

ESTUDO DO SAZONAMENTO DE ARGILAS PARA A UTILIZAÇÃO NA
INDÚSTRIA CERÂMICA

Roberta Gaidzinski

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luis Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

Dr. Jamil Duailibi Filho, D.Sc.

Prof. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

Dra. Patrícia Osterreicher-Cunha, D.Sc.

Prof. Franklin dos Santos Antunes, D.Sc.

Prof. Anselmo Ortega Boschi, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
OUTUBRO DE 2006

GAIDZINSKI, ROBERTA

Fatores envolvidos no sazonalamento e suas
implicações nas propriedades de argilas para a
Indústria Cerâmica [Rio de Janeiro] 2006

XXIII, 179 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Sazonamento de Argilas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais,
Alcione Gaidzinski e Angela Maria Pinheiro Gaidzinski.
À Deus,
pela força nos momentos difíceis, que não foram poucos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus Orientadores Prof. Luís Marcelo Marques Tavares e Jamil Duailibi Filho por todo o apoio e incentivo ao longo destes anos de Mestrado e Doutorado.

A Patrícia Osterreicher Cunha, pesquisadora do Laboratório de Microbiologia Ambiental da PUC-RJ, não só pela orientação nos ensaios biológicos da Tese, mas também pela amizade adquirida durante tantos meses de convivência.

Ao Prof. Franklin Antunes do Departamento de Geotecnia da PUC-RJ pela paciência no esclarecimento de tantas dúvidas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, na forma de concessão de bolsa.

Aos seguintes funcionários do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), que muito me ajudaram na realização deste trabalho: Eng. José Roberto Albuquerque Gonçalves e técnico Sidnei dos Reis Pereira do Laboratório de Materiais de Construção Civil pela prensagem de muitos corpos-de-prova. Aos chefes da Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais Marise Varella de Oliveira e Antônio Souto. Ao Dr. José Brant e Eng. Nilza Oliveira Moutinho da Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais pela realização dos ensaios de Difração de Raios-X, ao Técnico Marcelo Honório Virgulino pelos ensaios de resistência mecânica e ao técnico Fábio pelas análises de área superficial específica (BET).

Ao Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus do Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ pela irradiação das amostras.

Ao Prof. Romildo Dias Toledo Filho do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ pela utilização das câmaras climatizadas para a realização dos ensaios de sazonalidade em condições controladas.

Ao Técnico Luiz Carlos do Laboratório de Geotecnia da UFRJ pelo auxílio nos ensaios de plasticidade.

Ao Técnico Ozório Luiz da Silva do Departamento de Geologia da UFRJ pelo tratamento das amostras para a Difração de Raios-X.

Ao Gerente Técnico do Centro Cerâmico do Brasil (CCB) Eng. Marcelo Dias Caridade pela coleta de amostras de argila em Santa Gertrudes - SP. Ao Prof. Dr. Carlos Mauricio Fontes Vieira da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) pela coleta de amostras de argila no Município de Campos dos Goytacazes - RJ.

A Doutoranda do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE Marília Sérgio pela utilização do forno para a sinterização dos corpos-de-prova.

Ao técnico Amadeu da Silva do Laboratório de Dados meteorológicos da UFRJ pelos dados de temperaturas médias diárias da Estação da Ilha do Fundão.

Ao meu marido Sandoval Marques Rodrigues Silva, que muito me ajudou na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Mineral: Marko Crowell da Silva, Emerson Reikdal Cunha, Rafael, Carlos, Rodrigo Carvalho, Isabel, e em especial ao aluno de Iniciação científica Leandro Couto Rosa que muito me auxiliou em grande parte dos ensaios realizados neste trabalho. Aos técnicos Jacintho da Silva Teixeira e João Augusto Gomes.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FATORES ENVOLVIDOS NO SAZONAMENTO E SUAS IMPLICAÇÕES NAS
PROPRIEDADES DE ARGILAS PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA

Roberta Gaidzinski

Outubro/2006

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Jamil Duailibi Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo o estudo do sazonalamento de argilas utilizadas na Indústria Cerâmica, analisando os prováveis mecanismos envolvidos e suas implicações nas propriedades tecnológicas das matérias-primas. Além disso, também foi analisada a influência da ação de microrganismos no sazonalamento, já que a literatura cita os mecanismos biológicos como um dos mais importantes. O estudo do sazonalamento foi realizado por meio da exposição de quatro diferentes tipos de argilas em local aberto e em local fechado durante o período de seis meses. Coletas periódicas de amostras foram realizadas para monitorar as alterações sofridas nas propriedades físicas, químicas, microbiológicas e tecnológicas das amostras com o tempo de exposição. Para o estudo da ação biológica no sazonalamento, amostras de argilas foram esterilizadas com a utilização de dois métodos. Após a esterilização, as amostras permaneceram estocadas durante o período de seis meses. Ao final deste período, foram realizados ensaios a fim de comparar com os resultados das amostras não estéreis. Também foi feita uma avaliação do efeito da temperatura e da umidade no sazonalamento por meio da exposição de amostras de argila em condições controladas em laboratório.

A exposição das argilas ao sazonalamento proporcionou uma melhoria significativa nas propriedades tecnológicas das amostras durante o período total do ensaio. Os resultados também revelaram a existência de épocas do ano mais favoráveis ao sazonalamento. Os ensaios com amostras estéreis confirmaram a importância da ação de microrganismos no sazonalamento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INVOLVED FACTORS IN AGING PROCESS AND ITS IMPLICATIONS IN THE
PROPERTIES OF CLAYS FOR THE CERAMIC INDUSTRY

Roberta Gaidzinski

October/2006

Advisors: Luís Marcelo Marques Tavares

Jamil Duailibi Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This investigation aims at studying the aging process of clays used in the Ceramic Industry, analyzing the probable mechanisms involved and their implications in the technological properties of the raw materials. Moreover, the influence of the action of microorganisms in the aging process of clays was analyzed, since literature cites the biological mechanisms as some of the most important. The study of the aging process was carried through by means of the exposition of four different types of clays both in open and closed places during the period of six months. Periodic samplings were carried out to monitor the changes in physical, chemical, microbiological and technological properties of the samples with time of exposure. For the study of the biological action in the aging process, samples of clays were sterilized using two methods. After sterilization, the samples remained stored during the period of six months. To the end of this period, assays were carried through in order to compare results with those of the unsterilized samples.

The exposition of clays to aging provided a significant improvement in the technological properties of the samples during the total period of the assay. The results demonstrated the existence of periods of the year that were most favorable to the aging process. The assays with sterilized samples confirmed the importance of the action of microorganisms in the aging process.

ÍNDICE

FICHA CATALOGRÁFICA.....	ii
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Argila e Argilomineral.....	5
2.2. Estrutura cristalina dos argilominerais.....	6
2.3. Propriedades dos argilominerais.....	10
2.3.1. Capacidade de troca de íons.....	10
2.3.2. Carga superficial.....	12
2.3.3. pH.....	12
2.3.4. Potencial de oxidação e redução.....	14
2.3.5. Plasticidade.....	16
2.3.6. Índice de atividade de Skempton.....	20
2.4. Interações entre partículas de argilas.....	21
2.5. Matéria orgânica.....	23
2.6. Formação de argilominerais.....	24
2.6.1. Diagênese.....	25
2.6.2. Intemperismo.....	25
2.6.3. Hidrotermal.....	28
2.7. Considerações sobre as argilas utilizadas no trabalho.....	29
2.7.1. Pólo Cerâmico de Itaboraí-RJ.....	29
2.7.2. Pólo Cerâmico de Campos dos Goytacazes-RJ.....	30
2.7.3. Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes-SP.....	31
2.8. Preparação de argilas.....	33
2.8.1. Sistema de homogeneização por formação de pilhas.....	34
2.8.2. Processo de sazonalidade de argilas.....	36
2.8.3. Utilização de aditivos químicos.....	42

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. Coleta de amostras.....	45
3.2. Exposição das argilas ao sazonalmento.....	48
3.3. Esterilização das argilas.....	50
3.4. Exposição das argilas no laboratório em condições controladas de temperatura e umidade.....	53
3.5. Técnicas de caracterização das matérias-primas.....	54
3.5.1. Caracterização Mineralógica.....	54
3.5.2. Caracterização Química.....	55
3.5.3. Caracterização Física.....	57
3.5.4. Caracterização Biológica.....	58
3.5.5. Ensaio tecnológicos de queima das amostras.....	60
3.6. Tratamento estatístico dos dados.....	63
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1. Caracterização das argilas.....	65
4.1.1. Caracterização Mineralógica.....	65
4.1.2. Análise Química.....	74
4.1.3. Caracterização Física e Química.....	75
4.1.4. Caracterização microbiológica e índice de atividade de Skempton.....	78
4.1.5. Caracterização tecnológica.....	79
4.2. Exposição das argilas ao sazonalmento em local fechado e local aberto.....	81
4.2.1. Argila de Campos dos Goytacazes: ensaios preliminares.....	81
4.2.2. Argila vermelha de Itaboraí-RJ.....	92
4.2.3. Argila verde de Itaboraí-RJ.....	104
4.2.4. Argila de Santa Gertrudes – SP.....	114
4.2.5. Considerações finais.....	124
4.3. Esterilização das argilas.....	134
4.3.1. Argila Vermelha de Itaboraí – RJ.....	134
4.3.2. Argila verde de Itaboraí – RJ.....	139
4.3.3. Argila Santa Gertrudes – SP.....	142
4.3.4. Considerações finais.....	145
4.4. Exposição das argilas no laboratório em condições controladas de temperatura e umidade.....	147

4.4.1. Argila de Campos dos Goytacazes-RJ.....	147
4.4.2. Argila de Rio Verde-MS.....	151
4.4.3. Considerações finais.....	154
4.5. Considerações finais dos resultados.....	155
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	160
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	164
ANEXO.....	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: (a) tetraedro SiO ₄ isolado e (b) camada de tetraedros dispostos em rede hexagonal.....	6
Figura 2.2: (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas.....	7
Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura cristalina da Caulinita e da Ilita...	9
Figura 2.4: Valores de Eh (mV) que caracterizam a predominância dos processos de oxidação e redução dos solos e sedimentos em pH 7 (Patrick et al., 1996)	15
Figura 2.5: Esquema representativo dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de caulinita (Santos, 1989).....	22
Figura 2.6: Estrutura química dos principais ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica de argilas.....	23
Figura 2.7: Empilhamento por camadas lineares.....	35
Figura 3.1: Imagens registradas na Jazida durante a coleta de amostras.....	48
Figura 3.2: Esquema representativo do ensaio de plaqueamento das amostras (Osterreicher, 2004).....	51
Figura 3.3: Esquema representativo do ensaio de atividade enzimática (Osterreicher, 2004).....	59
Figura 3.4: Reação de conversão enzimática do FDA a fluoresceína (Adam & Duncan, 2001).....	60

Figura 4.1: Difrátogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila de Campos dos Goytacazes.....	66
Figura 4.2: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila de Campos dos Goytacazes.....	67
Figura 4.3: Difrátogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila vermelha de Itaboraí-RJ.....	68
Figura 4.4: Difrátogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila verde de Itaboraí-RJ.....	69
Figura 4.5: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila vermelha de Itaboraí-RJ.....	70
Figura 4.6: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila verde de Itaboraí-RJ.....	70
Figura 4.7: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila de Santa Gertrudes-SP.....	71
Figura 4.8: Difrátogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila de Santa Gertrudes-SP.....	72
Figura 4.9: Difrátogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila de Rio Verde-MS.....	73
Figura 4.10: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila de Rio Verde-MS.....	74

Figura 4.11: Precipitação mensal e temperatura média no período de exposição da argila de Campos-RJ ao sazonalmento.....	87
Figura 4.12: Variação da atividade enzimática normalizada da argila com o tempo de exposição das amostras ao sazonalmento em local fechado e aberto	88
Figura 4.13: Variação da resistência mecânica da argila com o tempo de exposição das amostras ao sazonalmento em local fechado e local aberto.....	90
Figura 4.14: Precipitação mensal e temperatura média do período de seis meses de exposição das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ ao sazonalmento.....	99
Figura 4.15: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila vermelha expostas ao sazonalmento em local fechado.....	103
Figura 4.16: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila vermelha expostas ao sazonalmento em local fechado.....	103
Figura 4.17: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	112
Figura 4.18: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	113
Figura 4.19: Precipitação mensal e temperatura média do período de seis meses de exposição das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP ao sazonalmento.....	119

Figura 4.20: Variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado.....	123
Figura 4.21: Variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto.....	123
Figura 4.22: Aumento máximo na resistência mecânica a verde das três argilas em relação à amostra inicial.....	124
Figura 4.23: Variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado	125
Figura 4.24: Variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto.....	126
Figura 4.25: Variação do teor de umidade das três argilas com o tempo de exposição ao sazonalmento em local fechado.....	126
Figura 4.26: Variação do teor de umidade das três argilas com o tempo de exposição ao sazonalmento em local aberto.....	127
Figura 4.27: Variação da atividade enzimática em aerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto.....	130

Figura 4.28: Variação da atividade enzimática em anaerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto.....	130
Figura 4.29: Variação da atividade enzimática em aerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado.....	131
Figura 4.30: Variação da atividade enzimática em anaerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: CTC para argilominerais e ácidos orgânicos (Costa, 2002).....	11
Tabela 2.2: Faixa de variação da água de plasticidade de alguns argilominerais (Santos, 1989).....	17
Tabela 2.3: Atividade de argilominerais segundo Skempton (Pessoa, 2004).....	21
Tabela 3.1 - Tabela de Análise de Variância (ANOVA).....	64
Tabela 4.1: Composição química das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS (% em peso).....	75
Tabela 4.2: Caracterização física das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS.....	77
Tabela 4.3: Caracterização química das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS.....	77
Tabela 4.4: Caracterização microbiológica e índice de atividade de Skempton das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS	79
Tabela 4.5: Caracterização tecnológica das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS.....	80
Tabela 4.6: Atividade enzimática inicial da argila de Campos-RJ.....	81
Tabela 4.7: Caracterização química e microbiológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalimento em local fechado.....	82
Tabela 4.8: Capacidade de troca de cátions e plasticidade das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalimento em local fechado.....	82

Tabela 4.9: Caracterização tecnológica de queima das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	83
Tabela 4.10: Caracterização química e microbiológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	85
Tabela 4.11: Capacidade de troca de cátions e plasticidade das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	85
Tabela 4.12: Caracterização tecnológica de queima das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	86
Tabela 4.13: Precipitação mensal e temperatura média no período de exposição da argila de Campos-RJ ao sazonalmento.....	87
Tabela 4.14: Índice de plasticidade e resistência mecânica a verde das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP.....	92
Tabela 4.15: Caracterização química e biológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	93
Tabela 4.16: Caracterização tecnológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	93
Tabela 4.17: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	94
Tabela 4.18: Caracterização química e biológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	97
Tabela 4.19: Caracterização tecnológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	97

Tabela 4.20: Precipitação mensal e temperatura média do período de exposição das amostras de argila vermelha de Itaboraí ao sazonalimento.....	98
Tabela 4.21: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local aberto.....	100
Tabela 4.22: Caracterização química e biológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local fechado.....	105
Tabela 4.23: Caracterização tecnológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local fechado.....	105
Tabela 4.24: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local fechado.....	106
Tabela 4.25: Caracterização química e biológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local aberto.....	108
Tabela 4.26: Caracterização tecnológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local aberto.....	108
Tabela 4.27: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalimento em local aberto.....	110
Tabela 4.28: Caracterização química e biológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalimento em local fechado.....	115
Tabela 4.29: Caracterização tecnológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalimento em local fechado.....	115
Tabela 4.30: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalimento em local fechado.....	116

Tabela 4.31: Caracterização química e biológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento em local aberto.....	117
Tabela 4.32: Caracterização tecnológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento em local aberto.....	117
Tabela 4.33: Precipitação mensal e temperatura média do período de exposição das amostras de argila de Santa Gertrudes ao sazonalmento.....	118
Tabela 4.34: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento em local aberto.....	121
Tabela 4.35: Valores de K_i e K_r das amostras inicial e após a exposição ao sazonalmento durante seis meses em local aberto e local fechado.....	134
Tabela 4.36: Caracterização química e microbiológica da argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.....	136
Tabela 4.37: Caracterização tecnológica da argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.....	136
Tabela 4.38: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.....	137
Tabela 4.39: Caracterização química e microbiológica da argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.....	140
Tabela 4.40: Caracterização tecnológica da argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.....	140
Tabela 4.41: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.....	141

Tabela 4.42: Caracterização química e microbiológica da argila de Santa Gertrudes-SP inicial e após a esterilização.....	143
Tabela 4.43: Caracterização tecnológica da argila de Santa Gertrudes-SP inicial e após a esterilização.....	143
Tabela 4.44: Capacidade de troca de cátions das amostras de argila de Santa Gertrudes - SP inicial e após a esterilização.....	145
Tabela 4.45: Caracterização física, química e microbiológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas sob condições controladas em laboratório.....	148
Tabela 4.46: Caracterização tecnológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas sob condições controladas em laboratório.....	149
Tabela 4.47: Caracterização física, química e microbiológica das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas sob condições controladas em laboratório.....	152
Tabela 4.48: Caracterização tecnológica das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas sob condições controladas em laboratório.....	153
Tabela I: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas ao sazonalamento.....	172
Tabela II: Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica após a sinterização das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas ao sazonalamento.....	172
Tabela III: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento.....	172

Tabela IV: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	173
Tabela V: Análise granulométrica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	173
Tabela VI: Análise granulométrica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	173
Tabela VII: Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	174
Tabela VIII: Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	174
Tabela IX: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	174
Tabela X: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	174
Tabela XI: Análise granulométrica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado.....	175
Tabela XII: Análise granulométrica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local aberto.....	175
Tabela XIII: Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica a verde das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	175
Tabela XIV: Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento.....	176

Tabela XV: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento.....	176
Tabela XVI: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento..	176
Tabela XVII: Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica a verde das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento.....	176
Tabela XVIII: Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento.....	177
Tabela XIX: Análise granulométrica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento em local fechado.....	177
Tabela XX: Análise granulométrica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento em local aberto.....	177
Tabela XXI: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas nas câmaras (-4 e 40°C).....	178
Tabela XXII: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas nas câmaras (-4 e 40°C).....	178
Tabela XXIII: Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica após a sinterização das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas nas câmaras (-4 e 40°C).....	178
Tabela XXIV: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas nas câmaras (-4 e 40°C).....	178

Tabela XXV: Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas nas câmaras (-4 e 40°C)..... 179

Tabela XXVI: Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica após a sinterização das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas nas câmaras(-4 e 40°C)..... 179

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O Setor Cerâmico representa cerca de 1% do PIB, sendo o Segmento de Cerâmica Vermelha responsável por cerca de 40% desta participação. Segundo dados do Anuário Brasileiro de Cerâmica 2006, editado pela Associação Brasileira de Cerâmica, o Segmento de Cerâmica Vermelha é composto por cerca de 5.500 empresas, gerando cerca de 400.000 empregos diretos e um faturamento anual de 6,0 bilhões de reais. Estima-se que a quantidade de matéria-prima processada esteja em torno de 123 milhões de toneladas ao ano, e o número de peças produzidas de 79,2 bilhões por ano. O Segmento de Cerâmica de Revestimentos possui 94 empresas que operam 117 plantas industriais. Estas empresas geram aproximadamente 25 mil empregos diretos e cerca de 250 mil empregos indiretos em toda a cadeia produtiva. O país detém o segundo maior mercado consumidor do mundo e é o quarto exportador e produtor mundial de revestimentos cerâmicos e o segundo fornecedor de cerâmica para o mercado norte-americano, atrás somente da Itália. Os revestimentos cerâmicos brasileiros são exportados para mais de 150 países. Estas exportações representam saldos líquidos na balança comercial brasileira (Anuário Brasileiro de Cerâmica 2006).

Dentre as principais questões que afetam o Setor Cerâmico, principalmente o Segmento de Cerâmica Vermelha, destacam-se a baixa qualidade dos produtos observada em uma parcela significativa da produção, traduzida pelas grandes variações dimensionais e baixa resistência mecânica observadas. Este fato gera grandes perdas durante o processo produtivo e permite, cada vez mais, a entrada de produtos alternativos como o bloco de concreto e telhas de concreto, de plástico e de metal.

São escassos os estudos e levantamentos sobre este Setor. Pouco se conhece sobre as matérias-primas argilosas e reservas disponíveis. No caso do Segmento de Cerâmica Vermelha ainda predomina, muitas vezes, o empirismo em todas as fases do processo produtivo. Verifica-se uma grande defasagem tecnológica em todas as quatro etapas básicas, a saber: preparo das matérias-primas, conformação, secagem e queima.

Com relação à preparação da massa, é prática comum das empresas européias realizarem o pré-preparo das matérias-primas antes da preparação propriamente dita das

misturas. Este pré-preparo consiste da extração racional das argilas, homogeneização e estocagem das mesmas, através do sistema de formação de pilhas, onde estas ficam expostas ao sazonalamento por determinados períodos de tempo que podem chegar a um ano.

Segundo Zandonadi & Ioshimoto (1991), sazonalamento consiste na estocagem de argila a céu aberto em períodos de tempo que variam de seis meses a dois anos. A exposição do material extraído às intempéries provoca a lavagem de sais solúveis, o alívio de tensões nos blocos de argilas, melhora sua plasticidade e provoca a homogeneização da distribuição de umidade. As argilas são depositadas em camadas nos pátios das indústrias, onde a espessura e alternância das camadas dependem dos tipos de argilas e das propriedades desejadas da mistura final. Este processo confere às argilas características tecnológicas superiores àquelas do material diretamente extraído da jazida. A melhor trabalhabilidade das mesmas nos equipamentos de conformação e nas demais etapas do processo produtivo proporciona ganhos de produtividade, permitindo melhorias significativas na qualidade do produto final.

Trabalho de Mestrado realizado anteriormente demonstrou a contribuição da etapa do sazonalamento no processo de fabricação de produtos cerâmicos à base de argilas. Para a realização deste trabalho foram construídas pilhas de homogeneização com argilas dos Municípios de Itaboraí e Rio Bonito-RJ contendo cerca de 200 toneladas. Os resultados revelaram melhorias nas propriedades das matérias-primas como plasticidade, resistência mecânica e absorção de água (Gaidzinski, 2002).

De acordo com estudo realizado pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) na Região Sudeste no ano de 1997, apenas 15% das empresas realizam parte da preparação da massa. Oitenta e cinco por cento das empresas extraem as argilas das jazidas, e as alimentam diretamente ao caixão alimentador que antecede o destorrador, laminador e equipamento de conformação do produto (extrusora). Como resultado, os produtos colocados no mercado são, com poucas exceções, de baixa qualidade, trazendo sérias conseqüências nas etapas posteriores do processo construtivo das edificações. O uso de matérias-primas heterogêneas torna praticamente impossível manter sob controle as etapas subseqüentes do processo produtivo.

Um estudo mais recente sobre o Segmento de Cerâmica Vermelha do Estado do Rio de Janeiro (Anicer & IBMEC Jr. Consultoria, 2005), confirmou que o sazonalamento continua pouco praticado pelas empresas, apesar de seus grandes benefícios para a qualidade e produtividade: somente 17% das empresas realizam o sazonalamento. Ainda

de acordo com este estudo, dentre as empresas que realizam a prática do sazonalamento, somente cerca de 20% o fazem por um período superior a doze meses. Sessenta por cento das empresas realizam o sazonalamento durante o período de seis e nove meses, e os 20% restantes o fazem no período entre nove e doze meses. O fato de o sazonalamento ser realizado por períodos de tempo mais curtos foi relacionado na pesquisa à indisponibilidade financeira da maioria das empresas no setor. O processo de sazonalamento de argilas em pilhas representa a imobilização de um investimento na empresa, uma vez que a matéria-prima pode ser utilizada somente após o término de um período de tempo relativamente longo.

Os mecanismos que atuam durante o processo de sazonalamento de argilas ainda não são suficientemente conhecidos. Acredita-se que fatores químicos como troca catiônica (modificação da carga elétrica e da superfície específica da argila) e oxidação da matéria orgânica e das piritas eventualmente presentes possuam importância neste processo. Fatores biológicos como ataque bacteriológico que resulta da excreção de polissacarídeos que atuam como ligantes entre as micelas argilosas, também parecem possuir grande importância (Abajo, 2000).

O presente trabalho tem como objetivo identificar os principais fatores que atuam no sazonalamento de argilas. Além disso, são quantificados os benefícios trazidos com a prática do sazonalamento nas propriedades físicas, químicas, biológicas e tecnológicas das matérias-primas. A compreensão dos mecanismos que atuam no sazonalamento de argilas poderá permitir uma aplicação mais eficaz dessa importante etapa do processamento cerâmico. A partir do entendimento destes mecanismos pode ser sugerida uma metodologia alternativa que acelere este processo e o torne mais eficiente e com menor custo. Uma metodologia de simples aplicação e com menor custo poderia contribuir de maneira significativa para o incremento da prática do sazonalamento nas indústrias cerâmicas. Por exemplo, a utilização de culturas de bactérias ativas como meio de acelerar este processo poderia permitir uma redução considerável dos períodos de sazonalamento. Porém, informações sobre a praticidade de melhorar as propriedades cerâmicas das argilas utilizando tratamento microbiológico ainda são escassas. Pouco é conhecido sobre a relativa eficiência de diferentes microrganismos ou de condições ótimas sob o qual se pode obter um efeito positivo nas propriedades da matéria-prima (Baranov et.al., 1985; Groudeva & Groudev, 1995; Vaiberg et.al., 1980). Por outro lado, a compreensão da relação entre as condições

climáticas e o benefício do sazonalimento de argilas pode permitir o seu uso mais racional e efetivo em diferentes regiões.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica. O capítulo 3 descreve os procedimentos experimentais utilizados no trabalho. Este capítulo encontra-se dividido em cinco partes: coleta de amostras de argilas (provenientes dos Municípios de Campos dos Goytacazes-RJ, Itaboraí-RJ e Santa Gertrudes-SP), ensaios de exposição das argilas ao sazonalimento em local fechado e aberto, ensaios de esterilização das argilas, e ensaios de exposição das argilas em laboratório sob condições controladas de temperatura e umidade. A última parte do capítulo apresenta ainda os ensaios de caracterização química, física, microbiológica e tecnológica das argilas.

O capítulo 4 apresenta os principais resultados e discussões obtidas no trabalho, sendo dividido em quatro partes: caracterização das argilas, exposição das argilas ao sazonalimento em local fechado e aberto, esterilização das argilas, e exposição das argilas em condições controladas de temperatura e umidade no laboratório.

O capítulo 5 mostra as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros sobre o tema.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Argila e Argilomineral

De acordo com os Comitês de nomenclatura da AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) e CMS (Clay Minerals Society), o termo argila refere-se a um material de ocorrência natural, o qual é composto, primariamente, por minerais de granulometria fina, os quais são geralmente plásticos com o apropriado teor de água e que endurecem quando secos ou calcinados. Os principais componentes são os argilominerais, os quais são os verdadeiros responsáveis pela plasticidade das argilas, podendo conter também outros materiais que impõem plasticidade e endurecem quando secos ou queimados. Além dos argilominerais, as argilas geralmente contêm outros materiais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não cristalinos (Guggenheim & Martin, 1995).

Os argilominerais encontram-se na forma de partículas cristalinas extremamente pequenas, de tamanho inferior a 2 μm e possuem ampla utilização industrial. As características importantes relativas às suas aplicações são tamanho e forma de partícula, área superficial, carga superficial, e algumas propriedades específicas a aplicações particulares, incluindo viscosidade, cor, plasticidade, resistência do corpo queimado e verde, absorção, abrasão e pH. Diversas propriedades dos argilominerais estão diretamente associadas à sua estrutura cristalina e química (Konta, 1995).

Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de vários argilominerais. Suas propriedades e características variam de acordo com seus componentes e tipo de formação (Santos, 1989). Isto faz com que existam inúmeras denominações e nomenclaturas para as argilas de acordo com a região onde são encontradas e tipo de utilização a que são destinadas: indústrias, componentes agrícolas, etc.

2.2 – Estrutura cristalina dos argilominerais

Nas redes atômicas da maioria dos argilominerais estão presentes basicamente dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais (Moore & Reynolds, 1989).

Os filosilicatos, como todos os demais grupos de silicatos, são constituídos por uma unidade estrutural Si-O, que é um tetraedro de coordenação com o Si ao centro e quatro oxigênios em cada um dos vértices do tetraedro. O tetraedro Si-O se encontra eletricamente descompensado, pois o Si possui quatro cargas positivas frente a oito negativas dos quatro oxigênios dos vértices. Por isto, deverá se unir a outros cátions para neutralizar as cargas (Theng, 1979). O cátion predominante é o silício (Si^{4+}) e pode ser substituído, mais freqüentemente por alumínio (Al^{3+}) e, ocasionalmente, por ferro (Fe^{3+}).

Nestas estruturas, cada vértice da face basal pertence a dois tetraedros vizinhos (cada oxigênio se coordena a dois silícios), originando uma folha de tetraedros, de extensão infinita e fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (Figura 2.1) (Theng, 1979).

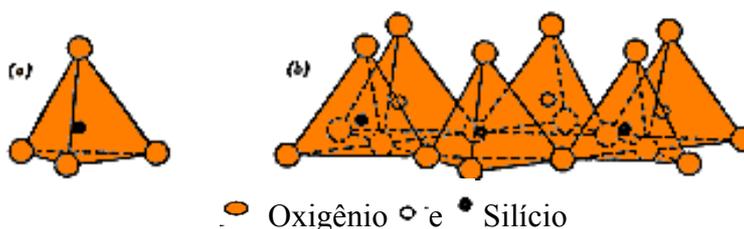


Figura 2.1: (a) tetraedro SiO_4 isolado e (b) camada de tetraedros dispostos em rede hexagonal

Os tetraedros, no caso dos filosilicatos, compartilham seu vértice superior com um octaedro de coordenação, com Al e/ou Mg no centro e O e/ou OH nos seis vértices. Os octaedros são bipirâmides com seu plano equatorial quadrado e todas suas faces triângulos equiláteros iguais. Estes octaedros também se encontram descompensados eletricamente (duas cargas positivas se o cátion octaédrico é o Mg, ou três se o cátion é o Al, frente às doze possíveis cargas negativas que podem suportar os seis vértices). Para a neutralização das cargas, seus vértices são compartilhados entre si, formando uma folha de octaedros (Figura 2.2) (Theng, 1979).

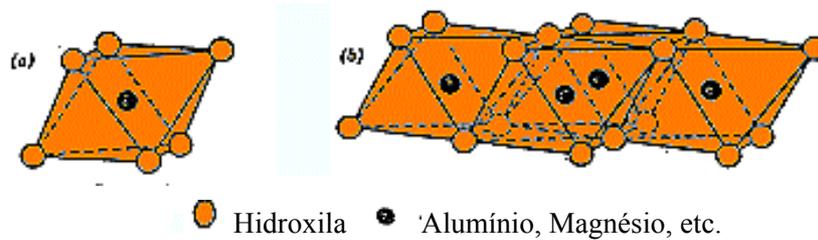


Figura 2.2: (a) unidade octaédrica isolada e (b) folha de unidades octaédricas

A combinação de uma folha octaédrica com uma ou duas tetraédricas é denominada camada unitária. Em uma camada, as unidades estruturais (tetraédricas e octaédricas) unem-se por ligações covalentes. As camadas de tetraedros e octaedros se acoplam originando lamelas, que ao repetir-se formam a estrutura cristalina. A distância entre um plano de uma camada e o plano correspondente da camada seguinte é denominado espaçamento basal ou distância interplanar d .

As camadas da rede cristalina são mantidas unidas por forças de Van der Waals, o que favorece a clivagem no plano basal, paralelo às lamelas. Quanto maior o espaçamento basal, maior a flexibilidade e mais fraca a ligação (Moore & Reynolds, 1989). Em alguns filosilicatos, as lamelas não são eletricamente neutras devido às substituições de uns cátions por outros de distinta carga (substituições isomórficas). O balanço de carga se mantém pela presença, no espaço interlamelar de cátions individuais (como por exemplo, o grupo das micas), cátions hidratados (como nas vermiculitas e esmectitas) ou grupos hidroxila coordenados octaedricamente, similares às folhas octaédricas, como sucede nas cloritas. Os cátions interlamelares mais freqüentes são metais alcalinos (Na e K) ou alcalino terrosos (Mg e Ca).

Os filosilicatos podem estar formados por uma folha tetraédrica mais uma folha octaédrica, e se denominam bilamelares (1:1, ou T:O). Podem estar formados também por três folhas: uma octaédrica e duas tetraédricas, e se denominam trilamelares (2:1 ou T:O:T). De acordo com o número e a razão de folhas em uma camada estrutural fundamental, com as substituições catiônicas existentes nos octaedros e tetraedros e com a carga resultante das camadas, os argilominerais cristalinos são classificados em sete grupos (Santos, 1989):

1. O grupo da Caulinita e Serpentina
2. O grupo das Micas ou Ilitas
3. O grupo das Vermiculitas

4. O grupo das Esmectitas ou Montmorilonitas
5. O grupo dos Talcos e Pirofilitas
6. O grupo das Cloritas
7. O grupo das Paligorsquitas e Sepiolitas.

Grupo da Montmorilonita ou Esmectita

Os argilominerais do grupo da montmorilonita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions. As camadas sucessivas estão ligadas fracamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem entrar entre elas, chegando a separá-las totalmente. A espessura interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar e da quantidade de água disponível. Assim, o argilomineral não tem distância interplanar basal fixa.

A ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica torna fácil a clivagem das partículas deste argilomineral, havendo uma tendência muito grande à separação das camadas estruturais em meio aquoso.

Desses fatos, resulta que as partículas de montmorilonitas são, em geral, extremamente finas. Argilas constituídas por esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das posições octaédricas (Santos, 1989).

Grupo das Caulinitas

As caulinitas são argilominerais de estrutura 1:1, não apresentam substituições isomórficas em sua estrutura, e cada camada estrutural é constituída pela associação de uma folha tetraédrica de sílica com uma folha octaédrica de gibsite ou uma folha

octaédrica de brucita. O fato da caulinita não apresentar expansão interlamelar evidencia a presença de ligações fortes entre as camadas. A força que une as camadas tem sido atribuída a ligações hidrogênio entre o oxigênio de uma folha tetraédrica e a hidroxila de uma folha octaédrica subsequente, aumentada pela força de Van der waals (Theng, 1979).

Grupo das Micas/Ilita

São formadas por duas folhas tetraédricas de silício que ensanduicham uma folha octaédrica em relação à qual o íon coordenado pode ser Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} ou Mg^{+2} . Na folha tetraédrica, $\frac{1}{4}$ do Si^{+4} é substituído por Al^{+3} . Encontram-se íons K^+ e/ou Na^+ entre folhas tetraédricas de camadas adjacentes que contrariam o desequilíbrio de cargas elétricas resultantes das substituições isomórficas referidas e que asseguram a ligação eletrostática entre camadas estruturais adjacentes. O espaçamento entre camadas estruturais consecutivas é de 10Å e as camadas estão ligadas umas às outras, em regra, por íons K^+ (Gomes, 1986). A Figura 2.3 mostra a representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita e da ilita.

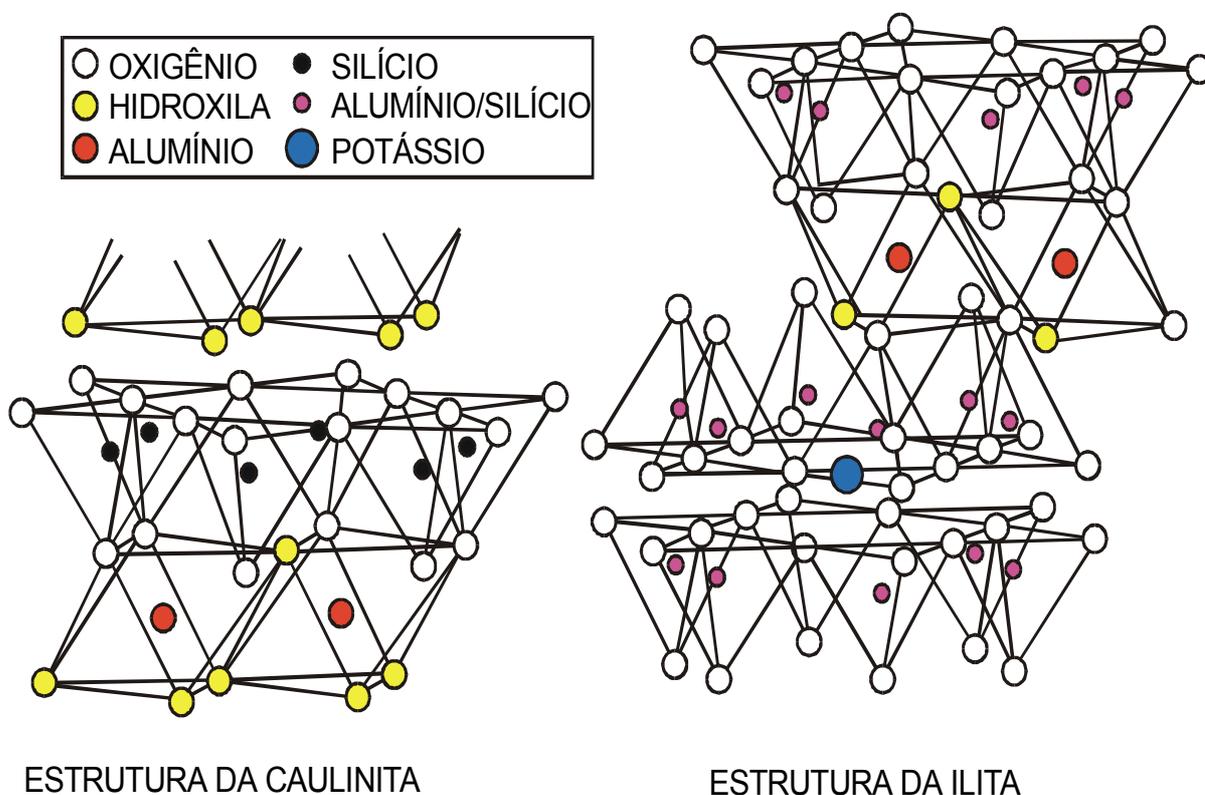


Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura cristalina da Caulinita e da Ilita

2.3 – Propriedades dos argilominerais

2.3.1 – Capacidade de troca de íons

A capacidade de troca de íons de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas rompidas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações rompidas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa. Estes íons permutáveis estão fixos eletrostaticamente devido às dimensões e à configuração geométrica. Assim, os ânions SO_4^{-2} , PO_4^{-3} e SiO_4^{-4} estão fixados nas arestas das camadas SiO_4 que existem no argilomineral ou então substituem íons hidroxila adsorvidos que dão carga negativa à partícula. Os cátions podem ser agrupados segundo uma série de “facilidade de substituição ou troca”, que varia ligeiramente para cada argilomineral (Aguiar & Novaes, 2002).

A capacidade de troca catiônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem poderosamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido (Santos, 1989).

A facilidade de troca ou afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon será atraído é proporcional à sua carga iônica, e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será o seu campo elétrico na solução, e conseqüentemente, menor o grau de hidratação. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e

de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação (Aguiar & Novaes, 2002).

A capacidade de troca catiônica na caulinita é devida, principalmente, a ligações rompidas, e aumenta com o decréscimo das dimensões das partículas e pode, portanto, ser aumentada nesses minerais, por meio de moagem ou cominuição violenta. As posições da permuta podem, por outro lado, ser bloqueadas por ferro, alumínio e moléculas orgânicas. As argilas do grupo da caulinita apresentam capacidade de troca de cátions menor que as do grupo da montmorilonita, porque todas elas, além de trocarem cátions em sua superfície externa, também adsorvem cátions entre as camadas estruturais. Os cátions naturalmente fixados são H^+ ou H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} , podendo ser trocado por outro cátion, como por exemplo, NH_4^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} (Santos, 1989).

De acordo com a literatura na área de geotecnia, os cátions de troca quantitativamente mais importantes no solo são os cátions básicos Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , e os cátions ácidos H^+ e Al^{+3} . Um dos conceitos decorrentes da análise química dos solos mais importantes é a soma das bases trocáveis (valor S), o qual indica o número de cargas negativas dos colóides que estão ocupadas por bases (Pessoa, 2004).

Os principais fatores que afetam a capacidade de troca de cátions são a espécie e quantidade de argila e matéria orgânica, superfície específica, pH (Lopes, 1992). Segundo Stevenson (1985) citado por Costa, 2002, cerca de 25 a 90% da capacidade de troca catiônica dos solos de superfície pode ser atribuída à matéria orgânica. Em solos arenosos, mesmo pequenas quantidades de matéria orgânica exercem um papel extremamente importante na retenção dos cátions. A Tabela 2.1 apresenta a faixa de valores de capacidade de troca de cátions para argilominerais e ácidos húmicos e fúlvicos (Costa, 2002).

Tabela 2.1 - CTC para argilominerais e ácidos orgânicos (Costa, 2002)

Componentes	CTC (meq/100g)
Caulinita	3 - 5
Ilita	30 - 40
Montmorilonita	80 - 150
Ácidos Húmicos	485 - 870
Ácidos Fúlvicos	> 1400

Em relação à influência do pH no processo de troca iônica, tem-se que para soluções ácidas, o íon H^+ presente em altas concentrações bloqueia a substituição por outros cátions, resultando em uma menor troca catiônica em relação a soluções alcalinas (Costa, 2002).

Deve-se lembrar que muitos solos encontrados no Brasil, apesar de apresentarem alta porcentagem de argila, comportam-se em termos de capacidade de troca de cátions de modo semelhante a solos arenosos. Isto é explicado pelo fato destas argilas serem, predominantemente de baixa atividade (caulinita, sesquióxidos de ferro e alumínio, etc.) (Lopes, 1992).

2.3.2 – Carga superficial

Dois tipos de cargas podem ser distinguidos nos argilominerais: uma carga permanente resultante da substituição isomórfica de cátions de alta valência por cátions de baixa valência na estrutura do cristal, e uma carga variável resultante da dissociação e/ou associação de prótons de grupos hidroxílicos pela superfície. A prevalência da carga permanente exposta nos planos basais das partículas é uma característica comum da maioria dos argilominerais. Tanto os números absolutos ou relativos dos sítios de carga permanente e variável variam entre os minerais. A carga superficial de minerais influencia a microestrutura da argila, o tamponamento e a troca de íons. Mudanças no pH podem alterar a carga do mineral via adsorção ou desorção de cátions não trocáveis.

Em caulinitas, a carga variável domina nas arestas e nos sítios basais de Alumínio e Silício do mineral. A carga negativa permanente da substituição isomórfica de Al^{+3} por Si^{+4} é significativa, e seu valor depende fortemente do tamanho de partícula (Jozefaciuk, 2002).

2.3.3 – pH

O pH de argilas é provavelmente uma das medidas mais informativas que pode ser feita para determinar as suas características, e indica muito mais do que simplesmente sua acidez ou basicidade (Thomas, 1996). O valor do pH da argila é um indicativo da sua capacidade de retenção de cátions ou de ânions, além de estar relacionado com a presença de sesquióxidos de ferro (Fe_2O_3) e de alumínio (Al_2O_3), matéria orgânica e com a concentração de bases (Ca, Mg, K e Na) (Faria, 2002).

A medida do pH em solução de cloreto de potássio (KCl) é geralmente utilizada para verificar a existência de alumínio trocável. O valor absoluto do pH em KCl possui uma forte correlação com a saturação de alumínio. A solução de cloreto de potássio é responsável pelo deslocamento dos íons H^+ e Al^{+3} . O alumínio, deslocado pelo íon K^+ no complexo de troca, consome íons OH^- e aumenta a concentração de íons H^+ . Como resultado, o pH da solução tem o seu valor reduzido. Para solos que possuem carga elétrica resultante negativa (capacidade de troca de cátions), a medida do pH em KCl é geralmente cerca de uma unidade de pH menor do que a medida do pH em água (Thomas, 1996).

A comparação da medida do pH em KCl com o pH em água fornece uma noção da natureza da carga elétrica resultante do sistema coloidal. O ΔpH refere-se à diferença do valor do pH com uma amostra diluída em uma solução de cloreto de potássio (KCl) e com o valor do pH com uma amostra diluída em água destilada. Pela diferença entre os valores do pH (ΔpH), pode-se concluir se a argila tem capacidade de reter cátions ou ânions. Se o ΔpH for negativo, a argila tem capacidade de reter cátions. Se o ΔpH for positivo, a argila tem capacidade de reter ânions (Faria, 2002).

O pH, além de indicar o grau de acidez da argila, determina a disponibilidade dos nutrientes contidos ou adicionados ao solo. A maior parte dos nutrientes (K, Ca, Mg, N, S, B e P) encontram-se menos disponíveis em baixos valores de pH e alguns, como Fe, Cu, Mn e Zn apresentam comportamento inverso.

Geralmente valores de pH do solo em torno de 2 ou 3 indica a presença de ácido mineral livre, usualmente ácido sulfúrico. Este valor de pH indica não somente a presença de H^+ , mas também uma continuidade da sua fonte. As fontes usuais deste ácido são minerais piríticos, os quais, após oxidação, formam ácido sulfúrico. Em valores de pH de 4 a 5, a presença de Alumínio trivalente trocável está presente em solos minerais e até em certos solos orgânicos. Em pH acima de 5,5, a química do Alumínio é dominada por uma mistura complexa de Al-hidróxi íons, muitos deles altamente polimerizados e virtualmente não trocáveis. Em muitos solos, a maior parte da “região de tamponamento” é controlada pelos íons Al-hidróxi adsorvidos nas partículas de argila e na matéria orgânica. Do ponto de vista do controle de acidez do solo, estes compostos Al-hidróxi são muito bem tamponados e resistem a tendência de agentes acidificantes (como NH_4 presentes nos fertilizantes). Eles atuam igualmente bem como “dissipadores” para H^+ e OH^- e são a maior fonte da chamada carga

dependente do pH. Solos com valores de pH de 7,6 a 8,3 são geralmente calcáreos, com predominância dos íons Ca^{+2} em solução. Quando os valores de pH são superiores a 9,0 pode-se inferir a predominância do carbonato de sódio (Na_2CO_3). Nesta faixa de pH, o CaCO_3 se torna tão insolúvel que o Na_2CO_3 tampona o solo. Quando o carbonato de sódio se torna dominante, não somente o sódio é um importante cátion nos trocadores do solo, mas o cálcio deixa de ser importante devido a sua precipitação como CaCO_3 (Thomas, 1996).

2.3.4 – Potencial de oxidação e redução

O potencial mede a intensidade e a predominância das reações de oxidação e redução que ocorrem no solo. Na presença de diferentes sistemas de oxidação e redução no solo, o potencial assume certo valor médio. O valor do potencial redox é designado por Eh, e é determinado a 20°C pela Equação 2.1 (Patrick et al., 1996):

$$E_h = E_0 + \frac{0,0581}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (2.1)$$

onde n é o número de elétrons que participa da reação,

a_{ox} e a_{red} , as atividades do oxidante e do redutor,

E_0 é o potencial normal do sistema de oxi-redução dado.

A grandeza Eh caracteriza os diversos tipos de solos e argilas e determina a mobilidade dos compostos nas formas oxidadas e reduzidas. Um valor Eh positivo de alta magnitude é indicativo de um ambiente que favorece as reações de oxidação. Por outro lado, um valor Eh negativo e de baixa magnitude é indicativo de um ambiente redutor. A Figura 2.4 apresenta as faixas de valores de Eh que caracterizam a predominância dos processos de oxidação e redução dos solos e sedimentos em pH 7 (Patrick et al., 1996).

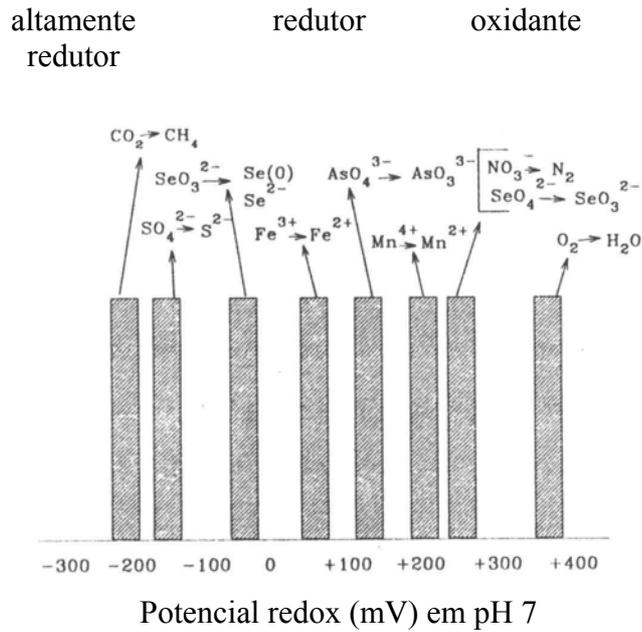


Figura 2.4: Valores de Eh (mV) que caracterizam a predominância dos processos de oxidação e redução dos solos e sedimentos em pH 7 (Patrick et al., 1996)

Juntamente com o pH, o potencial redox define as condições sob as quais importantes processos biogeoquímicos ocorrem. A distribuição espacial de microrganismos aeróbios e anaeróbios está determinada principalmente pelo potencial redox do ambiente. Os microrganismos aeróbios restritos são metabolicamente ativos em potenciais redox positivos, enquanto que os anaeróbios restritos demonstram atividade metabólica somente em potenciais redox negativos. Os microrganismos anaeróbios facultativos demonstram atividade metabólica sobre uma ampla faixa de valores de Eh.

Variações no potencial geram alterações no estado redox de vários nutrientes essenciais. A solubilidade de muitos micronutrientes essenciais como Fe e Mn é afetada pelo estado redox da molécula. Quando o potencial redox é alto, Fe e Mn existem nas formas trivalente e tetravalente respectivamente (Fe^{+3} e Mn^{+4}). Estas formas ionizadas são insolúveis e não acessíveis para o consumo microbiano. As formas bivalentes destes metais (Fe^{+2} e Mn^{+2}), geradas em potenciais baixos, solúveis em água e fáceis de se incorporar aos microrganismos. As reações redox favorecem a dissolução de algumas espécies químicas, por exemplo, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, e a imobilização ou escape de outras ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{FeS}$, $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$).

As populações que integram uma comunidade microbiana transferem os elétrons provenientes da oxidação da matéria orgânica ao aceptor de elétrons com o caráter mais oxidante. Em outras palavras, os microrganismos selecionam, dos aceptores de elétrons disponíveis, aqueles que lhes permita obter a maior margem de ganho energético da oxidação do substrato orgânico que utilizam como fonte de carbono e energia. Os microrganismos anaeróbios facultativos bloqueiam suas rotas fermentativas ou seus trajetos de redução dissimilatória de nitratos ou sulfatos (respiração anaeróbia) em presença de oxigênio.

Quando se tem um substrato orgânico que pode ser utilizado como fonte de elétrons, tanto por microrganismos redutores de nitrato, como por microrganismos redutores de sulfatos, os redutores de nitrato obterão maior ganho energético da oxidação do substrato. Eventualmente, os redutores de nitrato dominarão sobre os redutores de sulfatos ao gerar uma maior quantidade de biomassa por unidade de substrato oxidado. O nitrato e o ferro são usualmente escassos em sedimentos. Estes se esgotam rapidamente ao ser utilizados como aceptores de elétrons alternativos na ausência de oxigênio. Sob estas condições, o sulfato (SO_4^{-2}) se converte no aceptor de elétrons com o caráter mais oxidante.

2.3.5 – Plasticidade

De um modo geral, a plasticidade das argilas é a propriedade de maior interesse da indústria cerâmica. As exigências relativas a esta propriedade variam com o tipo de produto cerâmico fabricado.

Em seu estado natural, as argilas contêm água nos vazios entre as partículas, adsorvidas na superfície dos argilominerais na forma de hidroxilas no reticulado cristalino. A natureza da água adsorvida e os fatores que influem na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são os fatores fundamentais que determinam certas propriedades do sistema argila-água, tais como a plasticidade (Santos, 1989).

Plasticidade é a propriedade que um sistema possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. Em argilas, é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares (Pracidelli & Melchiades, 1997). A água, em quantidade adequada, forma ao redor das

partículas de argila filmes com efeito lubrificante que facilitam o deslizamento das partículas umas sobre as outras sempre que uma tensão superficial for aplicada. Portanto, a água age não somente como um meio inerte para separar as partículas dos argilominerais e para variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também tem um papel muito ativo na propriedade de plasticidade, orientando as partículas lamelares na direção do fluxo. As propriedades intrapartículas de expansão durante a absorção de água afetam a plasticidade. O aumento na distância entre as camadas tetraédricas e octaédricas com a absorção de água, poderia enfraquecer as forças de Van der Waals entre as camadas, permitindo um maior deslizamento (Conrad, 1980).

A água pode apresentar-se sobre duas formas: água coordenada ou ligada que se apresenta como filmes que envolvem as partículas de argila e, água livre, que é a água em excesso que não participa dos filmes. A “água de plasticidade” é a quantidade de água necessária para tornar uma argila suficientemente plástica para ser moldada por um determinado método, normalmente por extrusão. A Tabela 2.2 apresenta a faixa de variação de água de plasticidade de alguns argilominerais (Santos, 1989).

Tabela 2.2 - Faixa de variação da água de plasticidade de alguns argilominerais (Santos, 1989)

Argilomineral	Água de plasticidade (%)
Caulinita	8,9-56,3
Ilita	17-38,5
Montmorilonita	82,9-250

Minerais com clivagens definidas apresentam maior plasticidade do que aqueles que não as têm, pois as superfícies clivadas facilitam a orientação das moléculas de água. Em geral, os minerais de morfologia lamelar tendem a ser mais plásticos que os que têm clivagem perfeita em outro hábito cristalino.

O Índice de plasticidade é um parâmetro utilizado para a classificação de argilas, podendo-se dividir as matérias-primas em dois grupos: 1) matérias-primas de média plasticidade ($7\% < IP < 15\%$); 2) matérias-primas altamente plásticas ($IP > 15\%$).

A plasticidade da argila é determinada pelo tamanho e forma da partícula, tipo de argilomineral, e a presença relativa de sais solúveis, íons absorvidos, e matéria orgânica (Conrad, 1980).

2.3.5.1 – Mineralogia

São os minerais argilosos a primeira causa da plasticidade de argilas. Em argilas do mesmo tipo, quanto maior for o teor em minerais argilosos, maior será a plasticidade. A presença de minerais acessórios não plásticos (quartzo, feldspatos, etc.) reduz a plasticidade global das argilas. Ao se comparar o comportamento plástico de várias espécies de minerais argilosos, as montmorilonitas, por exemplo, requerem mais água que as caulinitas já que, além da água que em forma de filme envolve as partículas, outra água ocupa os espaços intercamadas estruturais na montmorilonita. Caulinitas bem cristalizadas apresentam menor plasticidade que caulinitas fracamente cristalizadas, provavelmente porque estas últimas possuem cristais de dimensão e espessura média inferiores. Granulometria fina, clivagem lamelar, proporcionam maior superfície específica e, por conseguinte, maior plasticidade.

2.3.5.2 - Granulometria

Em geral, nas massas argilosas, um aumento da percentagem de partículas finas corresponde a um aumento de plasticidade. A distribuição dimensional das partículas também é muito importante. Quanto maior a superfície específica, maior é a quantidade de água que se pode fixar na superfície disponível.

2.3.5.3 - Hábito ou forma dos cristais

O hábito lamelar dos argilominerais é um fator muito influente na plasticidade juntamente com a fácil clivagem basal. Mas, só por si, o hábito lamelar e a clivagem basal perfeita, são pouco influentes. É o caso das micas que, mesmo quando reduzidas a granulometria extremamente fina, são muito menos plásticas que qualquer dos outros minerais argilosos.

2.3.5.4 - Carga elétrica dos cristais

Os minerais argilosos possuem carga elétrica globalmente negativa para quase todos os valores de pH, com a qual está relacionada a sua capacidade de troca catiônica e o seu potencial eletrocinético. A espessura do filme de água coordenada ou ligada que

envolve as partículas nas massas argilosas está diretamente relacionada com o potencial eletrocinético e com o cátion de troca.

As partículas de argila que fazem parte de uma massa plástica estão em posição de equilíbrio entre forças repulsivas devidas as suas cargas elétricas negativas, balanceadas por forças atrativas com uma componente de Van der Waals e outra de tensão superficial devido à água. Os filmes de água atuam como lubrificante, facilitando o deslizamento das partículas umas sobre as outras quando a massa é deformada ou trabalhada. A coesão é devida as forças de Van der Waals e a tensão superficial da água.

Como mencionado no item 2.3.2, as cargas negativas existentes nas superfícies dos argilominerais são originadas de substituições isomórficas (cargas permanentes) e de cargas dependentes do pH. As cargas dependentes do pH provocam a dissociação dos grupos OH^- presentes nos radicais orgânicos (matéria orgânica) e minerais, principalmente os sesquióxidos de ferro e alumínio em valores de pH elevados. Portanto, a existência de cargas negativas no meio pode estar relacionada aos argilominerais e minerais, e à matéria orgânica presentes na amostra. Além disso, a densidade de cargas negativas na superfície dos argilominerais também pode estar relacionado à presença de microrganismos no meio.

A origem das cargas na superfície microbiana está em grupos funcionais, tais como fosfatos, carboxilas e hidroxilas, presentes nas estruturas da membrana celular, parede celular ou algum outro envoltório, que são constituídos de ácidos graxos, aminoácidos, ácidos teicóicos, lipídeos e polissacarídeos. Similar ao que ocorre com as superfícies minerais, o potencial eletrocinético das superfícies microbianas varia de acordo com o ambiente químico (pH, força iônica, etc.) a que estas são submetidas. Apesar de apresentarem tanto sítios positivos como negativos em sua superfície, a maioria dos microrganismos tende a apresentar ponto isoelétrico em valores de pH ácidos, devido ao grande percentual de grupos aniônicos, principalmente grupos carboxilas, em detrimento a grupos catiônicos (Mesquita, 2000).

A capacidade de um microrganismo aderir-se ou não a superfície de um mineral dependerá das características da superfície do mineral e do microrganismo. O pH do sistema será de grande importância, visto que este geralmente determinará as cargas de superfície relativas ao mineral e ao microrganismo (Mesquita, 2000).

Algumas espécies microbianas excretam ácidos graxos, lipídeos em seu meio de crescimento. Assim, tanto a composição da parede celular quanto os constituintes metabólicos excretados pelo microrganismo são importantes na modificação da

superfície de um mineral. As interações entre as células microbianas e as partículas minerais levam a mudanças significativas na química de superfície dos mesmos. Tais alterações superficiais são possíveis devido à adsorção das células, ou de produtos excretados por elas, às partículas minerais. Essa adsorção se processa por meio de mecanismos como os de interações eletrostáticas e hidrofóbicas, dependendo da espécie microbiana, da espécie mineral e do ambiente químico em questão. Um outro mecanismo possível seria a ação do metabolismo microbiano, oxidando a superfície do mineral (Mesquita, 2000).

2.3.5.5 - Natureza dos cátions de troca e do estado de defloculação da argila

A natureza do cátion de troca é influente na plasticidade. Uma argila em que Na^+ é o cátion de troca, requer muito menos água para fluir do que uma argila em que o Ca^{2+} ou o Mg^{2+} são os cátions de troca. (explicar).

2.3.6 – Índice de atividade de Skempton

Os limites de Atterberg refletem a influência dos argilominerais nas propriedades do solo sem considerar distintamente a influência do tipo e da quantidade dos argilominerais presentes.

Para considerar tais influências, Skempton (1953) citado por Pessoa (2004), definiu a atividade coloidal das argilas baseando-se nos resultados dos ensaios de índice de plasticidade e no teor de argila presentes nos solos, classificando-os conforme a Tabela 2.3. O índice de atividade indica o grau de influência das propriedades mineralógica e químico-coloidal da fração argila nas propriedades geotécnicas de um solo argiloso e é expresso pela Equação 2.2:

$$A = \frac{IP}{\% < 2\mu m} \quad (2.2)$$

Sendo:

IP = índice de plasticidade;

$\% < 2\mu m$ = porcentagem de argila (partículas menores do que 0,002mm).

Tabela 2.3 - Atividade de argilominerais segundo Skempton (Pessoa, 2004)

Atividade	Intervalo
Inativa (caulinita)	$A < 0,75$
Normal (ilita)	$0,75 < A < 1,25$
Ativa (montmorilonita)	$A > 1,25$

Segundo Skempton, as propriedades de uma argila são determinadas fundamentalmente pelas características físico-químicas dos vários minerais constituintes e pela proporção relativa com que esses minerais se apresentam no solo.

Existe uma relação entre a plasticidade e o teor da argila ativa. Esta relação sugere que a plasticidade aumenta com o aumento do teor de argila ativa. No entanto, outros fatores como a área superficial e a natureza e quantidade de cátions trocáveis também apresentam grande influência na plasticidade, como descrito no item 2.3.5. Portanto, uma determinada argila pode ter um baixo teor de argila ativa mesmo possuindo um elevado índice de plasticidade (Fitzjohn & Worrall, 1980).

2.4 - Interações entre partículas de argilas

Em uma partícula lamelar de caulinita, as duas faces maiores, a superior recoberta por oxigênios e a inferior, por hidroxilas, têm carga negativa, devido a esses grupamentos e pelas substituições isomórficas no reticulado cristalino. Entretanto, nas faces menores ou laterais, esse reticulado cristalino é interrompido, deixando uma deficiência de cargas negativas devido aos íons positivos fortemente polarizantes. Desta forma, em função da natureza e concentração dos eletrólitos no meio, as partículas dos argilominerais têm uma distribuição de cargas diferentes; as faces maiores têm cargas negativas e as faces menores carga positiva. Essa característica confere propriedades especiais de floculação e defloculação ao sistema argila-água (Santos, 1989).

As interações entre duas partículas coloidais de argilominerais podem ser feitas de três maneiras: 1) interação entre as faces maiores “face a face”; 2) interação face maior-face menor “face a aresta”, e 3) interação face menor-face menor “aresta a aresta”. Nos casos 1 e 3, a interação predominante é entre as duas camadas iônicas

difusas, no caso 2, a interação é predominantemente eletrostática porque as camadas difusas têm cargas opostas. Estes três principais tipos de interação estão esquematizados para o caso da caulinita na Figura 2.5 (Santos, 1989).

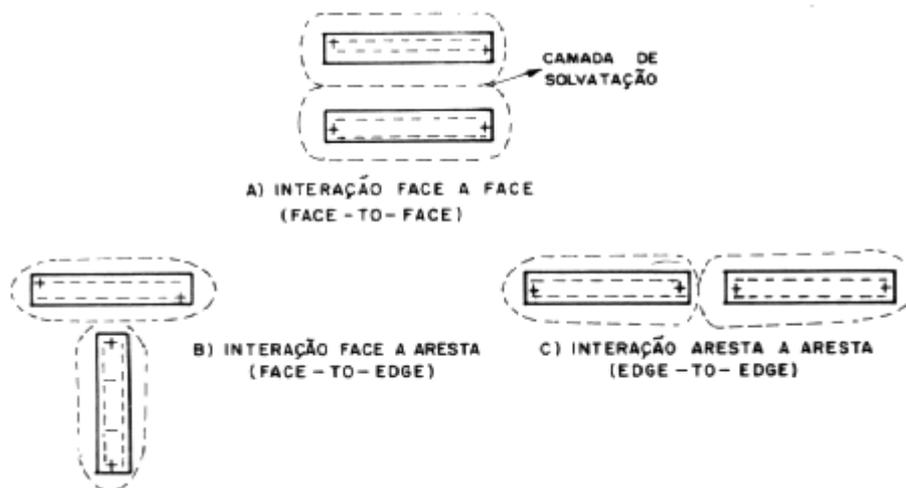


Figura 2.5: Esquema representativo dos três tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de caulinita (Santos, 1989)

O mecanismo de dispersão de soluções aquosas de argilominerais, adicionando-se certos sais de sódio, como por exemplo, polifosfatos, funciona da seguinte maneira: esses eletrólitos fornecem cátions sódio à superfície de face maior, sendo o ânion polifosfato adsorvido na face menor. Assim, as interações face a aresta e aresta a aresta são destruídas, havendo maior possibilidade de a partícula formar um colóide estável pela diminuição do tamanho dos aglomerados (Santos, 1989). Este processo é utilizado no caso de produção de cerâmica sanitária (branca), onde corpos cerâmicos são produzidos por colagem manual ou mecânica (Lagaly, 1993).

Quando se tem uma massa plástica de argila, mesmo que as interações sejam dos tipos face a aresta ou aresta a aresta, os esforços aplicados destroem essas interações na sua maioria (não na totalidade): por exemplo, na extrusão, as lâminas ficam todas paralelas, havendo uma interação face a face. Se não houver possibilidade de interação face a aresta, o sistema é o mais plástico possível porque as placas podem deslizar umas sobre as outras, sem serem freadas por este tipo de interação (Santos, 1989).

2.5 – Matéria orgânica

A matéria orgânica natural é composta por uma mistura complexa de uma variedade de compostos orgânicos polifuncionais com uma faixa de tamanhos moleculares (Silva & Pasqual, 1999). A matéria orgânica pode ser dividida em duas classes de compostos: substâncias não húmicas (proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e moléculas pequenas como açúcares e aminoácidos), e substâncias húmicas.

Substâncias húmicas são macromoléculas estruturalmente complexas, acídicas e geralmente heterogêneas. Em termos gerais, as estruturas das substâncias húmicas podem ser descritas como resíduos aromáticos e alifáticos ligados covalentemente contendo grupos carboxílicos e fenólicos, embora grupos de sulfato ésteres, alaninas, semiquinonas, fosfato ésteres e hidroquinona tenham sido propostos em existir em algumas substâncias húmicas isoladas. A Figura 2.6 apresenta a estrutura química dos principais ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica de argilas.

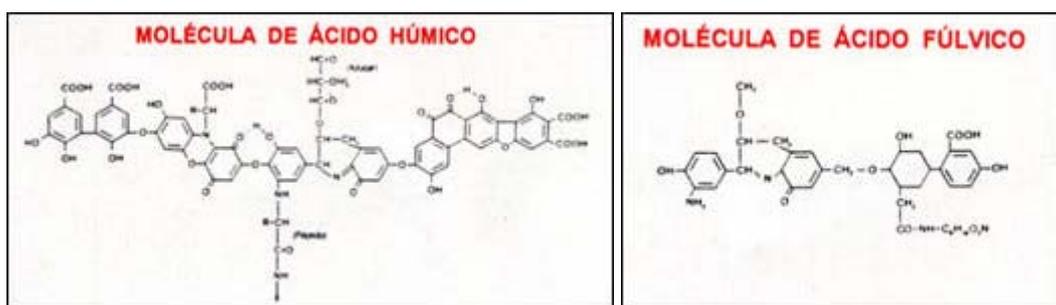


Figura 2.6: Estrutura química dos principais ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica de argilas

Acredita-se que os compostos húmicos são formados de resíduos de plantas e animais por decaimento microbiano pelo processo de humificação que ocorre no ambiente natural. A humificação de resíduos orgânicos é caracterizada pela transformação de reservas macromorfológicamente identificáveis em compostos húmicos amorfos. Dado o longo tempo de extensão da biodegradação dos precursores orgânicos e a exposição dos produtos à água, oxigênio e radiação no ambiente, os húmicos encontram-se localizados no final da rota biodegradativa e oxidativa. Estes, possivelmente, não podem submeter-se a quebra adicional, a menos que seja exposta a agentes químicos específicos os quais eles não tenham encontrado anteriormente.

Embora parte da matéria orgânica seja humificada, uma grande parte desta é decomposta por microrganismos presentes no solo. A decomposição é a reunião de todos os processos, principalmente a despolimerização e as reações oxidativas, pelos quais moléculas relativamente grandes, tais como as poli-aromáticos, carboidratos, lipídios e proteínas são convertidas em moléculas menores, mais simples, como os ácidos carboxílicos, aminoácidos e CO₂. A matéria orgânica presente no solo é primeiramente quebrada até seus componentes orgânicos básicos pelas enzimas extracelulares produzidas pelos organismos heterotróficos. Para gerar energia outros microrganismos oxidam estas unidades maiores por meio de enzimas intracelulares. A rapidez com que a matéria orgânica é oxidada depende da sua composição química e condições físicas do ambiente que o cerca (Silva & Pasqual, 1999).

A matéria orgânica exerce um papel importante na química de argilas. A estrutura do solo, suprimento de nutrientes, capacidade de troca catiônica e pH são propriedades das argilas associadas à matéria orgânica. Biologicamente, a matéria orgânica é a principal fonte de carbono e energia para os organismos do solo. Esta população declina com o decréscimo de matéria orgânica. E na ausência de organismos do solo, muitas, se não todas as reações bioquímicas são paralisadas.

Argilominerais possuem uma elevada superfície específica e carga, possibilitando-lhes de se ligar, e, portanto estabilizar quimicamente, a matéria orgânica. Complexos de argila-matéria orgânica referem-se a matéria orgânica ligada a superfície do argilomineral, como por exemplo, por ponte de Ca, ou por intercalação entre lamelas de argilas (Wattel et al., 2001). Numerosos estudos dos efeitos das substâncias húmicas nas propriedades de suspensões de argila tem sido realizados, e os resultados revelam que a estabilidade coloidal de partículas de argila é aumentada pela adsorção de material orgânico dos solos (Jones & Bryan, 1998). O principal fator responsável por este aumento na estabilidade coloidal de complexos argila-húmus parece ser uma combinação de estabilização eletrostática e estérica (Kretschmar et al., 1998).

2.6 – Formação de argilominerais

Os argilominerais podem ser formados por processos diagenéticos, intempéricos e processos hidrotermais (Santos, 1989).

2.6.1 - Diagênese

A formação de argilominerais por diagênese constitui-se da alteração de sedimentos pela construção de novos minerais. Diagênese é restrito a ambientes sedimentares (Ollier, 1969).

2.6.2 – Intemperismo

Os processos intempéricos consistem na quebra e alteração de materiais próximos à superfície da Terra a produtos que estão em maior equilíbrio com as condições físico-químicas impostas recentemente (Ollier, 1969). Através dos processos intempéricos, minerais primários, constituintes das rochas, são decompostos, liberando substâncias que, dependendo do ambiente, se recombina originando argilominerais. Estes minerais podem permanecer nos locais onde foram formados ou podem ser transportados, por vários processos geológicos, depositando-se em vários ambientes, vindo a constituir depósitos de argilominerais transportados. Estes depósitos podem pertencer a períodos geológicos diferentes e possuir composições diversas (Santos, 1989).

O processo de intemperismo consiste em vários tipos de efeitos químicos e físicos, e muitas vezes ocorrendo através de agentes biológicos (Ollier, 1969).

2.6.2.1 - Intemperismo físico

Intemperismo físico é a quebra de material inteiramente por métodos mecânicos causados por uma variedade de fatores. Algumas das forças são originadas dentro das rochas, enquanto outras são aplicadas externamente. As tensões aplicadas levam à deformação e, eventualmente, à ruptura (Ollier, 1969).

2.6.2.2 - Intemperismo químico

O intemperismo químico implica em transformações químicas dos minerais que compõem as rochas. No intemperismo químico, destaca-se a ação da chuva carregada com outros elementos atmosféricos como o CO₂. A água ataca minerais da rocha em sua superfície exposta e em suas fraturas e os decompõem originando novos minerais,

estáveis às condições da superfície terrestre. As reações químicas predominantes no intemperismo químico são as reações de dissolução, oxidação e redução, hidrólise, hidratação e quelação (Ollier, 1969).

2.6.2.3 – Intemperismo biológico ou biótico

Alguns processos biológicos que atuam no intemperismo de argilominerais são atualmente descritos na literatura. Estes processos ocorrem com a participação de microrganismos, os quais influenciam grandemente várias reações de transformação mineral. Os microrganismos são responsáveis por fatores que aceleram as reações intempéricas como a produção de ácidos orgânicos e inorgânicos (Varadachari et al., 1994), e de polímeros extracelulares (Barker et al., 1998), e a colonização na superfície dos minerais. Pesquisas têm sido realizadas nas últimas décadas com o objetivo de elucidar questões relativas à habilidade das bactérias em ligar-se a metais presentes na superfície dos minerais.

Bactérias expressam uma grande variedade de moléculas complexas em suas superfícies, que, em valores fisiológicos de pH, contêm numerosos grupos químicos com carga (como fosforil, carboxil e grupos amino) que usualmente proporcionam à superfície da célula uma densidade de carga aniônica total (negativa). Desde que a superfície da célula está em contato direto com o ambiente, os grupos com carga dentro das camadas da superfície são capazes de interagir com íons ou moléculas carregadas presentes no meio externo. Como resultado, cátions metálicos podem tornar-se eletrostaticamente atraídos e ligar-se à superfície da célula (Langley & Beveridge, 1999). Quando presas às superfícies, as bactérias podem exercer um impacto direto na química da superfície dos minerais. Microrganismos podem atacar a superfície dos minerais, liberando íons para a solução, atuando também como sítios de nucleação para uma variedade de fases minerais secundárias (Barker et al., 1997).

Trabalho realizado por Beveridge e Murray (1980) postulou o provável mecanismo para a dissolução e posterior precipitação de metais na superfície das bactérias, o qual ocorreria basicamente em duas etapas: interação eletrostática dos íons metálicos do mineral com os grupos reativos disponíveis na superfície das bactérias, e a posterior nucleação da deposição de mais íons metálicos nestes sítios, permitindo o crescimento do agregado e a conseqüente formação de uma variedade de fases minerais secundárias.

Algumas bactérias também são conhecidas por sua importância nas reações de oxidação e redução, como as bactérias redutoras de sulfato e as bactérias do gênero *Thiobacillus*, as quais obtêm energia da oxidação do ferro. Dentre as bactérias deste gênero, a *Thiobacillus ferrooxidans* é conhecida na literatura por acelerar grandemente o processo de oxidação das piritas presentes nos solos, atuando também como superfícies de nucleação para a formação de minerais ricos em ferro sob condições ácidas (Berner, 1983; Fortin, 1997).

Os mecanismos que atuam no intemperismo biológico ainda não são completamente esclarecidos. A complexidade do assunto ainda é grande principalmente devido a fatores como a falta de conhecimento de aproximadamente 90 a 99% dos microrganismos presentes nos solos e sedimentos, e a existência de substâncias com reatividades e natureza bastante complexas.

De acordo com Santos (1989), as argilas podem ser classificadas como residuais e sedimentares.

As argilas residuais ou primárias são aquelas que permanecem no próprio local onde se formaram devido a condições adequadas de topografia e da natureza da rocha matriz. São jazidas formadas pela ação da decomposição e desagregação da rocha em que tomam parte: água, oxigênio, anidrido carbônico e ácidos orgânicos.

As argilas transportadas ou sedimentares são argilas que foram transportadas do local de sua formação, sendo também chamadas de argilas secundárias. O transporte pode ser feito por águas, geleiras ou pelo ar. Sua deposição final pode ser em rios de baixa correnteza, lagos, pântanos e mares. Os sedimentos são transportados em suspensão e sua deposição é feita por sedimentação mecânica, e pode ser acelerada em águas ricas em sais. A granulometria naturalmente fina dos argilominerais permite que os mesmos permaneçam longo tempo em suspensão e também dão origem a extensos depósitos de argilas de valor industrial. Estes tipos de depósitos são os mais comuns e sua natureza é determinada pela forma de transporte e deposição. Esses depósitos podem ser divididos em: marinhos, de estuário, lacustres, de pântano e fluviais (Santos, 1989).

As argilas marinhas são formadas por substâncias aquosas que foram transportadas por correntes marinhas até certa distância da costa. Os leitos das argilas podem ser de grande extensão e espessura considerável, com composição bastante uniforme, podendo ocorrer variações laterais e verticais em função de diferentes correntes que trazem o material a ser sedimentado.

As argilas de estuário são aquelas que foram depositadas em braços oceânicos rasos, que possuem extensão limitada e contêm camadas ou áreas de laminações arenosa, cujo teor de areia aumenta à medida que se aproximam dos rios. Resíduos orgânicos também são encontrados interlaminados.

As argilas de pântanos são encontradas sob lençóis de carvão, restos de troncos e de árvores podem ser encontrados nestes depósitos. São geralmente muito plásticas, bastante puras e ricas em matéria orgânica. Os ácidos orgânicos provenientes da decomposição vegetal permitiram a eliminação de metais pesados como o ferro, o que faz com que estas argilas queimem com cores claras e sejam refratárias. São encontradas em pequenas camadas em forma lenticular, apresentando pequena ou nenhuma laminação.

As argilas fluviais, também chamadas de argilas de margem de rio ou de várzea, foram depositadas em áreas baixas às margens de rios, em planícies de inundação, durante períodos de enchentes. Os depósitos têm a forma de lentes e gradam lateralmente em silte e material arenoso. As camadas lenticulares podem produzir argilas muito plásticas. Lentes diferentes podem ter composição bastante variadas. Esses tipos de argilas são abundantes e geralmente utilizadas na produção de cerâmica vermelha.

As argilas lacustres são formadas basicamente por camadas alternadas de materiais, sendo que muitas delas são varvíticas. São argilas de formação recente e comum em áreas em que houve glaciação. Suas camadas estão relacionadas às estações do ano (Santos, 1989).

A formação dos depósitos sedimentares citados anteriormente é governada pelas condições físicas do meio e pelo tamanho e morfologia das partículas ou grãos que sedimentam. Existem outros depósitos sedimentares em cuja formação intervêm, de modo mais destacado, fatores de natureza física e físico-química (Wilson, 1999).

2.6.3 – Hidrotermal

A formação de argilominerais por processos hidrotermais constitui-se da alteração metassomática de minerais, no qual a água, combinada com outros elementos químicos, atua como fluido fortemente aquecido e sob alta pressão. Este processo provoca a hidratação e/ou lixiviação de minerais silicáticos, oxidação de sulfetos, entre

outros, em uma dinâmica que vai depender das condições termodinâmicas e geoquímicas das rochas e fluidos envolvidos.

2.7 - Considerações sobre as argilas utilizadas no trabalho

As argilas utilizadas neste trabalho são provenientes de dois importantes pólos cerâmicos do Estado do Rio de Janeiro: o pólo cerâmico de Itaboraí (região Metropolitana) e o pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes (região Norte). Uma outra argila utilizada no trabalho é proveniente do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, localizado no Estado de São Paulo, considerado atualmente o maior produtor de revestimentos cerâmicos do País. Nesta parte do trabalho são feitas algumas considerações a respeito destes pólos cerâmicos e da geologia das argilas provenientes destas regiões.

2.7.1 - Pólo Cerâmico de Itaboraí - RJ

O pólo cerâmico de Itaboraí é composto atualmente por cerca de 40 empresas localizadas nos municípios de Itaboraí, Tanguá e Rio Bonito.

A região de Itaboraí caracteriza-se por uma planície sedimentar, na sua porção mais central, formada por sedimentos terciários e quaternários (colinas do Grupo Barreiras) e por sedimentos continentais e marinhos, cortados pela rede de drenagem constituída pelos rios Macacu, Casseribu, Aldeia, Vargem e Porto das Caixas (Rocha, 1993). São caracterizados sedimentos terciários e quaternários na região.

Os sedimentos terciários são os mais antigos encontrados na região. Ocorrem como pequenos morrotes de topografia suave na planície, que fornecem a matéria-prima (argila de barranco) para a indústria cerâmica local (Departamento de Recursos Minerais, 1990). Em termos gerais, o grupo Barreiras é formado, basicamente, pela sucessão irregular de saibro, argilas e sedimentos argilo-arenosos das camadas do Pré-Macacu e Formação Macacu (Rocha, 1993).

As camadas Pré-Macacu são constituídas predominantemente por quartzo, apresentando também feldspato mais ou menos caulinizado (esbranquiçado), e concentrado, nas frações mais finas. Entre os minerais acessórios, pode-se observar elementos opacos como magnetita, ilmenita e leucoxênio, ou ainda minerais como muscovita e biotita. O topo do Grupo Barreiras, a Formação Macacu, é constituído por

uma sucessão irregular de lentes argilosas, argilo-arenosas e arenosas e de bolsões descontínuos, cuja espessura é da ordem de 2 metros. As argilas dos bolsões, de cor acinzentada e constituída predominantemente por caulinita, são denominadas “barro forte” pelos ceramistas. As lentes argilosas e argilo-arenosas, de cores bastante variadas devido, em parte, à impregnação irregular dos compostos de ferro, são denominadas “barro fraco” (Departamento de Recursos Minerais, 1990).

Os sedimentos quaternários são representados pelos depósitos recentes das áreas baixas devido à ação de correntes fluviais. Afloram no Setor Norte e Sudeste da área estudada, ao longo dos rios/riachos de maior expressão. Aparece como material psamítico quartzoso e feldspático, branco acinzentado, com matriz psamítica e síltica, com alguma mica e minerais máficos, mal selecionado com granulometria fina e conglomerática, algumas com estratificações cruzadas (Rocha, 1993). As argilas e siltes aflorantes da planície de inundação são cinzentos, constituídos por uma série de bolsões, formados de caulinita associada à matéria orgânica, intercalados com lentes arenosas que variam vertical e lateralmente a siltes e argilas (argila de várzea) (Rocha, 1993).

2.7.2 - Pólo Cerâmico de Campos dos Goytacazes - RJ

O principal pólo produtor do Estado do Rio de Janeiro atualmente está localizado no Município de Campos dos Goytacazes. A cidade de Campos está localizada na região Norte do Estado, aproximadamente a 279 Km da capital estadual. As indústrias de Campos são mais de 100 sindicalizadas, gerando cerca de R\$168 milhões por ano, com uma produção estimada em 75 milhões de peças por mês. A produção das empresas é baseada em lajotas para lajes, tijolos e telhas, segundo informações do Sindicato dos Ceramistas de Campos. A produção é basicamente vendida para os mercados do Grande Rio, Zona da Mata Mineira e Espírito Santo (Ramos et. al., 2006).

A atividade possui uma grande importância para a economia do Município. O pólo da baixada campista, em termos de economia local, responde por aproximadamente 5% dos postos de trabalho da população economicamente ativa do município, o que representa algo em torno de 5.000 empregos diretos, distribuídos nas cerca de 110 cerâmicas do setor (Souza & Arica, 2006).

O pólo de Campos possui um potencial efetivo para se consolidar como o principal pólo cerâmico do Estado. Atualmente estão sendo desenvolvidas ações

integradas para apoiar o desenvolvimento do setor, principalmente no que diz respeito à tecnologia de extração e beneficiamento de matérias-primas. Estas ações têm como objetivo a melhoria de qualidade, desenvolvimento de novos produtos e busca de novos mercados, agregando valor ao produto, a semelhança dos processos que ocorreram em Itú e Santa Gertrudes, que atualmente “exportam” produtos com certificado de qualidade (telhas, pisos) para o Rio de Janeiro. As grandes vantagens que o pólo possuem são a disponibilidade de matéria-prima de excelente qualidade, facilidades de extração e transporte, mão de obra, alternativa energética do gás natural, mercado demandante (Rio de Janeiro, Minas Gerais e Espírito Santo), capacitação tecnológica e acadêmica (UENF e CEFET) (www.rdm.rj.gov.br)

A quase totalidade do município possui um relevo suave, com declividades bem baixas. A pluviosidade oscila em torno da média anual de 950mm e a temperatura média é de 23°C com as médias das máximas de 29°C e a média das mínimas de 19°C (Ramos et. al., 2006).

As argilas de Campos são argilas detríticas quaternárias, acumuladas na planície costeira, junto às regiões litorâneas. Na planície costeira, amplas áreas planas próximas a costa (em regiões de desembocadura dos rios, regiões estuarinas, etc.), desenvolvem-se extensas planícies com camadas argilosas caulínicas, por vezes de espessuras delgadas, que podem apresentar importantes reservas de argila para cerâmica vermelha, como é o caso da região de Campos. As camadas mais basais desse ambiente podem apresentar contribuição mista de argilominerais, bem como apresentar sedimentação mais rica em sais solúveis, dada a influência de água salobra. Estas argilas quaternárias apresentam umidade e plasticidade alta, propiciando boa trabalhabilidade para os processos cerâmicos de conformação plástica, a exemplo dos produtos extrudados. (Motta et. al., 2004).

2.7.3 - Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP

O Pólo cerâmico de Santa Gertrudes, considerado atualmente o maior produtor de revestimentos cerâmicos do País, possui cerca de 30 empresas distribuídas nas cidades de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Ipeúna, Araras, Limeira, Piracicaba e Sumaré (Aspacer). Algumas das principais vantagens competitivas deste pólo em relação às indústrias situadas em outras regiões do País são a boa qualidade da matéria-prima local, custos de produção mais baixos (processo via seca) e a

proximidade do maior mercado consumidor do Brasil, a cidade de São Paulo (Boschi, 2004). Segundo dados da Aspacer (Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento), a produção do Estado de São Paulo atualmente representa cerca de 63% da produção Brasileira e o pólo de Santa Gertrudes representa cerca de 82% da produção do Estado de São Paulo e aproximadamente 52% da produção Brasileira. Além disso, o pólo encontra-se em franca expansão, tendo gerado somente no ano de 2005 cerca de 1.500 empregos, o que representa um crescimento de 15,4% em relação ao ano anterior. A produção do pólo foi de aproximadamente 295 milhões de metros quadrados, o que representou um aumento de cerca de 25% no número de exportações em relação ao ano anterior (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2006).

O pólo utiliza como matéria-prima a Formação Corumbataí. A unidade geológica é composta por rochas essencialmente argilosas de coloração arroxeada, ou avermelhada com intercalações de lentes de arenito muito fino aflorantes no Vale do Rio Corumbataí (Christofoletti et. al., 2003).

São argilas de bacias sedimentares, relacionadas às formações geológicas antigas – as principais bacias sedimentares brasileiras são as das eras paleozóica e mesozóica (540-65 milhões de anos) e, secundariamente, terciária (65-2,5 milhões de anos). Essas bacias constituíram grandes áreas deprimidas que acumularam sedimentos durante longos períodos, sobretudo em ambientes marinhos, incluindo espessos pacotes argilosos, de mais de uma centena de metros. Com a evolução geológica, esses sedimentos transformaram-se em rochas compactadas e estão hoje parcialmente expostas no continente, em diversos setores planálticos, modelados em relevos geralmente suaves, tais como colinas. As litologias de interesse cerâmico são folhelhos, argilitos, siltitos, ritmitos, varvitos e outras rochas de natureza pelítica, que são denominadas genericamente, no jargão cerâmico, de taguá (Motta et. al., 2004).

Quanto ao aspecto químico-mineralógico, os taguás possuem, predominantemente argilominerais 2:1, principalmente a illita. Esse mineral é rico em óxido de potássio, que confere baixo ponto de sinterização, característica marcante dessas rochas. A caulinita ocorre de forma secundária, concentrando-se, sobretudo, nos mantos de alteração mais evoluídos (Motta et. al., 2004).

Outra característica importante é o porte dos depósitos, formando pacotes argilosos contínuos e com relativa homogeneidade, embora variações faciológicas horizontais e verticais são comuns e podem refletir no desempenho cerâmico. As variações são de granulometria (pacotes mais arenosos ou mais argilosos), de

composição química (domínios mais carbonáticos, mais alcalinos), e de composição de argilominerais (variação nas proporções de illita, esmectita e caulinita), entre outras. Tais diferenciações são originárias na sedimentação original, fruto da evolução geológica pós-sedimentar antiga (diagênese, tectonismo, etc.) ou moderna (geomorfologia e alteração) (Motta et. al., 2004).

2.8 - Preparação de argilas

A argila é o tipo de mineral mais difundido, utilizado como material de construção desde os tempos remotos, e atualmente permanece como matéria-prima básica para a produção de materiais de construção de diferentes propósitos. Porém, matérias-primas argilosas diferem por estabilidade de propriedades, o que possui um efeito negativo especialmente em qualidade de produção. Além disso, muitas regiões não possuem matérias-primas argilosas de alta qualidade para a produção de materiais cerâmicos de construção. Os produtos cerâmicos, que têm como base à utilização destas matérias-primas, apresentam pequena durabilidade e resistência, e elevado percentual de defeitos.

A qualidade da produção na indústria é definida pela qualidade da matéria-prima inicial, seu processamento e, por último, pela correspondência do processamento com as propriedades tecnológicas da matéria-prima. A qualidade da matéria-prima é inicialmente caracterizada por sua estrutura química e granulométrica, o que determina suas propriedades tecnológicas, baseadas nas propriedades físicas do material como estrutura, plasticidade, permeabilidade, retração.

Ceramistas utilizam processos naturais para manipular e controlar as propriedades dos seus corpos argilosos. A exposição das argilas ao sazonalamento ou envelhecimento é uma técnica padrão para aumentar a plasticidade de uma argila, podendo produzir alguns efeitos desejados dentro de semanas (Velde, 1995).

No passado, na China e em outros países Asiáticos, argilas e caulins utilizados na produção de cerâmicas eram maturados durante anos em poços úmidos. Pequenas quantidades de resíduos orgânicos eram adicionadas ocasionalmente à superfície do material argiloso. Esta prática provocava uma melhora nas propriedades cerâmicas destes materiais (Groudeva & Groudev, 1995). Porém, atualmente este procedimento não é justificado, já que existem fatores econômicos que obrigam a reduzir o tempo de sazonalamento ou envelhecimento da argila (Abajo, 2000).

2.8.1 - Sistema de homogeneização por formação de pilhas

Uma vez que a irregularidade na composição da matéria-prima é a causa mais freqüente dos problemas que apresenta a indústria cerâmica (Bender, 1989), é fundamental proceder à sua homogeneização desde o jazimento, já que o ajuste dos sistemas de dosagem no interior da instalação é pouco eficaz se os componentes da mistura apresentam contínuas variações.

Essa homogeneização pode ser obtida a partir da preparação de pilhas, desde que adequadamente montadas. Mesmo que inicialmente a formação de uma pilha de homogeneização represente um gasto adicional, em longo prazo esse investimento reverterá em uma economia importante, superior ao gasto necessário para sua formação. As principais vantagens são (Gari Guiu, 1992):

- A produção é feita independentemente da extração, das condições meteorológicas, do estado das vias de acesso a jazida, do nível freático da água da jazida, etc.
- A matéria-prima pode ser extraída nos períodos mais favoráveis do ano, ou seja, mais secos, com benefícios econômicos provenientes do menor consumo de energia do secador e menor deformação das peças.
- Minimizam-se as diferenças entre diversos pontos da jazida, conforme discutido anteriormente.

Em um estágio inicial, deve-se escolher como a pilha será construída e subseqüentemente estocada. Isto é ditado pelo grau de variabilidade dos materiais da alimentação, sua faixa de tamanhos, natureza, volume da pilha, etc, e se há uma associação entre sua composição química e o tamanho de partícula (Lorenz, 1996). A escolha seguinte é ditada pela escala de produção e pelo grau de homogeneização a ser alcançado pela matéria-prima (Gari Guiu, 1992).

O sistema de homogeneização que se utiliza quase que exclusivamente é o denominado de empilhamento por camadas lineares (Figura 2.7). Este sistema consiste na formação de estratos paralelos de argila mais ou menos profundos e uniformes. É realizado utilizando-se caminhões para o transporte e descarga da argila no empilhamento de matéria-prima em formação, sendo esta posteriormente repartida, de forma mais ou menos homogênea, por uma pá escavadeira (Sanchez et al., 1996).

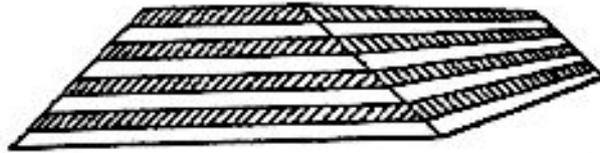


Figura 2.7: Empilhamento por camadas lineares

De acordo com a teoria de mistura de sólidos em camadas, é possível aplicar a equação estatística 2.3 para o sistema atualmente empregado (Sanchez et al., 1996):

$$Sx^2 = Se^2 \cdot \frac{1}{n} \quad (2.3)$$

Sendo:

Sx^2 = variância ou dispersão dos parâmetros médios da argila de todas as camadas da pilha de homogeneização;

Se^2 = variância dos parâmetros da argila empregada na pilha (variações existentes entre as argilas de cada caminhão);

n = número de camadas.

Rearranjando a Equação 2.3, tem-se:

$$e = \frac{Se}{Sx} = \sqrt{\frac{Se}{Sx \cdot 1/n}} = \sqrt{n} \quad (2.4)$$

Como pode comprovar-se da Equação 2.4, o grau de mistura é unicamente dependente do número de camadas de armazenamento. O valor de n recomendado para a obtenção de um grau adequado de mistura é o compreendido entre 50 e 500.

Quanto às dimensões da pilha, as camadas não devem ser muito espessas (50-75 cm) e variações importantes devem ser evitadas no material da mesma camada (Facincani, 1993). Por razões de segurança, a limitação de altura é mais crítica, em virtude dos equipamentos usados para a remoção do material da pilha (Whittemore, 1994). A altura deve variar de 5 a 8 metros com uma largura variável (5–25m). Quanto à capacidade das pilhas de homogeneização, variam dentro de limites muito amplos (desde 40.000 até 250.000m³) dependendo dos seguintes fatores (Facincani, 1993):

- Capacidade de produção da unidade.

- Período de atividade e inatividade da exploração da jazida devido às condições climáticas.
- Tempo necessário para permitir a ação do sazonalamento, o qual depende de cada argila e das condições climáticas.
- Quanto maiores forem as irregularidades apresentadas pela argila extraída da jazida, maior o número de camadas que devem ser usadas na montagem da pilha. Isto significa também maior quantidade de material armazenado e maior tempo de permanência do mesmo na unidade.

A retirada da argila da pilha pode ser efetuada através de uma escavadeira de taças ou uma pá mecânica. Frequentemente preferem-se as pás mecânicas às escavadeiras, pois estas proporcionam uma mistura menos eficiente, por possuírem maior mobilidade.

Uma larga variedade de formas geométricas são possíveis, podendo estar tanto cobertas quanto descobertas de acordo com considerações climáticas, ambientais ou do tipo de material. A escolha entre as outras formas variantes para a forma da pilha é feita de acordo com o espaço disponível, quantidade a ser estocada, tipos de equipamentos empregados, relação geográfica entre a mina e o local de trabalho (Fernández, 1990).

2.8.2 - Processo de sazonalamento de argilas

A estocagem de argilas em pilhas e sua exposição às intempéries favorecem a ocorrência de processos físicos, químicos e biológicos fundamentais para o aumento da plasticidade das matérias-primas. Este aumento na plasticidade implica principalmente em uma boa trabalhabilidade das argilas nas etapas posteriores do processamento cerâmico como a extrusão e/ou prensagem. Além disso, a estocagem em pilhas durante determinados períodos de tempo promove uma maior homogeneização das argilas.

De acordo com a literatura, o sazonalamento favorece a ocorrência de algumas reações químicas e biológicas, bem como o processo de umidificação adequado das partículas argilosas. Fatores como temperatura e tempo de sazonalamento apresentam grande importância neste processo.

Segundo alguns autores, o grau de umidificação das partículas argilosas é o que realmente diferencia uma argila previamente sazonalada de uma argila não sazonalada (Fernández, 1990; Abajo, 2000). Na partícula argilosa a água pode se situar em dois tipos de posições: a) umas estáveis ou de máximo equilíbrio na qual a força da ligação

entre a argila e a água é máxima e b) outras posições meta estáveis. Durante o tempo em que a argila permanece nos leitos de homogeneização ou sazonalidade, a água situada em posições meta-estáveis se evapora, enquanto que outras moléculas de água existentes no ar em contato com a argila são fixadas em posições estáveis. Este processo de acomodação da água até situar-se nas posições de máxima estabilidade é um processo lento nos níveis mais baixos de umidade. Contudo, em níveis mais altos realiza-se com maior rapidez e facilidade porque à medida que a água se aproxima da superfície argilosa, consegue se mover com maior facilidade (Abajo, 2000).

Durante a extrusão, as partículas argilosas fluem envolvidas por moléculas de água que agem como lubrificantes. Se a argila entra sem nenhum tipo de preparo no processo produtivo, a água adicionada na extrusão deve cobrir tanto os níveis baixos de umidade ou de acomodação lenta quanto os mais altos, e sem dispor de um repouso adicional é provável que a curta duração do tempo de preparação não seja suficiente para situar a água nas posições mais estáveis. A peça verde conformada com argila preparada desta maneira é menos plástica e coesa, mostrando-se mais sensível às tensões de secagem (Abajo, 2000).

Durante o sazonalidade, inicia-se um processo de fermentação aeróbia com a intervenção de microorganismos, os quais podem provocar a alteração dos minerais argilosos, modificar os equilíbrios eletrolíticos e secretar polissacarídeos que, ao atuar como ligantes entre as micelas argilosas, promovem um aumento da plasticidade e resistência às tensões de secagem. Além do mais, certos polissacarídeos produzidos pelas bactérias a partir de açúcares simples, como a *Xanthomonas Campestris*, são particularmente eficazes plastificantes das argilas (Abajo, 2000).

Ácidos orgânicos, principalmente os ácidos cítrico, glucônico e oxálico, são produzidos como resultado da oxidação bacteriana de alguns compostos inorgânicos de enxofre ou nitrogênio durante o crescimento bacteriano e são liberados no meio (Groudeva & Groudev, 1995). Estes ácidos liberados pelas bactérias são capazes de solubilizar certos íons como Fe^{+3} e Al^{+3} presentes no cristal argiloso, modificando a carga elétrica, o pH e a superfície específica, fatores susceptíveis de aumentar a plasticidade (Abajo, 2000). A adsorção de íons H^+ por argilas como ilita ou caulinita leva os sítios das arestas a tornarem-se mais positivamente carregados e as faces e arestas das argilas a permanecerem unidas (Velde, 1995).

Em condições normais, este processo biológico ocorre lentamente, o que torna em alguns casos o sazonalidade de matérias-primas desfavorável. A utilização de

culturas de bactérias mais ativas como meio de acelerar este processo nos permitiria reduzir consideravelmente os períodos de sazonalidade e melhorar a qualidade das matérias-primas (Vaiberg et al., 1980). Porém, informações sobre a praticabilidade de melhorar as propriedades cerâmicas de argilas com tratamento microbiano são escassas. Pouco é conhecido sobre a relativa eficiência de diferentes microrganismos ou de condições ótimas sob o qual um efeito positivo é realizado (Groudeva & Groudev, 1995).

Bactérias que possuem a específica capacidade de quebrar aluminossilicatos foram isoladas primeiramente por Aleksandrov (1939) de solos provenientes da Ásia Central. Estas foram denominadas como “silicato” bactérias (Vaiberg et al., 1980). Atualmente, muitas destas bactérias têm sido isoladas e descritas como novas espécies do gênero *Bacillus*. A maioria das espécies isoladas, contudo, estão relacionadas ao microrganismo bastante conhecido do solo, *Bacillus circulans*. Estas bactérias são tipicamente microrganismos heterotróficos e requerem substâncias orgânicas como fontes de carbono e energia. Além disso, esses microrganismos requerem especificamente silício e, provavelmente, alumínio para um crescimento ótimo (Groudeva & Groudev, 1995).

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência de microrganismos no processo de sazonalidade de argilas. Trabalho realizado por Vaiberg et al. (1980) investigou as alterações nas principais características técnicas de argilas como função da concentração da cultura de silicato bactérias utilizada, tempo, temperatura, e teor de umidade do corpo cerâmico. O processamento da argila consistiu na umidificação com água de suspensões contendo cultura de bactérias, as quais foram mantidas em diferentes temperaturas durante o período de trinta dias, com coletas de amostras a cada dois dias. Uma amostra denominada controle (branco) foi preparada somente com a adição de água em condições idênticas. Os resultados revelaram que o processamento da argila com a utilização de bactérias aumentou a plasticidade em cerca de 96%, aumentou a resistência após a secagem e a queima, reduziu a absorção de água, e aumentou o teor de partículas abaixo de 1µm. Além de melhorar as propriedades físico-químicas e tecnológicas das cerâmicas, o tratamento também reduziu cerca de quatro a cinco vezes o tempo do sazonalidade de argilas. Em relação à amostra controle (branco), foi verificado apenas um pequeno

aumento no índice de plasticidade, muito inferior àquele obtido após o tratamento com as bactérias de silicato.

A análise dos resultados demonstrou que a taxa mais rápida de aumento no índice de plasticidade foi obtida com a argila tratada com a cultura de maior concentração. Outros parâmetros que apresentaram importância fundamental neste processo foram umidade, temperatura e tempo de tratamento com as bactérias. Uma possível explicação para o aumento observado na plasticidade das amostras com o aumento da umidade seria a ocorrência de uma maior dispersão dos agregados da argila, e conseqüentemente, um aumento na superfície de contato entre a bactéria e a argila, o que pode ter impulsionado a efetividade da bactéria. O aumento da plasticidade com o aumento da temperatura (30°C) estaria relacionado ao rápido desenvolvimento e secagem da cultura de bactéria. Com relação ao tempo de tratamento com as bactérias, os resultados revelaram que nos primeiros e nos últimos dias de ensaio, nenhuma alteração na plasticidade das amostras foi observada. Este fato estaria provavelmente relacionado à adaptação das bactérias ao meio mineral estabelecido no início do experimento, e a acumulação, no corpo argiloso, de produtos do metabolismo de bactérias nos últimos dias de ensaio. O aumento na plasticidade foi aparentemente relacionado à dispersão da argila e à ação de substâncias liberadas pelas bactérias. A elevada resistência foi explicada pela ação de componentes coloidais de sílica, hidróxidos de ferro, alumina, polissacarídeos, silício, e produtos organo-metálicos, os quais são separados durante a atividade vital das bactérias, e também por um aumento na dispersão dos corpos (Vaiberg et al., 1980).

Trabalho posteriormente realizado por Baranov et al. (1985) teve como principais objetivos o estudo da ação do tratamento biológico nas propriedades de telhas produzidas em duas empresas, e a avaliação do efeito do biotratamento nos processos de sinterização e secagem do material. A introdução da suspensão de bactérias de silicato na proporção de 0,1% em relação ao peso seco da massa foi realizada durante o estágio de mistura no processo industrial das empresas. Foram preparadas amostras denominadas como controle (telhas produzidas sem a adição de bactérias), e amostras denominadas como experimentais (telhas produzidas com a adição de bactérias). Como resultado, foi observado que o tratamento biológico de argilas provoca mudanças significativas em suas características como a sensibilidade à retração de secagem, a intensificação do processo de sinterização, e melhorias nas propriedades de resistência obtidas após a secagem e a queima. O estudo do efeito do tratamento biológico no

processo de sinterização revelou a necessidade da diminuição da temperatura de queima para a produção de telhas nas duas empresas. Em uma empresa a temperatura foi reduzida de 1040°C para 970°C, enquanto que para a outra empresa a redução foi de 1025°C para 960°C.

A retração verificada para amostras experimentais foi superior a das amostras controle. Este fato foi relacionado a um aumento na dispersão das partículas, a presença de compostos orgânicos heterogêneos coloidais e polissacarídeos. A presença destas substâncias, as quais possuem habilidade de ligação, leva a formação de fortes ligações entre as partículas, e como resultado, sua resistência ao trincamento é melhorada e a resistência mecânica do produto aumentou por duas vezes. A absorção de água e a resistência das telhas experimentais queimadas a temperaturas mais baixas corresponderam àquelas das telhas controle queimadas a maiores temperaturas. Em consequência disto, devido à redução na temperatura de queima, a retração das telhas diminuiu de 8-11%. As telhas controle queimadas a temperaturas menores não atingiram as especificações requeridas. A porosidade total do controle observada foi 7-10% superior àquela da amostra experimental (Baranov et al., 1985).

Em um trabalho realizado por Groudeva et al. (1995) foram testadas diferentes culturas de bactérias e sua capacidade de melhorar as propriedades cerâmicas de diferentes argilas caulínicas em depósitos na Bulgária. Este trabalho revelou a contribuição dos polissacarídeos extracelulares neste processo. Os resultados obtidos demonstraram que as culturas de silicato bactérias foram as mais eficientes para melhorar as propriedades cerâmicas dos caulins. Além disso, a maioria das culturas ativas de espécies microbianas produziram diferentes polissacarídeos extracelulares. O efeito positivo alcançado pelas bactérias de silicatos e a maioria dos outros microrganismos foram causado principalmente pelos exopolissacarídeos mucilaginosos produzidos durante o seu crescimento. Os ácidos orgânicos produzidos pelas bactérias reduziram o tamanho das partículas de caulim, o que causou um aumento na sua plasticidade. Outro fator decisivo no aumento da plasticidade foi relacionado à formação de substâncias coloidais como resultado da degradação parcial dos caulins, principalmente hidróxidos de alumínio e ferro e compostos de silício.

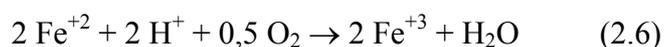
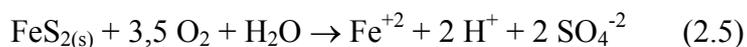
Um estudo do processo de sazonalidade de argilas, estocadas em pilhas durante o período de um ano, foi realizado recentemente em uma dissertação de Mestrado na COPPE/UFRJ (Gaidzinski, 2002). Neste estudo foram utilizadas argilas de média e baixa plasticidade da região de Itaboraí e uma argila de alta plasticidade da região de

Rio Bonito. Resultados experimentais comprovaram a contribuição da etapa de sazonalidade no processo de fabricação de produtos cerâmicos à base de argilas. Entretanto, as argilas analisadas não se comportaram de maneira similar. Para as argilas de média e alta plasticidade, foram verificadas grandes melhorias nas propriedades físicas das matérias-primas como plasticidade, e nas propriedades tecnológicas como resistência mecânica e absorção de água. Esta melhoria mostrou-se mais expressiva nos períodos do ano em que o índice pluviométrico acumulado e a temperatura média se apresentaram mais elevados, o que pode sugerir que o sazonalidade é mais favorável em determinados períodos do ano. Por outro lado, para a argila de baixa plasticidade, praticamente não foram observadas alterações em suas propriedades durante o período total do estudo, independentemente da época do ano.

Um outro trabalho nesta área foi realizado por Thomazella (1999) em uma dissertação de Mestrado na UNESP-SP utilizando uma argila da Região de Rio Claro-SP. A matéria-prima foi estocada em uma pilha de aproximadamente uma tonelada, exposta ao sazonalidade durante o período de oito meses. Os principais resultados obtidos neste estudo - que sofreu limitações associadas a erros de amostragem - indicaram que a prática do sazonalidade mostrou-se benéfica em algumas características das amostras como aumento da plasticidade a redução da absorção de água.

Durante o sazonalidade se produz, ao menos em parte, a oxidação da matéria orgânica e das piratas eventualmente presentes na argila. A oxidação da matéria orgânica produz CO₂, enquanto que as piratas geram SO₂ e SO₃, que dão lugar à formação de sulfato cálcico, sulfato sódico e sulfato potássico, que são indesejáveis, pois surgem como eflorescências no produto queimado (Abajo, 2000).

A oxidação da pirita a sulfato férrico é acelerada por catálise microbiana. Em pH 2,5 a oxidação da pirita é muito lenta na ausência da bactéria apropriada. Na presença da bactéria acidofílica *Thiobacillus ferrooxidans*, a oxidação da pirita é acelerada por um fator de mais de seis ordens de magnitude. *Thiobacillus ferrooxidans* é conhecido tipicamente por sua habilidade de oxidar compostos reduzidos de enxofre e íon ferroso para produzir ácido sulfúrico e íon férrico como subprodutos do seu metabolismo. As principais reações da oxidação da pirita são as seguintes (Ehrlich, 1996):





Os processos de oxidação da matéria orgânica e das piritas presentes nas argilas unidos à fermentação aeróbia podem dar lugar a uma elevação de temperatura da pilha de homogeneização, o que acelera o processo devido ao aumento da mobilidade da água. O aumento de temperatura também aumenta a velocidade de reação das oxidações citadas e diminui a viscosidade e a tensão superficial da água permitindo que esta penetre mais rapidamente através da pilha. A temperatura é um dos fatores mais importantes no processo de sazonalização da argila. Em alguns casos, pode-se reduzir o tempo de sazonalização em cerca de 50% aumentando a temperatura de 15 a 30°C (Abajo, 2000).

O tempo de sazonalização e os efeitos obtidos com este processo variam de acordo com o tipo de argila. Assim, por exemplo, em argilas fracas, o “descanso” pode não produzir praticamente nenhum resultado; em contrapartida para argilas plásticas e compactas, o sazonalização torna-se uma necessidade (Abajo, 2000).

Portanto, as pilhas de “descanso” ou homogeneização, favorecem a ocorrência do processo de umidificação das partículas argilosas, bem como as reações químicas e bacteriológicas das argilas na sua preparação indireta. Fatores que apresentam grande importância neste processo são temperatura, umidade, tempo de sazonalização e ataque bacteriológico.

2.8.3. Utilização de aditivos químicos

Um dos meios utilizados atualmente pela indústria cerâmica para acelerar o processo de sazonalização de argilas é a utilização de aditivos químicos. Durante os últimos 40 anos, muitos aditivos têm sido desenvolvidos com o objetivo de eliminar etapas que consomem tempo, tornando a produção cerâmica mais fácil e eficiente (Zamek, 2001). Como a mudança da fonte de matéria-prima é muitas vezes impraticável para a maioria das Indústrias cerâmicas, estes aditivos constituem um método efetivo para controlar a estrutura e as propriedades de cerâmicos. Os aditivos incluem eletrólitos, surfactantes, sais solúveis em água, e vários plastificantes, os quais modificam as propriedades das suspensões e a plasticidade das misturas (Abdurakhmanov et al., 2000).

Os polímeros constituídos de proteínas naturais a partir do ano de 2000, passaram a ser um negócio de grande potencial para produtos que requerem propriedades ligantes e lubrificantes. Os polímeros atuam como dispersantes, propagando-se ao redor das partículas e formando um filme adesivo resistente. Como resultado, a ocorrência de trincas ou perdas que ocorrem durante o manuseio do produto podem ser reduzidas significativamente ou até mesmo eliminadas. Adicionalmente, o aumento de lubrificação promovido pela utilização de polímeros pode reduzir o consumo de energia na extrusão (devido a menor quantidade de água adicionada à matéria-prima) ou promover um aumento nas taxas de extrusão, existindo também um número de outros benefícios potenciais como a economia na manutenção do equipamento. A proteína permite uma menor seletividade da matéria-prima, promovendo uma melhora nos tempos e ajustes na etapa de secagem, eliminando, além disso, um elevado percentual de perdas na produção (Grahl, 2003).

Tradicionalmente, “ball clays” e/ou bentonitas eram utilizadas para aumentar a plasticidade, mas ambos tipos de argilas necessitam de grandes quantidades de água para tornar-se plásticas. Alguns aditivos químicos podem substituir total ou parcialmente o componente ball clay/bentonita da fórmula, proporcionando aos ceramistas grande flexibilidade para utilizar argilas não plásticas em suas fórmulas e também diminuir a quantidade total de água requerida (Zamek, 2001). Contudo, para empresas que possuem matérias-primas de baixa plasticidade, os aditivos convencionais nem sempre promovem benefícios suficientes para satisfazer as necessidades atuais exigidas pelo mercado de fabricação de produtos de maior qualidade (Grahl, 2003).

Um dos aditivos utilizados na Indústria cerâmica americana desde o ano de 2001 é o lignosulfonato de cálcio. Este aditivo é adsorvido nas lamelas da argila, causando uma densidade de carga negativa que permite que as lamelas deslizem umas sobre as outras na estrutura argila-água. A massa de argila obtida oferece menor resistência à moagem e as operações de mistura, tornando a extrusão de corpos cerâmicos mais rápida e fácil. Este fato acarreta uma diminuição dos custos de energia e um aumento da vida útil do equipamento nas etapas de mistura e extrusão (Zamek, 2001).

Trabalho realizado por Grahl (2003) descreveu a experiência de uma Empresa denominada Nash Brick como exemplo. Esta Empresa utiliza o lignosulfonato de cálcio como aditivo químico desde meados do ano de 2001, e os benefícios tem sido notáveis, especialmente em relação à fabricação de produtos com formas especiais, o que é extremamente difícil sem a ocorrência de trincas. As perdas em todos os produtos foram

reduzidas para cerca de 3%, sem problemas nas etapas de secagem e queima ou outros efeitos negativos.

A utilização de aditivos químicos oferece uma série de benefícios aos ceramistas, apesar de adicionar algum custo. Enquanto este gasto adicional pode levar alguns ceramistas a dispensar o uso de aditivos, os custos podem ser facilmente compensados através da redução do número de defeitos e menores perdas de produção se os aditivos certos forem utilizados (Zamek, 2001).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo encontra-se dividido em cinco partes, as quais descrevem os procedimentos experimentais realizados nas seguintes etapas do trabalho:

Parte 3.1: Coleta de amostras de argilas. Nesta parte encontram-se descritos também os procedimentos de preparação e acondicionamento de amostras para a posterior realização dos ensaios de exposição ao sazonalamento e ensaios de esterilização.

Parte 3.2: Exposição das argilas ao sazonalamento em local fechado e aberto. Esta parte do trabalho tem como objetivo monitorar as principais alterações nas propriedades físicas, químicas, biológicas e tecnológicas das argilas estudadas durante sua exposição ao sazonalamento.

Parte 3.3: Esterilização das argilas. Estes ensaios de esterilização têm como principal objetivo verificar a influência da ação de microrganismos no sazonalamento de argilas. O estudo foi feito por meio da medida das propriedades das argilas após sua esterilização por autoclavagem e irradiação.

Parte 3.4: Exposição das argilas em laboratório sob condições controladas de temperatura e umidade. Esta parte do trabalho tem o objetivo de verificar a importância destes dois fatores no sazonalamento.

Parte 3.5: Ensaios de caracterização química, física, microbiológica e tecnológica das amostras.

3.1. Coleta de amostras

Para a realização deste trabalho foram utilizadas cinco argilas provenientes dos Municípios de Campos dos Goytacazes-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS. A escolha destas matérias-primas foi realizada com base nas suas diferenças em termos de composição química e mineralógica. A utilização de matérias-primas com características bastante distintas teve como principal objetivo uma possível associação entre as alterações sofridas por estas argilas com a prática do sazonalamento e sua composição química e mineralógica.

A primeira amostra coletada foi uma argila de alta plasticidade proveniente do Município de Campos dos Goytacazes-RJ. A coleta de amostras foi realizada no mês de fevereiro do ano de 2004 em uma Jazida na localidade do Carmo. A jazida é de propriedade de algumas cerâmicas, as quais fabricam principalmente produtos como blocos de laje e de vedação. O fato de uma jazida pertencer a empresas diferentes é relativamente comum e ocorre com certa frequência na Região. A Jazida possui um perfil de aproximadamente três metros de altura. Foram coletadas amostras de diferentes pontos e profundidades da Jazida com a utilização de uma retro-escavadeira. É importante ressaltar que apesar de possuir elevada plasticidade, esta matéria-prima é considerada como a “argila fraca” da Região. Esta amostra foi coletada de um ambiente caracterizado como saturado.

Posteriormente, no mês de fevereiro do ano de 2005 foram coletadas duas argilas do Município de Itaboraí-RJ. Estas argilas foram denominadas como vermelha e verde, devido à coloração que apresentam, sendo classificadas como matérias-primas de média plasticidade. A coleta destas amostras foi realizada na Jazida pertencente à Empresa Brasileira Comércio e Indústria Ltda, a qual produz tijolos e blocos estruturais para revestimento. Foram coletadas amostras de diferentes pontos e profundidades da Jazida com a utilização de uma retro-escavadeira. Esta amostra foi coletada de um ambiente caracterizado como oxidante.

Uma outra coleta de amostras de uma argila da Região de Santa Gertrudes-SP foi realizada no mês de março de 2005. Esta argila possui baixa plasticidade e coloração preta, sendo utilizada por cerca de cinco empresas da Região que fabricam placas cerâmicas do tipo BIIb para revestimentos cerâmicos. Amostras desta argila foram coletadas manualmente, com o auxílio de uma pá, de diferentes pontos da Jazida.

Uma argila proveniente do município de Rio Verde-MS também foi utilizada no trabalho. Neste caso, devido à distância, não foi possível fazer o acompanhamento da coleta de amostras desta argila. A coleta foi feita na Jazida de uma empresa da região denominada Cerâmica Fornari, a qual produz blocos de vedação e, principalmente, pisos extrudados. Após a coleta, uma embalagem contendo cerca de 10kg de amostra desta argila foi enviada ao Instituto Nacional de Tecnologia. Devido à pequena quantidade de amostra disponível, esta argila foi utilizada somente na parte do trabalho referente à exposição das amostras em condições controladas de temperatura e umidade, a qual se encontra descrita neste capítulo na parte 3.3.

É importante ressaltar que as amostras de argila coletadas não podem ser consideradas como representativas das jazidas, visto que nenhum cuidado foi tomado no sentido de garantir que as mesmas representem a variedade encontrada em cada região.

Uma amostra da argila de Campos dos Goytacazes foi coletada separadamente com o objetivo de medir a atividade biológica da argila no campo. Esta amostra foi composta por diferentes pontos de camadas inferiores da Jazida, utilizando para sua coleta material previamente esterilizado (erlenmeyer e espátula). Em seguida, as amostras foram acondicionadas sob resfriamento em uma bolsa térmica para o seu transporte ao Laboratório de Microbiologia Ambiental da PUC-RJ, onde os ensaios de atividade enzimática foram realizados. As medidas da atividade enzimática desta amostra foi realizada aproximadamente 24 horas após a coleta. Este procedimento de análise foi adotado devido à impossibilidade de execução do ensaio imediatamente após a coleta das amostras. Durante o período entre a coleta e a execução do ensaio, as amostras foram mantidas sob resfriamento para evitar a alteração das condições microbiológicas da mesma (Vieira & Nahas, 1998). Para efeito de comparação dos resultados, o procedimento de realização do ensaio para a medida da atividade enzimática no dia seguinte à data da coleta de amostras foi mantido em todas as análises ao longo deste trabalho. Além disso, a coleta de amostras para este ensaio foi sempre realizada com a utilização de material previamente esterilizado e a amostra mantida sob resfriamento.

Após a extração, as amostras foram adequadamente acondicionadas em sacos plásticos fechados para o transporte ao Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE. As argilas foram secas ao ar e britadas utilizando um britador de rolos marca Denver. Posteriormente, as amostras foram misturadas e quarteadas por meio da formação de uma pilha longitudinal, visando à obtenção de amostras médias representativas. As amostras foram então pesadas e devidamente acondicionadas para a realização de todos os ensaios propostos neste trabalho.

A Figura 3.1 mostra algumas imagens registradas nas Jazidas durante as coletas de amostras das argilas provenientes de Campos dos Goytacazes-RJ, Itaboraí-RJ e Santa Gertrudes-SP.



a



b



c



d

Figura 3.1- Imagens registradas na Jazida durante a coleta de amostras das seguintes argilas: a) Campos dos Goytacazes-RJ, b) vermelha de Itaboraí-RJ, c) verde de Itaboraí-RJ, d) Santa Gertrudes-SP

3.2. Exposição das argilas ao sazonalamento

Nesta parte do trabalho foi realizado um estudo do efeito do sazonalamento nas propriedades das argilas durante sua exposição aos elementos do clima. Este estudo foi realizado com as argilas de Campos dos Goytacazes-RJ, vermelha e verde de Itaboraí-RJ e Santa Gertrudes-SP.

Após o quarteamento das matérias-primas como descrito no item 3.1, quantidades variadas de amostras de cada argila foram preparadas contendo cerca de dez quilos cada. As amostras foram acondicionadas em recipientes (bombonas) de plástico sem tampa com capacidade de vinte litros. Após o acondicionamento nas

bombonas, as amostras foram expostas ao sazonalamento em duas diferentes condições: em local aberto e em local fechado. As amostras expostas em local aberto foram colocadas em uma área a céu aberto localizada nas dependências do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Nesta condição, as amostras foram expostas aos elementos do clima e sujeitas a grandes variações climáticas. As amostras utilizadas no estudo do sazonalamento em local fechado foram expostas em uma área coberta localizada nas dependências do Laboratório de Tecnologia Mineral da COPPE. A exposição das amostras em local fechado teve como objetivo atuar como uma amostragem de referência em relação ao sazonalamento em local aberto, visto que as amostras não foram expostas a grandes variações de temperatura e umidade.

Além das amostras utilizadas para a exposição ao sazonalamento, mais duas amostras de cada argila foram preparadas. Uma destas amostras foi utilizada para a realização dos ensaios de caracterização inicial, e a outra amostra foi utilizada como referência (branco). As amostras de referência permaneceram estocadas durante todo o período do ensaio, acondicionadas em embalagens plásticas hermeticamente seladas.

O estudo foi planejado para o período total de seis meses, com a realização de coletas periódicas de amostras. Estas coletas tinham como objetivo monitorar as alterações sofridas nas propriedades da argila ao longo dos seis meses de exposição. Para cada coleta periódica de amostras foram realizados ensaios de caracterização química, física, biológica e tecnológica. Estes ensaios de caracterização realizados inicialmente e em cada coleta de amostras encontram-se descritos no item 3.5. Os ensaios de caracterização química consistiram em medidas de pH em água e KCl (capacidade de retenção de cátions ou ânions), potencial de oxidação e redução (determinação da faixa de atividade metabólica dos microrganismos), teor de matéria orgânica (consumo ao longo do tempo), e capacidade de troca de cátions (medida indireta da plasticidade). Os ensaios de caracterização física consistiram na distribuição do tamanho de partículas, teor de resíduos e plasticidade. Estes ensaios tinham como objetivo verificar possíveis alterações na granulometria das amostras com o tempo de exposição ao sazonalamento. O ensaio de caracterização biológica foi realizado por meio da medida da atividade enzimática. A caracterização tecnológica consistiu na prensagem de corpos-de-prova para a realização dos ensaios tecnológicos de queima como densidade a verde e após a queima, retração linear, perda ao fogo, resistência mecânica à flexão e absorção de água. Estes ensaios tinham como principal objetivo

quantificar as alterações nas propriedades tecnológicas das argilas após a realização do sazonalamento.

Em relação à amostra de referência, ao final do período de seis meses de estocagem foram realizados ensaios de caracterização química, física, biológica e tecnológica. Estes ensaios tinham como objetivo a comparação com os ensaios de caracterização realizados inicialmente.

Para cada coleta de amostras o procedimento das análises consistiu inicialmente da coleta de uma amostra representativa para a realização do ensaio de caracterização biológica (medida da atividade enzimática). Esta coleta foi realizada retirando-se amostras de diferentes pontos e profundidades da bombona com o auxílio de uma espátula. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar e quarteadas para a realização dos ensaios de caracterização química, física e tecnológica mencionados anteriormente.

A atividade enzimática inicial da argila de Campos dos Goytacazes foi medida em dois estágios. O primeiro ensaio foi realizado com a amostra coletada separadamente para medir as características da argila no campo. Por isto, esta amostra foi denominada como “campo”. Posteriormente, foi medida a atividade enzimática das amostras após o seu manuseio (britagem e quarteamento). Esta amostra foi preparada coletando-se 2g de cada uma das amostras preparadas para o estudo do sazonalamento em condições naturais. Esta amostra foi denominada como “manuseada”.

3.3. Esterilização das argilas

Nesta parte do trabalho estudou-se a influência da ação de microrganismos no sazonalamento de argilas por meio da esterilização das amostras. Foram utilizadas duas argilas provenientes de Itaboraí-RJ (verde e vermelha) e uma argila proveniente de Santa Gertrudes-SP.

A esterilização das argilas foi realizada com a utilização de dois métodos: autoclavagem e irradiação.

A autoclavagem foi feita durante três vezes consecutivas com duração de uma hora cada. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microbiologia Ambiental da PUC utilizando uma autoclave com temperatura de 121°C e pressão de 1kgf/cm² (1atm). Este procedimento é normalmente utilizado em microbiologia para a autoclavagem de solos (Wolf & Skipper, 1994).

A irradiação foi feita com radiação gama utilizando como fonte o isótopo ^{60}Co . O ensaio foi realizado no Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ, utilizando-se um irradiador Gammacell, marca MDS Nordion, modelo GC220E. A dosagem de radiação utilizada foi de 28kGy, com taxa de 4,0 kGy/hora e tempo total de esterilização de sete horas.

Após a realização de três autoclavagens e uma sessão de irradiação (28kGy) com amostras das três argilas, foi feito o plaqueamento destas amostras em meio de cultura com o objetivo de verificar a existência de microrganismos cultiváveis. O plaqueamento consiste em pesar 1g de argila em um tubo de ensaio e fazer diluições em série até a concentração de 10^{-4} . Em seguida, 1mL da amostra diluída a 10^{-4} foi colocado em uma placa de Petri contendo o meio de cultura. O meio de cultura utilizado foi o Tryptone Soy Broth, diluído a 10% com 1,8% de agar. O ensaio foi realizado em triplicata e, posteriormente, as amostras foram incubadas em uma estufa na temperatura de 30°C durante dez dias. Ao final destes dez dias de incubação, foi verificado para cada amostra, o possível crescimento de culturas de microrganismos nas placas. A Figura 3.2 apresenta um esquema representativo da análise.

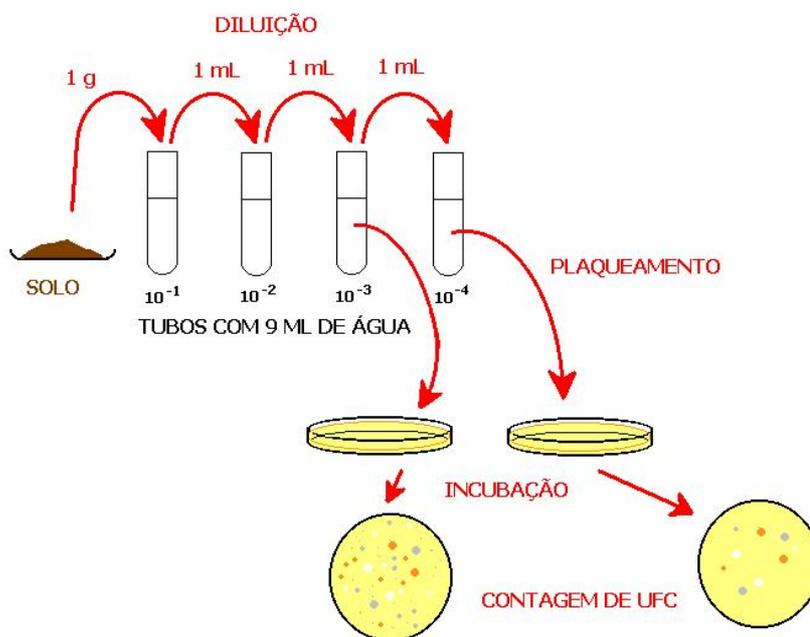


Figura 3.2: Esquema representativo do ensaio de plaqueamento das amostras (Osterreicher, 2004)

Para as amostras autoclavadas não foi observado crescimento de microrganismos nas placas. Porém, em relação às amostras irradiadas observou-se o crescimento de microrganismos nas placas para as três argilas analisadas. Portanto, uma nova sessão de irradiação foi feita com dosagem de 28kGy para todas as argilas. Esta nova sessão de irradiação foi realizada com um interstício de três dias entre as irradiações, sendo a amostra mantida em estufa na temperatura de 30°C durante este período. Finalmente, um novo plaqueamento das amostras não apresentou crescimento de microrganismos. A dosagem total de radiação para cada amostra foi de 56kGy (duas sessões de 28kGy).

É importante ressaltar que o fato de não haver crescimento de microrganismos em meio de cultura após a esterilização não assegura a esterilidade total da amostra. No caso contrário, ou seja, quando a cultura é positiva, mesmo com o crescimento de uma única colônia, tem-se a confirmação da não esterilização da amostra, já que pelo menos uma célula sobreviveu. Existem microrganismos denominados como não cultiváveis, isto é, que não crescem em laboratório. Estes microrganismos representam mais de 90% da microbiota. Portanto, mesmo que a cultura seja negativa, existe a possibilidade da existência de microrganismos não cultiváveis, e que de alguma forma conseguiram sobreviver à esterilização. Existe ainda a possibilidade de algumas estirpes muito resistentes formarem cistos, esporos ou entrarem em dormência, e "acordarem" depois, sobrevivendo à esterilização. Por este motivo, a atividade dos microrganismos sobreviventes nas amostras foi medida utilizando a metodologia do Diacetato de Fluoresceína (FDA) que não requer cultivo em placa (item 3.5.4).

A dosagem de radiação utilizada no trabalho foi estabelecida de acordo com dados da literatura que sugerem que uma dosagem de 20-40 kGy seria suficiente para a inibição da atividade bacteriana de solos e argilas (Brown, 1981; Lessard & Mitchell, 1985).

Uma outra amostra da argila vermelha de Itaboraí foi irradiada com uma única sessão de 40kGy para testar se esta dosagem seria suficiente para a esterilização da amostra. A taxa de irradiação utilizada foi de 5,7kGy/hora e tempo total de 7 horas. O plaqueamento posterior da amostra não revelou o crescimento de microrganismos.

Após a esterilização, as amostras foram acondicionadas em recipientes fechados à temperatura ambiente, onde permaneceram durante o período de seis meses. Ao fim deste período foram realizados ensaios de caracterização química, física e microbiológica. Estes ensaios encontram-se descritos no item 3.5.

3.4. Exposição das argilas em condições controladas de temperatura e umidade

Considerando as possíveis dificuldades inerentes ao estudo do sazonalidade nas condições de campo foi analisado o seu efeito sob condições cuidadosamente controladas, em laboratório. Nesta parte do trabalho foram realizados ensaios utilizando duas câmaras climatizadas, sendo simuladas diferentes condições de temperatura e umidade. Foram utilizadas amostras de argilas provenientes de Campos dos Goytacazes-RJ e Rio Verde-MS.

Após a coleta e o quarteamento descritos no item 3.1, amostras contendo cerca de 5kg foram preparadas para este ensaio. As amostras foram destorroadas utilizando-se um britador de rolos Denver. Em seguida, as amostras foram quarteadas, utilizando-se o quarteador Jones, para a obtenção de amostras médias representativas com aproximadamente 500g cada. Destas amostras, uma foi utilizada para a realização dos ensaios de caracterização inicial, e as amostras restantes foram expostas em câmaras climatizadas.

Para a realização destes ensaios foram utilizadas duas câmaras climatizadas pertencentes ao Laboratório de Estruturas e Materiais (LABEST) da COPPE/UFRJ. Uma câmara foi ajustada para trabalhar com umidade de 50% e temperatura de -4°C , e a outra câmara umidade de 50% e temperatura de 40°C . A exposição das argilas nestas temperaturas (-4 e 40°C) teve como principal objetivo verificar a ação de microrganismos nestas condições. Quando submetidos a condições de baixas temperaturas, por exemplo -4°C , geralmente os microrganismos se encontram em estado de dormência (Vieira et. al., 1998). Isto poderia provocar uma diminuição da atividade enzimática das amostras. Para as amostras expostas em elevadas temperaturas, por exemplo 40°C , normalmente ocorre a potencialização da atividade microbiana.

As amostras permaneceram nas câmaras climatizadas durante cerca de três meses, sendo realizadas coletas com intervalos de alguns dias. Para cada coleta de amostras, os seguintes ensaios foram realizados: atividade enzimática, plasticidade, teor de umidade, pH, potencial de oxidação, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions. Corpos-de-prova foram prensados para a realização dos ensaios tecnológicos de queima como densidade a verde e após a queima, retração linear, perda ao fogo, resistência mecânica à flexão e absorção de água.

Um trabalho realizado anteriormente em uma câmara úmida com umidade de 100% e temperatura de 35°C utilizando argilas de média e baixa plasticidades dos

Municípios de Itaboraí e Rio Bonito-RJ apresentou resultados interessantes em poucos dias de ensaio. Para as argilas de maior plasticidade foram observadas alterações em suas propriedades como o aumento do limite de plasticidade durante os primeiros dias de ensaio. Este aumento na plasticidade foi acompanhado por uma melhoria nas características tecnológicas da argila como resistência mecânica e absorção de água. Durante o período total do ensaio (22 dias) com a argila de média plasticidade do Município de Rio Bonito foi observado um aumento na resistência mecânica de cerca de 66%, e uma redução da absorção de água de aproximadamente 2,5%. No entanto, para a argila de baixa plasticidade do Município de Itaboraí não foi observada praticamente nenhuma alteração nas suas propriedades físicas e tecnológicas durante 66 dias de ensaio (Gaidzinski, 2002).

Um ensaio semelhante ao descrito no parágrafo anterior (com a utilização de uma câmara úmida com umidade saturada e temperatura de 35°C) foi realizado com amostras das argilas de Campos dos Goytacazes e Rio Verde. No entanto, a câmara úmida apresentou problemas operacionais durante a realização deste ensaio, o que impossibilitou a continuidade do mesmo.

3.5. Técnicas de caracterização das matérias-primas

3.5.1. Caracterização Mineralógica

As argilas foram submetidas à Difração de Raios X para identificação dos argilominerais e minerais presentes nas mesmas. Os ensaios foram realizados com amostras da fração argila (natural, glicolada e aquecida) das matérias-primas, em forma de pó, utilizando-se radiação de Cu- k_{α} com ângulo de varredura 2θ variando-se de 3 a 60°. Os difratogramas da fração argila glicolada e aquecida tem como objetivo a análise dos possíveis diferentes tipos de argilominerais presentes nas amostras. Os tratamentos realizados para a obtenção das amostras natural, glicolada e aquecida encontram-se descritos em Albers et. al. (2001).

Os ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) foram realizados em um instrumento de análise térmica simultânea marca TA Instruments, modelo SDT 2960 no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Minérios e Materiais do CETEM. As amostras foram aquecidas de 25 a 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento natural.

3.5.2. Caracterização Química

As composições químicas das matérias-primas foram determinadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X. Os elementos são apresentados na forma de óxidos. A perda ao fogo e a umidade foram determinados por gravimetria.

O pH foi determinado por via potenciométrica das seguintes suspensões: argila-água e argila-solução de sal neutro (cloreto de potássio) (Thomas, 1996). A comparação da medida do pH em KCl com o pH em água provem uma noção da natureza da carga elétrica resultante do sistema coloidal. Por meio da diferença dos valores de pH ($\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$), pode-se concluir se a argila tem capacidade de reter cátions ou ânions (Faria, 2002).

O potencial de oxidação-redução foi determinado por via potenciométrica da suspensão argila-água (Patrick et al., 1996). Foi utilizado um medidor portátil de pH e mV marca Nova Técnica, modelo NT-PHM / NT-PHP, com eletrodo de platina saturado com solução de Ag/AgCl.

O teor de matéria orgânica foi determinado com a utilização do método de Walkley – Black (Embrapa, 1997). De acordo com este método, o carbono orgânico é oxidado com dicromato de potássio (Cr^{+6}) em presença de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A quantidade de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) que não reage é determinada mediante titulação com uma solução de sulfato ferroso (Fe^{+2}).

A capacidade de troca catiônica foi determinada com a utilização de dois métodos: o azul de metileno para a capacidade de troca total (ASTM C 837-81), e a determinação para os cátions trocáveis Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , H^+ e Al^{+3} de acordo com a metodologia da Embrapa Solos (Embrapa, 1997).

O ensaio de adsorção de azul de metileno (corante orgânico catiônico de composição química $C_6H_{18}N_3SCl.3H_2O$) consiste na determinação, por titulação, do máximo consumo de corante pela argila. O ensaio utiliza o método da mancha que pode ser verificado pelo aparecimento de uma aura azulada ou esverdeada em torno da borda que envolve o núcleo da mancha, quando se pinga uma gota de suspensão (água + argila + corante) em um papel de filtro (Oliveira, 2002). Esta metodologia baseia-se no fato de que o azul de metileno, quando em solução aquosa ou etanólica e em contato com materiais superficialmente carregados negativamente, tem suas moléculas rapidamente

absorvidas mediante um mecanismo de troca iônica irreversível. O valor da capacidade de troca catiônica é obtido através da expressão:

$$CTC = \frac{V_a C_a \times 100}{M} \quad (3.1)$$

Sendo:

CTC = capacidade de troca de cátions (meq/100g),

V_a = volume de azul de metileno consumido (mL),

C_a = concentração de azul de metileno consumido (N),

M = massa de argila seca (g).

De acordo com a metodologia da Embrapa Solos, cátions são removidos por soluções salinas de amônio, cálcio, bário ou por soluções de ácidos diluídos e posteriormente determinados por métodos volumétricos, de emissão ou de absorção atômica. Solução de cloreto de potássio 1M foi utilizada para a extração de cálcio, magnésio, alumínio e hidrogênio trocáveis. Para os cátions cálcio e magnésio foi realizada determinação complexiométrica com EDTA e para os cátions alumínio e hidrogênio determinação volumétrica com solução diluída de NaOH. Solução de ácido clorídrico 0,05N foi utilizada para a extração de sódio e potássio trocáveis com posterior leitura por espectrofotometria de chama. A expressão dos resultados é dada pela soma de cátions trocáveis:

$$CTC(mol / kg) = (Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^+ + Na^+ + Al^{+3} + H^+)$$

A avaliação dos estágios de intemperização das argilas foi determinada de acordo com as relações moleculares K_i e K_r por meio do ataque sulfúrico (Embrapa, 1997). De acordo com este método, somente os argilominerais são dissolvidos após ataque da amostra com ácido sulfúrico, possibilitando o cálculo dos percentuais de Fe, Al, Si e Ti presentes na fração coloidal. O índice de intemperização K_i é calculado em função dos valores expressos em porcentagem de SiO_2 e Al_2O_3 , divididos pelos seus respectivos pesos moleculares, de acordo com a equação 3.2.

$$K_i = \frac{\%SiO_2 \times 1,70}{\%Al_2O_3} \quad (3.2)$$

O índice de intemperização K_r é calculado em função dos valores expressos em porcentagem de SiO_2 e $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, divididos pelos seus respectivos pesos moleculares, de acordo com a equação 3.3.

$$K_r = \frac{(\%SiO_2/0,60)}{(\%Al_2O_3/1,02)} + \left(\frac{\%Fe_2O_3}{1,60} \right) \quad (3.3)$$

3.5.3. Caracterização Física

3.5.3.1. Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição granulométrica das partículas referentes às matérias-primas estudadas foi determinada por sedimentação gravitacional com a utilização de uma pipeta de Andreasen, de acordo com a metodologia da Embrapa Solos (Embrapa, 1997).

3.5.3.2. Teor de resíduos

A determinação do percentual de resíduo retido em malha de abertura de 63 μm (ABNT 230), foi realizada submetendo 100g de cada amostra em peneiramento por via úmida. O material retido em peneira foi seco a 110°C e pesado em balança (Amorós et al., 1998). Para cálculo deste parâmetro, utilizou-se a seguinte equação:

$$R = \left(\frac{m_r}{m_i} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Sendo:

R = resíduo,

m_r = massa do resíduo (g),

m_i = massa inicial da amostra (g).

3.5.3.3. Plasticidade

A plasticidade das argilas foi determinada de acordo com as normas NBR 6459-84 e NBR 7180-84 para cálculo dos limites de Atterberg.

O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (3.5)$$

no qual o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a pasta argilosa pode ser conformada em rolos, com cerca de 3 a 4mm de diâmetro e cerca de 15 cm de comprimento. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110°C, acima do qual a pasta flui como um líquido quando ligeiramente agitada (Ribeiro, 1997).

3.5.3.3. Área superficial específica

A área superficial específica das partículas foi determinada por meio do medidor de área superficial tipo BET da marca Quantachrome. Para esta análise foi utilizada a fração abaixo de 230µm das amostras.

O método BET consiste na determinação da quantidade de um gás inerte requerido para formar uma monocamada sobre a superfície de uma amostra em uma temperatura criogênica. A área da amostra é calculada utilizando a área conhecida a ser ocupada por cada molécula de nitrogênio nestas condições. A amostra é colocada em uma câmara e resfriada com um banho de nitrogênio líquido ao qual se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso. As medidas da pressão de gás e das variações de pressão permitem determinar o ponto em que se forma a monocamada. Estes dados revelam também o volume de gás que compõe a monocamada e conseqüentemente, o número de moléculas.

3.5.4. Caracterização biológica

A medida da atividade enzimática da argila foi determinada por meio do método do Diacetato de Fluoresceína – FDA (Adam & Duncan, 2001). Este método foi

inicialmente descrito por Swisher & Carrol (1980), evoluído por Schnurer & Rosswall (1982), e posteriormente modificado por Adam & Duncan (2001).

O ensaio consiste em pesar 2g de argila e adicionar 15mL de solução tampão fosfato e 200 μ L de solução de diacetato de fluoresceína em um erlenmeyer de 50mL. Para a medida em aerobiose, a incubação das amostras foi realizada durante vinte minutos na temperatura de 30°C em um agitador orbital com velocidade de 100rpm. Após a incubação, foi feita a centrifugação das amostras durante três minutos a 2000rpm. Em seguida foi feita à filtração e posterior leitura do filtrado no espectrofotômetro. Para a medida realizada em anaerobiose, a incubação das amostras foi realizada em uma câmara com atmosfera controlada (gás nitrogênio) da marca Coy Laboratory Products Inc. O tempo de incubação das amostras foi de cerca de doze horas na temperatura de 30°C. A Figura 3.3 apresenta um esquema representativo da análise.

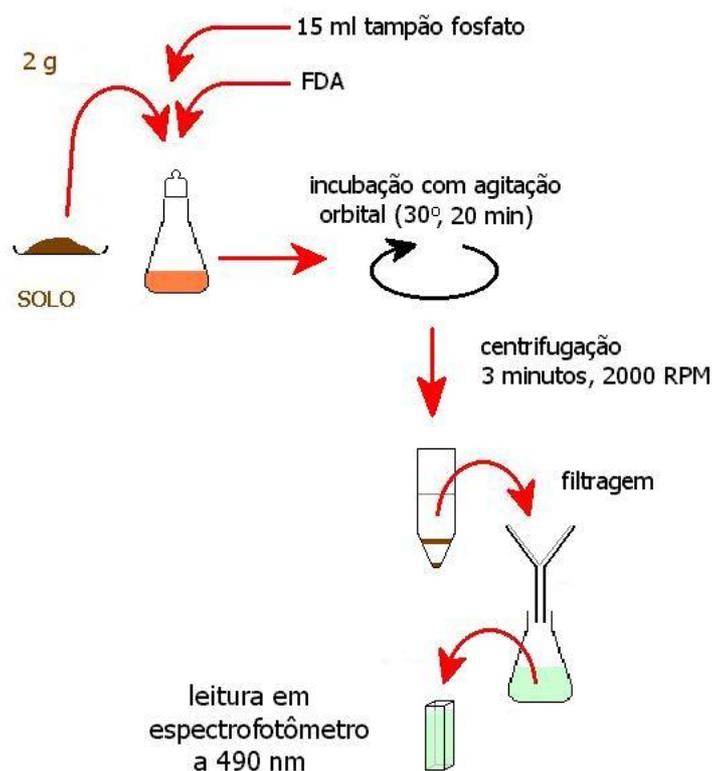


Figura 3.3: Esquema representativo do ensaio de atividade enzimática (Osterreicher, 2004)

O método é baseado na medida da concentração de fluoresceína formada a partir da hidrólise do Diacetato de Fluoresceína (3,6 diacetil fluoresceína). Este composto

incolor é hidrolisado por enzimas livres e enzimas ligadas à membrana, liberando um produto final colorido, a fluoresceína. Este produto final absorve fortemente em comprimento de onda visível (490nm) e pode ser medido por espectrofotometria. A Figura 3.4 ilustra a reação de conversão enzimática do FDA a fluoresceína que parece ser primariamente uma hidrólise seguida por uma reação de desidratação (Adam & Duncan, 2001).

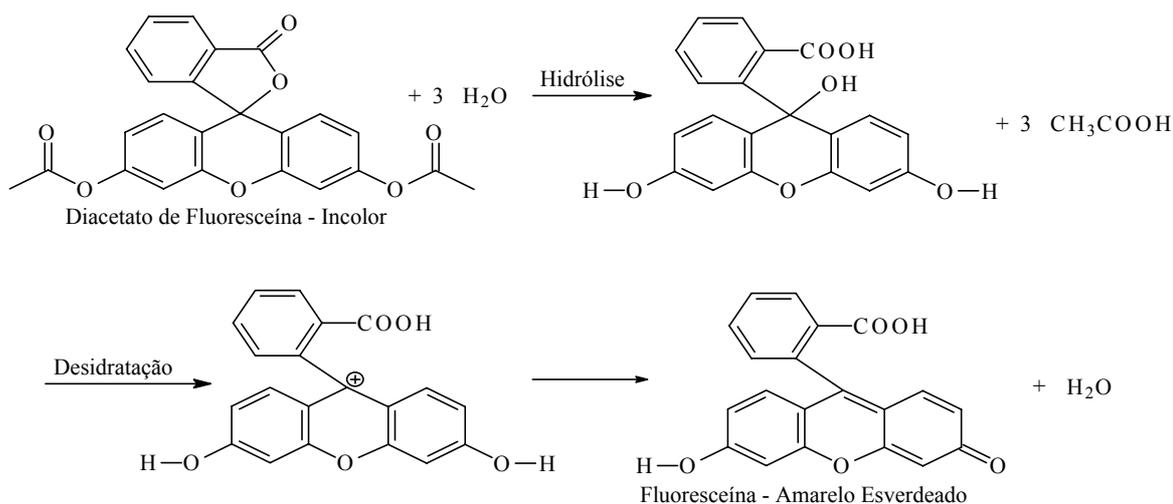


Figura 3.4: Reação de conversão enzimática do FDA a fluoresceína (Adam & Duncan, 2001)

As vantagens deste método são a simplicidade, rapidez e sensibilidade, apresentando resultados que são lineares com o tempo e com a massa da amostra (Guilbault & Kramer, 1964).

Para cada amostra analisada, foram preparadas oito réplicas e um branco. Os resultados foram tratados estatisticamente utilizando-se o teste Q com nível de confiança de 90% (Ohlweiler, 1984).

3.5.5. Ensaio tecnológicos de queima das amostras

Após a coleta, as amostras foram secas naturalmente (ao ar), quarteadas e posteriormente destorroadas com um britador de rolos de laboratório marca Denver. Posteriormente, as amostras foram classificadas em peneira de 590 μm (ABNT 30) e granuladas. A granulação consiste em umidificar as argilas por pulverização com água até umidade desejada de 6,5% (base seca) e posterior peneiramento. Após a estocagem

pelo período de 24 horas em sacos plásticos para homogeneização da umidade, as amostras foram conformadas por prensagem uniaxial.

A compactação foi realizada em uma prensa hidráulica de laboratório com capacidade de 100 ton, em matriz de aço inoxidável com pressão de 30MPa. Os corpos-de-prova consistiram de barras de aproximadamente 11,4 x 2,5 com espessura em torno de 1,0 cm. Em seguida, estes foram secos em estufa a 110°C até peso constante. Os corpos-de-prova foram sinterizados em forno elétrico de laboratório Heatech marca Lab-Line. A temperatura de queima utilizada foi 1050°C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min e patamar de 1 hora.

A seguir são descritos os procedimentos utilizados para a realização dos ensaios referentes às propriedades tecnológicas determinadas.

3.5.5.1. Densidade aparente

Para determinação da densidade aparente das peças secas e queimadas, foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C 373-72. A densidade aparente é calculada de acordo com a equação:

$$D_{ap} = \frac{M}{V} \quad (3.6)$$

Sendo:

D_{ap} = Densidade aparente da peça seca (D_{aps}) ou queimada (D_{apq}) (g/cm^3),

M = Massa da peça queimada ou seca (g),

V = Volume do corpo-de-prova (cm^3).

3.5.5.2. Retração linear

A determinação da retração linear das peças queimadas foi realizada utilizando-se um paquímetro digital marca MITUTOYO. A retração linear é calculada de acordo com a expressão:

$$R_L = \left(\frac{L_0 - L}{L_0} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

Sendo:

R_L = Retração linear (%),

L_0 = Comprimento do corpo-de-prova seco a 110°C (mm),

L = Comprimento do corpo-de-prova queimado a temperatura máxima (mm).

3.5.5.3. Módulo de ruptura à flexão

O módulo de ruptura à flexão em 3 pontos dos corpos-de-prova foi determinado de acordo com a norma ASTM C 674-77 utilizando-se uma máquina de ensaios marca EMIC, modelo DL 2000, com velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min e distância entre os roletes de 96 mm. Foram utilizadas células de carga de 20 e 100 Kgf, respectivamente para os ensaios com corpos-de-prova a verde e após a sinterização. O módulo de ruptura à flexão foi calculado de acordo com a expressão:

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.8)$$

Sendo:

M = Módulo de ruptura à flexão (MPa),

P = Carga aplicada (N),

L = Distância entre os roletes (mm),

b = Largura do corpo-de-prova (mm),

d = Espessura do corpo-de-prova (mm).

3.5.5.4. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C 373-72. Após os corpos-de-prova serem submetidos ao ensaio de flexão em 3 pontos, foram secos em estufa a 110°C durante 24 horas, resfriados em dessecador e pesados. Posteriormente, foram colocados em recipientes com água destilada e mantidos em água em ebulição por 2 horas, e resfriados por imersão em água. Em seguida, foi retirada a

água superficial de cada peça, registrando-se novamente a massa. A absorção de água foi calculada de acordo com a expressão:

$$AA = \left(\frac{m_a - m_q}{m_q} \right) \times 100 \quad (3.9)$$

Sendo:

AA = Absorção de água (%),

m_a = Massa da peça úmida (g),

m_q = Massa da peça queimada e seca (g).

3.5.5.5. Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi realizado na temperatura de queima utilizada em todas as matérias-primas identificadas. A determinação percentual da perda ao fogo foi obtida através da equação mostrada a seguir:

$$PF = \left(\frac{m_i - m_q}{m_i} \right) \times 100 \quad (3.10)$$

Sendo:

PF = Perda ao fogo (%),

m_i = massa inicial da amostra (g),

m_q = massa da amostra queimada (g).

3.6. Tratamento estatístico dos dados

Considerando o grande número de ensaios para cada campanha de amostragens relativas ao estudo do sazonalidade, tornou-se necessário o tratamento estatístico de todos os resultados obtidos. Este tratamento teve como objetivo identificar a significância do efeito do tempo de sazonalidade e do local de exposição das amostras (fechado/aberto). A técnica utilizada na comparação foi à análise de variância. As

variáveis-resposta utilizadas foram a atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose), a resistência mecânica a verde e após a sinterização e o teor de umidade.

A utilização dessa técnica pode ser ilustrada com a Tabela de análise de variância (ANOVA) (Hogg & Ledolter, 1987), que mostra a decomposição da soma dos quadrados (Tabela 3.1). A primeira coluna identifica as fontes de variação, a segunda e terceira colunas às correspondentes somas dos quadrados e graus de liberdade; a quarta coluna a média dos quadrados, e a última coluna contém o fator F.

Tabela 3.1 - Tabela de Análise de Variância (ANOVA)

Fonte	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média dos quadrados (MQ)	Fator F
Tratamento (Tempo)	$\sum_{i=1}^k n_i (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2$	$k - 1$	$\frac{SQ_{tempo}}{k - 1}$	$\frac{MQ_{tempo}}{MQ_{res.}}$
Tratamento (Local)	$\sum_{j=1}^b n_j (Y_j - \bar{Y})^2$	$b - 1$	$\frac{SQ_{local}}{b - 1}$	$\frac{MQ_{local}}{MQ_{res.}}$
Resíduo	$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$	$N - k$	$\frac{SQ_{res.}}{N - k}$	

O valor de probabilidade (valor p) é definido como:

$$\text{Valor } p = P[F(k - 1, N - k) \geq F] \quad (3.8)$$

onde F = fator F, que é, a probabilidade de obter uma realização da distribuição F(k - 1, N - k). O valor p é menor ou igual a α para variáveis significativas. Neste trabalho foram utilizados os seguintes critérios: $\alpha = 0,01$ (99%) e valor p ($p > 0,01$) como sendo não significativo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão do trabalho, os resultados obtidos foram divididos em quatro partes:

- Parte 4.1: Caracterização das argilas utilizadas no trabalho.
- Parte 4.2: Exposição das argilas ao sazonalidade em local fechado e aberto.
- Parte 4.3: Esterilização das argilas.
- Parte 4.4: Exposição das argilas no laboratório em condições controladas de temperatura e umidade.

PARTE 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1 – Caracterização mineralógica

A Figura 4.1 apresenta a Difração de Raios X da argila de Campos dos Goytacazes. A análise da fração argila natural revelou a caulinita como o principal argilomineral presente. As amostras da fração argila glicolada e aquecida confirmaram também a presença do argilomineral illita na amostra. Os picos característicos do argilomineral illita foram confirmados principalmente no difratograma da fração aquecida da amostra, após o desaparecimento dos picos referentes a caulinita com o aquecimento (Albers et al., 2001).

Uma análise semi-quantitativa a partir da análise química por fluorescência de Raios X da argila de Campos dos Goytacazes revelou que a amostra possui um teor de illita de aproximadamente 18% e um teor de caulinita de cerca de 56%. Esta análise semi-quantitativa foi realizada de acordo com o método desenvolvido por Santos (1998).

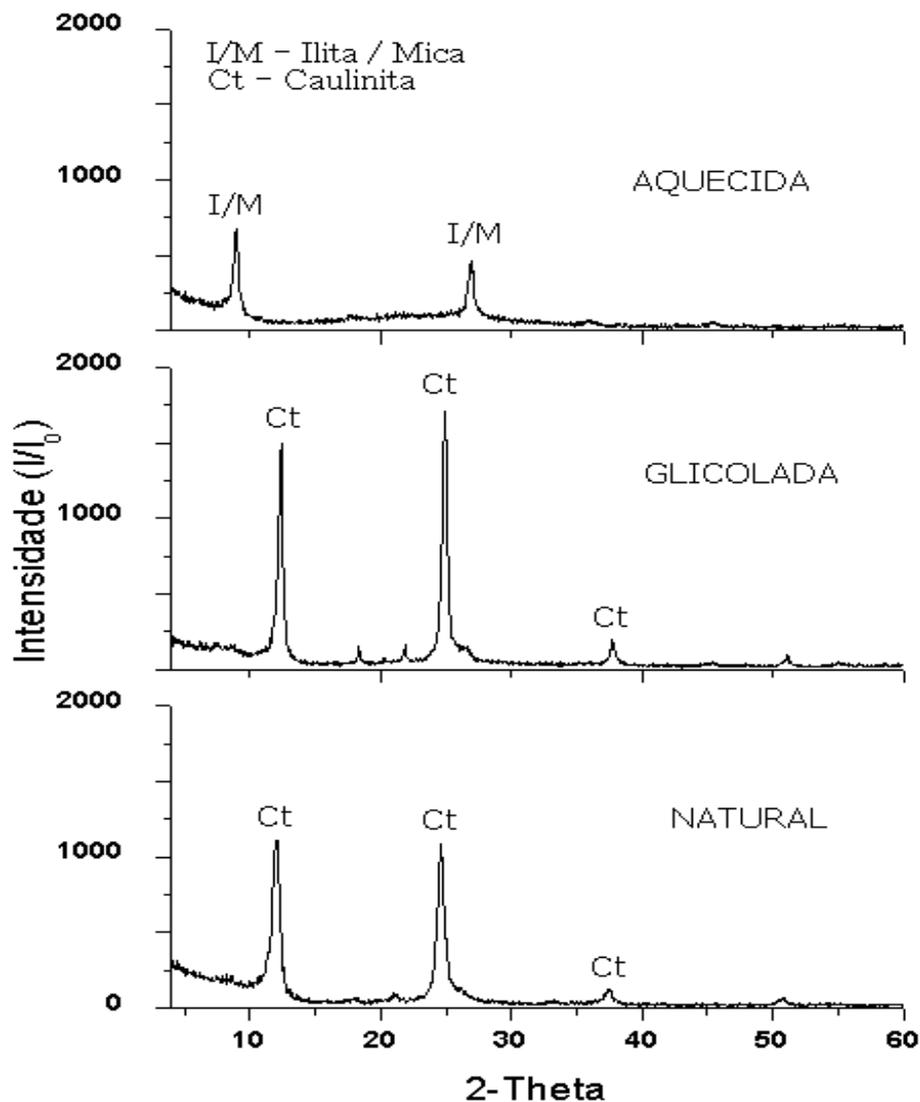


Figura 4.1: Difratogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila de Campos dos Goytacazes

A Figura 4.2 apresenta a análise térmica (ATD/ATG) da argila de Campos dos Goytacazes. O pico endotérmico nas temperaturas em torno de 50°C é característico da perda de água livre. O pico endotérmico na temperatura em torno de 280°C é característico da perda de água de coordenação dos cátions. A desidroxilação dos argilominerais ocorre em temperaturas em torno dos 490°C. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 16% para estes três picos endotérmicos. A partir deste ponto, não se observa mais perda de massa. A formação de um pequeno pico exotérmico é observada na temperatura em torno de 910°C. Este pico é característico de matérias-primas caulínicas, devido à formação de novas fases a partir da

decomposição da metacaulinita (Werner, 1974; Kabre et al., 1998). Observa-se também um pico endotérmico na temperatura em torno de 1120°C característico de argilas que apresentam elevado teor de Fe_2O_3 . Este pico está relacionado com a decomposição da hematita (Fe_2O_3) em magnetita (Fe_3O_4) (Vieira et al., 2000).

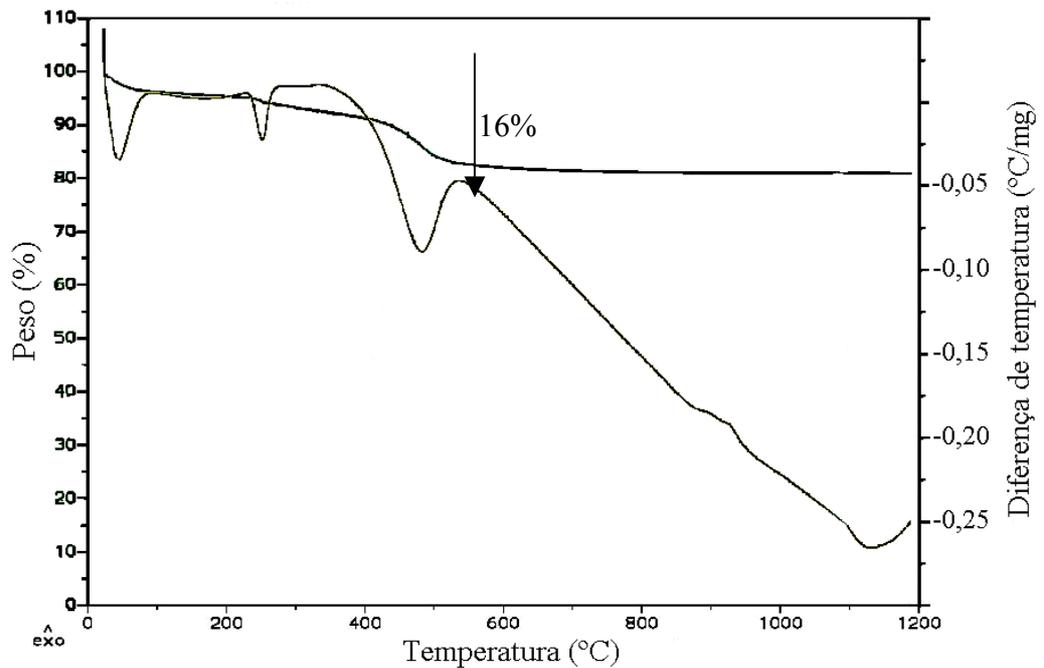


Figura 4.2: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila de Campos dos Goytacazes-RJ

A Figura 4.3 apresenta o Difratoograma de Difração de Raios X da argila vermelha de Itaboraí. A análise da fração argila natural revelou a presença dos argilominerais caulinita e ilita. A presença destes argilominerais também foi confirmada por meio da análise das frações glicolada e aquecida da amostra.

A análise semi-quantitativa revelou um teor de ilita de aproximadamente 9% e um teor de caulinita de cerca de 64%.

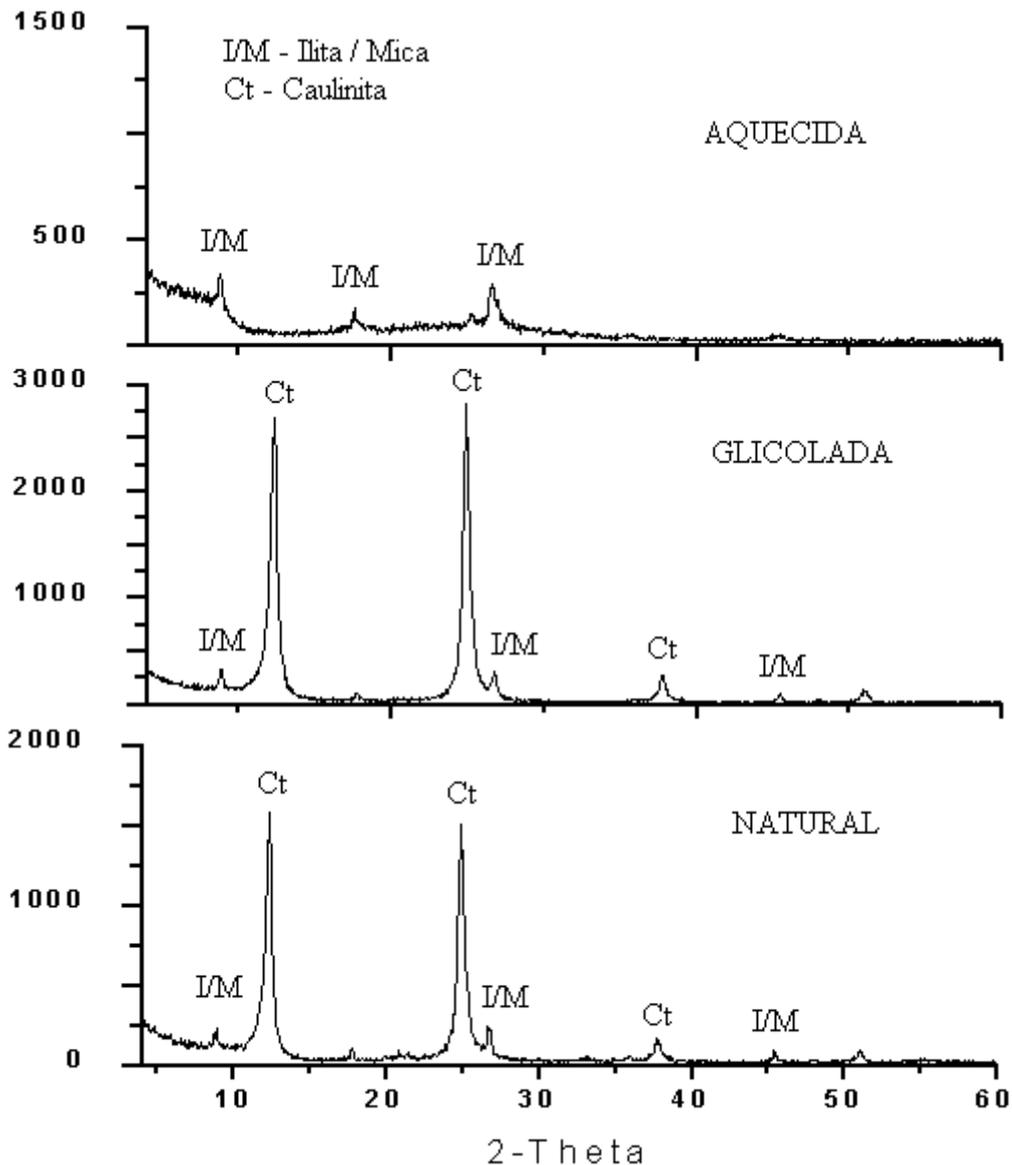


Figura 4.3: Difratoigramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila vermelha de Itaboraí-RJ

A Figura 4.4 apresenta o Difratoigrama de Difração de Raios X da argila verde de Itaboraí. A análise da fração argila natural revelou a presença dos argilominerais caulinita, ilita e esmectita. Os picos do argilomineral ilita foram confirmados na análise das frações argila glicolada e aquecida. Os picos da esmectita foram confirmados por meio da análise da fração aquecida, onde o pico localizado originalmente em 14Å, foi deslocado para a posição de 10Å, coincidente com o pico da ilita.

Por meio da análise semi-quantitativa foi possível somente calcular o teor de ilita da amostra. Isto se deve a presença dos argilominerais caulinita e esmectita na amostra. O teor de ilita calculado para esta amostra foi de aproximadamente 24%.

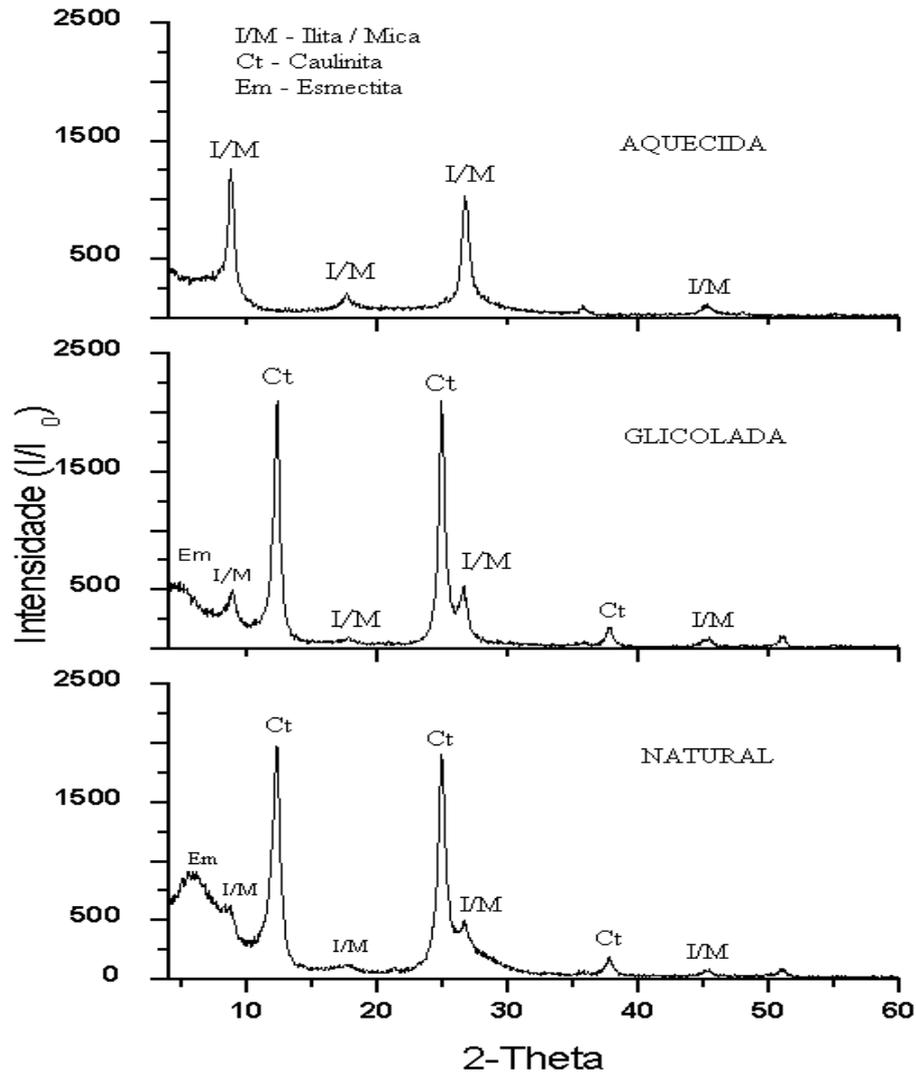


Figura 4.4: Difratoogramas de Raios-X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila verde de Itaboraí-RJ

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam a análise térmica (ATD/ATG) da argila vermelha e verde de Itaboraí, respectivamente. As argilas apresentam um comportamento semelhante. O pico endotérmico nas temperaturas em torno de 50°C é característico da perda de água livre. A desidroxilação dos argilominerais ocorre em temperaturas em torno dos 490°C. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 15% para a argila vermelha e 18% para a argila verde para estes dois picos endotérmicos. A partir deste ponto, não se observa mais perda de massa. A formação de um pequeno pico exotérmico é observada na temperatura em torno de 960°C. Este pico

é característico de matérias-primas cauliníticas, devido à formação de novas fases a partir da decomposição da metacaulinita (Werner, 1974; Kabre et al., 1998).

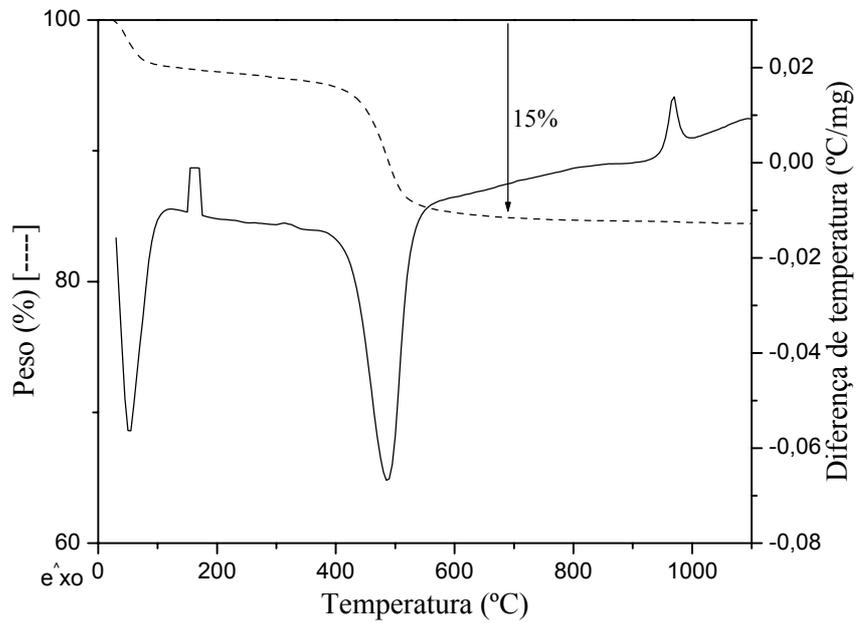


Figura 4.5: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila vermelha de Itaboraí-RJ

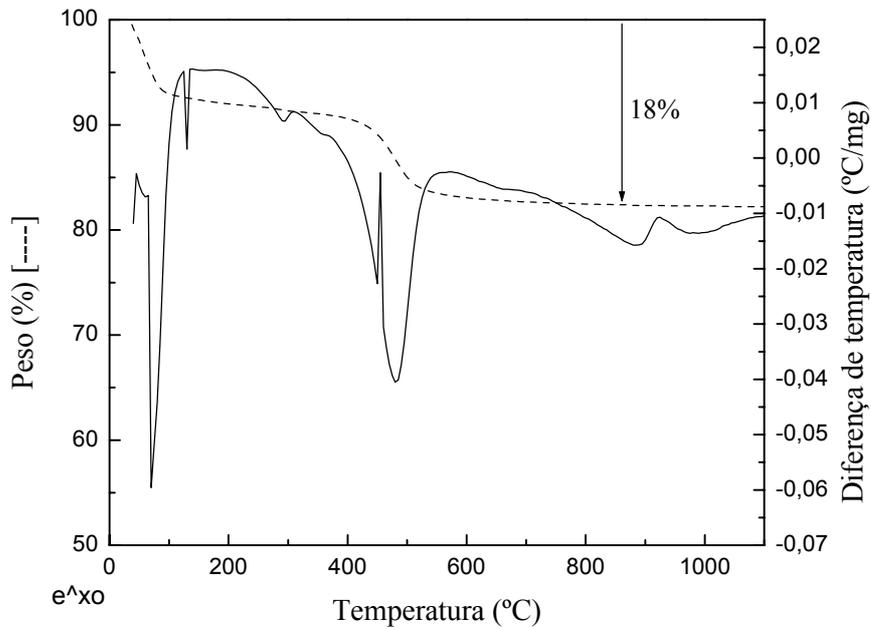


Figura 4.6: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila verde de Itaboraí-RJ

A Figura 4.7 apresenta a análise térmica (ATD/ATG) da argila de Santa Gertrudes-SP. O pico endotérmico nas temperaturas em torno de 50°C é característico da perda de água livre. A partir dos 400°C a curva mostra um decréscimo gradual e progressivo, alcançando seu ponto mais baixo em torno de 610°C. Este efeito corresponde à perda de água de cristalização da ilita, que neste caso, ao invés do que acontece com a caulinita, persiste a estrutura cristalina (Fernández, 1990). Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 13% para estes dois picos endotérmicos. A partir deste ponto, não se observa mais perda de massa.

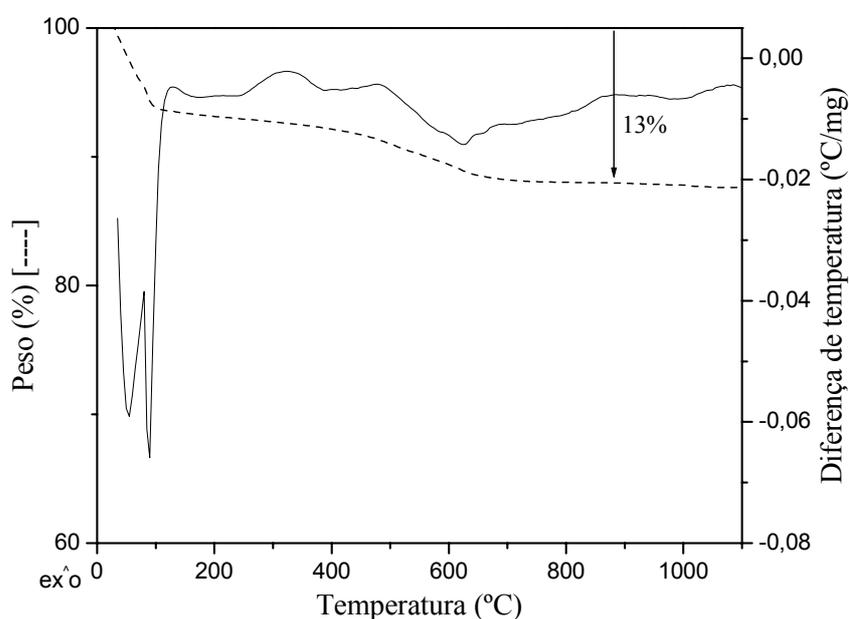


Figura 4.7: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila de Santa Gertrudes-SP

A Figura 4.8 apresenta o difratograma de Difração de Raios X da argila de Santa Gertrudes-SP. A análise da fração argila natural revelou a presença de caulinita, ilita e quartzo. Além disso, esta amostra revelou um pico em 14Å. A análise da fração glicolada mostrou o desdobramento deste pico localizado originalmente em 14Å. Este pico provavelmente está relacionado à presença de interestratificado na amostra. A análise da fração aquecida revelou o desaparecimento deste pico, o qual pode ter-se deslocado para a posição de 10Å, coincidente com o pico da ilita. Isto pode ser um indicativo da presença de vermiculita no interestratificado. Como o difratograma teve início em 5°, torna-se difícil à identificação dos argilominerais interestratificados, já que

os seus picos aparecem geralmente antes de 5°. Porém, os dados acima mencionados podem sugerir a presença do interestratificado esmectita-vermiculita.

Devido à presença de interestratificado, caulinita e illita na amostra, foi possível calcular pela análise semi-quantitativa somente o seu teor de illita. Este teor calculado foi de aproximadamente 47%.

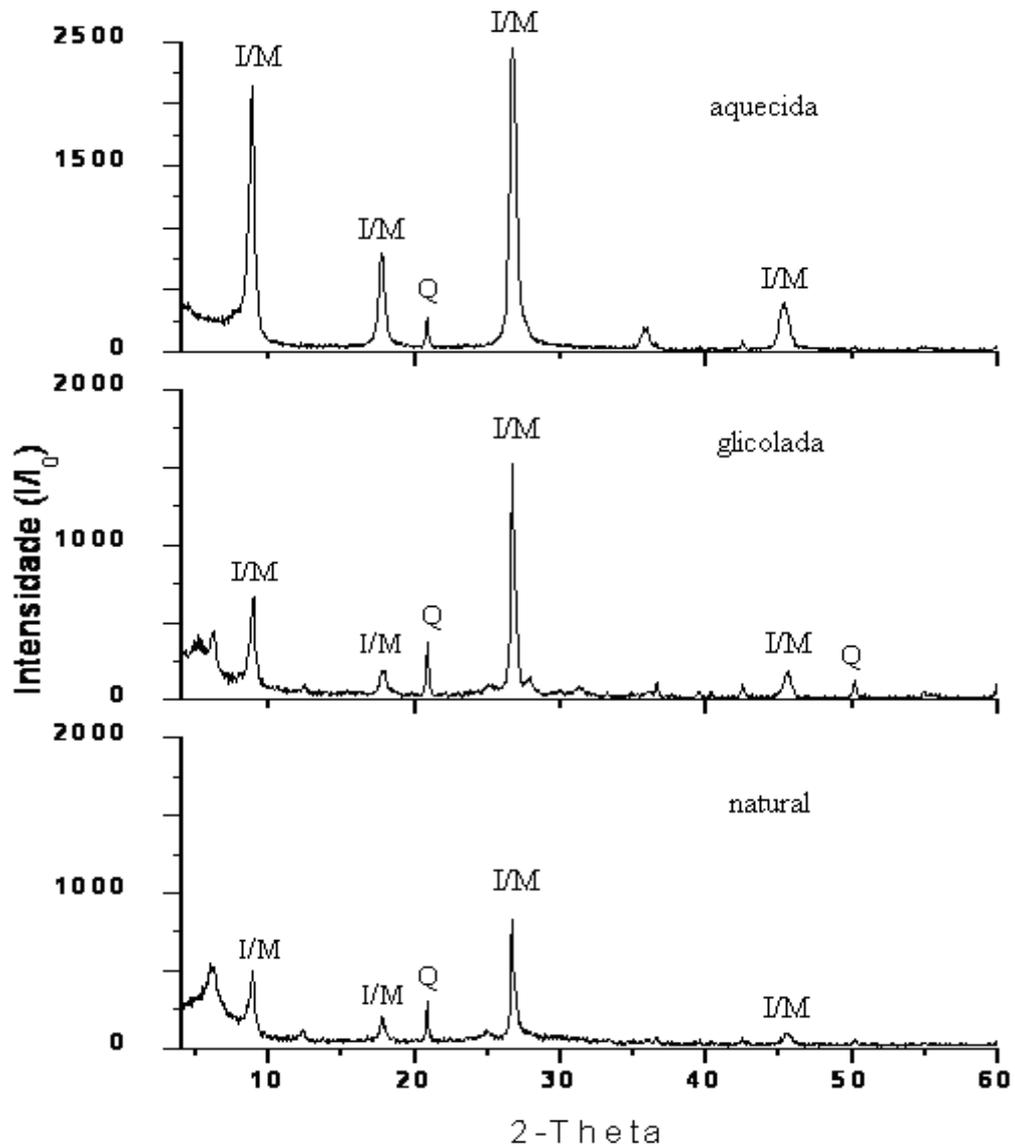


Figura 4.8: Difratoogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila de Santa Gertrudes-SP

A Figura 4.9 apresenta o difratograma de Difração de Raios X da argila de Rio Verde-MS. A análise da fração argila natural revelou a presença de caulinita, illita, clorita e quartzo. A análise das frações argila glicolada e aquecida confirmaram a presença da clorita, devido à permanência do seu pico característico em 14Å após estes dois tratamentos na amostra.

A análise semi-quantitativa revelou um teor de illita de aproximadamente 46%. Devido à presença de clorita na amostra, não foi possível calcular o seu teor de caulinita.

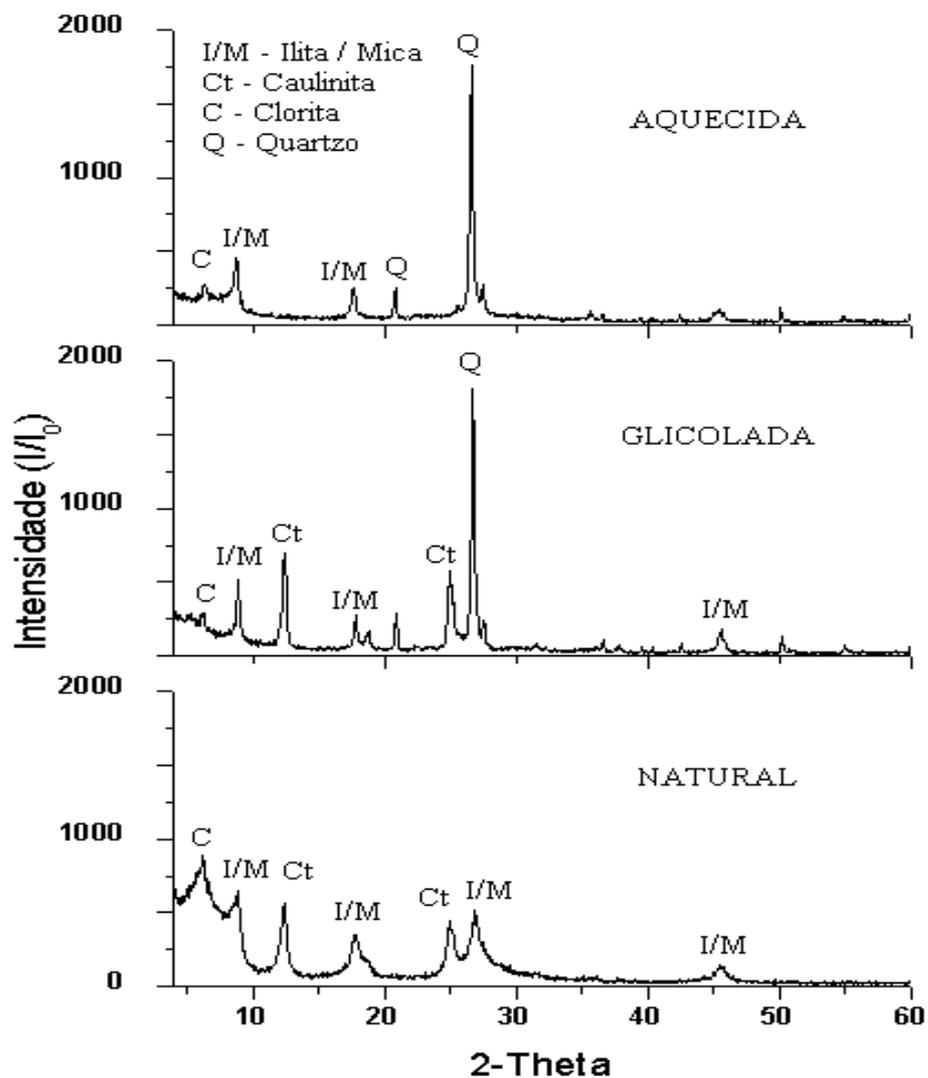


Figura 4.9: Difratogramas de Raios X da fração argila (natural, glicolada e aquecida) da argila de Rio Verde-MS

A Figura 4.10 apresenta a análise térmica (ATD/ATG) da argila vermelha de Rio Verde-MS. O pico endotérmico nas temperaturas em torno de 50°C é característico da perda de água livre. A desidroxilação dos argilominerais ocorre em temperaturas em torno dos 490°C. Observa-se uma perda de massa de aproximadamente 9% para estes dois picos endotérmicos. A partir deste ponto, não se observa mais perda de massa.

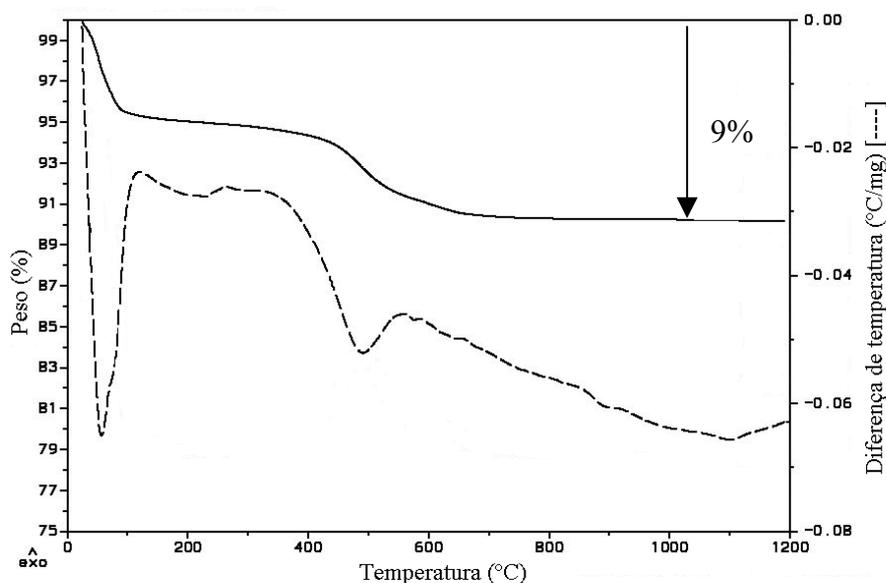


Figura 4.10: Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da argila de Rio Verde-MS

4.1.2 - Análise química

A Tabela 4.1 apresenta a composição química das argilas utilizadas neste trabalho.

As argilas de Campos e de Itaboraí (verde e vermelha) apresentam baixo teor de sílica (SiO_2) e elevado teor de alumina (Al_2O_3), o que é indicativo do alto teor de argilominerais presentes. Em relação às argilas de Rio Verde e Santa Gertrudes ocorre o inverso: alto teor de sílica e baixo teor de alumina, o que é indicativo do baixo teor de argilominerais e alto teor de quartzo livre presentes.

Os teores de óxidos corantes, principalmente o Fe_2O_3 , são elevados para todas as argilas, principalmente para as argilas de Campos e vermelha de Itaboraí. As argilas de Rio Verde e Santa Gertrudes apresentam elevado teor de óxido de potássio, o que pode

ser um indicativo da presença do argilomineral ilita, o que foi confirmado pela caracterização mineralógica destas argilas.

Tabela 4.1 – Composição química das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS (% em peso)

Determinações (%)	Campos RJ	Vermelha Itaboraí-RJ	Verde Itaboraí-RJ	Santa Gertrudes-SP	Rio Verde MS
Al ₂ O ₃	29,38	31,58	25,46	15,05	14,51
SiO ₂	41,03	42,47	47,87	69,62	65,35
TiO ₂	1,41	1,49	1,11	0,70	0,78
Fe ₂ O ₃	9,47	9,35	7,62	5,28	5,20
CaO	0,80	-----	0,06	0,81	0,60
Na ₂ O	0,25	0,06	0,13	1,98	0,16
MgO	1,21	0,25	1,25	2,55	2,26
K ₂ O	1,43	0,71	1,92	3,78	3,69
P ₂ O ₅	0,23	0,07	0,08	0,19	0,16
Mn ₂ O ₃	0,14	-----	0,04	0,04	0,06
Perda ao fogo	14,66	14,04	14,46	8,20	7,23

Os teores de óxidos alcalino terrosos (CaO e MgO), são elevados para as argilas de Rio Verde e Santa Gertrudes. Este fato pode ser um indicativo da presença de carbonatos.

São observados também elevados teores de perda ao fogo para todas as amostras. A perda ao fogo é proveniente de diversas formas de água presentes e da perda de massa provenientes da decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos, carbonatos e oxidação da matéria orgânica.

4.1.3 – Caracterização física e química

A Tabela 4.2 apresenta a caracterização física e a Tabela 4.3 apresenta a caracterização química das argilas estudadas.

Em relação à granulometria, as argilas de Campos dos Goytacazes, vermelha e verde de Itaboraí apresentam alto teor de argilominerais, o que está de acordo com o

resultado da análise química destas amostras. A argila de Rio Verde apresenta também um alto teor de argilominerais, apesar da sua análise química não apresentar este resultado. Estas argilas apresentam também baixo teor de resíduos e são classificadas como matérias-primas altamente plásticas ($IP > 15\%$). A argila proveniente de Santa Gertrudes apresenta baixo teor de argilominerais, o que também está de acordo com a análise química da amostra. Além disso, esta argila possui média plasticidade ($7\% < IP < 15\%$). A menor plasticidade desta argila em relação às outras matérias-primas analisadas está de acordo com sua granulometria (baixo teor de argilominerais, alto teor de silte e de resíduos).

De acordo com os resultados obtidos para a medida do pH observa-se que as argilas de Rio Verde e Santa Gertrudes apresentam pH elevado (meio básico), enquanto que as outras argilas apresentam pH que caracterizam o meio como levemente ácido. A acidez de uma argila está associada ao seu menor teor de bases trocáveis (Ca, Mg, K e Na) e a presença de matéria orgânica (Thomas, 1996). Portanto, as argilas que apresentam um pH ácido possuem também baixo teor de bases trocáveis (valor S). Destas matérias-primas com pH ácido, a argila de Campos dos Goytacazes, além de possuir baixo teor de bases trocáveis (valor S) também possui o maior teor de matéria orgânica. As argilas de Rio Verde e Santa Gertrudes apresentam elevado teor de bases trocáveis (valor S) e baixo teor de matéria orgânica, o que está de acordo com o elevado valor de pH (meio básico).

Em relação à diferença entre o pH medido em solução de KCl e o pH medido em água (ΔpH), foi observado um valor negativo para todas as argilas analisadas, indicando que o valor do pH em KCl medido foi menor do que o valor do pH em água. Este fato é um indicativo de que estas argilas possuem capacidade de retenção de cátions (Faria, 2002). Além disso, os elevados valores de ΔpH das argilas verde de Itaboraí e de Santa Gertrudes podem ser um indicativo da sua maior capacidade de retenção de cátions em relação às demais matérias-primas.

Tabela 4.2 - Caracterização física das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS

Argilas	Teor de umidade (%)	Teor de resíduos (%)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)	Plasticidade (%)		
							LP	LL	IP
Campos - RJ	20,27 (0,3)	5,49 (1,1)	4,8	2,0	37,2	56,0	34,8	73,6	38,8
vermelha Itaboraí-RJ	15,43 (0,3)	8,68 (0,6)	3,6	3,2	35,2	58,0	27,3	49,8	22,5
verde Itaboraí-RJ	7,12 (0,4)	9,74 (1,3)	8,0	4,6	21,4	66,0	36,2	69,0	32,8
Santa Gertrudes-SP	3,70 (1,5)	N.D.	30,6	21,8	25,6	22,0	22,3	34,2	11,9
Rio verde - MS	10,80 (0,5)	1,79 (1,1)	1,6	1,0	51,4	46,0	21,0	42,1	21,1

Coefficiente de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado.

Tabela 4.3 - Caracterização química das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS

Argilas	pH			Eh (mV)	M.O (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**Capacidade de troca de cátions (mol/kg)							
	H ₂ O	KCl	ΔpH				Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	S	Al ⁺³	H ⁺	Total
Campos-RJ	6,8	5,2	-1,6	3,6	6,8	2,8	6,4	2,8	0,09	0,38	9,7	0,1	2,0	11,8
vermelha Itaboraí-RJ	4,8	3,7	-1,1	125,1	2,2	6,3	0,6	0,7	0,08	0,03	1,4	4,2	3,6	9,2
verde Itaboraí-RJ	5,3	3,5	-1,8	98,9	1,7	9,0	3,0	4,5	0,32	0,26	8,1	11,3	3,0	22,4
Santa Gertrudes-SP	8,0	5,9	-2,1	- 43,2	1,9	5,5	10,2	9,3	0,58	0,29	20,4	0,0	0,0	20,4
Rio verde-MS	8,7	7,3	-1,4	- 60,1	1,7	4,3	11,1	5,8	0,51	0,10	17,5	0,0	0,0	17,5

ΔpH = pH KCl - pH H₂O, Valor S = (Ca⁺² + Mg⁺² + K⁺ + Na⁺), *Azul de metileno, **Embrapa Solos

Os valores observados para a medida do potencial de oxidação-redução das argilas analisadas encontram-se na faixa de -100 a $+100$ mV, o que as classifica como argilas redutoras (Patrick et al., 1996). As argilas provenientes de Santa Gertrudes e Rio Verde apresentam um potencial de oxidação-redução negativo e de baixo valor, o que caracteriza a predominância do metabolismo dos microrganismos anaeróbios restritos. As argilas provenientes de Itaboraí e Campos dos Goytacazes apresentam um potencial de oxidação-redução que caracteriza a predominância do metabolismo dos microrganismos aeróbios restritos.

Em relação à capacidade de troca de cátions, observa-se que a argila verde de Itaboraí apresenta o maior valor com a utilização dos dois métodos de ensaio para a medida (azul de metileno e Embrapa Solos). Este fato pode estar relacionado à presença do argilomineral esmectita na amostra. Em geral, a capacidade de troca de cátions de todas as amostras apresentou valores baixos quando comparados aos valores apresentados na Tabela 2.1. Porém, os valores apresentados na Tabela 2.1 apresentam as medidas de capacidade de troca de cátions para argilas puras.

4.1.3 – Caracterização microbiológica e índice de atividade de Skempton

A Tabela 4.4 apresenta a caracterização microbiológica e o índice de atividade de Skempton das argilas provenientes de Campos dos Goytacazes, Itaboraí, Santa Gertrudes e Rio Verde. Esta caracterização microbiológica foi determinada por meio da atividade enzimática das amostras com a utilização do método do Diacetato de fluoresceína (FDA). Os resultados revelaram que a argila de Campos dos Goytacazes apresenta a maior atividade enzimática em relação às demais matérias-primas. Este fato pode estar relacionado, em parte, a granulometria fina da amostra (Tabela 4.2).

Em relação ao índice de atividade de Skempton (item 2.3.6), todas as argilas analisadas são consideradas como inativas, pois possuem atividade menor do que 0,75. Este resultado foi verificado apesar da composição mineralógica destas argilas indicar a presença de outros argilominerais além da caulinita (item 4.1.1).

Tabela 4.4: Caracterização microbiológica e índice de atividade de Skempton das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS

Argilas	Atividade enzimática ($\mu\text{g}/\text{min.g}$)		Atividade (Skempton)
	Aerobiose	Anaerobiose	
Campos-RJ	0,7664 (24,3)	N.D	0,69
Vermelha Itaboraí-RJ	0,0304 (26,2)	0,0215 (50,4)	0,39
Verde Itaboraí-RJ	0,0744 (30,9)	0,0030 (15,4)	0,50
Santa Gertrudes-SP	0,0378 (10,5)	0,0004 (18,1)	0,54
Rio verde-MS	0,0328 (0,6)	0,0034 (33,5)	0,46

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D.- valor não determinado

4.1.5 – Caracterização tecnológica

A Tabela 4.5 apresenta o resultado dos ensaios de caracterização tecnológica das argilas após a sinterização na temperatura de 1050°C. A tabela também apresenta o resultado dos ensaios de resistência mecânica a verde das argilas provenientes de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP.

As argilas de Campos e Itaboraí (vermelha e verde) apresentam resistência mecânica e retração linear após a queima semelhantes. Estes resultados estão de acordo com o seu elevado teor de argilominerais e elevada plasticidade (Tabela 4.2). As argilas de Rio Verde e, principalmente de Santa Gertrudes, apresentam elevada resistência mecânica e baixa absorção de água.

Em relação à perda ao fogo, as argilas de Santa Gertrudes e Rio Verde apresentam os menores valores observados em comparação às demais matérias-primas. A perda ao fogo é proveniente de diversas formas de água presentes e da perda de massa provenientes da decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos, carbonatos e oxidação da matéria orgânica.

Tabela 4.5 - Caracterização tecnológica das argilas de Campos-RJ, Itaboraí-RJ, Santa Gertrudes-SP e Rio Verde-MS

Argila	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
Campos	1,79 (1,7)	N.D.	1,75 (3,2)	15,82 (0,6)	5,67 (5,60)	5,12 (15,6)	21,62 (5,4)
Vermelha	1,96 (1,6)	2,06 (12,0)	1,87 (3,9)	14,78 (0,4)	3,91 (2,4)	5,19 (11,3)	17,72 (2,4)
Verde Itaboraí-RJ	2,19 (3,1)	2,24 (23,0)	2,21 (0,02)	14,73 (0,4)	5,42 (1,9)	6,52 (23,1)	9,93 (1,1)
Santa Gertrudes-	2,07 (2,5)	3,00 (13,3)	2,33 (1,5)	8,76 (3,8)	6,75 (1,1)	28,03 (7,1)	0,35 (12,7)
Rio Verde	2,01 (1,1)	N.D.	2,09 (0,7)	8,14 (0,8)	3,76 (3,0)	17,63 (7,9)	8,41 (9,7)

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado

PARTE 4.2 - EXPOSIÇÃO DAS ARGILAS
AO SAZONAMENTO EM LOCAL FECHADO E LOCAL ABERTO

Os primeiros ensaios de exposição de amostras de argila ao sazonalamento do trabalho foram realizados no período de fevereiro a setembro do ano de 2004. O item 4.2.1 descreve estes ensaios preliminares que foram realizados com uma argila proveniente do Município de Campos dos Goytacazes-RJ.

4.2.1 – ARGILA CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ: Ensaios preliminares

A medida da atividade enzimática inicial desta argila foi realizada com duas amostras. Primeiramente foi realizado o ensaio com a amostra recém extraída da jazida com o objetivo de medir a atividade da argila no campo como descrito no item 3.1. Por isto, esta amostra foi denominada como “campo”. A segunda medida foi feita com a amostra após o manuseio, que consistiu em secagem ao ar, britagem e quarteamento. Esta amostra foi denominada como “manuseada”. A Tabela 4.6 apresenta os resultados da atividade enzimática inicial desta argila.

Tabela 4.6 – Atividade enzimática inicial da argila de Campos-RJ

Amostra	Atividade enzimática ($\mu\text{g}/\text{min.g}$)
campo	0,1456 (26,9)
manuseada	0,7664 (24,3)

Coeficientes de variação entre parênteses

Os resultados descritos na Tabela 4.6 mostram que a atividade enzimática aumentou cerca de cinco vezes após o manuseio da amostra. Uma possível explicação para este fato pode ter sido a ocorrência do favorecimento das condições ótimas para o crescimento da população microbiana com o manuseio da amostra, como por exemplo, a mistura e o aumento da oxigenação.

4.2.1.1 - Amostras expostas ao sazonalamento em local fechado

A Tabela 4.7 apresenta a caracterização química e microbiológica e a Tabela 4.8 apresenta a capacidade de troca de cátions e a plasticidade das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado.

Tabela 4.7 - Caracterização química e microbiológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	AE ($\mu\text{g}/\text{min.g}$)	Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)
				H ₂ O	KCl	ΔpH	
0 (inicial)	20,27	0,7664 (24,3)	3,6	6,8	5,2	-1,6	6,8
1	11,07	0,4001 (15,8)	11,1	7,0	5,5	-1,5	6,1
2	7,37	0,1570 (11,8)	7,6	7,0	5,4	-1,6	5,9
3	8,60	0,3018 (20,0)	14,5	7,0	5,4	-1,6	5,9
4	5,07	0,0578 (29,2)	11,1	6,9	5,3	-1,6	5,9
5	5,12	0,0892 (36,0)	6,2	6,9	5,3	-1,6	5,9
6	6,38	0,1867 (17,9)	10,0	6,9	5,0	-1,9	5,7
Branco (6 meses)	19,85	0,4732 (17,8)	N.D.				

Coefficientes de variação entre parênteses, $\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$, N.D. – valor não determinado, AE – atividade enzimática

Tabela 4.8 – Capacidade de troca de cátions e plasticidade das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)							Plasticidade (%)		
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total	LP	LL	IP
0 (inicial)	6,4	2,8	0,09	0,38	0,1	2,0	11,8	34,81 (1,9)	73,60	38,79
1	6,7	6,7	0,04	0,20	0	0	13,6	34,45 (1,3)	66,70	32,25
2	6,7	3,6	0,07	0,40	0	1,8	12,6	35,75 (1,4)	71,10	35,35
3	7,0	3,6	0,07	0,35	0	0	11,0	35,17 (1,1)	71,15	35,98
4	5,5	2,3	0,08	0,41	0	1,5	9,8	32,36 (1,7)	71,50	39,14
5	6,2	2,5	0,08	0,41	0	1,6	10,8	34,41 (1,1)	66,15	31,74
6	6,6	3,0	0,08	0,42	0	0	10,1	34,72 (1,1)	68,20	33,48
BRANCO	N.D.							32,2 (1,6)	68,00	35,80

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado.

A Tabela 4.9 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização das amostras expostas ao sazonalamento em local fechado.

Tabela 4.9 - Caracterização tecnológica de queima das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade sinterizado (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resistência mecânica (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	1,79 (1,6)	1,75 (3,2)	5,98 (5,6)	15,82 (0,6)	5,12 (15,6)	21,62 (5,4)
1	1,79 (1,5)	1,86 (1,1)	6,00 (9,4)	15,97 (1,5)	12,44 (2,9)	18,23 (3,6)
2	1,79 (0,8)	1,83 (0,9)	6,22 (2,2)	16,44 (1,3)	9,91 (10,8)	18,68 (4,4)
3	1,80 (2,8)	1,89 (3,1)	6,04 (3,9)	17,94 (2,7)	11,78 (13,1)	17,97 (4,6)
4	1,79 (0,8)	1,82 (2,5)	5,79 (10,3)	16,01 (0,7)	9,30 (5,9)	19,21 (2,1)
5	1,78 (0,4)	1,85 (0,5)	5,92 (4,8)	15,81 (0,2)	11,22 (6,4)	17,93 (2,2)
6	1,81 (0,4)	1,87 (0,6)	6,01 (3,2)	16,08 (0,9)	11,72 (9,2)	16,37 (5,0)
Branco	1,86 (0,6)	1,90 (1,0)	5,83 (3,2)	17,35 (0,8)	12,78 (5,7)	16,37 (5,8)

Coefficientes de variação entre parênteses

Em relação à determinação do pH, não foi observada praticamente nenhuma alteração no valor das medidas durante o tempo de exposição das amostras. O potencial de oxidação das amostras apresentou pequenas oscilações durante os seis meses de ensaio, porém estes valores permaneceram na faixa que caracteriza a predominância dos processos de redução e do metabolismo dos microrganismos aeróbios restritos.

Em relação à matéria orgânica, a qual se constitui na principal fonte de nutrientes para a população microbiana, observou-se uma redução de aproximadamente 16% no seu teor inicial durante o período de seis meses de exposição das amostras ao sazonalamento. Os resultados revelaram que a maior parte do consumo da matéria orgânica (aproximadamente 10%) ocorreu durante o primeiro mês de ensaio. A capacidade de troca de cátions permaneceu praticamente constante em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio.

Em relação à plasticidade, observou-se que os resultados obtidos não apresentaram uma variação significativa durante todo o tempo de exposição das

amostras ao sazonalamento. Foi observada também uma redução no teor de umidade das amostras com o tempo de exposição.

Os resultados obtidos para a atividade enzimática mostraram uma redução em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio. Estas oscilações na atividade enzimática podem sugerir uma fase de adaptação dos microrganismos às novas condições após a coleta de amostras na jazida. Como mencionado no item 4.2.1, após o manuseio da amostra houve um aumento de cerca de cinco vezes na atividade enzimática em relação à atividade enzimática da amostra na jazida. Portanto, após este aumento pronunciado na atividade da população de microrganismos devido às operações de manuseio da amostra, a microbiota pode estar buscando uma condição de equilíbrio.

Em relação às propriedades tecnológicas, observou-se um aumento na resistência mecânica de aproximadamente 7,3 MPa (143%) e uma diminuição da absorção de água de cerca de 24% em relação à amostra inicial. Os menores valores de resistência mecânica e os maiores valores de absorção de água são observados para a amostra exposta durante o período de quatro meses. Esta amostra apresenta também os menores valores de atividade enzimática, teor de umidade e capacidade de troca de cátions durante todo o período do ensaio. Esta melhoria nas propriedades tecnológicas de queima das amostras foi observada apesar de não ser verificada praticamente nenhuma alteração em suas propriedades físicas como plasticidade e granulometria (Tabela 4.7).

4.2.1.2 - Amostras expostas ao Sazonamento em local aberto

A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de caracterização química e microbiológica e a Tabela 4.11 apresenta a capacidade de troca de cátions e a plasticidade das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto.

Tabela 4.10 - Caracterização química e microbiológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	AE (µg/min.g)	Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	
				H ₂ O	KCl	ΔpH		
0 (inicial)	20,27	0,7664 (24,3)	3,6	6,8	5,2	-1,6	6,8	
1	25,96	0,2953 (14,0)	-8,7	7,0	5,4	-1,6	6,0	
2	35,78	0,1016 (29,9)	-10,8	6,9	5,3	-1,6	6,0	
3	24,44	0,3249 (23,3)	-7,3	7,0	5,4	-1,6	6,0	
4	56,98	0,0305 (42,1)	-4,1	6,9	5,3	-1,6	6,0	
5	21,99	0,3045 (17,0)	-6,7	7,3	5,1	-2,2	6,0	
6	23,49	0,2181 (17,3)	-7,0	7,1	5,2	-1,9	6,0	
Branco (6 meses)	19,85	0,4732 (17,8)	N.D.					

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, AE – atividade enzimática.

Tabela 4.11 – Capacidade de troca de cátions e plasticidade das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)							Plasticidade (%)		
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total	LP	LL	IP
0 (inicial)	6,4	2,8	0,09	0,38	0,1	2,0	11,8	34,81 (1,9)	73,60	38,79
1	5,7	2,9	0,03	0,18	0	0	8,8	33,90 (2,5)	68,80	34,90
2	6,7	2,9	0,08	0,36	0	2,0	12,0	34,49 (3,2)	69,60	35,11
3	6,7	3,3	0,09	0,35	0	0	10,4	34,17 (1,8)	74,31	40,14
4	5,6	2,3	0,10	0,39	0	1,6	10,0	36,40 (3,9)	70,20	33,80
5	7,2	2,9	0,10	0,42	0	0	10,6	37,96 (1,1)	74,60	36,64
6	8,4	2,8	0,11	0,45	0	0	11,8	37,15 (1,6)	72,30	35,15
BRANCO	N.D.							32,2 (1,6)	68,00	35,80

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado.

A Tabela 4.12 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização das amostras expostas ao sazonalamento em local aberto.

Tabela 4.12 - Caracterização tecnológica de queima das amostras de argila de Campos-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade sinterizado (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resistência mecânica (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	1,79 (1,6)	1,75 (3,2)	5,98 (5,6)	15,82 (0,6)	5,12 (15,6)	21,62 (5,4)
1	1,83 (0,7)	1,88 (1,1)	5,28 (10,5)	19,45 (1,2)	10,51 (11,2)	16,79 (4,6)
2	1,82 (5,5)	1,92 (5,7)	6,27 (3,8)	15,90 (1,5)	11,72 (6,6)	18,05 (6,8)
3	1,77 (1,2)	1,97 (1,4)	5,98 (5,6)	18,93 (3,1)	17,25 (10,7)	15,05 (4,2)
4	1,80 (0,7)	1,98 (1,7)	5,95 (5,4)	22,48 (0,4)	16,85 (0,3)	12,66 (7,3)
5	1,85 (0,7)	1,83 (1,4)	5,83 (4,7)	15,81 (0,2)	12,53 (4,5)	18,09 (5,5)
6	1,81 (0,5)	1,94 (1,1)	5,77 (4,9)	16,49 (0,1)	12,40 (10,4)	14,59 (6,3)
Branco	1,86 (0,6)	1,90 (1,0)	5,83 (3,2)	17,35 (0,8)	12,78 (7,9)	14,00 (5,3)

Coeficientes de variação entre parênteses

O teor de umidade apresentou um aumento em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio. A Tabela 4.13 e a Figura 4.11 apresentam a precipitação mensal e a temperatura média na Região durante todo o período de exposição da argila ao sazonalamento. Os dados de pluviometria foram fornecidos pela Fundação Geo-Rio da Secretaria Municipal de obras da cidade do Rio de Janeiro referentes à estação da Ilha do Governador. (www.rio.rj.gov.br/alertario). Os valores de temperatura média foram fornecidos pelo Laboratório de Dados Meteorológicos da UFRJ. Estes dados foram coletados na Estação Meteorológica da Ilha do Fundão.

Em relação ao pH e ao potencial de oxidação-redução, não foram observadas variações significativas durante o período total do ensaio. Observou-se também um consumo da matéria orgânica de aproximadamente 12% em relação à amostra inicial. Este consumo ocorreu somente durante o primeiro mês de ensaio. A capacidade de troca de cátions apresentou uma redução em relação à amostra inicial somente para a amostra exposta ao sazonalamento durante o período de um mês.

Tabela 4.13 – Precipitação mensal e temperatura média no período de exposição da argila de Campos-RJ ao sazonalamento

Mês	Tempo de sazonalamento (meses)	Temperatura média (°C)	Precipitação mensal (mm)
Fevereiro	0	26,7	192,6
Março	1	26,4	66,0
Abril	2	26,4	124,0
Mai	3	23,3	58,4
Junho	4	22,7	29,8
Julho	5	21,6	87,6
Agosto	6	22,2	17,4

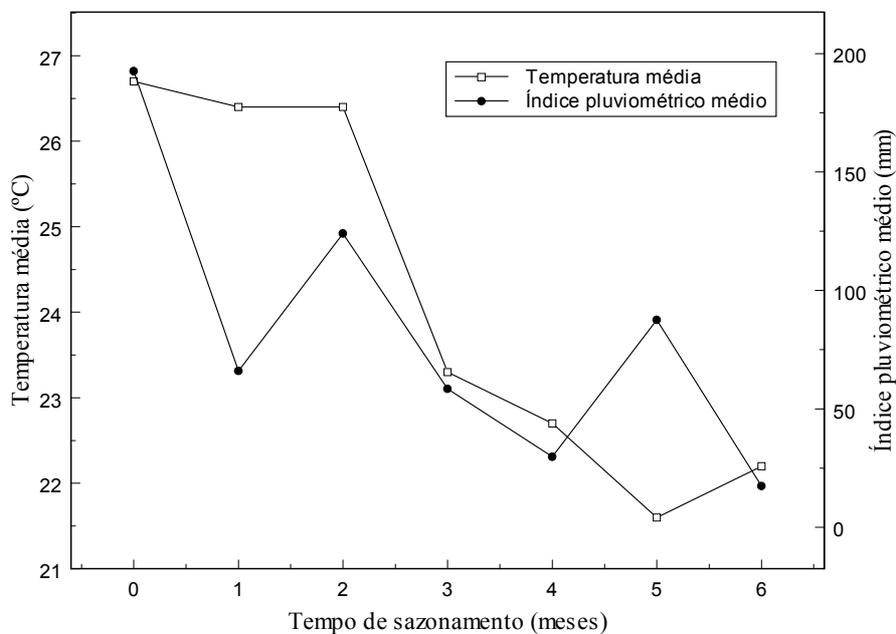


Figura 4.11: Precipitação mensal e temperatura média no período de exposição da argila de Campos-RJ ao sazonalamento

Os resultados obtidos para os ensaios de plasticidade não apresentaram uma variação significativa durante todo o tempo de exposição das amostras ao sazonalamento. Similarmente aos resultados obtidos para as amostras expostas em local fechado, uma redução na atividade enzimática foi observada em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio. Além disso, a atividade enzimática atingiu um valor mínimo para a amostra exposta ao sazonalamento durante o período de quatro meses. Este fato pode

estar associado ao elevado teor de umidade desta amostra, o que pode ter sido prejudicial à sobrevivência da microbiota. Neste ponto cabe ressaltar que a água possui uma importância fundamental para a sobrevivência dos microrganismos do meio, já que este solvente participa da maioria das reações bioquímicas que ocorrem no solo. Porém, em condições de umidade muito elevada, especialmente com uma argila composta de partículas finas, a água poderia ficar presa nos poros, dificultando a difusão do gás. Isto poderia acarretar uma condição de micro-aerofilia ou até anóxica no meio.

A Figura 4.12 apresenta a curva normalizada da atividade enzimática das amostras expostas ao sazonalamento em local fechado e em local aberto durante todo o período do ensaio. Por meio da análise deste gráfico, pode se observar que os valores de atividade enzimática apresentaram uma redução em relação à amostra inicial para as todas as amostras expostas durante os seis meses de sazonalamento.

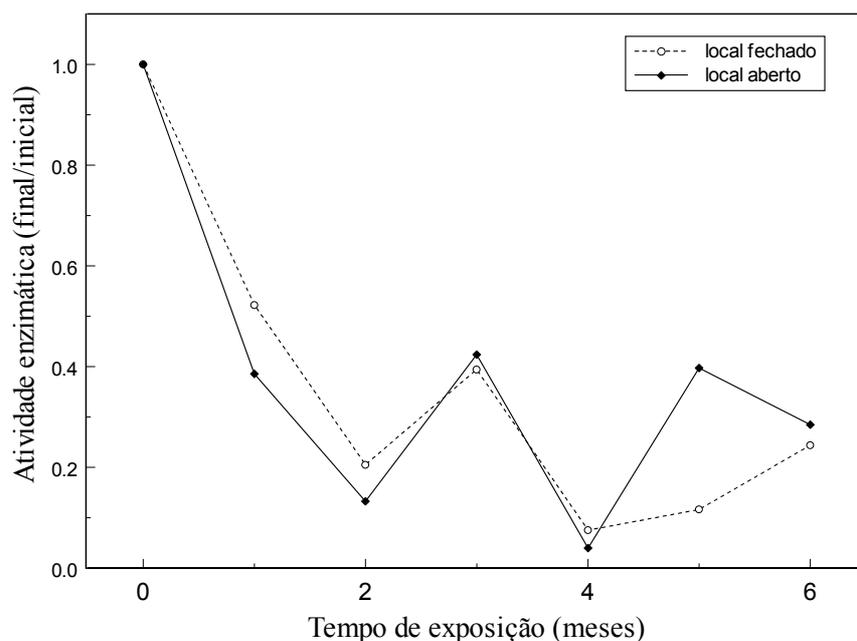


Figura 4.12: Variação da atividade enzimática normalizada da argila com o tempo de exposição das amostras ao sazonalamento em local fechado e aberto

Conforme mencionado no item 3.6, foi feito um tratamento estatístico dos dados com o objetivo de avaliar o nível de significância dos efeitos do tempo de sazonalamento e do local de exposição das amostras (fechado/aberto). Neste trabalho serão considerados como significativos somente os efeitos que apresentarem um nível de significância superior a 99%. Este tratamento estatístico dos resultados de atividade

enzimática revelou como significativo o efeito do tempo de sazonalidade (nível de significância superior a 99,99%) e como não significativo o efeito do local de exposição das amostras (grau de significância de 50%). Os resultados deste tratamento encontram-se descritos na Tabela I do anexo.

Em relação às propriedades tecnológicas após a sinterização, observou-se um aumento da resistência mecânica e uma diminuição da absorção de água das amostras em relação à amostra inicial. Este aumento na resistência mecânica total foi de 12,1MPa, enquanto que a diminuição da absorção de água observada foi de 6,6%. Após o período de quatro meses de ensaio, observou-se uma redução progressiva na resistência mecânica das amostras. Esta redução mostrou-se mais pronunciada para as amostras expostas ao sazonalidade durante os dois últimos meses de ensaio. Estas amostras também apresentaram uma redução do teor de umidade em relação à amostra da coleta anterior (quatro meses). Os resultados sugerem que a perda da umidade de cerca de 35% durante o período de um mês pode estar relacionada a esta redução das propriedades tecnológicas após a sinterização. Apesar desta redução, os valores de resistência mecânica permaneceram maiores se comparados à amostra inicial.

A Figura 4.13 mostra o aumento da resistência mecânica em relação à amostra inicial para as amostras expostas ao sazonalidade em local fechado e em local aberto. Por meio da análise do gráfico, pode-se observar que este aumento foi mais pronunciado para as amostras expostas em local aberto, onde a resistência mecânica atingiu o valor máximo para a amostra exposta durante o período de três meses. O tratamento estatístico destes resultados revelou como significativo tanto o efeito do tempo de sazonalidade quanto o efeito do local de exposição das amostras (nível de significância superior a 99,99%). O tratamento estatístico destes resultados encontra-se descrito na Tabela II do anexo.

Para a amostra de referência (branco) praticamente não foi observada perda de umidade durante o período de estocagem. Para esta amostra observou-se também uma redução de aproximadamente 42% na atividade enzimática, bem como uma redução da resistência mecânica após a sinterização em relação à amostra inicial.

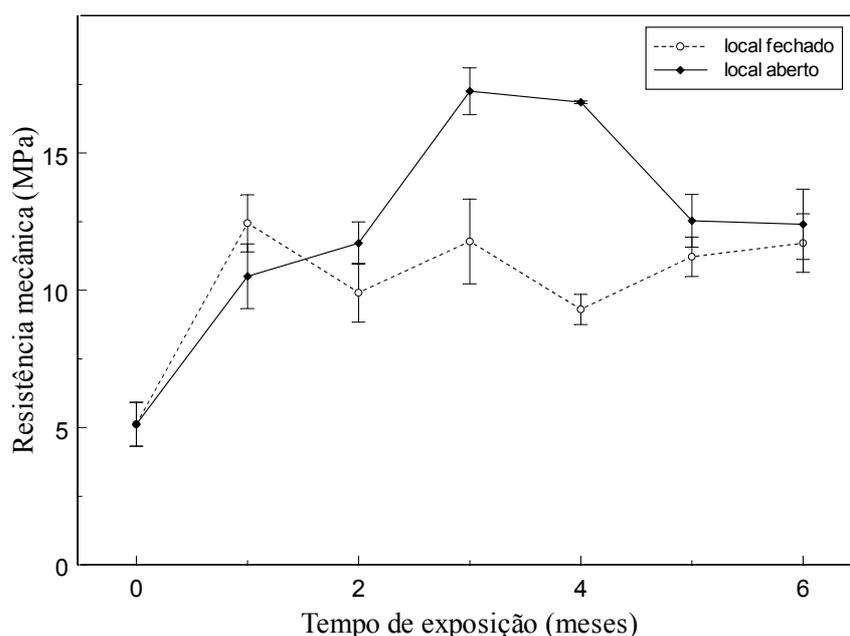


Figura 4.13: Variação da resistência mecânica da argila com o tempo de exposição das amostras ao sazonalidade em local fechado e local aberto

4.2.1.3 – Considerações finais

No decorrer da realização destes ensaios preliminares, algumas dúvidas surgiram a respeito da metodologia utilizada para alguns ensaios.

A primeira dúvida surgiu durante a realização dos ensaios de atividade enzimática, dos quais foram levantadas algumas questões sobre o procedimento de incubação das amostras. Este procedimento foi realizado sob oxigenação, sendo as amostras mantidas em agitação na temperatura de 30°C durante o tempo de vinte minutos. Este procedimento poderia favorecer a medida da população aeróbia e causar um impacto em uma suposta população anaeróbia presente nas amostras. Portanto, as medidas de atividade enzimática realizadas nesta parte do trabalho poderiam estar considerando somente a população aeróbia. Por este motivo, os ensaios de atividade enzimática foram posteriormente adaptados para a realização de medidas em anaerobiose nas próximas etapas do trabalho. Estas medidas foram realizadas em uma câmara com atmosfera de nitrogênio.

O ensaio de capacidade de troca de cátions determinado de acordo com a metodologia da Embrapa Solos (Embrapa, 1997) mede somente a capacidade de troca

para os cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+ . Por isto, os ensaios de capacidade de troca de cátions realizados nas próximas etapas do trabalho foram determinados também de acordo com a metodologia do azul de metileno (ASTM C 837-81). Este último ensaio mede a capacidade de troca de outros cátions presentes nas amostras, além dos cátions medidos pela metodologia da Embrapa Solos.

Os ensaios de plasticidade, medidos por meio do limite de plasticidade e do limite de liquidez, não apresentaram alterações significativas com o tempo de exposição das amostras ao sazonalamento. As medidas do índice de plasticidade foram realizadas para todas as amostras ao longo do período de exposição. Porém, a limitada sensibilidade e a influência do operador tornam difíceis comparações envolvendo pequenas diferenças reológicas nas amostras durante todo o período do ensaio. Por este motivo, nos ensaios posteriores, a plasticidade das amostras foi determinada de forma indireta. Isto pode ser feito por meio da comparação dos valores de resistência mecânica a verde das amostras inicial e após a exposição ao sazonalamento.

A plasticidade das argilas úmidas é essencialmente resultante das forças de atração entre as partículas lamelares de argilominerais carregadas eletricamente e a ação lubrificante da água que existe entre partículas lamelares. A água age como um meio lubrificante, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada. A água age não somente como um meio inerte para separar as partículas dos argilominerais e para variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também tem um papel muito ativo na propriedade de plasticidade, orientando as partículas lamelares na direção do fluxo. Como as moléculas de água orientadas estão presas na superfície dos argilominerais por pontes de hidrogênio, estas também servem para ligar as partículas de argilominerais entre si na forma úmida (a verde) da argila, originando às várias formas da resistência mecânica da argila verde (Campos et. al., 1999). A Tabela 4.14 apresenta o índice de plasticidade determinado por meio dos limites de Atterberg e a resistência mecânica a verde das argilas provenientes de Itaboraí-RJ e Santa Gertrudes-SP.

Tabela 4.14 - Índice de plasticidade e resistência mecânica a verde das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP

Argila	Resist. Mec. Verde (MPa)	Índice de plasticidade (%)
vermelha Itaboraí-RJ	2,06 (12,4)	22,5
verde Itaboraí-RJ	2,24 (23,0)	32,8
Santa Gertrudes-SP	3,00 (13,3)	11,9

Coefficientes de variação entre parênteses

A Tabela 4.14 mostra que o aumento do índice de plasticidade foi acompanhado por um aumento da resistência mecânica a verde para as amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ. No entanto, a amostra da argila de Santa Gertrudes-SP possui o maior valor de resistência mecânica a verde e o menor índice de plasticidade. Este fato pode ser, em parte, explicado pela diferença na composição mineralógica destas argilas. As argilas de Itaboraí-RJ possuem composição mineralógica semelhante, com a presença dos argilominerais caulinita e ilita (Figuras 4.3 e 4.4). A argila de Santa Gertrudes-SP possui, além de caulinita e ilita, a presença de argilominerais interstratificados, possivelmente esmectita-vermiculita (Figura 4.7). A granulometria mais grossa desta argila também pode contribuir para o seu baixo índice de plasticidade.

4.2.2 - ARGILA VERMELHA ITABORAÍ-RJ

4.2.2.1 - Amostras expostas ao sazonalamento em local fechado

A Tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de caracterização química e biológica e a Tabela 4.16 apresenta a caracterização tecnológica a verde e após a sinterização das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado.

Os resultados revelaram uma redução no teor de umidade das amostras em relação à amostra inicial. Como as amostras foram acondicionadas em bombonas de plástico abertas e estocadas em um local fechado (coberto), perdas de umidade puderam ocorrer durante todo o período de exposição.

Tabela 4.15 - Caracterização química e biológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH			
0 (inicial)	15,43 (0,3)	0,0304 (26,2)	0,0215 (50,4)	125,1	4,7	3,8	-0,9	2,2	6,3	9,2
1	6,97 (0,0)	0,0537 (20,9)	N.D	129,9	4,7	3,9	-0,8	1,7	8,7	9,6
2	5,25 (2,8)	0,0202 (16,4)	N.D	160,2	4,7	3,9	-0,8	1,6	8,5	9,4
4	4,24 (3,6)	0,0420 (13,1)	0,0000 (0,0)	112,1	4,8	4,0	-0,8	1,3	8,2	10,0
6	4,01 (1,1)	0,0131 (8,6)	0,0002 (11,4)	111,5	4,6	4,0	-0,6	1,3	3,0	8,0
Branco (6 meses)	14,61 (0,9)	0,0125 (10,4)	0,0010 (31,4)	65,0	4,7	4,0	-0,7	1,4	2,3	10,1

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa solos

Tabela 4.16 - Caracterização tecnológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	1,96 (1,6)	2,06 (12,4)	1,87 (3,9)	14,78 (0,4)	3,91 (2,4)	5,19 (11,3)	17,72 (2,4)
1	1,97 (2,0)	2,36 (10,0)	1,97 (3,1)	14,52 (0,5)	4,36 (8,2)	6,70 (13,6)	16,95 (1,5)
2	1,95 (2,0)	2,07 (10,1)	1,92 (2,6)	14,60 (0,4)	4,32 (9,9)	5,24 (12,8)	17,26 (3,4)
4	1,92 (1,8)	2,04 (4,8)	1,89 (1,4)	14,73 (1,4)	3,75 (2,3)	5,12 (14,8)	17,32 (0,6)
6	1,90 (1,7)	1,77 (14,7)	1,84 (2,2)	14,38 (0,3)	3,78 (0,7)	4,45 (3,7)	19,79 (1,6)
Branco (6 meses)	1,98 (0,4)	1,80 (5,6)	1,92 (0,3)	14,48 (0,3)	3,73 (1,7)	4,85 (17,4)	18,85 (3,2)

Os valores de pH permaneceram constantes durante todo o período do ensaio. Os valores de potencial de oxidação-redução sofreram apenas pequenas alterações, porém mantiveram-se na faixa de ocorrência dos processos de redução. Estes valores também caracterizam a faixa de atividade metabólica dos microrganismos aeróbios restritos. O teor de matéria orgânica total diminuiu cerca de 41% com o tempo de exposição das amostras. Este resultado indica que a matéria orgânica foi consumida por microrganismos durante este período, já que os microrganismos decompõem substratos orgânicos para obter energia para o seu desenvolvimento e funcionamento (Wang et. al., 2003; Baldock, 2000).

A Tabela 4.17 apresenta a capacidade de troca de cátions de acordo com as duas metodologias de análise utilizadas no trabalho. Como mencionado no item 4.2.1.3, a metodologia do azul de metileno determina a capacidade de troca de todos os cátions presentes na amostra, enquanto que a metodologia da Embrapa Solos mede a capacidade de troca dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+ . Em relação a estes cátions, observa-se que seus teores permaneceram praticamente constantes durante os quatro primeiros meses de ensaio. Os resultados obtidos no mesmo período para a capacidade de troca de cátions de acordo com a metodologia do azul de metileno revelaram um pequeno aumento em relação à amostra inicial. Porém, como nenhuma alteração foi observada no valor de ΔpH ($\text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$) das amostras expostas ao sazonalamento durante os quatro primeiros meses de ensaio, considerou-se que a capacidade de troca de cátions de acordo com a metodologia do azul de metileno também permaneceu praticamente constante durante este período.

Tabela 4.17 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca^{+2}	Mg^{+2}	K^+	Na^+	Al^{+3}	H^+	Total
0 (inicial)	6,3	0,6	0,7	0,08	0,03	4,2	3,6	9,2
1	8,7	0,7	0,7	0,07	0,06	3,8	4,3	9,6
2	8,5	0,6	0,8	0,07	0,03	4,5	3,4	9,4
4	8,2	0,5	0,7	0,11	0,06	4,3	4,3	10,0
6	3,0	0,5	1,1	0,09	0,06	4,7	1,6	8,0
Branco (6 meses)	2,3	0,7	0,7	0,08	0,05	4,7	3,9	10,1

*azul de metileno

Neste ponto cabe uma ressalva a respeito das técnicas analíticas utilizadas para a determinação da capacidade de troca de cátions. O método do azul de metileno possui como principais vantagens a simples execução, rapidez e reprodutibilidade. Além disso, pode determinar simultaneamente a capacidade de troca de cátions e a superfície específica em uma única operação. No entanto, esta metodologia baseia-se no teste da mancha, como descrito no item 3.5.2. Muitas vezes a incerteza na identificação da mancha pode levar o operador a adicionar quantidades superiores à necessária de azul de metileno para o ponto de viragem, perdendo a precisão do resultado. A determinação do ponto final pelo teste da mancha é um procedimento empírico e depende da prática e sensibilidade do operador. Neste contexto é importante salientar que todas as análises realizadas neste trabalho foram executadas por um único operador. Portanto, o método da adsorção do azul de metileno é indireto, subjetivo e mede a capacidade de troca da superfície dos argilominerais.

A metodologia da Embrapa Solos não mede a capacidade de troca de cátions total como o método do azul de metileno. Esta metodologia determina a capacidade de troca para os cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , H^+ e Al^{+3} . Para cada tipo de cátion tem-se um método específico para se determinar a sua capacidade de troca. Estes consistem basicamente na retirada dos cátions do solo utilizando um extrator adequado, seguida de sua determinação quantitativa através de métodos volumétricos ou complexométricos (Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ e Al^{+3}), ou métodos fotométricos ou espectrofotométricos (Na^+ e K^+). Esta metodologia possui uma maior precisão do que o ensaio do azul de metileno, porém, não representa a capacidade de troca catiônica total das amostras.

Para as amostras expostas durante os quatro primeiros meses de ensaio também foi observado um aumento na resistência mecânica a verde em relação à amostra inicial. Portanto, pode se concluir que estas amostras apresentaram um aumento na sua plasticidade em relação à amostra inicial, o que acarretou também um aumento da resistência mecânica a verde. Em relação às propriedades tecnológicas após a sinterização, foi observado um aumento na resistência mecânica e uma diminuição da absorção de água destas amostras.

Neste ponto torna-se importante observar que os valores medidos para a capacidade de troca de cátions permaneceram praticamente constantes apesar da redução de cerca de 41% no teor de matéria orgânica nos quatro primeiros meses de ensaio. Este fato pode ser um indicativo de que, neste caso, a contribuição da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions não seja significativa, o que não está de

acordo com os dados da literatura. Segundo a literatura, cerca de 25-90% da capacidade de troca de cátions de amostras de solo está relacionada à contribuição da matéria orgânica (Stevenson, 1985 citado por Costa, 2002).

Um comportamento contrário foi observado para a amostra exposta durante os dois últimos meses de ensaio. Os resultados revelaram uma redução significativa da capacidade de troca de cátions (por meio dos dois métodos de análise), acompanhada de uma redução na atividade enzimática e na resistência mecânica a verde. Este fato pode ser um indicativo de que houve uma redução na plasticidade em relação à amostra inicial durante este período, já que a resistência mecânica a verde apresentou um valor menor do que o inicial.

Não foi observada atividade anaeróbia para estas amostras, o que está de acordo com o potencial de oxidação-redução das amostras que indicam a predominância dos microrganismos aeróbios restritos. Em condições de aerobiose, os microrganismos utilizam somente o oxigênio para o seu metabolismo (respiração), devido ao menor gasto energético. Por este motivo, a atividade enzimática em anaerobiose geralmente é significativamente mais baixa, devido ao maior gasto energético para a manutenção do metabolismo dos microrganismos na ausência de oxigênio (Kaspar & Tiedje, 1994).

4.2.2.1 - Amostras expostas ao sazonalidade em local aberto

A Tabela 4.18 apresenta a caracterização química e biológica e a Tabela 4.19 apresenta a caracterização tecnológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local aberto.

Tabela 4.18 - Caracterização química e biológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH			
0 (inicial)	15,43 (0,3)	0,0304 (26,2)	0,0215 (50,4)	125,1	4,7	3,8	-0,9	2,2	6,3	9,2
1	38,42 (1,3)	0,0399 (37,3)	0,0004 (34,0)	130,5	4,7	3,9	- 0,8	1,6	7,5	8,4
2	44,19 (0,5)	0,0212 (17,8)	N.D	125,5	4,7	3,9	- 0,8	1,6	6,7	9,1
4	38,39 (1,7)	0,0266 (15,9)	0,0009 (20,0)	101,5	4,7	3,8	-0,9	1,2	6,7	9,5
6	13,70 (0,5)	0,0089 (14,5)	0,0015 (15,8)	134,4	4,7	4,0	-0,7	1,2	2,5	6,4
Branco (6 meses)	14,61 (0,9)	0,0125 (10,4)	0,0010 (31,4)	65,0	4,7	3,9	-0,8	1,4	2,3	10,1

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa solos

Tabela 4.19 - Caracterização tecnológica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	1,96 (1,6)	2,06 (12,0)	1,87 (3,9)	14,78 (0,4)	3,91 (2,4)	5,19 (11,3)	17,72 (2,4)
1	2,01(1,1)	2,67 (12,0)	1,98 (2,3)	15,19 (0,5)	4,03 (9,8)	7,15 (16,8)	16,96 (3,5)
2	2,07 (1,9)	3,30 (13,3)	2,02 (1,4)	15,42 (1,1)	4,17 (5,3)	7,42 (15,6)	16,75 (1,3)
4	1,94 (1,7)	2,27 (10,5)	1,88 (1,4)	14,81 (1,0)	3,70 (0,6)	5,51 (12,7)	17,20 (0,1)
6	1,95 (1,0)	1,75 (16,1)	1,90 (1,8)	14,54 (1,1)	3,75 (1,5)	5,93 (12,0)	17,62 (2,7)
Branco (6 meses)	1,98 (0,4)	1,80 (5,6)	1,92 (0,3)	14,48 (0,3)	3,73 (1,7)	4,85 (17,4)	18,85 (3,2)

Como as amostras foram expostas em local aberto, observa-se um aumento bastante pronunciado no teor de umidade em relação à amostra inicial. Este aumento de umidade ocorre somente durante os quatro primeiros meses de ensaio. Para a amostra exposta durante os dois últimos meses de ensaio, observa-se uma redução no seu teor de umidade provavelmente relacionado à baixa pluviometria associada a um aumento da temperatura média do período. A Tabela 4.20 e a Figura 4.14 mostram a precipitação mensal e a temperatura média de todo o período do ensaio. As setas na Figura 4.19 indicam os meses em que ocorreram as coletas de amostras. O experimento foi realizado no período de 04 de março a 04 de setembro de 2005. Os dados de pluviometria foram fornecidos pela Fundação Geo-Rio da Secretaria Municipal de obras da cidade do Rio de Janeiro referentes à estação da Ilha do Governador (www.rio.rj.gov.br/alertario). Os valores de temperatura média foram fornecidos pelo Laboratório de Dados Meteorológicos da UFRJ, os quais foram coletados na Estação Meteorológica da Ilha do Fundão.

Tabela 4.20 - Precipitação mensal e temperatura média do período de exposição das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ ao sazonalamento

Tempo (meses)	Tempo de sazonalamento (meses)	Temperatura média (°C)	Precipitação mensal média (mm)
Março	0	24,7	112,8
Abril	1	24,4	116,6
Mai	2	22,4	51,8
Junho	3	21,2	30,0
Julho	4	19,8	67,6
Agosto	5	21,9	5,4
Setembro	6	20,9	49,6

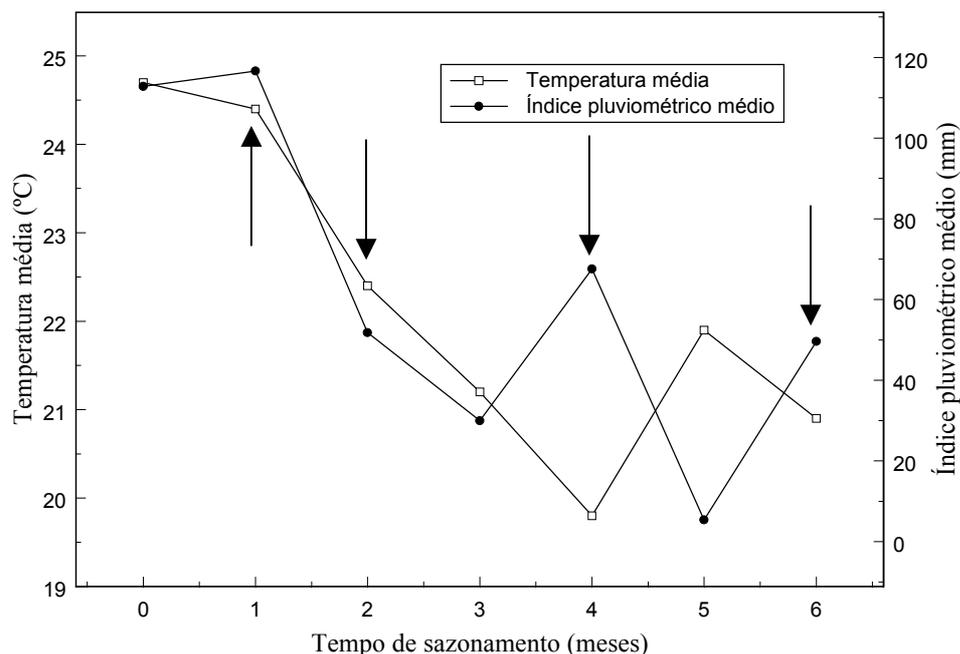


Figura 4.14: Precipitação mensal e temperatura média do período de seis meses de exposição das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ ao sazonalimento

Além do aumento pronunciado do teor de umidade para as amostras expostas ao sazonalimento durante os quatro primeiros meses de ensaio, nenhuma alteração significativa foi observada nos valores de atividade enzimática (aerobiose) e na capacidade de troca de cátions das amostras (dois métodos de análise). A Tabela 4.21 apresenta a capacidade de troca de cátions das amostras de acordo com a metodologia da Embrapa Solos para a medida dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+ e de acordo com a metodologia do azul de metileno.

É importante observar que o aumento da umidade durante os quatro primeiros meses de ensaio não acarretou um aumento da atividade enzimática. De acordo com a literatura, a umidade apresenta grande importância no desenvolvimento de microrganismos, já que o aumento da umidade pode favorecer o crescimento de populações microbianas presentes na amostra (Van Gestel, 1993; Kostopoulou & Zotos, 2005). Porém, o aumento da umidade pode ser favorável até certo limite. Caso o aumento do teor de umidade no meio seja muito elevado, pode acarretar o extermínio de parte da população de microrganismos incapaz de se adaptar a esta condição.

Tabela 4.21 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total
0 (inicial)	6,3	0,6	0,7	0,08	0,03	4,2	3,6	9,2
1	7,5	0,6	0,8	0,07	0,06	4,3	2,6	8,4
2	6,7	0,6	0,8	0,08	0,06	4,8	2,8	9,1
4	6,7	0,7	0,8	0,09	0,05	4,5	3,4	9,5
6	2,5	0,6	0,7	0,06	0,04	4,0	1,0	6,4
Branco (6 meses)	2,3	0,7	0,7	0,08	0,05	4,7	3,9	10,1

* azul de metileno

As oscilações nos valores de atividade enzimática refletem a adaptação dos microrganismos ao meio. Neste caso, tem-se um maior aporte de água e menor teor de oxigênio disponível no meio. Os valores próximos à atividade enzimática inicial da amostra durante todo o período do ensaio podem refletir também uma provável grande diversidade da população microbiana presente na amostra, capaz de se adaptar a estas novas condições. O tratamento estatístico dos resultados de atividade enzimática em aerobiose revelou os efeitos do tempo de sazonalamento (nível de significância de 99,99%) e do local de exposição das amostras (significância de 99,94%) como significativos. Os resultados destes tratamentos estatísticos encontram-se descritos na Tabela III do anexo. Para a atividade enzimática em anaerobiose o tratamento revelou como significativo apenas o efeito do tempo (nível de significância de 99,99%). O tratamento estatístico da atividade enzimática em anaerobiose encontra-se descrito na Tabela IV do anexo.

Para as amostras expostas durante os quatro primeiros meses de ensaio, além do aumento pronunciado no teor de umidade foi observado também um aumento da resistência mecânica a verde em relação à amostra inicial. Estes resultados podem sugerir um aumento na plasticidade das amostras durante o período, apesar de não ter sido observada nenhuma alteração nos valores de capacidade de troca de cátions.

Similarmente ao ocorrido para as amostras expostas em local fechado, a capacidade de troca de cátions durante este período permaneceu praticamente constante apesar da redução no teor de matéria orgânica. O consumo de matéria orgânica no

período foi de aproximadamente 45%. Estes resultados confirmam o fato de que a matéria orgânica não apresentou uma contribuição significativa para a capacidade de troca de cátions.

Para a amostra exposta ao sazonalidade durante os dois últimos meses de ensaio, foi observada uma redução significativa na atividade enzimática e na capacidade de troca de cátions em relação à amostra inicial com a utilização dos dois métodos de análise (Tabela 4.21). Esta redução também foi acompanhada de uma diminuição da resistência mecânica a verde, o que sugere uma redução na plasticidade desta amostra. O provável fator responsável por esta redução nas propriedades químicas e tecnológicas desta amostra pode ter sido a perda de aproximadamente 25% no seu teor de umidade durante estes dois meses. Segundo a literatura, perdas substanciais de umidade em curtos espaços de tempo podem ocasionar a redução da população microbiana presente na amostra (Van Gestel, 1993; Kostopoulou & Zotos, 2005). Quando o decréscimo da umidade ocorre de forma gradativa, mesmo em teores elevados, pode-se ter uma adaptação gradativa também da população, e não haver morte de microrganismos, ou mínima, ou ainda, substituir os microrganismos mortos por outros. Porém, se o decréscimo da umidade for substancial e não ocorrer de forma gradativa pode-se ter provavelmente o extermínio de grande parte da população microbiana presente na amostra. Ou ainda, pode-se ter os microrganismos em estado de dormência ou em forma de cistos e, conseqüentemente, uma população menos ativa.

O possível extermínio ou dormência dos microrganismos ocasionados pela perda significativa de umidade pode ter acarretado a diminuição da densidade de cargas negativas na superfície das partículas dos argilominerais. Isto pode ter ocasionado à diminuição pronunciada da capacidade de troca de cátions neste período. Neste caso, a redução da matéria orgânica não está associada à diminuição da densidade de cargas negativas nas partículas dos argilominerais, já que a amostra da coleta anterior (quatro meses) não apresentou uma diminuição na sua capacidade de troca de cátions com a redução da matéria orgânica. Portanto, a redução da capacidade de troca de cátions desta amostra pode estar provavelmente relacionada à diminuição da densidade de cargas negativas na superfície dos argilominerais provocada pelo extermínio dos microrganismos devido à redução significativa do teor de umidade do meio durante os dois últimos meses de ensaio. Este fato pode ser em parte confirmado pela redução da atividade enzimática durante este período.

Em relação às medidas de pH e potencial de oxidação-redução, não foram observadas alterações significativas durante todo o período do ensaio, similar ao observado para as amostras expostas em local fechado. Também não foi observada atividade enzimática em anaerobiose, o que está de acordo com o potencial de oxidação-redução das amostras, que indicam a predominância dos microrganismos aeróbios restritos.

Todas as amostras de argila vermelha expostas ao sazonalamento não apresentaram nenhuma alteração na sua granulometria em relação à amostra inicial durante os seis meses de ensaio. As Tabelas V e VI do anexo apresentam a análise granulométrica das amostras de argila vermelha expostas ao sazonalamento em local fechado e em local aberto durante todo o período do ensaio.

A amostra denominada como branco, a qual permaneceu em um recipiente fechado durante os seis meses de ensaio, apresentou apenas uma pequena perda de umidade. A amostra apresentou em relação à amostra inicial uma redução nas suas propriedades como atividade enzimática, capacidade de troca de cátions e resistência mecânica a verde e após a sinterização. Estes resultados confirmam o benefício do sazonalamento para a melhoria das propriedades químicas e tecnológicas desta argila, já que para a amostra de referência foram observadas perdas nestas propriedades após o período de estocagem.

A Figura 4.15 apresenta a variação da resistência mecânica a verde e do teor de umidade das amostras de argila vermelha expostas ao sazonalamento em local fechado, e a Figura 4.16 mostra a mesma variação para as amostras expostas em local aberto. Por meio da análise destes gráficos observa-se que, de forma geral, a exposição da argila ao sazonalamento provocou um aumento na resistência mecânica a verde das amostras em relação à amostra inicial. Para as amostras expostas em local aberto, onde foram observados os maiores valores de umidade, este aumento foi mais pronunciado. Além disso, os maiores valores de resistência mecânica a verde correspondem ao período de maior índice pluviométrico de todo o período de ensaio, referentes aos meses de março e abril de 2005 (Tabela 4.20 e Figura 4.15). O tratamento estatístico dos resultados de resistência mecânica a verde revelou como significativos os efeitos do tempo (nível de significância de 99,99%) e do local de exposição das amostras ao sazonalamento (grau de significância de 99,90%). Este tratamento estatístico encontra-se descrito na Tabela VII do anexo. Em relação ao teor de umidade, o tratamento também revelou como

significativos os dois efeitos (nível de significância superior a 99,99%). A Tabela VIII do anexo apresenta o tratamento estatístico do teor de umidade.

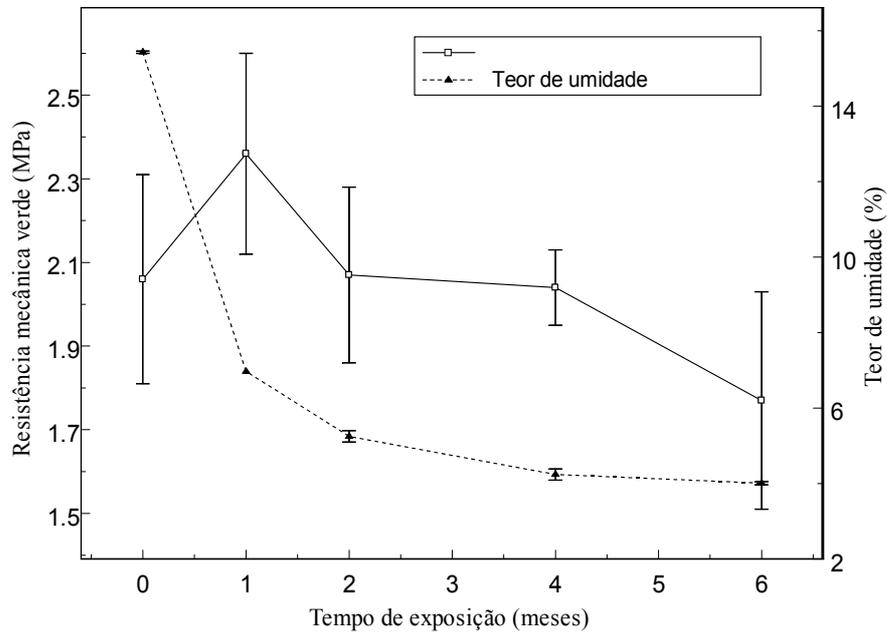


Figura 4.15: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila vermelha expostas ao sazonalismo em local fechado

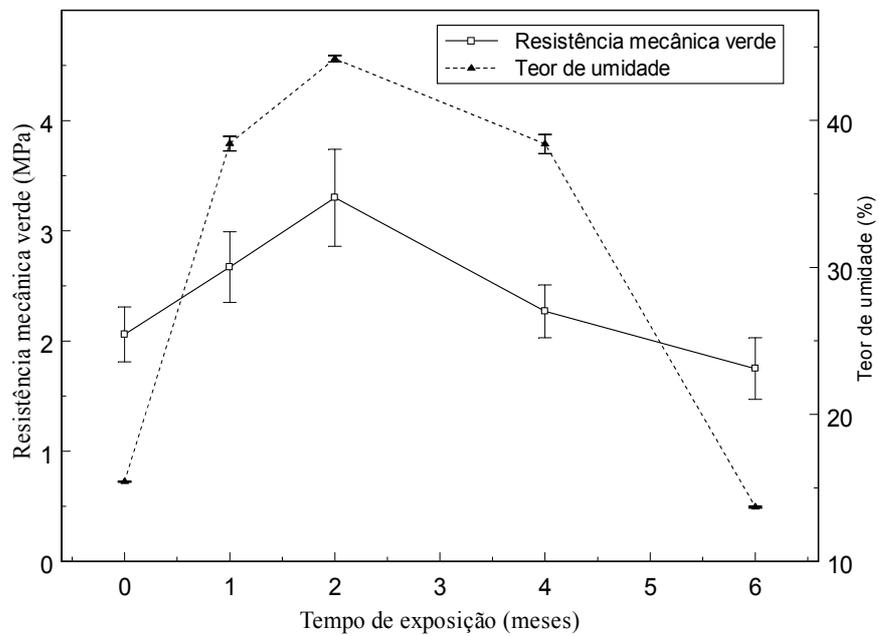


Figura 4.16: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila vermelha expostas ao sazonalismo em local aberto

Estes resultados podem ser um indicativo de que a umidade apresenta-se como um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da plasticidade das amostras, o que poderia ocasionar uma melhoria da resistência mecânica a verde das amostras. O aumento do teor de umidade poderia provocar uma maior desagregação das partículas presentes na amostra e poderia também ocasionar o posicionamento da água em pontos mais estáveis entre as lamelas argilosas. Além disso, períodos mais chuvosos e com temperaturas elevadas poderiam favorecer as condições ótimas de crescimento de microrganismos, o que poderia acarretar um aumento na plasticidade das amostras.

De acordo com a literatura (Abajo, 2000), durante o tempo em que a argila permanece exposta ao sazonalamento, moléculas de água situadas em posições meta-estáveis evaporam, enquanto que outras moléculas de água existentes no ar em contato com a argila são fixadas em posições estáveis. Este processo de acomodação da água para se situar nas posições de máxima estabilidade parece ser um processo lento nos níveis mais baixos de umidade. Contudo, em níveis mais altos realiza-se com maior rapidez e facilidade porque à medida que a água se aproxima da superfície argilosa, consegue se mover com maior facilidade.

Os resultados revelaram também que grandes variações no índice pluviométrico durante o período de exposição das amostras ao sazonalamento podem ser altamente prejudiciais às propriedades químicas e tecnológicas das amostras. Portanto, deve ser evitada a exposição das amostras durante períodos mais secos que foram precedidos por épocas chuvosas. Estes resultados reforçam a teoria da existência de épocas do ano mais favoráveis à prática do sazonalamento, como mencionado em trabalhos anteriores (Gaidzinski, 2002; Gaidzinski et al., 2005).

4.2.3 - ARGILA VERDE ITABORAÍ – RJ

4.2.3.1 – Amostras expostas ao sazonalamento em local fechado

A Tabela 4.22 apresenta a caracterização química e biológica e a Tabela 4.23 apresenta a caracterização tecnológica a verde e após a sinterização das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado.

Tabela 4.22-Characterização química e biológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100)	**CTC (mol/kg)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH			
0 (inicial)	7,12 (0,4)	0,0744 (30,9)	0,0030 (15,4)	98,9	4,8	3,3	-1,5	1,7	9,0	22,4
2	8,12 (1,6)	0,0343 (26,9)	0,0005 (24,7)	96,2	4,6	3,2	-1,4	1,7	8,7	22,9
4	7,95 (3,6)	0,0127 (9,9)	0,0009 (2,7)	113,8	4,8	3,2	-1,6	1,5	8,2	22,7
6	7,15 (1,7)	0,0107 (46,9)	0,0006 (4,3)	101,8	5,0	3,4	-1,6	1,5	7,7	17,9
Branco (6 meses)	7,14 (0,8)	0,0012 (27,2)	0,0005 (0,5)	90,7	4,4	3,1	-1,3	1,5	6,8	23,8

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa solos

Tabela 4.23-Characterização tecnológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalmento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	2,19 (3,1)	2,24 (23,0)	2,21 (0,02)	14,73 (0,4)	5,42 (1,9)	6,52 (23,1)	9,93 (1,1)
2	2,16 (1,8)	2,94 (11,4)	2,10 (0,03)	14,91 (0,6)	4,62 (11,8)	7,52 (10,5)	9,74 (0,7)
4	2,18 (1,3)	2,46 (17,1)	2,15 (0,01)	14,76 (0,6)	4,72 (1,5)	7,95 (11,7)	9,57 (0,8)
6	2,17 (1,2)	2,33 (29,8)	2,21 (0,007)	16,28 (5,0)	5,37 (7,3)	7,74 (1,8)	9,69 (0,1)
Branco (6 meses)	2,19 (1,0)	2,72 (8,4)	2,24 (0,01)	16,88 (0,3)	5,50 (1,9)	7,89 (14,8)	8,94 (5,0)

Coefficientes de variação entre parênteses

Observou-se uma pequena variação no teor de umidade com o tempo de exposição das amostras, porém não foram observadas perdas de umidade durante o período. Este fato pode estar relacionado ao elevado teor de argilominerais e a elevada plasticidade da amostra, já que é caracterizada como uma argila altamente plástica (Tabela 4.2) e, portanto, possui elevada capacidade de retenção de umidade.

Não foram observadas alterações significativas no potencial de oxidação-redução e no pH das amostras com o tempo de exposição. A faixa de valores do potencial de oxidação-redução caracteriza a predominância dos processos de redução e da atividade metabólica dos microrganismos aeróbios restritos.

Observou-se também uma redução nos valores de atividade enzimática em relação à amostra inicial em aerobiose e anaerobiose durante todo o período do ensaio.

A capacidade de troca de cátions determinada por meio dos dois métodos de análise utilizados no trabalho apresentou um comportamento semelhante durante todo o período do ensaio. A Tabela 4.24 apresenta a capacidade de troca de cátions das amostras de acordo com a metodologia da Embrapa Solos para a medida dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+ de acordo com a metodologia do azul de metileno. Para as amostras expostas durante os quatro primeiros meses de ensaio, praticamente não foram observadas alterações na capacidade de troca de cátions através dos dois métodos de análise em relação à amostra inicial. Para estas amostras também foi observada uma redução da atividade enzimática e um aumento da resistência mecânica a verde e após a sinterização. Neste caso, apesar de fatores como o teor de umidade e a capacidade de troca de cátions praticamente não apresentarem alteração com o tempo de exposição das amostras, um aumento da resistência mecânica a verde foi observado.

Tabela 4.24 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca^{+2}	Mg^{+2}	K^+	Na^+	Al^{+3}	H^+	Total
0 (inicial)	9,0	3,0	4,5	0,32	0,26	11,3	3,0	22,4
2	8,7	2,8	4,5	0,32	0,26	11,1	3,9	22,9
4	8,2	2,8	4,4	0,33	0,26	11,3	3,6	22,7
6	7,7	2,0	4,2	0,26	0,25	8,9	2,3	17,9
Branco (6 meses)	6,8	2,6	5,3	0,44	0,27	11,4	3,8	23,8

* azul de metileno

Para a amostra exposta ao sazonalamento durante os dois últimos meses de ensaio foi observada uma redução na capacidade de troca de cátions (dois métodos de análise). Esta redução na capacidade de troca de cátions foi acompanhada por uma diminuição significativa na atividade enzimática em relação à amostra inicial. Neste caso, esta redução da atividade enzimática não foi acompanhada por uma redução no teor de umidade da amostra. Portanto, apesar da umidade ter se mantido praticamente constante durante todo o período do ensaio, observou-se uma redução significativa da atividade enzimática da amostra em relação à amostra inicial. A redução da capacidade de troca de cátions pode estar associada à diminuição da densidade de cargas negativas nas partículas dos argilominerais. Isto pode ter ocorrido devido a possível morte dos microrganismos neste período, o que foi confirmado pela redução significativa da atividade enzimática da amostra. O consumo da matéria orgânica de cerca de 2% durante o período provavelmente não foi o responsável pela diminuição da capacidade de troca de cátions desta amostra, já que a amostra da coleta anterior (quatro meses) apresentava a mesma quantidade de matéria orgânica (sem redução da capacidade de troca de cátions).

A resistência mecânica a verde desta amostra também apresentou uma redução em relação à amostra da coleta anterior (quatro meses), porém, não apresentou uma diminuição em relação ao seu valor inicial.

4.2.3.2 – Amostras expostas ao sazonalamento em local aberto

A Tabela 4.25 apresenta a caracterização química e biológica e a Tabela 4.26 apresenta a caracterização tecnológica a verde e após a sinterização das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto.

Tabela 4.25 - Caracterização química e biológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH			
0 (inicial)	7,12 (0,4)	0,0744 (30,9)	0,0030 (15,4)	98,9	4,8	3,3	-1,5	1,7	9,0	22,4
2	29,64 (1,1)	0,0112 (66,3)	0,0038 (14,4)	91,4	5,0	3,3	-1,7	1,7	6,7	22,2
4	28,65 (1,1)	0,0213 (33,7)	0,0044 (16,1)	90,2	4,8	3,2	-1,6	1,2	6,7	20,8
6	12,44 (2,0)	0,0097 (22,2)	0,0025 (19,6)	96,6	5,1	3,6	-1,5	1,2	7,5	23,2
Branco (6 meses)	8,24 (0,8)	0,0012 (27,2)	0,0005 (0,5)	90,7	4,4	3,1	-1,3	1,5	6,8	23,8

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa solos

Tabela 4.26 - Caracterização tecnológica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	2,19 (3,1)	2,24 (23,0)	2,21 (0,02)	14,73 (0,4)	5,42 (1,9)	6,52 (23,1)	9,93 (1,1)
2	2,25 (1,6)	2,63 (5,5)	2,20 (0,01)	15,09 (0,6)	5,08 (12,9)	6,81 (7,4)	9,69 (0,1)
4	2,25 (2,3)	2,85 (17,3)	2,23 (0,02)	14,93 (0,6)	4,66 (12,8)	7,26 (23,1)	9,72 (0,4)
6	2,05 (1,4)	1,86 (9,6)	2,08 (0,01)	16,36 (2,6)	5,26 (3,4)	4,85 (14,0)	10,50 (4,2)
Branco (6 meses)	2,19 (1,0)	2,72 (8,4)	2,24 (0,01)	16,88 (0,3)	5,50 (1,9)	7,89 (14,8)	8,94 (5,0)

Coefficientes de variação entre parênteses

Observou-se um aumento significativo no teor de umidade em relação à amostra inicial para as amostras expostas durante os quatro primeiros meses de ensaio. A Tabela 4.20 e a Figura 4.14 apresentam a precipitação mensal e a temperatura média de todo o período do ensaio. É importante ressaltar neste ponto que as argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ foram expostas ao sazonalidade durante o mesmo período.

A atividade enzimática em aerobiose apresentou uma redução em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio. Neste caso, observou-se também, em geral, um aumento na atividade enzimática em anaerobiose em relação à amostra inicial. Este aumento da atividade em anaerobiose foi observado apesar de não ter ocorrido praticamente nenhuma alteração do potencial de oxidação-redução das amostras durante todo o período do ensaio.

O tratamento estatístico dos resultados de atividade enzimática em aerobiose revelou como significativo o efeito do tempo (grau de significância superior a 99,99%) e como não significativo o local de exposição das amostras ao sazonalidade (significância de 69%). Estes resultados encontram-se descritos na Tabela IX do anexo. Para a atividade enzimática em anaerobiose o tratamento revelou como significativos os dois efeitos. A Tabela X do anexo apresenta os resultados deste tratamento estatístico.

Em geral, a atividade enzimática em anaerobiose é bem menor do que a atividade em aerobiose. Este fato se deve ao maior gasto energético dos microrganismos para a manutenção do seu metabolismo na ausência de oxigênio (Kaspar & Tiedje, 1994). No caso desta argila, a qual apresenta um maior teor de partículas finas e uma elevada capacidade de retenção de umidade, a presença de poros de tamanhos pequenos na sua estrutura pode dificultar a difusão de oxigênio nos poros. Quando o teor de umidade do período de exposição das amostras torna-se muito elevado, a água poderia ficar presa nos poros, dificultando a difusão do gás. Portanto, um aumento na atividade enzimática em anaerobiose destas amostras pode ter sido ocasionado pelas condições de micro-aerofilia ou até pelas condições anóxicas provocadas pelo maior aporte de água (amostras expostas em local aberto). Em condições anóxicas, o oxigênio pode ser disponibilizado de fontes como, por exemplo, nitrato, nitrito, fosfato ou sulfato (aceptores de elétrons). Esta argila pode apresentar uma maior disponibilidade de aceptores de elétrons para a atividade anaeróbia, o que responderia em parte ao fato das propriedades melhorarem sem que haja aumento da atividade aeróbia.

Um consumo de matéria orgânica de aproximadamente 29% durante todo o período do ensaio foi observado. Similar ao ocorrido com as amostras expostas em local fechado, o consumo da matéria orgânica se iniciou somente após o período de dois meses de exposição das amostras.

A Tabela 4.27 apresenta a capacidade de troca de cátions das amostras de acordo com a metodologia da Embrapa Solos para a medida dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+ e de acordo com a metodologia do azul de metileno. Os resultados revelaram que a medida realizada por meio dos dois métodos de análise permaneceu praticamente constante em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio.

Para as amostras expostas durante os quatro primeiros meses de ensaio, observou-se, além do aumento significativo do teor de umidade, uma redução da atividade enzimática (aerobiose) e do teor de matéria orgânica das amostras. Apesar disto, um aumento da resistência mecânica a verde e após a sinterização e uma redução na absorção de água das amostras durante todo este período foi observada.

Tabela 4.27 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalidade em local aberto

Tempo de exposição (meses)	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca^{+2}	Mg^{+2}	K^+	Na^+	Al^{+3}	H^+	Total
0 (inicial)	9,0	3,0	4,5	0,32	0,26	11,3	3,0	22,4
2	6,7	3,0	4,4	0,31	0,26	11,0	3,2	22,2
4	6,7	3,5	5,7	0,38	0,26	11,0	2,5	20,8
6	7,5	4,4	5,9	0,40	0,27	8,6	3,6	23,2
Branco (6 meses)	6,8	2,6	5,3	0,44	0,27	11,4	3,8	23,8

* azul de metileno

Os resultados revelaram que a redução da capacidade de troca de cátions não está relacionada à redução do teor de matéria orgânica. Isto se deve ao fato da redução da capacidade de troca de cátions ter ocorrido anteriormente ao início do consumo da matéria orgânica por microrganismos. Este mesmo fato foi observado para a argila vermelha de Itaboraí, onde os resultados revelaram que a matéria orgânica não apresentou uma contribuição significativa na capacidade de troca de cátions das amostras.

Uma possível explicação para a redução da atividade enzimática pode ter sido o extermínio de parte da população de microrganismos presentes nas amostras devido ao aumento significativo do teor de umidade no período.

Para a amostra exposta durante os dois últimos meses de ensaio, observou-se uma redução do seu teor de umidade em relação aos meses anteriores. Esta diminuição da umidade está relacionada aos baixos índices pluviométricos detectados no período (Figura 4.14). Diferentemente das amostras anteriores, onde também foi observada uma redução da atividade enzimática e do teor de matéria orgânica em relação à amostra inicial, ocorreu uma redução da resistência mecânica a verde para esta amostra. Neste caso, a redução significativa do teor de umidade pode ter sido o principal responsável pela diminuição da resistência mecânica a verde da amostra. Estes resultados sugerem que a exposição desta amostra ao sazonalamento durante este período foi altamente prejudicial. Isto se deve ao fato de que não foram observadas melhorias nas propriedades tecnológicas desta amostra com a exposição ao sazonalamento. A resistência mecânica a verde da amostra apresentou uma redução em relação à amostra inicial.

Todas as amostras expostas ao sazonalamento não apresentaram nenhuma alteração na sua granulometria em relação à amostra inicial durante os seis meses de ensaio. As Tabelas XI e XII do anexo apresentam a análise granulométrica das amostras de argila verde expostas ao sazonalamento em local fechado e em local aberto durante todo o período do ensaio.

A Figura 4.17 apresenta a variação da resistência mecânica a verde e do teor de umidade das amostras de argila verde expostas ao sazonalamento em local fechado e a Figura 4.18 apresenta a mesma variação para as amostras expostas em local aberto. Por meio da análise destes gráficos observa-se que, em geral, a exposição das amostras ao sazonalamento provocou um aumento na resistência mecânica a verde das amostras. Este aumento mostrou-se menor para as amostras expostas em local aberto do que em local fechado. O tratamento estatístico destes resultados de resistência mecânica a verde revelou como não significativo os efeitos do tempo (nível de significância de 97%) e do local de exposição das amostras ao sazonalamento (significância de 42%). A Tabela XIII do anexo apresenta este tratamento estatístico. Em relação ao teor de umidade, o tratamento revelou como significativos os dois efeitos (nível de significância superior a 99,99%). O tratamento estatístico destes resultados encontra-se descrito na Tabela XIV do anexo.

Para as amostras expostas em local fechado, onde o teor de umidade permaneceu praticamente constante, observou-se um aumento na resistência mecânica a verde das amostras durante todo o período do ensaio. Estes resultados foram verificados apesar da redução da atividade enzimática e do teor de matéria orgânica em relação à amostra inicial, e da capacidade de troca de cátions permanecerem praticamente constante.

Ao analisar os resultados obtidos para as amostras expostas em local aberto, observam-se tanto perdas quanto ganhos em relação à resistência mecânica. Um aumento de cerca de 20% no teor de umidade provoca um aumento na resistência mecânica a verde. No entanto, uma redução significativa no teor de umidade provoca uma diminuição na resistência mecânica a verde, a qual atinge um valor menor do que o valor da amostra inicial.

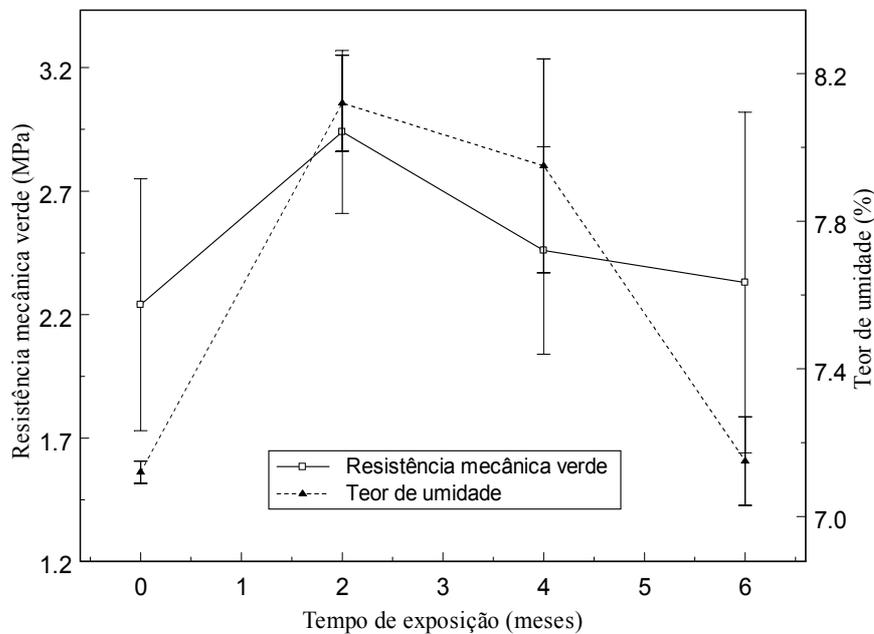


Figura 4.17: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalismo em local fechado

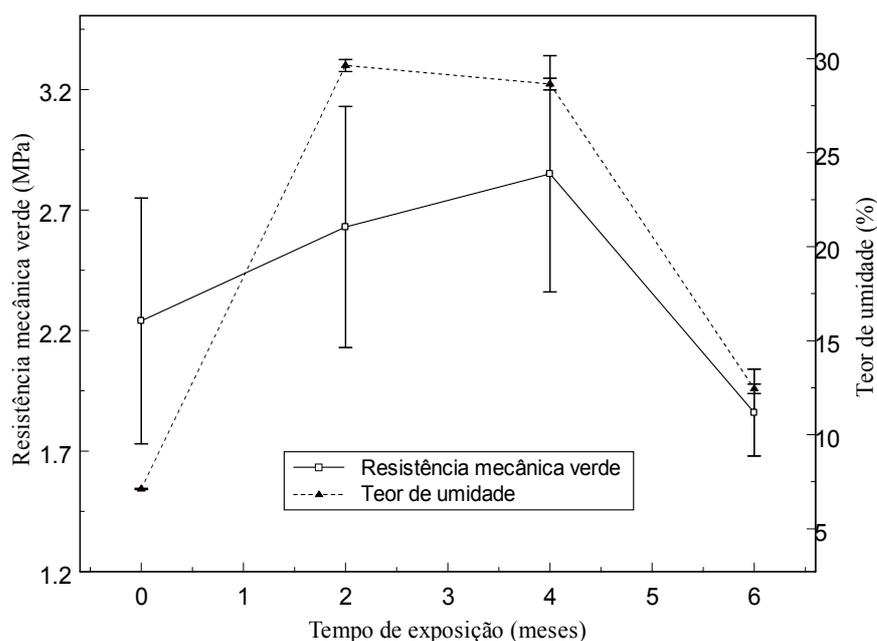


Figura 4.18: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalismo em local aberto

Os resultados obtidos para a amostra denominada como branco, que não apresentou perda de umidade, revelaram uma redução na atividade enzimática em aerobiose e anaerobiose. A capacidade de troca de cátions desta amostra pode ser considerada praticamente constante em relação à amostra inicial (dois métodos de análise). Apesar disto, foi observado um aumento na resistência mecânica a verde e após a sinterização. Estes resultados indicaram que este processo de estocagem da amostra também favoreceu o aumento da plasticidade. Uma possível explicação para a diminuição da atividade enzimática em aerobiose pode ter sido a falta de oxigenação da amostra. A estocagem da amostra em um recipiente fechado não torna possível a ocorrência de troca de gases. Esta menor disponibilidade de oxigênio no meio pode ter sido prejudicial à sobrevivência dos microrganismos aeróbios presentes na amostra.

4.2.4 - ARGILA SANTA GERTRUDES – SP

4.2.4.1 – Amostras expostas ao sazonalmento em local fechado

A Tabela 4.28 apresenta a caracterização química e biológica e a Tabela 4.29 apresenta a caracterização tecnológica a verde e após a sinterização das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalmento em local fechado.

Observou-se um pequeno aumento no teor de umidade para todas as amostras em relação à amostra inicial.

Os valores negativos de potencial de oxidação-redução caracterizam a atividade metabólica dos microrganismos anaeróbios restritos. Apesar disso, a atividade enzimática em aerobiose apresentou os maiores valores durante todo o período do ensaio. Como explicado no item 4.2.1, a atividade enzimática em anaerobiose geralmente é bem menor, devido ao maior gasto energético para a manutenção do metabolismo dos microrganismos na ausência de oxigênio (Kaspar & Tiedje, 1994).

Em geral, os valores de atividade enzimática em aerobiose permaneceram praticamente constantes durante os dois primeiros meses de exposição das amostras ao sazonalmento. Durante este período, observou-se também um aumento na resistência mecânica a verde, enquanto que a capacidade de troca de cátions das amostras permaneceu praticamente constante de acordo com os dois métodos de análise. A Tabela 4.30 apresenta a capacidade de troca de cátions das amostras de acordo com a metodologia da Embrapa Solos para a medida dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} , Al^{+3} e H^{+} e de acordo com a metodologia do azul de metileno.

Tabela 4.28 - Caracterização química e biológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH			
0 (inicial)	3,70 (1,5)	0,0378 (10,5)	0,0004 (18,1)	-43,2	7,8	5,9	-1,9	1,9	5,5	20,4
1	3,97 (0,1)	0,0473 (14,8)	0,0015 (21,3)	-85,0	8,3	6,6	-1,7	1,9	5,2	20,7
2	4,40 (0,1)	0,0400 (10,0)	0,0004 (6,0)	-58,7	7,8	5,7	-2,1	1,9	5,2	20,2
4	4,16 (1,9)	0,0264 (28,6)	0,0004 (16,6)	-93,1	9,1	7,8	-1,3	1,0	3,2	18,1
6	4,11 (1,6)	0,0171 (20,2)	0,0008 (15,9)	-72,3	8,3	6,3	-2,0	0,8	3,3	19,5
Branco (6 meses)	3,53 (0,9)	0,0232 (22,8)	0,0006 (27,1)	-85,0	8,9	7,3	-1,6	1,9	3,0	19,8

Coeficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa solos

Tabela 4.29 - Caracterização tecnológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	2,07 (2,5)	3,00 (13,3)	2,33 (1,5)	8,76 (3,8)	6,75 (1,1)	28,03 (7,1)	0,35 (12,7)
1	2,04 (1,8)	3,53 (7,0)	2,30 (0,2)	8,96 (0,4)	6,95 (1,6)	31,39 (4,1)	0,33 (19,6)
2	2,10 (1,7)	3,00 (4,1)	2,39 (2,2)	9,25 (0,8)	6,96 (2,2)	29,15 (8,7)	0,45 (2,9)
4	2,15 (4,1)	2,26 (6,0)	2,40 (4,6)	8,72 (19,0)	6,73 (10,1)	27,16 (4,4)	1,27 (16,3)
6	2,03 (0,8)	2,16 (10,0)	2,38 (0,7)	7,14 (0,6)	6,57 (3,2)	26,77 (1,8)	2,22 (4,2)
Branco (6 meses)	1,99 (2,2)	1,86 (3,0)	2,25 (1,1)	7,62 (1,1)	6,53 (0,3)	25,45 (1,2)	1,86 (13,8)

Tabela 4.30 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total
0 (inicial)	5,5	10,2	9,3	0,58	0,29	0	0	20,4
1	5,2	10,7	9,2	0,53	0,28	0	0	20,7
2	5,2	10,2	9,4	0,40	0,19	0	0	20,2
4	3,2	9,6	7,6	0,57	0,31	0	0	18,1
6	3,3	9,8	8,8	0,61	0,26	0	0	19,5
Branco (6 meses)	3,0	10,1	8,9	0,53	0,23	0	0	19,8

* azul de metileno

Neste período, também não foi observado consumo de matéria orgânica.

Para as amostras expostas ao sazonalamento durante o período de quatro e seis meses foi observada uma redução da atividade enzimática (aerobiose) e da capacidade de troca de cátions por meio dos dois métodos de análise. Além disso, foi observada também uma redução na resistência mecânica a verde em relação à amostra inicial.

Neste caso, a redução da capacidade de troca de cátions pode estar associada à diminuição de aproximadamente 47% no teor de matéria orgânica, a qual passa a ser consumida neste período. A redução da capacidade de troca de cátions pode estar relacionada também a diminuição da densidade de cargas negativas nas superfícies dos argilominerais devido a menor quantidade de microrganismos presentes na amostra. Isto pode ser confirmado, em parte, pela diminuição da atividade enzimática da amostra.

4.2.4.2 – Amostras expostas ao sazonalamento em local aberto

A Tabela 4.31 apresenta a caracterização química e biológica e a Tabela 4.32 apresenta a caracterização tecnológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local aberto.

Tabela 4.31 - Caracterização química e biológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH			
0 (inicial)	3,70 (1,5)	0,0378 (10,5)	0,0004 (18,1)	-43,2	7,8	5,9	-1,9	1,9	5,5	20,4
1	27,37 (1,1)	0,0368 (10,5)	0,0044 (16,6)	-51,1	7,7	5,5	-2,2	1,9	4,0	20,3
2	27,46 (3,4)	0,1023 (14,9)	0,0122 (15,2)	-57,6	7,9	5,8	-2,1	1,7	3,7	20,6
4	26,26 (2,7)	0,0836 (10,5)	0,0049 (13,3)	-57,5	7,7	5,5	-2,2	1,2	3,5	16,8
6	9,47 (1,6)	0,0362 (16,9)	0,0074 (6,2)	-107,7	8,9	7,2	-1,7	0,8	3,5	19,3
Branco (6 meses)	3,53 (0,9)	0,0232 (22,8)	0,0006 (27,1)	-185,0	8,9	7,3	-1,6	1,9	3,0	19,8

Coefficientes de variação entre parênteses, N.D. – valor não determinado, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa solos

Tabela 4.32 - Caracterização tecnológica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	Absorção de água (%)
0 (inicial)	2,07 (2,5)	3,00 (13,3)	2,33 (1,5)	8,76 (3,8)	6,75 (1,1)	28,03 (7,1)	0,35 (12,7)
1	2,04 (2,2)	3,41 (7,8)	2,28 (1,6)	7,60 (0,7)	6,79 (2,2)	30,56 (6,1)	0,24 (8,2)
2	2,04 (1,0)	3,61 (8,0)	2,37 (0,9)	7,03 (1,2)	6,46 (0,9)	31,60 (6,5)	0,95 (15,8)
4	2,06 (2,4)	2,24 (0,9)	2,34 (2,5)	7,83 (5,9)	6,23 (2,1)	27,19 (8,7)	1,08 (0,0)
6	2,02 (2,5)	2,30 (12,2)	2,33 (2,4)	7,02 (4,4)	6,29 (1,5)	23,32 (10,8)	1,27 (13,9)
Branco (6 meses)	1,99 (2,2)	1,86 (3,0)	2,25 (1,1)	7,62 (1,1)	6,53 (0,3)	25,45 (1,2)	1,86 (13,8)

Observou-se um aumento significativo no teor de umidade das amostras expostas durante os quatro primeiros meses de ensaio. A Tabela 4.33 e a Figura 4.19 mostram a precipitação mensal e a temperatura média do período de seis meses de exposição das amostras ao sazonalamento. As setas indicam as coletas de amostras. O experimento foi realizado no período de 14 de abril a 14 de outubro de 2005. Os dados de pluviometria foram fornecidos pela Fundação Geo-Rio da Secretaria Municipal de obras da cidade do Rio de Janeiro referentes à estação da Ilha do Governador. (www.rio.rj.gov.br/alertario). Os valores de temperatura média foram fornecidos pelo Laboratório de Dados Meteorológicos da UFRJ, os quais foram coletados na Estação Meteorológica da Ilha do Fundão.

Tabela 4.33 - Precipitação mensal e temperatura média do período de exposição das amostras de argila de Santa Gertrudes ao sazonalamento

Tempo (meses)	Tempo de sazonalamento (meses)	Temperatura média (°C)	Precipitação mensal média (mm)
Abril	0	24,4	116,6
Maio	1	22,4	51,8
Junho	2	21,2	30,0
Julho	3	19,8	67,6
Agosto	4	21,9	5,4
Setembro	5	20,9	49,6
Outubro	6	23,5	42,0

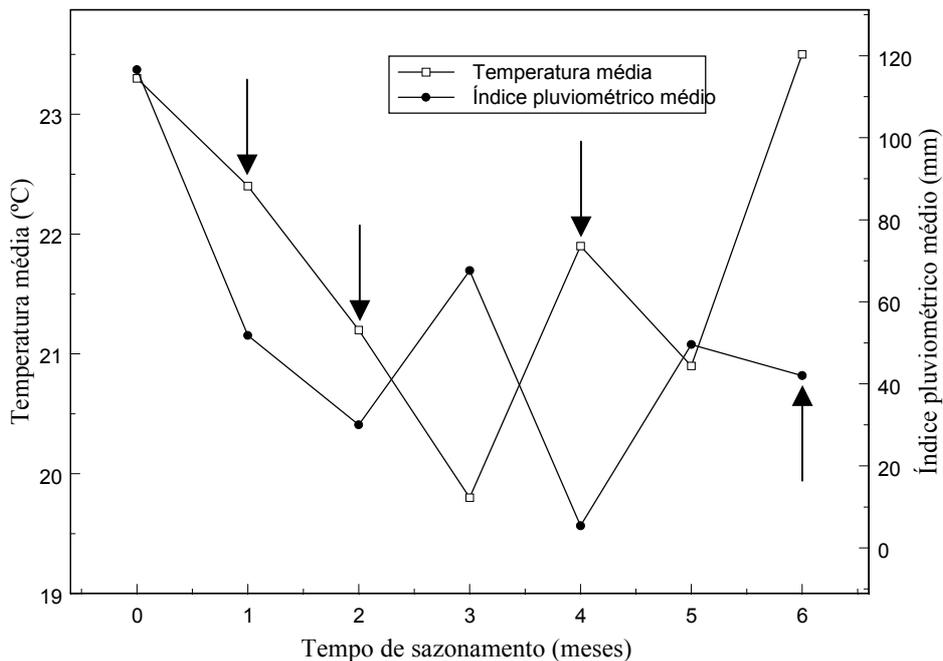


Figura 4.19: Precipitação mensal e temperatura média do período de seis meses de exposição das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP ao sazonalidade

Neste mesmo período, também foi observado um aumento significativo na atividade enzimática das amostras em aerobiose e em anaerobiose relação à amostra inicial. O aumento pronunciado do teor de umidade pode ter sido o principal responsável por este aumento na atividade (em aerobiose e anaerobiose), já que a umidade inicial da amostra apresentava um valor muito baixo. Além do aumento do teor de umidade, inúmeros fatores podem causar um aumento na atividade enzimática, como foi mencionado no item 4.2.1. Em geral, quando há "melhoria" no ambiente, ou seja, aporte de nutrientes (que podem ser contaminantes), e alterações de propriedades químicas como temperatura, pH e teor de matéria orgânica. Além destes fatores químicos, alterações no meio podem ocasionar mudanças na atividade enzimática. Estas alterações podem levar à seleção de uma nova população (ou uma nova distribuição dos componentes da população), capaz de lidar com essas mudanças. Neste caso, pode-se ter uma população adaptada para sobreviver com um maior teor de água e com menos oxigênio disponível, já que existe a predominância dos microrganismos anaeróbios restritos. Em condições de maior aporte de água, observa-se o desenvolvimento das populações anaeróbias, o que não ocorreu para as amostras expostas em local fechado.

O teor de umidade baixo durante todo o período do ensaio em local fechado provavelmente não possibilitou o desenvolvimento da população anaeróbia. Este aumento na atividade anaeróbia pode estar relacionado a condições de micro-aerofilia ou até anóxicas devido ao maior aporte de água em local aberto. Condições anóxicas, onde o oxigênio dissolvido não está presente, sendo então disponibilizado o oxigênio de fontes como o nitrato, nitrito, fosfato ou sulfato. Provavelmente nesta argila tem-se uma maior disponibilidade destes aceptores de elétrons para a atividade anaeróbia do que nas argilas vermelha e verde. Portanto, neste caso, foi observada uma melhoria das propriedades das amostras com o aumento da atividade aeróbia e anaeróbia.

Os valores medidos para a atividade enzimática em aerobiose e anaerobiose em local aberto apresentaram valores maiores do que os da atividade em local fechado. Os menores valores de atividade em local fechado podem ser atribuídos principalmente ao baixo teor de umidade das amostras. O tratamento estatístico para os resultados de atividade enzimática em aerobiose e anaerobiose revelou como significativos os efeitos do tempo e do local de exposição das amostras ao sazonalamento (nível de significância superior a 99,99%). As Tabelas XV e XVI do anexo apresentam os resultados destes tratamentos estatísticos.

Neste ponto se torna importante observar que de todas as argilas analisadas nesta parte do trabalho, a argila proveniente de Santa Gertrudes foi à única que apresentou um aumento significativo na atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose) em relação à amostra inicial ao longo de todo o período de ensaio em local aberto. As condições de baixa umidade e de alta compactação desta argila podem dificultar o desenvolvimento das populações microbianas nas amostras. Este fato pode ser contornado, em parte, com a exposição desta argila ao sazonalamento em local aberto, onde o aumento do teor de umidade e do teor de nutrientes disponíveis (provenientes da água da chuva) pode promover o desenvolvimento e/ou surgimento de novas populações de microrganismos. Em consequência disto, ter-se-ia um aumento na plasticidade e na resistência mecânica a verde das amostras.

A Tabela 4.34 apresenta a capacidade de troca de cátions das amostras de acordo com a metodologia da Embrapa Solos para a medida dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+ e da metodologia do azul de metileno.

Tabela 4.34 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total
0 (inicial)	5,5	10,2	9,3	0,58	0,29	0	0	20,4
1	4,0	10,4	9,3	0,41	0,23	0	0	20,3
2	3,7	10,5	9,4	0,49	0,25	0	0	20,6
4	3,5	8,6	7,4	0,49	0,29	0	0	16,8
6	3,5	9,9	8,6	0,52	0,26	0	0	19,3
Branco (6 meses)	3,0	10,1	8,9	0,53	0,23	0	0	19,8

* azul de metileno

A capacidade de troca de cátions de acordo com a metodologia da Embrapa Solos permaneceu praticamente constante durante todo o período do ensaio, com exceção da amostra exposta ao sazonalamento durante quatro meses. No entanto, os resultados medidos com o ensaio do azul de metileno mostraram uma redução durante praticamente todo o período do ensaio.

O consumo da matéria orgânica teve início após o período de um mês de exposição das amostras ao sazonalamento. O consumo total de matéria orgânica foi de aproximadamente 58%.

Para a amostra exposta ao sazonalamento durante o período de quatro meses foi observada uma redução na atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose) em relação à amostra da coleta anterior (dois meses). Além disso, também foi observada uma redução da resistência mecânica a verde e da capacidade de troca de cátions (dois métodos de análise) em relação à amostra inicial.

A amostra exposta ao sazonalamento durante os dois meses posteriores também apresentou uma redução da atividade enzimática, da resistência mecânica a verde e da capacidade de troca de cátions (azul de metileno) em relação à amostra inicial. Similarmente às argilas verde e vermelha de Itaboraí, a exposição de amostras ao sazonalamento em períodos secos provocou uma diminuição significativa da umidade, o que acarretou perdas nas propriedades adquiridas anteriormente pela matéria-prima.

Para a amostra de referência (branco) observou-se uma redução da atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose), da capacidade de troca de cátions (azul de

metileno) e da resistência mecânica a verde em relação à amostra inicial. Um outro resultado importante foi a verificação de que não houve consumo da matéria orgânica durante os seis meses de estocagem da amostra. A redução da capacidade de troca de cátions não está associada à diminuição da matéria orgânica. Neste caso, a redução da capacidade de troca de cátions pode estar associada a menor atividade enzimática da amostra, o que pode ser um indicativo de perdas na população microbiana. O que pode ter acarretado esta redução da atividade foram às condições de umidade muito baixas (3,53%) durante os seis meses de estocagem da amostra.

A Figura 4.20 apresenta a variação da resistência mecânica a verde e do teor de umidade das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local fechado e a Figura 4.21 apresenta a mesma variação para as amostras expostas em local aberto. Por meio da análise destes gráficos observa-se que, em geral, a exposição das amostras ao sazonalamento provocou um aumento na resistência mecânica a verde das amostras. O tratamento estatístico dos resultados de resistência mecânica a verde revelou como significativos os efeitos do tempo (nível de significância de 99,99%) e do local de exposição das amostras (grau de significância de 99,95%). A Tabela XVII do anexo apresenta este tratamento estatístico. Em relação ao teor de umidade, o tratamento revelou como significativos os dois efeitos (significância superior a 99,99%). Os resultados do tratamento estatístico para o teor de umidade encontram-se descritos na Tabela XVIII do anexo.

Para uma argila com umidade inicial muito baixa (em torno de 3%), observou-se que um pequeno aumento na umidade das amostras com o tempo de exposição em local fechado acarreta um aumento na resistência mecânica a verde. Grandes aumentos no teor de umidade favorecem a atividade de microrganismos, já que foi observado um aumento da atividade enzimática em aerobiose e anaerobiose nos períodos de maior umidade. Apesar do aumento na atividade enzimática, a capacidade de troca de cátions apresentou uma redução no seu valor inicial durante todo o período do ensaio.

Todas as amostras expostas ao sazonalamento não apresentaram nenhuma alteração na sua granulometria em relação à amostra inicial durante os seis meses de ensaio. As Tabelas XIX e XX do anexo apresentam a análise granulométrica das amostras de argila de Santa Gertrudes expostas ao sazonalamento em local fechado e em local aberto durante todo o período do ensaio.

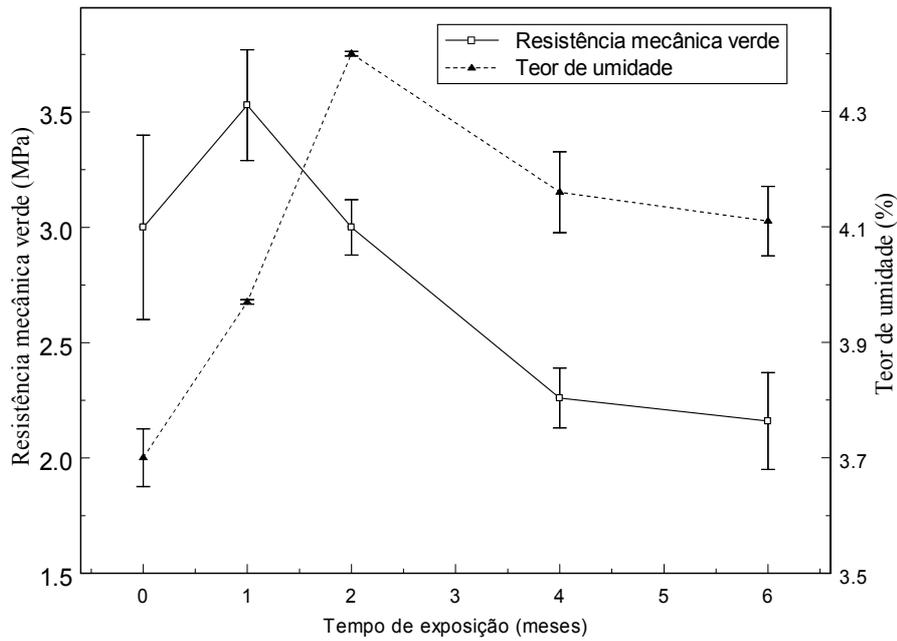


Figura 4.20: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalidade em local fechado

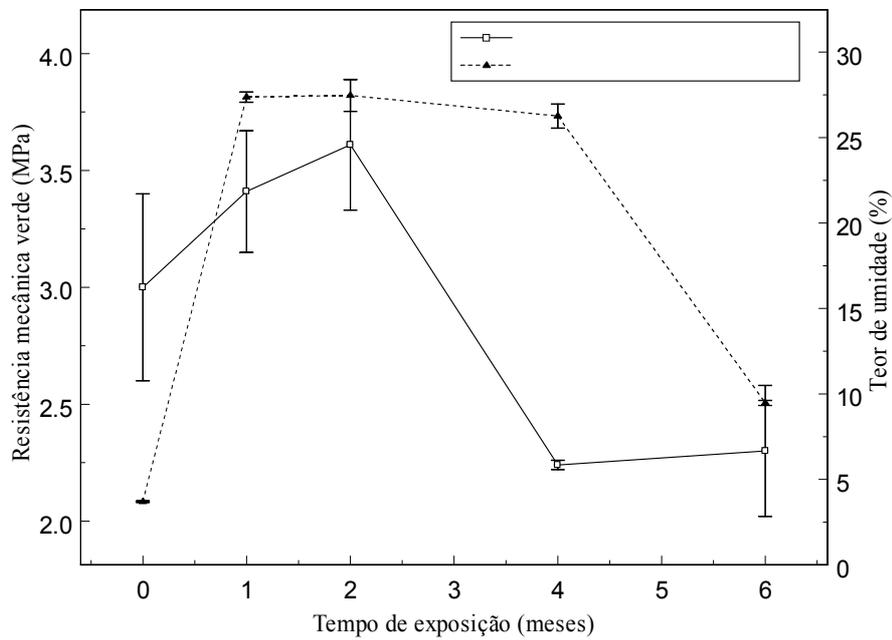


Figura 4.21: Resistência mecânica a verde e teor de umidade das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalidade em local aberto

4.2.5 - Considerações finais

Algumas conclusões podem ser estabelecidas após o monitoramento das alterações nas propriedades químicas, físicas, biológicas e tecnológicas de amostras de argilas provenientes de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP durante o período de seis meses de exposição ao sazonalamento.

Para todas as argilas estudadas neste trabalho foi observado, em geral, um aumento da resistência mecânica a verde das amostras com o tempo de exposição ao sazonalamento. A Figura 4.22 apresenta o aumento máximo na resistência mecânica a verde das três argilas analisadas em relação à amostra inicial.

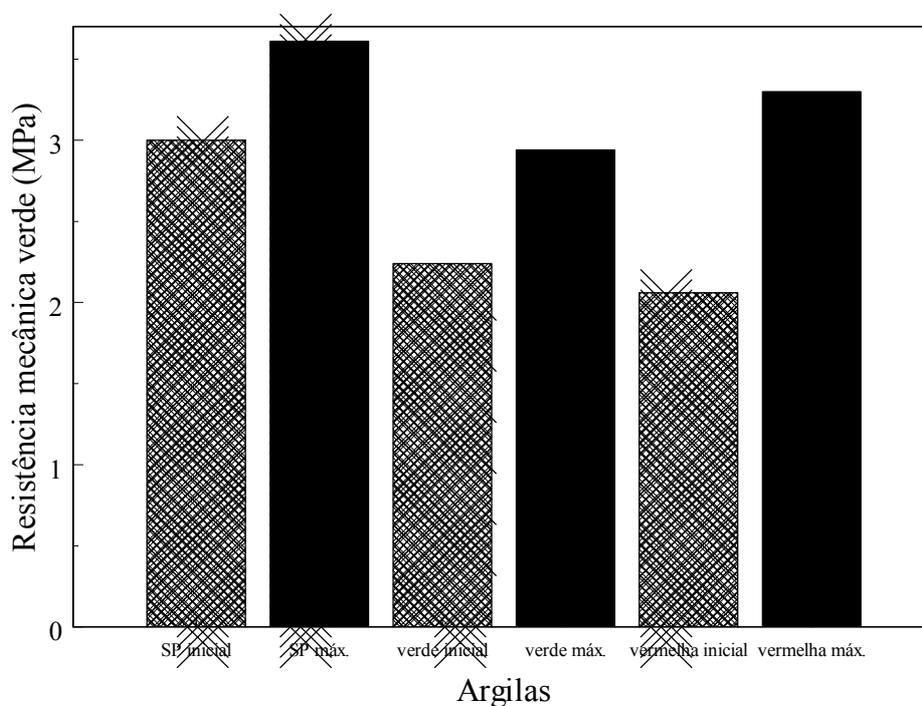


Figura 4.22: Aumento máximo na resistência mecânica a verde das três argilas em relação à amostra inicial

Este fato pode ser um indicativo de que a prática do sazonalamento proporcionou melhorias nas propriedades tecnológicas destas argilas, além de promover também uma maior homogeneidade para a alimentação do processo produtivo.

A Figura 4.23 apresenta a variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local

fechado e a Figura 4.24 apresenta a mesma variação para as amostras expostas em local aberto. Para as três argilas foram observadas, em geral, melhorias nas propriedades tecnológicas das amostras com o tempo de exposição ao sazonalamento em local fechado e local aberto. Observa-se também que as argilas de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP apresentaram um comportamento diferente quando expostas ao sazonalamento em local fechado e em local aberto. Para as argilas vermelha de Itaboraí e de Santa Gertrudes, o sazonalamento em local aberto parece mais favorável, pois propicia um maior aumento na resistência mecânica a verde das amostras. Esta melhora nas propriedades tecnológicas em relação à amostra inicial parece estar relacionada principalmente ao aumento do teor de umidade das amostras expostas em local aberto.

A Figura 4.25 apresenta a variação do teor de umidade das três argilas com o tempo de exposição em local fechado e a Figura 4.26 mostra a mesma variação para as amostras expostas em local aberto.

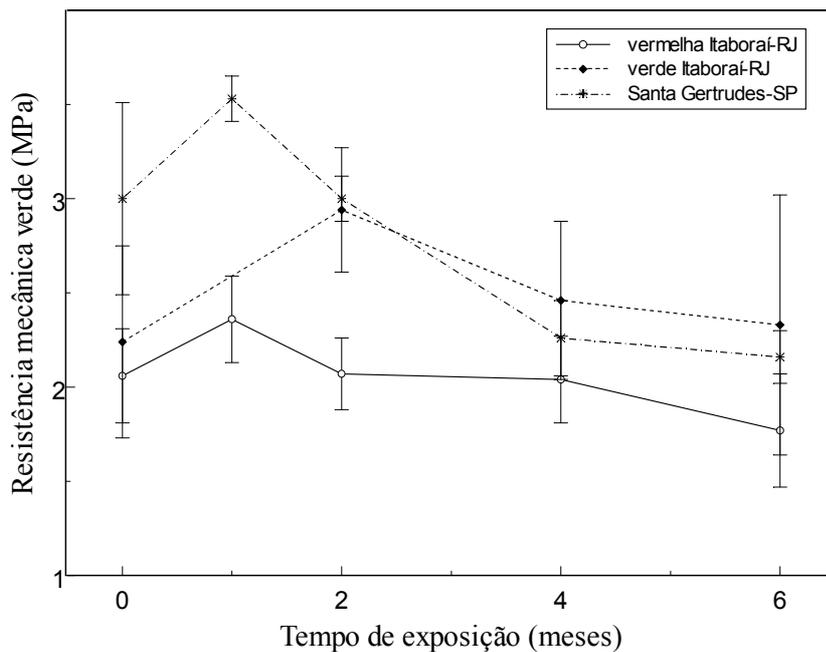


Figura 4.23: Variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado

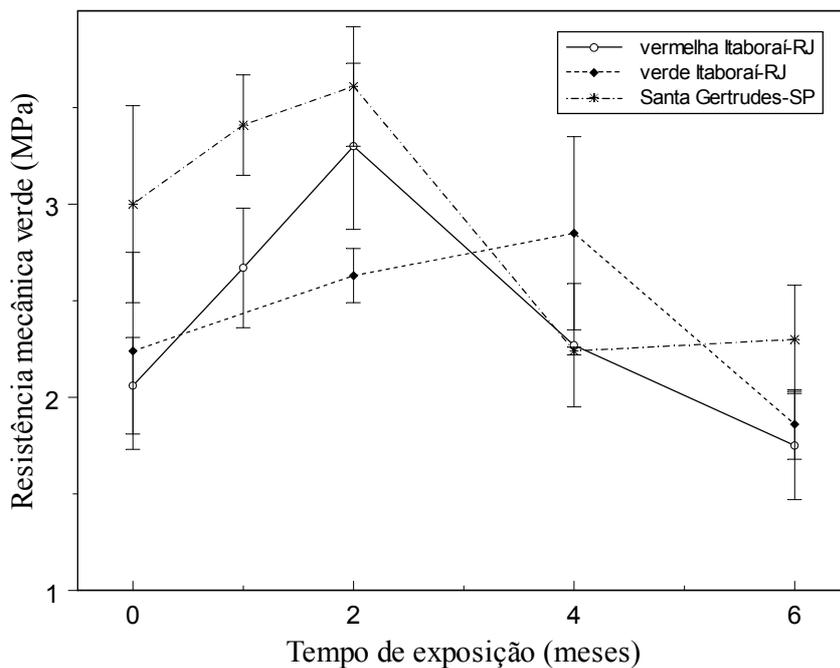


Figura 4.24: Variação da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto

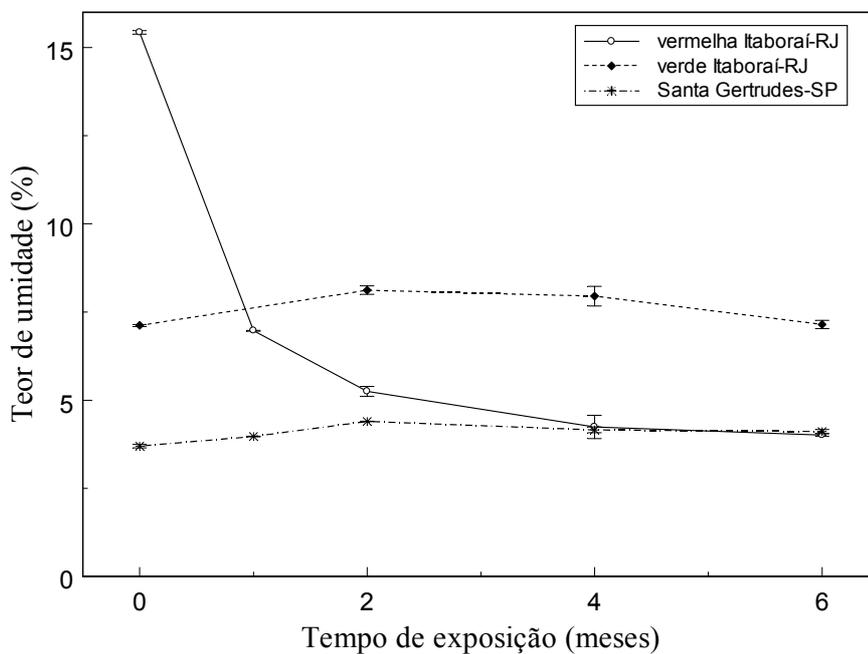


Figura 4.25: Variação do teor de umidade das três argilas com o tempo de exposição ao sazonalidade em local fechado

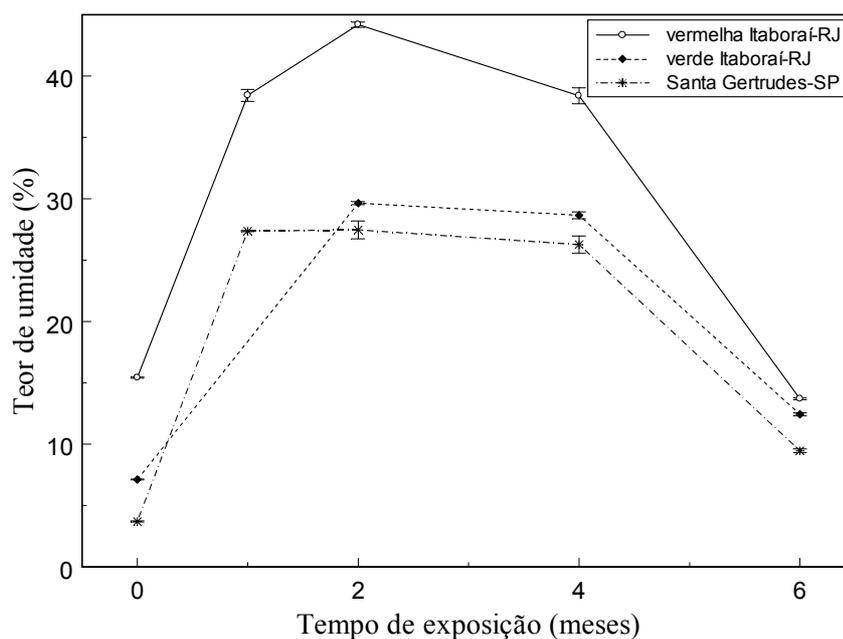


Figura 4.26: Variação do teor de umidade das três argilas com o tempo de exposição ao sazonalamento em local aberto

Para as argilas vermelha de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP, a exposição das amostras ao sazonalamento em local fechado parece desfavorável. Para a argila vermelha de Itaboraí-RJ, a exposição em local fechado se torna desaconselhável devido à perda de umidade das amostras com o tempo. Com o decorrer do tempo de exposição das amostras, a perda de umidade torna-se mais significativa, o que pode acarretar uma redução na resistência a verde do material em relação à amostra inicial. Para a argila de Santa Gertrudes-SP, a exposição em local fechado parece desfavorável devido à baixa umidade inicial da amostra. Para a argila de Santa Gertrudes, que apresenta uma umidade inicial muito baixa, a exposição em local fechado apresenta algumas melhorias em suas propriedades. Porém, esta melhoria se torna mais pronunciada quando as amostras são expostas em local aberto. Para estas duas argilas, o acréscimo no teor de umidade durante o sazonalamento parece possuir uma importância fundamental, já que as amostras expostas em local aberto apresentaram resistência mecânica a verde maior do que as amostras expostas em local fechado. Além disso, este aumento do teor de umidade parece ainda mais importante para a argila proveniente de Santa Gertrudes, já que esta apresentava uma umidade inicial muito baixa.

Para a argila verde de Itaboraí-RJ, a qual apresenta capacidade de retenção de umidade e plasticidade inicial elevada, a exposição das amostras ao sazonalamento parece mais favorável quando realizada em local fechado, já que as amostras não apresentaram perdas significativas de umidade com o tempo. Esta constância no teor de umidade parece ser o principal responsável por um aumento da plasticidade e da resistência mecânica a verde das amostras durante todo o período do ensaio.

Ainda em relação à umidade, as três argilas apresentaram um comportamento semelhante durante a exposição ao sazonalamento em épocas de baixo índice pluviométrico que sucederam a períodos mais chuvosos. As grandes perdas de umidade em curtos espaços de tempo mostraram-se prejudiciais às propriedades da matéria-prima, já que uma perda das propriedades mecânicas adquiridas nos períodos mais favoráveis ao sazonalamento poderia ser perdida. Para as amostras das três argilas expostas durante períodos com estas características climáticas, uma redução da umidade foi acompanhada por uma diminuição da atividade enzimática e da capacidade de troca de cátions das amostras. Estes resultados podem sugerir que as ações de inchamento e secagem provocadas pela variação de umidade das partículas poderiam ser prejudiciais à sobrevivência das populações microbianas (Van Gestel, 1993; Kostopoulou & Zotos, 2005). Além disso, a redução na capacidade de troca de cátions poderia estar relacionada à diminuição da densidade de cargas negativas nas partículas dos argilominerais provocada pela extinção de parte da população microbiana da amostra. Como descrito no capítulo 2, a existência de cargas negativas no meio pode estar relacionada aos argilominerais (substituições isomórficas) e minerais, e à matéria orgânica presentes na amostra. Além disso, a existência de cargas negativas também pode estar relacionada à presença de microrganismos nas superfícies minerais (Mesquita, 2000; Van der Wal et. al., 1997; Rijnaarts et. al., 1995).

Os resultados citados no parágrafo anterior podem ser um indicativo de que estas grandes variações climáticas devem ser evitadas, sendo a época do ano de exposição das amostras um fator muito importante para a boa prática do sazonalamento. Estes resultados também foram verificados em trabalho realizado anteriormente (Gaidzinski 2002).

No caso da exposição da argila vermelha de Itaboraí-RJ ao sazonalamento em local fechado, pode ser aconselhável a utilização de lonas para a cobertura da pilha de homogeneização para evitar a perda de umidade com o decorrer do tempo. A utilização

de lonas para a cobertura das pilhas é um procedimento adotado na indústria cerâmica com esta finalidade.

Neste ponto cabe lembrar que os ensaios de exposição das argilas ao sazonalamento não foram realizados com a formação de pilhas de homogeneização com cerca de 200 toneladas, como em trabalho realizado anteriormente (Gaidzinski 2002, Gaidzinski et. al., 2005). Neste trabalho as amostras de argilas foram acondicionadas em bombonas com capacidade de 20 litros, contendo cerca de 10kg de amostra cada, como descrito no item 3.2. Portanto, esta condição de exposição das argilas poderia não reproduzir o acondicionamento em uma pilha de homogeneização no que se refere à retenção da umidade. Os resultados obtidos em trabalho anterior revelaram que as pilhas de homogeneização possuem uma maior capacidade de retenção de umidade nas camadas mais inferiores das pilhas (cerca de 100 cm de profundidade em relação à superfície). Porém, esta capacidade de retenção de umidade também se mostrou inferior em épocas mais secas. Posteriormente, torna-se necessário a realização de um estudo mais aprofundado para verificar a aplicação dos resultados obtidos neste trabalho em escala de campo.

A Figura 4.27 apresenta a variação da atividade enzimática em aerobiose e a Figura 4.28 mostra a variação da atividade em anaerobiose das três argilas durante o tempo de exposição em local aberto. Os resultados revelam que somente a argila de Santa Gertrudes apresentou um aumento significativo na atividade enzimática em aerobiose e em anaerobiose durante todo o período do ensaio. Estes resultados podem ser um indicativo de que o maior aporte de água no meio propiciou um aumento da população microbiana da amostra.

Por meio da análise da Figura 4.28, observa-se um aumento significativo na atividade enzimática em anaerobiose em relação à amostra inicial para as amostras de argila verde de Itaboraí-RJ e, principalmente, de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto. Este aumento na atividade anaeróbia pode estar relacionado a condições de micro-aerofilia ou até anóxicas devido ao maior aporte de água em local aberto. Pode também estar relacionado à maior disponibilidade dos aceptores de elétrons para a atividade anaeróbia destas argilas em comparação a argila vermelha.

A Figura 4.29 apresenta a variação da atividade enzimática em aerobiose e a Figura 4.30 mostra a variação da atividade em anaerobiose das três argilas durante o tempo de exposição em local fechado.

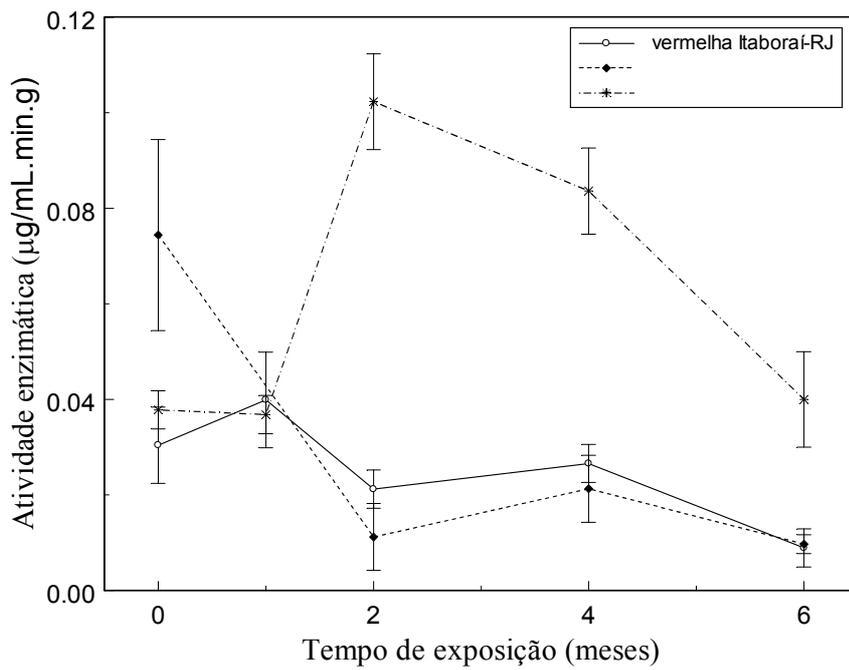


Figura 4.27: Variação da atividade enzimática em aerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto

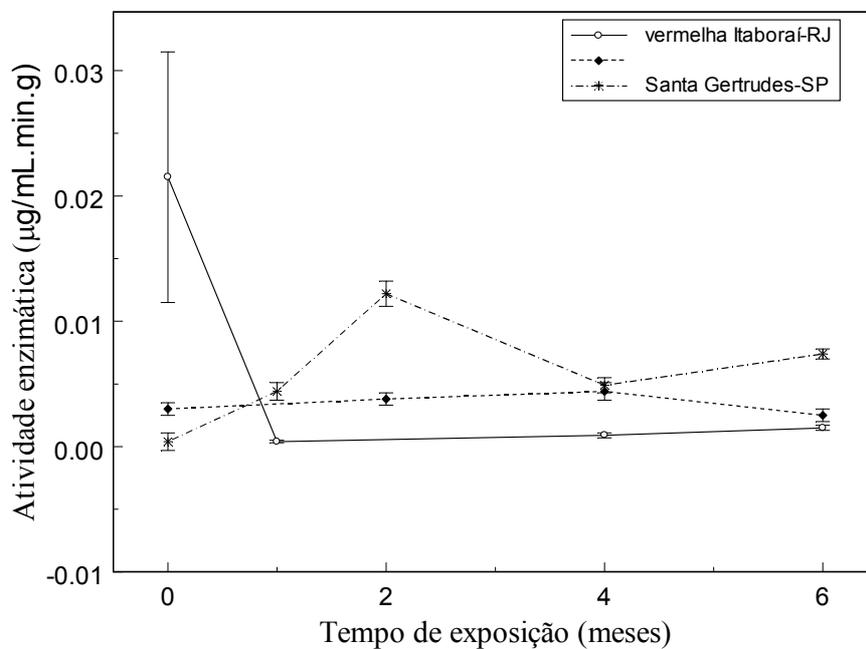


Figura 4.28: Variação da atividade enzimática em anaerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local aberto

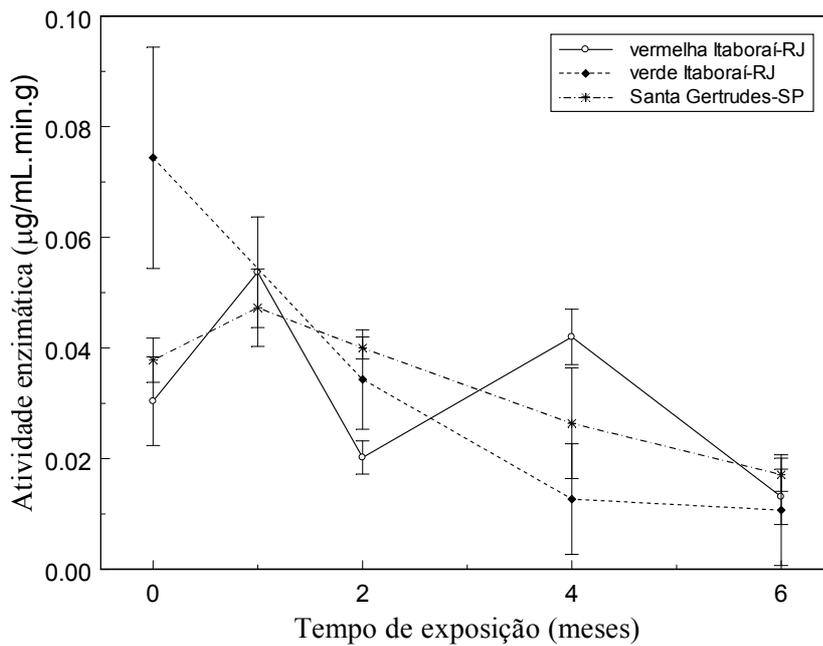


Figura 4.29: Variação da atividade enzimática em aerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado

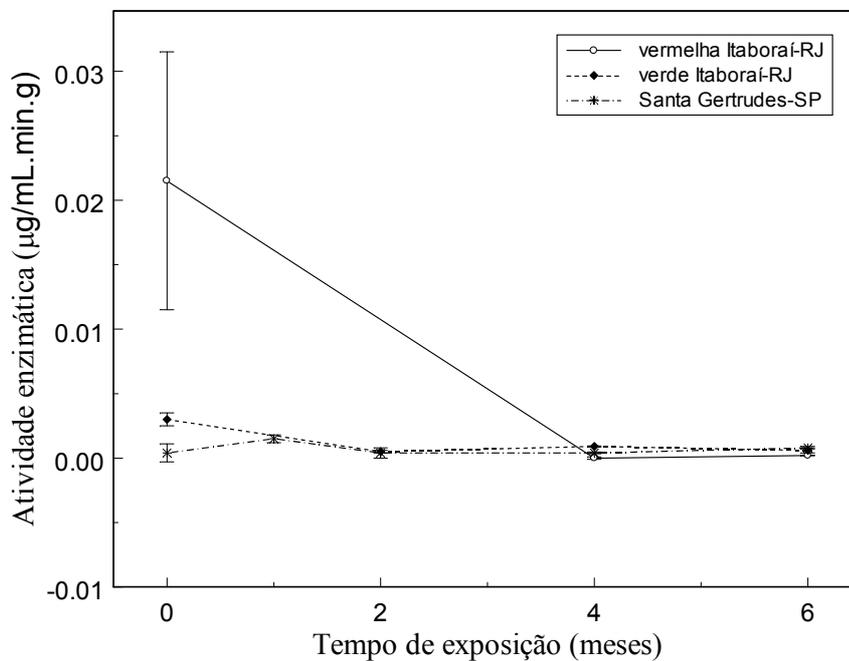


Figura 4.30: Variação da atividade enzimática em anaerobiose de amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ e de Santa Gertrudes-SP expostas em local fechado

Por meio da análise das Figuras 4.27 e 4.29 observa-se que os valores de atividade enzimática em aerobiose para as argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ apresentaram-se sempre menores em local aberto do que em local fechado. Este fato ocorreu apesar da exposição das amostras em local aberto proverem uma maior quantidade de água no meio, o que poderia provocar um aumento da atividade enzimática. Estes resultados podem sugerir que a umidade favorece o crescimento de microrganismos até certo limite. Sob certas condições, elevados teores de umidade podem ser prejudiciais à sobrevivência das populações microbianas presentes na amostra. Além disso, valores de atividade enzimática praticamente constantes em relação à amostra inicial durante grande parte do período de exposição das amostras podem estar associados à grande diversidade das espécies presentes nas amostras, as quais são capazes de se adaptar a mudanças no meio.

Em relação à atividade enzimática em anaerobiose (Figura 4.30), os resultados revelaram uma redução em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio para as amostras expostas em local fechado.

Como explicado no item 4.2.1.3, o aumento da resistência mecânica a verde pode estar relacionado a um aumento na plasticidade das amostras. Além de fatores como mineralogia, granulometria, hábito lamelar dos argilominerais, carga elétrica dos cristais e teor de matéria orgânica, a capacidade de troca de cátions também possui grande influência na plasticidade das amostras. A natureza dos cátions trocáveis possui grande importância para as propriedades tecnológicas. Alguns cátions exercem grande influência, sobretudo na viscosidade e plasticidade das suspensões aquosas de argilas (Fernandes, 1998). No entanto, os resultados revelaram que para as três argilas analisadas, o aumento da resistência mecânica a verde (e o conseqüente aumento da plasticidade), não foi acompanhado por um acréscimo na capacidade de troca de cátions das amostras. Estes resultados podem ser um indicativo de que, neste caso, um aumento na plasticidade das amostras poderia não estar associado diretamente a fatores químicos como o teor de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions. O aumento da plasticidade poderia ser uma conseqüência da ação de microrganismos, ou seja, de processos biológicos, já que nenhuma melhoria nas propriedades químicas foi observada durante os seis meses de exposição das amostras ao sazonalamento. Os microrganismos presentes nas amostras seriam responsáveis pela excreção de

polissacarídeos que atuam como ligantes entre as lamelas argilosas, de acordo com dados da literatura (Groudeva et. al., 1995).

Comparando-se as argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ (que possuem a mesma mineralogia) em relação ao consumo de matéria orgânica por microrganismos, observou-se um consumo maior com a exposição das amostras em local aberto. Além disso, este consumo apresentou-se maior para a argila vermelha (cerca de 45%) do que para a argila verde (cerca de 29%). Segundo a literatura, matérias-primas com alto teor de argilominerais, como a argila verde, podem impedir a mineralização da matéria orgânica do solo. Isto pode ocorrer possivelmente devido a um mecanismo de confinamento físico de microrganismos em pequenos poros, o que os torna menos ativos (Wang et. al., 2003; Baldock & Skjemstad, 2000). Além disso, o tipo de matéria orgânica presente nas amostras das duas argilas também poderia ter influência nestes resultados. A facilidade da decomposição da matéria orgânica por microrganismos depende do tipo de compostos orgânicos presentes no meio. Compostos orgânicos contendo um maior teor de substâncias aromáticas, por exemplo, apresentam uma maior dificuldade para a decomposição (Egli et al., 2006; Santos, 2001).

A argila de Santa Gertrudes apresentou um consumo maior de matéria orgânica (aproximadamente 58%) em relação às duas outras matérias-primas. Além disso, este consumo foi o mesmo em local aberto e em local fechado.

Os resultados obtidos nesta parte do trabalho sugerem que os fatores que parecem afetar grandemente o sazonalidade de argilas podem ser o teor de umidade e a ação de microrganismos. Estes fatores encontram-se intimamente ligados à medida que a umidade favorece o crescimento e/ou desenvolvimento da população microbiana. Este fato pode ser mais pronunciado para argilas com umidade inicial muito baixa, como a argila de Santa Gertrudes. No entanto, o teor de umidade parece ser favorável até certo limite. Quando o aumento do teor de umidade é elevado, pode provocar até mesmo a morte de parte da população de microrganismos no meio.

Uma outra observação importante foi a de que argilas com menor teor de argilominerais e menor plasticidade inicial parecem apresentar melhores resultados com a prática do sazonalidade.

A Tabela 4.35 apresenta o grau de intemperização das argilas, representado por meio dos valores de K_i e K_r , para as amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí e de Santa Gertrudes inicial e exposta ao sazonalidade durante o período de seis meses em

local fechado e aberto. Para todas as argilas, os valores de K_i na faixa de 2-3 mostram que tanto argilominerais 2:1 e caulinita estão presentes, o que está de acordo com os resultados obtidos na análise mineralógica (Difração de Raios X) destas amostras (Figuras 4.3, 4.4 e 4.5). Não foram observadas variações significativas nos valores de K_i e de K_r após a exposição das amostras ao sazonalamento, o que significa que o grau de intemperização das amostras não foi alterado durante todo o período do ensaio.

Tabela 4.35 – Valores de K_i e K_r das amostras inicial e após a exposição ao sazonalamento durante seis meses em local aberto e local fechado

Argila	Amostra	% em peso				K_i	K_r	Al_2O_3/Fe_2O_3
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2			
vermelha Itaboraí RJ	Inicial	314	249	73	11,4	2,14	1,80	5,36
	fechado	346	259	86	11,2	2,27	1,87	4,73
	aberto	318	250	92	11,1	2,16	1,75	4,27
verde Itaboraí RJ	Inicial	288	219	69	7,0	2,24	1,86	4,98
	fechado	306	217	70	7,8	2,40	1,98	4,87
	aberto	306	212	68	7,9	2,45	2,03	4,89
Santa Gertrudes SP	Inicial	117	79	45	3,6	2,52	1,84	2,76
	fechado	122	78	47	3,5	2,66	1,92	2,61
	aberto	139	78	48	3,6	3,03	2,17	2,55

PARTE 4.3 – ESTERILIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.3.1 – Argila Vermelha de Itaboraí – RJ

A Tabela 4.36 apresenta a caracterização química e microbiológica e a Tabela 4.37 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização da argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.

Como mencionado no item 3.3, as amostras foram plaqueadas em meio de cultura com o objetivo de verificar a ocorrência do crescimento de microrganismos após a esterilização. Quando a cultura é positiva, mesmo com o crescimento de uma única colônia, tem-se a confirmação da não esterilização da amostra, já que pelo menos uma

célula sobreviveu. Porém, a cultura negativa, ou seja, o não crescimento de microrganismos na placa não pode garantir a esterilização total das amostras. Este fato é devido à possibilidade da existência de microrganismos não cultiváveis, isto é, que não crescem em meio de cultura, e que de alguma forma conseguiram sobreviver à esterilização. Existe ainda a possibilidade de algumas estirpes muito resistentes formarem cistos, esporos ou entrarem em dormência, e "acordarem" depois, sobrevivendo à esterilização. Por este motivo, a atividade dos microrganismos sobreviventes nas amostras foi medida utilizando a metodologia do Diacetato de Fluoresceína (FDA) que não requer cultivo em placa. Nesta parte do trabalho, esta medida de atividade enzimática foi realizada somente em aerobiose.

A medida de atividade enzimática apresentou um resultado maior do que zero para todas as amostras de argila vermelha após a esterilização, o que indica a existência de microrganismos sobreviventes nestas amostras. No entanto, uma redução significativa na atividade enzimática das amostras em relação à amostra inicial foi observada. Esta redução foi mais pronunciada para a amostra autoclavada (85%), seguida de 60% para a amostra irradiada com a dosagem de 40kGy e de 50% para a amostra irradiada com a dosagem de 56kGy (Tabela 4.36).

As exo-enzimas (excretadas pelos microrganismos) não sobrevivem à esterilização em autoclave, mas resistem aos efeitos da radiação. Portanto, nas amostras irradiadas podem existir enzimas ativas na argila que vão hidrolizar o FDA, mas não terão células inteiras que possam fazer colônias na placa. Isso não ocorre na autoclavagem, ou seja, o valor encontrado para a atividade enzimática diferente de zero está relacionado somente a presença de microrganismos não cultiváveis que resistiram à esterilização. Isto está de acordo com os resultados obtidos para a atividade enzimática de todas as amostras esterilizadas, sendo a atividade da amostra autoclavada menor do que a atividade enzimática das amostras irradiadas (Tabelas 4.36, 4.39 e 4.42).

Os valores de potencial de oxidação-redução sofreram algumas alterações, porém mantiveram-se na faixa da ocorrência das reações de redução. Os valores de pH em água e em KCl não sofreram alteração após a esterilização das amostras.

Tabela 4.36 - Caracterização química e biológica da argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização

Amostra	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)	Eh (mV)	pH			M.O (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)	ASE (m ² /g)
				H ₂ O	KCl	ΔpH				
Inicial	15,43 (0,3)	0,0304 (26,2)	125,1	4,7	3,8	-0,9	2,2	6,3	9,2	26,9
Autoclavada	4,02 (0,5)	0,0044 (3,0)	79,6	4,7	3,8	-0,9	1,5	2,8	9,3	26,2
Irradiada 56kGy	7,52 (0,6)	0,0151 (7,6)	86,0	4,6	3,8	-0,8	1,5	2,8	9,3	26,8
Irradiada 40kGy	2,99 (0,2)	0,0122 (10,9)	116,3	4,7	3,8	-0,9	1,8	2,5	9,5	28,7

Coefficientes de variação entre parênteses, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa Solos, ASE = área superficial específica

Tabela 4.37 - Caracterização tecnológica da argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização

Amostra	Dens.verde (g/cm ³)	Reist. Mec. verde(MPa)	Dens. sint. (g/cm ³)	PF (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	AA (%)
Inicial	1,96 (1,6)	2,06 (12,0)	1,87 (3,9)	14,78 (0,4)	3,91 (2,4)	5,19 (11,3)	17,95 (1,5)
Autoclavada	1,94 (2,6)	2,31 (10,5)	1,83 (2,3)	15,46 (0,7)	3,62 (3,1)	6,70 (12,8)	18,46 (1,5)
Irradiada 56kGy	1,94 (5,7)	2,10 (5,8)	1,83 (6,2)	15,53 (1,0)	3,79 (7,3)	6,03 (18,5)	18,76 (4,9)
Irradiada 40kGy	1,90 (2,7)	2,26 (4,0)	1,80 (1,7)	14,96 (1,3)	3,59 (0,0)	6,67 (3,8)	18,82 (2,9)

Coefficientes de variação entre parênteses

Observou-se também uma redução do teor de matéria orgânica de cerca de 47% para as amostras autoclavada e irradiada com dosagem de 56kGy, e um consumo de cerca de 27% para a amostra irradiada com dosagem de 40kGy. A redução do teor de matéria orgânica pode estar relacionada ao seu consumo pela ação de microrganismos devido ao longo tempo (seis meses) de incubação das amostras após a esterilização. Esta redução também pode estar relacionada à desnaturação da matéria orgânica pela esterilização (McNamara et. al., 2003), o que parece ser o mais provável. Como a matéria orgânica inclui a biomassa, esta redução também poderia ter ocorrido em decorrência da morte dos microrganismos. As determinações da matéria orgânica realizadas no trabalho referem-se ao teor de carbono total presente na amostra. No entanto, o carbono orgânico pode estar alocado na biomassa e/ou na argila. Pesquisas mais aprofundadas poderiam medir a biomassa microbiana para determinar a proporção de carbono que se encontra na argila e a proporção alocada na biomassa, nos diversos casos, procurando esclarecer esta questão.

Em relação à capacidade de troca de cátions, as amostras apresentaram um comportamento diferente com a utilização dos dois métodos de análise utilizados no trabalho. A Tabela 4.38 apresenta os resultados da capacidade de troca de cátions da argila vermelha de Itaboraí para a amostra inicial e para a amostra após a esterilização utilizando-se a metodologia da Embrapa Solos e a metodologia do azul de metileno.

Tabela 4.38 - Capacidade de troca de cátions das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização

Amostra	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total
Inicial	6,3	0,6	0,7	0,08	0,03	4,2	3,6	9,2
Autoclavada	2,8	0,5	1,4	0,08	0,06	5,3	2,0	9,3
Irradiada 56kGy	2,8	0,3	1,4	0,07	0,05	5,5	2,4	9,8
Irradiada 40kGy	2,5	0,4	1,4	0,08	0,05	5,5	2,1	9,5

*azul de metileno

Os resultados apresentados na Tabela 4.38 revelaram que nenhuma alteração significativa foi observada para a capacidade de troca de cátions total das amostras após a esterilização de acordo com a metodologia da Embrapa Solos. No entanto, as medidas

com a utilização do método azul de metileno apresentaram uma redução significativa para as amostras após a esterilização em relação à amostra inicial. Esta redução foi de aproximadamente 55% para as amostras autoclavada e irradiada com a dosagem de 56kGy e de cerca de 60% para a amostra irradiada com a dosagem de 40kGy.

A metodologia do azul de metileno mede a capacidade de troca de todos os cátions presentes na amostra e não somente aqueles medidos com a metodologia da Embrapa Solos (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} e H^+). Após a esterilização das amostras, a capacidade de troca destes cátions sofreria apenas pequenas alterações, não modificando significativamente a capacidade de troca de cátions total. Uma redução mais significativa na capacidade de troca de outros cátions presentes na amostra poderia estar ocorrendo, o que não seria detectado utilizando-se a metodologia da Embrapa Solos.

Alguns fatores podem estar contribuindo para a diminuição da capacidade de troca de cátions com a utilização do método do azul de metileno. Um dos fatores mais prováveis poderia ser a redução da densidade de cargas negativas nas superfícies dos argilominerais devido ao extermínio de grande parte da população de microrganismos após a esterilização. Outro fator que poderia contribuir para esta redução da capacidade de troca de cátions das amostras poderia ser a morte da biomassa associada à matéria orgânica. Um outro fator poderia ser a redução significativa do teor de matéria orgânica das amostras após a esterilização. Deste modo, a contribuição da matéria orgânica “consumida” após a esterilização não seria contabilizada para a capacidade de troca de cátions total. Este último, porém, parece o fator menos provável, já que a redução do teor de matéria orgânica praticamente não apresentou uma contribuição significativa na capacidade de troca de cátions para amostras de argila vermelha expostas ao sazonalamento (item 4.2.2).

Trabalho realizado por Plotze et. al. (2003) estudou os efeitos da irradiação gama nas propriedades físico-químicas de argilas. Os principais resultados revelaram uma diminuição da capacidade de troca de cátions das argilas após estocagem durante o período de vinte e dois meses. Esta redução da capacidade de troca de cátions foi relacionada ao teor de ferro e suas mudanças no estado de valência após a irradiação. Experimentos revelaram a redução do teor de Fe^{+3} após a irradiação. Uma possível explicação poderia ser a redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} relacionado a átomos de H e elétrons solvatados como produtos da radiólise da água interlamelar. O átomo de H pode difundir em sítios vacantes octaédricos para um sítio de Fe^{+3} resultando em Fe^{+2} e H^+ .

Enquanto os prótons permanecerem na camada octaédrica não ocorrem mudanças na carga da camada. Com o tempo, os prótons podem se difundir, o que pode acarretar menores valores de carga da camada e da capacidade de troca de cátions.

Nenhuma alteração significativa foi verificada na área superficial específica das amostras esterilizadas em relação à amostra inicial (Tabela 4.36).

Quanto às propriedades tecnológicas, mesmo após a esterilização observou-se um pequeno aumento da resistência mecânica a verde em relação à amostra inicial. Para a resistência mecânica após a sinterização, observou-se um aumento de aproximadamente 29% para as amostras autoclavada e irradiada 40kGy, e um aumento de cerca de 16% para a amostra irradiada 56kKGy em relação à amostra inicial (Tabela 4.35).

4.3.2 – Argila verde de Itaboraí - RJ

A Tabela 4.39 apresenta a caracterização química e microbiológica e a Tabela 4.40 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização da argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização.

Os resultados revelaram uma redução de 97% na atividade enzimática da amostra autoclavada e de 98% para a amostra irradiada com a dosagem de 56kGy em relação à amostra inicial.

Os valores de potencial de oxidação-redução sofreram pequenas alterações, permanecendo na faixa da ocorrência das reações de redução. Uma pequena redução no pH em água e em KCl foi observado para a amostra autoclavada. Trabalhos na literatura que falam sobre alterações no pH de amostras de solos e argilas após a autoclavagem apresentam alguma divergência. Shaw et. al. (1999) observaram uma redução no pH de amostras de solo após a autoclavagem. Esta redução no pH foi atribuída à solubilização de ácidos orgânicos durante a autoclavagem. Salenius et. al. (1967) também observaram uma redução no pH de solos argilosos após a autoclavagem das amostras. No entanto, Wolf et. al. (1989) não observaram nenhuma mudança no pH de amostras de solo após três sessões de autoclavagem.

Tabela 4.39 - Caracterização química e biológica da argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização

Amostra	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)	Eh (mV)	pH			M.O (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)	ASE (m ² /g)
				H ₂ O	KCl	ΔpH				
Inicial	7,12 (0,4)	0,0744 (30,9)	98,9	4,8	3,3	-1,5	1,7	9,0	22,4	30,7
Autoclavada	4,43	0,0023 (2,9)	86,3	4,3	2,9	-1,4	1,7	4,8	12,3	25,8
Irradiada 56kGy	7,09	0,0177 (12,9)	143,3	4,7	3,2	-1,5	1,7	7,0	22,9	33,6

Coefficientes de variação entre parênteses, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa Solos, ASE = área superficial específica

Tabela 4.40 - Caracterização tecnológica da argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização

Amostra	Dens. verde (g/cm ³)	Resist. Mec. Verde (MPa)	Dens. sint. (g/cm ³)	PF (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	AA (%)
Inicial	2,19 (3,1)	2,24 (23,0)	2,22 (3,0)	14,73 (0,4)	5,42 (1,9)	6,52 (23,1)	9,93 (1,1)
Autoclavada	2,12 (2,9)	2,66 (10,0)	2,08 (2,5)	15,04 (1,3)	5,13 (1,8)	7,02 (6,0)	10,67 (4,8)
Irradiada 56kGy	2,10 (1,5)	3,00 (12,5)	2,06 (2,2)	15,56 (1,5)	5,05 (3,6)	9,04 (8,8)	10,01 (4,2)

Coefficientes de variação entre parênteses

Ao contrário do observado para as amostras de argila vermelha, não foi observada redução do teor de matéria orgânica após a esterilização. Este resultado pode sugerir que não houve desnaturação da matéria orgânica com a esterilização. A granulometria mais fina desta amostra poderia ser, em parte, responsável por estes resultados. Neste caso, a matéria orgânica poderia estar confinada dentro dos poros de pequeno tamanho da argila, sendo com isto, protegida contra a desnaturação ou contra o consumo por microrganismos sobreviventes a esterilização. Existe ainda a possibilidade da biomassa associada à matéria orgânica não ter sido exterminada com a esterilização, já que alguma atividade foi detectada.

A Tabela 4.41 apresenta a capacidade de troca de cátions da argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização com a utilização das duas metodologias utilizadas no trabalho. Em relação à metodologia da Embrapa Solos observou-se uma alteração apenas no valor da capacidade de troca de cátions da amostra autoclavada, a qual apresentou uma redução de 45% em relação à amostra inicial.

Em relação à capacidade de troca de cátions pelo método do azul de metileno observou-se uma redução de 47% para a amostra autoclavada e de 22% para a amostra irradiada. Neste ponto torna-se importante observar que houve uma redução na capacidade de troca de cátions apesar de não haver alteração no teor de matéria orgânica das amostras após a esterilização. Isto pode ser um indicativo de que a contribuição da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions não seja significativa. Este fato está de acordo com o observado para amostras desta argila expostas ao sazonalamento (item 4.2.3). Portanto, a redução da capacidade de troca de cátions deve estar relacionada provavelmente a alteração da carga superficial nas superfícies dos argilominerais provocada pelo extermínio de parte da microbiota após a esterilização.

Tabela 4.41 - Capacidade de troca de cátions das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ inicial e após a esterilização

Amostra	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total
Inicial	9,0	3,0	4,5	0,32	0,26	11,3	3,0	22,4
Autoclavada	4,8	1,7	5,3	0,50	0,29	0,7	3,8	12,3
Irradiada 56kGy	7,0	1,5	6,0	0,38	0,27	11,9	2,8	22,9

*azul de metileno

Os resultados revelaram uma diminuição da área superficial específica da amostra após a autoclavagem. Trabalho realizado por Jenneman et. al. (1986) revelou que a autoclavagem de solos provoca uma diminuição na área superficial das argilas presentes na amostra. Resultados de microscopia eletrônica das amostras após a autoclavagem mostraram que as argilas foram estruturalmente alteradas de sua forma original para um formato mais arredondado com aumento da quantidade de agregados. Estas partículas agregadas devem possuir uma menor área superficial disponível para a adesão das células bacterianas do que as partículas de argila com o formato original. Além da redução da área superficial, esta amostra também apresentou uma diminuição na capacidade de troca de cátions em relação à amostra inicial após a esterilização por autoclavagem.

Os resultados obtidos para a amostra irradiada mostraram um aumento na área superficial específica em relação à amostra inicial. Trabalho realizado por Pushkareva et. al. (2002) revelou um aumento na superfície específica de argilas após a irradiação. Por meio dos resultados obtidos concluiu-se que o aumento da dosagem de radiação ocasiona um aumento na quantidade de centros de radiação nas amostras. Com isto, ocorre também um aumento na quantidade de diferentes tipos de defeitos induzidos pela radiação nestes minerais, o que provocaria um aumento na superfície específica.

Em relação às propriedades tecnológicas, mesmo após a esterilização observou-se um aumento da resistência mecânica a verde em relação à amostra inicial. Para a resistência mecânica após a sinterização, foi observado um aumento de cerca de 8% para a amostra autoclavada e de aproximadamente 28% para a amostra irradiada com a dosagem de 56kGy em relação à amostra inicial (Tabela 4.39). É importante ressaltar que as argilas vermelha e verde de Itaboraí apresentaram um comportamento bastante semelhante em relação à melhoria na resistência mecânica das amostras após a sinterização. Porém, esta melhoria mostrou-se mais pronunciada para a argila vermelha (Tabela 4.36).

4.3.3 – Argila Santa Gertrudes – SP

A Tabela 4.42 apresenta a caracterização química e microbiológica e a Tabela 4.43 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização da argila de Santa Gertrudes-SP inicial e após a esterilização.

Tabela 4.42 - Caracterização química e biológica da argila de Santa Gertrudes-SP inicial e após a esterilização

Amostra	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)	Eh (mV)	pH			M.O (g/kg)	*CTC (meq/100g)	**CTC (mol/kg)	ASE (m ² /g)
				H ₂ O	KCl	ΔpH				
Inicial	3,70 (1,5)	0,0378 (10,5)	-43,2	7,8	5,9	-1,9	1,9	5,5	20,4	10,9
Autoclavada	2,81	0,0000 (0,0)	-35,6	6,9	4,9	-2,0	1,8	2,3	21,3	9,7
Irradiada 56kGy	3,35	0,0053 (0,0)	-66,6	7,3	5,4	-1,9	1,5	1,8	20,0	12,3

Coefficientes de variação entre parênteses, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno, **Embrapa Solos, ASE = área superficial específica

Tabela 4.43 - Caracterização tecnológica da argila de Santa Gertrudes-SP inicial e após a esterilização

Amostra	Dens. verde (g/cm ³)	Resist. Mec. verde (MPa)	Dens. sint. (g/cm ³)	PF (%)	Retração linear (%)	Resist. Mec. (MPa)	AA (%)
Inicial	2,07 (2,5)	3,15 (13,3)	2,33 (1,5)	8,76 (3,8)	6,75 (1,1)	28,03 (7,1)	0,35 (12,7)
Autoclavada	2,05 (1,5)	2,00 (5,0)	2,30 (2,1)	6,84 (1,1)	6,79 (1,0)	23,16 (0,7)	2,15 (4,3)
Irradiada 56kGy	2,04 (1,7)	1,88 (4,6)	2,29 (2,6)	7,02 (0,6)	6,64 (1,7)	21,86 (3,0)	2,13 (0,6)

Coefficientes de variação entre parênteses

A argila de Santa Gertrudes apresentou um comportamento diferenciado das outras argilas frente à esterilização. Para a amostra autoclavada obteve-se uma atividade enzimática igual à zero. Este fato pode sugerir que não existem microrganismos não cultiváveis sobreviventes na amostra, pelo menos, não ativos, podem estar de fato mortos ou encistados ou em dormência. Portanto, todos os microrganismos foram possivelmente exterminados durante a esterilização por autoclavagem. No caso da amostra irradiada observou-se uma redução de cerca de 86% na atividade enzimática em relação à amostra inicial. Neste caso ainda existe a possibilidade da sobrevivência de microrganismos não cultiváveis e/ou de exo-enzimas que resistiram aos efeitos da irradiação.

O potencial de oxidação-redução manteve-se na mesma faixa após a esterilização das amostras. Uma redução do pH em água e em KCl foi observado para todas as amostras após a autoclavagem e a irradiação. Como mencionado anteriormente, a redução do pH pode ser atribuída à solubilização de ácidos orgânicos durante a autoclavagem. Trabalho realizado por Brown (1981) revelou um aumento na acidez de amostras de solos orgânicos após a irradiação. Esta diminuição do pH foi relacionada à produção de ácidos por processos bioquímicos durante a irradiação.

Uma redução de cerca de 5% no teor de matéria orgânica foi verificado para a amostra autoclavada e de aproximadamente 21% para a amostra irradiada em relação à amostra inicial.

A Tabela 4.44 apresenta a capacidade de troca de cátions da argila de Santa Gertrudes-SP inicial e após a esterilização determinada por meio da utilização dos dois métodos de análise. A capacidade de troca de cátions apresentou uma redução em relação à amostra inicial somente para o ensaio realizado com a utilização do método do azul de metileno. Esta redução foi de aproximadamente 58% para a amostra autoclavada e de 67% para a amostra irradiada.

Para a amostra irradiada, similar ao ocorrido com a amostra de argila verde, observou-se um aumento da área superficial específica.

Tabela 4.44 - Capacidade de troca de cátions das amostras de argila de Santa Gertrudes - SP inicial e após a esterilização

Amostra	*CTC (meq/100g)	Capacidade de troca de cátions (mol/kg)						
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Al ⁺³	H ⁺	Total
Inicial	5,5	10,2	9,3	0,58	0,29	0	0	20,4
Autoclavada	2,3	9,3	8,6	0,61	0,27	0,1	2,4	21,3
Irradiada 56kGy	1,8	10,0	9,3	0,44	0,21	0	0	20,0

*azul de metileno

Em relação às propriedades tecnológicas, nenhuma melhoria foi verificada em relação à amostra inicial, ao contrário do observado para as argilas vermelha e verde de Itaboraí (Tabelas 4.37 e 4.40). Uma redução significativa na resistência mecânica a verde foi observada para as amostras após a esterilização em relação à amostra inicial. Para as propriedades tecnológicas após a sinterização, observou-se uma redução de 17% na resistência mecânica e um aumento de 1,8% na absorção de água para a amostra autoclavada. Para a amostra irradiada esta redução foi de 22% na resistência mecânica e um aumento de 1,8% na absorção de água em relação à amostra inicial.

4.3.4. Considerações finais

Por meio da comparação do comportamento das três argilas analisadas após a esterilização, observou-se que as argilas vermelha e verde de Itaboraí apresentaram um comportamento bastante semelhante em relação à modificação das suas propriedades microbiológicas e tecnológicas. As amostras destas duas argilas após a esterilização apresentaram uma atividade enzimática maior do que zero, indicando a possibilidade da sobrevivência de microrganismos não cultiváveis nas amostras. A caracterização tecnológica após a sinterização revelou um aumento na resistência mecânica destas amostras esterilizadas em relação à amostra inicial.

Para a argila proveniente de Santa Gertrudes, a amostra autoclavada apresentou atividade enzimática zero, o que provavelmente indica a ocorrência da esterilização total da amostra. Contudo, este grau de esterilização não foi verificado para a amostra irradiada. Não foram observadas melhorias nas suas propriedades tecnológicas, sendo

verificado uma redução na resistência mecânica e um aumento da absorção de água após a esterilização das amostras.

Em relação às propriedades químicas, para todas as amostras analisadas foram observadas reduções da capacidade de troca de cátions (azul de metileno) e do teor de matéria orgânica (exceto a argila verde de Itaboraí) após a esterilização. Teoricamente todos estes fatores acarretariam uma diminuição da plasticidade, e a conseqüente redução das propriedades tecnológicas após a sinterização. Esta redução ocorreu somente para a argila de Santa Gertrudes como mencionado no parágrafo anterior.

Todos estes resultados podem sugerir que, no caso das argilas de Itaboraí, o número de microrganismos não cultiváveis resistentes à esterilização seja suficiente para promover uma melhoria nas propriedades tecnológicas das amostras. Este fato ocorreria independentemente da redução de propriedades químicas fundamentais para o aumento da plasticidade. Neste caso, o aumento da plasticidade seria realizado pela excreção de polissacarídeos extra-celulares (por microrganismos não cultiváveis) que atuariam como ligantes entre as lamelas argilosas (Groudeva et al., 1995).

De acordo com a literatura, a biomassa morta poderia ser utilizada pelos microrganismos sobreviventes como uma fonte extra de substrato. Trabalhos realizados por Jenkinson (1976) e Jenkinson et. al. (1976) analisaram a biomassa proveniente da matéria orgânica de solos após a esterilização com clorofórmio (fumigação). Eles verificaram que a esterilização provocou a morte da maioria dos microrganismos do solo, e que, ao final de dez dias de incubação, o solo esterilizado ainda continha biomassa microbiana proveniente da matéria orgânica. Além disso, o consumo de oxigênio ou a evolução de gás carbônico do solo esterilizado foi muito maior do que o da amostra controle (não estéril). Isto foi atribuído ao fato de que biomassa morta após a esterilização poderia ter sido utilizada pelos microrganismos sobreviventes como uma fonte extra de substrato (Wang et al., 2003).

Para a amostra da argila de Santa Gertrudes autoclavada, onde a esterilização teria sido total, ocorrem “perdas” em todas as suas propriedades em relação à amostra inicial. Isto pode ser um indicativo da importância da ação dos microrganismos no aumento da plasticidade, já que não existiria a presença dos não cultiváveis. Entretanto, a amostra irradiada também apresentou o mesmo comportamento apesar de não se ter a garantia da sua completa esterilização. Este fato pode estar relacionado à presença de apenas uma pequena quantidade de espécies não cultiváveis nesta argila. Neste caso a

atividade enzimática residual detectada para esta amostra após a esterilização estaria associada principalmente à presença de exo-enzimas resistentes aos efeitos da radiação.

É importante ressaltar neste ponto que amostras destas três argilas analisadas apresentaram melhorias em suas propriedades tecnológicas após a exposição ao sazonalamento (parte 4.2).

Estas diferenças de comportamento das argilas após a esterilização pode ser um indicativo de que a mineralogia e a diversidade de microrganismos presentes nas amostras tenham muita importância na microbiologia do processo.

PARTE 4.4 - EXPOSIÇÃO DAS ARGILAS NO LABORATÓRIO EM CONDIÇÕES CONTROLADAS DE TEMPERATURA E UMIDADE

Considerando as dificuldades inerentes ao estudo do sazonalamento nas condições de campo, foi analisado o seu efeito sob condições controladas, em laboratório. Os ensaios apresentados nesta parte do trabalho foram realizados com a utilização de argilas provenientes de Campos dos Goytacazes-RJ e de Rio Verde-MS. Amostras destas argilas foram submetidas à exposição em câmaras climatizadas com controle de temperatura e umidade (item 3.4).

4.4.1 – Argila de Campos dos Goytacazes-RJ

Os resultados apresentados a seguir são referentes aos ensaios realizados simultaneamente no Departamento de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ com a utilização de duas câmaras climatizadas. Estas câmaras foram ajustadas para operar nas temperaturas de -4 e 40°C , respectivamente, e umidade de 50%.

A Tabela 4.45 apresenta a caracterização física, química e microbiológica e a Tabela 4.46 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização das amostras expostas em câmaras climatizadas com as temperaturas ajustadas em -4 e 40°C . As áreas sombreadas das Tabelas 4.45 e 4.46 apresentam os resultados dos ensaios realizados com amostras expostas na câmara climatizada com temperatura ajustada em 40°C .

Tabela 4.45 - Caracterização física, química e microbiológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas sob condições controladas em laboratório

Tempo de exposição (dias)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH		
0 (inicial)	4,72	0,1234 (11,5)	0,0576 (3,9)	-46,0	6,2	5,0	-1,2	6,5	2,8
14	7,37	0,0489 (9,7)	0,0455 (15,1)	-49,0	6,3	5,1	-1,2	6,5	2,0
21	7,33	0,0530 (26,1)	0,0586 (18,7)	-54,0	6,5	5,3	-1,2	6,4	1,8
28	7,37	0,0549 (11,1)	0,0726 (8,1)	-50,0	6,5	5,3	-1,2	6,4	1,8
49	7,49	0,0697 (11,2)	0,0547 (15,7)	-46,0	6,5	5,3	-1,2	6,4	2,0
63	7,45	0,0237 (31,2)	0,0528 (10,9)	-48,3	6,2	5,4	-0,8	6,4	2,0
70	7,08	0,0427 (19,0)	0,0465 (22,0)	-48,6	6,2	5,4	-0,8	6,3	1,5
		0,1234 (11,5)	0,0576 9	-46,0	6,2		-1,2		2,8
		0,0914 (19,8)	0,0440 5	-45,6	6,2		-1,0		2,3
		0,0495 (0,3)	0,0388 ,	-45,0	6,3		-1,0		1,8
		0,0486 (7,6)	0,0325 ,	-45,0	6,3		-1,0		1,8
		0,0481 (6,3)	0,0434 6	-35,3	6,3		-1,0		1,5
		0,0411 (23,1)	0,0392 ,	-34,3	5,9		-0,5		2,0
	3,33	, 5 (38,3)	0,0401 ,	-31,0	6,2		-0,8	6,	1,5

Coefficientes de variação entre parênteses, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno

Tabela 4.46 - Caracterização tecnológica das amostras de argila de Campos-RJ expostas sob condições controladas em laboratório

Tempo de exposição (meses)	Densidade verde (g/cm ³)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resistência mecânica (MPa)	Absorção água (%)
0 (inicial)	1,87 (3,3)	1,89 (3,4)	16,88 (0,8)	5,49 (4,2)	5,22 (12,9)	15,39 (0,7)
14	1,86 (3,3)	1,93 (5,6)	16,47 (1,8)	6,08 (8,7)	4,27 (3,9)	14,88 (4,9)
21	1,87 (1,4)	1,96 (3,3)	16,51 (0,9)	6,26 (4,1)	5,77 (4,5)	14,03 (1,0)
28	1,89 (2,4)	2,05 (2,3)	16,83 (0,2)	7,47 (2,1)	6,39 (7,5)	12,27 (0,5)
49	1,88 (2,2)	2,00 (4,9)	19,76 (0,1)	5,91 (6,0)	8,58 (10,4)	13,42 (0,2)
63	1,85 (2,6)	1,94 (2,8)	18,62 (0,7)	5,82 (3,0)	7,21 (6,0)	13,06 (1,1)
70	1,88 (1,5)	2,02 (1,3)	18,91 (0,3)	6,23 (0,4)	5,72 (6,4)	13,89 (0,9)
0	1,87 (3,3)	1,89 (3,4)	16,88 (0,8)	5 (4,2)	5,22 (12,9)	15,39 (0,7)
1	1,89 (1,6)	1,96 (4,0)	16,24 (2,2)	6 (8,5)	5,19 (7,8)	13,81 (0,7)
2	1,89 (1,4)	1,97 (2,7)	16,30 (0,6)	5 (5,6)	5,07 (6,4)	14,89 (6,5)
28	1,89 (2,8)		16,57 (0,2)	6,88 (6,1)	6,14 (0,1)	
4	1,85 (1,9)	1,94 (1,7)	19,03 (0,1)	5 (1,8)	8,41 (4,3)	12,70 (1,8)
6	1,88 (1,7)	2,00 (2,2)	19,78 (0,1)	6 (2,5)	6,93 (7,2)	13,36 (4,1)
70	1,89 (2,3)	2,03 (3,8)	19,65 (0,1)	6,41 (3,9)	5,82 (0,4)	13,17 (5,3)

Coefficientes de variação entre parênteses

Por meio da análise da Tabela 4.45 observa-se que a atividade enzimática em aerobiose sofre uma redução em relação à amostra inicial para as amostras expostas nas duas temperaturas analisadas. No entanto, a atividade enzimática em anaerobiose permaneceu praticamente constante durante todo o período do ensaio para as amostras expostas na temperatura de -4°C . Quando submetidas à exposição na temperatura de 40°C , as amostras apresentaram uma redução na atividade enzimática em anaerobiose em relação à amostra inicial.

Nesta parte do trabalho também foi realizado um tratamento estatístico dos resultados obtidos com a exposição das argilas nas câmaras climatizadas. Os dois efeitos considerados neste caso foram o tempo de exposição das amostras e a temperatura das câmaras climatizadas (-4 e 40°C). As variáveis-resposta consideradas foram a atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose) e a resistência mecânica após a sinterização.

O tratamento estatístico dos resultados de atividade enzimática em aerobiose revelou como significativo o efeito do tempo (nível de significância superior a 99,99%), e como não significativo o efeito da temperatura de exposição das amostras nas câmaras (significância de 39%). Para as amostras expostas em condições de anaerobiose, o tratamento estatístico revelou como não significativo o efeito do tempo (nível de significância de 93%), e como significativo o efeito da temperatura (grau de significância de 99,99%). Estes resultados sugerem que em condições de aerobiose, a atividade enzimática parece não sofrer influência da temperatura. Porém, em condições de anaerobiose, o efeito da temperatura possui um elevado nível de significância. As Tabelas XXI e XXII do anexo apresentam os tratamentos estatísticos da atividade enzimática das amostras (aerobiose e anaerobiose).

Em relação às propriedades químicas, os valores de pH e de potencial de oxidação-redução permaneceram praticamente constantes durante todo o período do ensaio para as amostras expostas nas duas temperaturas. O consumo de matéria orgânica também se apresentou similar para a exposição das amostras nas câmaras climatizadas. Este consumo total foi de aproximadamente 46% para as amostras expostas nas duas temperaturas. A capacidade de troca de cátions das amostras apresentou uma redução em relação à amostra inicial em ambos os casos.

Por meio da análise da Tabela 4.46, observa-se que as propriedades tecnológicas sofreram algumas alterações durante os setenta dias de exposição das amostras nas

câmaras climatizadas. Os resultados revelaram um aumento de cerca de 61% na resistência mecânica após a sinterização em relação à amostra inicial para as amostras expostas nas duas câmaras climatizadas. Nos dois casos, este aumento foi observado para as amostras expostas após 49 dias de exposição.

O tratamento estatístico dos resultados obtidos para a resistência mecânica após a sinterização revelou como significativos os efeitos do tempo (nível de significância de 99,99%) e da temperatura de exposição das amostras (grau de significância de 99,80%). A Tabela XXIII do anexo apresenta este tratamento estatístico.

4.4.2 – Argila de Rio Verde-MS

A Tabela 4.47 apresenta a caracterização física, química e microbiológica das amostras e a Tabela 4.48 apresenta a caracterização tecnológica após a sinterização das amostras expostas em câmaras climatizadas com as temperaturas ajustadas em -4 e 40°C . As áreas sombreadas das Tabelas 4.47 e 4.48 apresentam os resultados dos ensaios realizados com amostras expostas na câmara climatizada com temperatura ajustada em 40°C .

Em relação à atividade enzimática, para as amostras expostas na temperatura de -4°C observa-se que, em condições de aerobiose, a atividade apresenta uma redução em relação à amostra inicial. Porém, em anaerobiose, as medidas de atividade enzimática permanecem praticamente constantes em relação à amostra inicial durante todo o período do ensaio. Para as amostras expostas na temperatura de 40°C , as medidas em aerobiose e anaerobiose mostram, de uma forma geral, uma redução em relação à amostra inicial.

O tratamento estatístico dos resultados de atividade enzimática tanto em aerobiose quanto em anaerobiose revelou como significativo somente o efeito do tempo de exposição das amostras nas câmaras climatizadas. As Tabelas XXIV e XXV do anexo apresentam o tratamento estatístico para a atividade enzimática em aerobiose e anaerobiose, respectivamente. Cabe lembrar que o tratamento estatístico da atividade enzimática em aerobiose para as amostras de argila de Campos dos Goytacazes também revelou como não significativo o efeito da temperatura de exposição das amostras.

Tabela 4.47 - Caracterização física, química e microbiológica das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas sob condições controladas em laboratório

Tempo de exposição (dias)	Teor de umidade (%)	A.E (µg/min.g)		Eh (mV)	pH			M.O. (g/kg)	*CTC (meq/100g)
		Aerobiose	Anaerobiose		H ₂ O	KCl	ΔpH		
0 (inicial)	3,69	0,0328 (0,6)	0,0034 (33,5)	-65,1	9,7	8,9	-0,8	2,2	4,3
7	4,50	0,0163 (16,7)	0,0030 (10,6)	-84,5	8,5	7,3	-1,2	2,1	4,8
14	4,61	0,0163 (26,5)	0,0022 (28,1)	-75,5	8,4	6,5	-1,9	2,1	4,8
28	5,19	0,0249 (20,9)	0,0007 (18,9)	-84,6	8,5	7,2	-1,3	2,1	5,3
42	4,91	0,0370 (3,6)	0,0025 (19,6)	-76,3	8,4	6,8	-1,6	2,0	4,8
56	4,78	0,0330 (29,8)	0,0024 (34,8)	-82,5	8,4	7,0	-1,4	2,0	4,5
70	4,69	0,0597 (21,7)	0,0020 (0,5)	-77,0	8,4	7,0	-1,4	2,0	5,0
84	5,11	0,0208 (46,1)	0,0018 (7,6)	-80,3	8,4	7,1	-1,3	2,0	4,5
	3,69		0,0034 (33,5)	-65,1	9,7	8,9	-0,8		4,3
	2,33		0,0017 (15,5)	-107,9	8,9	7,3	-1,6		4,8
	2,72		0,0009 (27,2)	-51,4	7,9	6,7	-1,2		4,8
	2,79		0,0041 (23,9)	-54,2	7,9	7,1	-0,8		4,8
	2,76		0,0029 (30,3)	-60,2	8,0	6,6	-1,4		4,5
	2,59		0,0017 (20,4)	-76,0	8,4	7,1	-1,3	1,	4,8
	2,17		0,0013 (2,1)	-50,1	8,2	7,1	-1,1	1,	4,8
	2,74		0,0011 (17,0)	-69,0	8,3	7,1	-1,2	1,	4,3

Coefficientes de variação entre parênteses, ΔpH = pH KCl - pH H₂O, *azul de metileno

Tabela 4.48 - Caracterização tecnológica das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas sob condições controladas em laboratório

Tempo de exposição (dias)	Densidade verde (g/cm ³)	Densidade sint. (g/cm ³)	Perda ao fogo (%)	Retração linear (%)	Resistência mecânica (MPa)	Absorção água (%)
0 (inicial)	2,01 (1,0)	2,10 (0,9)	8,16 (0,9)	3,80 (2,6)	17,50 (6,9)	8,01 (9,0)
7	2,01 (0,8)	2,08 (0,8)	8,11 (1,1)	3,76 (2,1)	16,49 (7,3)	7,65 (8,2)
14	2,03 (1,1)	2,09 (1,2)	8,20 (0,7)	3,68 (3,0)	17,93 (5,0)	8,10 (5,5)
28	2,00 (1,3)	2,10 (1,5)	8,18 (0,5)	3,60 (2,5)	18,50 (4,3)	7,00 (4,1)
42	2,02 (0,9)	2,11 (0,9)	8,31 (0,9)	3,79 (1,8)	20,00 (5,5)	6,96 (5,0)
56	2,04 (0,7)	2,13 (1,1)	8,19 (1,0)	3,85 (2,0)	19,55 (4,0)	7,11 (7,4)
70	2,03 (1,0)	2,11 (1,0)	8,40 (1,0)	3,78 (1,5)	19,08 (5,8)	7,32 (8,1)
84	2,01 (1,1)	2,09 (0,9)	8,25 (0,8)	3,82 (1,7)	19,41 (6,0)	7,15 (4,5)
0 (inicial)	2,01 (1,0)	2,10 (0,9)	8,16 (0,9)	3 (2,6)	17,50 (6,9)	8,01 (9,0)
7	2,00 (0,9)	2,11 (1,0)	8,13 (0,8)	3 (2,0)	17,06 (5,0)	7,05 (7,8)
1	2,02 (1,1)	2,12 (1,5)	8,21 (1,0)	3 (3,1)	17,60 (4,5)	7,88 (6,2)
2	2,04 (1,3)	2,09 (1,2)	8,17 (0,9)	3 (2,6)	18,54 (7,1)	7,10 (6,7)
4	2,02 (0,8)	2,10 (0,9)	8,32 (0,6)	3 (1,9)	19,97 (6,6)	6,90 (5,0)
5	2,03 (0,9)	2,11 (1,0)	8,39 (0,5)	3 (1,7)	18,72 (6,0)	6,77 (7,1)
7	2,00 (1,1)	2,13 (1,1)	8,27 (0,9)	3 (2,1)	19,89 (4,9)	6,99 (4,5)
8	2,03 (1,0)	2,11 (0,8)	8,20 (0,7)	3 (2,5)	19,00 (7,4)	7,07 (7,0)

Coefficientes de variação entre parênteses

Em relação às propriedades químicas, os valores de pH e potencial de oxidação-redução permaneceram praticamente constantes durante todo o período do ensaio. O consumo de matéria orgânica também se mostrou praticamente similar com a exposição das amostras nas duas condições de temperatura (cerca de 14%). A capacidade de troca de cátions, nos dois casos, apresentou uma pequena redução em relação à amostra inicial.

O tratamento estatístico dos resultados obtidos para a resistência mecânica após a sinterização revelou como significativos os efeitos do tempo e da temperatura de exposição das amostras (grau de significância de 99,90%). Este tratamento estatístico encontra-se descrito na Tabela XXVI do anexo.

4.4.3 – Considerações finais

O tratamento estatístico dos resultados dos ensaios de resistência mecânica após a sinterização realizados nesta parte do trabalho revelou como significativos os efeitos do tempo e da temperatura de exposição das amostras das argilas de Campos dos Goytacazes-RJ e de Rio Verde-MS. Em relação à atividade enzimática, o efeito da temperatura de exposição das amostras nas câmaras climatizadas mostrou-se como significativo apenas para a argila de Campos dos Goytacazes em condições de anaerobiose. Estes resultados podem ser um indicativo de que, para estes ensaios, a temperatura não exerceu uma influência significativa na atividade enzimática das argilas.

De acordo com a literatura, um dos fatores que influenciam grandemente a atividade enzimática é a temperatura. Além disso, quando submetidos a condições de baixas temperaturas, (como por exemplo -4°C), normalmente os microrganismos se encontram em estado de dormência (Vieira et. al., 1998). Esta condição poderia acarretar uma redução na atividade enzimática das amostras expostas nestas condições. De uma forma geral, este comportamento não seria esperado para a atividade enzimática das amostras expostas na temperatura de 40°C .

PARTE 4.5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS DOS RESULTADOS

O monitoramento das propriedades químicas, físicas, biológicas e tecnológicas de amostras de argilas expostas ao sazonalamento confirmou os resultados de trabalhos realizados anteriormente de que a prática do sazonalamento proporciona melhorias principalmente nas propriedades tecnológicas das matérias-primas (Gaidzinski, 2002). Em geral, foi verificado um aumento da resistência mecânica a verde e após a sinterização e uma redução da absorção de água das amostras com o tempo de exposição ao sazonalamento. Além disso, a exposição ao sazonalamento também promove uma maior homogeneidade para a alimentação do processo produtivo.

Os resultados também revelaram que os benefícios da exposição ao sazonalamento dependem principalmente das características iniciais das argilas analisadas. Argilas com menor teor de argilominerais e menor plasticidade inicial parecem possuir uma maior capacidade de ser beneficiada com a prática do sazonalamento.

As argilas estudadas no trabalho apresentaram um comportamento diferenciado quando submetidas à exposição ao sazonalamento em local aberto e em local fechado. Para matérias-primas que possuem baixa umidade inicial, como a argila proveniente de Santa Gertrudes (umidade inicial de aproximadamente 3%), a prática do sazonalamento parece mais adequada quando realizada em local aberto. Para esta argila foi verificado um aumento significativo no teor de umidade das amostras com o tempo de exposição em local aberto, o que também acarretou um aumento na atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose) das amostras. Um aumento na resistência mecânica a verde destas amostras com o tempo de exposição também foi observado.

Ao compararmos as duas argilas provenientes de Itaboraí-RJ, as quais possuem composição mineralógica semelhante e, que foram expostas ao sazonalamento durante o mesmo período, importantes conclusões puderam ser estabelecidas.

Para a argila vermelha, que possui um menor teor de argilominerais e menor plasticidade inicial, a exposição ao sazonalamento em local fechado parece desaconselhável. Para esta argila, a qual apresentava uma umidade inicial em torno de 15%, a exposição em local fechado acarretou perdas de umidade durante todo o período do ensaio. Esta perda de umidade pode ter sido o principal responsável pela ocorrência da redução nas propriedades tecnológicas da matéria-prima com o tempo de exposição ao sazonalamento. No caso da exposição desta argila ao sazonalamento em local fechado,

devem ser utilizadas lonas para a cobertura da pilha de homogeneização para evitar a perda de umidade no decorrer do período de estocagem. Uma outra opção para manter a umidade da pilha seria o acréscimo periódico de água. Além disso, para esta argila, o acréscimo no teor de umidade durante o sazonalamento parece possuir uma importância fundamental, já que todas as amostras expostas em local aberto apresentaram resistência mecânica a verde maior do que a amostra inicial.

Para a argila verde, a qual possui uma elevada capacidade de retenção de umidade e elevada plasticidade inicial, o sazonalamento parece mais benéfico quando realizado em local fechado. Isto se deve ao fato desta argila apresentar perda significativamente baixa de umidade e melhorias em suas propriedades tecnológicas em relação à amostra inicial durante todo o tempo de exposição das amostras. Os resultados revelaram que amostras desta argila, quando expostas em local aberto, também apresentaram melhorias em suas propriedades tecnológicas, porém, estas melhorias mostraram-se altamente dependentes da época do ano para a prática do sazonalamento.

Neste ponto deve ser feita uma ressalva em relação à exposição das amostras ao sazonalamento em local aberto. Os resultados revelaram que a exposição de todas as argilas estudadas em épocas mais secas precedidas de épocas com elevados índices pluviométricos se mostraram prejudiciais para a realização do sazonalamento. Para estas amostras foram observadas perdas nas propriedades químicas, biológicas e tecnológicas das matérias-primas em relação à amostra inicial. Esta redução nas propriedades das argilas pode ser atribuída à diminuição drástica da umidade no período. Grandes perdas de umidade em curtos espaços de tempo mostraram-se prejudiciais às propriedades da matéria-prima. Isto se deve principalmente ao fato da ocorrência de perdas das propriedades adquiridas nos períodos mais favoráveis ao sazonalamento realizado nos meses anteriores.

Além disso, esta redução da umidade poderia também ser a principal responsável pelo extermínio de parte da população microbiana presente nas amostras, incapaz de se adaptar a esta nova situação. Dados da literatura confirmam que as ações de inchamento e secagem de solos são altamente prejudiciais às populações microbianas presentes nas amostras (Van Gestel et. al., 1993). Portanto, grandes variações climáticas devem ser evitadas, sendo a época do ano de exposição das amostras em local aberto um fator muito importante na prática do sazonalamento.

Em relação às propriedades químicas das argilas, o monitoramento das suas alterações durante o período de exposição ao sazonalamento revelou que um aumento na resistência mecânica a verde (e na plasticidade) pode não estar diretamente associado ao aumento da capacidade de troca de cátions e do teor de matéria orgânica das amostras. As amostras analisadas apresentaram um aumento na sua resistência mecânica a verde associada a uma redução na capacidade de troca de cátions e no teor de matéria orgânica. Estes dois fatores, de acordo com a literatura, parecem influenciar grandemente a plasticidade. Neste caso, o possível aumento da plasticidade revelado por meio do aumento da resistência mecânica a verde poderia ter sido ocasionado pelo aumento do teor de umidade das amostras.

Em relação à caracterização microbiológica, os resultados revelaram que somente a argila de Santa Gertrudes apresentou um aumento significativo na atividade enzimática (aerobiose e anaerobiose) com o tempo de exposição ao sazonalamento em local aberto. Estes resultados podem ser um indicativo de que argilas muito secas podem ser altamente beneficiadas pelo aumento significativo do teor de umidade no meio. Este aumento da umidade poderia promover um crescimento da microbiota presente na amostra, o que teria como consequência direta o aumento da plasticidade e da resistência mecânica a verde. Como nenhuma melhoria nas propriedades químicas foi observada durante os seis meses de exposição das amostras ao sazonalamento, este aumento de plasticidade poderia ser uma consequência de processos biológicos. Neste caso, os microrganismos seriam responsáveis pela excreção de polissacarídeos que atuariam como ligantes entre as lamelas argilosas, aumentando a plasticidade das amostras, de acordo com dados da literatura (Groudeva et. al., 1995).

Os resultados obtidos com a exposição das argilas ao sazonalamento sugerem que um dos principais fatores que afetam grandemente este processo é o teor de umidade das amostras. De uma forma geral, o aumento da umidade favorece o aumento da resistência mecânica a verde das argilas, ainda que não sejam observadas melhorias nas propriedades químicas das amostras.

Uma outra possível explicação para o aumento da resistência mecânica a verde das amostras pode ser a ação de microrganismos. Isto pode ser justificado devido ao fato de que em épocas que apresentaram grandes variações climáticas, onde foram observadas perdas drásticas de umidade em curtos períodos de tempo, ocasionou reduções significativas na resistência mecânica a verde das amostras. Em todos os casos

também foram observadas reduções significativas na atividade enzimática das amostras. Portanto, esta redução de umidade pode estar associada ao extermínio de parte da população microbiana presente na amostra, já que a umidade favorece o crescimento e/ou desenvolvimento desta população. Neste caso, a redução da umidade também foi acompanhada por uma redução na capacidade de troca de cátions das amostras. A redução da capacidade de troca de cátions em argilas pode estar relacionada principalmente a uma diminuição da densidade de cargas elétricas negativas nas superfícies dos argilominerais. Esta redução na densidade de cargas negativas pode ter sido ocasionada pelo extermínio de parte da microbiota presente nas superfícies dos argilominerais. Isto se deve ao fato de que a população microbiana possui em sua maioria, superfícies carregadas negativamente devido a presença de grupos fosfatos, carboxilas e hidroxilas, presentes nas estruturas da membrana celular, parede celular ou algum outro envoltório, que são constituídos de ácidos graxos, aminoácidos, ácidos teicóicos, lipídeos e polissacarídeos (Mesquita, 2000).

Em relação à investigação da ação de microrganismos no sazonalidade, a esterilização de amostras das três argilas analisadas provocou uma redução significativa na atividade enzimática das mesmas. Além disso, o plaqueamento destas amostras em meio de cultura após a esterilização não provocou o crescimento de microrganismos. Este fato sugere a ocorrência do extermínio dos microrganismos cultiváveis presentes nas amostras após a esterilização.

Apesar dos argumentos expostos no parágrafo anterior, a única amostra que apresentou um valor de atividade enzimática igual à zero foi a amostra da argila de Santa Gertrudes-SP esterilizada por autoclavagem. Este fato sugere que a esterilização provocou o extermínio de todos os microrganismos (cultiváveis e não cultiváveis) presentes na amostra. A amostra da mesma argila esterilizada por irradiação não apresentou atividade enzimática igual à zero. Porém, no caso da esterilização por irradiação, esta atividade enzimática residual poderia estar relacionada principalmente à presença de exo-enzimas resistentes aos efeitos da radiação. A medida das propriedades tecnológicas destas amostras revelou a ocorrência de uma redução na resistência mecânica a verde e após a sinterização e um aumento na absorção de água após a esterilização. Este fato pode ser um indicativo da importância da ação dos microrganismos no aumento da plasticidade.

As amostras das argilas vermelha e verde de Itaboraí-RJ apresentaram um comportamento semelhante após a esterilização. Para estas amostras foi detectada uma atividade enzimática maior do que zero, o que indica a possibilidade da sobrevivência de microrganismos não cultiváveis. A caracterização tecnológica revelou um aumento na resistência mecânica a verde das amostras esterilizadas em relação à amostra inicial. Estes resultados podem ser um indicativo de que, caso os microrganismos possuam uma participação importante neste processo, o número de microrganismos não cultiváveis resistentes à esterilização poderia ser suficiente para promover uma melhoria na resistência mecânica a verde das amostras. Neste caso, o aumento da plasticidade poderia ocorrer independentemente da redução de propriedades químicas fundamentais para o aumento da plasticidade, como a capacidade de troca de cátions e o teor de matéria orgânica. De acordo com a literatura, o aumento da plasticidade seria realizado pela excreção polissacarídeos extra-celulares (por microrganismos não cultiváveis) que atuariam como ligantes entre as lamelas argilosas.

Estas diferenças de comportamento das argilas após a esterilização podem ser um indicativo de que as quantidades e espécies de microrganismos presentes nas amostras tenham importância fundamental na microbiologia do processo. Além disso, a presença (e espécies) de microrganismos pode estar relacionada à mineralogia e a granulometria das argilas.

Em relação à exposição das amostras em câmaras climatizadas com temperatura e umidade controladas, os resultados obtidos foram semelhantes para as duas argilas estudadas (Campos dos Goytacazes-RJ e Rio Verde-MS). De uma forma geral, os resultados revelaram uma redução da atividade enzimática e um aumento da resistência mecânica após a sinterização em relação à amostra inicial com o tempo de exposição.

O tratamento estatístico dos resultados de resistência mecânica após a sinterização revelou como significativos os efeitos do tempo e da temperatura de exposição das amostras. No entanto, o tratamento dos dados de atividade enzimática mostrou apenas o efeito do tempo como significativo. Estes resultados podem sugerir que, neste caso, a temperatura de exposição das amostras nas câmaras climatizadas não exerceu influência na atividade enzimática das argilas. Mesmo na ausência de variação da atividade enzimática com a temperatura, observou-se uma variação na resistência mecânica após a sinterização.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- A prática do sazonalamento proporciona melhorias principalmente nas propriedades tecnológicas das matérias-primas, o que está de acordo com a literatura e com os resultados obtidos em trabalho anterior (Gaidzinski, 2002). Estas melhorias nas propriedades tecnológicas são, em geral, traduzidas por um aumento na resistência mecânica a verde e após a sinterização e uma redução da absorção de água das amostras com o tempo de exposição ao sazonalamento.
- Os resultados alcançados com a prática do sazonalamento dependem, principalmente, das características iniciais das argilas. O presente estudo mostrou que argilas com menor teor de argilominerais e menor plasticidade inicial possuem uma maior capacidade de serem beneficiadas com a exposição ao sazonalamento.
- As argilas podem apresentar um comportamento diferenciado quando submetidas à exposição ao sazonalamento em local aberto e em local fechado. Para argilas que possuem baixa umidade inicial ou que não possuem elevada capacidade de retenção de umidade, a realização do sazonalamento parece desaconselhável em local fechado. No caso da exposição deste tipo de matéria-prima em local fechado, devem ser utilizadas lonas para a cobertura das pilhas com a finalidade de minimizar estas perdas de umidade. Uma alternativa também seria o acréscimo periódico de água nas pilhas. Para argilas que possuem plasticidade inicial e capacidade de retenção de umidade elevadas, a prática do sazonalamento torna-se mais aconselhável em local fechado.
- A exposição ao sazonalamento em local aberto se torna desfavorável em períodos com alto índice pluviométrico seguidos de épocas mais secas. Os resultados revelaram que a exposição em períodos com estas características climáticas provoca um prejuízo para as propriedades tecnológicas das amostras em relação a todos os ganhos advindos da prática do sazonalamento em meses anteriores. Além disso, as amostras expostas durante estes períodos também mostram uma redução significativa na sua capacidade de troca de cátions

e na atividade enzimática. A redução na atividade enzimática pode estar relacionada à falta de tempo dos microrganismos para adaptação a estas novas condições climáticas.

- O teor de umidade apresenta-se como um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da resistência mecânica a verde das amostras com o tempo de exposição ao sazonalamento. De uma forma geral, o aumento da umidade favorece o aumento da resistência mecânica a verde das argilas, ainda que não sejam observadas melhorias nas propriedades químicas das amostras.

- O teor de umidade pode estar relacionado à atividade enzimática, visto que a redução drástica da umidade (ocorrida em épocas de grandes variações climáticas) foi geralmente acompanhada por uma diminuição da atividade enzimática das amostras.

- O aumento da resistência mecânica a verde (e da plasticidade) parece não estar associado diretamente ao aumento do teor de matéria orgânica das amostras.

- O teor de umidade apresenta-se como um fator de grande importância no sazonalamento de argilas. No caso da ação de microrganismos no processo, a umidade também poderia favorecer o desenvolvimento e/ou crescimento das populações microbianas presentes nas amostras. Neste caso, o mecanismo de atuação dos microrganismos seria por meio da excreção de polissacarídeos que atuam como ligantes entre as lamelas argilosas, aumentando a plasticidade das amostras. Este mecanismo de ação dos microrganismos é citado na literatura como um dos mais importantes no sazonalamento de argilas (Groudeva et. al., 1995).

- Os ensaios realizados com amostras de argilas estéreis revelaram a importância da ação de microrganismos no sazonalamento. Os resultados obtidos com as amostras de argila de Santa Gertrudes-SP estéreis revelaram principalmente uma redução nas suas propriedades tecnológicas em relação a amostras não estéreis. Esta argila apresentou-se como a única que sofreu esterilização total, com atividade enzimática igual a zero após a esterilização.

- Os resultados obtidos com a exposição das amostras em câmaras climatizadas com temperatura e umidade controladas revelaram uma redução na atividade enzimática e um aumento na resistência mecânica após a sinterização em relação à amostra inicial para as duas argilas analisadas. O tratamento estatístico dos resultados de resistência mecânica após a sinterização revelou como significativos os efeitos do tempo e da temperatura de

exposição das amostras. No entanto, o tratamento dos dados de atividade enzimática mostrou apenas o efeito do tempo como significativo. Estes resultados podem sugerir que, neste caso, a temperatura de exposição das amostras nas câmaras climatizadas não exerceu influência na atividade enzimática das argilas. Mesmo na ausência de variação da atividade enzimática com a temperatura, observou-se uma variação na resistência mecânica após a sinterização.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a realização deste trabalho, importantes conclusões foram estabelecidas em relação ao processo de sazonalidade de argilas. No entanto, uma investigação mais aprofundada ainda seria necessária a respeito da influência dos microrganismos durante o sazonalidade de argilas.

Alguns ensaios adicionais poderiam esclarecer melhor a ação dos microrganismos neste processo. Um exemplo destes ensaios poderia ser a exposição de amostras de argilas estéreis e não estéreis ao sazonalidade durante o período de seis meses. Da mesma forma, coletas periódicas de amostras poderiam ser realizadas com o objetivo de monitorar as alterações sofridas pelas matérias-primas durante este período de exposição.

Uma outra sugestão seria a realização de ensaios adicionais para a medida das propriedades microbiológicas das amostras. Neste contexto, seria possível a realização de ensaios com a utilização de traçadores radioativos para medir as taxas de crescimento *in situ* da comunidade bacteriana. Este tipo de ensaio tem se tornado uma rotina para os pesquisadores da área de ecologia microbiana. As técnicas mais comumente utilizadas são as que medem a incorporação de macromoléculas marcadas, principalmente a leucina. A leucina é um aminoácido utilizado na síntese protéica e relaciona-se diretamente à produção de biomassa bacteriana. Portanto, poderiam ser realizados ensaios com a utilização da técnica de incorporação de leucina marcada, que permite medir diretamente a produção de biomassa bacteriana. A quantificação da leucina incorporada, mediante a disponibilização de leucina marcada com trítio (^3H) aos microrganismos, permite determinar a taxa de síntese protéica (Bååth et. al., 2001).

Uma investigação mais detalhada sobre os tipos de matéria orgânica presente nas amostras também poderia ser realizada. Este estudo poderia esclarecer os mecanismos de consumo da matéria orgânica por microrganismos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abajo, M.F., *Manual sobre fabricación de baldosas, tejas y ladrillos*. Terrassa, Beralmar, Junio 2000.
- Abdurakhmanov, A.K, Éminov, A.M, Maslennikova, G.N. “Stages of ceramic structure formation in the presence of additives”, *Glass and Ceramics*, v.57, n.9-10, pp.354-356, 2000.
- Adam, G., Duncan, H. “Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils”, *Soil Biology and Biochemistry*, v.33, pp.943-951, 2001.
- Aguiar, M.R.M.P., Novaes, AC. “Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminosilicatos”, *Química Nova*, v.25, n.6B, pp. 1145-1154, 2002.
- Albers, A.P.F., Melchiades, F.G., Machado, R., Baldo, J.B., Boschi, A.O. “Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de Raios-X”. In: *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp.2200201-2200211, Florianópolis-SC, 2001.
- Anicer, Ibmecc Jr. Consultoria. Diagnóstico da Indústria de Cerâmica Vermelha no Estado do Rio de Janeiro, 89p., 2005.
- Anuário Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, 136p., 2006.
- American Standard for Tasting Materials – “Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products”. ASTM, C 373-72, R.1988, 2p.
- American Standard for Tasting Materials – “Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials”. ASTM, C 674-77, R.1988, 4p.
- American Standard for Tasting Materials – “Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay”. ASTM, C 837-81, R.1999, 2p.
- Amorós, J.L., Sánchez, E., Sanz, V., *Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas*. Castellón, Instituto de Tecnología Cerámica, 1998.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – “Solo – Análise granulométrica”. NBR 7181-84, Rio de Janeiro, 1984, 13p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – “Solo - Determinação do Limite de Plasticidade”. NBR 6459-84, Rio de Janeiro, 1984, 3p.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – “Solo - Determinação do Limite de Liquidez”. NBR 7180-84, Rio de Janeiro, 1984, 6p.

- Bååth E, Pettersson M, Söderberg K H. “Adaptation of a rapid and economical microcentrifugation method to measure thymidine and leucine incorporation by soil bacteria”, *Soil Biology and Biochemistry*, v.33, n.11, pp.1571-1574, 2001.
- Baldock, J.A., Skjemstad, J.O. “Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack”, *Organic Geochemistry*, v.31, pp.697-710, 2000.
- Baranov, V.V, Vainberg, S.N., Vlasov, A.S., Yashchenko, O.I., Sidorova, V.A., Skripnik, V.P., Solnyshkina, T.N., Nozhnikova, Yu.V. “Effect of Biological Treatment of the Ceramic Mass on the Drying and Firing of Facing Tiles”, *Glass and Ceramics*, v.42, n.5-6, pp.239-241, May-Jun. 1985.
- Barker, W.W., Welch, S.A, Banfield, J.F. “Biogeochemical weathering of silicate minerals”, *Reviews in Mineralogy*, v.35, pp.391-428, 1997.
- Berner, R.A. “Sedimentary pyrite formation: an update”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.48, pp.605-615, 1983.
- Beveridge, T.J., Murray G.E. “High resolution structure of bacterial regular surface layers”, *Micron*, v.11, n.3-4, pp.389-390, 1980.
- Boschi, A.O. “O polo de Santa Gertrudes e a indústria Brasileira de revestimentos cerâmicos”, *Cerâmica Industrial*, v.9, n.3, pp.7-12, Maio/junho 2004.
- Brown, K. “Biochemical activities in peat sterilized by gamma-irradiation”, *Soil Biology and Biochemistry*, v.13, pp. 469-474, 1981.
- Conrad, J. W., *Contemporary Ceramic Formulas*. New York, Macmillan Publishing Company, 1980.
- Christofolletti, S.R., Masson, M.R., Mijolaro, W., Moreno, M.M.T., Valarelli, J.V. “Os principais contaminantes minerais das rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na matéria-prima cerâmica”, *Cerâmica Industrial*, v.8, n.1, pp.35-41, Jan./Fev. 2003.
- Costa, P.O.S., *Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/Ba*. Tese de MSc., Departamento de Engenharia Civil, PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- Departamento de Recursos Minerais – DRM. *Projeto Argila: Perfil da atividade industrial de cerâmica vermelha no Município de Itaboraí-RJ*, Niterói, Dezembro 1990.
- Egli, M., Mirabella, A., Kagi, B., Tomasone, R., Colorio, G. “Influence of steam sterilization on soil chemical characteristics, trace metals and clay mineralogy”, *Geoderma*, v.131, pp.123-142, 2006.

- Ehrlich, H.L. “How microbes influence mineral growth and dissolution”, *Chemical Geology*, v.132, pp. 5-9, 1996.
- EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos, *Manual de métodos de análise de solo*. 2 ed. Rio de Janeiro, Embrapa-CNPS, 1997.
- Faria, O.B., *Utilização de macrófitas aquáticas na produção de adobe: um estudo de caso no Reservatório de Salto Grande (Americana – SP)*. Tese de DSc., Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, SP, Brasil, 2002.
- Fernandes, A.C., Souza, P.E.C., Santana, P.R., Moreno, M.M.T., Carvalho, S.G. “A variação das propriedades da massa cerâmica em função das características físico-químicas, mineralógicas e texturais de argilas da região de Santa Gertrudes – SP”, *Cerâmica industrial*, v.3, n.4-6, Jul/Dez 1998.
- Fernández, M.A. *Fabrication y control de calidad de los materiales de arcilla cocida*. In: Seminário Internacional, v.1, Medellín, Colômbia, 1990.
- Fitzjohn, W.H., Worrall, W.E. “Physical Properties of Raw Brick Clays”, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v.79, n.3, pp. 74-81, 1980.
- Fortin, D., Beveridge, T.J. “Role of the bacterium Thiobacillus in the formation of silicates in acidic mine tailings”, *Chemical geology*, v.141, pp.235-250, 1997.
- Gaidzinski, R., *Influência do pré-preparo nas características tecnológicas de argilas utilizadas em cerâmica vermelha da região de Itaboraí, RJ*. Tese de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- Gaidzinski, R., Duailibi, J., Tavares, L.M.M. “Sazonamento e homogeneização de argilas em pilhas”, *Cerâmica Industrial*, v.10, n.5/6, pp.19-22, Setembro/Dezembro 2005.
- Gari Guiu, J.M. “Almacenes homogeneizadores o pudrideros. Automatización com draga (I)”, *Tecnica Ceramica*, v.205, pp.484-492, 1992.
- Gomes, C.F., *Argilas o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- Grahl, C.L. “The power of proteins”, *Ceramic Industry*, v.153, n.1, pp.132-134, Jan.2003.
- Groudeva, V.I., Groudev, S.N. “Microorganisms improve kaolin properties”, *American Ceramic Society Bulletin*, v.74, n.6, pp.85-89, June 1995.
- Guggenheim, S., Martin, R.T. “Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees”, *Clay Minerals*, v.30, pp.257-259, 1995.

- Guilbault, G.G., Kramer, D.N. "Fluorometric determination of Lipase, Acylase, Alpha- and Gamma-Chymotrypsin and inhibitors of these enzymes", *Analytical Chemistry*, v.36, n.2, pp.409-412, Feb. 1964.
- Hogg, R.V., Ledolter, J., *Engeneering Statistics*. London, Collier Macmillan Publishers, 1987.
- Jenneman, G.E., McInerney, M.J., Crocker, M.E., Knapp, R.M. "Effect of sterilization by dry heat or autoclaving on bacterial penetration through Berea sandstone", *Applied and environmental microbiology*, v.51, n.1, pp.39-43, Jan. 1986.
- Jones, M.N., Bryan, N.D. "Colloidal properties of humic substances", *Advances in Colloid and Interface Science*, v.78, pp.1-48, 1998.
- Jozefaciuk, G. "Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals", *Clays and clay minerals*, v.50, n.5, pp.647-656, 2002.
- Kabre, T.S., Traore, K., Blanchart, P. "Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares", *Applied Clay Science*, v.12, n.6, pp.463-477, May 1998.
- Kaplan, J. "Testing for Success", *Ceramic Industry*, v.153, n.9, Aug. 2003.
- Kaspar, H.F., Tiedje, J.M. "Anaerobic Bacteria and Processes". In: *Methods of Soil Analysis. Part 2. Microbiological and Biochemical Properties*, Soil Science Society of America, Book Series n.5, pp.233-243, 1994.
- Konta, J. "Clay and man: clay raw materials in the service of man", *Applied Clay Science*, v.10, pp.275-335, 1995.
- Kostopoulou, S.K., Zotos, A. "The effect of soil water content and microbial activity on restoring the structure of a Vertisol", *Soil and Tillage Research*, v.82, pp.203-209, 2005.
- Kretzschmar, R., Holthoff, H., Sticher, H. "Influence of pH and acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.202, pp.95-103, 1998.
- Lagaly, G., *Coagulation and Flocculation. Theory and applications*. v.47. New York, Marcel Dekker, 1993.
- Langley, S., Beveridge, T.J. "Effect of O-Side-Chain-Lipopolysaccharide Chemistry on Metal Binding", *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n.2, pp.489-498, Feb.1999.
- Lessard, G., Mitchell, J.K. "The causes and effects of aging in quick clays", *Canadian Geotechnical Journal*, v.22, pp.335-346, 1985.

- Lopes, A.S., Guilherme, L.R.G. *Interpretação de análise de solo, conceitos e aplicações*. In: Boletim técnico nº2, ANDA (associação nacional para difusão de adubos), São Paulo, 45p., Julho 1992.
- Lorenz, A. “Indispensable rudiments of calculation: mixing and homogenizing”, *Ziegelindustrie International*, v.10, pp.732-739, 1996.
- Mesquita, L.M.S., *Bioflotação de hematita e quartzo – um estudo de seletividade*. Tese de DSc., PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. New York, Oxford University Press, 1989.
- Motta, J.F.M., Christofolletti, S.R., Garcez, L.L., Florêncio, R.V.S., Boschi, A.O., Moreno, M.M.T., Cuchierato, G., Zanardo, A. “Características do pólo de revestimentos cerâmicos de Santa Gertrudes-SP com ênfase na produção de argilas”, *Cerâmica Industrial*, v.9, n.1, pp.1-16, Jan./Fev. 2004.
- Motta, J.F.M., Zanardo, A., Cabral, M.J., Tanno, L.C., Cuchierato, G. “As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins”, *Cerâmica Industrial*, v.9, n.2, pp.33-46, Março/Abril 2004.
- Oliveira, S.H, *Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros*. Tese de MSc., Departamento de Engenharia Civil, PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- Ollier, C., *Weathering. Geomorphology Texts*. v.2. Edinburgh, Oliver & Boyd ltd, 1969.
- Osterreicher-Cunha, P, *Comportamento de gasolina e mistura de gasolina com etanol em solo residual tropical indeformado*. Tese de DSc., Instituto de Biofísica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- Patrick, W.H., Gambrell, R.P., Faulkner, S.P. “Redox measurements of soils”. In: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Book Series n.5, pp.1255-1273, 1996.
- Pessoa, F.H.C., *Análises dos solos de Urucu para fins de uso rodoviário*. Tese de MSc., Departamento de Engenharia Civil e ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2004.
- Plotze, M., Kahr, G., Stengele, R.H. “Alteration of clay minerals – gamma irradiation effects on physicochemical properties”, *Applied Clay Science*, v.23, pp.195-202, 2003.
- Pracidelli, S., Melchhiades, F.G. “Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha”, *Cerâmica Industrial*, v.2, pp.31-35, Jan./Abril 1997.

- Ramos, I.S., Alves, M.G., Alexandre, J. “Diagnóstico do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes-RJ”, *Cerâmica Industrial*, v.11, n.1, pp.28-32, Jan./Fev. 2006.
- Ribeiro, J.P.M. “Influência da plasticidade na extrusão de pastas cerâmicas”, *Kéramica*, v.31, pp.90-95, 1997.
- Pushkareva, R., Kalinichenko, E., Lytovchenko, A., Pushkarev, A., Kadochnikov, V., Plastynina, M. “Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals”, *Applied clay science*, v.21, pp. 117-123, 2002.
- Rijnaarts, H.H.M., Norde, W., Lyklema, J., Zehnder, A.J.B. “The isoelectric point of bacteria as an indicator for the presence of cell surface polymers that inhibit adhesion”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.4, pp.191-197, 1995.
- Rocha, R.L.S. *Avaliação das camadas de argila para Cerâmica vermelha e estrutural*, Relatório Tijolar Indústrias Cerâmicas Ltda, Itaboraí, 1993.
- Salonius, P.O., Johnson, J.B., Chase, F.E. “A comparison of autoclaved and gamma-irradiated soils as media for microbial colonization experiments”, *Pl. Soil*, v.27, pp.239-248, 1967.
- Sanchez, E., García, J., Ginés, F., Negre, F. “Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidade de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas”, *Cerâmica Industrial*, v.1, n.3, pp.13-22, Julho/Agosto, 1996.
- Santos, J.P. “Determinação do teor de ilita em argilominerais interestratificados a partir da análise do potássio total”, *Sitientibus Revista da Universidade Estadual de Feira de Santana*, n.18, pp.127-141, Janeiro/Junho 1998.
- Santos, L.M.C. *Resíduos com interesse agrícola. Evolução de parâmetros de sua compostagem*. In: Série Estudos, Edição do Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, 2001.
- Santos, P.S., *Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo, Editora Nacional, 1989.
- SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. *Projeto Estratégico SD 011 – Estudo do Setor de Cerâmica Vermelha*, Região Sudeste, 1997.
- Silva, L.M.V., Pasqual, A. “Dinâmica e modelagem da matéria orgânica do solo com ênfase ao ecossistema tropical”, *Energia na agricultura*, v.14, n.3, pp.13-24, 1999.
- Schnurer, J., Rosswall, T. “Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter”, *Applied and Environmental Microbiology*, v.43, pp.1256-1261, 1982.

- Shaw, L.J., Beaton, Y., Glover, L.A., Kilham, K., Meharg, A.A. “Re-inoculation of autoclaved soils as a non-sterile treatment for xenobiotic sorption and biodegradation studies”, *Applied Soil Ecology*, v.11, pp.217-226, 1999.
- Souza, S.D.C., Arica, J. “Mudança tecnológica e estratificação competitiva em um arranjo produtivo do setor ceramista”, *Produção*, v.16, n.1, pp.88-99, Jan./Abr. 2006.
- Swisher, R., Carrol, G.C. “Fluorescein diacetate hydrolysis as an estimator of microbial biomass on coniferous needle surfaces”, *Microbial Ecology*, v.6, pp.217-226, 1980.
- Theng, B.K.G., *Formation and properties of Clay-Polymer complexes*. Developments in soil science v.9, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- Thomas, G.W. “Soil pH and Soil Acidity”. In: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Book Series n.5, pp.475-490, 1996.
- Thomazella, H.R., *A influência do sazonalismo nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na Região de Rio Claro – SP*. Tese de MSc., UNESP, Rio Claro, SP, Brasil, 1999.
- Vaiberg, S.N., Vlasov, A.S., Skripnik, V.P. “Treating clays with silicate bacteria”, *Glass and Ceramics*, v.37, n.7-8, pp.387-389, 1980.
- Van der Wal, A., Norde, W., Zehnder, A.J.B., Lyklema, J. “Determination of the total charge in the cell walls of Gram-positive bacteria”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 9, pp.81-100, 1997.
- Van Gestel, M., Merckx, R., Vlassak, K. “Microbial biomass responses to soil drying and rewetting: The fate of fast-and-slow-growing microorganisms in soils from different climates”, *Soil Biology and Biochemistry*, v.25, pp.109-123, 1993.
- Varadachari, C., Mondal, A.H., Nayak, D.C., Ghosh, K. “Clay-humus complexation: effect of pH and the nature of bonding”, *Soil Biology and Biochemistry*, v.26, n.9, pp. 1145-1149, 1994.
- Velde, B., *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*. New York, Springer, 1995.
- Vieira, F.C.S., Nahas, E. “Microbial activity of dark red latosol samples stored at different temperatures”, *Revista de Microbiologia*, v.29, n.3, September 1998.
- Vieira, C.M.F., Holanda, J.N.F., Pinatti, D.G. “Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na Região de Campos dos Goytacazes – RJ”, *Cerâmica*, v.46, n.297, Jan/Fev/Mar, 2000.
- Zamek, J. “Enhancing clays with additives”, *Ceramic Industry*, v.151, n.10, Sept. 2001.

Wang, W.J., Dalal, R.C., Moody, P.W., Smith, C.J. “Relationships of soil respiration to microbial biomass, substrate availability and clay content”, *Soil Biology and Biochemistry*, v.35, pp.273-284, 2003.

Wattel, E.J.W, Genuchten, P.P.L, Buurman, P., Lagen, B. “Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils”, *Geoderma*, v.99, pp.27-49, 2001.

Werner, Smykatz – Kloss, Springer – Verlag, *Differential Thermal Analysis (Applications and results in Mineralogy)*. New York, Berlin Heidelberg, 1974.

Wilson, M.J., “The origin and formation of clay minerals in soil: past, present and future perspectives”, *Clay Minerals*, v.34, pp.7-25, 1999.

Whittemore, R. “Raw material stockpiling techniques”, *American Ceramic Society Bulletin*, v.73, n.6, pp.60-62, 1994.

Wolf, D.C., Skipper, H.D. “Soil Sterilization”. In: *Methods of Soil Analysis. Part 2: Microbiological and Biochemical Properties*, Soil Science Society of America, Book series n.5., pp.41-51, 1994.

Wolf, D.C., Dao, T.H., Scott, H.D., Lavy, T.L. “Influence of sterilization methods on selected microbiological, physical and chemical properties”, *Journal of Environmental Quality*, v.18, pp.39-44, 1989.

www.rdm.rj.gov.br, acessado em 20/08/2006.

www.rio.rj.gov.br/alertario, acessado em 28/03/2006.

ANEXO

Tabela I – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,868246	0,144708	6	121,2028	0,000000
Local de exposição	0,003384	0,003384	1	0,4724	0,493716
Interação	0,033767	0,005628	6	4,7137	0,000341
Resíduo	0,616104	0,007164	86		

Tabela II – Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica após a sinterização das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	116,4229	19,4038	6	88,42027	0,000000
Local de exposição	75,2650	75,2650	1	57,16190	0,000000
Interação	28,3845	4,7307	6	21,55732	0,000000
Resíduo	88,2182	1,31669	67		

Tabela III – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,000740	0,000185	4	12,13848	0,000009
Local de exposição	0,000913	0,000913	1	14,97756	0,000623
Interação	0,000182	0,000045	4	2,98198	0,036775
Resíduo	0,001647	0,000061	27		

Tabela IV – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,001177	0,000588	2	31,74876	0,000001
Local de exposição	0,000003	0,000003	1	0,09043	0,766891
Interação	0,000001	0,0000005	2	0,02604	0,974328
Resíduo	0,000703	0,000037	19		

Tabela V – Análise granulométrica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Teor de resíduos (%)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)
0 (inicial)	8,68 (0,7)	3,6	3,2	35,2	58,0
1	8,55 (3,8)	6,2	2,6	35,2	56,0
2	8,79 (4,7)	5,4	3,0	34,6	57,0
4	8,24 (4,8)	5,6	4,6	33,8	56,0
6	7,48 (6,2)	7,6	2,4	32,0	58,0
BRANCO	8,64 (2,2)	4,0	5,8	38,2	52,0

Coefficientes de variação entre parênteses

Tabela VI – Análise granulométrica das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Teor de resíduos (%)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)
0 (inicial)	8,68 (0,7)	3,6	3,2	35,2	58,0
1	8,59 (0,2)	5,4	3,4	34,2	57,0
2	8,20 (1,3)	4,8	2,2	35,0	58,0
4	7,72 (3,6)	6,0	2,2	33,8	58,0
6	8,21 (0,3)	7,2	2,8	36,0	54,0
BRANCO	8,64 (2,2)	4,0	5,8	38,2	52,0

Coefficientes de variação entre parênteses

Tabela VII – Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica a verde das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	1,013701	0,253425	4	12,99884	0,000004
Local de exposição	1,119186	1,119186	1	14,35150	0,000739
Interação	0,515048	0,128762	4	6,60454	0,000711
Resíduo	2,183552	0,077984	28		

Tabela VIII – Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade das amostras de argila vermelha de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	252,235	63,05875	4	2815,42	0,000000
Local de exposição	2982,889	2982,889	1	33,29466	0,000000
Interação	343,668	85,917	4	3835,98	0,000000
Resíduo	1,433456	0,089591	16		

Tabela IX – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,006149	0,00205	3	30,51972	0,000000
Local de exposição	0,000225	0,000225	1	1,11707	0,302558
Interação	0,000289	0,000096	3	1,43599	0,260539
Resíduo	0,004221	0,000201	21		

Tabela X – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,000002	0,0000006	3	9,2738	0,001244
Local de exposição	0,000024	0,000024	1	113,4991	0,000000
Interação	0,000004	0,000001	3	18,3229	0,000040
Resíduo	0,000000	0,000000	14		

Tabela XI – Análise granulométrica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ
expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Teor de resíduos (%)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)
0 (inicial)	9,74 (4,6)	8,0	4,6	21,4	66,0
2	10,63 (4,1)	6,6	3,6	25,8	64,0
4	13,22 (13,9)	7,4	3,8	26,8	62,0
6	10,95 (3,9)	8,6	4,0	23,4	64,0
BRANCO	10,60 (0,2)	8,0	3,0	25,0	64,0

Coefficientes de variação entre parênteses

Tabela XII – Análise granulométrica das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ
expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Teor de resíduos (%)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)
0 (inicial)	9,74 (4,6)	8,0	4,6	21,4	66,0
2	9,82 (1,0)	7,8	4,4	25,8	62,0
4	10,30 (4,3)	6,0	5,0	23,0	66,0
6	10,23 (6,8)	7,8	4,8	23,4	64,0
BRANCO	10,60 (0,2)	8,0	3,0	25,0	64,0

Coefficientes de variação entre parênteses

Tabela XIII – Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica a verde das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,794913	0,264971	3	3,787980	0,024883
Local de exposição	0,068412	0,068412	1	0,326000	0,573811
Interação	0,255500	0,085166	3	1,217529	0,326825
Resíduo	4,616744	0,209852	22		

Tabela XIV – Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade das amostras de argila verde de Itaboraí-RJ expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	201,4976	67,165866	3	4290,83	0,000000
Local de exposição	799,4560	799,4560	1	17024,19	0,000000
Interação	168,4902	56,16343	3	3587,95	0,000000
Resíduo	0,7044	0,046960	15		

Tabela XV – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,002336	0,000584	4	38,00604	0,000000
Local de exposição	0,005471	0,005471	1	89,02328	0,000000
Interação	0,001770	0,0004425	4	28,80832	0,000000
Resíduo	0,001952	0,000061	32		

Tabela XVI – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,000029	0,000007	4	53,8029	0,000000
Local de exposição	0,000212	0,000212	1	388,5320	0,000000
Interação	0,000030	0,000007	4	55,4212	0,000000
Resíduo	0,000025	0,000001	25		

Tabela XVII – Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica a verde das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	1,336597	0,334149	4	14,78594	0,000012
Local de exposição	1,6343344	1,634334	1	18,07973	0,000431
Interação	0,652140	0,163035	4	7,21422	0,001039
Resíduo	1,717524	0,090396	19		

Tabela XVIII – Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	192,001	48,00025	4	1227,053	0,000000
Local de exposição	1497,426	1497,426	1	9569,861	0,000000
Interação	179,751	44,93775	4	1148,764	0,000000
Resíduo	2,816514	0,156473	18		

Tabela XIX – Análise granulométrica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local fechado

Tempo de exposição (meses)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)
0 (inicial)	30,6	21,8	25,6	22,0
1	32,4	25,8	21,8	20,0
2	30,0	27,8	22,2	20,0
4	34,8	22,8	20,4	22,0
6	33,2	28,8	20,0	18,0
BRANCO	31,0	26,0	23,0	20,0

Tabela XX - Análise granulométrica das amostras de argila de Santa Gertrudes-SP expostas ao sazonalamento em local aberto

Tempo de exposição (meses)	Areia grossa (2-0,2mm)	Areia fina (0,2-0,05mm)	Silte (0,05-0,002mm)	Argila (<0,002mm)
0 (inicial)	30,6	21,8	25,6	22,0
1	35,4	19,6	27,0	18,0
2	41,2	14,4	22,4	22,0
4	42,0	21,2	18,8	18,0
6	35,2	20,2	26,6	18,0
BRANCO	31,0	26,0	23,0	20,0

Tabela XXI – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas nas câmaras (-4 e 40°C)

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,005506	0,000918	6	44,98980	0,000000
Temperatura	0,000455	0,000455	1	3,72171	0,61009
Interação	0,000841	0,00014	6	6,87142	0,000050
Resíduo	0,004758	0,000122	39		

Tabela XXII – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas nas câmaras (-4 e 40°C)

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,000141	0,000023	6	2,29959	0,066293
Temperatura	0,001564	0,001564	1	25,54360	0,000032
Interação	0,000282	0,000047	6	4,60590	0,002800
Resíduo	0,001525	0,000061	25		

Tabela XXIII – Análise de variância (ANOVA) da resistência mecânica após a sinterização das amostras de argila de Campos dos Goytacazes-RJ expostas nas câmaras (-4 e 40°C)

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	19,58287	3,263812	6	13,08419	0,000001
Temperatura	17,83098	17,83098	1	11,91367	0,001993
Interação	16,94389	2,823982	6	11,32097	0,000004
Resíduo	37,41705	1,496682	25		

Tabela XXIV – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (aerobiose) das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas nas câmaras (-4 e 40°C)

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,001320	0,000188	7	17,55219	0,000000
Temperatura	0,000422	0,000422	1	5,61116	0,022008
Interação	0,000614	0,000087	7	8,16680	0,000002
Resíduo	0,003525	0,000075	47		

Tabela XXV – Análise de variância (ANOVA) da atividade enzimática (anaerobiose) das amostras de argila de Rio Verde-MS expostas nas câmaras (-4 e 40°C)

Efeito	SQ efeitos	MQ	gl	Fator F	Valor p
Tempo	0,000003	0,0000004	7	6,516621	0,000103
Temperatura	0,000000	0,000000	1	0,466710	0,499747
Interação	0,000003	0,0000004	7	7,760706	0,000023
Resíduo	0,000000	0,000000	30		