relevo que interfere na dinâmica da água, no microclima e nos processos de erosão e sedimentação;
- Tempo que transcorre sob ação dos demais fatores.

Esses fatores foram representados por Jenny (1941) pela seguinte função:

❖ Solos = f (clima, organismos, material originário, relevo e tempo);  
Sendo: f = resultante dos fatores.

Lepsch (2002) considera o clima e os organismos como “fatores ativos”, e os outros, o relevo, o tempo e o material de origem como “fatores passivos”. Como mostra a Figura 2.3.

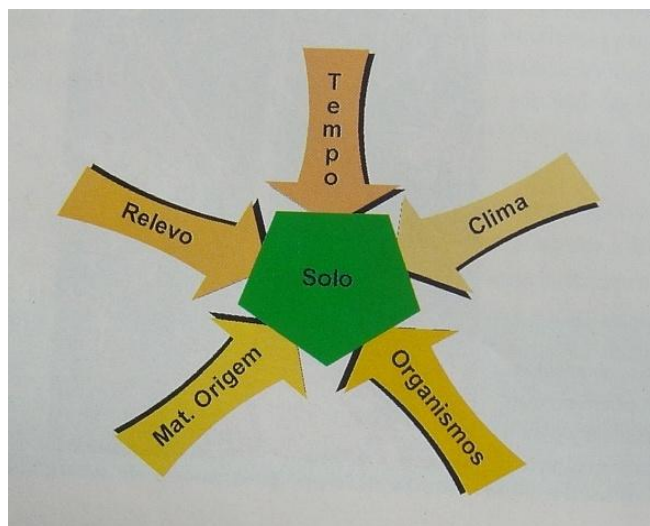


Figura 2.3: Fatores de formação do solo. Fonte: Lepsch, 2002.

### 2.2.2.1 Clima

O fator clima costuma ser posto em destaque sobre os outros fatores, pela sua maneira ativa e diferencial (Leinz e Amaral, 1998; Lepsch, 2002). Solos provenientes de uma mesma rocha podem ser totalmente diferentes quando formados em ambientes climáticos distintos, assim como solos idênticos podem ser formados a partir de rochas diferentes quando submetidos ao mesmo clima (Leinz e Amaral, 1998).

Por outro lado, materiais diferentes podem formar solos similares quando sujeitos ao mesmo ambiente climático por um longo período. Os parâmetros climáticos mais importantes são: temperatura, precipitação pluviométrica e ventos. Esses regulam o tipo e a intensidade de intemperismo das rochas, o crescimento dos organismos e, conseqüentemente, a distinção entre os horizontes pedogenéticos (Lepsch, 2002).

De acordo com Toledo *et al.* (2003), o clima é considerado o fator que mais influencia no intemperismo. Pois, é ele que determina o tipo e velocidade do intemperismo numa dada região.

Segundo Guerra e Botelho (1996), o clima contribui na formação do solo, na medida em que, através da umidade, da energia solar e, principalmente, da precipitação, controla o tipo e a intensidade dos fatores formadores do solo.

A influência da temperatura é bastante evidenciada quando se aplica a Lei de Vant' Hoff, segunda qual, a cada 10°C de aumento na temperatura, a velocidade das reações químicas aumenta de duas a três vezes. Deste modo, com o aumento da temperatura, as profundidades dos terrenos se tornam maiores quando submetidos à modificação física e química. Quanto à influência das precipitações pluviométricas no desenvolvimento do solo, deve-se destacar não apenas a atuação da água no processo de transformação química dos minerais, mas, também, o seu importante papel na promoção do movimento de soluções e do processo de lixiviação do solo (Salomão e Antunes, 1998).

#### **2.2.2.2. Material de Origem**

A rocha parental exerce a influência sobre as características do solo da qual se origina, através de sua composição química e mineralógica, e o estado original de fraturamento (Salomão e Antunes, 1998).

Os mesmos autores acima citam ainda que o desenvolvimento do solo inicia-se com o intemperismo, representado pelos fenômenos físicos e químicos que, agindo sobre a rocha, conduzem à formação de resíduos não-consolidados conhecidos por regolitos saprolíticos que constituem o **substrato pedogenético**, material originário do solo, do ponto de vista pedológico.

Vieira (1975) mostra que o conhecimento de características como a composição química e mineralógica do material de origem, de sua textura e de sua resistência química e mecânica pode-se tirar conclusões sobre as principais propriedades físicas e químicas dos solos.

Segundo Toledo *et al.* (2000), consideram que entre os minerais constituintes do material de origem, alguns são mais suscetíveis que outros à modificações. A série de Goldich (Tabela 2.1) representa uma série de estabilidade dos principais minerais perante o intemperismo. Esta série é



equivalente à série de Bowen, para os minerais silicáticos de procedência magmática, que representa a ordem de cristalização dos minerais a partir do magma. Assim, analisando a sequência de minerais máficos, a olivina, primeiro mineral a cristaliza-se, a cerca de 1.400°C é o mineral mais suscetível à modificação. Em seguida vêm os minerais que cristalizam a temperaturas mais baixas, piroxênios, os anfibólios e as micas. Considerando a sequência dos minerais, são mais suscetíveis à modificação intempérica, pela ordem, anortita, albita e K-feldspato. O quartzo, último mineral a cristalizar-se, em temperaturas próximas de 500°C, é o mineral mais resistente ao intemperismo.

Press *et al.* (2006), destacam que conhecendo as estabilidades químicas relativas de alguns minerais, pode-se descobrir a intensidade do intemperismo de uma determinada área. Segundo os mesmos autores, minerais de sal e de carbonato são os menos estáveis, enquanto os óxidos de ferro são os mais estáveis.

**Tabela 2.1 – Série de Goldich: ordem de estabilidade frente ao intemperismo dos minerais mais comuns. Comparação com a série de cristalização magmática de Bowen.**

ESTABILIDADE DOS MINERAIS	VELOCIDADE DE INTEMPERISMO	SÉRIE DE BOWEN
Mais estável	Menor	
Óxidos de ferro (hematita)		
Hidróxidos de alumínio (gibbsita)		Último a cristalizar
Quartzo		Quartzo
Argilominerais		
Muscovita		Muscovita
Ortoclásio		Ortoclásio
Biotita		Biotita
Albita		Albita
Anfibólios		Anfibólio
Piroxênios		Piroxênio
Anortita		Anortita
Olivina		Olivina
Calcita		
Halita		
Menos estável	Maior	Primeiro a cristalizar

*Minerais máficos (Série de cristalização descontínua)*  
*Plagioclásios (Série de cristalização contínua)*

Fonte: Decifrando a Terra / 2000.

### **2.2.2.3. Organismos**

A vegetação tem influência na formação do solo. Manifesta-se, de maneira direta, pelo fornecimento de resíduos orgânicos e elementos minerais e, indiretamente, modificando o microclima e protegendo o solo contra a erosão (Salomão e Antunes, 1998).

O processo intempérico tem a participação dos organismos através da formação de moléculas orgânicas que são capazes de complexar cátions dos minerais, colocando-os em solução. São os microorganismos que são responsáveis pela produção dos ácidos orgânicos que são capazes de extrair até mil vezes mais ferro e alumínio dos silicatos do que as águas da chuva (Toledo *et al.*, 2000).

### **2.2.2.4. Relevo**

De acordo com os autores Salomão e Antunes (1998), a influência do relevo na formação do solo manifesta-se pela sua interferência na dinâmica da água e nos processos de erosão e sedimentação. Nestes casos, devem-se considerar também as características dos terrenos relacionadas à percolação das águas superficiais e subsuperficiais.

Áreas com relevo pouco movimentado e com materiais permeáveis facilitam a infiltração das águas pluviais, superando as taxas de escoamento superficial e subsuperficial. Os processos pedogenéticos, neste caso, atuam com maior vigor em profundidade, alterando as rochas e removendo, com relativa facilidade, os elementos químicos solúveis. Os solos tendem a ser profundos e muito lixiviados. Já em áreas com relevo muito movimentado, grande parte das águas de chuvas é perdida em escoamentos laterais, favorecendo os processos erosivos e retardando o aprofundamento da pedogênese. Os solos formados, neste caso, são pouco desenvolvidos e normalmente rasos.

### **2.2.2.5. Tempo**

Um exemplo do estágio inicial da formação do solo é a superfície de um afloramento rochoso. Com o passar do tempo, e não havendo erosão acelerada, as características desse solo começam a se tornar cada vez mais distinta: os horizontes vão se espessando e diferenciando-se, e o solo pode atingir alguns metros. A

espessura é a mais óbvia característica influenciada pelo tempo, pois os solos jovens são normalmente menos espessos que os solos maduros (Lepsch, 2002).

O mesmo autor ainda destaca que cada solo possui um conjunto de características que é peculiar. O perfil de cada solo é constituído por horizontes e a distribuição e arranjo desses horizontes são governadas por duas fases. A primeira fase é caracterizada pela produção ou acumulação do material originário, caracterizado pela ação do intemperismo. A segunda fase é a diferenciação dos horizontes, marcada pela ação bio-físico-química, agindo em conjunto ou isoladamente.

### 2.2.3. Processos Pedogenéticos

A influência conjunta dos fatores responsáveis pela formação do solo, determinados fenômenos se manifestam simultaneamente, em diferentes intensidades, constituindo os processos pedogenéticos (Salomão e Antunes, 1998).

Simonson (1959; apud Resende et al., 1997) avalia-se a existência de quatro processos: transformação, remoção, translocação e adição cada qual compreendendo uma série de mecanismos característicos como mostra na Tabela (2.2).

**Tabela 2.2 - Tipos de processos de formação do solo e exemplos**

Processo	Exemplos
Transformação	Ruptura da rede cristalina dos minerais primários Gênese dos minerais de argila Decomposição da matéria orgânica
Remoção	Lixiviação de elementos para o lençol freático Erosão
Translocação	Eluviação de matéria orgânica, argila silicatada e óxidos do horizonte A para o B Movimentação de material dentro do perfil em outras direções
Adição	Incorporação de matéria orgânica ao solo Sedimentação ligeira

Fonte: Simonson (1959) apud Resende et al., 1997.

#### 2.2.4. Formação dos Solos

A formação do solo ocorre quando as transformações, químicas e mineralógicas, sofridas pelas rochas por meio da ação intempérica agem, sobretudo estruturalmente reorganizando e transferindo os minerais, argilominerais, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, que formam o solo entre os níveis superiores do manto de alteração (Toledo *et al.*, 2000).

De acordo com Lepsch (2002) a rocha, depois de alterada, recebe o nome de **regolito** ou **manto de intemperismo**, porque forma uma camada que recobre as que estão em vias de decomposição. É na parte mais superficial do **regolito** que se dá a **formação do solo**.

Os solos, por serem sistemas abertos, estão sempre sofrendo alterações químicas e biológicas que os interagem fisicamente à atmosfera e à hidrosfera (Sposito, 1989). Tais transformações são fortemente responsáveis pelo desenvolvimento morfológico do perfil dos solos através modificações dos minerais em função do tempo (Sposito, 1989).

Segundo Jackson e Sherman (1953) e Jackson (1963) apud Sposito (1989), as etapas de formação do solo, resumidas na Tabela 2.3, podem ser divididas em três fases: inicial, intermediária e avançada, são elas:

- **fase inicial** - ocorrem a formação dos sulfatos, dos carbonatos e dos silicatos primários, com exceção do quartzo e da muscovita. Esses minerais só ficarão nos solos se os mesmos permanecem a maior parte do tempo muito seco, ou muito úmido, denominando um bloqueio dos mecanismos de intercâmbio de água, ar e energia térmica, próprios dos sistemas abertos;
- **fase intermediária** - ocorre a predominância de quartzo, muscovita e aluminossilicatos secundários que podem continuar nos solos, resistindo às condições de lixiviação que não esgotem a sílica e os macroelementos sem a ocorrência de oxidação completa do ferro ferroso( $\text{Fe}^{2+}$ ) que é incorporado pelas illitas e esmectitas;
- **fase avançada** - associada a fortes condições de oxidação e à intensa lixiviação de forma que só continuam óxidos e hidróxidos de alumínio, de ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e de titânio. Se não ocorrer a remoção da sílica totalmente por lixiviação ou se houver uma invasão de água rica em sílica, neste caso, a caulinita aparecerá como mineral importante.

**Tabela 2.3 - Reações de Intemperismos na Formação dos Solos**

<b>Minerais Característicos na Fração Argila</b>	<b>Características Químicas e Condições Físicas</b>
<b><u>Fase Inicial</u></b>	
1. Gesso	Baixo teor de água e matéria orgânica
2. Carbonatos	Lixiviação muito limitada
3. Olivinas / piroxênios / anfibólios	Ambientes reduzidos
4. Micas contendo Fe <sup>2+</sup>	Tempo limitado para o intemperismo
5. Feldspatos	
<b><u>Fase Intermediária</u></b>	
6. Quartzo	Retenção de Na, K, Ca, Mg, Fe <sup>2+</sup> e sílica:
7. Dioctaédricas: mica / illita	lixiviação e alcalinidade inefetivas
8. Vermiculita / clorita	Rochas ígneas ricas em Ca, Mg e Fe <sup>2+</sup> ;
9. Esmeclitas	mas, não como óxidos de ferro II
	Silicatos facilmente hidrolizados
	Floculação de sílica, transporte de sílica
	zona de intemperismo
<b><u>Fase Avançada</u></b>	
10. Caulinita	Remoção de Na, K, Ca, Mg, Fe <sup>2+</sup> e sílica:
11. Gibsita	efetiva lixiviação, água corrente
12. Óxidos de ferro	Oxidação do Fe <sup>2+</sup>
(goethita, hematita)	Compostos ácidos, baixo pH
13. Óxidos de titânio	Dispersão de sílica
(anatásio, rutilo, ilmenita)	Hidróxi-polímeros de Al

### 2.2.5. Óxidos, Oxi-Hidróxidos e Hidróxidos dos Solos

Os mais importantes óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos formados nos solos são o ferro, o alumínio e o manganês, por apresentarem baixa solubilidade na faixa normal de pH dos solos e devido à grande abundância na litosfera. Os mais conhecidos são demonstrados na Tabela 2.4 (Sposito, 1989).

**Tabela 2.4 - Óxidos, Oxi-Hidróxidos e Hidróxidos Metálicos mais Comuns como Constituintes dos Solos**

Nome	Fórmula Química	Nome	Fórmula Química
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	Hematita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Birnessita	Na <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>14</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ilmenita	FeTiO <sub>3</sub>
Boemita	$\gamma$ -AlOOH	Lepidocrocita	$\gamma$ -FeOOH
Ferri-hidrita	Fe <sub>10</sub> O <sub>15</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Lithiophorita	(Al, Li)MnO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Gibssita	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>	Maghemita	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Goethita	$\alpha$ -FeOOH	Magnetita	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Obs.:  $\gamma$  denota empacotamento cúbico fechado de ânions, enquanto  $\alpha$  denota empacotamento hexagonal fechado.

Analisado os compostos de ferro demonstrados na Tabela 2.4 a goethita é o óxido de ferro mais facilmente encontrado, independente do clima da região. Entre os minerais de alumínio listados na Tabela 2.4, a gibssita é o mais importante formador dos solos. Sua estrutura é formada por lâminas dioctaédricas ligadas entre si através de pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila opostos. Dentre os minerais de manganês, a birnessita é o mais freqüentemente de ser encontrado nos solos. Já no caso do mineral lithiophorita é altamente restrito aos solos ácidos (Sposito, 1989).

A formação dos óxidos e hidróxidos metálicos pode estar diretamente relacionada ao intemperismo dos minerais primários ou da hidrólise e dessilificação de argilas silicatadas como as esmectíticas e as cauliníticas. O intemperismo químico causa, no solo, a dissolução de minerais e a consequente liberação de elementos oxidados para a fase aquosa. Esses elementos que naturalmente se

hidrolisam para a formação dos hidróxi-polímeros. Os mais importantes são: Al, Fe(II) e (Sposito, 1989).

### **2.2.6. Argilominerais**

Os argilominerais são constituídos pela alteração de silicatos de alumínio por processos de intemperismo ou por fenômenos hidrotermais. Os processos de intemperismo, agindo sobre alguns minerais primários, podem dar origem a *argilominerais autigênicos* de diversas maneiras. No primeiro caso, os minerais primários são submetidos à hidrólise total, ainda na área-fonte, que destrói a estrutura e libera os elementos solúveis; uma parte desses constituintes pode recombinar-se para originar argilominerais nos ambientes de sedimentação. No segundo caso os minerais primários como os feldspatos, são transportados na forma de componentes detríticos e, nos ambientes de sedimentação são submetidos a hidrólise total, fornecendo os elementos químicos necessários para dar origem aos argilominerais, de maneira análoga ao primeiro caso ou sofrendo hidrólise parcial com a formação de argilominerais no interior dos minerais primários (Douchaufour, 1964; apud Suguio, 2003).

Os argilominerais são silicatos com estruturas placóides similares às micas. Praticamente, todos os argilominerais são cristalinos, exceto a alofana, que é o único argilomineral amorfo mais comum, constituído por solução sólida, contendo proporções variáveis de sílica, alumínio e água (Suguio, 2003).

A classificação geral dos argilominerais com estrutura em camadas pode ser mostrada na Tabela 2.5 (Santos, 1989). Nesta tabela são demonstrados os principais argilominerais de cada grupo, bem como as respectivas fórmulas correspondentes à célula unitária.

Tabela 2. 5 – Classificações Gerais dos Argilominerais com Estrutura em Camadas ou Lamela (Santos, 1989)				
Família	População da Camada Octaédrica	Nome do Grupo	Argilominerais do Grupo	Fórmula da Célula Unitária*
1:1 ou Difórmicos (distância interplanar basal de 7 Å)	<i>Dioctaédricos</i>	<i>Caulinita</i>	Nacrita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
			Diquita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
			Caulinita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
			Haloisita – 7 Å	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
			Haloisita – 10 Å	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$
	<i>Trioctaédricos</i>	<i>Serpentina</i>	Antigorita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
			Crisotila	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
			Lizardita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
			Ortosserpentinade 6 camadas	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
			Amesita	$(Mg_4Al_2)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_8$
			Cronstedtita	$(Fe_4^{2+}Fe^{3+})O_{10}(OH)_8$
			Chamosita (Bertierita)	$(Fe_{3,6}^{2+}Mg_{0,4}Al_{1,6})(Si_{2,6}Al_{1,4})O_{10}(OH)_8$
			2:1 ou Trifórmicos (distância interplanar basal de 10 Å)	<i>Trioctaédricos</i>
Saponita	$0,33M^+ \cdot Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$			
Sauconita	$0,33M^+ \cdot (Mg,Zn)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$			
Hectorita	$0,33M^+ \cdot (Mg,Li)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$			
<i>Dioctaédrico</i>	<i>Vermiculita</i>	Vermiculita dioctaédrica		$0,67M^+ \cdot (Al,Fe,etc)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Vermiculita		$0,67M^+ \cdot (Al,Fe,etc)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
<i>Dioctaédricos</i>	<i>Micas Hidratadas ou Hidromicas</i>	Moscovita-ilita		$(K,H_3O)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Glauconita		$(K,H_3O)(Al,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Paragonita		$NaAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
		Celadonita		$K(Fe,Al)(Mg,Fe)Si_4O_{10}(OH)_2$
		Flogopita	$KMg_3(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_2$	

\*Para os argilominerais dos grupos da esmectita e da vermiculita é apresentada a fórmula da metade da célula unitária; M<sup>+</sup> é um cátion monovalente que fica entre as camadas basais para neutralizar o desbalanceamento de cargas na estrutura cristalina proveniente das substituições nas camadas octaédricas.



Os argilominerais cristalinos de estrutura em camadas compreendem, basicamente, o empilhamento de folhas tetraédricas de silicatos (Eslinger e Peaver, 1988). Este é o principal motivo da denominação usual destas estruturas: filossilicatos. Os silicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) são tetraedros que apresentam, nas arestas, quadro ânions de oxigênio, e no centro, um pequeno cátion de silício. A Figura 2.4 (Santos, 1989) mostra um esquema das estruturas dos principais argilominerais em camadas ou folhas, e suas distâncias interplanares basais correspondentes ao eixo “c”.

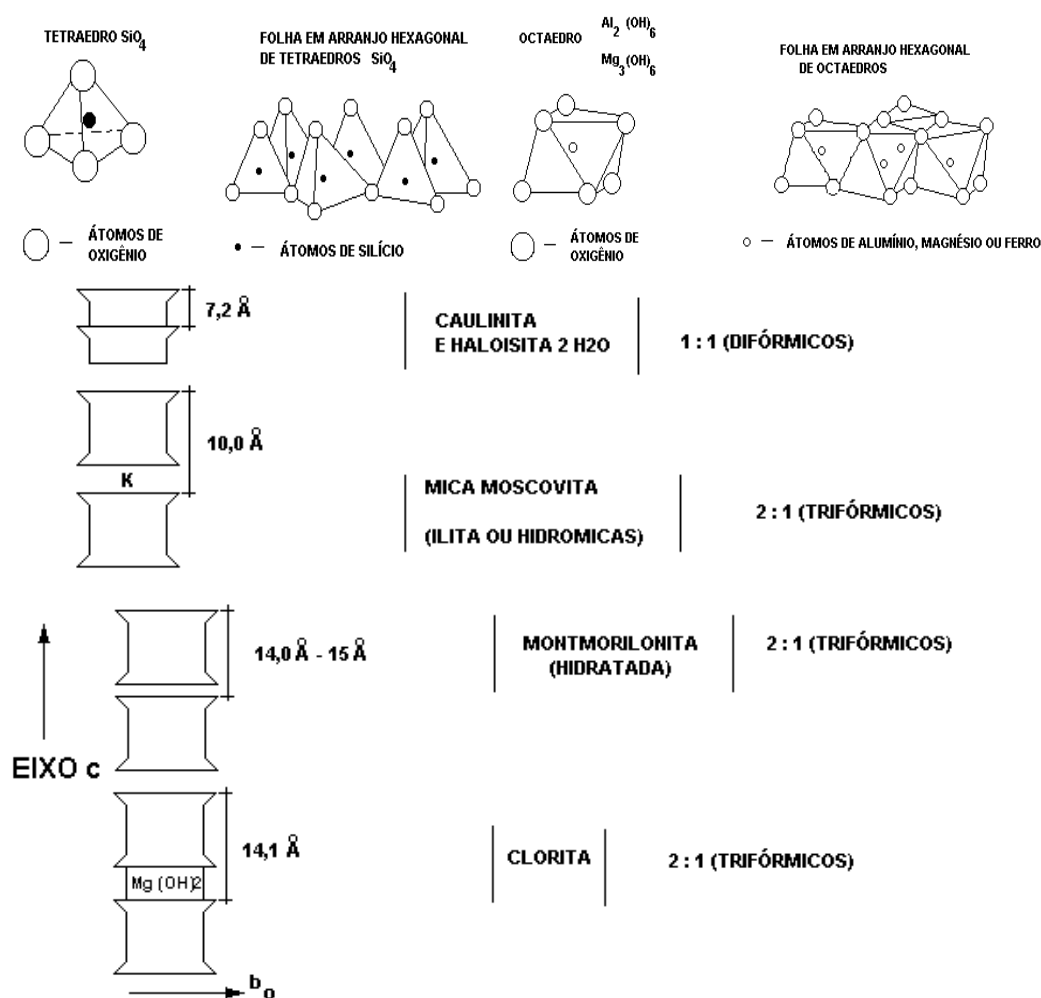


Figura 2.4: Representação esquemática da estrutura cristalina dos principais argilominerais. Fonte: (Santos, 1989) (Compilado de Alexandre, 2000).

## 2.3. ENGOBE

### 2.3.1. Introdução e Conceitos

A decoração com engobes finos é uma antiga técnica amplamente utilizada pelos Egípcios, pelos Gregos e pelos Romanos, tendo-se expandido no século XVIII pela Inglaterra e restante da Europa. Trata-se de uma argila líquida, geralmente colorida, muito utilizada para desenhar, pintar e decorar as peças de cerâmica (Frigola, 2002).

Além desse conceito, podem-se citar outros encontrados na literatura, tais como:

- ❖ Engobe é argila líquida (*slip*, em inglês) utilizada para revestir e colorir peças modeladas em argila ainda cruas (Flores, 2009).
- ❖ Engobe é uma suspensão de partículas de argila em água (Dodd e Murfin, 1994).
- ❖ Engobe – Mistura de argila líquida, óxidos e outros componentes que pode ser aplicada em uma peça antes da esmaltação (Rossi, 2009).
- ❖ Engobe ou “ingobbio” é uma papa, normalmente de pasta branca ou colorida com óxidos, que se aplicam em uma peça quando se encontra na fase de ponto de couro (ou seja, quando o barro está seco, mas não cozido) (Andaluza, 2009).

### 2.3.2. História

O homem primitivo, há cerca de milhares de anos, já usava materiais do solo como pigmentos para fazer pinturas nas paredes das cavernas (Lepsch, 2002). No período neolítico, os engobes foram utilizados na produção de cerâmicas (Oderoch e Kindlein, 2007). Mais tarde, nas primeiras dinastias egípcias, já utilizavam o engobe branco (uma espécie de revestimento, ou pintura, preparado com barro diluído) e óxido de ferro para decorar peças feitas com o barro retirado do rio Nilo (Penido e Costa, 1999).

A Grécia é outro marco na história da humanidade e da cerâmica, que utilizou a decoração dos artefatos cerâmicos com o artifício de “terra sigillata” (trata-se de um engobe decantado do qual se usa apenas a parte com as partículas mais finas, que ficam em suspensão). Mas, foi na China que a origem da cerâmica se refinou,

influenciado mais tarde povos de todas as partes do mundo (Penido e Costa, 1999).

No início do século XV até o começo da cerâmica Wedgewood, na Inglaterra, por volta de 1760, à técnica conhecida como maiólica predominou o continente europeu. Trata-se de um habitual processo de decoração usado em cerâmica de baixa temperatura, no qual óxidos corantes e pigmentos naturais (engobes) são pintados sobre a superfície da peça de biscoito já coberta com esmalte, mas ainda não queimada. Durante a queima, a cor se funde no esmalte. Esse método tem sua origem no Iraque, no século IX, surgindo como tentativa de imitar a branquíssima e muito valorizada porcelana chinesa. Os artesãos, como não dispunham nem de matéria-prima nem de tecnologia para produzir porcelana, opacificaram com estanho um esmalte alcalino espesso que já utilizavam e que cobria completamente uma argila de baixa temperatura e cor amarelada. Na busca de melhor competir com as peças importadas, utilizavam também muitas vezes um engobe branco sob o esmalte (Penido e Costa, 1999).

Várias civilizações utilizaram os engobes ao longo do tempo. Os romanos utilizaram engobe vermelho pompeiano na fabricação de cerâmicas (Arruda e Viegas, 2002).

Segundo Frigola (2002), os engobes, no processo histórico da cerâmica, apareceram muito antes do que os esmaltes.

No Brasil os engobes foram utilizados, inicialmente, pelos primitivos povos indígenas. Posteriormente, os portugueses trouxeram importantes informações técnicas. Atualmente percebe-se na arte popular estas influências, assim como a da cultura africana (Cordaro, 2007).

Para a indústria cerâmica os engobes são de grande importância. Não somente sob o ponto de vista comercial, mas também tecnológico, pois as indústrias cerâmicas consomem volumes consideráveis de engobes (Boraschi *et al.*, 1996).

### **2.3.3. Finalidades do Engobe**

Segundo Penido e Costa (1999) uma das finalidades mais simples do engobe é de colorir e decorar a superfície de um artefato cerâmico.

De acordo Boraschi *et al.* (1996), os principais objetivos de se utilizar um engobe, de uma maneira genérica, são:

- Esconder a cor do corpo cerâmico;
- Eliminar imperfeições da superfície da peça, aumentando a homogeneidade da mesma para receber o esmalte,
- Impedir que ocorressem, interações indesejadas entre o esmalte e a base;
- Proporcionar um efeito estético de maior alcance;
- Impermeabilizar (selar) a peça após a queima.

Segundo Frigola (2002), as razões que apontam para utilização do engobe, são as seguintes:

- Ajuda a tapar (Figura 2.5) os poros e as imperfeições da argila;

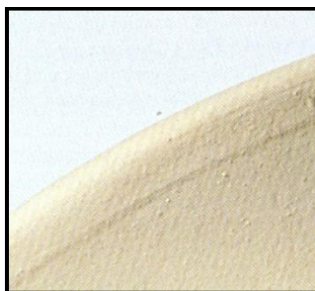


Figura 2.5 – Ajuda a tapar os poros.  
Fonte: Frigola (2002).

- Muda a cor da argila de base (Figura 2.6). Por exemplo, uma argila vermelha pode converter-se em branca e uma branca em vermelha ou qualquer outra cor;

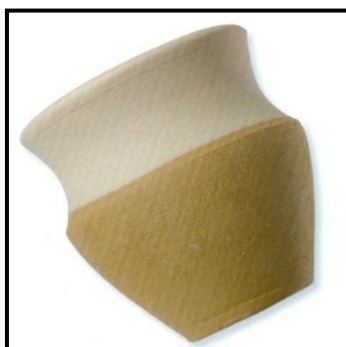


Figura 2.6 – Muda a cor da argila de base.  
Fonte: Frigola (2002).

- Ajuda a vitrificar o verniz (Figura 2.7), por se tratar de uma argila mais pura e menos porosa;

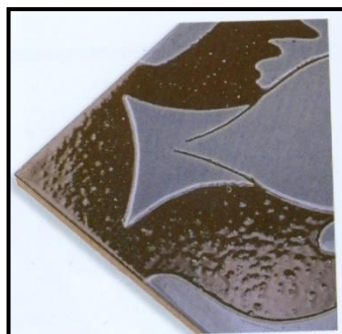


Figura 2.7 – Ajuda a vitrificar o verniz.  
Fonte: Frigola (2002).

- Contribui para fixar os óxidos (Figura 2.8). Os óxidos tendem a escorrer quando os empregamos puros sobre uma peça seca e lhes acrescentamos uma camada espessa de verniz transparente. Para evitá-lo, acrescentamos aos óxidos 40% de engobe aproximadamente;



Figura 2.8 – Contribui para fixar os óxidos.  
Fonte: Frigola (2002).

- Ajuda a fixar os corantes (Figura 2.9). Os corantes tendem a separar-se quando os aplicamos puros sem engobe e lhes agregamos um verniz transparente. Para evitar acrescentamos aos corantes 20% de engobe.



Figura 2.9 – Ajuda a fixar os corantes.  
Fonte: Frigola (2002).

De acordo com Giardulo *et al.*, (2005), o engobe tem por finalidade ocultar a cor original da peça, ou servir de fundo para outro tipo de decoração. Na indústria cerâmica são muito utilizados os engobes brancos, pois com o corpo branco, é necessário menos opacificantes (materiais que reduzem a transmissão de luz através do vidrado, tornando-o opaco e não permitindo que se veja a cor da argila sob o esmalte) e pigmentos nos esmaltes para alcançar a cor desejada. Ainda, segundo os mesmos autores, existem engobes para corrigir o craquelado dos esmaltes sem precisar modificar a composição das massas.

#### **2.3.4. Matérias-primas do Engobe**

De acordo com Oderich e Kindlein (2007) o engobe e o esmalte apresentam basicamente as mesmas matérias-primas. A diferença entre um e o outro são as suas proporções em função da temperatura de queima, a composição química e a quantidade de fase líquida que se forma nos dois casos.

No engobe se encontra tanto matérias-primas plásticas como não plásticas. Cada matéria-prima tem um papel a cumprir a fim de permitir a obtenção de resultados desejados (Oderich e Kindlein, 2007).

##### **2.3.4.1. Matérias-primas plásticas**

As matérias-primas plásticas do engobe são responsáveis pela a plasticidade e a aderência do engobe na peça cerâmica (Oderich e Kindlein, 2007). São elas:

- **Argilas**

As argilas se originam a partir de modificações de minerais da rocha de origem pela atuação da água das chuvas, auxiliadas pelos ácidos provenientes da decomposição de restos vegetais. A consequência dessa transformação é uma mistura de argilas, com minerais que não se alteram, como por exemplo, o quartzo. Essas são as chamadas **argilas residuais** ou **primárias**. No entanto a natureza continua agindo através da água das chuvas e deslocando esses minerais formados para locais às vezes distantes milhares de quilômetros de onde foram originados. Durante esse transporte há uma seleção das partículas por tamanho, e os novos depósitos formados são considerados mais puros. Essas são as chamadas **argilas transportadas, secundárias** ou **sedimentares** (Giardullo *et al.*, 2005).

As argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio, que podem conter ainda, ferro, magnésio, titânio, sódio, potássio e outros elementos. São minerais extremamente finos (diâmetro equivalente inferior a 2 $\mu$ m), que só podem ser estudados em detalhe com o auxílio de raios X e microscópio eletrônico. São compostas essencialmente por partículas denominadas argilominerais, podendo ainda conter impurezas na forma de minerais acessórios não plásticos, como quartzo, feldspatos, turmalina, micas, óxidos, hidróxidos e outros como matéria orgânica, carbono, isto ocorre devido, principalmente, aos processos intempéricos que a rocha de origem sofre. Os argilominerais contribuem significativamente para a resistência plástica em qualquer corpo ou mistura. Eles têm a capacidade de intercambiar íons. Os íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> são mais fracamente ligados e localizados na superfície das partículas, e podem vir a ser trocados por outros íons presentes na solução aquosa. Neste contexto, a capacidade de troca iônica pode influenciar na plasticidade da argila (Santos, 1989).

Segundo Galesi *et al.* (2005) as argilas são utilizadas nos engobes para ajustar sua plasticidade. Os mesmos autores citam que, dentre outros aspectos relevantes, o ajuste da plasticidade tem por objetivos:

- atribuir estabilidade à suspensão de engobe e dificultar a sedimentação das partículas, pois a sedimentação excessiva gera dificuldades na aplicação;

- conferir resistência mecânica à camada de engobes e adesão à superfície da peça antes da queima, pois tais características garantem a integridade da camada de engobe recém aplicada sobre o suporte cerâmico, impedindo o surgimento de gretas ou lascas;

As argilas adquirem plasticidade quando adicionamos uma pequena quantidade de água. Após seca são duras e de aspecto terroso, e após queima em temperatura superior a 1000°C adquirem alta resistência mecânica (Giardullo *et al.*, 2005). A plasticidade das argilas é influenciada de maneira marcante pelas características físicas das partículas, como: tamanho, distribuição de tamanhos e formato. O termo plasticidade está intimamente ligado ao coeficiente de dilatação ou contração (Frigola, 2002).

Além de seus efeitos decisivos sobre a plasticidade dos engobes, as argilas ainda exercem influência sobre a cor de queima do engobe, sobre sua fusibilidade (fundir) e opacidade (tornar opaco) (Galesi *et al.*, 2005).

- **Caulim**

Caulins são argilas nas quais tem predominância do mineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). As partículas dos caulins são mais grossas e sua estrutura cristalina menos degradada que as argilas, devido às diferentes origens geológicas. Existem jazidas de Caulins residuais e também Caulins sedimentares, onde os caulins residuais são originados pela atuação do intemperismo sobre rochas, geralmente graníticas. Os minerais normalmente presentes no caulim bruto são quartzo, mica, turmalina, feldspato, etc. que devem ser separados por beneficiamento para que possam ser usado em cerâmica, inseticidas, papel etc. Os caulins de maneira geral apresentam pouca plasticidade. São utilizados em cerâmica tanto na preparação de massas plásticas (porcelana, grês, faiança), como em barbotinas, e na preparação de engobes e esmaltes (Giardullo *et al.*, 2005).

#### **2.3.4.2. Matérias-primas não plásticas**

As matérias-primas não plásticas geralmente diminuem a contração dos engobes durante a secagem, e aumenta a permeabilidade da peça, e alguns



minerais ainda possuem propriedade de fundente (Oderich e Kindlein, 2007). As principais matérias-primas não plásticas empregadas nos engobes são:

- **Quartzo**

O quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre. Ele ocorre na natureza como parte essencial dos granitos, gnaisses, granodioritos e como constituinte fundamental dos quartzitos e arenitos. Ele fica livre, pelos processos de intemperismo dessas rochas, sendo transportados pelos rios e córregos até aos oceanos, para dar origem às areias das praias (Giardullo *et al.*, 2005).

O quartzo pode ser utilizado para reduzir a retração de secagem e a plasticidade das massas quando empregamos argilas muito plásticas. Ele também controla a refratariedade (Frigola, 2002).

Segundo Oderich e Kindlein (2007), o quartzo é um poderoso antiplástico, que reduz a dilatação térmica e funde a  $1600^\circ \text{C}$ . Ele aumenta a viscosidade e impede o craquelado em baixas temperaturas, além de desenvolver boas cores.

- **Feldspatos**

Os feldspatos fazem parte do mais importante grupo dos silicatos, sendo o constituinte fundamental de muitas rochas cristalinas como os gnaisses, basaltos, sienitos, gabros e granitos. Eles são silicatos de alumínio, com potássio, sódio, cálcio e raramente bário (Dana e Hurlbut, 1976).

**Feldspatos Potássicos ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )** – são o Ortoclásio e a Microclina. Representam os feldspatos mais comuns utilizados pelas indústrias cerâmicas e pelos ceramistas. São encontrados nos granitos, sienitos e na forma de pegmatitos (Giardullo *et al.*, 2005).

**Feldspatos Sódicos – Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e Anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )** são os elementos extremos de uma série isomorfa de feldspatos sódico-cálcicos. Dessa série, o elemento que mais se destaca é a albita que é um feldspato sódico. Ela é o feldspato mais fundente. É utilizada na cerâmica como uma parte das massas (porcelanas, faianças, grés) e também na preparação de esmaltes e engobes (Giardullo *et al.*, 2005).

O feldspato, em certas ocasiões, também é utilizado como regulador de refratariedade. Além disso, ajuda a agarrar o engobe à peça pelas suas características de fundentes (Frigola, 2002).

- **Carbonatos**

Os carbonatos pertencem o grupo de minerais que são bastante usados em cerâmica, sendo os principais a Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a Dolomita ( $\text{Ca,MgCO}_3$ ) e a Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) (Giardullo *et al.*, 2005). Esses minerais são os principais constituintes de rochas sedimentares carbonadas, sendo muito abundantes na crosta terrestre (Barba *et al.*, 1997).

A calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a dolomita ( $\text{Ca,MgCO}_3$ ) são utilizadas como fundentes em esmaltes e engobes e também usadas na fabricação de massas (faianças) (Giardullo *et al.*, 2005).

#### **2.3.4.3. Matérias-primas para colorir**

Segundo Frigola (2002) dispomos de dois tipos de matéria-prima para colorir, os óxidos metálicos ou pigmentos inorgânicos naturais e os corantes ou pigmentos inorgânicos sintéticos.

#### **Pigmentos Inorgânicos Naturais**

Os pigmentos naturais vêm sendo utilizados desde a pré-histórica para o alcance de cores diversas em pinturas (Furukawa *et al.*, 2006) ou dar cor as peças cerâmicas.

Os pigmentos naturais são por vezes denominados pigmentos minerais. Na sua maior parte, são óxidos metálicos. Estes são provenientes de minerais naturais da terra e podem incluir misturas complexas e os agregados, como terras e argilas (Pereira *et al.*, 2007).

Entre as matérias-primas minerais que podem ser utilizadas como pigmentos, destacam-se os óxidos de ferro, a cromita, o quartzo, o feldspato, a monazita, a zirconita, a titânia e as micas (moscovita e biotita), entre outras (Nina, 1999). A Tabela 2.6 demonstra as cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais e a composição química mais empregada como pigmentos (ABIQUIM, 2010).

Os óxidos naturais de ferro são encontrados com uma grande variedade de cores, tais como amarelo (goethita, limonita), vermelho (hematita, pirita), marrom (siderita, calcita) e preto (magnetita), dependendo do tipo de mineral e do tratamento aplicado (Barnett *et al.*, 2006).

Segundo Frigola (2002), os óxidos metálicos no seu estado natural são difíceis distingui-los, já que sua coloração varia entre os negros e os cinzentos. Quando queimados, a coloração muda de cor, devido atmosfera de queima a que foram submetidos.

Do ponto de vista químico, os pigmentos produzem cor pela ação de um íon cromóforo (comumente metais de transição) que absorve radiação visível de forma seletiva. Este íon é estabilizado por mecanismos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis (Almeida *et al.*, 2007).

**Tabela 2.6- Demonstrativo dos produtos mais comuns à base de óxido**

Cor	Componente	Fórmula	Variação de Cor
Vermelho	Óxido de ferro III	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Amarelo - Azul
Amarelo	Hidróxido de ferro	$\alpha - \text{FeOOH}$	Verde - Vermelho
Preto	Óxido de ferro II e III	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Azul – Vermelho
Marrom	Óxido de ferro	Misturas	-
Verde	Óxido de Cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Azul - Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	$\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$	Vermelho - Verde

Obs.:  $\alpha$  denota empacotamento hexagonal fechado. Fonte: ABIQUIM, 2010.

Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível de forma mais eficiente do que absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que se comportam absorvendo todo o espectro da luz visível. A cor de um pigmento deve-se à capacidade que as partículas têm de absorver somente determinados comprimentos

de onda do espectro da luz visível, dispersando o restante (Bondioli *et al.*, 1998; Della, 2005).

Frigola (2002) cita alguns óxidos importantes para começar a trabalhar em cerâmica são:

- O óxido de crômio, cujo símbolo é CrO, proporciona ao engobe cores verdes opacas. É aplicado entre 1% e 5%. Não se aconselha a sua aplicação em proporções mais elevadas, pois se trata de uma matéria refratária e pode alterar a plasticidade ou refratariedade do engobe.
- O óxido de cobre, que tem como símbolo CuO, muda por completo quando misturado num esmalte ou num engobe. É um óxido complicado de aplicar, pois volatiliza em determinadas ocasiões. Misturado num engobe proporciona uma cor verde erva. Se quisermos obter uma cor relativamente estável, devemos aplicá-lo numa proporção de 3% a 5%. A partir de 5% ou 6% pode dar uma cor negra metalizada.
- O óxido de cobalto, com o símbolo CoO, é o óxido mais intenso, visto obter-se excelentes azuis com proporções muito pequenas. Podemos acrescentar quantidades que oscilem entre 0,250% e 1,5%. A partir de 3% pode dar-nos azuis escuros ou quase negros.
- O óxido de ferro tem por símbolo FeO. A sua coloração vai do castanho claro ao castanho escuro. Obtêm-se cores pouco interessantes fora da percentagem indicada. Podemos misturar entre 3% e 8%. Resulta melhor com esmaltes.
- O dióxido de manganês, cujo símbolo é MnO<sub>2</sub>, misturado com engobe proporciona uma cor castanha pigmentada, devido à escassa moedura do pigmento. Revela-se interessante para alguns tipos de decoração, podendo-se misturar de 1% a 5%. A partir de 5-6%, a sua cor começa a metalizar.
- O óxido de níquel, com a nomenclatura química de NiO, ao ser misturado com engobe gera uma cor verde acinzentada semiopaca. Pode ser

associado de 1% a 5%. Misturado com outros óxidos proporciona cores muito interessantes.

- **Pigmentos Inorgânicos Sintéticos**

Pigmentos sintéticos são também denominados como pigmentos inorgânicos complexos coloridos ou corantes industriais, eles diferem dos naturais, especialmente, por serem preparados por processos químicos sintéticos (Zannini, 2003).

Os corantes industriais são fabricados para proporcionar uma quantidade de cores para complementar à dos óxidos (Frigola, 2002). São preparados mecanicamente com óxidos metálicos básicos e outros materiais. Sua coloração, no estado cru, aproxima-se bastante daquela obtida após a queima, dependendo sempre do tipo de esmalte aplicado por cima. Normalmente, os corantes industriais são usados numa percentagem mais elevada do que nos óxidos metálicos, devido os elementos acrescentados diminuir a proporção de cor.

## **2.4. TRATAMENTO TÉRMICO, TRANSFORMAÇÕES NO PROCESSO CERÂMICO**

### **2.4.1. Etapas de Tratamentos Térmicos**

Segundo ABC - Associação Brasileira de Cerâmica (2010) ocorrem duas etapas para o tratamento térmico aplicado a peças cerâmicas: secagem e queima. É de fundamental importância ter conhecimentos prévios que envolvam o comportamento da matéria-prima e suas principais transformações, características do forno, etc., para que se busque equacionar o ciclo de queima, otimizando processo produtivo e minimizando perdas.

#### **2.4.1.1. Secagem**

Após as peças cerâmicas serem moldadas, elas ainda apresentam água de conformação na sua estrutura. É durante a etapa de secagem que essa água residual caracterizada pela água presente nos poros e também pela água adsorvida é removida.

Segundo Santos (1989), a água adsorvida na superfície dos argilominerais é constituída por moléculas de água “orientadas” na forma de hidroxilas, não tendo as propriedades da água líquida comum; mesmo sendo considerada rígida, pode ser eliminada a temperaturas relativamente baixas (100° - 150°C).

É durante a etapa de secagem que ocorrem contrações de volume que tornam a operação um processo tecnologicamente importante. Segundo ABC (2010) para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água, de forma lenta e gradual, em secadores intermitentes ou contínuos, a temperaturas variáveis entre 50°C e 150°C. Entretanto, Grayson (1985) enfatiza que essa etapa não deve ser excessivamente lenta porque pode causar rompimento da estrutura. O mesmo autor, ainda destaca, que a presença de materiais não-plásticos, como quartzo e feldspato, nas massas cerâmicas torna mais fácil o controle de eliminação da água nesta etapa.

A operação de secagem é uma operação de transferência de massa de contato gás-sólido, onde a umidade contida no sólido é transferida por evaporação até a fase gasosa, com base na diferença existente entre a pressão de vapor exercida pelo sólido úmido e a pressão parcial de vapor da corrente gasosa. Quando estas duas pressões se igualam, é dito que um sólido e o gás estão em equilíbrio e o processo de secagem cessa.

#### **2.4.1.2. Queima**

Nessa operação, também conhecida tecnicamente por **calcinação**, as peças cerâmicas adquirem suas propriedades finais como cor e propriedades mecânicas. É após a etapa de secagem, as peças cerâmicas são decoradas com engobes ou esmaltes e são levadas a fornos contínuos ou intermitentes onde são submetidas a altas temperaturas que, dependendo do produto, vão dos 700°C aos 1700°C. Segundo ABC (2010), os fornos operam, geralmente, em três fases: elevação da temperatura ambiente até a temperatura de queima desejada, estabilização da temperatura durante certo tempo na temperatura especificada e arrefecimento (resfriamento) da temperatura a valores inferiores a 200°C.

São dois os principais processos de queima: a monoqueima e a biqueima. A maioria dos fabricantes adota o sistema monoqueima, ou seja, a massa e o engobe

são queimados de uma única vez, o que proporciona uma maior interligação entre as camadas. Abaixo, a descrição dos dois processos:

- Monoqueima: a calcinação do corpo cerâmico, a vitrificação dos engobes e a estabilização das cores ocorrem em uma única etapa. A monoqueima é o procedimento no qual são queimados ao mesmo tempo a base e o engobe. Esse processo confere maior ligação entre o corpo cerâmico e o engobe, dando-lhe maior resistência;
- Biqueima: o tratamento de queima é dado somente ao engobe, uma vez que a base (biscoito) já havia sido queimada anteriormente.

Segundo Biffi e Savorani (1988) e Verduch (1984), a monoqueima apresenta consideráveis vantagens em relação à biqueima. Dentre estas vantagens têm-se menor consumo energético, menor área ocupação e maior produtividade.

A peça cerâmica, durante o processo de queima, passa por várias transformações, com liberações de vapores e gases, além de reações com alterações da estrutura cristalina. Existe também perda de massa, provocando variações do volume original e conseqüentes mudanças no comportamento cerâmico em função da temperatura de queima, com, por exemplo, variações da porosidade interna e da resistência mecânica, além das transformações de fases cristalinas de certos componentes.

O resultado de uma queima depende de vários fatores como: a composição mineralógica dos materiais, a composição química, a distribuição granulométrica, a velocidade de aquecimento de cada estágio, a temperatura máxima atingida, a duração dos patamares de temperatura durante e no final do aquecimento, da atmosfera em torno do material durante a queima, da quantidade de material no forno e da sua disposição (Giardullo *et al.*, 2005).

Segundo Giardullo *et al.* (2005), a granulometria dos componentes é de fundamental importância, pois a mesma peça feita com granulometria diferente (mais fina ou mais grossa) seguramente dará resultados diferentes na queima mesmo mantendo-se todas as outras variáveis constantes. A composição mineralogia dos materiais tem influencia tanto na cor como no resultado final. Outro que tem influencia na cor da peça é o ambiente dentro do forno. Ambientes oxidantes (aqueles que têm oxigênio suficiente) produzem peças com tonalidades

mais claras, pois o ferro e outros óxidos que dão cor formam compostos menos coloridos. Já em ambientes redutores (quando falta oxigênio), o que é muito comum no final da queima em fornos a gás, pois o ar que entra é pouco para uma combustão completa, as peças saem mais escuras, porque o ferro e os demais óxidos que dão cor formam nessas condições compostos mais coloridos.

#### **2.4.2. Transformações Térmicas no Processo Cerâmico**

Basicamente as transformações térmicas acontecem no processo cerâmico nas seguintes etapas: evaporação da água livre, desidroxilação, oxidação, vitrificação e sinterização da peça cerâmica.

De modo geral, existem algumas variações do comportamento da massa cerâmica e do engobe diante das transformações térmicas, principalmente, por haver matérias-primas naturais, cujas composições demonstram heterogeneidade e diversidade de concentrações de seus constituintes, além de impurezas variadas, como por exemplo, óxido, hidróxidos, matéria orgânica e materiais não cristalinos.

As principais transformações em função da temperatura de queima são demonstradas na Tabela 2.7. São referentes às seguintes literaturas (Todor, 1976; Santos, 1989, Toledo, 2003; Boshi, 2010; Firing, 2010).



**Tabela 2.7: Principais Ocorrências e Reações Térmicas no Processo Cerâmico**

Temperatura (°C)	Efeitos Térmicos
Até ≈ 150	Evaporação de água de plasticidade, de amassamento e de capilaridade- águas não ligadas, presentes nos poros e preenchendo vazios.
≈ 100 - 400	Liberação contínua da água zeolítica (presente entre as moléculas de alguns tipos de argilas).
≈ 280	A gibsita [Al (OH) <sub>3</sub> ] sofre desidroxilação.
320- 360	Reação de desidroxilação da goethita [FeO(OH)], considerando: <ul style="list-style-type: none"> <li>• 320 °C – com substituição isomórfica por Al<sup>3+</sup> (muito próximo da gibsita);</li> <li>• 360 °C - sem substituição por Al<sup>3+</sup>.</li> </ul>
200 - 600	Oxidação da matéria orgânica.
450- 600	Em caulinitas ocorre uma rápida saída de água, processo de desidroxilação, transformando-a na fase amorfa metacaulinita. Nesta etapa, os gases formados a partir de outros materiais são liberados. É importante que a atmosfera do forno seja oxidante para que ocorram reações completa das liberações gasosas.
≈ 573	Inversão polimorfa do quartzo (SiO <sub>2</sub> ) α↔β; provoca alterações de volume ± 2% (expande no aquecimento).
≈ 600 - 800	Impurezas solúveis (sais) que se precipitam dos interstícios das partículas fundem-se formando um filme líquido preenchendo poros capilares, estabelecendo pontos de contato entre partículas ( uma espécie de pseudointerização das argilas).
700-950	Ocorre a desidratação química contínua (perda da água de constituição das moléculas pelos processos de desidroxilação) dos minerais micáceos (muscovita), cujo efeito máximo ocorre em torno de 850°C.
≈ 675 - 950	Decomposição da calcita: CaCO <sub>3</sub> = CaO + CO <sub>2</sub> – óxido não reage até alcançar temperaturas acima de 1000°C. Há liberação de CO <sub>2</sub> .
≈ 800 - 900	Argilas reagem com fluxos tais como impurezas tipo carbonatos (ex.: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) para formarem uma fase líquida viscosa nos interstícios das partículas.
> 950	Ocorre a vitrificação seguida da cristalização.
980	Nucleação da mulita.
1050	Silica amorfa proveniente dos argilominerais inicia a formação da cristobalita.
1050 - 1200	Feldspatos presentes na massa iniciam fusão, dissolvem a sílica e alguns outros materiais, favorecem a formação de uma fase vítrea da cerâmica com o fechamento de poros e rápido decréscimo da porosidade. Presença de mulita e cristobalita, dependendo da matéria-prima.

## **2.5. PRINCÍPIOS BÁSICOS DOS MÉTODOS DE ANÁLISES EMPREGADOS NA PESQUISA**

### **2.5.1. Análise Granulométrica (ABNT/NBR 7181/84)**

A distribuição granulométrica dos materiais granulares, areias e pedregulhos, serão obtidos pelo processo de peneiramento de uma amostra de solo, enquanto que, para siltes e argilas se utiliza o processo de sedimentação. Segundo a norma 7181/84 para solos, que tem partículas tanto na fração grossa quanto na fração fina se torna necessário à combinação entre peneiramento com sedimentação para o método de análise granulométrica (Caputo, 2008).

### **2.5.2. Limite de Atterberg (ABNT/NBR 6459/84 e ABNT/NBR 7180/84)**

Os Limites de Atterberg são os Limites de Liquidez e de Plasticidade. O Limite de Liquidez (LL) por definição é o teor de umidade necessária para passar um determinado solo do estado plástico para o estado líquido. A definição de Limite de Plasticidade (LP) é determinada basicamente pelo cálculo da porcentagem de umidade onde o solo começa a se quebrar quando se tenta moldar, com ele, um cilindro de 3 mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento. A diferença entre o LL e LP é o Índice de Plasticidade (IP). Quando um material não tem plasticidade, o índice de plasticidade pode ser considerado com NP (não plástico) (Caputo, 2008).

### **2.5.3. Massa Específica Real dos Grãos (ABNT/NBR 6508/84 e ABNT/6457/84)**

Por definição a massa da substância sólida é dividida pela sua unidade de volume. A variação do seu valor depende do constituinte mineralógico da partícula. Para a maioria dos solos este valor oscila entre 2,65 a 2,85 g/cm<sup>3</sup>, diminui para solos que apresentam elevado teor de matéria orgânica e aumenta para solos ricos em óxidos de ferro, conseqüentemente, o seu conhecimento é importante para complementar a caracterização de solo (Caputo, 2008).

### **2.5.4. Análise Química**

Segundo Emilian e Corbara (1999) a composição de uma matéria-prima é determinada por análise química, em que são fornecidos os percentuais de óxidos presentes, assim como, os valores de perda ao fogo.

No estudo das argilas, análise química, é de grande utilidade na identificação mineralógica. Segundo Santos (1989), uma argila pode conter, além dos argilominerais, algumas impurezas, como por exemplo: quartzo, micas, feldspatos, óxidos e hidróxidos de alumínio, matéria orgânica e compostos químicos não cristalinos ou amorfos, visto que o conhecimento das respectivas porcentagens desses elementos é de grande importância, pois influenciará no comportamento físico-químico do conjunto.

Conforme o mesmo autor, citado acima, a análise química não permite uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas das argilas, no entanto estabelece dados importantes que ajudam na identificação posterior dos minerais presentes na amostra.

Atualmente a fluorescência de raios-X é frequentemente usada para determinar a composição química em materiais cerâmicos por ser um método rápido, preciso e não-destrutivo.

Segundo Más (2002), a interpretação de uma análise química, de uma maneira mais simplificada, de uma matéria-prima argilosa pode ser descrita da seguinte forma:

- óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ): presente na forma geralmente de feldspatos, são fundentes e conferem resistência mecânica quando sinterizados entre  $950^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ ;
- óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e magnésio ( $\text{MgO}$ ): são agentes fundentes e tendem a diminuir a refratariedade das peças, indicam a presença de calcita, dolomita e massas calcáreas que requerem moagem e temperaturas de sinterização aproximadamente a  $1100^\circ\text{C}$ ;
- sílica ou óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ): indica a presença de silicatos e sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre corresponde ao quartzo;
- alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): está em sua maior parte combinada, formando os argilominerais (Santos, 1989). A alumina é o principal estabilizador da estrutura vítrea. Sua presença aumenta a resistência química e mecânica do vidro e diminui o coeficiente de dilatação (Pedrassani, 2005);

- óxido de ferro( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): responsável pela coloração vermelha ou amarelada na maioria das argilas, reduz a plasticidade, mas também diminui a retração e facilita a secagem. Também diminui a resistência mecânica, mas o pouco que funde na sinterização proporciona dureza ao vidrado (Bitencourt, 2004).
- óxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ): pode indicar a presença de gesso;
- carbonatos: ajudam no branqueamento das peças, diminuem a expansão e aumentam a porosidade;

Pedrassani (2005) citam alguns óxidos que dão cores nas argilas, como por exemplo:

- óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ): usado para obter cores marrons e rosa;
- óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ): usado para obter a cor amarela, principalmente, a cor azul;
- óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ): desvia a cor para um tom alaranjado;
- óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ): é o principal pigmento usado na obtenção da cor azul, além do verde e do preto;
- óxido de ferro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é empregado na obtenção de cores marrons, preto, rosa e marrom-rosado;
- óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ): é usado na obtenção das cores verde e preto.

#### 2.5.5. Difratometria de Raios-X

A difração de raios-X é bastante utilizada no estudo de minerais do solo, principalmente aqueles presentes na fração argila. Seus horizontes de aplicação, a cada ano são ampliados substancialmente, na identificação e caracterização dos compostos cristalinos presentes nos solos (Resende *et al.*, 2005).

Raios-X são radiações eletromagnéticas, cujos comprimentos de onda situam-se entre 0,2 e 10 nanômetros ou 200 e 1000 picômetros (Resende *et al.*, 2005), causados pela desaceleração (refreamento) de elétrons de alta energia e/ou elétrons de transição das camadas internas dos átomos, isto ocorre quando um feixe destes

elétrons acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts é freado e alcançando um alvo metálico (o anodo) (Klug e Alexander, 1974).

A difração de raios-X pelos cristais (minerais) resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem a mudança de comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas (Resende *et al.*,2005). O difratograma resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidade dos efeitos da difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servido não somente para a identificação das fases cristalinas presentes como também ao estudo de sua estrutura. Vale ressaltar que a análise dos picos de difração permite ainda o conhecimento do tamanho, tipo e orientação da cela unitária, bem como uma avaliação qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes na amostra (Klug e Alexander, 1974).

A incidência de raios-X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios-X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal (Figura 2.10), a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos coerentes dos raios-X por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorrem em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg (Klug e Alexander, 1974).

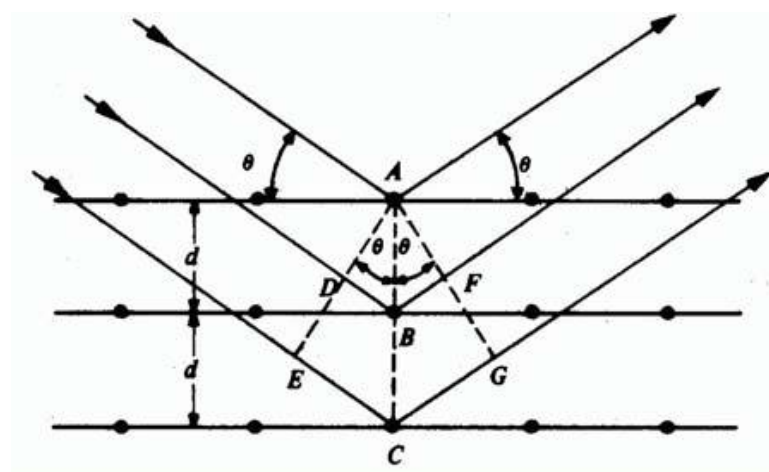


Figura 2.10: Difração de Raios-X por um Cristal. Fonte: Ohlweiler, 1981.

Se ambos os planos difratarem em fase, a diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, isto é,  $n\lambda$ , em que  $n$  é um número inteiro.

A condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Equação 2.2) (Klugg e Alexander, 1974; Resende *et al.*, 2005).

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (2.2)$$

Sendo:

$n$  – número inteiro (1, 2, 3...) referente à ordem de difração;

$\lambda$  - comprimento de onda dos raios-X incidente (tidos como aproximadamente monocromáticos);

$d$  – distância entre planos atômicos;

$\theta$  – ângulo de Bragg (ângulo de incidência e de reflexão dos raios-X)

No caso, em que o comprimento de onda,  $\lambda$ , é conhecido e o ângulo  $\theta$  é determinado experimentalmente, os valores das distâncias interplanares,  $d_{hkl}$ , são obtidos através da Lei de Bragg e comparados com valores tabelados pelo Joint Comitee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) e assim identificados os argilominerais ou outras fases cristalinas presentes na amostra em análise.

O método da difração de raios-X em relação a outros métodos físicos, como a análise térmica diferencial, análise química, oferece a vantagem de o difratograma apresentar grande número de picos, facilitando assim a identificação. Isso é ainda mais vantajoso, no caso de misturas, onde pode haver superposição de picos, mas não de todos. Esse método, no entanto, não identifica as substâncias amorfas, sendo necessário a utilização de outros complementares de identificação (Santos, 1989).

### 2.5.6. Análise Térmica

A Análise Térmica abarca diversas técnicas que possibilita medir as alterações de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Nesta pesquisa foram utilizadas duas técnicas pertencentes à análise térmica: a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Termogravimetria (TG). É estas duas técnicas são de grande aplicação no estudo de argilas como método de identificação

de argilominerais e suas misturas (Santos, 1989). Na DTA é medida a diferença de energia cedida a uma substância e a um material de referência em função da temperatura, quando a substância e a referência são submetidas a um processo térmico controlado. Na TG é medida a mudança de peso de uma substância em função da variação da temperatura ou do tempo (Mendham *et al.*, 2002; Skoog e Leary, 1992).

Na Análise Térmica Diferencial quando as transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) ocorrem, aparecem como deflexões, em sentidos opostos, em curva que apresenta a temperatura no eixo das abscissas (curva termodiferencial (Figura 2.11) (Santos,1989). Estas transições ou reações entálpicas são devido a mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas. Normalmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Mothé e Azevedo, 2002).

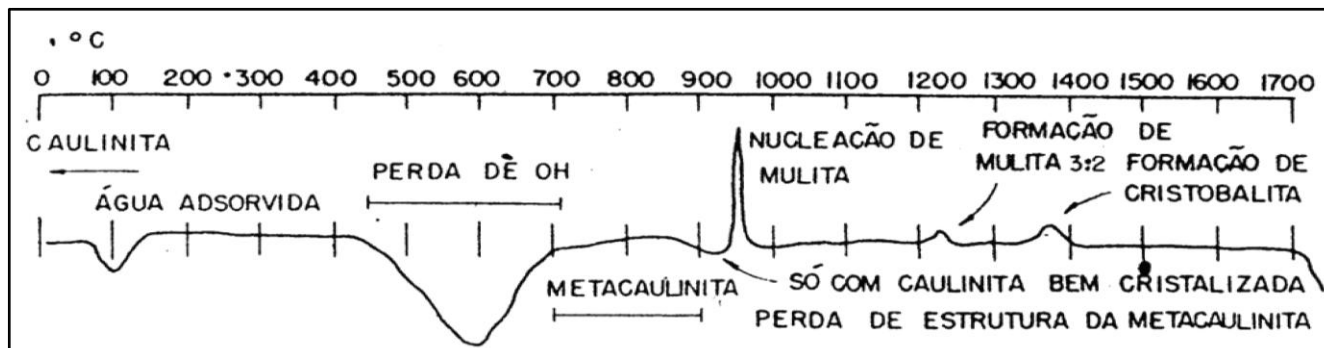


Figura 2.11: Curva DTA esquemática do argilomineral caulinita. Fonte: Santos, 1989.

O equipamento de termogravimetria, essencialmente, consiste em microbalança acoplada a forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo. Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de peso em função da temperatura ou do tempo, ou na forma da curva termogravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação da temperatura ou do tempo.

### **2.5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento muito versátil e usado frequentemente para a análise microestrutural de materiais sólidos (Dedavid *et al.*, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito empregada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. A utilização desta técnica vem se tornando cada vez mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes ou mais. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo (Duarte, 2003).

De uma forma geral, é comum referir-se ao aparelho como sendo constituído de três componentes essenciais. O primeiro deles é o sistema elétron-óptico, responsável por utilizar um potencial de aceleração suficiente para provocar a excitação dos elementos presentes no material a ser analisado. É também responsável pela formação de um feixe de elétrons, estável, a ser focalizado diretamente sobre a superfície da amostra. O segundo componente é o sistema óptico que se ocupa da visualização do material e da seleção dos pontos de interesse analítico. O último componente é o sistema óptico de raios-X que é responsável pelo sistema de detecção e análise, segundo o comprimento de onda e a intensidade da radiação gerada. A esses componentes costuma-se ainda adicionar os sistemas de vácuo, de leitura, e registro dos dados.

O MEV é um equipamento que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (Dedavid *et al.*, 2007). O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

### **2.5.8. Sistema de Münsell de Cores**

A cor é uma das propriedades mais usadas para caracterizar e diferenciar solos, principalmente por sua fácil visualização. Esta propriedade é considerada primordial em qualquer descrição de perfil e estudo de solos (Barrón, *et al.*, 2000). A



cor é determinada no campo por comparação com uma escala padronizada. A mais utilizada é a Carta de Munsell, que consiste em perto de 170 pequenos retângulos com colorações diversas, arranjadas sistematicamente num livro de folhas destacáveis (Lepsch, 2002). A coleção utilizada neste trabalho é uma versão modificada apresentada no “Munsell Book of Color”, que compõe somente a porção necessária para solos, aproximadamente 1/5 da extensão do conjunto encontrado na edição completa (Munsell, 2009).

O sistema de cores Munsell é composto de escalas numéricas com três atributos, chamados de *Matiz* “hue” (H), *Valor* “value” (V) e *Croma* “chroma” (C), que se escreve como H V/C, fórmula conhecida como “notação Munsell” (Valencia e Millán, 2005).

Na Figura 2.12 está ilustrada a cartela do matiz 2.5YR, do Sistema Munsell. Na parte de cima da cartela encontra-se o *Matiz* (Hue). Nas linhas verticais está representado o *Valor* (Value) e nas linhas horizontais está o *croma* (Chroma).

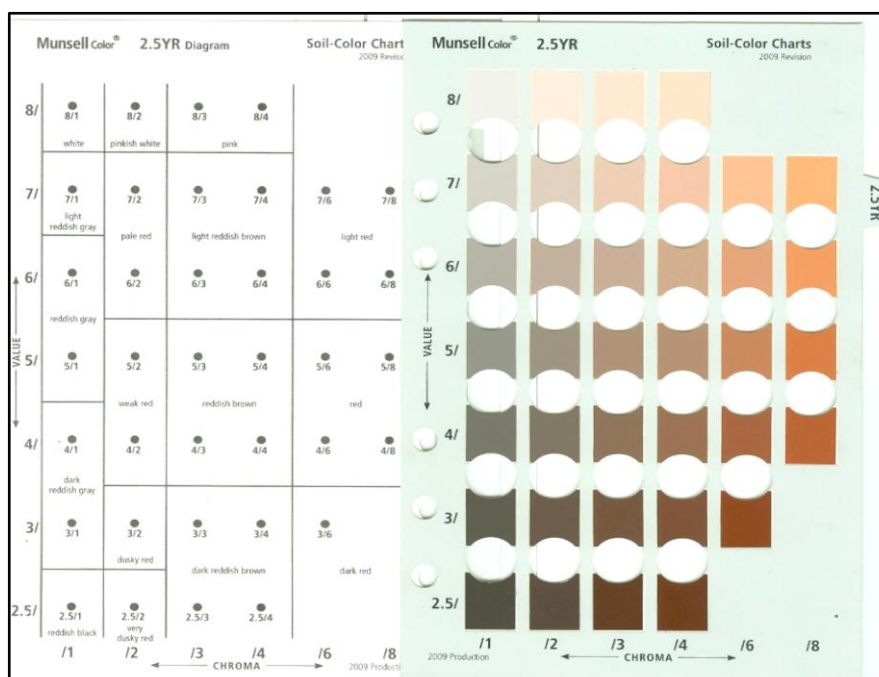


Figura 2.12: Cartela de matiz 2.5YR, do Padrão Munsell de Cores (Munsell, 2009).

## CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 3.1. Introdução

A área de estudo está localizada nas Regiões Norte e Noroeste Fluminense (Figura 3.1). A delimitação da área de estudo foi definida a partir de diferentes unidades geológicas em alguns municípios destas regiões. Nestas unidades foram coletados materiais geológicos tanto de solos residuais como de sedimentos.



Figura 3.1: Localização da área: Regiões Norte e Noroeste Fluminense.

### 3.2. Geologia

A geologia das Regiões Norte e Noroeste Fluminense pode ser dividida em: Rochas do Embasamento Cristalino (Pré-Cambriano) e a Formação da Bacia Sedimentar (Fanerozóico).

### 3.2.3. Descrição das Unidades Geológicas das Áreas de Estudo

No Estado do Rio de Janeiro existem extensos estudos, mas, os mapas geológicos dos Municípios são predominantemente regionais. Os principais trabalhos realizados na área são: Ferraril *et al.* (1981) do Projeto Carta Geológica do DRM-RJ (Bloco Campos), escala 1:50.000 e Fonseca *et al.* (1998) do Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro do DNPM, escala 1:400.000 (como apresentado na Figura 3.2 mapa geológico da área de estudo, com a identificação dos pontos de amostras coletados e na Tabela 3.1 é mostrada a localização das amostras, nas unidades geológicas correspondentes).

Serão descritas a seguir as unidades geológicas, Fanerozóica e Pré-Cambriana, das regiões Norte e Noroeste Fluminense, baseando-se em Ferrari *et al.* (1981) do Projeto Carta Geológica do DRM-RJ e Fonseca *et al.* (1998) do Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro do DNPM.



**Tabela 3.1: Localização das amostras nas Unidades Geológicas.**

Região	Localização	Amostra	Unidade Geológica	Minerais mais Importantes
Norte	São Fidélis	S1	<i>Bela Joana</i>	plagioclásio, andesina, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.
Norte	Campos dos Goytacazes	S2	<i>Sedimentos Terciários</i>	grãos de quartzo, grãos de feldspato e concreções lateríticas
Norte	São Fidélis	S3	<i>Bela Joana</i>	plagioclásio, andesina, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.
Norte	Campos dos Goytacazes	S4	<i>Sedimentos Terciários</i>	grãos de quartzo, grãos de feldspato e concreções lateríticas
Norte	Campos dos Goytacazes	S5	<i>Sedimentos Terciários</i>	grãos de quartzo, grãos de feldspato e concreções lateríticas
Norte	São Fidélis	S6	<i>Bela Joana</i>	plagioclásio, andesina, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.
Norte	Campos dos Goytacazes	S7	<i>São Fidélis</i>	k-feldspato, granada, sillimanita, biotita, quartzo, plagioclásio, oligoclásio e a andesina
Norte	Campos dos Goytacazes	S8	<i>Bela Joana</i>	plagioclásio, andesina, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.
Noroeste	Cambuci	S9	<i>Italva</i>	hornblenda – biotita – plagioclásio
Norte	São Fidélis	S10	<i>Bela Joana</i>	plagioclásio, andesina, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.
Norte	Campos dos Goytacazes	S11	<i>São Fidélis</i>	k-feldspato, granada, sillimanita, biotita, quartzo, plagioclásio, oligoclásio e a andesina
Norte	São Fidélis	S12	<i>Bela Joana</i>	plagioclásio, andesina, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.
Norte	Campos dos Goytacazes	S13	<i>São Fidélis</i>	k-feldspato, granada, sillimanita, biotita, quartzo, plagioclásio, oligoclásio e a andesina
Noroeste	Cambuci	S14	<i>Italva</i>	hornblenda – biotita – plagioclásio
Noroeste	Cambuci	S15	<i>Angelim</i>	plagioclásio, k-feldspato, quartzo, biotita e hornblenda
Noroeste	Italva	S16	<i>Italva</i>	hornblenda – biotita – plagioclásio
Noroeste	Italva	S17	<i>Italva</i>	hornblenda – biotita – plagioclásio

## ❖ FANEROZÓICA

### *Sedimentos Terciários (Tb)*

Esta unidade é constituída por sedimentos continentais e representada por níveis descontínuos e alternados de material friável e mal selecionado, desde arenoso, areno-argiloso a argiloso, constituído principalmente de grãos de quartzo subangular abundante, grãos de feldspato caulinizado, aparecendo também

níveis conglomeráticos com seixos arredondados de canal fluvial e horizontes de concreções lateríticas. Observam-se também bolsões de argila caulínica e colorações variadas (roxa, amarela, branca e vermelha) nos níveis argilosos espessos.

## ❖ PRÉ-CAMBRIANO

### ***Unidade São Fidélis (Psp)***

Esta unidade apresenta uma maior distribuição e extensão de rochas gnáissicas e de migmatitos, abrangendo localidades como: Serra do Baú, Panorama e Câmara. Apresentam contatos transicionais para as rochas das unidades Angelim e Santo Eduardo e muitas vezes contatos bruscos, por falhamentos, com a unidade Angelim. Aparecem de forma ilhada nos sedimentos da Formação Barreiras. É constituída predominantemente de k-feldspatos, granada, sillimanita, biotita, quartzo, plagioclásio, oligoclásio e a andesina.

### ***Unidade Italva (Nimm)***

Esta unidade é formada por metamorfitos (hornblenda – biotita – plagioclásio – gnaisses) de coloração cinza, granulação média, textura granoblástica, bandados ou fitados (“gnaisse Paraíba”); anfibolitos, quartzitos e calcissilicátados. Apresentam contatos transicionais para os migmatitos das Unidades Santo Eduardo, São Joaquim e Angelim.

### ***Unidade Bela Joana (Nθbj)***

As rochas desta unidade são charnockitos. São rochas grosseiras, de tonalidades cinza-esverdeado-escuro a marrom-acaramelado, de estrutura maciça a gnáissica.

Os minerais mais importantes são: plagioclásio, andesina e esporadicamente laboradorita, k-feldspato pouco geminado, biotita, apatita, zircão, quartzo e hornblenda.

### ***Unidade Angelim (Nyssa)***

Esta unidade é formada por rochas gnaisses. São rochas de coloração variando de cinza-clara a cinza-escura. Tem a presença de porfiroblastos de feldspatos, de cor branco-leitosa.

Petrograficamente são compostas pelos seguintes minerais: plagioclásio, k-feldspato, quartzo, biotita e hornblenda. A granada está presente em algumas lâminas, mas com percentual sempre abaixo de 1%. Os minerais acessórios são: zircão, apatita, allanita e muscovita.

### **3.3. GEOMORFOLOGIA**

De acordo com CPRM (2001), a notável diversificação do cenário geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro deve ser compreendida através de uma singular interação entre aspectos tectônicos e climáticos, que delinearam sua atual morfologia.

A seguir serão descritas as unidades geomorfológicas da área de estudo de acordo com CPRM, 2001.

- Domínio Serrano (Alinhamentos Serranos e Degraus Estruturais, Maciços Costeiros e Interiores, Escarpas Serranas e Domínio Montanhoso).

Relevo montanhoso, extremamente acidentado, com aguçado ou levemente arredondado. Ocorrência de compartimentos colinosos e/ou de morros, relevo suave ondulado, com elevações locais.

- Serras Isoladas

Relevo montanhoso, extremamente acidentado, localizado em meio ao domínio das baixadas e planícies, ou em meio ao domínio colinoso. Vertentes predominantemente retilíneas a côncavas, por vezes escarpadas, aguçadas ou em cristas alinhadas.

- Domínio Colinoso Suave a Suave Colinoso

Ocorrem domínios colinoso suave a suave colinoso, com vertentes convexo-côncavas e topos arredondados e/ou alongados e de morrotes e morros dissecados. No relevo colinoso suave predomínio de amplitudes topográficas entre 100 e 200m e gradientes suaves a médios e no relevo suave colinoso predomínio de amplitudes topográficas inferiores a 50m e gradientes muito suaves.

- Tabuleiros

Formas de relevo suavemente dissecadas, com extensas superfícies de gradientes extremamente suaves ou colinas tabulares, com topos planos e alongados e vertentes retilíneas nos vales encaixados em forma de “U”, resultantes da dissecação fluvial recente.

A densidade de drenagem é muito baixa com padrão de drenagem paralelo. Predomínio de amplitudes topográficas inferiores a 50m e gradientes muito suaves, com sedimentação de colúvios e alúvios.

Os tabuleiros possuem amplitudes de relevo muito baixas e cotas que variam entre 15 e 80m, sendo crescente a partir da linha de costa e da calha do rio Paraíba do Sul em direção ao interior. Extensas superfícies tabulares, muito pouco dissecadas, são observadas no entorno da localidade de Travessão.

### **3.4. Clima**

Em geral as médias de temperatura no Estado do Rio de Janeiro, que é classificado segundo Köppen (1936) como sendo do tipo Aw (clima tropical, chuvas no verão), são maiores que 22°C em todos os meses e as mínimas nos meses mais frios são maiores que 20°C. O Estado ocupa uma área de 43.653 km<sup>2</sup> e é dividido em regiões que apresentam diversidade climática, topográfica e cultural. As regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro apresentaram nos anos 2004 e 2005, médias de temperatura máxima de 28,37 e 28,63°C, temperatura mínima de 18,77 e 19,25°C, umidade relativa de 80,70 e 81,63% e precipitação pluviométrica anual de 82,49 e 115,40 mm, respectivamente (Pacheco *et al.*, 2007).



### 3.5. Pedologia

De acordo com a Figura 3. 3 na região ocorreram os seguintes solos: neossolos litólicos, cambissolos, argissolos, latossolos, neossolos flúvicos, planossolos, espodosolos, organossolos e gleissolos (Embrapa, 2006).

Apesar de a área de estudo apresentar vários tipos de solos, as amostras ao serem espacializadas no mapa pedológico ficaram localizadas somente nos argissolos amarelo, vermelho e vermelho-amarelo, isto deve ter ocorrido devido à escala do mapa. Esses solos são constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural imediatamente abaixo do A ou E, com saturação por bases baixa e/ou caráter alítico na maior parte do horizonte B.

Apesar de a área de estudo apresentar vários tipos de solos, as amostras ao serem espacializadas no mapa pedológico ficaram localizadas somente nos argissolos amarelo, vermelho e vermelho-amarelo, isto deve ter ocorrido devido à escala do mapa. Esses solos são constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural imediatamente abaixo do A ou E, com saturação por bases baixa e/ou caráter alítico na maior parte do horizonte B.

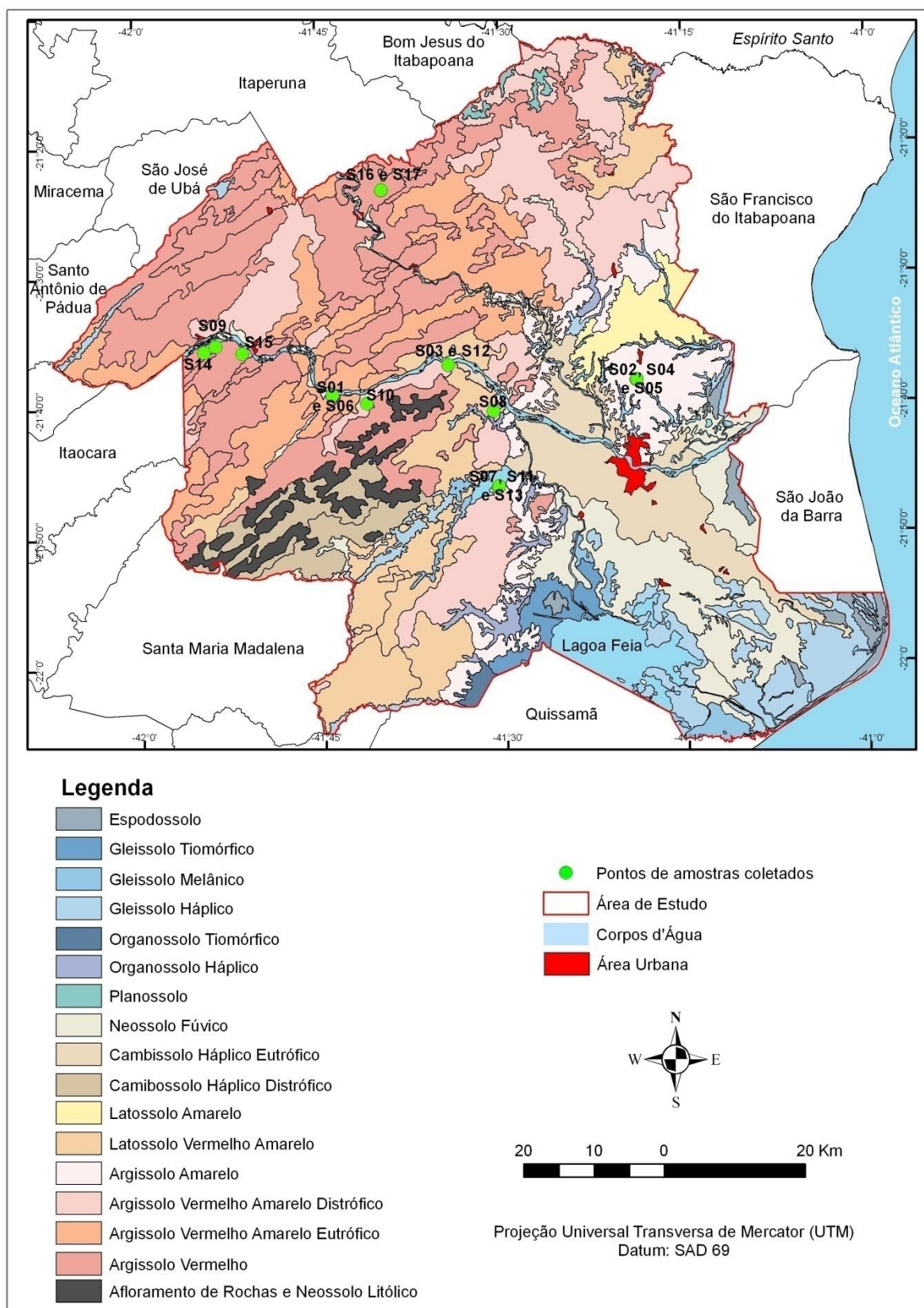


Figura 3.3: Mapa de Pedologia da área de estudo com os pontos especializados, modificado de Embrapa Solos (2003).

## CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA

---

### 4.1. Introdução

A Metodologia que foi utilizada neste trabalho compreende as seguintes etapas:

- I. LEVANTAMENTO DE DADOS: Nesta fase foi realizado o levantamento e coleta de dados bibliográficos referentes à área de estudo.
- II. TRABALHOS DE CAMPO: Nesta etapa fez-se um reconhecimento da área, identificação e coleta de amostras de solo deformadas, assim como a localização dos pontos utilizando GPS. Esses pontos foram plotados no mapa geológico.
- III. TRABALHOS DE LABORATÓRIO: O trabalho de laboratório foi realizado em duas etapas: primeiramente caracterizaram-se as amostras por meio de análises físicas, químicas e mineralógicas; em seguida foram confeccionados os corpos de prova. Preparou-se e aplicou-se o engobe nos corpos de prova, que foram queimados às temperaturas distintas. E correlacionou-se a cor, antes e depois da queima, segundo sistema de Munsell.
- IV. TRABALHO DE GABINETE: Nesta etapa efetuou-se a espacialização dos pontos, com o uso de geoprocessamento;

### 4.2. Levantamentos de Dados

Os dados bibliográficos coletados nesta fase foram os seguintes:

- Mapa Geológico na escala 1: 400.000 (DRM-RJ,1980);

Após análise deste material fez-se a identificação das unidades geológicas nas quais foram coletadas as amostras.

### 4.3. Trabalho de Campo

Nesta fase, realizou-se a coleta das amostras de solo dentro das unidades geológicas proposta no trabalho. Foram coletadas 32 amostras de solos, destas foram selecionadas 17 amostras baseando-se nas cores de queima.

A metodologia adotada na coleta e armazenamento deste material, seguiu as normas contidas no Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (Santos *et al.*, 2005) e as coordenadas dos pontos, obtidas através de GPS.

As amostras retiradas foram colocadas em sacos plásticos, etiquetadas e levadas ao laboratório de Solos do LECIV para caracterização física e análise química. Para análise mineralógicas utilizou-se os laboratórios do LAMAV ambos situados na UENF.

### 4.4. Ensaio de Laboratório

No laboratório as amostras receberam uma preparação prévia, segundo a NBR 6457 (1986), para os ensaios a serem realizados. Os procedimentos foram os seguintes:

- **Secagem** – As amostras foram depositadas em tabuleiros de plásticos, em local ventilado sem presença de poeira. Foram secas até que os torrões pudessem ser destorroados com certa facilidade.

**Destorroamento** – Depois de secas foram destorroadas em almofariz de louça, com utilização de mão de gral revestida de borracha para evitar a quebra dos grãos (Figura 4.1) e posteriormente quarteadas. Após esse procedimento, as amostras foram passadas na peneira ABNT 10 (abertura de 2 mm) , separadas e guardadas em sacos plásticos, para posteriormente serem utilizadas em diversos ensaios.

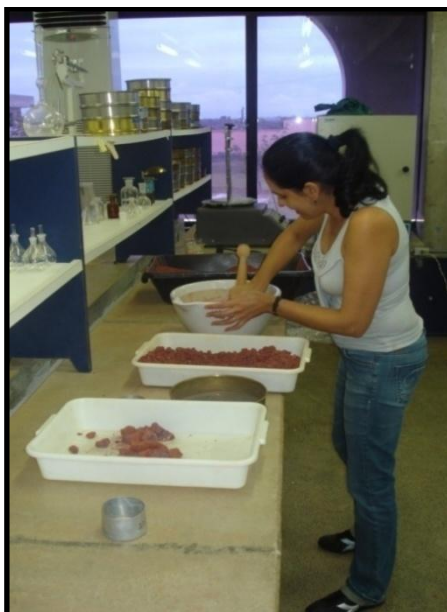


Figura 4.1: Preparação das Amostras

#### **4.4.1. Ensaios de Caracterização Física**

Primeiramente foram realizados os seguintes ensaios: granulometria, limites de Atterberg e massa específica real dos grãos.

##### **4.4.1.1. Análise Granulométrica**

Os ensaios de granulometria foram executados segundo a prescrição da NBR 7181 (1984), este método consiste na combinação entre peneiramento e sedimentação do material (Figuras 4.2 e 4.3). Para execução da técnica de sedimentação utilizou-se defloculante de hexametáfosfato de sódio e agitação por um tempo pré-determinado da mistura água + solo + defloculante. A velocidade de decantação foi determinada pela Lei de Stokes que consiste na retirada de várias amostras da suspensão, através de um densímetro, a intervalos de tempo definidos. Os valores encontrados são lançados no gráfico do peneiramento e, desse modo, obtém-se a curva granulométrica da amostra ensaiada. A separação das frações do solo foi feita segundo a escala do M.I.T- Massachusetts Institute of Technology. Os resultados da granulometria serão apresentados no capítulo posterior.

Estes ensaios foram feitos nos materiais geológicos coletados assim como nas duas argilas utilizadas para confecções dos corpos de prova.



Figura 4.2: Peneiramento (malhas 4mm, 8mm e 10mm).



Figura 4.3: Sedimentação.

#### 4.4.1.2. Limite de Atterberg

Os limites de Atterberg foram determinados segundo as normas: NBR 6459 (Limite de Liquidez) e NBR 7180 (Limite de plasticidade).

As amostras utilizadas foram passadas na peneira # 40 (abertura de 0,425 mm) para realização dos ensaios. Os ensaios de limite de liquidez foram realizados no aparelho de Casagrande (Figura 4.4) e os ensaios de limite de plasticidade foram feitos na placa esmerilada (Figura 4.5).

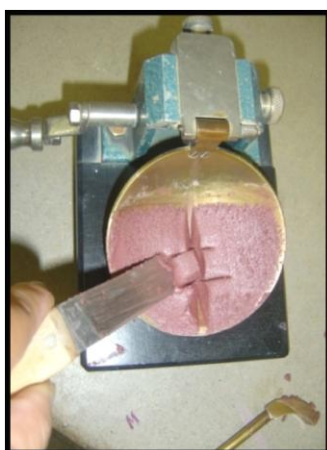


Figura 4.4 - Ensaio de LL realizado no aparelho de Casagrande.



Figura 4.5 - Ensaio de LP realizado na placa esmerilada.

#### 4.4.1.2. Massa Específica Real dos Grãos

O ensaio de massa específica real dos grãos foi determinado segundo a NBR 6508 (1984) e NBR 6457 (1986) e utilizou-se o método clássico do picnômetro (Figura 4.6). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.2.



Figura 4.6: Ensaio de Massa Específica Real dos Grãos pelo método do picnômetro.

#### 4.4.2. Análise Química

A caracterização química foi determinada por meio de espectroscopia por fluorescência de raios-X, utilizou-se para tal o equipamento Shimadzu EDX – 700 (Figura 4.7) acoplado a um computador para o processamento dos dados. As amostras foram passadas na peneira # 200 (abertura de 0, 075 mm) e secas em estufa a 110° C por 24 horas. A perda ao fogo foi determinada através da obtenção do peso da amostra, antes e depois de ser levada a 1000°C durante 2 horas.



**Figura 4.7:** Equipamento EDX -700 -modelo Shimadzu

#### **4.4.3. Análises Mineralógicas**

Utilizaram-se as seguintes técnicas para a identificação mineralógica das amostras: análise por difração de Raios-X, análise térmica diferencial e termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura.

##### **4.4.3.1. Análise por Difração de Raios-X**

As amostras foram submetidas à difração de raios- X (DRX) para identificação dos argilominerais e minerais presentes nas mesmas. Para a realização desta análise, utilizou-se o difratômetro de raios-X do laboratório de Materiais do LAMAV/CCT/UENF (Figura 4.8), equipamento XRD700 modelo da SHIMADZU, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , com 40 kV e 110 mA. A varredura  $2\theta$  variando entre os ângulos de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{minuto}$ . As amostras foram analisadas nas frações argila, obtidas conforme descrita no item abaixo. Os resultados são obtidos através do programa Origin Pro 8.1, cujos difratogramas foram comparados com valores tabelados pelo JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards).

Duas amostras (S7 e S11) foram levadas ao DRX, na temperatura de  $110^\circ$  e após serem queimadas nas temperaturas de  $700^\circ$  e  $1050^\circ$ , para demonstração da variação da estrutura cristalina de acordo com o aumento das temperaturas de queima utilizadas neste trabalho. Estas amostras, antes de serem queimada, foram passadas na peneira #325 para a realização deste ensaio.





Figura 4.8 - **DRX** – equipamento XRD700, modelo Shimadzu.

- **Preparo das amostras para difratometria**

As amostras de frações argila foram obtidas pelo princípio da Lei de Stokes. Pesa-se 50 g de terra fina seca ao ar (TFSA), passa na peneira # 10 (abertura de 2 mm) coloca-se em um frasco de vidro, adiciona-se 100 ml de água destilada, acrescenta-se 5 a 10 ml de hidróxido de sódio 1N (NaOH-1N) e agita-se durante dois minutos e deixa-se em repouso por 24 horas. Após este período, o material é transferido para um dispersor, agita-se por um tempo de 5 a 15 minutos. Passa-se a solução através de uma peneira de # 270 (abertura de 0,057 mm) para a retirada da areia e coloca-se em uma proveta graduada. Em seguida, lava-se o material da peneira até completar 1000 ml e marcando-se 20 centímetros na proveta, a partir da marca de 1000 ml para baixo. Agita-se o conjunto proveta + solução por 2 minutos e deixa-se descansar sobre uma bancada por 24 horas.

Após esse período puxa-se lentamente, com auxílio de uma mangueira, os 20 centímetros marcados e guarda-se num reservatório, que é levado para secar em estufa a 110° C. Em seguida, pegou-se este material e passou-o na peneira # 200. Este material corresponde à fração argila.

#### 4.4.3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

As análises térmica diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG) foram feitas com a finalidade de ajudar nas identificações dos argilominerais e minerais presente nas amostras.

Os ensaios de ATD e ATG foram realizados num equipamento de análise térmica, que trabalham simultaneamente (Figura 4.9). Este equipamento é da marca BP 300, modelo BP Engenharia. As amostras foram aquecidas de 25 °C a 1100°C, à taxa de aquecimento de 2°C /min e resfriados naturalmente.

As amostras foram analisadas na fração argila, obtida da mesma forma que as utilizadas para difração de raios-X.



**Figura 4.9 - ATD e ATG no equipamento da marca BP 300, modelo BP Engenharia.**

#### 4.4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para a obtenção da análise morfológica das amostras. O equipamento utilizado foi SSX555O (Figura 4.10), modelo Shimadzu, acoplado com um sistema de análise espectroscópica de energia dispersiva (EDS).

As amostras também foram analisadas na fração argila, obtida da mesma forma como citadas anteriormente. Antes de serem colocadas na porta-amostra, elas foram secas em estufa, a uma temperatura de aproximadamente 110° C para

secagem. Após esse procedimento, as amostras foram depositadas aleatoriamente em um porta-amostra recoberto com fita de carbono, em seguida, o porta-amostra e as amostras foram metalizados com ouro e guardados em um dessecador até serem analisados.

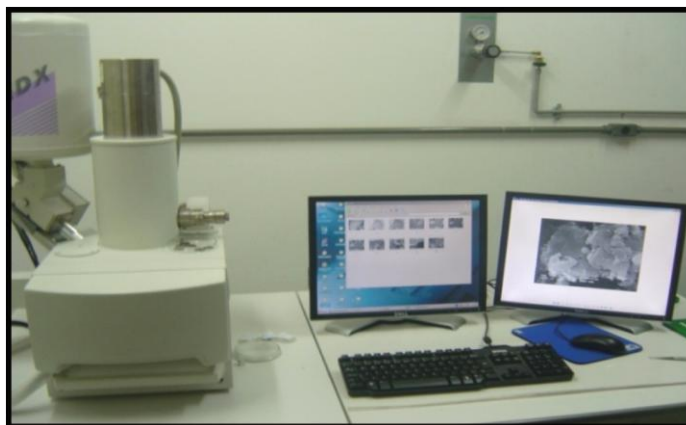


Figura 4.10 – MEV equipamento SSX555O, modelo Shimadzu.

#### 4.4.4. Preparação dos Materiais Geológicos para Produção de Engobe

Para a preparação dos materiais geológicos para produção de engobe (Figura 4.11) separou-se 50g de solo, passou-se nas peneiras # 200 (abertura de 0,075 mm) e # 325 (abertura de 0,045 mm), acrescentou-se 40 a 60 ml de água, com uma gota de silicato de sódio, para uma melhor cobertura da peça e evitar a decantação do engobe (Giardullo *et al.*, 2005).



Figura 4.11 – Preparação dos materiais geológicos para produção de engobe.

#### 4.4.5. Confeção dos Corpos de Prova e Aplicação do Engobe

Foram empregados dois tipos de argilas para a confecção dos corpos de prova, originárias da Baixada Campista, denominadas argila vermelha e argila cinza.

Os corpos de prova que utilizaram a argila vermelha foram confeccionados por extrusão, na forma prismática (8,0 x 2,54 x 1,0 cm<sup>3</sup>) e o material foi passado na peneira #10 (abertura de 2 mm). Os corpos de provas que utilizaram a argila cinza foram moldados na forma de pastilhas com diâmetros de 3,5 cm tendo o seu material passado na peneira #20 (abertura de 0,85 mm). As pastilhas foram levadas a uma prensa manual e comprimidas com 460 kgf/cm<sup>2</sup>.

Os corpos de prova, tanto na forma prismáticas como na forma de pastilhas, foram secos em estufa a 110° C por um período de 24 horas, antes de serem pintados com engobes. A finalidade de confeccionar os corpos de provas na forma de pastilhas teve por objetivo a realização de um quadro que demonstrasse, com mais clareza, as cores das argilas da região antes e pós queima.

Após serem pintados com o engobe e retornarem a estufa por mais 24 horas, os corpos de prova foram levados para queima nas temperaturas 700° C e 1050° C. Os engobes foram aplicados nos corpos de prova com pincel.

#### 4.4.6. Queima

Os *corpos* de prova foram levados ao forno eletrônico programável da Fleyever nas temperaturas 700° C e 1050° C. A calcinação foi efetuada a partir da temperatura ambiente com elevação constante da temperatura, a uma taxa de 2°C/minuto, com patamar de queima de três horas, o resfriamento ocorreu naturalmente durante a noite, até temperatura ambiente.

Para cada temperatura (110°C, 700°C e 1050°C) foram feitos 17 corpos de prova na forma prismática e 17 na forma de pastilhas, totalizando 204 corpos de prova. Sendo que 102 corpos de prova foram pintados com o engobe passado na peneira # 200 e 102 passado na peneira # 325.

Vale ressaltar que as temperaturas escolhidas para estes ensaios foram baseadas nas comumente utilizadas pelas artesãs do Projeto Caminhos de Barro (700°C) e a temperatura de (1050° C) foi baseada segundo Penedo e Costa (1999), pois, a temperatura acima 1100°C alguns pigmentos começam a volatilizar e desaparecer.

#### **4.4.7. Determinação da cor Segundo Sistema de Münsell**

As cores dos engobes foram classificadas segundo o Sistema Münsell. A determinação da cor foi feita nos engobes passados nas peneiras #200 e #325, após secagem a 110°C e pós queima a 700°C e 1050°C. Cada amostra foi classificada de acordo com o matiz, valor e croma.

#### **4.4.8. Trabalho de Gabinete**

Utilizou-se o software Arc Gis para a espacialização dos pontos de coleta no Mapa Geológico, e com isso identificar as unidades geológicas correspondentes.

## CAPÍTULO 5 - RESULTADO E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados: os resultados do levantamento de campo, a espacialização das amostras no Mapa Geológico; os resultados dos ensaios de caracterização, a queima e pintura dos corpos de provas em diferentes temperaturas, determinação das cores dos engobes, segundo o Sistema Munsell, assim como um quadro demonstrativo, indicado a variação das cores.

### 5.1. LOCALIZAÇÃO E ESPACIALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETAS

Na Tabela 5.1, são mostrados os locais e as profundidades onde foram coletadas as amostras, com suas coordenadas e respectiva unidade geológica. E na Figura 5.1 pode ser observada a espacialização dessas amostras no Mapa Geológico.

***Tabela 5.1 – Locais de coleta e nomenclatura utilizada para identificação das 17 amostras de solos e suas respectivas coordenadas UTM.***

Localização	Amostras	Prof. (m)	Coordenadas		Unidade Geológica
			E	N	
São Fidélis	S1	1,50	217090	7603091	<i>Bela Joana</i>
Campos dos Goytacazes	S2	4,00	260265	7605431	<i>Sedimentos Terciários</i>
São Fidélis	S3	1,50	233559	7607470	<i>Bela Joana</i>
Campos dos Goytacazes	S4	4,00	260336	7605503	<i>Sedimentos Terciários</i>
Campos dos Goytacazes	S5	4,00	260332	7605494	<i>Sedimentos Terciários</i>
São Fidélis	S6	7,00	217080	7603091	<i>Bela Joana</i>
Campos dos Goytacazes	S7	4,00	240697	7590147	<i>São Fidélis</i>
Campos dos Goytacazes	S8	4,00	239994	7600904	<i>Bela Joana</i>
Cambuci	S9	8,00	200496	7609958	<i>Italva</i>
São Fidélis	S10	5,00	221994	7601964	<i>Bela Joana</i>
Campos dos Goytacazes	S11	2,00	240697	7590147	<i>São Fidélis</i>
São Fidélis	S12	2,00	233559	7607470	<i>Bela Joana</i>
Campos dos Goytacazes	S13	1,50	240823	7590316	<i>São Fidélis</i>
Cambuci	S14	8,00	198880	7609179	<i>Italva</i>
Cambuci	S15	5,00	204285	7608972	<i>Angelim</i>
Italva	S16	6,00	223962	7632245	<i>Italva</i>
Italva	S17	4,00	223962	7632245	<i>Italva</i>

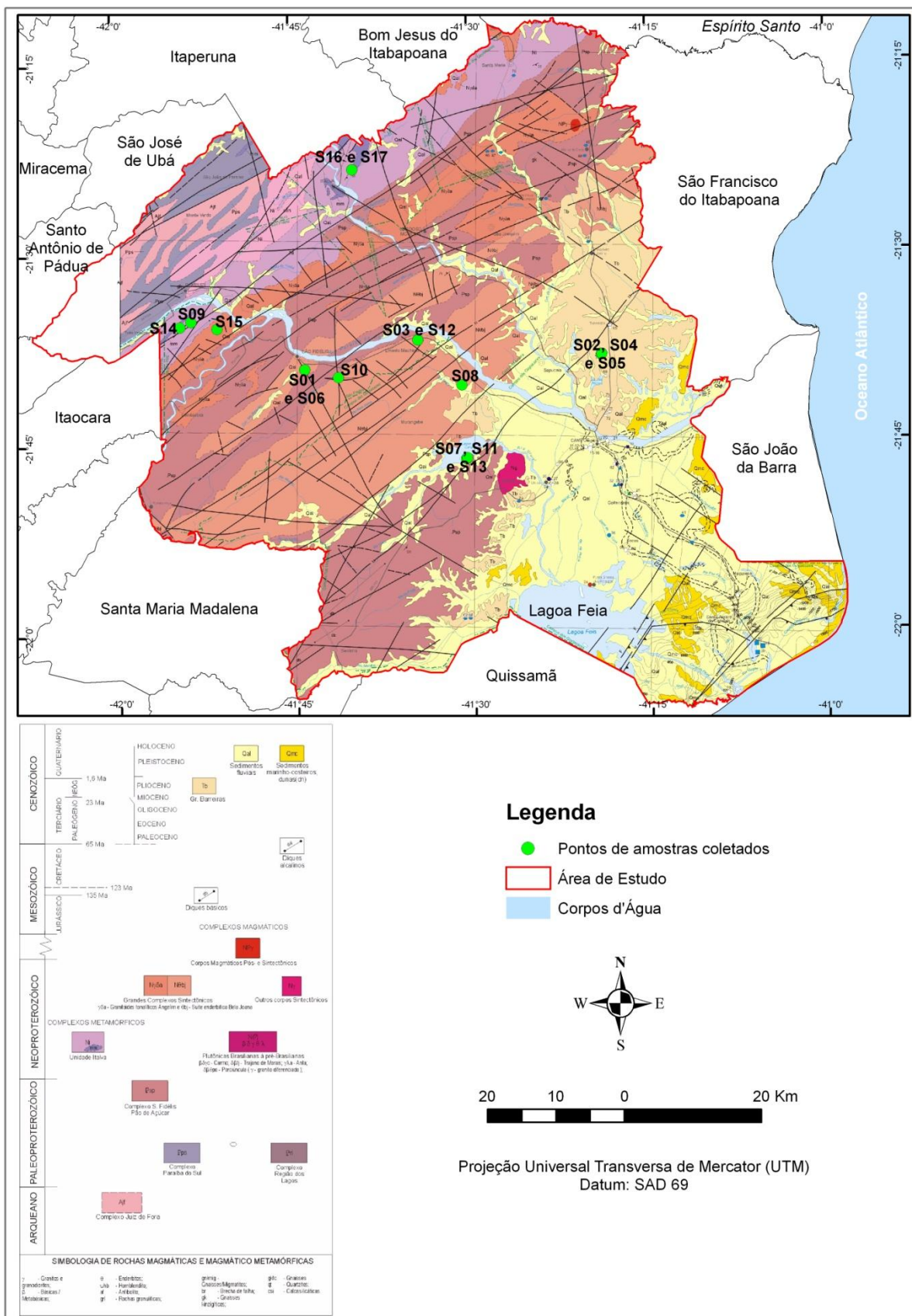


Figura 5.1: Espacialização dos pontos coletados no Mapa Geológico. Fonte: Fonseca *et al.*, 1998, DNPM.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 5.2.1. Caracterização Física

A Tabela 5.2 apresenta os resultados dos ensaios: análise granulométrica, limites de Atterberg e massa específica real dos grãos.

As amostras utilizadas para a produção dos Engobes foram denominadas de S1 até S17.

As amostras A1 e A2 foram usadas para a confecção da base e são matérias-primas da Região de Campos dos Goytacazes.

**Tabela 5.2: Caracterização Física dos Materiais**

GRANULOMETRIA – MATERIAIS GEOLÓGICOS E DAS ARGILAS PARA CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA												
Pontos de Coletas	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)			Ped (%)		LL (%)	LP (%)	IP (%)	Classificação*	Densid. Real dos Grãos (g/cm <sup>3</sup> )
			Fina	Média	Grossa	Fino	Médio					
S1	33	53	6	5	3	-	-	50,5	28,7	21,8	CH	2,68
S2	53	20	14	11	2	-	-	55,0	27,0	28,0	CH	2,65
S3	26	37	9	13	13	2	-	49,0	27,8	21,2	CL	2,68
S4	43	13	24	18	2	-	-	46,2	22,0	24,2	CL	2,68
S5	37	9	21	28	5	-	-	34,4	20,1	14,3	SC	2,77
S6	25	46	16	7	2	1	3	40,1	28,3	11,8	CH	2,64
S7	54	7	9	18	12	-	-	75,5	42,5	33,0	CH	2,64
S8	7	30	25	17	14	7	-	NP	NP	NP	SM	2,69
S9	15	48	17	14	6	-	-	NP	NP	NP	SM	2,72
S10	4	7	17	31	36	5	-	NP	NP	NP	SM	2,67
S11	32	24	11	21	12	-	-	52,8	27,6	25,1	CH	2,64
S12	26	31	8	10	22	3	-	47,5	27,2	20,2	CL	2,67
S13	54	15	4	12	13	2	-	71,7	37,4	34,3	CH	2,71
S14	47	38	5	7	3	-	-	67,2	45,6	21,6	CH	2,72
S15	29	31	12	18	9	1	-	50,2	30,1	20,1	CL	2,68
S16	24	21	17	21	16	1	-	31,7	16,6	15,1	SC	2,80
S17	25	21	16	21	16	1	-	31,7	16,6	15,1	SC	2,80
A1	51	45	4	-	-	-	-	62,8	32,4	30,4	CH	2,66
A2	62	20	10	6	2	-	-	55,9	26,8	29,1	CH	2,57

\* CH = argilas inorgânicas de alta plasticidade; CL = argilas inorgânicas de média plasticidade; SC = areias argilosas; SM = areias siltosas.



### 5.2.1.1. Análise Granulométrica

A Figura 5.2 apresenta as curvas de distribuição granulométrica dos materiais geológicos estudados.

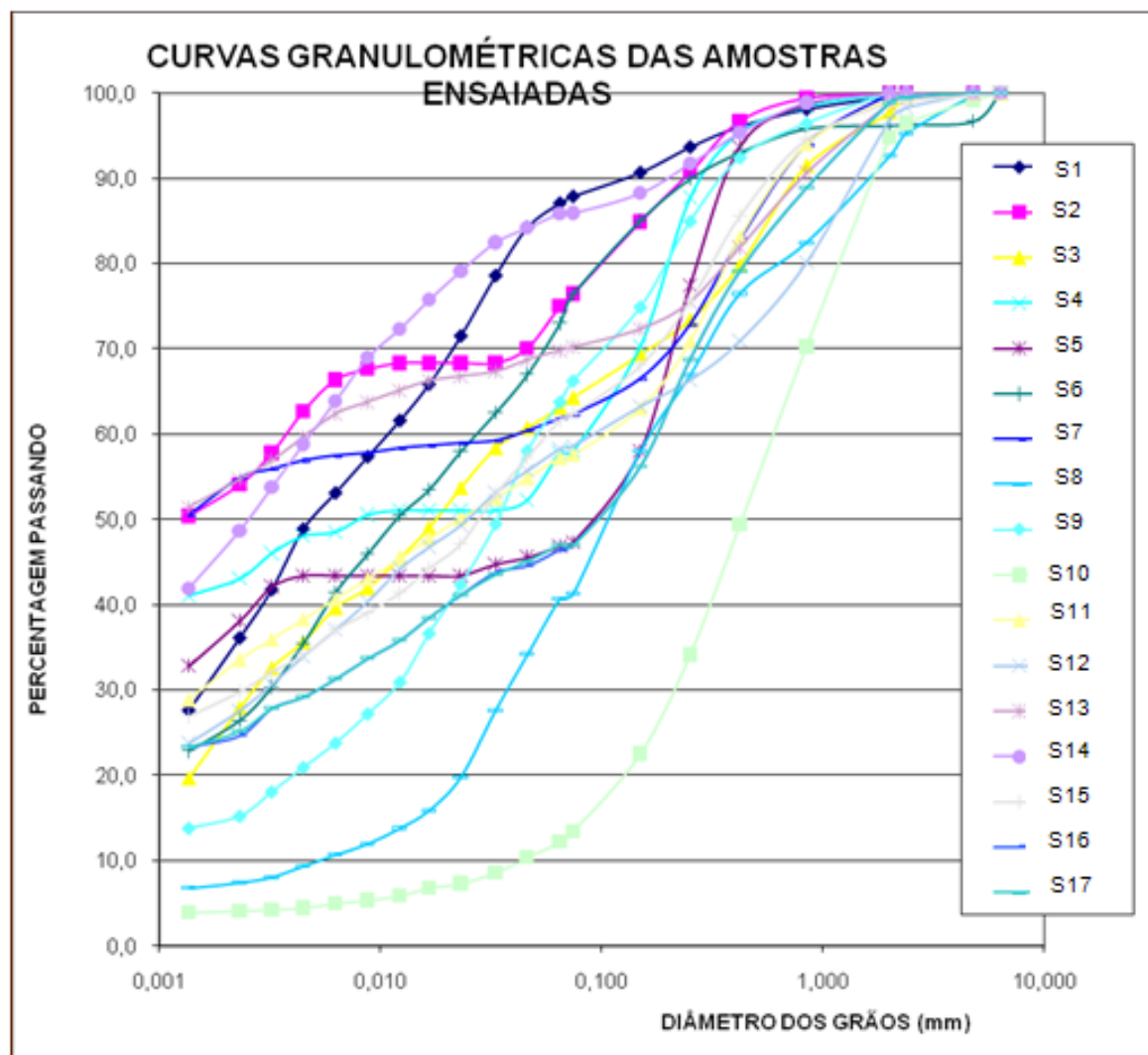


Figura 5.2: Curvas Granulométricas das dezessete amostras.

São apresentadas a seguir as faixas granulométricas dos solos (S1 até S17) analisados:

- **Fração Argila:** A variação do teor de argila dos solos ficou entre 4% e 54%;
- **Fração Silte:** A quantidade desta fração ficou entre 7% e 53%;
- **Fração Areia Fina:** A faixa de variação ficou entre 4% e 25%;

- **Fração Areia Média:** Variou de 5% e 31%;
- **Fração Areia Grossa:** A faixa de variação ficou entre 2% e 36%;
- **Fração Pedregulho Fino:** Variou entre 1% e 7%;
- **Fração Pedregulho Médio:** Não houve variação desta faixa , pois só apareceu na amostra S6 com o valor de 3%.

Segundo a classificação do USCS (Sistema Unificado de Classificação de Solos) pode-se verificar que as amostras: S1, S2, S6, S7, S11, S13, S14 foram classificadas como argilas inorgânicas de alta plasticidade; as S3, S4, S9, S12, S15, como argilas inorgânicas de média plasticidade; as S5, S16, S17 como areias argilosas e as S8, S9 e S10 como areias siltosas.

As argilas utilizadas para confecção dos corpos de prova apresentaram os seguintes resultados: A1 teve uma predominância de materiais finos, não havendo nenhuma porcentagem de areia média a grossa e a A2, além do material fino, apresentou uma porcentagem pequena de areia média a grossa.

#### 5.2.1.2. Limites de Atterberg:

Os resultados apresentados na Tabela 5.2 demonstram que os limites de liquidez variaram de 31,7% a 75,5%, os limites de plasticidade de 16,5% a 45,6 % e os índices de plasticidade e 11,8% a 34,3%, sendo que três amostras (S8, S9 e S10) não apresentaram plasticidade, sendo considerados materiais não plásticos (NP). Na Figura 5.3 podem ser observados os problemas provenientes da baixa plasticidade, tais como: pouca aderência ao corpo de prova e textura rugosa. Portanto, a plasticidade é um fator importante para a seleção do engobe ideal para artefatos cerâmicos.

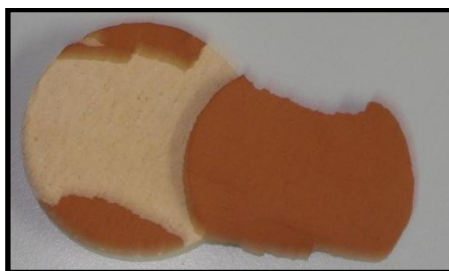


Figura 5.3: Amostra S8 apresentou deslocamento de quase todo o material que foi aplicado ao corpo de prova.

### **5.2.1.3. Massa Específica Real dos Grãos:**

Os resultados da massa específica real dos grãos, apresentados na Tabela 5.2, mostram que a maioria dos solos estudados, encontra-se dentro da faixa de valores observados na região (2,55 a 2,77 g/cm<sup>3</sup>) (ALEXANDRE, 1997; ALEXANDRE, 2000; PAES MOTHÉ, 2004, XAVIER, 2002, RAMOS, 2006), sendo que, nas amostras S16 e S17, os valores encontrados foram mais elevados. Isso pode estar relacionado ao alto teor de ferro encontrado nas amostras, como observado nos resultados da análise química (Tabela 5.3).

## 5.2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

**Tabela 5.3: ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS MATERIAIS GEOLÓGICOS PASSADOS NA # 200.**

Amostra	COMPONENTES QUÍMICOS (%)																	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	ZrO <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	CuO	ZnO	Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	*PF (%)
S1	44,60	35,40	3,60	0,57	1,64	3,71	-	0,07	0,04	0,02	-	-	-	0,01	-	-	0,01	10,31
S2	46,72	41,06	2,88	1,73	1,57	0,24	-	0,04	-	0,04	-	-	-	0,01	-	-	-	5,71
S3	55,34	30,65	3,50	0,48	1,32	0,64	-	0,04	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	8,02
S4	44,72	37,54	6,41	1,66	1,43	0,25	-	0,10	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	7,86
S5	38,96	32,42	15,02	1,31	1,38	0,21	-	0,08	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	10,59
S6	47,15	34,16	0,80	0,11	1,61	2,94	0,66	-	-	-	0,02	0,01	0,01	-	-	-	-	12,52
S7	44,43	37,20	1,45	1,07	1,28	0,45	-	0,06	-	0,03	-	-	0,01	0,01	0,04	-	-	13,98
S8	45,58	29,98	6,88	0,80	1,30	3,09	1,05	0,11	0,06	0,02	-	-	-	0,02	-	-	0,01	11,20
S9	39,61	20,74	16,86	2,21	1,36	0,58	0,88	0,07	0,21	0,03	-	-	0,03	-	-	0,11	-	17,32
S10	50,21	28,16	5,61	0,91	1,92	4,45	1,17	0,06	0,14	0,05	0,08	0,02	-	0,03	-	-	-	7,18
S11	47,63	36,30	3,36	0,76	1,74	0,61	-	0,06	-	0,02	-	-	-	0,01	-	-	-	9,52
S12	43,53	37,10	3,34	0,27	0,93	0,51	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	14,30
S13	40,99	35,69	6,60	0,88	1,66	0,37	-	0,06	-	0,02	-	-	-	-	0,04	-	-	13,69
S14	38,68	32,11	13,43	1,88	1,52	0,41	-	0,06	0,04	0,02	-	-	-	-	-	-	-	11,84
S15	44,11	32,95	7,62	1,39	1,65	4,40	-	0,13	0,06	0,01	-	0,01	-	-	-	-	0,01	7,66
S16	48,65	24,51	9,33	1,45	1,98	-	7,69	0,05	0,11	0,03	-	-	-	-	-	-	-	6,21
S17	39,81	25,51	13,96	1,43	1,30	-	2,57	0,09	1,31	0,04	0,13	-	-	0,03	-	-	-	13,83

\*PF- Perda ao fogo.

A Tabela 5.3 apresenta a composição química das amostras, em forma de óxidos semi-quantitativos, cujos de maiores teores são:  $\text{SiO}_2$  (38,68% a 55,34%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20,74% a 41,06%) e os de menores proporções são:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,80% a 16,86%),  $\text{TiO}_2$  (0,11% a 2,21%),  $\text{SO}_3$  (0,93% a 1,98%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,93% a 4,45%),  $\text{CaO}$  (0,66% a 7,69%) e  $\text{MnO}$  (0,06% a 1,31%). Esta variação de óxidos influenciou nas cores obtidas nos engobes, como pode ser constatado na Figura 5.4, na qual são apresentados os corpos de prova pintados, passados na peneira # 200, levados na estufa a  $110^\circ\text{C}$  e queimados nas temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  e  $1050^\circ\text{C}$ .



Figura 5.4: Corpos de prova pintados com engobes passados na peneira #200, antes e após a queima.

As cores adquiridas antes e após a queima foram analisadas visualmente e correlacionadas com a composição química obtida.

Verificou-se que as amostras S5, S9, S14 e S17 foram as que apresentaram maiores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dando origem a cores variando de rosa escuro a marrom chocolate. A amostra S5 apresentou um alto teor de ferro (15,9%) sendo esse responsável por uma tonalidade rosa antes e após a queima. As amostras S9 e S14, apesar de possuírem os maiores teores de óxidos de ferro (16,89% e 13,43%), proporcionaram coloração bege e laranja, isto pode ter ocorrido devido ao alto teor de titânio encontrado nessas amostras, pois este óxido é responsável pelas cores mais claras (creme, laranja e branco). Já a amostra S17 apresentou a cor marrom chocolate, devido a influência do alto teor de  $\text{MnO}$ , que ocorre nessa amostra. Fato já observado por Souza (1989) que notou que a presença do óxido de ferro combinado com outros óxidos, contribui para uma grande variação de cores.

As amostras S6 e S7 foram as que apresentaram menores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com variação das tonalidades de creme a branco, também a presença do óxido de  $\text{Ti}_2\text{O}$  deve ter contribuído para a obtenção da cor creme nas amostras. Observou-se que com aumento da temperatura, ocorreu uma variação da coloração de creme para branco. Isto deve ter ocorrido devido ao ambiente oxidante, pois o ferro e os demais óxidos que dão cor formam, nestas condições, compostos menos coloridos (Giardullo *et al.* 2005). No restante das amostras a correlação entre o conteúdo do óxido de ferro e óxido de titânio produziu uma variação de rosa nas amostras S1, S2, S3 e S4; bege nas amostras S8 e S10; laranja claro nas amostras S11, S12 e S13 e laranja escuro nas amostras S15 e S16.

Segundo Toledo (2003) o óxido corante  $\text{Ti}_2\text{O}$  presente nos materiais argilosos de Campos/RJ, pode ser devido à presença de rutilo e/ou anatásio.

A perda ao fogo (PF) das amostras variou de 5,71% a 17,32%, indicando a perda de água livre, adsorvida e de constituição da matéria-prima e, também, a degradação da matéria orgânica presente nas amostras.

### **5.2.3. Caracterização Mineralógica**

#### **5.2.3.1. Difração de Raios-X**

Nas figuras 5.5 a 5.7 podem ser observados os difratogramas de raios-X das amostras de solos na fração argila. A figura 5.4 apresenta os difratogramas das amostras S1 a S6 com os seguintes minerais: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Minerais Micáceos, Gibssita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), da Goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

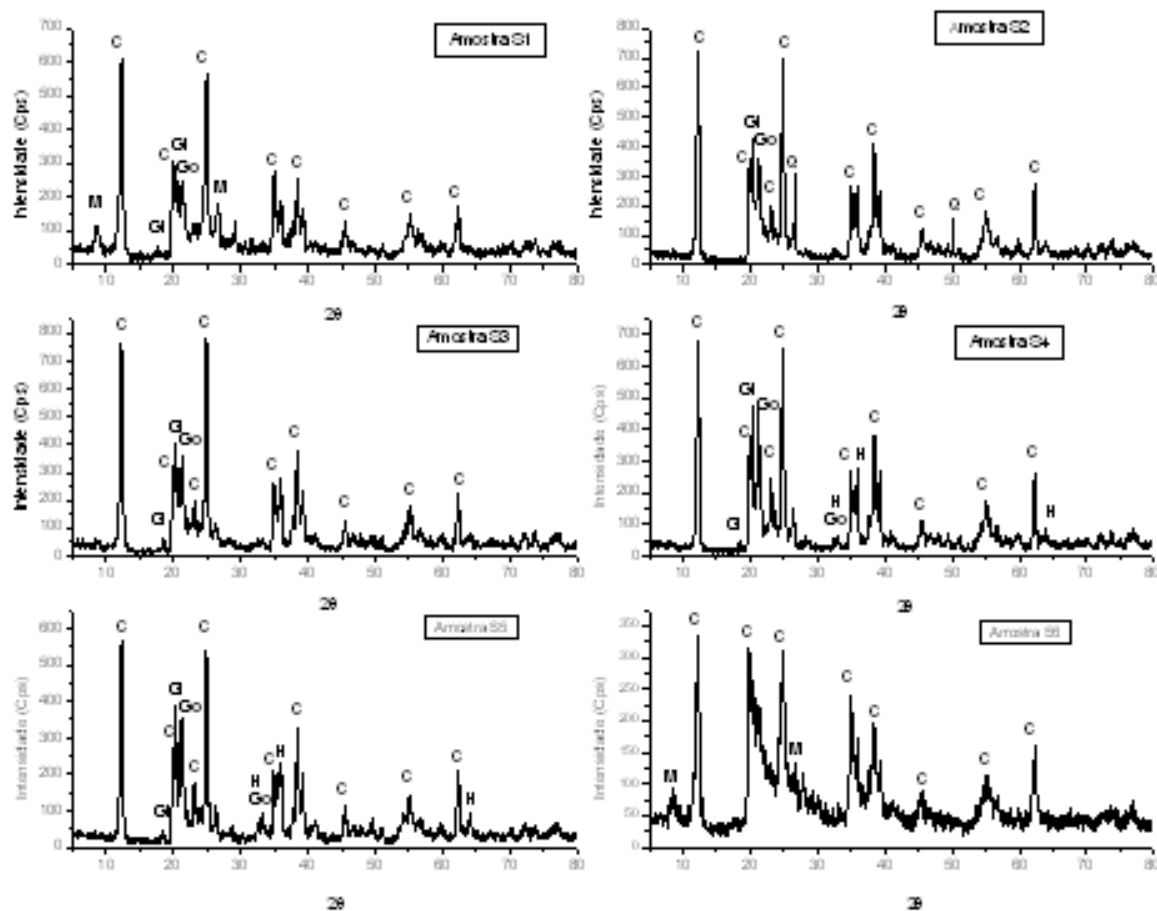


Figura 5.5: Difratoformas de Raios-X das Amostras S1 a S6 na fração argila. C - caulinita; GI - gibssita; Go - goethita, H - hematita, M - mineral micáceo.

A figura 5.6 apresenta os difratogramas das amostras S7 a S12 com as suas respectivas identificações mineralógicas. Os minerais encontrados são: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Gibssita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Minerais Micáceos (ilita/ mica muscovita) e Antásio ( $\text{TiO}_2$ ). Observa-se que as amostras S10 e S8 foram as que apresentaram menor valor de plasticidade e também proporcionaram baixos picos de caulinita.

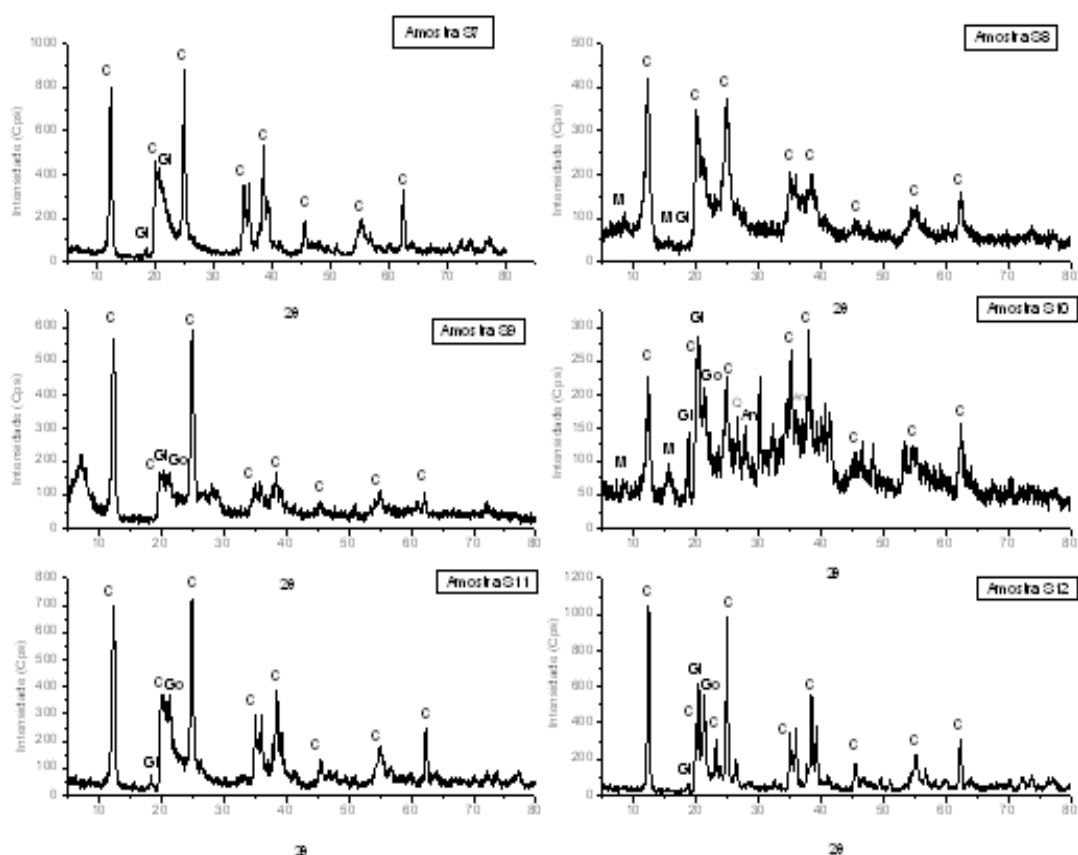


Figura 5.6: Difractogramas de Raios-X das Amostras S7 a S12 na fração argila. C – caulinita; GI – gibssita; Go – goethita, M – mineral micáceo, An – anatásio.

Na figura 5.7, os difractogramas de raios-X das amostras S13 a S17, evidenciam as semelhanças com as amostras analisadas anteriormente, demonstrando às mesmas composições mineralógicas tais como: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - mineral predominante), Mineral Micáceo (ilita/ mica muscovita), Gibssita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Observa-se que as amostras com um elevado teor  $\text{K}_2\text{O}$  foram as apresentaram minerais micáceos nas suas composições mineralógicas. Segundo Sousa (1989) geralmente o teor de  $\text{K}_2\text{O}$  nas argilas é bem mais elevado que o de  $\text{Na}_2\text{O}$ , porque alguns minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo.



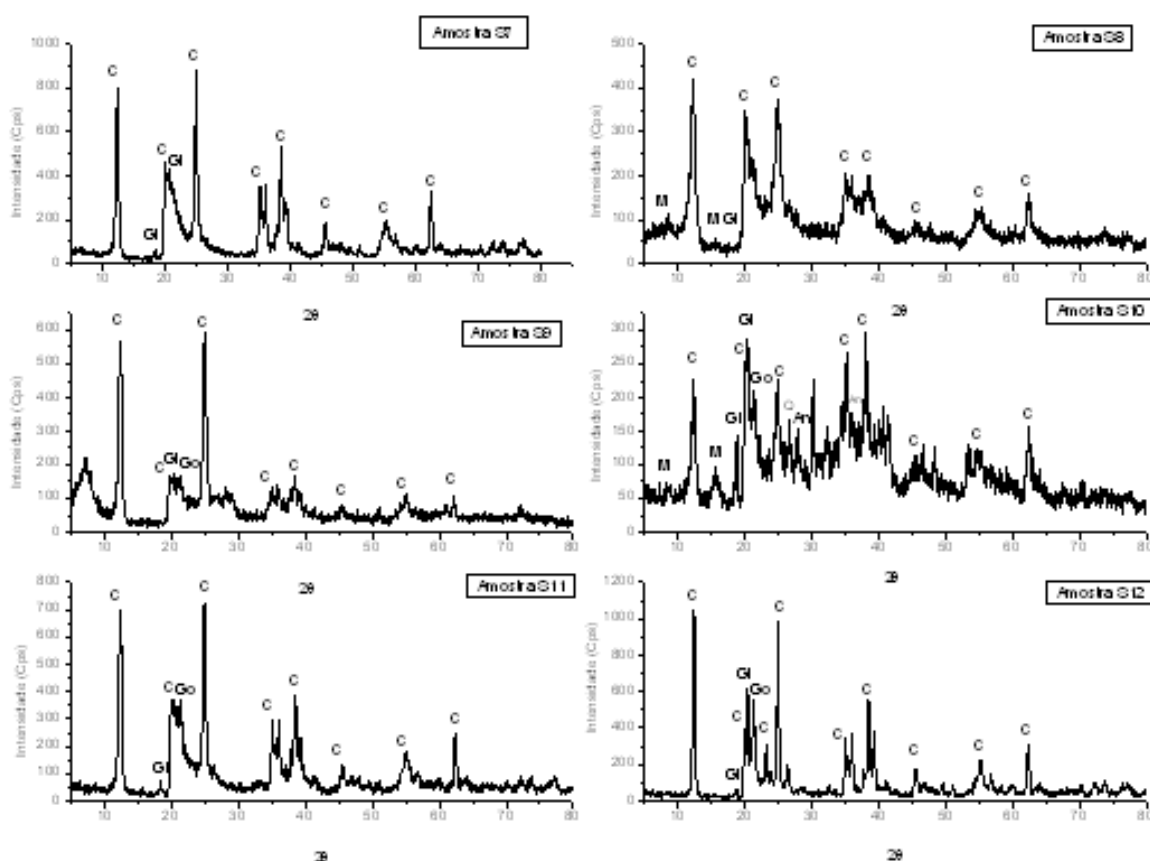


Figura 5.7: Difratogramas de Raios X das Amostras S13 a S17 na fração argila. C - caulinita; GI - gibssita; Go - goethita; H - hematita; M - mineral micáceo.

As amostras S1 a S17 na fração argila apresentam basicamente as seguintes fases cristalinas: Caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - mineral predominante), Mineral Micáceo (ilita/ mica muscovita), Goethita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Gibssita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

De acordo com as figuras observam-se que as amostras possuem praticamente suas estruturas cristalinas bem parecidas uma com as outras. Pode-se notar que, devido à predominância de minerais secundários nas amostras, a maior parte dos solos coletados sofreu intensos processos de intemperismo durante a sua formação.

Observa-se que o mineral Caulinita é predominante na maioria das amostras e o mineral Goethita foi identificado apenas nas amostras com um maior teor de ferro.

É importante elucidar que os picos de minerais micáceos podem estar relacionados à presença do argilomineral illita, e/ou a mica não hidratada, possivelmente do tipo muscovita (Vieira *et. al*, 2007; Souza; 2001). As micas apresentam composição química e estrutura cristalina semelhantes à illita, a última contendo menos K e mais H<sub>2</sub>O do que as micas. De fato, a illita geralmente deriva de pequena divisão física e alteração química das micas (Souza; 2001). As impurezas minerais não-argilosas presentes nas amostras são a gibssita (hidróxido de alumínio) e a goethita (hidróxido de ferro). A presença de goethita é perfeitamente justificada quando relacionada ao elevado teor de ferro presente em algumas amostras (Tabelas 5.3).

A figura 5.8 apresenta os resultados de difração com o tratamento térmico da amostra S7 passada na peneira de #325. Observa-se que a caulinita não é mais identificada a partir da temperatura de 700°C devido à formação da fase amorfa, metacaulinita. O quartzo quando passa por tratamento térmico acima de 570°C, ocorre à expansão, transformando-se de  $\alpha$  para  $\beta$ , porém é estável na temperatura de 700°C, apresentando assim pico de grande intensidade. A 1050°C a alumina- $\alpha$  já aparece de acordo com a seguinte seqüência: gibssita: alumina- $\chi$ : alumina- $\kappa$  e alumina- $\alpha$  (Alcoa, 1987) e a mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita (Vieira *et al*, 2007).

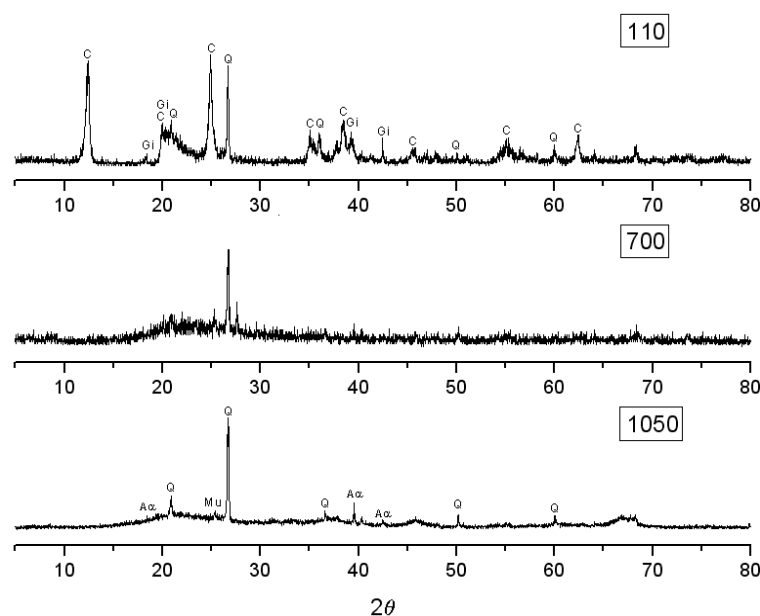


Figura 5.8 – Representação dos difratogramas da amostra S7 nas temperaturas de 110, 700 e 1050°C. A $\alpha$  = alumina- $\alpha$ ; C = caulinita; Q = quartzo; Gi = gibssita; Mu = mulita.

Os difratogramas da amostra S11, figura 5.9, demonstram as mudanças na estrutura cristalina dos argilominerais com o aumento da temperatura. Esta amostra apresenta o mineral goethita na temperatura de 110°C, não sendo esse mineral detectado na amostra S7. Com isso observa-se assim a formação da estrutura cristalina da hematita a partir das temperaturas de 700 e 1050°C. Os picos de quartzo apresentaram grande intensidade em relação aos picos de mulita, de alumina- $\alpha$  e de hematita.

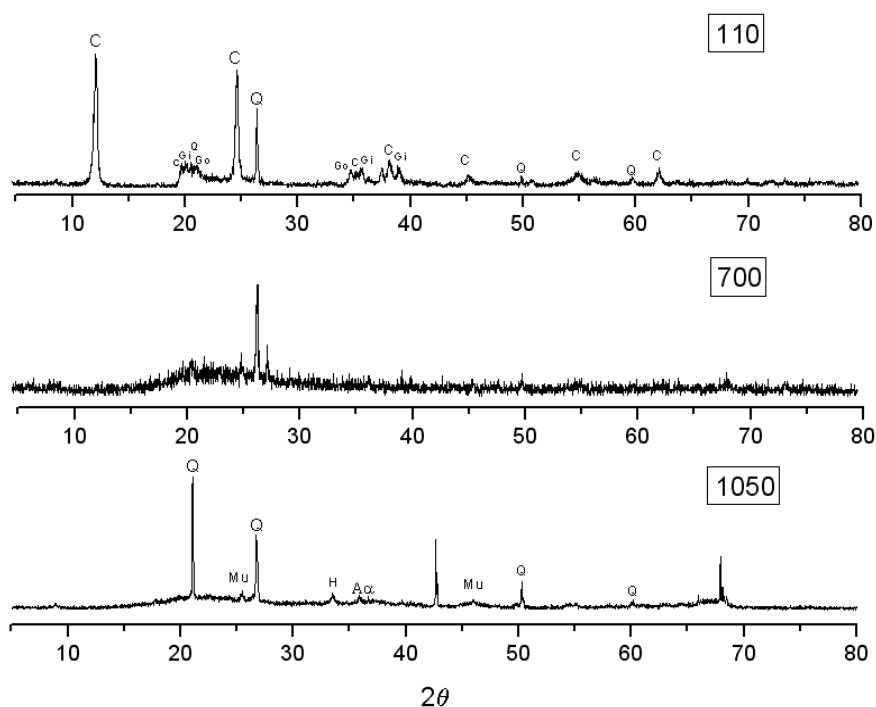


Figura 5.9 – Difratogramas de raios-X da amostra S11 nas temperaturas de 110, 700 e 1050°C. A $\alpha$  = alumina- $\alpha$ ; C = caulinita; Q = quartzo; Gi = gibssita; Go = goethita; H = Hematita; Mu = mulita.

De acordo com os resultados mostrados nas figuras 5.8 e 5.9, pode-se verificar que as mudanças de fases, das estruturas cristalinas, alteraram as cores durante a queima, levando a uma gama de cores diferentes, na medida em que houve uma variação da temperatura. Isso pode ser observado com a amostra S7, que chegou a apresentar uma coloração branca na temperatura de 1050°C. Já a amostra S11, demonstrou a seguinte variação: na temperatura de 700°C, apresentou uma coloração alaranjada, enquanto que a 1050°C mostrou uma tonalidade clara, que pode estar associada a uma predominância de estruturas cauliníticas.

### 5.2.2.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os resultados de ATD e TG das amostras S1, S7, S11 e S13. De acordo com ATD observada na Figura 5.10, os picos endotérmicos variaram sempre na mesma temperatura. O primeiro pico ocorreu em torno de 105°C a 123°C, relacionado à perda de água livre. O segundo pico endotérmico, entre as temperaturas 598°C a 603°C, corresponde à perda de hidroxilas da caulinita, levando a formação da metacaulinita. A amostra S7 foi a única que apresentou o pico endotérmico na temperatura de 321°C, este pico pode estar associado à decomposição de alguns hidróxidos como da gibssita.

O pico exotérmico variou entre 972°C a 980°C, associado à formação de novas fases a partir da decomposição da metacaulinita ou da nucleação de mulita.

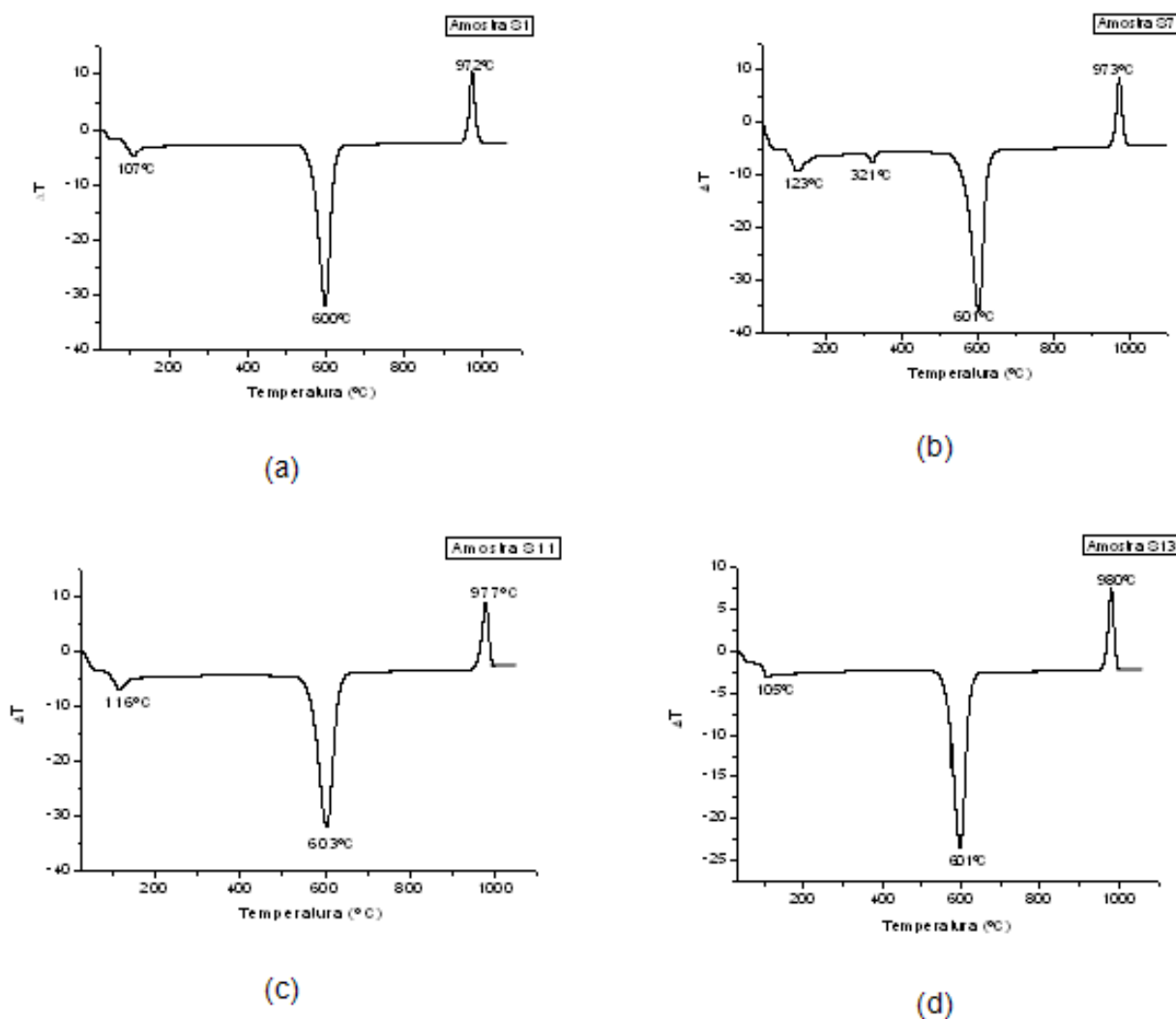


Figura 5.10 – Resultados de ATD das amostras (a) S1, (b) S7, (c) S11 e (d) S13.

Com base nos resultados de TG (Figura 5.11), pode-se observar que as amostras apresentaram perda de massa entre 9,7 a 13,18%. Havendo uma perda contínua de massa desde o início do aquecimento, com a perda de água livre, até o final da banda associada à desidroxilação do material argiloso. Esse resultado é semelhante com o que foi obtido na perda ao fogo da análise química dos materiais geológicos (Tabela 5.3) onde os valores variaram entre 9,52 a 13,98%.

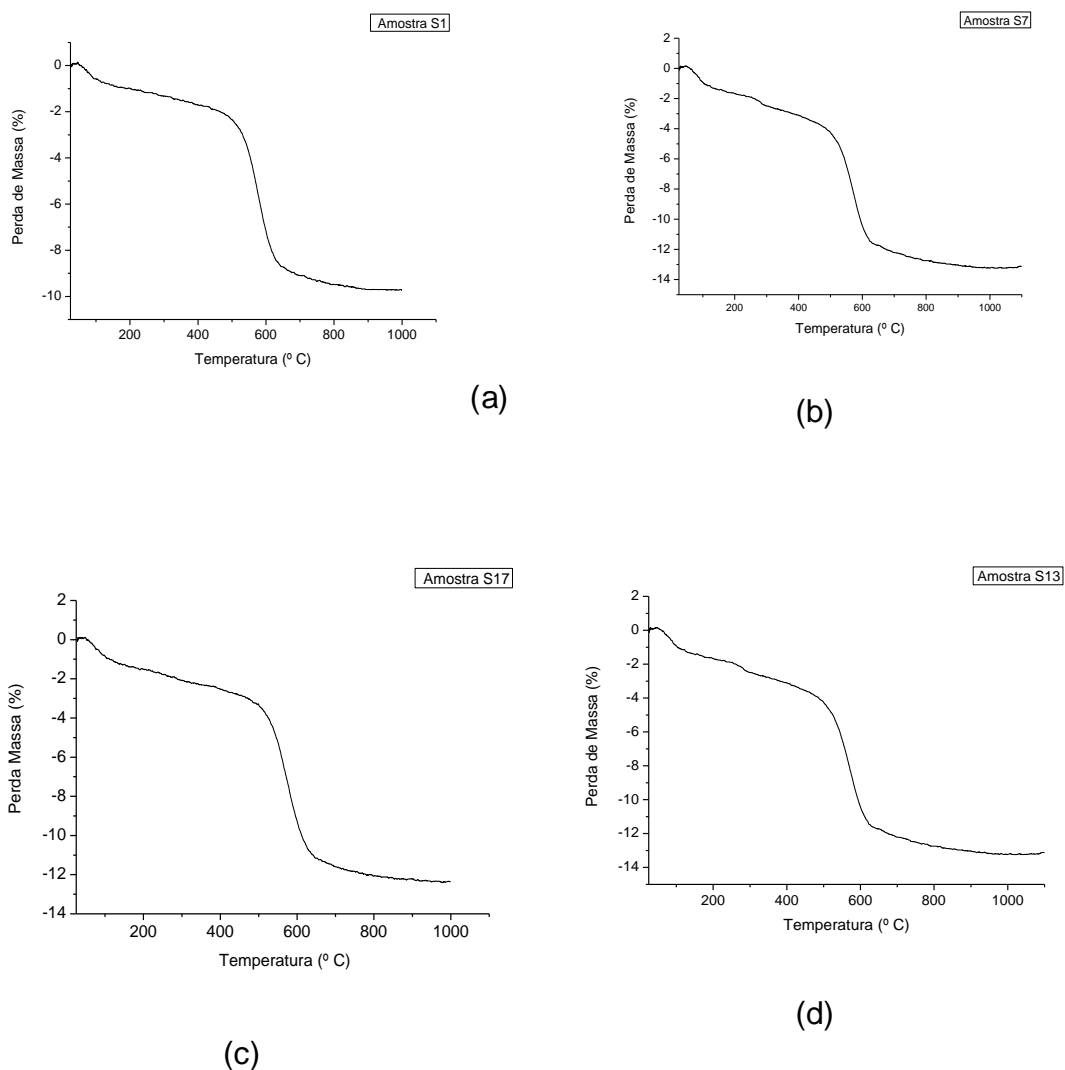


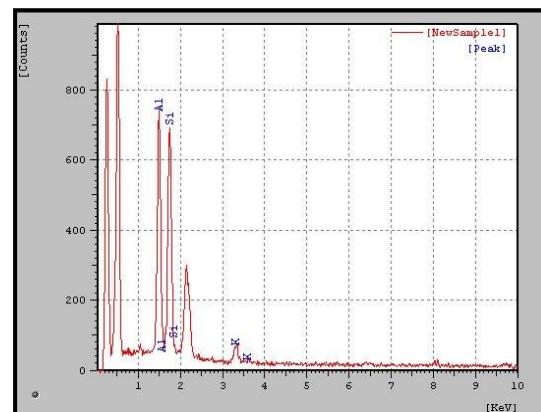
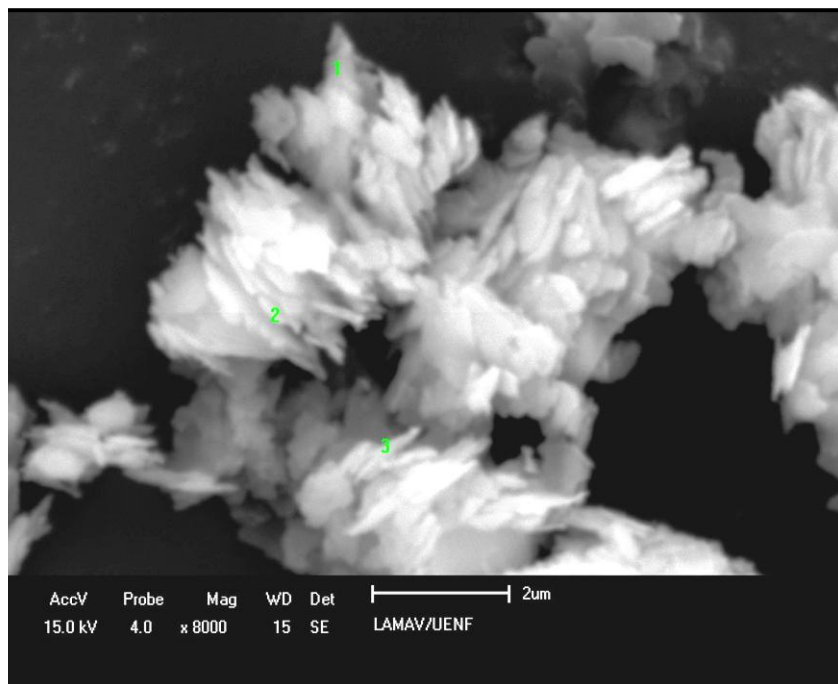
Figura 5.11 – Resultados de TG das amostras (a) S1, (b) S7, (c) S11 e (d) S13.

### 5.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

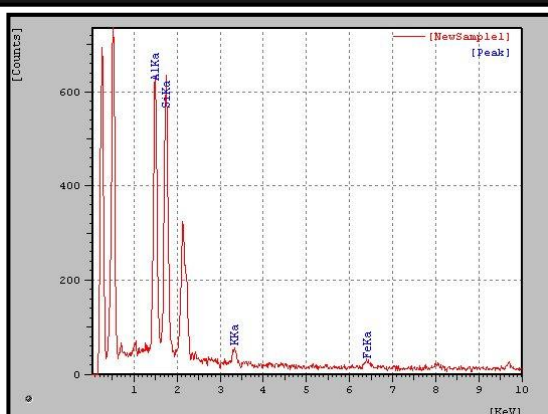
As figuras 5.12 a 5.13 mostram as morfologias e as análises quantitativas pontuais das amostras S1, S7 e S11.

Observa-se que o resultado da análise S1 apresenta a morfologia parecida com a do mineral caulinítico. De acordo com os dados da análise quantitativa

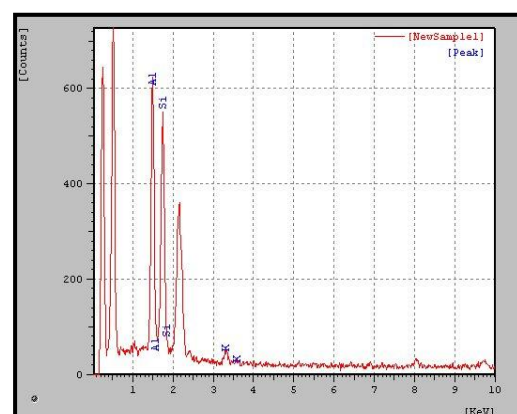
pontual nos minerais, nota-se também a presença de minerais micáceos e goethita, conforme já apresentado no DRX e na análise química da amostra S1.



(1)



(2)



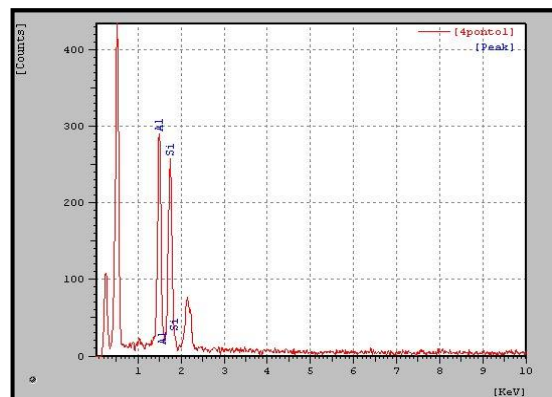
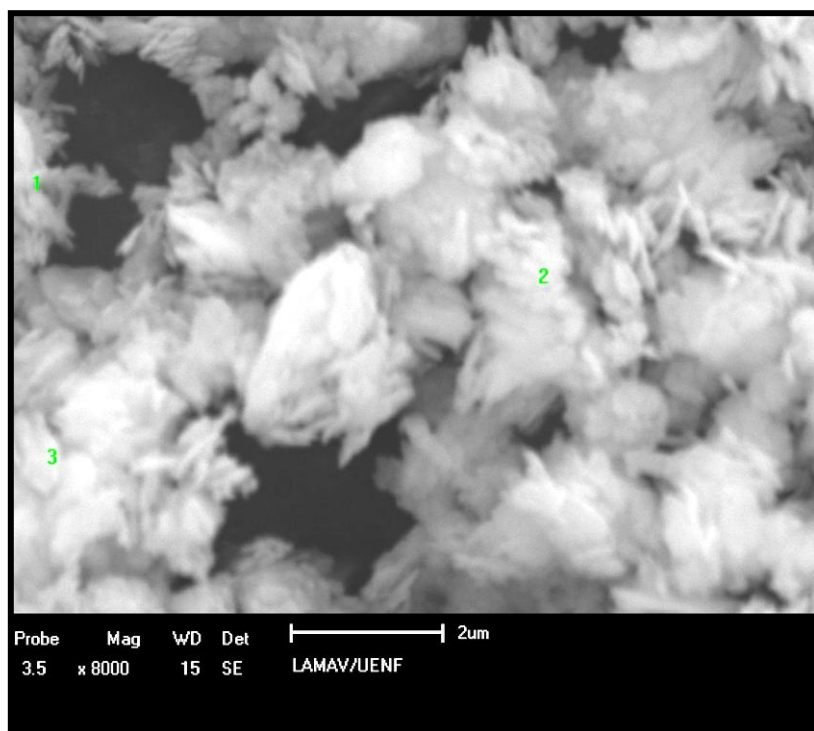
(3)

Elementos Químicos	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,65	49,19	49,04
SiO <sub>2</sub>	49,19	49,19	48,81
K <sub>2</sub> O	4,15	3,25	2,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,48	-

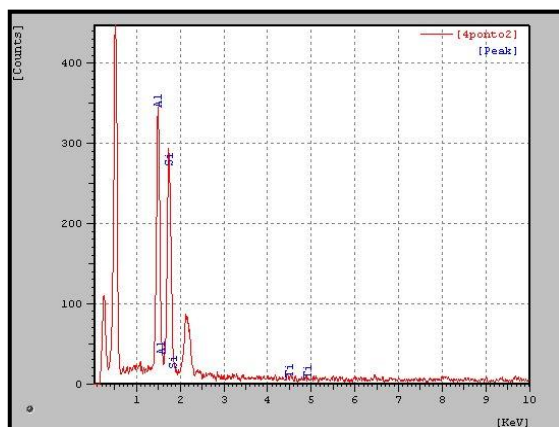
Figura 5.12– Análise quantitativa pontual da amostra S1

Os resultados da amostra S7 novamente apresentaram a morfologia parecida com a do mineral caulínico. A análise quantitativa pontual detectou a presença dos minerais caulinita e gibssita na amostra, conforme resultado já apresentado no DRX

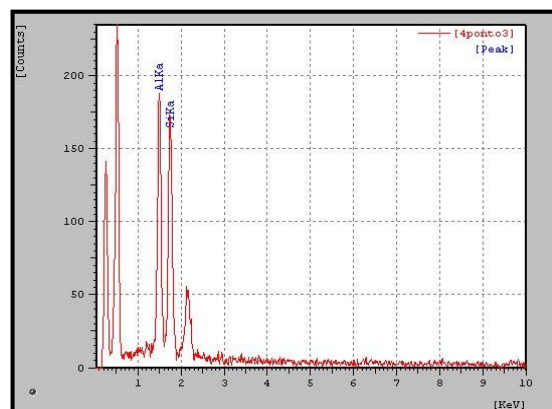
e na análise química da amostra S7. Nessa amostra pode-se observar que o óxido de  $\text{TiO}_2$  foi encontrado na análise quantitativa pontual, mas este mineral não foi detectado na DRX. Isto pode ter ocorrido devido este elemento ter apresentado em pequenas concentrações as quais impossibilitam a detecção por difração de raios-X.



(1)



(2)

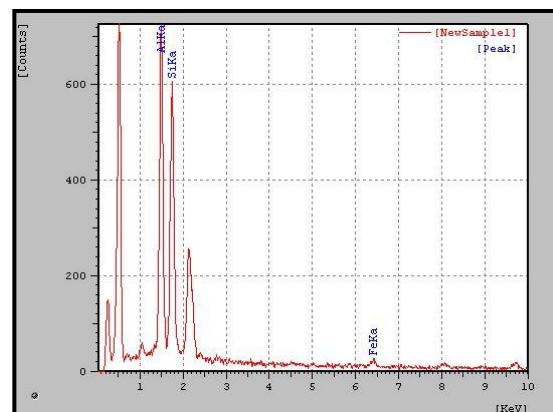
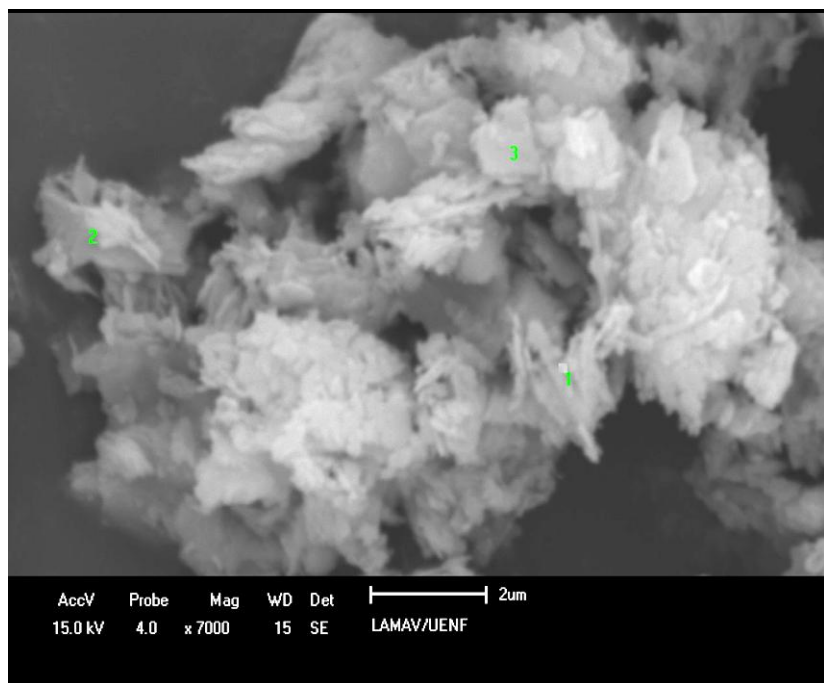


(3)

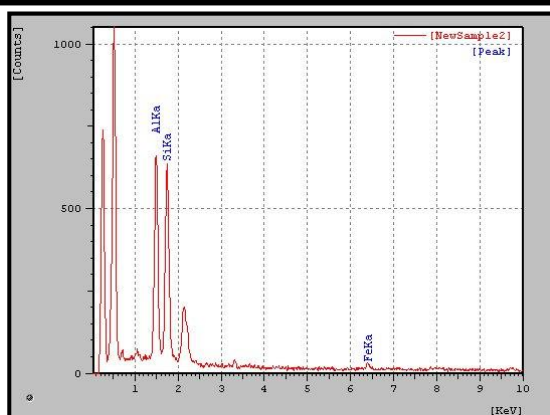
Elementos Químicos	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	51,54	54,11	52,47
$\text{SiO}_2$	48,45	45,02	47,53
$\text{TiO}_2$	-	0,87	-

Figura 5.13 – Análise quantitativa pontual da amostra S7

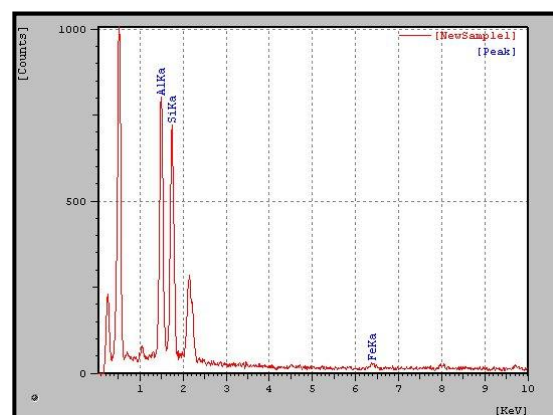
A amostra S11 apresentou, de acordo com os resultados da análise quantitativa, a presença de óxido de ferro, o que confirma a existência do mineral goethita, conforme já mostrados no DRX e na análise química dessa amostra. Essa amostra também apresentou o mineral caulinita na difração de raios-X.



(1)



(2)



(3)

Elementos Químicos	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,31	45,82	48,67
SiO <sub>2</sub>	44,97	48,45	46,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,71	5,72	4,82

Figura 5.14 – Análise quantitativa pontual da amostra S11



A morfologia de algumas partículas da caulinita revela a sua forma, em placas alongadas pseudo-hexagonais, bem como o tamanho de partículas inferior a 2  $\mu\text{m}$  (partículas individuais), conforme reportado na literatura (Murray, 2000).

Alguns óxidos estão presentes na forma de impurezas na argila, as suas pequenas concentrações impossibilitam a detecção por difração de raios-X.

#### 5.2.4. Caracterização da Cor Segundo o Sistema de Munsell

A Figura 5.15 apresenta os corpos de prova, pintados com engobes, levados na estufa a 110°C, queimados a temperatura de 700° e 1050°C e tendo as suas cores catalogadas de acordo com o Sistema de Munsell.

Pode-se observar que as cores dos engobes, sofreram influência da variação da granulometria, pois os engobes que foram passados na peneira # 200 tiveram, em parte, cores mais escuras do que os que os passados na peneira #325. As determinações das cores dos engobes, segundo o Sistema de Munsell, encontram-se nas Tabelas 5.4 e 5.5.

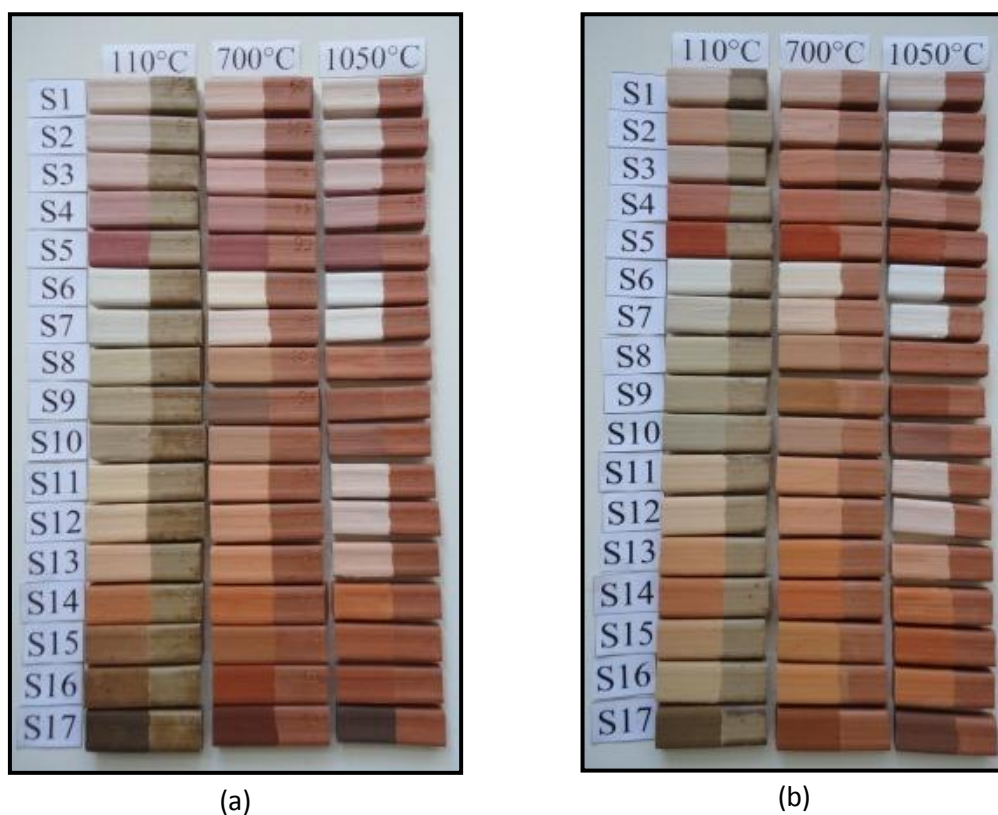


Figura 5.15 – Corpos de prova pintados com engobes, que foram passados nas peneiras # 200 (a) e # 325 (b), antes (110°C) e após a queima (700-1050°C).

**Tabela 5.4 - Cores dos engobes pintados nos corpos de prova passado na peneira # 200 após secagem a 110 °C e após queima, as distintas temperaturas (700 °C e 1050 °C), segundo o Sistema de Cores de Munsell:**

Amostras	110 °C	700 °C	1050 °C
S1	5yr 8/3 rosado	2,5yr 8/4 rosado	5yr 8/2 branco-rosado
S2	2,5yr 8/2 rosado	2,5yr 8/3 rosado	7,5r 8/2 rosa-claro
S3	2,5yr 8/3 rosado	7,5r 7/4 vermelho-claro-acinzentado	10r 7/3 vermelho-claro-acinzentado
S4	7,5r 6/4 vermelho-claro-acinzentado	7,5r 7/4 vermelho-claro-acinzentado	7,5r 7/3 vermelho-claro-acinzentado
S5	7,5r 5/6 vermelho	7,5r 5/4 vermelho-acinzentado	5r 5/4 vermelho-acinzentado
S6	2,5y 8,5/1 branco	7,5yr 8,5/2 branco-rosado	7,5yr 9,5/1 branco
S7	7,5yr 8/1 branco	5yr 8/2 branco-rosado	7,5yr 8,5/1 branco
S8	10yr 7/4 bruno* muito claro-acinzentado	5yr 6/6 amarelo-avermelhado	2,5yr 6/6 vermelho-claro
S9	10yr 7/4 bruno* muito claro-acinzentado	5yr 5/4 bruno-avermelhado	2,5yr 5/6 vermelho
S10	10yr 7/3 bruno* muito claro-acinzentado	5yr 6/4 bruno*-avermelhado-claro	2,5yr 6/4 bruno*-avermelhado-claro
S11	10yr 8/4 bruno* muito claro-acinzentado	5yr 7/6 amarelo-avermelhado	5yr 8/3 rosado
S12	2,5y 8,5/2 amarelo-claro-acinzentado	5yr 8/4 rosado	5yr 8/2 branco-rosado
S13	7,5yr 8/4 rosado	5yr 7/6 amarelo-avermelhado	5yr 8/4 rosado
S14	5yr 7/8 amarelo-avermelhado	2,5yr 5/8 vermelho	2,5yr 5/8 vermelho
S15	5yr 6/6 amarelo-avermelhado	5yr 5/6 vermelho-amarelado	2,5yr 5/8 vermelho
S16	7,5yr 5/6 bruno*-forte	2,5yr 4/8 vermelho	2,5yr 5/6 vermelho
S17	7,5yr 4/4 bruno*	2,5yr 3/6 vermelho-escuro	5yr 3/3 bruno*-avermelhado-escuro

\*bruno – marrom.

**Tabela 5.5 - Cores dos engobes pintados nos corpos de prova passado na peneira # 325 após secagem a 110 °C e após queima, as distintas temperaturas (700 °C e 1050 °C), segundo o Sistema de Cores de Munsell**

<b>Amostras</b>	<b>110 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>1050 °C</b>
<b>S1</b>	7,5yr 8/3 rosado	5yr 7/4 rosado	5yr 8/2 branco-rosado
<b>S2</b>	5yr 8/3 rosado	2,5yr 8/4 rosado	5yr 8/2 branco-rosado
<b>S3</b>	5yr 7/4 rosado	2,5yr 6/6 vermelho-claro	2,5yr 7/4 bruno-avermelhado-claro
<b>S4</b>	2,5yr 6/6 vermelho-claro	10r 6/8 vermelho-claro	2,5 yr 7/6 vermelho-claro
<b>S5</b>	2,5yr 4/8 vermelho	2,5yr 4/8 vermelho	2,5r 5/8 vermelho
<b>S6</b>	2,5y 8,5/1 branco	10yr 8,5/2 bruno* muito claro acinzentado	white page N 9,5/ branco
<b>S7</b>	10yr 8/2 bruno muito claro- acinzentado	5 yr 8/4 rosado	7,5 yr 9/1 branco
<b>S8</b>	10yr 8/3 bruno* muito claro- acinzentado	5yr 6/6 amarelo-avermelhado	2,5yr 6/6 vermelho-claro
<b>S9</b>	2,5y 7/3 bruno*-claro- acinzentado	2,5yr 5/6 vermelho	2,5yr 4/6 vermelho
<b>S10</b>	2,5y 7/3 bruno*-claro- acinzentado	5yr 6/4 bruno-avermelhado-claro	10r 5/4 vermelho-acinzentado
<b>S11</b>	10yr 8/3 bruno*-claro- acinzentado	5yr 7/6 amarelo-avermelhado	5yr 8/3 rosado
<b>S12</b>	5yr 7/6 amarelo-avermelhado	5yr 7/8 amarelo-avermelhado	5yr 8/4 rosado
<b>S13</b>	5yr 7/6 amarelo-avermelhado	5yr 6/8 amarelo-avermelhado	5yr 7/6 amarelo-avermelhado
<b>S14</b>	2,5yr 6/8 vermelho-claro	5yr 6/8 amarelo-avermelhado	2,5yr 6/8 vermelho-claro
<b>S15</b>	7,5yr 7/6 amarelo-avermelhado	5yr 6/8 amarelo-avermelhado	2,5yr 5/8 vermelho
<b>S16</b>	10yr 8/4 bruno* muito claro- acinzentado	5yr 6/8 amarelo-avermelhado	2,5yr 6/8 vermelho-claro
<b>S17</b>	10yr 4/4 bruno*-amarelado- escuro	5yr 4/6 vermelho-amarelado	2,5yr 4/4 bruno-avermelhado

\* bruno- marrom.

Ao analisar os dados obtidos, verificou-se que as amostras apresentaram vasta gama de cores, com variações nos valores de matiz ou croma.

### 5.2.5. Demonstração do Quadro com as Cores dos Engobes

A Figura 5.16 apresenta um quadro resumo demonstrativo, com as cores dos Engobes obtidos na área de estudo. Vale ressaltar a diversificação de cores obtidas, todas identificadas com a Carta de Munsell.

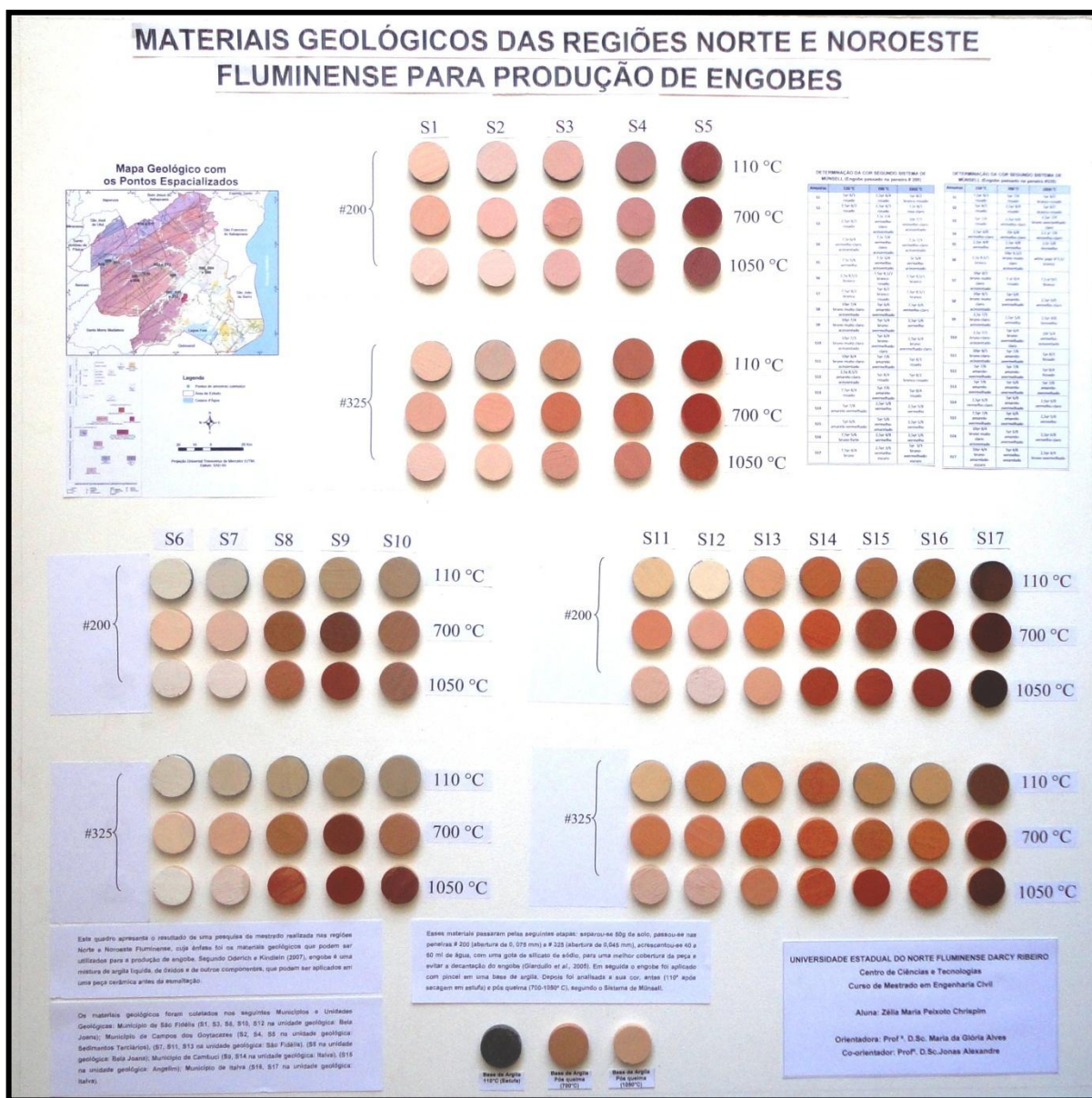


Figura 5.16: Quadro demonstrativo das cores dos Engobes.

### 5.2.3. Considerações Finais

**Tabela 5.6: Apresentação geral dos resultados obtidos através da caracterização dos Materiais em relação Aderência pós queima e das Cores dos Pigmentos.**

Amostras	Localização	(% ) Fracões		Material passado na peneira #200					Material passado na peneira #325				
		Argila	Silte	Textura da Camada do Engobe	Aderência do Engobe pós queima	Cores dos Engobes			Textura da Camada do Engobe	Aderência do Engobe pós queima	Cores dos Engobes		
						110°C	700°C	1050°C			110°C	700°C	1050°C
S1	São Fidélis	33	53	Fina	Boa	rosado	rosado	branco-rosado	Fina	Muito Boa	rosado	rosado	branco-rosado
S2	Campos dos Goytacazes	53	20	Muito Fina	Boa	rosado	rosado	rosa-claro	Muito Fina	Muito Boa	rosado	rosado	branco-rosado
S3	São Fidélis	26	37	Presença de grânulos	Houve craqueamento em algumas amostras	rosado	vermelho-claro-acinzentado	vermelho-claro-acinzentado	Fina	Boa	rosado	bruno muito claro acinzentado	bruno-avermelhado-claro
S4	Campos dos Goytacazes	43	13	Muito Fina	Muito Boa	vermelho-claro-acinzentado	vermelho-claro-acinzentado	vermelho-claro-acinzentado	Muito Fina	Muito Boa	vermelho-claro-	vermelho-claro-	vermelho-claro-
S5	Campos dos Goytacazes	37	9	Muito Fina	Muito Boa	vermelho	vermelho-acinzentado	vermelho-acinzentado	Muito Fina	Muito Boa	vermelho	vermelho	vermelho
S6	São Fidélis	25	46	Presença de grânulos	Houve craqueamento em algumas amostras	branco	branco-rosado	branco	Fina	Boa	branco	bruno muito claro acinzentado	branco
S7	Campos dos Goytacazes	54	7	Muito Fina	Boa	branco	branco-rosado	branco	Muito Fina	Muito Boa	bruno muito claro acinzentado	rosado	branco
S8	Campos dos Goytacazes	7	30	Textura bem arenosa	Algumas amostras não houve aderência ao corpo de prova	bruno muito claro acinzentado	amarelo-avermelhado	vermelho-claro	Fina	Houve craqueamento em algumas amostras	bruno muito claro acinzentado	amarelo-avermelhado	vermelho-claro
S9	Cambuci	15	48	Presença de grânulos	Houve craqueamento em algumas amostras	bruno muito claro acinzentado	bruno-acinzentado	vermelho	Fina	Boa	bruno –claro –acinzentado	vermelho	vermelho
S10	São Fidélis	4	7	Textura bem arenosa	Algumas amostras não houve aderência ao corpo de prova	bruno muito claro acinzentado	bruno-avermelhado-claro	bruno-avermelhado-claro	Fina	Houve craqueamento em algumas amostras	bruno –claro –acinzentado	bruno-avermelhado-claro	vermelho-acinzentado

**Tabela 5.7: Apresentação geral dos resultados obtidos através da caracterização dos Materiais em relação Aderência pós queima e das Cores dos Pigmentos.**

Amostras	Localização	(% ) Fracções		Material passado na peneira #200					Material passado na peneira #325				
		Argila	Silte	Textura da Camada do Engobe	Aderência do Engobe pós queima	Cores dos Engobes			Textura da Camada do Engobe	Aderência do Engobe pós queima	Cores dos Engobes		
						110°C	700°C	1050°C			110°C	700°C	1050°C
S11	Campos dos Goytacazes	32	24	Muito Fina	Boa	bruno muito claro acinzentado	amarelo-avermelhado	rosado	Muito Fina	Muito Boa	bruno – claro – acinzentado	amarelo-avermelhado	rosado
S12	São Fidélis	26	31	Pequena presença de grânulos	Boa	amarelo-claro-acinzentado	rosado	branco-rosado	Fina	Muito Boa	amarelo-avermelhado	amarelo-avermelhado	rosado
S13	Campos dos Goytacazes	54	15	Muito Fina	Boa	rosado	amarelo-avermelhado	rosado	Muito Fina	Muito Boa	amarelo-avermelhado	amarelo-avermelhado	amarelo-avermelhado
S14	Cambuci	47	38	Muito Fina	Boa	amarelo-avermelhado	vermelho	vermelho	Muito Fina	Muito Boa	vermelho-claro-	amarelo-avermelhado	vermelho-claro-
S15	Cambuci	29	31	Pequena presença de grânulos	Boa	amarelo-avermelhado	vermelho-amarelado	vermelho	Fina	Muito Boa	amarelo-avermelhado	amarelo-avermelhado	vermelho
S16	Italva	24	21	Pequena presença de grânulos	Boa	bruno-forte	vermelho	vermelho	Fina	Muito Boa	bruno muito claro-acinzentado	amarelo-avermelhado	vermelho-claro-
S17	Italva	25	21	Pequena presença de grânulos	Boa	bruno	vermelho-amarelado	bruno-avermelhado escuro	Fina	Muito Boa	Bruno-amarelado escuro	Vermelho-amarelado	Bruno-avermelhado

As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os resultados dos materiais em relação a sua textura, aderência pós queima e cores dos pigmentos quando passados nas peneiras #200 e #325. Podem-se observar, através da análise tátil-visual, que as amostras S1, S2, S4, S5, S7, S11, S13 e S14 foram as que apresentaram textura mais finas e melhor aderência, tanto, passadas na peneira #200 como na #325. Isso pode ter ocorrido em função de que estas amostras, foram as que apresentaram maior teor de elementos plásticos nas suas composições, pois, de acordo com Frigola (2002) e Boraschi *et. al* (1996) os elementos plásticos ajudam o engobe a se aderir melhor na argila de base e são os que formam camada mais fina. Em relação às cores dos pigmentos, pode-se verificar que a granulometria teve influência em algumas amostras, pois a S4, S5 e S11 apresentaram tonalidades mais claras do que as amostras S13 e S14 quando passadas na # 200. Já nas amostras S1, S2 e S7 não houve muita variação de cores, mesmo reduzindo a malha da peneira. As amostras S8 e S10 foram as que demonstraram os piores resultados, tanto de textura como de aderência, conforme citado no item 5.2.1.2. Em relação às cores dessas amostras verificou-se que as amostras S8 e S10 variaram de cores com a redução da malha da peneira, com tonalidades mais claras quando passadas # 200 e escureceram na #325.

As amostras S3, S6, S9, S12, S15, S16 e S17 tiveram uma melhor textura e aderência na #325. Isso pode ter ocorrido por haver, maior concentração e homogeneização das partículas mais finas, quando passadas na peneira #325 do que na peneira # 200. Inclusive as cores dessas amostras também tiveram influência da granulometria, pois as amostras S15, S16 e S17 apresentaram tonalidades mais escuras do que as amostras S3, S6, S9, S12 quando passadas na peneira # 200.

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

### 6.1. Conclusões

Conclui-se que nas unidades geológicas das Regiões Norte e Noroeste Fluminense, identificaram-se diferentes tipos de materiais para produção de engobe com cores variadas. Assim sendo:

- As amostras S1, S2, S4, S5, S7, S11, S13 e S14 foram coletadas nos seguintes municípios e unidades geológicas: (S1) Campos do Goytacazes – Bela Joana; (S2, S4, S5) Campos do Goytacazes – Sedimentos Terciários; (S7, S11, S13) Campos do Goytacazes – São Fidélis; (S14) Cambuci – Italva. Essas amostras foram as que apresentaram textura mais fina (melhor cobertura), melhor aderência ao serem aplicados nos corpos de prova e maior variedade de cores quando queimadas nas temperaturas 700°C e 1050°C; o que pode ser devido ao apresentarem composições químicas variadas, influenciando, de certa forma, na cor dos pigmentos;
- As amostras S8 e S10 não apresentaram uma boa aderência à base após a queima, inclusive evidenciando grânulos ao ser aplicado nos corpos de prova. Isso ocorre devido à baixa plasticidade deste material, que mesmo tendo sido retirado na mesma unidade geológica (Bela Joana) das anteriores, apresentava um material em processo de intemperização (solo jovem).
- Com a redução da malha da peneira, de #200 para #325, as amostras S3, S6, S9, S12, S15, S16 e S17 apresentaram textura mais fina e melhor aderência. Observou-se também que as cores dessas amostras sofreram a influência da granulometria, pois as amostras S15, S16 e S17 apresentaram tonalidades mais escuras, passadas na #200, do que na peneira #325. Já as amostras S3, S6, S9, S12 quando passadas na peneira # 200, apresentaram tonalidades mais claras, do que na peneira #325;



- Verificou-se que nas regiões de estudo não havia pesquisa sobre pigmentos provenientes dos materiais geológicos. Este trabalho encontrou e registrou diversas tonalidades de cores desses materiais (rosa, bege, vermelho, branco, laranja, marrom claro e marrom chocolate) algumas delas desconhecidas até mesmo para as artesãs locais. Como por exemplo, a amostra S17 que apresentou tonalidades bem escuras;
- Nas regiões estudadas não foram encontrados pigmentos das cores verdes e azuis, pois, as unidades geológicas nessas regiões, não apresentam minerais que tenham na sua composição os elementos Cobalto e Cromo que proporcionam essas tonalidades.
- A criação do quadro permitiu a uma visualização de todos os materiais e os produtos obtidos com a metodologia utilizada.
- A pesquisa contribui com o projeto “Caminhos de Barro”, pois possibilita para as artesãs materiais-prima mais econômicas e sustentáveis, como também, dá um certificado de originalidade nas peças. Assim, as artesãs poderão aumentar a renda, pois produzirão peças mais baratas e de melhor qualidade.
- Os melhores materiais foram encontrados nas unidades geológicas: São Fidélis, Bela Joana, Sedimentos Terciários e Italva. Sendo possível, dentro dessas unidades, identificarem possíveis locais para exploração de materiais para produção de engobes. Em especial para o desenvolvimento do projeto Caminhos de Barro;
- A metodologia e equipamentos utilizados mostraram-se eficientes para o desenvolvimento do trabalho e obtenção dos resultados. Observou-se que entre os métodos adotados a análise química e a difração de raios-X demonstraram ser de extrema importância para a classificação do material;
- Verificou-se que a maioria dos valores encontrados, na massa específica real dos grãos dos materiais estudados, ficou dentro da faixa de valores encontrados na literatura, exceto as amostras S9, S10 e S14 por apresentarem teores elevados de óxido de ferro;

- Todas as amostras identificadas na difração de raios-X são de predominância caulíníticas, sendo, porém observadas, como fases minerais secundárias, a gibssita, mineral micáceo, goetita, hematita e rutilo;
- Observou-se que na análise química, o óxido de  $\text{TiO}_2$ , teve influência na cores dos engobes, pois, as amostras mesmo tendo apresentado elevado teor de ferro, tiveram tonalidade claras;
- Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração argilas, as imagens das amostras S1, S7 e S11 mostraram morfologia lamelar semelhante com a do grupo da caulinita. Análise pontual confirmou os elementos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ) encontrados na composição química;

## 6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Ao fim desta pesquisa, algumas sugestões são apresentadas perante os resultados obtidos:

- Comparação das cores obtidas neste trabalho com a Carta de Münsell com um aparelho de colorimetria;
- Estudos dos pigmentos para utilização tinta na construção civil;

## CAPÍTULO 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica, Disponível em <[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_59.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_59.asp) > Acesso em 5/07/2010.

ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química. Atividades setoriais: corante e pigmentos, Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>. Acesso em 12/08/2010.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Determinação da Análise Granulométrica dos Solos, NBR – 7181.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Determinação da Massa Específica. NBR 6508.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. NBR - 7180.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Solo – Determinação do Limite de Liquidez. NBR - 6459.

ACERTUBOS. A história da cerâmica. Site institucional. Tambaú (SP), s.d. Disponível em:<<http://www.acertubos.com.br/hist.html>>. Acesso em: 16/07/2010.

ALCOA (1987). Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper nº 19.

ALEXANDRE, J. (1997). Caracterização das argilas do município de Campos dos Goytacazes para utilização em cerâmicas vermelhas. Tese (mestrado em Ciências da Engenharia) - Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 164p.

ALEXANDRE, J. (2000). Análise de matéria-prima e composição de massa utilizada em cerâmicas vermelhas. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Laboratório de Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ. 174p.

ALEXANDRE, J; ALVES, M. G.; RAMOS, I. S.; VOGEL, V.; GANTOS, M. C. (2006). Diagnóstico e proposta de melhoria da tecnologia adotada pelas artesãs da baixada campista. In: Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau.

ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M. C. (2007). Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. Cerâmica, v. 53, n. 325, p. 57-61, jan/mar.

ANFACER: Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. <http://www.anfacer.org.br/principal.aspx?tela=ucTelaConteudos&idMenu=92> >. Acesso em: 15/ 07/2010.

ANDALUZA, Ana Galindo. Los engobes. Ceramica Y Cultura. <http://www.juntadeandalucis.es/averroes/~18500280/cms/agl/static.php?page=static051123-091335>. Acesso em 04/08/2009.

ARRUDA, A. M.; VIEGAS, C. (2002). As cerâmicas de “engobe vermelho pompeiano” da alcáçova de santarém. Revista Portuguesa de Arqueologia. Volume 5, número 1. Lisboa, pp. 221-238.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. (1997). Matérias primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. Instituto de Tecnologia Cerâmica- ITC/AICE, Castelón, Espanha. 1º Ed. Editora Gráfica Castañ, S.L. Espanha.

BARNETT, J. R., MILLER, S.; Pearce, E. (2006). Colour and art: a brief history of pigments. Optics & Laser Technology. v. 38, n. 4-6. P. 445-453.

BARRÓN, V.; MELLO, J. W.V.; TORRENT, J. (2000) Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância Difusa. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. V.1, p.139-162.

BARROSO, J. (1997). Evolução da Planície Costeira do Rio Paraíba do Sul – Seminário proferido no LCENG – CCT – UENF. Campos dos Goytacazes, RJ. Inédito.

BIFFI, G., SAVORANI, G. (1988). A monoqueima – aspectos técnicos, industriais e econômicos. Cerâmica. 34 (218): 45-60, 1988.

BIGARELLA, J. J.; BECKER, R. D.; SANTOS, G. F. (2009). Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais – fundamentos geológico-geográficos, alteração química e física das rochas, relevo cárstico e dômico. – 2ª ed., Florianópolis: ED. da UFSC.

BITENCOURT, E. R. (2004). Utilização de Matéria-Prima Alternativa na Fabricação de Tijolos de Argila Vermelha e Branca. 50f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. (1998). Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. Cerâmica Industrial, v. 3, p. 4-6, jul/dez.

BORASCHI, E. ; CUNHA, L. J. V. da; VIVONA, D. (1996). Engobes: características e Aplicações. Cerâmica Indústria, 01(01) MAR/ABR. São Paulo.

BOSHI, A. (2010) Queima de corpos cerâmicos. Disponível em: <http://centrالدaceramica.com.br/web/informa/dicas/queima.htm>. Acesso em 16/08/2010.

BRADY, N.C. (1989). Natureza e propriedades dos solos. Livraria Freitas Bastos, 7ª edição. p. 878. 1989.

CANTÓN, Y.; BENET, A. S.; QUERALT, I.; PINI, R. (2001). Weathering of a gypsum-calcareous mudstone under semi-arid environment at Tabernas, SE Spain: laboratory and field-based experimental approaches. *Catena*. 44. P.111-132.

CAPUTO, H. P. (2008). *Mecânica dos solos e suas aplicações*, volume 1: fundamentos. 6ª ed., ver. e ampl., [ 9.impr.] – Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARNEIRO, C. D. R., GONÇALVES, P.W., LOPES, O. R. 2009. O Ciclo das Rochas na Natureza. *Terra Didática*, 5(1): 50-62, Disponível em <http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/>. Acesso: 10/08/10.

CHIGIRA, M., OYAMA, T. Mechanism and effect of chemical weathering of sedimentary rocks. *Engineering Geology*. 55. P. 3-14. 1999.

CORDARO, R. A. (2007). A Importância do Conhecimento da Cerâmica Popular Brasileira na Formação do Profissional. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador.

CORRÊA, P. F. O Uso do Geoprocessamento na Elaboração de Documentos Cartográficos como Subsídio ao Processo de Zoneamento Ambiental na Bacia Hidrográfica Da Lagoa Feia no Município de Campos dos Goytacazes/RJ. (2003). 162p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Laboratório de Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

CPRM/RJ - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Ministério das Minas e Energia / Secretaria de Minas e Metalurgia / Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Projeto Rio de Janeiro, 2001. CD-ROM. Brasília.

CURI, N. (Coord.); LARACH, J.O.I.; KÄMPF, N.; MONIZ, A.C.; FONTES, L.E.F. (1993). *Vocabulário de Ciência do Solo*. Campinas: SBCS.

DANA, J.D. ; HURLBUT, C.S JR. (1976). *Manual de mineralogia*. Tradução: Franco, R. R. 3 ed. Vol.2. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro.

DELLA, V. P. (2005). Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz. 146p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DODD, A.; MURFIN, D. (1994). *Dictionary of ceramics*. 3rd edition. The Institute Of Minerals, Maney Publishing.

DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P.; MARTIN, L. (1981). Esquema evolutivo da sedimentação quaternária nas feições deltaicas dos rios São Francisco (SE/AL), Jequitinhonha (BA), Doce (ES) e Paraíba do Sul (RJ). *Revista Brasileira de Geociências*. 11 (4). p: 227–237.

DOUCHAUFOR, P. (1964). *Précis de pédologie* – 2ª edição. Paris: Masson & Cie. In: SUGUIO, K. *Rochas Sedimentares: Propriedades, Gênese, Importância Econômica*. São Paulo: Blücher, 2003.

DUARTE, L. C. *et al.* (2003). Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, Vol. 30, Nº 2, p.p. 3-15, Porto Alegre.

EMBRAPA. (2006). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 306 p.

EMILIANI, G. P.; CORBARA, F. (1999). *Tecnologia cerâmica*. Faenza: Editorial e Faenza Editrice, v.1.

ESLINGER, E., PEAVER, D. (1988) *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Course Notes. N.22,USA,351p.

FERRARI, A. L.; MELO, E. F.; VAZ, M. A. A.; DALCOMO, M.T.; BRENNER, T. L.; SILVA, V. P.; NASSAR, W. M. (1981) *Projeto Carta Geológica do Rio de Janeiro – Bloco Campos - Relatórios Técnicos*, volume I – DRM – Geomitec, Geologia e Mineração Trabalhos Técnicos Ltda. 172p.

FEITOSA-SANTANA, Cláudia *et al.* (2006). Espaço de cores. *Psicologia USP*, São Paulo, v.17, n.04, p.35-62.

FIRING (2010) Disponível em: [http://www.u.arizona.edu/ic/mse257/class\\_notes/firing.html](http://www.u.arizona.edu/ic/mse257/class_notes/firing.html). Acesso em: 20/ 08/ 2010.

FONSECA, M. J. G. *et al.* ( 1998). *Mapa geológico do estado do rio de janeiro*. Rio de Janeiro: DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. 141p.

FONSECA, A. C. – *Geoquímica dos Solos*. (2009). In: GUERRA, A. J. T.; SILVA, A. S.; BOTELHO, R. G. M. (Organizadores) *Erosão e conservação dos solos: conceitos, temas e aplicações*. – 4ª ed. – Rio de Janeiro. Bertrand Brasil. p. 165 - 194.

FLORES, A. O que é engobe. *Laboratório de Cerâmica Artística à Distância – LACAD*. <http://www.ufrgs.br/lacad/revetengobe.html>. Acesso em 04/08/2009.

FRIGOLA, D. R. (2002). *Cerâmica*. 1ª edição – Lisboa. Editorial Estampa. p.143.

FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA,N. (2006). Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 418. p. 255 – 258.

HUNT. R. E. (1984). *Geotechnical engineering investigation manual*. McGraw- Hill, USA. p. 983.

GALESI, D. F.; NETO, C. L.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. (2005). Caracterização das principais argilas utilizadas em engobes para revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 10 (3) Maio/ Junho.

GIARDULLO,C.; GIARDULLO, P.; SANTOS, U. P. (2005). *O nosso livro de cerâmica: Introdução à técnica para cerâmica artística*. Primeira edição. São Paulo.

GRAYSON, Martin. (1985). *Encyclopedia of glass, ceramic, and cement*. JohnWiley & Sons.

GODOY, R.C; SABARIZ, A. L, SCHIAVON, M. A. VIEIRA, A.; MORELLI, M.R. BRAGA, A. M.; Contribuições tecnológicas para o artesanato de cerâmica do vale do Jequitinhonha em Minas Gerais. Revista Brasileira de Tecnologia Cerâmica. Ano 1,nº4. Agost./set.2005.

GOODMAN, R. E. (1993). Engineering geology: rock in engineering construction. John Wiley. New York, p. 412.

GUERRA, A.J.T.;BOTELHO, R. G. M. (1996). Características e propriedades dos solos relevantes para os estudos pelológicos e análise dos processos erosivos. Anuário do Instituto de Geociências – V.19 - p. 93 – 114.

JACKSON, M. L. and SHERMAN, G. D. (1989). Chemical Weathering of Minerals in Soil. Adv. Agron. 5:219-318. 1953. In: SPOSITO. G. The Chemistry of Soils. New York; Oxford University Press, p. 277.

JACKSON, M. L. (1989). Clay transformation in soil genesis during the quaternary. Soil Sci. 99: 15 – 22. 1963. In: SPOSITO. G. The Chemistry of Soils. New York; Oxford University Press, p. 277.

JENNY, H. (1941). Factors of soil formation. 1ª ed.,New York, McGraw-Hill, p. 281.

KLUGG, H. P.; ALEXANDER, L. E. (1974). X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley &., p. 417.

KÖPPEN, W. (1936): Das geographische System der Klimate (Handbuch der Klimatologie, Bd. 1, Teil C).

LAMEGO, A.R. (1945). O Homem e o Brejo. Editora Lidador Ltda. Rio de Janeiro.230p. 2ª Ed.

LEINZ, V.; AMARAL, S.E. (1998). Geologia geral. São Paulo: Companhia Editora Nacional. 13 ed. rev.

LEPSCH, I. F. (1977). Solos: formação e conservação. São Paulo, Melhoramento. 160 p. (Série Prisma - Brasil).

LEPSCH, I. F. (2002). Solos: formação e conservação. São Paulo. Oficinas de Textos, p: 3 – 141.

LUCHESE, E.B.; FAVERO, L.O.B. LENZI, E. (2001). Fundamentos da química do solo. Rio de Janeiro: Freitas Bastos.

MARTIN, L; SUGUIO, K; FLEXOR, J. M; DOMINGUEZ, J. M. L; AZEVEDO, A.E.G. (1984). Evolução da Planície Costeira do Rio Paraíba do Sul durante o Quaternário: Influência das flutuações do nível do mar. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro - RJ. p 84-97.

MARTIN, L; SUGUIO, K; FLEXOR, J. M; DOMINGUEZ, J.M.L.(1997). Geologia do Quaternário Costeiro do Litoral Norte do Estado do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Belo Horizonte, co-edição CPRM e FAPESP. 112 p.

- MÁS, E. (2002). *Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha*, Editora Pólo Produções Ltda, São Paulo.
- MENDES, J.C. (1992). *Elementos de Estratigrafia*. São Paulo. Editora T A Queiroz, 572 p.
- MENDHAM, J. et al. Vogel (2002). *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro, LTC, 6ª ed., p. 462.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. (2002). *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: iEditora.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS. (2009). Edition. U. S. Dept. Agriculture Handbook 18 – Soil Survey Manual.
- MURRAY, H.H. (2000). Traditional and New Applications for Kaiolin, Smectite, and Paligorskite: A General Overview. *Applied Clay Science*, 17:207-221.
- NAHON, D. B. Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. John Wiley e Sons, Inc., p. 299. (1991). In: POLIVANOV, H. *Caracterização química, mineralógica, física e geotécnica de perfis de intemperismo desenvolvidos de gnaisses no rio de janeiro*. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências. 1998.
- NINA, K. (1999). *Raw materials for pigments, Fillers & Extenders*, 3rd ed. Published by Industrial Minerals Information Limited. United Kingdom.
- ODERICH, A. L.; KINDLEIN, W. (2007). Estudo para Formulação de Engobes para Decoração. 3º Workshop Design e Materiais. Porto Alegre.
- OHLWEILER, O. A. (1981). *Fundamentos de Análise Instrumental*. Rio de Janeiro, LTC. p.486.
- PACHECO, A.; QUIRINO, C.R.; SILVA, J.F.S.; CUNHA, I. C. N.; BUCHER, C. H. (2007). Efeito da idade e de fazenda sobre as características seminais e perímetro escrotal em touros de raça guzerá criados no norte e noroeste do Rio de Janeiro. *Asociación Latinoamericana de Producción Animal*. Vol. 15, Núm. 4: 165-173..
- PAES MOTHÉ, L. (2004). *Avaliação das Condições Ideais para a Produção de Metacaulinita através da Análise da sua Atividade Pozolânica*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 86p.
- PEDRASSANI, J. (2005). *Manual de Preparação de Esmaltes e Engobes*. São Paulo. Ed. Faenza Editrice do Brasil Ltda. p. 1- 186.
- PÉDRO, G. (1998). Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique. *Ver. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 2 (10):p.457-470. 1968. In: POLIVANOV, H. *Caracterização Química, Mineralógica, Física e Geotécnica de Perfis de Intemperismo Desenvolvidos de Gnaisses no Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências.



PENEDO, E.; COSTA, S.S. (1999). SENAC. DN. OFICINA: Cerâmica. Rio de Janeiro: Ed. Senac Nacional. 120 p. Il.

PEREIRA, A. R. P.; SILVA, M. J. de S. F.; OLIVEIRA, J. A. dos S. (2007). Análise Química de Pigmentos Minerais Naturais de Itabirito (MG). *Cerâmica* 53.p.35-41.

POLIVANOV, H. (1998). Caracterização Química, Mineralógica, Física e Geotécnica de Perfis de Intemperismo Desenvolvidos de Gnaisses no Rio de Janeiro. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências.

PRADO, H. (2005). Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação, levantamento, manejo. Piracicaba: Rev. e ampl.

PRESS, F.; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. (2006). Para entender a Terra; tradução Rualdo Menegat et al. – 4.ed. – Porto Alegre: Bookman. p. 656.

RAMOS, I.S. (2000). Delimitação, Caracterização e Cubagem da Região de exploração de argila no Município de Campos dos Goytacazes. Dissertação de Mestrado em Ciências de Engenharia - Geotecnia. Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 83p.

RAMOS, I. S. (2006). Os depósitos silto-argilosos da planície de inundação do Rio Paraíba do Sul, em Campos dos Goytacazes/RJ, como fonte de materiais para a indústria de cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S. B. – Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações. Lavras: Editora UFLA, 2005. p. 192.

ROSSI, M. A. P. Glossário cerâmico. Disponível em: <http://www.portorossi.art.br/web%20glossario.html>. Acesso em 04/08/2009.

SALOMÃO, F. X. T & ANTUNES, F. S. (1998). Solos. In: OLIVEIRA, A. M. S. & BRITO, S. N. A. (Editores) Geologia de engenharia. São Paulo. ABGE, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. Capítulo 6, pp- 87-99.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. (2005). Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5.ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 92 p.

SANTOS, P.S. (1989). Ciência e tecnologia das argilas. 2 ed. São Paulo, Edgard Blucher. v. 01.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. (1991). Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization. VCH, p.31 - 32.

SIMONSON, R.W. (1997). Outline of a generalized theory of soil genesis. *Soil Sci. Soc. Am. Pro.*, 23:152-156, 1959. In: RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S. B.; CÔRREA, G. F. (Editores) Pedologia: base para distinção de ambientes. Viçosa: NEPUT, p. 367.

SINDICATO DA INDÚSTRIA CERÂMICA PARA CONSTRUÇÃO DE CAMPOS DOS GOYTACAZES -RJ- SICCC (2011). Informação Verbal.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. (1992). Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing, 4ª ed., p. 700.

SHEPARD, A. O.(1976). Ceramics for the archaeologist. Washington, D.C. Carnegie Institution of Washington p.150.

SPOSITO. G.(1989). The chemistry of soils. New York; Oxford University Press, p. 277.

SOUZA, G., P. (2001). Estudo do efeito do resíduo borra de petróleo encapsulada sobre a densificação de massas cerâmicas argilosas. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

SOUZA-LIMA, W & HANSI JUNIOR, J.P. (2003). Bacias sedimentares brasileiras. Bacias da Margem continental. Revista da Fundação Phoenix, Aracajú, 50: 1-6.

SUGUIO, K. (2002). A origem da planície de inundação do Rio Paraíba do Sul. Palestra proferida no I Seminário de Cerâmica. UENF – Campos dos Goytacazes/RJ. Inédito.

SUGUIO, K. (2003). Rochas Sedimentares: Propriedades, Gênese, Importância Econômica. São Paulo: Blücher.

TARDY,K. Géochimie des altératios. Etude des Arènes et des laux de quelques Massifs Cristallins d' Europe et d' Afrique. Mém.Serv. Carte Géol. Assace Lorraine, Strausbourg,31,199p. (1969). In: POLIVANOV, H. Caracterização Química, Mineralógica, Física e Geotécnica de Perfis de Intemperismo Desenvolvidos de Gnaisses no Rio de Janeiro. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências. 1998.

TERZAGHI, K. e PECK, R. B. (1962). Mecânica dos solos na prática da engenharia. Editora Ao Livro Técnico S.A.  
THE VOICE OF COLOR®. Disponível em: < [www.voiceofcolor.com](http://www.voiceofcolor.com) > Acesso em:07/08/10.

TODOR, D. N. (1976). Thermal Analysis of Minerals. Inglaterra: Abacus Press. p. 256.

TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B.; MELFI, A. J. (2000). Intemperismo e formação do solo. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD,T. R.;TAIOLI,F. Decifrando a Terra. São Paulo. 2000.

TOLEDO, R. (2003). Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. 315p.

VALENCIA, Edison, MILLÁN, Maria S. (2005). Diferencias de color entre dos ejemplares del atlas de color Munsell. *Óptica Pura y Aplicada*, Espana, v.38, n.02, p.57-65.

VERDUCH, A.G. (1984). Algunos conceptos básicos de La coccion rápida. *Bol.Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 23 (6): 387-392.

VIEIRA, L. S. (1975). *Manual da ciência do solo*. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres.

VIEIRA, C. M. F. (2001) Caracterização de argilas de Campos dos Goytacazes/RJ visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 174p.

VIEIRA, C. M. F., TERRONES, L. A., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S.N. (2007). Caracterização e efeito da fração granulométrica < 2 $\mu$ m no comportamento de queima de uma argila. *Cerâmica* 53. p. 249-254.

WATTERS, R. J. (1997). The Effects of Weathering on Rock Masses. Characterization of Weak and Weathered Rock Masses. Association of Engineering Geologists – Annual Meeting, Portland. p. 37-52.

XAVIER, G. C; SABOYA, F. A. J. (2002) Massa Cerâmica com Resíduo de Granito: Análise Estatística dos Resultados por Planejamento Fatorial 3<sup>2</sup>. Anais do 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo - SP.

ZANNINI, P. (2003). *Colore Pigmenti e Colorazione*. In: *Ceramica*, Published by Società Ceramica Italiana Moderna; 1<sup>a</sup> ed., Italia.