

INSTITUTO FEDERAL DE
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PIAUI



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E FORMULAÇÕES DE
MASSAS CERÂMICAS PARA FABRICAÇÃO DE TELHAS.**

ELIZÂNGELA DE MACÊDO BRITO

ORIENTADOR: PROF. Dr. AYRTON DE SÁ BRANDIM

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. ROBERTO ARRUDA LIMA SOARES

TERESINA/2014

ELIZÂNGELA DE MACÊDO BRITO

**ESTUDO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E FORMULAÇÕES DE
MASSAS CERÂMICAS PARA FABRICAÇÃO DE TELHAS.**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Caracterização e
Processamento de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim

Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Arruda Lima Soares

Agência Financiadora: CNPq, CAPES, FINEP, FAPEPI e Pro-Agrupar/IFPI

TERESINA / 2014

DEDICATÓRIA

A Deus, meu Mestre Maior, por mais uma oportunidade de aprendizado e crescimento humano.

Meu filho Luís, por seus “Eu te amo mamãe!” e os inúmeros beijos reconfortantes, aos meus pais Francisco e Josefina, ao meu marido Josef Vastag, à minha amiga Jéssika Kaline por seu carinho e admiração, ao meu có-orientador Prof. Dr. Roberto Arruda e ao meu orientador Prof. Dr. Ayrton Brandim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida e por sempre me proporcionar um novo dia para recomeçar, por proporcionar uma caminhada de experiências ímpares que me fizeram crescer como profissional e especialmente como ser humano.

Aos meus pais por terem feito o que podiam por minha educação e formação moral.

Ao meu filho Luís que é a luz da minha vida, meu norte em momentos difíceis.

Meu marido Josef Vastag, que por apesar de não entender o amor que nutro pela pesquisa, sempre me ensentivou a seguir meu sonho.

À minha amiga maravilhosa Jéssika Kaline por sempre está ao meu lado nos momentos de sorrisos e especialmente nos momentos de lágrimas.

Aos meus amigos Alencar, Juliermes, Gleyson, Guilherme, Robson e Zacarias.

Ao meu orientador Dr. Ayrton de Sá Brandim que com sua dedicação e amor ao conhecimento tornou realidade um dos meus maiores sonhos.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia dos Materiais – PPGEM em especial ao Prof. Dr. Eutrópio, Prof. Dr. Hudson, Prof. Dr. Haroldo e Prof. Dr. Reis, bem como ao competente corpo docente do PPGEM-IFPI pelos conhecimentos compartilhados ao longo da caminhada.

Aos colegas do Programa de Pós Graduação em Engenharia dos Materiais, pelos ensinamentos em especial às lindas Samara e Yáscara.

À Cerâmica Barro Forte pelo fornecimento das matérias-primas.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados- LIMAV – UFPI, pelas análises de caracterização das matérias primas trabalhadas, em especial aos amigos queridos Xavier Nobre e Gian Carlos, e ao Laboratório LETA do SENAI-PI na pessoa do espetacular Rui Barbosa.

Que Deus não permita

"Que Deus não permita que eu perca o romantismo, mesmo eu sabendo que as rosas não falam.

Que eu não perca o otimismo, mesmo sabendo que o futuro que nos espera não é assim tão alegre.

Que eu não perca a vontade de viver, mesmo sabendo que a vida é, em muitos momentos, dolorosa...

Que eu não perca a vontade de ter grandes amigos, mesmo sabendo que, com as voltas do mundo, eles acabam indo embora de nossas vidas...

Que eu não perca a vontade de ajudar as pessoas, mesmo sabendo que muitas delas são incapazes de ver, reconhecer e retribuir esta ajuda.

Que eu não perca o equilíbrio, mesmo sabendo que inúmeras forças querem que eu caia.

Que eu não perca a vontade de amar, mesmo sabendo que a pessoa que eu mais amo, pode não sentir o mesmo sentimento por mim...

Que eu não perca a luz e o brilho no olhar, mesmo sabendo que muitas coisas que verei no mundo, escurecerão meus olhos...

Que eu não perca a razão, mesmo sabendo que as tentações da vida são inúmeras e deliciosas.

Que eu não perca o sentimento de justiça, mesmo sabendo que o prejudicado possa ser eu.

Que eu não perca o meu forte abraço, mesmo sabendo que um dia meus braços estarão fracos...

Que eu não perca a beleza e a alegria de viver, mesmo sabendo que muitas lágrimas brotarão dos meus olhos e escorrerão por minha alma...

Que eu não perca o amor por minha família, mesmo sabendo que ela muitas vezes me exige esforços incríveis para manter a sua harmonia.

Que eu não perca a vontade de doar este enorme amor que existe em meu coração, mesmo sabendo que muitas vezes ele será submetido e até rejeitado.

Que eu não perca a vontade de ser grande, mesmo sabendo que o mundo é pequeno...

E acima de tudo, que eu jamais me esqueça de que Deus me ama infinitamente, que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois a vida é construída nos sonhos e concretizada no amor!"

Francisco Cândido Xavier

RESUMO

O cenário atual das indústrias cerâmicas dos Estados do Piauí e Maranhão é bastante otimista, configurando-se uma das cadeias produtivas de maior relevância, rentabilidade e grande geradora de empregos. Tal cenário se deve a facilidade de se encontrar matérias-primas de qualidade em ambos os Estados. O presente trabalho tem como objetivo a caracterização e avaliação das propriedades tecnológicas de quatro argilas conhecidas comercialmente como Taguá, Média, Forte e Amarela, e de formulações de massas oriundas dessas argilas visando uma melhor utilização das matérias-primas estudadas para produção de telhas. Para isso, as quatro argilas foram caracterizadas por composição química e mineralógica, plasticidade, comportamento térmico e microestrutural e análise granulométrica. Os corpos de provas das argilas padrão foram conformados por extrusão e queimados nas temperaturas de 800°C, 850°C, 900°C e 950°C, em seguida, foram realizados ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica à flexão. As formulações propostas neste trabalho foram caracterizadas por granulometria e plasticidade. Após a confecção dos corpos de prova por extrusão os mesmos foram queimados nas mesmas temperaturas que foram submetidos os corpos de prova das argilas padrão, posteriormente foram realizados ensaios tecnológicos de retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica à flexão e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos corpos de prova queimados. Os resultados mostraram que as matérias-primas provenientes da região meio norte apresentaram semelhanças significativas quanto à composição química e mineralógica, a utilização de formulações é necessária para melhor qualidade do produto final, e que a utilização dessas formulações trouxe um ganho significativo no aumento da resistência mecânica das peças cerâmicas.

Palavras-chaves: argilas, cerâmica vermelha, formulação de massas, telhas cerâmicas.

ABSTRACT

The current stage of ceramics industries in the states of Maranhão and Piauí is quite optimistic, becoming one of the supply chains of major relevance, profitability and major generator of jobs. This scenario is due to the ease of finding raw materials quality in both states. The present study aims to characterize and evaluate the technological properties of clays four known commercially as Taguá, Medium, and Strong Yellow, and formulations of these masses derived clays to better utilization of raw materials studied for the production of tiles. For this, the four clays were characterized by chemical and mineralogical composition, plasticity, thermal and microestrural behavior and particle size analysis. The standard test samples were extruded clay and burned at temperatures of 800 ° C, 850 ° C, 900 ° C and 950 ° C, then, technological tests linear shrinkage, water absorption and apparent porosity were performed, bulk density and mechanical resistance to bending. The proposed formulations in this work were characterized by particle size and plasticity. After fabrication of the specimens extruded them were burned at the same temperatures that were submitted the samples to the standard clays later technological tests of linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, bulk density and mechanical strength were performed at bending and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS) of the burned bodies of evidence. The results showed that the raw materials from the northern half region show significant similarities in chemical and mineral composition, the use of formulations is required to improve quality of the final product, and the use of these formulations brought about a significant gain in increased resistance mechanics of ceramics.

Keywords: clay, red clay, formulating masses, ceramic tiles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura dos principais argilominerais (a) Grupo Caulinita, (b) Grupo Esmeclitas, (c) Grupo das Ilitas.....	32
Figura 2 – Diagrama de transformações alotrópicas do quartzo.....	33
Figura 3 – Aptidão das massas cerâmica vermelha segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler.....	37
Figura 4 – Máquinas de preparo e extrusão com dupla laminação.....	40
Figura 5 – Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade para uma massa mais plástica e para outras menos plásticas.....	43
Figura 6 – Variação da retração de secagem em função da água de conformação, curva de Bigot.....	45
Figura 7 – Exemplos de blocos cerâmicos com furos na vertical e horizontal....	51
Figura 8 – Telhas Prensadas	52
Figura 9 – Telhas Extrudadas	52
Figura 10 – Argilas estudadas no trabalho	55
Figura 11 – Representação Esquemática do Procedimento Experimental da Caracterização das Matérias-Primas.....	56
Figura 12 – Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS).....	57
Figura 13 – Difratorômetro de Raios-X (DR-X).....	58
Figura 14 – Fluorescência de Raios-X (DR-X).....	59
Figura 15 – Aparelho Termogravimétrico.....	60
Figura 16 – Aparelho Agitador de Peneiras.....	61
Figura 17 – Conformação dos Corpos de Prova por Extrusão	63
Figura 18 – Secagem dos Corpos de Prova a Temperatura Ambiente.....	63
Figura 19 – Mufla.....	64
Figura 20 – Imersão dos corpos de prova para análise de Absorção de água...	66

Figura 21 – Diagrama representativo do procedimento experimental das formulações adotadas	71
Figura 22 – Confeção dos corpos de prova das formulações	72
Figura 23 – Corpos de prova das formulações na estufa.....	73
Figura 24 – Micrografias das argilas AF, AM, AA e AT com aumento de 500x..	76
Figura 25 – Diagramas EDS das argilas AF (a), AM (b), AA (c) e AT (d).....	77
Figura 26 – Difrátograma da argila Taguá.....	80
Figura 27 – Difrátograma da argila Amarela.....	81
Figura 28 – Difrátograma da argila H-Forte.....	81
Figura 29 – Difrátograma da argila H-Média.....	82
Figura 30 – Difrátograma das matérias-primas.....	83
Figura 31 – TG da argila média.....	84
Figura 32 – DTG da argila média.....	84
Figura 33 – TG da argila taguá.....	85
Figura 34 – DTG da argila taguá	85
Figura 35 – TG da argila forte.....	86
Figura 36 – DTG da argila forte.....	86
Figura 37 – TG da argila Amarela.....	87
Figura 38 – DTG da argila Amarela.....	87
Figura 39 – Gráfico de Retração Linear de Secagem a 110 °C (RLs) das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	92
Figura 40 – Gráfico de Retração Linear de Queima (RLq) das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	93
Figura 41 – Gráfico da Absorção de Água das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	95
Figura 42 – Gráfico da Porosidade Aparente das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	96
Figura 43 – Gráfico da Perda ao Fogo das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	98
Figura 44 – Gráfico da Massa Específica Aparente das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	99
Figura 45 – Gráfico Tensão de Ruptura a Flexão após Secagem a 110°C das	101

argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	
Figura 46 – Gráfico Tensão de Ruptura a Flexão após Queima das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.....	102
Figura 47 – Micrografias dos corpos de prova das argilas AF, AM, AA e AT sinterizados 950 °C com aumento de 500x.....	104
Figura 48 – Diagramas EDS dos corpos de prova sinterizados a 950 °C das argilas AF (a), AM (b), AA (c) e AT (d).....	105
Figura 49 – Micrografias dos corpos de prova das formulações sinterizados 950 °C com aumento de 500x.....	108
Figura 50 – Diagramas EDS dos corpos de prova sinterizados a 950 °C das argilas AF (a), AM (b), AA (c) e AT (d).....	110
Figura 51 – Corpos de Prova da Argila AA nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.....	113
Figura 52 – Corpos de Prova da Argila AM nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.	113
Figura 53 – Corpos de Prova da Argila AT nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.....	114
Figura 54 – Corpos de Prova da Argila AF nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.	114
Figura 55 – Corpos de Prova da Formulação M1 nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.....	115
Figura 56 – Corpos de Prova da Formulação M2 nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.	115
Figura 57 – Corpos de Prova da Formulação M3 nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matéria-Prima utilizada e características do processo de fabricação da indústria de cerâmica vermelha.	29
Tabela 2 - Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha segundo diagrama de Winkler.	37
Tabela 3 - Principais transformações nos materiais cerâmicos	47
Tabela 4 – Amostras adotadas no estudo e localização adotada na região meio-norte.....	55
Tabela 5 – Formulações adotadas no estudo.....	70
Tabela 6 - Análise química por fluorescência de raio-x das argilas AF, AM, AA e AT.....	79
Tabela 7 - Distribuição granulométrica das argilas Taguá (AT), Amarela (AA), H-Forte (HF) e Média (AM).....	88
Tabela 8 - Distribuição granulométrica das formulações M1, M2 e M3.....	89
Tabela 9 – Índice de Plasticidade das argilas AT, AA, AM e AF.....	90
Tabela 10 – Índice de Plasticidade das formulações M1, M2 e M3.	91
Tabela 11 – Retração Linear de Secagem a 110 °C das Argilas Individuais e Formulações.....	92
Tabela 12 - Retração Linear de Queima das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.....	94

Tabela 13 – Absorção d' água das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.....	95
Tabela 14 – Porosidade Aparente das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.	97
Tabela 15 – Perda ao Fogo das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.	98
Tabela 16 – Massa Específica Aparente das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.	100
Tabela 17 – Tensão de Ruptura a Flexão de Secagem a 110 °C em Kgf/cm ² das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.	101
Tabela 18 – Tensão de Ruptura a Flexão após a queima em Kgf/cm ² das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.....	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AF – Argila Forte

AT – Argila Taguá

AM – Argila Média

AA – Argila Amarela

AG – Análise Granulométrica

AA – Absorção de Água

ABC – Associação Brasileira de Cerâmica

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas

CEPRO – Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí

DTG – Análise Térmica Derivada

DR-X – Difractometria de Raios-X

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

FR-X – Fluorescência de Raios- X

IP – Índice de Plasticidade

LETA – Laboratório de Ensaios Tecnológicos de Argila

LIMAV – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

LL – Limite de Liquidez

LP – Limite de Pasticidade

MEA – Massa Específica Aparente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M1 – Formulação 1

M2 – Formulação 2

M3 – Formulação 3

NBR – Norma Brasileira

PA – Porosidade Aparente

PF – Perda ao Fogo

PT – Propriedades Tecnológicas

RLs – Retração Linear de Secagem

RLq – Retração Linear de Queima

SINDICER – Sindicato da Indústria Cerâmica para Construção

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SEBRAE – Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

TG – Análise Térmica Gravimétrica

TRF – Tensão de Ruptura a Flexão

UFPI – Universidade Federal do Piauí

VA – Volume Aparente

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Objetivos.....	19
1.1.1 Geral.....	19
1.1.2 Específicos.....	19
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. O segmento da cerâmica vermelha.....	21
2.2. O segmento da cerâmica vermelha no Piauí e Maranhão.....	22
2.3. Argilo-minerais.....	24
2.3.1. Classificação e tipos de argilas.....	25
2.4. A matéria-prima da cerâmica vermelha.....	28
2.4.1. Fração argilosa.....	30
2.4.2. Fração não-argilosa	32
2.5. A formulação das massas.....	35
2.5.1 A composição granulométrica das massas cerâmicas.....	36
2.6. O processo produtivo.....	38
2.6.1. O preparo da massa cerâmica.....	38
2.6.2. Extrusão.....	40
2.6.3. Prensagem.....	43
2.6.4. Secagem.....	44
2.6.5. Queima.....	46
2.7. Produtos oriundos da cerâmica industrial.....	50
2.7.1. Tijolos/blocos cerâmicos estruturais.....	50
2.7.2. Telhas.....	51

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1. Ensaios preliminares das argilas.....	54
3.2. Confeção dos corpos de prova.....	62
3.3. Caracterização dos corpos de prova – amostras individuais.....	64
3.4. Formulação das massas cerâmicas.....	69
3.4.1. Confeção dos corpos de prova das formulações.....	72
3.4.2. Secagem e sinterização dos corpos de prova das formulações.....	72
3.4.3. Caracterização dos corpos de prova das formulações – ensaios tecnológicos, MEV e EDS.....	73
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1. Caracterização das matérias-primas.....	76
4.1.1. MEV e EDS das argilas naturais.....	76
4.1.2. Análise química por fluorescência de raios-x (FR-X).....	78
4.1.3. Difração de raios-x (DR-X).....	79
4.1.4. Análise térmica (AT).....	82
4.1.5. Análises granulométricas.....	87
4.1.6. Análise de plasticidade.....	88
4.2. Ensaios tecnológicos.....	91
4.2.1. Retração linear de secagem A 110 °C.....	91
4.2.2. Retração linear de queima (RLq).....	93
4.2.3. Absorção de água	94
4.2.4. Porosidade aparente.....	95
4.2.5. Perda ao fogo.....	97
4.2.6. Massa específica aparente.....	98
4.2.7. Tensão de ruptura a flexão após secagem a 110 °C.....	100
4.2.8. Tensão de ruptura a flexão após queima.....	101
4.3. MEV/EDS dos corpos de prova sinterizados a 950 °C.....	103

4.3.1. MEV/EDS dos corpos de prova confeccionados das formulações sinterizadas a 950 °C.....	107
4.4. Análise macroestrutural dos copos de prova queimados.....	111
5 – CONCLUSÕES.....	117
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	118
REFERÊNCIAS.....	119

Capítulo I

Introdução

1- INTRODUÇÃO

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

A indústria de cerâmica vermelha possui expressiva participação no mercado ceramista brasileiro, correspondendo a 40% de participação no ramo que é responsável por cerca de 1% do PIB nacional. O setor de cerâmica vermelha consome cerca de 100 milhões de toneladas de matéria-prima por ano, através das 12 mil empresas distribuídas pelo país, a maioria de pequeno porte, gerando centenas de milhares de empregos (GESICKI, BOGGIANI & SALVATTI, 2002).

Apesar da grande importância econômica e social da cerâmica vermelha no País, a grande maioria dos jazimentos de argilas não é devidamente estudada, não havendo, em geral, dados técnico-científicos que orientem sua aplicação industrial da maneira mais racional e otimizada possível (MENEZES, NEVES & FERREIRA, 2001).

O cenário atual das indústrias cerâmicas nos estados do Piauí e Maranhão é bastante otimista, configurando-se uma das cadeias produtivas de maior relevância, rentabilidade e grande geradora de empregos para os estados.

O Piauí e o Maranhão possuem uma grande quantidade de indústrias cerâmicas, entretanto, os estados não fogem à regra do restante da nação, não existindo o conhecimento adequado e necessário acerca das características tecnológicas das argilas utilizadas.

As pesquisas de matérias-primas argilosas empregadas nas indústrias de cerâmica vermelha estrutural têm como foco a obtenção de informações que

possam aportar o desenvolvimento de produtos e processos, o resultado poderá ser refletido através da obtenção de produtos de melhor qualidade.

O conhecimento da composição das argilas tem tanto valor acadêmico quanto interesse comercial (Macedo *et al*, 2008; Souza *et al*, 2005). A maioria dos ceramistas, na indústria de cerâmica vermelha, faz a formulação das massas de maneira empírica, misturando-se dois ou três tipos de argilas e em alguns casos até quatro tipos de argilas, ou até obter a plasticidade desejada, sem o conhecimento prévio das composições das matérias-primas, prejudicando a qualidade do produto final e em muitas vezes acarretando perdas na produção.

A composição mineralógica, química e física das argilas é importante para a confecção de peças cerâmicas, pois, isoladamente ou combinada, essas propriedades conferem as características de trabalhabilidade no preparo e conformação das peças e a sinterização no processamento térmico, dando a resistência mecânica necessária.

Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da formação geológica e da localização da extração. A preocupação com a adequada caracterização de argilas para aplicação em cerâmica vermelha e seu reflexo na produtividade e qualidade dos produtos finais se manifesta em todo o mundo (DONDI, 1999).

Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, para estabelecer quais as formulações e condições de processamento são mais adequadas para se obter produtos com as propriedades finais desejadas (MORAIS & SPOSTO, 2006). As propriedades do produto final estão estreitamente relacionadas às características iniciais das matérias-primas, como granulometria, plasticidade e composição mineralógica (MORAIS & SPOSTO, 2006).

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral:

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização e avaliação das propriedades tecnológicas de quatro argilas conhecidas comercialmente como Taguá, Média, Forte e Amarela, e de formulações de massas oriundas dessas argilas visando seu melhor aproveitamento.

1.1.2 Específicos:

- ✓ Caracterizar as amostras das argilas conhecidas comercialmente como Taguá, Forte, Média e Amarela através dos ensaios de composição química, mineralógica, plasticidade, comportamento térmico e microestrutural.
- ✓ Formular uma composição padrão de mistura das argilas Taguá, Forte, Média e Amarela visando à fabricação de telhas de melhor qualidade tecnológica.
- ✓ Analisar e interpretar as informações relativas às formulações das massas argilosas padrão e com adição de diferentes teores das argilas Taguá, Forte, Média e Amarela;
- ✓ Caracterizar os corpos de prova produzidos quanto às análises de: Perda ao Fogo (PF), Retração de Linear (RL) de secagem e queima, Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Massa Específica Aparente (MEA), Tensão de Ruptura e Flexão (TRF) de secagem e queima, bem como análise microestrutural dos corpos de prova queimados.

Capítulo II

Revisão da Literatura

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O segmento da cerâmica vermelha

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, a indústria de cerâmica estrutural é classificada como uma indústria de transformação inserida no ramo de atividades denominado *transformação de materiais não-metálicos* (PAULETTI, 2001).

A indústria de cerâmica vermelha fornece produtos como blocos de vedação e estrutural, telhas, tijolos, tubos e outros produtos menos comuns, representando em conjunto com a indústria de cerâmica branca, indústria de revestimento, cimento, vidro e cal, o complexo industrial de materiais cerâmicos tradicionais, utilizados pela cadeia da construção civil (DUTRA, 2007).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – (ABC, 2006), o Brasil possui cerca de 5.500 unidades produtoras no setor de cerâmica estrutural, que gera 400 mil empregos diretos, com produção aproximada de 65 milhões de toneladas/ano, e faturamento anual estimado em R\$ 6 bilhões. Esse cenário leva a um consumo de aproximadamente 15 milhões de toneladas/ano de argila, principal matéria prima da indústria de cerâmica estrutural.

A maior parte das empresas que compõem esse segmento são micro-empresas familiares, ou de pequeno e médio porte, que utilizam, em geral, processos produtivos tecnologicamente defasados. Estão espalhadas pelo país, existindo grandes concentrações desse tipo de indústria em função, principalmente, da disponibilidade de matérias-primas (SEBRAE, 2005). A localização das cerâmicas é nas proximidades das jazidas de argila, devido a um menor custo logístico.

Devido à produção de itens de baixo valor agregado e ao transporte realizado por via rodoviária, as vendas desse segmento se destinam a mercados não muito distantes da unidade industrial (SEBRAE, 2005).

Com o crescimento do número de indústrias ceramistas e a busca pela competitividade vem à necessidade de investimento na melhoria da qualidade dos produtos e processos na indústria ceramista. A materialização desta tendência vem sendo realizada ainda lentamente, através de novas técnicas de gestão e, principalmente, pela introdução de plantas mais atualizadas e

eficientes, observadas em algumas fábricas de blocos cerâmicos estruturais e de telhas (MOTTA, et. al., 2001).

2.2 O segmento da cerâmica vermelha no Piauí e Maranhão

A indústria cerâmica dos Estados do Piauí e Maranhão são de suma importância para a economia, sendo uma grande geradora de empregos diretos e indiretos. O Estado do Piauí é referência regional de produto cerâmico de qualidade, em especial, as telhas, que estão no ranking das melhores em qualidade do País. O escoamento da produção do estado atinge os Estados de Pernambuco (principalmente, Petrolina), Pará, Ceará (Serra da Ibiapaba) e Bahia (principalmente, Juazeiro) (INT, 2012).

O setor cerâmico do Piauí e Maranhão, em sua maioria é composto por pequenas e médias empresas, fabricam produtos como telhas, tijolos, blocos, lajotas, pisos cerâmicos, adornos, utilitários e outros. Não se sabe ao certo a produção desses Estados, pelo fato de que muitas dessas empresas não estão legalizadas (Soares, 2008).

Os produtores de cerâmica vermelha concentram suas atividades na exploração rudimentar e manufatura de produtos de baixa qualidade e preço. Essa realidade tende a ser modificada dada à potencialidade dos recursos minerais do estado e as perspectivas de desenvolvimento do setor (SINDICER-PI, 2008).

O polo de cerâmica vermelha do Piauí apresenta 60 empresas (20 olarias) em operação plena, sendo 10 sindicalizadas, produzindo em conjunto cerca de 43.000 milheiros/mês de blocos (83%) e telhas (17%) e envolvendo a oferta de 2.500 empregos diretos (42 funcionários/empresa em média). A demanda de argila é da ordem de 96.000 t/mês e a produção efetiva, de 82.000 t/mês, levando a uma relação da ordem de 1.900 kg/milheiro. Já o Estado do Maranhão não possui um polo cerâmico organizado não disponibilizando assim de informações pertinentes a sua produção. (SINDICER-PI, 2008).

No Piauí a produção média por empresa é de 716 milheiros/empresa por mês, valor acima da média do Nordeste, com 67% delas entre 200 e 1.000 milheiros/mês e 18% acima de 1.000 milheiros/mês. Os maiores centros produtores são os municípios da Grande Teresina (42% da produção estadual),

Campo Maior (10%) e Parnaíba (4%). Na Grande Teresina operam 32 cerâmicas, 24 delas em Teresina, totalizando uma produção de 18.000 milheiros/mês (média de 563 milheiros/empresa.mês) (Schwob, 2007).

A cidade de Teresina concentra o maior e mais importante polo cerâmico do Piauí, uma área de grandes jazidas com argilas de qualidade para cerâmica vermelha, especialmente às margens dos rios Parnaíba e Poty, que são responsáveis por 70% da extração de argila do Estado. Beneficiam-se também dessas jazidas, cerâmicas localizadas na cidade vizinha Timon, no Estado do Maranhão (CEPRO, 2005).

Em cerca de metade das empresas, em ambos os Estados as jazidas de argilas se localizam a menos de 5 km da fábrica e 40%, entre 5 e 10 km. Apenas 25% das empresas estocam argila por mais de um ano e 55% estocam por no máximo 6 meses. Cerca de 60% executa a secagem artificial e natural, sendo que apenas 14% executa a secagem artificial, através de secadores semi-contínuos providos de termo higrômetros e termostatos (INT, 2012).

A estocagem ou sazonalidade da matéria-prima na indústria é feito por um período que pode variar de seis meses a dois anos, objetivando especialmente a melhoria da plasticidade das argilas, lavagem dos sais solúveis, decomposição da matéria orgânica e diminuição das tensões causadas pelas quebras das ligações químicas, facilitando a moldagem por extrusão (SENAI, 2006).

O período de sazonalidade evita a expansão das peças logo após a moldagem, com ocorrência de deformações, trincas e rupturas dos produtos na fase de secagem, e o desenvolvimento de gases durante a queima (PETRUCCI, 1998). Os estoques são de grande importância porque asseguram o abastecimento durante o período de inverno, já que durante esse período as estradas de terra ficam intransitáveis. (BACCELLI JÚNIOR, 2010).

A preservação do meio ambiente está entre as maiores dificuldades da indústria cerâmica do Piauí e do Maranhão. A exploração da matéria-prima desmata e abre buracos no solo, onde mais tarde, como medida mitigadora, esses buracos são utilizados na construção de tanques para criação de peixes em cativeiro, em sua maioria o peixe Tambaqui (CEPRO, 2005).

A utilização de lenha para a queima da cerâmica é outro fator que gera agressão ambiental, com o desmatamento na área de origem e poluição

causada pelos gases poluentes emitidos na atmosfera durante a queima (CEPRO, 2005).

Além dos impactos ao meio ambiente o setor cerâmico desses Estados enfrentam outras dificuldades como o baixo nível tecnológico, gerando perda significativa de produção e qualidade; mão de obra não qualificada e com baixo nível de escolaridade (Soares, 2008).

2.3 Argilo-minerais

Os argilo-minerías ou argilas são silicatos hidratados de alumínio constituídos por camadas de tetraedros de SiO_2 e octaedros de alumínio, as quais apresentam-se intercadadas em proporções 1:1 (e.g., caulinita), 2:1 (e.g., montmorillonita e illita) e/ou mistas. Esses minerais integram um grupo complexo e vagamente definido de hidrossilicatos, sendo classificados como materiais terrosos de alta plasticidade, finamente cristalinos ou amorfos, essencialmente constituídos por alumínio, além de ferro, magnésio e outras impurezas (QUEIROZ, 1994).

Em função da composição mineral e química, as argilas distinguem-se por determinadas propriedades, tais como granularidade, superfície específica, capacidade de troca iônica, plasticidade e viscosidade, o conhecimento de tais propriedades auxiliam no melhor proveito na utilização da matéria-prima.

De uma maneira geral todas as argilas são constituídas por duas partes bem distintas: uma essencial representada pelos minerais argilosos, outra não essencial representada por impurezas minerais ou orgânicas associadas à primeira, de natureza e proporções muito variáveis conforme a geologia dos depósitos de argila (PRACIDELLI, 1997).

Para Gaspar *et al.* (1999), durante a caracterização da matéria prima, a identificação dos minerais presentes nas argilas, assim como sua característica física (ADT, ATG e DTL), química e térmica, são pontos críticos na determinação e entendimento do comportamento físico ou físico-químico dos materiais, fatores fundamentais para o controle de qualidade e informação das possíveis blendagens, aditivação e exploração racional.

A qualidade dos argilo-minerais está diretamente ligada a sua origem, aos quais são divididos como a seguir:

Depósitos Primários

São depósitos de alteração residual de rochas *in situ*. Resultam da ação de processos hidrotermais e intempéricos sobre rochas preexistentes (decomposição dos silicatos). São irregulares e comuns no Brasil (QUEIROZ, 1994). Quando da alteração superficial de granitos e pegmatitos (Neves *et. Al.* 1994) podem formar várias argilas e principalmente a caulinita; as rochas básicas e ultrabásicas podem formar a montmorillonita. No caso específico do caulim (tipo 'solfataras'), esse pode ser produzido a partir de emanções vulcânicas ácidas (Luz & Damasceno, 1993).

De acordo com Queiroz (1994), os depósitos residuais ou primários de caulim formam caulinitas de baixa plasticidade e resistência mecânica, além de quartzo, muscovita e halloisita. Ambientes com movimentação de soluções podem conduzir à formação de: montmorillonita (Mg), paligorskita (Mg), sepiolita (Mg) e sericita (K).

Depósitos Secundários

São depósitos sedimentares, originados do material argiloso gerado e retrabalhado na superfície, transportado por correntes e depositado ao longo de depressões naturais, vales e bacias isoladas, constituindo camadas descontínuas e lentes (e.g., "*ball clay*") (Queiroz, 1994). Quando são rochas sedimentares podem se formar caulinita a partir de argilitos, e illita a partir de argilitos e folhelhos. Quando são depósitos detríticos, formam-se caulinita e illita a partir de colúvios e aluvios, e glauconita a partir de *placers* marinhos.

É de extrema importância para a qualificação de áreas de exploração do material para fins industriais específicos, em especial na indústria cerâmica, o estabelecimento de critérios aplicáveis a argilo-minerais para a definição de sua pureza e cristalinidade.

2.3.1 Classificação e Tipos de Argilas

Ruiz (1990) classificam as argilas em seis grupos de aplicação industrial:

- ✓ Argila plástica (*ball clay*);
- ✓ Argila refratária (*fire clay*);
- ✓ Argila descorante (*terra-füller – esmectita cálcica*);
- ✓ Bentonita (*esmectita sódica*);
- ✓ Caulim (*kaolin/china clay*);
- ✓ Argilas diversas ou comuns (*comon clay/shale*).

Em busca da padronização entre a classificação do *U.S. Bureau of Mines* e do Regulamento do Código de Mineração (DNPM), Ruiz (1990) propôs a classificação a seguir:

- ✓ Argilas para cerâmica vermelha e para revestimentos;
- ✓ Argilas plásticas e ou refratárias;
- ✓ Argilas descorantes;
- ✓ Caulins.

Com objetivo de organizar separadamente os principais tipos de argilas, adotar-se-á a seguinte classificação: argilas comuns, argilas plásticas, argilas refratárias, argilas descorantes e caulim, respectivamente.

Argilas Comuns

Estão contidas nessa categoria as matérias-primas de cerâmica vermelha (telhas, manilhas, tubos), cerâmica estrutural (tijolos e telhas) e cerâmica de revestimento vermelha. Outras aplicações industriais secundárias: pozolanas naturais, agregados leves e fabricação de cimento.

Os minerais mais comuns nas argilas sedimentares são a caulinita e a illita, a montmorillonita subordinada, e espécies mistas. Essas argilas queimam a aproximadamente 900-1000 °C (Ruiz, 1990).

Argilas Plásticas

Geralmente incluem argilo-minerías do grupo da caulinita (caulinita, diquita, halloisita, nacrita e anauxita) (Ruiz 1990). As argilas plásticas de origem sedimentar possuem grande plasticidade, boa resistência, queimam com cor branca e/ou clara a 1250 °C e são predominantemente compostas por placas hexagonais de caulinita lamelar, sua granulometria é, em sua maioria (70%), abaixo de 2 µm. Essas argilas são utilizadas principalmente para a fabricação de louças de mesa, louças sanitárias e porcelanas elétricas (Tanno *et al.* 1994).

As argilas *ball clay* são as argilas brancas, compostas por caulinita acompanhada de illita, esmectita e clorita, são muito utilizadas na indústria de produtos cerâmicos finos (louças e porcelanas) (Queiroz, 1994). Este material sedimentar é constituído essencialmente por placas hexagonais e de granulometria muito fina (> 70% de partículas < 2 µm) de caulinita e sua cor pode variar (branco, creme, rosa, cinza e preto). Comumente é acompanhada de matéria orgânica (colóide protetor e ligante entre lamelas), fator imprescindível para o aumento da plasticidade (Ruiz, 1990). Queimam no intervalo aproximado de 1000 a 1250 °C.

Argilas Refratárias

São predominantemente caulínicas, mas fundem acima de 1450°C, tendo refratariedade mínima, possuem plasticidade (comum) ou não, contêm menores quantidades de gipsita e diásporo, entre outros minerais.

As argilas refratárias caulínicas e/ou halloisíticas, são importantes para a fabricação de materiais refratários, sendo que seus principais tipos são:

- sílico-aluminosa: argila caulinítica e/ou halloisítica, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 46\%$ após a calcinação.
- aluminosa: argila caulinítica com gipsito, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 46\%$ após a calcinação, plástica ou não é refratariedade mínima 1435 °C;
- argila altamente aluminosa: contém hidróxido de alumínio, plástica após calcinação $\text{Al}_2\text{O}_3 > 46\%$;

- argila refratária (flint clay): contém hidróxido de alumínio altamente refratária.

Essa diferenciação se deve a composição mineralógica básica: caulinita, halloisita, gibsita, illita e esmectita, além de quartzo, sílica coloidal e matéria orgânica. Em termos gerais, são argilas sedimentares de composição essencialmente caulínica, com teores variáveis de gibsita, o que confere o caráter refratário (Tanno *et al.* 1994).

Caulim

O caulim é um dos mais sofisticados minerais industriais e de ampla utilização industrial (Luz & Damasceno, 1993). São argilas que geralmente apresentam cores claras (branco, creme, rosa e amarelo) e originárias de alteração de rochas feldspáticas (Ruiz, 1990). Seus principais constituintes são a caulinita e a halloisita, porém, existem outros argilo-minerais brancos do grupo da caulinita (variedades polimorfos).

As principais propriedades de interesse industrial deste material são: inércia química, alvura, boa capacidade de enchimento (*filling*) e cobertura (*coating*), baixa abrasão, baixa condutividade termo-elétrica, boa dispersão em meio fluído, baixo custo de produção e variedade de produtos (Mendes, 1990).

2.4. A Matéria-prima da Cerâmica Vermelha

A matéria-prima empregada na composição de massa para fabricação de cerâmica vermelha pode ser agrupada em dois grupos: matérias-primas plásticas e não-plásticas (MOTTA, 2001). Ambas exercem funções ao longo da cadeia de produção, porém, as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não plásticas atuam principalmente na etapa do processamento térmico.

A Tabela 1 condensa os principais produtos utilizados na indústria de cerâmica vermelha e as respectivas matérias-primas, assim como algumas características técnicas do processo.

Tabela 1: Matéria-Prima utilizada e características do processo de fabricação da indústria de cerâmica vermelha.

SETOR	PRODUTOS	MATÉRIAS-PRIMAS									Moagem	Conformação				Temperatura de Queima (°C)			
		Plástica			Não-Plástica							Extrusão	Tomearia	Prensagem	Colagem	800	900	1000	1100
		Argila Comum	Argila Branca	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcário	Quartzo	Outros									
Cerâmica Vermelha	Blocos, Lages	P	P								P								
	Telha	P	P			O					P		P						
	Outros	P	P							O	P								
P – Processo ou Composição Principal (≥20%)										O – Processo ou Composição Ocasional									

Fonte: ZANDONADI (1998).

As argilas fazem parte dos *minerais industriais* formadas pelo grupo dos silicatos e que devido a sua grande variedade e a presença de numerosos tipos de minerais é a matéria-prima mais utilizada na indústria de cerâmica vermelha. Analisando o ponto de vista mineralógico, são argilominerais acompanhados normalmente de quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, dentre outros.

Uma das mais importantes propriedades das argilas é a plasticidade, esta é associada à formação de filmes de água, de certa espessura, à volta das partículas argilosas, que atua como filme lubrificante. Estes filmes de água adsorvida parecem ter uma estrutura induzida pela superfície com a qual estão em contato, gerando uma continuidade estrutural entre todas as partículas, que confere ao sistema simultaneamente, certo grau de rigidez e certa facilidade de deformação (RIBEIRO, 2004).

O comportamento reológico das argilas é fortemente influenciado pelas combinações das frações argilosas e não-argilosas, assim como as alterações físicas e químicas durante a etapa final do processo. Por exemplo, uma argila com uma fração majoritária de minerais argilosos, comparativamente a fração de minerais acessórios, tende a apresentar uma elevada plasticidade, bem

como, granulometria muito fina, elevada reatividade química e sinterabilidade. Inversamente, uma argila com predominância da fração de minerais acessórios, apresenta menor plasticidade, grãos mais grossos com formas arredondadas, menor superfície específica e elevada estabilidade térmica (PRACIDELLI, 1997).

2.4.1 Fração Argilosa

A fração argilosa é a maior parcela do corpo cerâmico, que após o processo de queima transforma-se em material cristalino. Os argilominerais presentes na fração argilosa (4-8 μm) são filossilicatos hidratados que apresentam cristais micrométricos com estrutura lamelar hexagonal, os quais sob aquecimento perdem água absorvida e constitucional e a altas temperaturas produzem materiais altamente refratários (DUTRA, 2007). É responsável por proporcionar moldabilidade à massa, aumentar a plasticidade, atua como agente de suspensão em meio aquoso, confere coesão e solidez à massa verde, sendo responsável pela retração na secagem e elevação da resistência mecânica depois da queima.

As ordens e o espaçamento entre as camadas é o que determina o tipo de argilomineral, como também as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, como por exemplo, o alumínio substituído por magnésio ou ferro, e o silício substituído por ferro ou alumínio, principalmente, e consequente neutralização as cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions (SOUZA SANTOS, 1989).

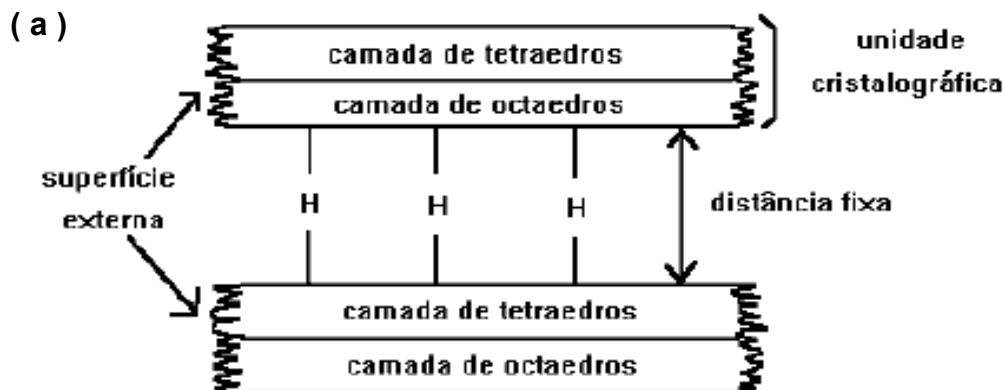
Os principais grupos de argilominerais são:

- *Grupo da caulinita:* seu emprego como único componente de massa para confecção de produtos de cerâmica vermelha não é adequado, devido a seu comportamento refratário durante a queima dificultando o nível de porosidade especificado, possuem pouca plasticidade e maior tendência a formar mulita e maior velocidade de secagem da peça. O argilomineral mais comum deste grupo é a caulinita, a qual possui estrutura bilaminar, composta por uma capa tetraédrica SiO_4 e uma octaédrica $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, tipo 1:1 (Figura 1), podendo ocorrer substituições de Si^{4+} por Al^{3+} no tetraedro e de Al^{3+} por Fe^{2+}

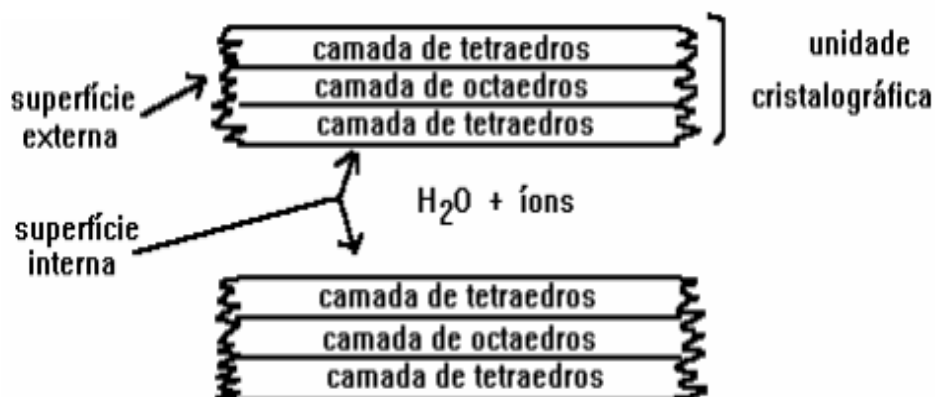
e/ou Mg^{2+} no octaedro. Outros minerais do grupo da caulinita são a nacrita, a diquita e a haloisita, a haloisita possui duas formas distintas, uma com a composição de caulinita e outra derivada da caulinita por desidratação com perdas de duas moléculas de água.

- **Grupo das esmectitas:** O principal argilomineral deste grupo é a montmorilonita, a qual apresenta como principal característica a capacidade de absorver moléculas de água produzindo uma marcante dilatação de sua estrutura (BARBA, 1997). Os argilominerais do grupo das esmectitas são constituídos por três camadas, sendo duas tetraédricas e uma octaédrica do tipo 2:1 (Figura 1). São classificados de acordo com a localização e os tipos de cátions presentes na estrutura cristalina, quando todos esses sítios são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico, quando somente dois terços são ocupados por cátions, trata-se de um filossilicato dioctaédrico.
- **Grupo das ilitas:** também denominadas de minerais micáceos ou mica hidratada, o argilomineral ilita apresenta uma estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, a diferença é que existe uma substituição maior do alumínio por silício (SOUZA SANTOS, 1989). Como consequência desta substituição, as camadas estruturais são rigidamente ligadas e não se expandem, tendo distância interplanar basal de 10 Å (DUTRA, 2007).

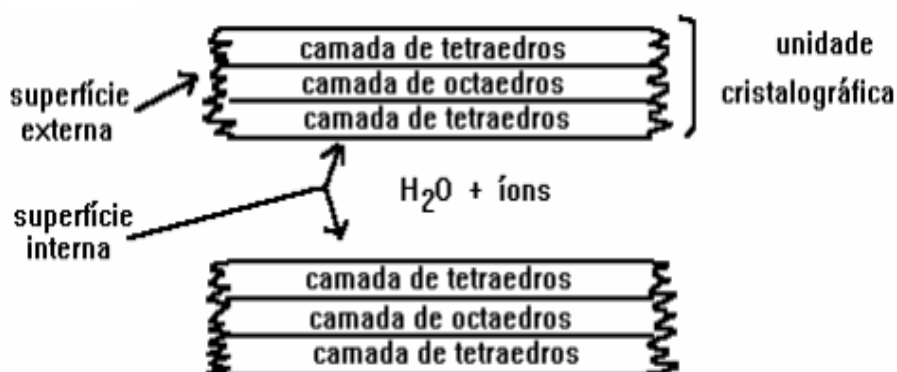
Figura 1: Estrutura dos principais argilominerais (a) Grupo Caulinita, (b) Grupo Esmectitas, (c) Grupo das Ilitas.



(b)



(c)



Fonte: Autor (2014).

2.4.2 Fração Não-Argilosa

Segundo BARBA (1997), a fração não-argilosa, representadas pelos minerais acessórios, é formada pela sílica, carbonatos, feldspatos, compostos de ferro e titânio, sais solúveis e matéria orgânica. Atua nas fases de conformação e secagem da peça, diminuindo a retração e favorecendo a secagem.

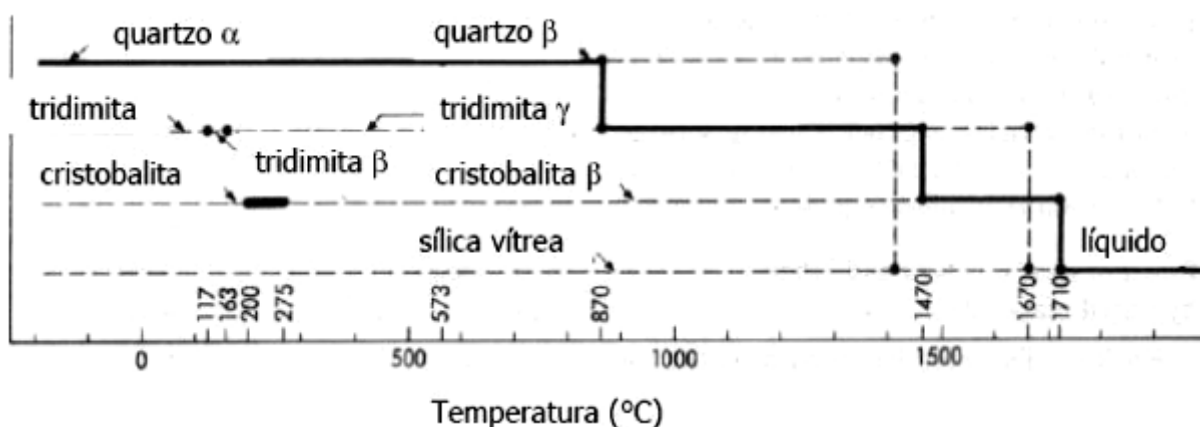
Na fase do processamento térmico, a fração não-argilosa desempenha o papel de controlar as transformações, deformações e a sinterização. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não-plásticos são ainda qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes, dependendo da temperatura de queima (MOTTA, 2002). Por exemplo, o feldspato, por natureza, é uma matéria-prima fundente. No entanto, se comporta como inerte se a temperatura de queima for inferior a 1100 °C (FACINCANI, 1993).

Na maior parte das argilas, a sílica se apresenta em forma de quartzo (SiO_2), sendo um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Durante o preparo da massa cerâmica, a elevada quantidade de quartzo tende a diminuir a plasticidade da massa, enquanto na etapa de conformação, o quartzo tende a aumentar a permeabilidade da peça, facilitando o processo de secagem, contudo, a principal característica das argilas com elevado percentual de quartzo é o aumento do coeficiente de dilatação da peça.

O quartzo cristaliza no sistema hexagonal e apresenta ponto de fusão da ordem de 1720 °C. Dependendo do tamanho das partículas, o quartzo tende a aumentar ou não a refratariedade da massa cerâmica na etapa de queima, uma vez que tamanhos grandes diminuem a reatividade, atuando como material inerte, enquanto que, tamanhos pequenos de quartzo tendem a fundir e reagir com os outros constituintes de massa.

Normalmente, elevadas quantidades de quartzo diminui a resistência mecânica do material (DUTRA, 2007). O quartzo alfa é estável à temperatura ambiente, transformando-se na fase beta a 573 °C e em tridimita a 870 °C, como mostra a Figura 2. À temperatura de 1410 °C ocorre a transformação para cristobalita até atingir o ponto de fusão (DEER, 1975).

Figura 2: Diagrama de transformações alotrópicas do quartzo.



Fonte: DEER (1975).

A calcita (CaCO_3), a magnesita (MgCO_3) e a dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) são os carbonatos mais habituais encontrados nas argilas (BARBA, 1997). Os

carbonatos de maneira geral regulam a porosidade da peça, proporcionando e viabilizando um intervalo mais amplo de queima, fazendo a redução do tamanho das partículas que possibilita a diminuição da temperatura de decomposição dos carbonatos, aumentando a reatividade da massa e redução da expansão por umidade dos materiais.

Os feldspatos são aluminos-silicatos de sódio, cálcio, potássio e bário, com diferentes tipos de ordenamento, dentre os quais os principais são: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e ortoclase (KAlSi_3O_8). Os feldspatos são encontrados em argilas residuais em quantidade maiores e nas argilas sedimentares raramente. São grupos mineralógicos muito abundantes na crosta terrestre, constituindo frequentemente 50% de muitas rochas, aparecendo misturados, principalmente com quartzo (BARBA, 1997).

Para a indústria cerâmica, os de maior importância são a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e ortoclase (KAlSi_3O_8). Por terem temperatura de fusão considerada baixa são empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas e nos vidrados, reduzindo a temperatura de queima e a porosidade do produto, no entanto, dificilmente são encontrados puros, em geral são encontrados como misturas com quartzo principalmente, podendo estar associado a outras impurezas.

A presença de óxido de ferro nas argilas naturais ocorre na forma de impurezas, às vezes essa presença é desejável quando em pequenas quantidades, no máximo de 10%). Os principais tipos são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), além de outras formas combinadas, como a magnetita ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a ilmenita ($\text{FeO}.\text{TiO}_2$) (LEITE, 2000). A cor vermelha do produto é oriunda principalmente da oxidação dos compostos de ferro. A intensidade da coloração vermelha depende da quantidade de óxido na matéria-prima e a uniformidade da sua distribuição granulométrica.

A matéria orgânica, também denominada de matéria carbonada, está presente nas argilas em proporções muito variadas, em função da origem e característica das jazidas. A Matéria orgânica influi sobre diferentes características e propriedades das argilas, proporcionando uma cor que varia

de cinza ao preto em função do seu conteúdo (BARBA, 1997). Sua presença acarreta a diminuição na porosidade do material provocando frequentemente rupturas na peça durante a secagem.

A presença de Matéria orgânica no material também causa um defeito conhecido como coração negro, que acontece quando a matéria-prima não oxida totalmente em consequência da combustão da matéria orgânica. A adição de aditivos (amônia, por exemplo) diminui o efeito, porém, a melhor maneira de combate é o aumento do teor de substâncias não-plásticas (OLIVEIRA, 2003).

Dependendo da temperatura da queima, os materiais não-plásticos são qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes. Por exemplo, os álcalis de maneira geral, são materiais fundentes, no entanto se comportam como inerte a temperaturas de queima inferior 1100 °C. As matérias-primas fundentes têm como função aumentar a cinética da sinterização, por meio da formação da fase líquida viscosa, de modo a adequar as características finais do produto a um ciclo de queima industrial (VARELA, 2007). Essa fase líquida tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade.

2.5. A Formulação Das Massas

A formulação de massas pode ser definida como uma combinação balanceada de matérias-primas com o propósito de dar condições para todas adequadas às operações necessárias para a fabricação de um determinado produto. A formulação com argilas de diferentes características visa obter as propriedades desejadas e características estéticas, com maior facilidade de fabricação e melhor aspecto econômico e sustentável.

Normalmente, as formulações são realizadas com base em alguma característica das matérias-primas originais, como, por exemplo, composição química, composição mineralógica, granulometria, plasticidade, fundência (ou refratariedade), cor de queima, entre outras (DUTRA, 2004). Segundo Silva (2001), para obtenção de uma massa que possua um conjunto de propriedades

adequadas ao processo de fabricação é necessário que a proporção entre as argilas constituintes seja definida com critério.

De modo geral, as indústrias ceramistas do Piauí utilizam na formulação de suas massas cerâmicas diferentes tipos de argilas (duas, três ou mais), sendo normalmente duas de características distintas. Com isso, é necessário que as proporções entre os diferentes tipos de argilas sejam definidas com critérios técnicos, o que não ocorre.

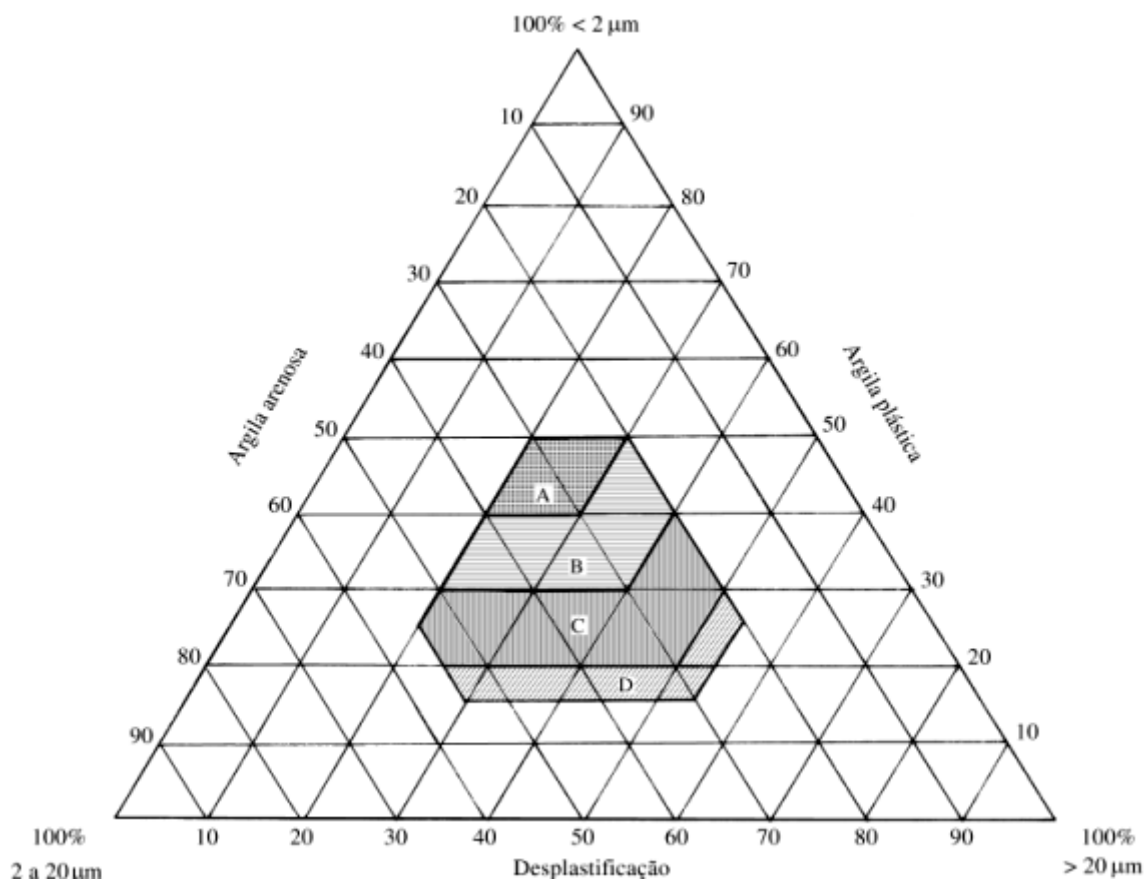
Em muitos casos, para se chegar a uma massa considerada ideal, a indústria de cerâmica vermelha utiliza métodos baseados apenas na experiência prática na formulação de suas massas cerâmicas, sem o estudo prévio da matéria-prima em termos caracterização mineralógica e propriedades tecnológicas. Desse modo, as formulações são realizadas de maneira empírica e desconsiderando as características químicas, físicas e mineralógicas das argilas (DUTRA, 2006).

2.5.1. A Composição Granulométrica das Massas Cerâmicas

Segundo Pracidelli (1997), o diagrama de Winkler orienta-nos no estudo da composição granulométrica das massas cerâmicas. Uma massa cerâmica não pode ser constituída somente de argilas plásticas, pois apresentará grandes dificuldades no processamento, desde a conformação das peças, incluindo ainda a secagem e queima.

A solução é fazer uma composição granulométrica adequada, dosando-se grãos finos, médios e grossos, e para este caso, o diagrama de Winkler é a ferramenta ideal para se fazer este estudo. A Figura 3 mostra o diagrama onde se situam os tipos de produtos da cerâmica vermelha e a Tabela apresenta as composições granulométricas dos produtos, de acordo com o diagrama de Winkler expresso.

Figura 3: Aptidão das massas cerâmica vermelha segundo a composição granulométrica, conforme diagrama de Winkler.



Fonte: PRACIDELLI (1997).

Tabela 2: Composição granulométrica dos produtos da cerâmica vermelha segundo diagrama de Winkler.

Tipos de produtos	Composição granulométrica (%)		
	< 2 µm	2 a 20 µm	>20 µm
A. Materiais de qualidade com dificuldade de produção	40 a 50	20 a 40	20 a 30
B. Telhas, capas	30 a 40	20 a 50	20 a 40
C. Tijolos furados	20 a 30	20 a 55	20 a 50
D. Tijolos maciços	15 a 20	20 a 55	20 a 55

Fonte: PRACIDELLI (1997).

2.6. O Processo Produtivo

O processo de fabricação de produtos oriundos da cerâmica vermelha, independente do sistema utilizado, parte de uma mistura de matéria-prima, comumente chamada de massa cerâmica, a qual sofre diversas transformações físico-químicas até alcançar as propriedades requeridas pelo produto acabado.

Dentro do processo de fabricação destacam-se as etapas de preparo da massa, conformação por extrusão, secagem e queima. Problemas comuns como a ocorrência de trincas, deformações, variação no processo de extrusão, no corte, na regulagem da boquilha, na quantidade produzida, perda de secagem e queima consumo elevado de combustível, entre outros, que afetam diretamente a qualidade do produto final, poderão ser evitados ou minimizados com o preparo adequado da massa juntamente com um controle eficiente e eficaz do processo de produção. A falta de conhecimento técnico por parte dos ceramistas é o principal gargalo na busca pela qualidade do produto cerâmico.

2.6.1 O Preparo da Massa Cerâmica

O preparo da massa é fundamental para a qualidade do produto a ser fabricado. A utilização da matéria-prima vinda diretamente da jazida e colocada no caixão dosador provoca diversos problemas de qualidade no produto e no processo de fabricação. É fundamental para um bom preparo de massa, que a mistura tenha tempo para homogeneizar e descansar durante certo tempo de modo a diminuir as tensões sofridas após passar pelos equipamentos e possibilitar ao grão argiloso absorver a água adicionada no processo. Quanto melhor o preparo da massa melhor será a produtividade e a qualidade do produto. Esse procedimento irá contribuir para a redução do consumo energético e do desgaste dos equipamentos.

Blocos exigem matérias-primas com retração de secagem e de queima baixas além de uma excelente resistência mecânica à verde. Blocos estruturais precisam de resistência pós-queima bastante elevada. Blocos de vedação precisam ser leves, de baixa condutibilidade térmica e acústica.

As telhas aceitam variações dimensionais maiores que os blocos e não precisam de tanta resistência pós-queima quanto os blocos estruturais. A matéria-prima deve ser mais plástica que a massa para blocos, por outro lado,

exigem uma longa procura de matérias-primas com uma particular beleza de cor (LOLLI, 2000).

Existem vários equipamentos destinados à preparação da massa, todos com a sua característica própria e eficiência. Estes equipamentos encontram-se instalados atrás da maromba que poderá ter a seguinte linha:

Caixão alimentador: possui uma esteira interna que conduz a argila para a saída onde uma comporta regulável dosa o seu escoamento. A alimentação no caixão alimentador nunca é interrompida, e um eixo provido de hastes de corte duplo auxilia a passagem da argila, cortando os torrões de 20 a 30 cm.

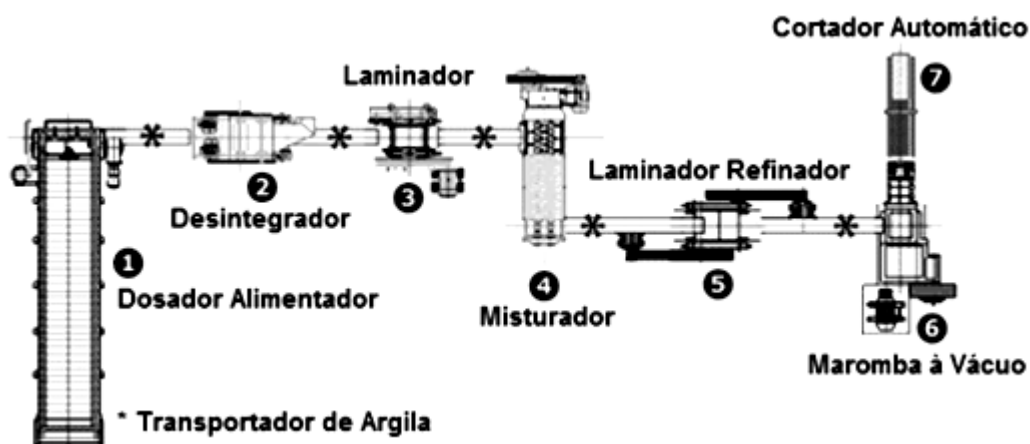
Desintegrador: compõe-se de dois cilindros. Os torrões saídos do caixão alimentador passam pelo desintegrador, que desmancha os torrões grandes. O cilindro maior, liso, gira em baixa velocidade e tem a função de manter uma alimentação constante de material, já o cilindro menor com facas, girando em alta velocidade, quebra os torrões mais duros de argilas secas, ou semi-secas, proporcionando um material uniforme e facilitando o trabalho das demais máquinas usadas na fase de preparo para a extrusão. Apresenta bons resultados quando bem regulados os seus cilindros, sendo que os mesmos deverão ser fechados a 3 mm.

Misturador: as facas intercaladas que giram em sentidos opostos cortam e desmancham os torrões já menores que 30 cm. Na saída do misturador, temos torrões de 2 e 3 cm e uma mistura de cor uniforme. Caso a cor não seja uniforme, o produto apresentará retrações e absorções diferentes ponto a ponto. A hidratação feita no misturador é rápida. Com um sistema desse tipo é indispensável o sazonalamento prévio durante semanas, lote a lote e teor de água precisa ser controlado, levando até o valor desejado, aprovado e liberado.

Laminadores: o objetivo dos laminadores é desagregar os grãos maiores e os torrões. Cada laminador é composto de dois cilindros que se aproximam até uma distância precisa e controlada. Os grãos maiores, acima de 1 mm, contidos na argila causam desgastes dos cilindros. A maior alimentação no centro da esteira causa desgaste na metade do cilindro. Para reduzir essa tendência, usa-se uma faca niveladora na esteira e a matéria-prima será distribuída ao longo do cilindro. Os cilindros precisam ser retificados a cada semana. A distância entre os cilindros se mede com um paquímetro e deve ser feita semanalmente.

A Figura 4 representa esquematicamente as máquinas de preparo e extrusão de uma indústria cerâmica, visando o acabamento final e a estrutura do produto, com produção diária em úmido de 28 a 35 toneladas/dia.

Figura 4: Máquinas de preparo e extrusão com dupla laminação



Fonte: BONFANTI (2008).

A composição da massa deve manter um percentual de resíduo constante, pois, a manutenção da mesma mantém a massa homogênea sem alterações no índice de plasticidade, estabilizando todo o processo, reduzindo problemas que possam ocorrer posteriormente.

2.6.2 Extrusão

A extrusão é o processo pelo qual se dá forma a um produto cerâmico através da compactação de uma massa plástica numa câmara de alta pressão equipada com sistema de desaeração (vácuo), contra um molde (boquilha), de forma desejada.

A primeira condição para se obter um bom resultado no processo é garantir que o material a ser conformado apresente as mínimas variações possíveis, tanto na plasticidade, como na granulometria e no seu teor de umidade.

São conhecidos três sistemas diferentes para extrusão: pistão, cilindros e hélices. O sistema com pistão tem como características a grande velocidade e pressão em toda a seção de saída, porém, seu fluxo não é contínuo

impossibilitando a utilização do vácuo. Os sistemas com cilindros apesar de apresentar fluxo contínuo de alimentação e poder com isso utilizar-se do sistema de desaceleração, o mesmo apresenta diferenças de velocidade e pressão na saída, não permitirá uma boa homogeneização da mistura.

O sistema com hélice permite boa homogeneização, utilização de sistema de vácuo, fluxo contínuo e distribuição de pressão na saída do material. Devido ao seu funcionamento simples são as mais requisitadas para utilização no mercado, tem como fatores de importância a facilidade de união e saída da massa pelos bocais, que depende de fatores como a porcentagem de umidade (variando de 18 a 30%) e da quantidade das argilas empregadas.

De acordo com RIBEIRO (2003), as forças de compressão no interior de uma extrusora apresentam dois picos em zonas diferentes. O primeiro, de baixa intensidade, surge logo no fim da primeira hélice junto ao cortador interno na entrada da câmara de vácuo, onde surge a primeira restrição à passagem da massa. O outro pico, com início na zona de pré-compressão e máximo à entrada da sobre a boca, tem maior intensidade e define a zona onde se desenvolvem as forças de compressão do material e onde se desenvolvem desgastes elevados dos componentes da extrusora.

A maromba tem a função de homogeneizar, desagregar e compactar a massa cerâmica dando forma ao produto desejado. As massas plásticas são colocadas no bocal alimentador e imediatamente levadas através de dispositivos propulsores que, comprimem a massa à boquilha que, de maneira orientada dá formato ao produto verde.

A extrusora é um equipamento de alta tecnologia que geralmente possui os seguintes elementos:

- Alimentador-Misturador: sua parte inicial é parecida com um misturador de facas da preparação da massa. A massa passa do misturador a um primeiro caracol helicoidal que extruda sobre a grelha. Na grelha são retiradas as raízes e acontece a extrusão dos pequenos cilindros de massa. A finalidade da primeira extrusão é fragmentar a massa no interior da câmara de vácuo, a fim de facilitar a saída do ar.

- Bomba de vácuo: tem capacidade para atingir de 85% a 93% da pressão atmosférica, constitui ponto de destaque no processo de extrusão. As massas tratadas a vácuo proporcionam melhor trabalhabilidade devido ao fator

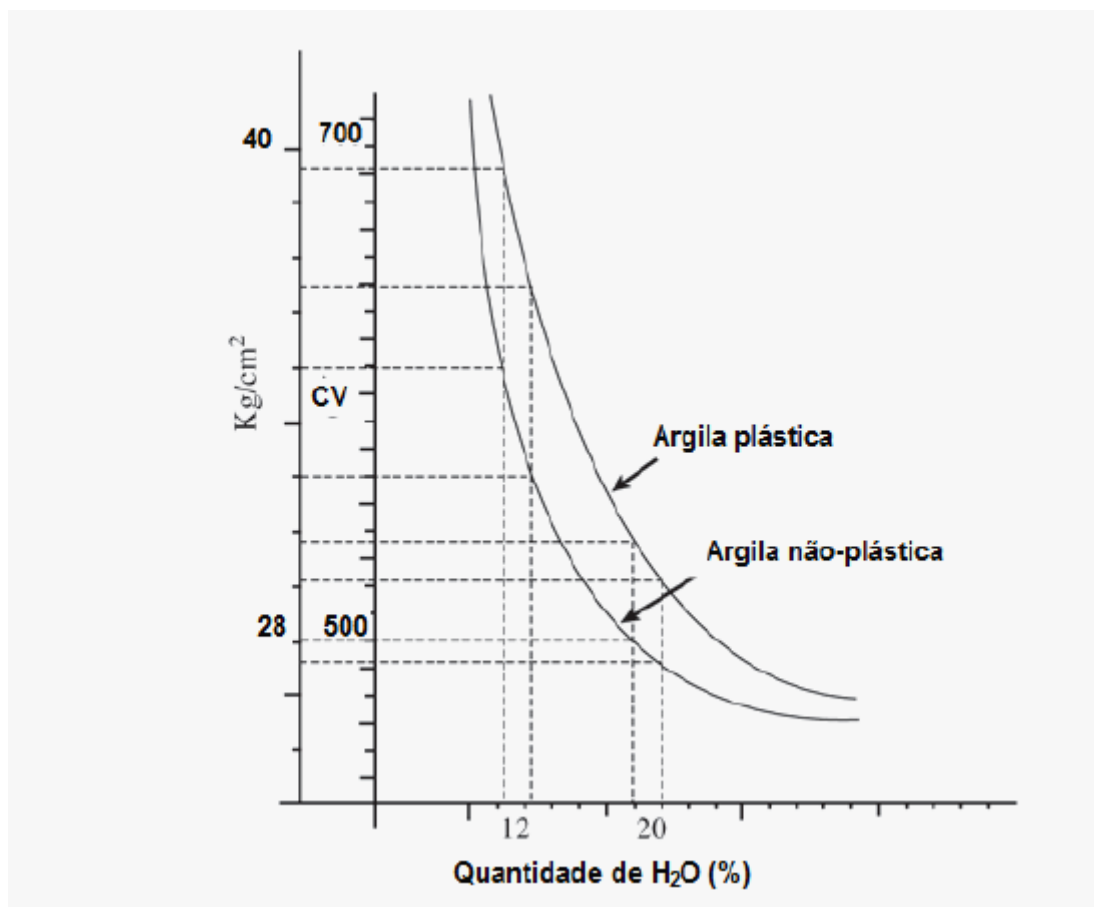
físico, bem como as reações físico-químicas existentes entre a água e a superfície do grão; por outro lado é a melhora obtida graças à elevação de tensão de vapor de água que, por estar em estado gasoso, penetra mais rápido e mais profundamente no interior dos grãos da massa, aumentando sua resistência mecânica a cru em torno de 65%. Depois das peças cozidas a porosidade diminui em 40% e sua resistência mecânica aumenta 12%.

- Boquilha: é o elemento essencial para a formação da peça, consiste em uma placa perfurada com uma pequena conicidade para saída da massa. A deformação plástica da massa facilita sua passagem pela abertura, dando forma ao produto. Os problemas surgidos durante o processo de deformação plástica da massa, em sua maioria é devido à fabricação inadequada das boquilhas, que vêm com deformações, e a variação da velocidade da massa dentro da extrusora, o ideal seria a saída da massa com a mesma velocidade em todas as cavidades do bocal. Para se evitar defeitos de conformação de massa na saída da boquilha, tais como a formação de dentes, procura-se facilitar a saída da massa nos ângulos alargando-os na espessura do interior do bocal e utilizando como lubrificante a água, se necessário; frear com chapa a saída da massa, nos locais onde sai mais rapidamente melhorando a trabalhabilidade e sua resistência à tração.

- Cortadores: ao sair da boquilha, a massa se movimenta sobre o transportador de rolo. Os fios cortadores são esticados em quadro móvel, espaçados de acordo com a medida requerida.

Depois de cortadas às peças apresentam-se perfeitas aparentemente, posteriormente quando submetidas ao processo de secagem apresentam-se com fendas e empenamento. Estes defeitos são produzidos pelo não equilíbrio da boquilha. Para regular o equilíbrio, comumente são colocados freios metálicos no início da boquilha. A Figura 5 demonstra a variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade, para uma massa mais plástica e para outras menos plásticas:

Figura 5. Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade, para uma massa mais plástica e para outras menos plásticas.



Fonte: RIBEIRO (2003).

Segundo a Figura 5, de um modo geral, pode-se afirmar que argilas com elevada plasticidade, deslizam melhor sobre a superfície da hélice, exercendo numa maior pressão e, conseqüentemente, numa melhor homogeneização e compactação da massa argilosa na zona da saída. Por outro lado, argilas de baixa plasticidade, devem ser utilizadas na fabricação de peças com maior seção de saída, o que pressupõe menor tratamento no molde e menor pressão de extrusão.

2.6.3. Prensagem

A prensagem é uma operação de conformação baseada na compactação da massa contida no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão (SENAI, 2006). A operação

compreende três etapas que são: preenchimento da cavidade do molde, compactação da massa e extração da peça (ALBARO, 2001).

A prensagem é um processo muito usado na indústria de cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formatos variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBARO, 2000).

2.6.4 Secagem

É a eliminação por evaporação da água de formação das peças, as cerâmicas são tecnicamente consideradas secas, se ainda resta até 2% de umidade residual. O processo de secagem é influenciado por diversos fatores como: temperatura, umidade relativa do ar, a densidade de carga, composição granulométrica da massa, forma, dimensão e método de conformação de peças.

A secagem das peças cerâmicas pode ocorrer de maneira natural ou através de secadores controlados. Na secagem natural as peças são colocadas em locais abertos, expostos à ventilação e ao calor, é um processo demorado, necessita de muito espaço coberto para armazenamento e acarreta manipulação excessiva do material.

Os secadores controlados podem ser classificados em duas categorias: secadores intermitentes e contínuos. O secador de câmara, alimentado com ar quente fornecido por uma fonte de calor é o tipo de secador intermitente mais comum. O secador tipo túnel, utilizado numa vasta gama de materiais cerâmicos, é o mais comum na classe dos contínuos. Para que as condições de secagem ao longo do túnel permaneçam constantes e correspondam a valores ótimos de temperatura e umidade, é indispensável à permanente introdução de ar quente na mistura ar/vapor de uma zona para outra.

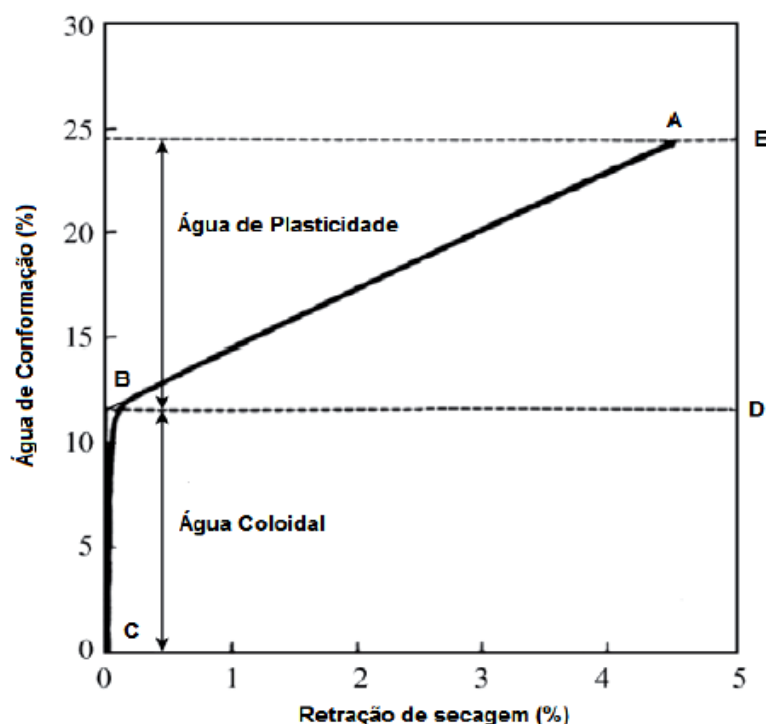
A disposição das peças para secagem obedece a critérios específicos, de forma que a condição ideal seria a que o centro da peça esteja com temperatura superior à da superfície, dessa forma, a tensão de vapor forçaria a difusão da umidade até a superfície.

A velocidade de saída de água, no início da secagem é rápida e a peça tem grande contração, à medida que os grãos se encostam uns nos outros, a contração diminui até chegar ao ponto crítico, agora, a massa já não contrai

mais e a velocidade de secagem passa a decrescer. Esse é o ponto da saída de água dos poros.

A Figura 6 mostra a curva de Bigot (OLLER, 1981) que descreve a evolução da retração de secagem em função da perda de água de conformação. O ponto (A) representa na ordenada (ponto E), a quantidade de água de umidade que as peças apresentam no início da etapa de secagem. Na abscissa, pode-se obter a retração total de secagem que ocorrerá. A linha (A-B) representa a primeira fase de secagem com eliminação de água de plasticidade, localizada entre as partículas. Esta é a fase mais problemática na etapa de secagem já que a eliminação de água entre partículas é acompanhada de retração. Com a retração de secagem, aumenta-se o risco de aparecimento de defeitos. A linha (B-C) representa a segunda fase de secagem caracterizada pela eliminação de água intersticial. Teoricamente, o ponto (B) deveria situar-se no eixo da abscissa, indicando ausência de retração de secagem quando se iniciar a eliminação de água intersticial.

Figura 6: Variação da retração de secagem em função da água de conformação, curva de Bigot .



Fonte: VIEIRA (2003).

No entanto, na prática, nem todas as partículas entram em contato ao mesmo tempo, já que a superfície seca com mais rapidez que o interior da peça, assim, parte da água evaporada ainda se origina da interposição entre partículas. Por outro lado, à medida que evapora esta água de plasticidade a água intersticial proveniente dos capilares e que não produzem retração, vai tornando-se predominante (BARBA, 1987). O ponto (D) separa os dois tipos de água de umidade. A água de plasticidade corresponde ao valor (D-E), enquanto que a água intersticial é representada pelo segmento (D-C).

Argilas muito plásticas e de granulometria muito fina necessitam de grande quantidade de água de amassamento e, portanto, experimenta uma elevada contração de secagem. A velocidade de secagem torna-se lenta, o que dificulta a migração de água até a superfície. Para facilitar a secagem das massas argilosas muito finas, é preciso colocar um material de granulometria mais grossa (VIEIRA, 2003).

Os defeitos produzidos na secagem das peças são causados pela contração da massa, uma contração diferenciada produz tensões internas, que se manifestarão na forma de trincas visíveis, durante a secagem ou invisíveis, que se propagam durante a queima. O empenamento é causado por tensões produzidas durante a formação das peças e, também, por diferença na secagem. Se uma parte da peça seca antes que a outra se torna rígida pela contração diferenciada, que puxa a parte plástica, deformando-a. As trincas são pequenas fissuras causadas pela secagem rápida, geralmente se iniciam nas bordas e propagam-se até o centro da peça e apresentam uma textura áspera e o formato de um afluente, sendo mais aberta na borda que no centro.

2.6.5 Queima

Uma das etapas que requer mais precisão por ser delicada no processo cerâmico é a queima, eventuais defeitos originados nas etapas anteriores revelam-se somente quando o material é queimado. Esse processo consiste em submeter às peças conformadas e secas a uma dada temperatura para que as mesmas adquiram as propriedades desejadas, dentro de valores específicos. Na cerâmica vermelha os produtos são queimados em fornos a uma temperatura entre 850 °C e 1050 °C. As reações que ocorrem nos

produtos cerâmico durante o processo de queima são diferentes em função do tipo de argila utilizada no processo de fabricação.

De modo geral, as principais transformações que ocorrem nos materiais argilosos quando submetidos a elevadas temperaturas estão indicados na Tabela 3 (NAVARRO, 1998).

Tabela 3: Principais transformações nos materiais cerâmicos.

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150	Eliminação da água livre
150 - 250	Eliminação da água adsorvida
350 - 650	Eliminação da água estrutural
400 - 600	Decomposição de compostos orgânicos
573	Transformação do quartzo α em quartzo β
700 - 900	Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro
1000	Início da fusão dos CaO e FeO, com formação de silicatos
Até 1200	Formação de fase vítrea com redução de tamanho de poros

Fonte: NAVARRO (1998)

Durante a etapa da queima, o primeiro fenômeno que ocorre com o material argiloso, caso o material não tenha sido seco em estufa (secador), é a eliminação da água livre (água fisicamente ligada à argila), apresentando uma perda de massa, sem retração, devido à eliminação de água presa nos poros da peça. Diferentemente a eliminação da água adsorvida geralmente é associada à retração, a qual varia de acordo com o argilomineral predominante. Entre 200 °C e 300 °C tem-se a eliminação da água adsorvida dos minerais montmoriloníticos, com grande perda de massa, visto que a estrutura deste argilomineral permite (SANTOS, 2001).

Ainda de acordo com Santos (2001), em temperaturas superiores, dos 250 °C aos 300 °C pode-se ter a liberação das oxidrilas dos hidróxidos (como o hidróxido de alumínio) e, dos 400 °C aos 500 °C, a eliminação da água estrutural dos diversos minerais argilosos.

Entre 450 °C e 650 °C ocorre a decomposição das argilas, com liberação, sob forma de vapor, de água de constituição (quimicamente

combinada na caulinita, constituinte fundamental da argila, contendo sílica e alumina) (SANTOS, 2001, FACINCANI, 1993).

As reações acima são todas endotérmicas, absorvendo energia. Entretanto também podem acontecer reações exotérmicas, liberando energia, ocasionadas pela combustão de substâncias orgânicas presentes naturalmente ou adicionadas.

Em temperaturas em torno de 570 °C dá-se a transformação do quartzo na sua forma cristalina α para o quartzo β , acompanhada de significativa expansão (SANTOS, 2001).

Se a argila contém carbonatos, por volta de 400 °C a 600 °C, estes começam a se dissociar. Primeiramente ocorre a dissociação do carbonato de magnésio e em temperaturas mais elevadas, cerca de 800 °C, ocorre a dissociação do carbonato de cálcio, bem mais abundante. Vale ressaltar que estas reações são influenciadas pela velocidade de aquecimento e que a dissociação dos carbonatos, libera CO₂ e absorve calor. É necessário tempo para que as reações se completem e sejam uniformes tanto nas pilhas como em cada uma das peças cerâmicas (SANTOS, 2001).

Acima dos 700 °C também se desenvolvem as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo formação de complexos sílico-aluminatos, que são responsáveis pela dureza, pela resistência física e química e pela estabilidade da peça cerâmica (SANTOS, 2001).

Por volta dos 800 °C tem-se, normalmente a máxima dilatação, nessa temperatura pode-se estabelecer um patamar de queima, mais ou menos amplo, que engloba um intervalo de temperaturas entre 900 °C/950 °C, quando se inicia a retração de sinterização e, portanto, transformações mineralógicas. Nas ilitas, a retração ocorre após o pico de dilatação, por volta de 800 °C. Tem-se, então, uma retração brusca e rápida, em um intervalo de temperatura mais curto; muitas vezes, às ilitas estão ligadas aos carbonatos, que se dissociam nas temperaturas mais altas e dão origem a uma expansão, resultando na inflexão característica, por volta dos 920 °C (SANTOS, 2001).

Depois de atingida a temperatura máxima que, para a cerâmica estrutural pode chegar a 1000 °C, o material começa a se retraindo e elimina-se a alimentação de combustível. O material continua a se retraindo e ceder calor ao

ambiente do forno, o que ocorre de maneira inversa ao pré-aquecimento e à fase inicial da queima. Pode-se obter, efetivamente, parâmetros úteis para se evitar contrações diferenciais, fissuras e micro fissuras (SANTOS, 2001).

As argilas cauliníticas apresentam, geralmente, granulometria mais grossa que as argilas ilíticas, menor plasticidade e devido à elevada quantidade de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e são mais refratárias. Por sua vez, as argilas ilíticas devido à presença em maior quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos, permitem a redução na temperatura de queima do processo.

A presença de carbonatos de cálcio (CaCO_3) e/ou magnésio (MgCO_3), principalmente na forma de calcita e dolomita, resulta em uma adequada porosidade e reduz a retração linear do material. Esses carbonatos se decompõem entre 400 °C e 900 °C, liberando dióxido de carbono (CO_2), originando óxidos de cálcio (CaO) e/ou magnésio (MgO), os quais reagem rapidamente com a alumina e com a sílica, resultando na formação de novas fases, os silicatos e silicoaluminados de cálcio e/ou magnésio de caráter semi-refratário. (ALBERT, 2001). Segundo FACINCANI (1993), a dissociação do CaCO_3 se verifica a mais de 800 °C, enquanto a do MgCO_3 a temperaturas mais baixas, próximas aos 600 °C, com notável absorção de calor. O CaO e MgO formados, tendem-se a combinar também com o ferro presente formando silicatos duplos de ferro e cálcio. Este fato ocorre quando a quantidade de CaO é de 2 a 4 vezes maior que a de ferro.

Durante o resfriamento da peça, no intervalo de temperatura entre 600 °C e 500 °C deve-se executar um resfriamento lento, pois, é neste intervalo que ocorre a transformação alotrópica do quartzo- β para o quartzo- α , e, a peça que apresentar grande conteúdo de sílica tende a apresentar baixa resistência a variações bruscas de temperatura e com isso sofrer rupturas.

Além da temperatura, o tempo de queima é fundamental para que as reações aconteçam e se tenha um bom produto, pois, durante a queima é importante controlar a velocidade com que a temperatura aumenta ou diminui ao longo do tempo, deve-se ter esse cuidado devido à expansão e contração que as peças sofrem durante o aquecimento ou resfriamento. Não existem tempos nem curvas-padrão de temperatura, já que esses parâmetros variam de acordo com o tipo de forno, argila e com a eficiência da queima.

2.7 Produtos Oriundos Da Cerâmica Estrutural

Entre os produtos da cerâmica vermelha estrutural de maior importância estão telhas e tijolos, representam 90% das construções de alvenaria e cobertura do país, são maiores em número produzido e comercializado.

2.7.1 Tijolos/ Blocos Cerâmicos Estruturais

Os blocos cerâmicos de vedação são componentes da alvenaria estrutural, possuem furos prismáticos perpendiculares às faces que os contêm, os blocos cerâmicos estruturais também podem ser produzidos para que sejam assentados com furos na vertical. Constituem as alvenarias externas ou internas que não têm a função de resistir a outras cargas verticais, além do peso da alvenaria da qual faz parte, como descrito na NBR 15270-2 (ABNT, 2005).

Os blocos ou tijolos são a essência da alvenaria, pois estes são responsáveis pelas principais propriedades desta. Suas principais características são: aspecto - as características visuais que tem interesse do estrutural ou estético; dimensões - é através das dimensões que se busca a uniformidade dos blocos ou tijolos, que é importante para a modulação da alvenaria estrutural; absorção de água - é uma propriedade que está diretamente relacionada com a permeabilidade a água e a aderência entre os materiais; resistência à compressão, propriedade mecânica - que define as características à compressão de cada unidade e é importante na definição das variáveis a serem consideradas no projeto estrutural (ABNT, 2005). A Figura 7 demonstra exemplos de blocos cerâmicos com furos na vertical e horizontal.

Figura 7 - Exemplos de blocos cerâmicos com furos na vertical e horizontal



Fonte: Autor (2014).

2.7.2 Telhas

Segundo a **NBR 15310** da **ABNT**, telhas cerâmicas são componentes destinados à montagem de cobertura estanque de água, de aplicação descontínua.

A massa argilosa é conformada normalmente por extrusão com umidade variando entre 20 e 25%, na forma de bastões seccionados e depois prensados para obtenção do formato final. São compostas por argilas ricas em ilita e montmorilonitas, a matéria-prima é mais selecionada e a massa cerâmica precisa ser melhor preparada. Entre as principais exigências que devem ser atendidas destaca-se: ausência de fissuras, esfoliações, quebras ou rebarbas que prejudiquem o perfeito acoplamento entre as telhas; queima adequada e uniforme; peso reduzido; fraca absorção de água e impermeabilidade; regularidade de forma, dimensões e coloração; superfície sem rugosidade; arestas finas; baixa porosidade; resistência à flexão (ABC, 2006).

Outra importante característica do produto é sua cor uniforme e vermelha, resultante principalmente de oxidação dos compostos de ferro, sua intensidade depende da quantidade do mesmo na massa, enquanto que a uniformidade varia com a distribuição granulométrica. Cores intensas de vermelho manifestam-se com teores de 4% de Fe_2O_3 (OLIVEIRA, 2000).

No Piauí, os tipos de telhas produzidas são (Figuras 8 e 9):

- a) Prensadas: Americana, Romana, Paulista, Portuguesa e Plan.
- b) Extrudadas: Canal Piauí, Colonial Média e Grande.

Figura 8: Telhas Prensadas



Fonte: Autor (2014)

Figura 9: Telhas



Extrudadas

Fonte: Autor (2014)

A seguir serão tratados os materiais e métodos selecionados para a realização deste estudo e toda a metodologia experimental utilizada para tornar efetivo o objetivo proposto do estudo.

Capítulo III

Materiais e Métodos

3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

Dividido em duas partes, o presente capítulo apresenta os materiais selecionados para a realização deste estudo e toda a metodologia experimental utilizada para tornar efetivos os objetivos. A primeira parte foi denominada ensaios preliminares, onde foram apresentados às matérias-primas utilizadas, a nomenclatura e todas as técnicas de caracterização utilizadas. Na segunda parte, foram descritos os métodos tomados para a formulação das massas cerâmicas a partir de um levantamento realizado junto a uma indústria cerâmica da região e da literatura. A partir deste foram realizados a simulação das formulações das matérias-primas utilizadas, granulometria e plasticidade das formulações, conformação dos corpos de prova (extrusão), queima e os ensaios tecnológicos Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Perda ao Fogo (PF), Tensão de Ruptura a Flexão (TRF) e Massa Específica Aparente (MEA). Todos esses ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Tecnológicos de Argila – LETA do SENAI-DR-PI em Teresina. Os ensaios de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG) foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV- UFPI. As análises de Difração de Raios-X (DR-X) foram realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Ceará. As análises químicas de Florescência de Raios-X (FR-X), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foram executadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais do Instituto Federal do Piauí.

3.1 Ensaios Preliminares das Argilas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram fornecidas por uma indústria localizada no município de Timon-MA e aplicadas na fabricação de telhas:

Tabela 4 – Amostras adotadas no estudo e localização adotada na região meio-norte.

Nomenclatura	Denominação	Localização	Nome da Jazida
AF	Argila Forte	Teresina-PI	H-Forte
AM	Argila Média	Teresina-PI	H-Fraco
AA	Argila Amarela	Timon-MA	Amarela
AT	Argila Taguá	Timon-MA	Taguá

Fonte: Autor (2014)

Figura 10: Argilas estudadas no trabalho



Argila Forte - AF



Argila Média - AM



Argila Amarela - AA

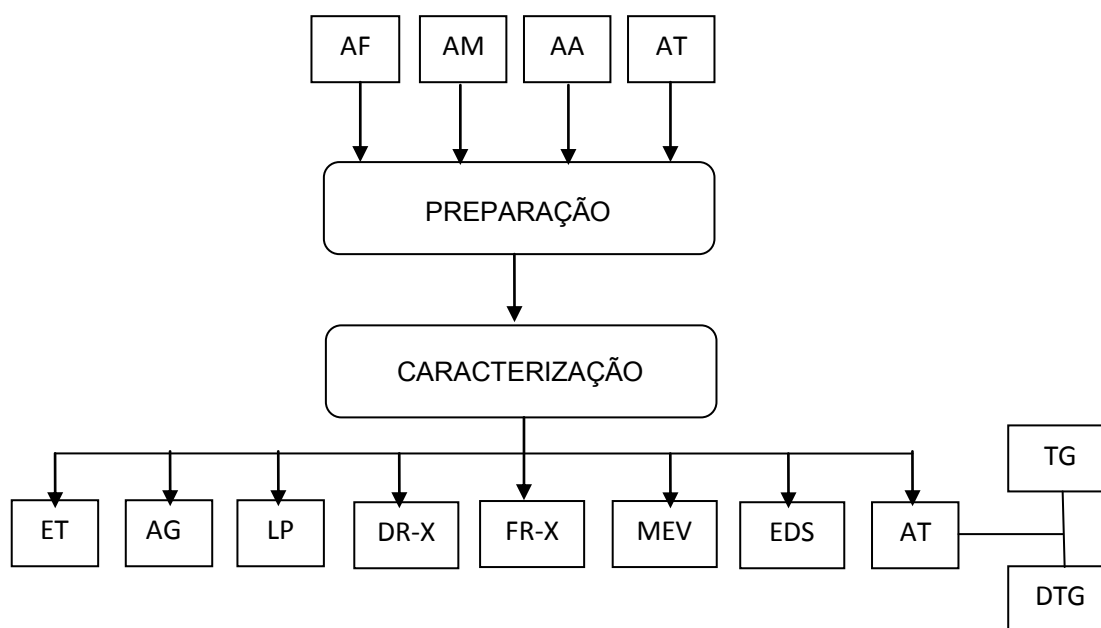


Argila Taguá - AT

Fonte: Autor (2014)

A Figura 11 representa como foram realizados os ensaios preliminares de caracterização em todas as matérias-primas coletadas.

Figura 11 – Representação Esquemática do Procedimento Experimental da Caracterização das Matérias-Primas.



Fonte: Autor (2014)

Seguindo os procedimentos específicos de cada processo experimental, todas as quatro amostras foram caracterizadas. A seguir, são descritos os equipamentos utilizados na preparação das amostras e o resultado obtido.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Energia Dispersiva – MEV/EDS**

Para os ensaios MEV/EDS as amostras de argila natural foram processadas separadamente obedecendo a seguinte sequência: (i) destorroamento manual utilizando-se pistolo e gral; (ii) peneiramento em malha com abertura de 0,59mm (35 mesh); (iii) metalização das argilas com fina partícula de ouro e analisadas no microscópio eletrônico de varredura acoplado

a EDS (modelo SSX-500, Shimadzu) pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais do Instituto Federal do Piauí. Segue Figura 12:

Figura 12 – Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)



Fonte: Autor (2014)

Para o ensaio MEV dos corpos de prova padrão confeccionados e já sinterizados a 950 °C das argilas individualmente, o procedimento experimental seguiu a sequência: (i) realizado uma fratura nos corpos de prova e retirado uma amostra na área fraturada ii) metalização das amostras com fina partícula de ouro e analisadas no microscópio eletrônico de varredura acoplado a EDS (modelo SSX-500, Shimadzu) pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais do Instituto Federal do Piauí.

- **Difração de raios X (DR-X)**

A técnica de difração de raios-X é importante na determinação das fases cristalinas, pois, informa como os elementos estão ligados. Na maioria dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-x, e ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os

átomos presentes, originando o fenômeno da difração (ALMEIDA, 2008). As análises mineralógicas das matérias-primas foram obtidas por ensaios de DR-X realizados com material moído abaixo de 325 mesh (44 μm). O equipamento utilizado foi de modelo XRD-6000, fabricante Shimadzu com tubo de Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente foi de 30 mA, com varredura de 2° a 80° para 2θ , com velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ/\text{passo}$. A avaliação das fases de cada matéria-prima e produto final analisados foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (Internacional Center for Diffraction Data). Segue Figura 13:

Figura 13 – Difratorômetro de Raios-X (DR-X)



Fonte: Autor (2014)

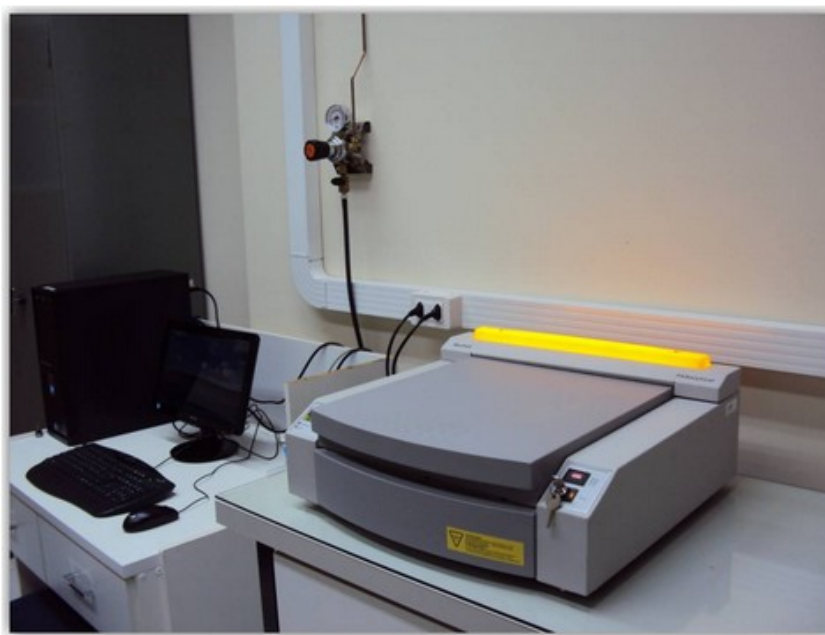
- **Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FR-X)**

A técnica de Fluorescência de Raios-X (FR-X) tem sido amplamente utilizada para a análise da composição química de amostras, por ser uma técnica não destrutiva, rápida nas determinações (Han *et al*, 2006; Salvador, 2010).

As amostras foram classificadas por peneiramento na granulometria inferior a 0,074 mm, secas em estufa ($110^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$) por 24 horas e

analisadas em um Espectrômetro por Fluorescência de Raios-X, modelo Epsilon 30 da Panalytical, localizado nas instalações do Laboratório de Interdisciplinar de Materiais do Instituto Federal do Piauí-IFPI. Utilizou-se o método semi quantitativo, em uma atmosfera de vácuo. Segue Figura 14:

Figura 14 – Fluorescência de Raios-X (FR-X)



Fonte: Autor (2014)

- **Análise Térmica (AT)**

Uma das principais técnicas termoanalíticas utilizadas em argilas é a análise termogravimétrica (TG). Esta avalia o comportamento de um material em função das temperaturas as quais são submetidas durante o processo de aquecimento imposto, revelando modificações de peso decorrente da oxidação ou decomposição. Possui uma ferramenta para detecção de pequenas variações de declives não perceptivas na curva TG, chamada de termogravimetria derivativa (DTG) que também representa melhor as temperaturas de início e fim correspondentes ao começo e fim da transformação (JUNIOR, 2010).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é muito utilizada para caracterização, por se tratar de um método que possui como vantagens

principais a rapidez e a praticidade associadas, além de requerer uma pequena quantidade de amostra. A técnica envolve basicamente o aquecimento da amostra de forma linear, de modo que os eventos térmicos associados possam ser observados, tais como fusão, cristalização, transição vítrea e decomposição dos componentes da amostra (JUNIOR, 2010).

Para execução das análises térmicas das amostras foram utilizadas massas com aproximadamente de 15 mg, granulometria inferior a 325 mesh (44 μm), sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min, com o Analizador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu. A taxa de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 27 $^{\circ}\text{C}$ e 1000 $^{\circ}\text{C}$. A análise dos resultados e a obtenção da curva derivada da TG denominada DTG, foram realizadas utilizando-se o software TA-60, programa esse utilizado para análises térmicas de equipamentos do fabricante Shimadzu. Segue Figura 15:

Figura 15 – Aparelho Termogravimétrico



Fonte: Autor (2014)

- **Análise Granulométrica**

A análise granulométrica (AG) é uma técnica fundamental na caracterização de matérias-primas, especialmente argilosas, pois, a granulometria do material influencia de forma direta na qualidade do processamento e, conseqüentemente nas propriedades finais do produto.

Para realização da granulometria tomou-se 100 g de cada argila, após moagem e secagem em estufa a $(110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C})$ por 24 horas. A análise granulométrica das matérias-primas foi determinada por peneiramento, utilizando cinco peneiras da ABNT mais o fundo. As peneiras foram colocadas de cima para baixo seguindo a ordem de maior abertura ($710\text{ }\mu\text{m}$) para menor ($45\text{ }\mu\text{m}$), após esse ordenamento foi inserido o fundo. As peneiras então foram agitadas por um agitador elétrico por um período de 20 minutos para cada amostra. Em seguida foi pesado o material retido em cada peneira e no fundo, segue Figura 16:

Figura 16 – Aparelho Agitador de Peneiras



Fonte: Autor (2014)

- **Limite de Plasticidade**

O limite de plasticidade (LP) é o parâmetro que define o grau de coesão e trabalhabilidade das partículas que formam uma argila, ou seja, pode ser definido como a quantidade mínima de água necessária para que a argila adquira plasticidade para ser moldada. O limite de liquidez (LL) corresponde à

máxima quantidade de água que a argila ou massa cerâmica possam conter para ainda serem moldáveis. Já o índice de plasticidade (IP) representa a diferença entre o limite de liquidez e limite de plasticidade.

A análise foi realizada para a massa básica de argilas e para cada composição formulação de massa de argilas buscando-se prever a quantidade mínima de água que se deveria adicionar à massa, para que esta obtivesse plasticidade suficiente para ser conformada por extrusão. A determinação do limite de plasticidade foi obtida segundo o método de Casagrande, calculado pela ABNT NBR 7180:1984.

3.2. Confeção dos Corpos de Prova

A homogeneização das massas se deu de forma manual, adicionando-se quantidades de água, baseadas no cálculo do limite de plasticidade de cada composição, depois foram alocadas em sacos plásticos por 24 horas para melhor distribuição de água entre as partículas da massa cerâmica. Os corpos de prova das argilas individualmente como os corpos de prova das misturas, foram conformados por extrusão (Figura 17), com vácuo de 25 pol/Hg, medindo aproximadamente 15,0 cm x 2,8 cm x 1,8 cm .

Figura 17 – Conformação dos Corpos de Prova por Extrusão



Fonte: Autor (2014)

- **Secagem e Queima dos Corpos de Prova**

Após a confecção dos corpos de prova, os mesmos foram medidos com paquímetro analógico da marca Mitutoyo, com precisão 0,02 mm e aferido suas respectivas massas em balança já especificada anteriormente; em seguida, foram colocados em descanso por 24 horas à temperatura ambiente, segue Figura 18, e durante 24 horas permaneceram na estufa a 110 °C (± 10 °C), até obter massa constante. Seguida a secagem, os corpos de prova tiveram novamente aferidos o comprimento e a massa para obtenção da retração linear de secagem e umidade de extrusão. Também foi verificado que após a secagem os corpos de prova, estes não apresentaram trincas ou defeitos, as trincas ou defeitos podem danificar os corpos de prova na etapa de queima.

Figura 18 – Secagem dos Corpos de Prova a Temperatura Ambiente



Fonte: Autor (2014)

A queima dos corpos de prova foi realizada em uma mufla TH 91D 301-000 da BP Engenharia. Quatro temperaturas foram utilizadas: 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C. A taxa de aquecimento foi de 2 °C/min para cada queima, o patamar da temperatura máxima foi de 45 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural, com as amostras ainda no interior do forno, o equipamento já estando desligado, até alcançar a temperatura ambiente. Segue Figura 19:

Figura 19 – Mufla



Fonte: Autor (2014)

3.3. Caracterização dos Corpos de Prova - Amostras Individuais

Para avaliar as propriedades tecnológicas de cada produto, tratando ainda das argilas sem realização de misturas, foram realizados ensaios tecnológicos, de Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Perda ao Fogo (PF), e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) Massa Específica Aparente (MEA). Para os ensaios de Absorção de Água (AA), Retração Linear (RL), Massa Específica Aparente (MEA), Porosidade Aparente (PA) e Tensão de Ruptura e Flexão (TRF), utilizaram-se os corpos de prova nas mesmas dimensões apresentadas após a queima.

- **Retração Linear (RL)**

Retração Linear é a variação da dimensão linear do corpo cerâmico, em porcentagem, após a secagem ou queima, depois de submetido a condições específicas de temperatura. O ensaio de RL é regido, no Brasil, pelo Método Brasileiro MB-305 da ABNT. A retração linear com valor positivo indica que houve retração do corpo cerâmico, e retração linear com valor negativo, indica que o corpo cerâmico sofreu expansão. Os corpos de prova foram medidos

com paquímetro já especificado, e com os valores dos seus comprimentos, calculou-se a retração linear de secagem (Equação 1), retração linear de queima (Equação 2) e retração linear total (Equação 3). Os resultados foram obtidos pela média aritmética dos valores encontrados em dez corpos de prova distintos.

Retração Linear de Secagem (RLs)

(Equação 1)

$$RLs (\%) = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} \times 100$$

Onde:

RLs - Porcentagem de Retração Linear após secagem.

Ci - Comprimento inicial do corpo de prova, aferido após a conformação (cm).

Cf – Comprimento final do corpo de prova, aferido após a secagem a temperatura de 110 °C (cm).

Retração Linear de Queima (RLq)

(Equação 2)

$$RLq (\%) = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} \times 100$$

Onde:

RLq - Porcentagem de Retração Linear após queima à temperatura.

Ci - Comprimento inicial do corpo de prova, aferido em 110 °C (cm).

Cf – Comprimento final do corpo de prova, aferido após a queima (cm).

Retração Linear Total (RL)

(Equação 3)

$$RL(\%) = RLs + RLq$$

Onde:

RL – Porcentagem de Retração Linear Total

RLs - Porcentagem de Retração Linear após secagem

RLq - Porcentagem de Retração Linear após queima à temperatura

Absorção de Água (AA) e Porosidade Aparente (PA)

O procedimento utilizado para obtenção da Absorção de Água e Porosidade Aparente baseou-se na norma ABNT NBR 6458:1984. Determinada por imersão em água de acordo com a (Equação 4), a absorção de água é o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelo corpo após a queima. O procedimento utilizado foi: os corpos cerâmicos foram pesados imediatamente após a saída do forno em balança analítica; em seguida, foram submersos em água durante 24 horas, após esse tempo foram retirados do recipiente, removido o excesso de água superficial e imediatamente após, pesados para verificação de suas novas massas, conforme Figura 20.

Figura 20- Imersão dos corpos de prova para análise de Absorção de água.



Fonte: Próprio Autor (2014)

De posse dos dados do experimento calculou-se Absorção de Água e Porosidade Aparente por meio das equações abaixo:

A medida de Absorção de Água é feita através da equação:

(Equação 4)

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

Onde:

AA = Porcentagem de Absorção de Água

Pu= Peso do corpo de prova úmido (g)

Ps= Peso do corpo de prova seco (g)

O cálculo da Porosidade Aparente fornece o provável percentual do volume dos poros abertos, após a queima, dos corpos de prova em relação a seu volume total. A medida da porosidade aparente foi determinada através do método de Arquimedes utilizando-se como fluido de imersão a água em temperatura ambiente, segue Equação 5:

(Equação 5)

$$PA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100$$

Onde:

PA = Porcentagem de Porosidade Aparente

Pu= Peso do corpo de prova úmido (g).

Ps= Peso do corpo de prova seco (g).

Pi = Peso do corpo de prova imerso em água (g).

Os resultados da Absorção de Água e da Porosidade Aparente foram obtidos pela média aritmética dos valores encontrados em dez corpos de prova distintos.

Perda ao Fogo (PF)

Determinada pela Equação 6, a Perda ao Fogo é a quantidade perdida de massa da amostra seca em relação ao aumento de temperatura de sinterização. Neste trabalho a Perda ao Fogo foi determinada em cada temperatura de queima (800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C). Os resultados foram obtidos pela média aritmética dos valores encontrados em dez corpos de prova distintos.

A Perda ao Fogo é calculada através da equação:

(Equação 6)

$$PF(\%) = \frac{P_i - P_s}{P_i} \times 100$$

Onde:

PF – Porcentagem de Perda ao Fogo.

Pi - Peso do corpo de prova após secagem completa a 110 °C (g).

Pf - Peso do corpo de prova, medido após queima (g).

Massa Específica Aparente (MEA)

A massa específica aparente é definida como a relação entre a massa de uma amostra e a soma dos volumes ocupados pelas partículas e pelos poros. A medida da massa específica aparente foi calculada com base na ABNT NBR 12766:1992, empregando-se a seguinte Equação 7:

(Equação 7)

$$MEA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Onde:

MEA = Massa Específica Aparente

Ps = Peso do corpo de prova seco após a queima (g).

Pu = Peso do corpo de prova úmido após a queima (g).

Pi = Peso do corpo de prova imerso após a queima (g).

Os resultados da Massa Específica Aparente foram obtidos pela média aritmética dos valores encontrados em dez corpos de prova distintos.

Tensão de Ruptura a Flexão (TRF)

A Tensão de Ruptura a Flexão é a tensão necessária a ser exercida em um corpo de prova de modo a rompê-lo. A resistência mecânica dos corpos de prova foi avaliada através do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão em três pontos, com base na norma ABNT NBR 13816:1997. Determina-se a TRF através do ensaio em flexão de três pontos, calculado pela Equação 8:

(Equação 8)

$$TRF \text{ (Kg/cm}^3\text{)} = \frac{N \times P}{b \times h^2}$$

Onde:

TRF = Tensão de Ruptura à Flexão

P = Carga atingida no momento da ruptura (kgf).

N= Número de pesos

b = Largura do corpo de prova (cm)

h = Altura do corpo de prova (cm)

Os corpos de prova foram medidos em comprimento, largura e altura, em seguida foram ensaiados na máquina de ensaios universais da Shimadzu, modelo AG-I com capacidade de 250 kN. Para este ensaio utilizou-se a célula de carga de menor capacidade (50 kN) e com sensor de carga máxima de 0,5 kN, a fim de se obter maior precisão dos resultados. Os resultados trabalhados para tensão de Ruptura e Flexão foram obtidos pela média aritmética dos valores encontrados em dez corpos de prova distintos.

Para o calculo do percentual de aumento da resistência mecânica dos corpos de prova, foi realizado a média aritmética da Tensão de Ruptura a Flexão dos corpos de prova das argilas e formulações propostas de acordo com a temperatura de queima.

3.4. Formulação Das Massas Cerâmicas

Todas as matérias-primas utilizadas neste trabalho foram processadas separadamente obedecendo a seguinte sequência: (i) destorronamento manual utilizando-se pistolo e gral; (ii) secagem em estufa elétrica por 24 horas para retirada da umidade natural; (iii) peneiramento em malha com abertura de 35 mesh; (iv) acondicionamento em sacos plásticos, por 24 horas para uma melhor distribuição da água entre as partículas da massa cerâmica.

As formulações foram desenvolvidas levando-se em consideração os resultados das características químicas e mineralógicas das matérias primas. A Tabela 5 apresenta as formulações estudadas:

Tabela 5 – Formulações adotadas no estudo

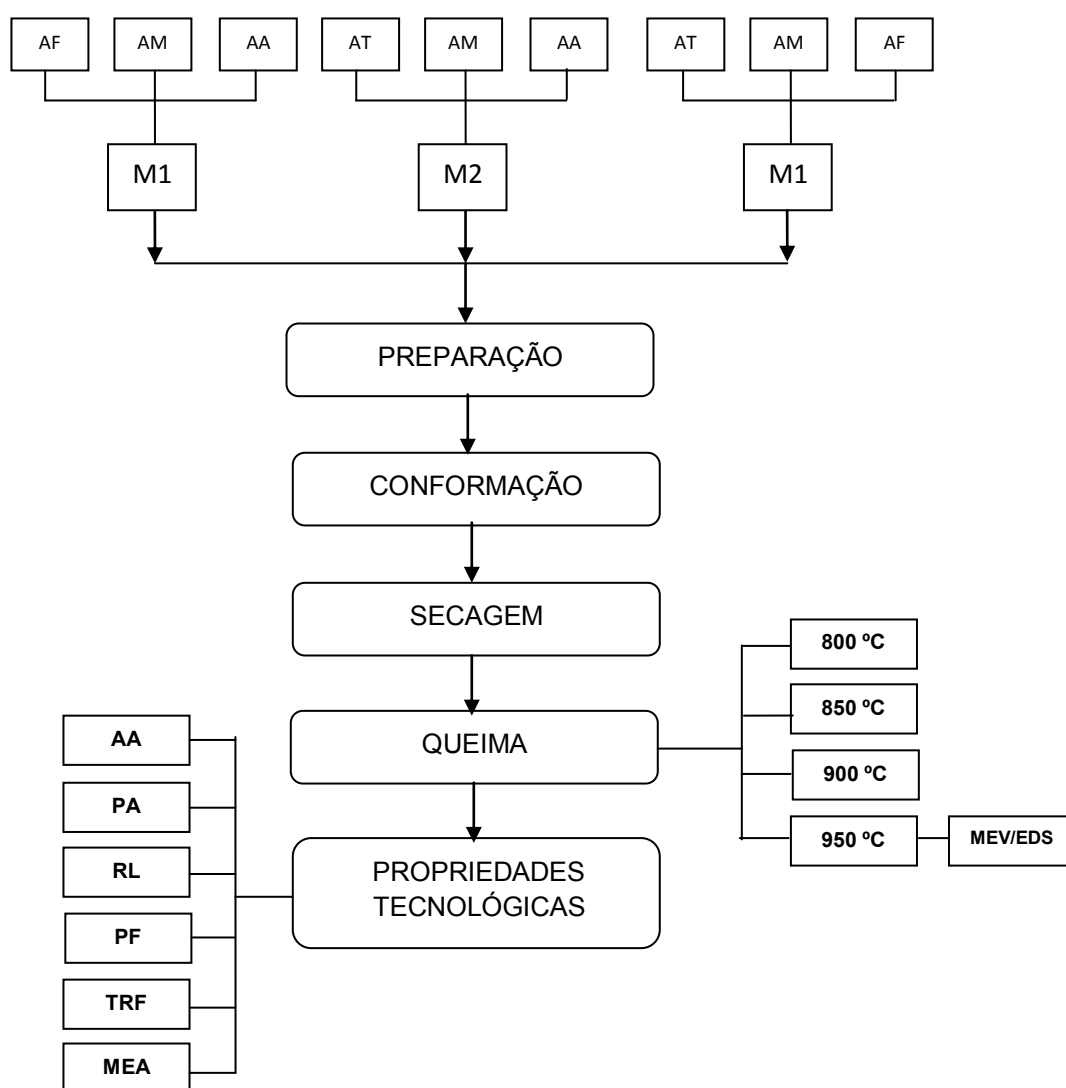
Nomenclatura	Denominação	Formulação	Percentual das argilas nas formulações
M1	Formulação 1	AF + AM + AA	33,33%
M2	Formulação 2	AT + AM + AA	33,33%
M3	Formulação 3	AT + AM + AF	33,33%

Fonte: Autor (2014)

Para a composição das massas foi utilizada uma balança digital fabricante KN Wagen, com resolução de 0,1 g. Em seguida se adicionou água às formulações em 20%, em média, na massa. Misturou-se cada formulação até obter homogeneidade da massa, e em seguida colocada em recipientes plásticos vedados por um período de 24 horas para melhor distribuição da água entre as partículas da massa cerâmica e evitar perda significativa de umidade.

A Figura 21 abaixo representa o diagrama representativo do procedimento experimental das formulações adotadas:

Figura 21- Diagrama representativo do procedimento experimental das formulações adotadas



Fonte: Autor (2014)

3.4.1. Confeção Corpos De Prova Das Formulações

Os corpos de prova foram conformados por extrusão (Figura 22), nas mesmas condições descritas no item 3.2.

Figura 22- Confeção dos corpos de prova das formulações



Fonte: Autor (2014)

3.4.2. Secagem e Queima dos Corpos de Prova das Formulações

A secagem e queima dos corpos de prova das formulações seguiram o mesmo procedimento experimentado descrito no item 3.2. Segue Figura 23:

Figura 23 - Corpos de prova das formulações na estufa



Fonte: Autor (2014)

3.4.3. Caracterização dos Corpos de Prova das Formulações – Ensaio Tecnológicos, MEV e EDS.

Para avaliar as propriedades de cada produto final, foram realizados ensaios, de Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Perda ao Fogo (PF), e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) Massa Específica Aparente (MEA). Utilizaram-se os corpos de prova nas mesmas dimensões apresentadas após a queima, tais procedimentos seguiram as mesmas especificações descritas na caracterização dos corpos de prova das argilas de maneira unitária.

Para os ensaios MEV/EDS dos corpos de prova das formulações sinterizados a 950 °C foi executado a sequência: (i) corte de uma amostra de 1mm x 1mm de cada corpo de prova na cortadora de precisão, modelo CPT-25, fabricante Teclago (ii) metalização das amostras com finas partículas de ouro e analisadas no microscópio eletrônico de varredura acoplado a EDS (modelo SSX-500, Shimadzu) pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais do Instituto Federal do Piauí.

Capítulo IV

Resultados e Discussões

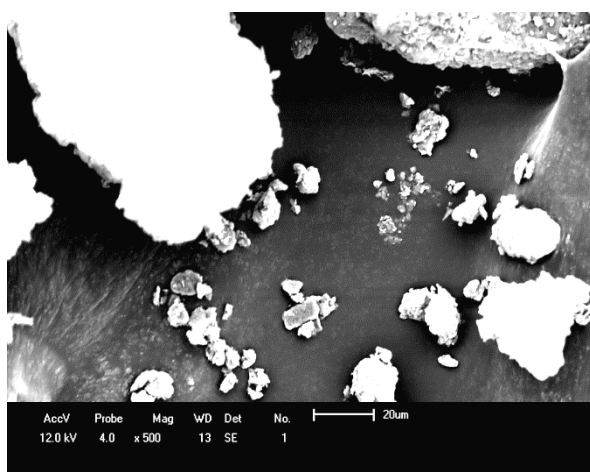
4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

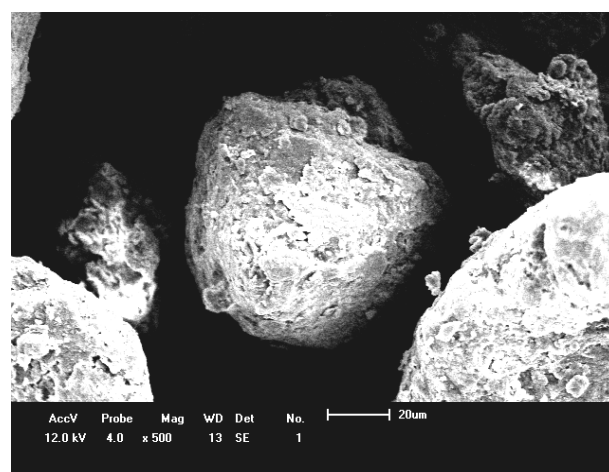
4.1.1 MEV e EDS das Argilas Naturais

A Figura 24 traz Micrografias das argilas AF, AM, AA e AT com aumento de 500x:

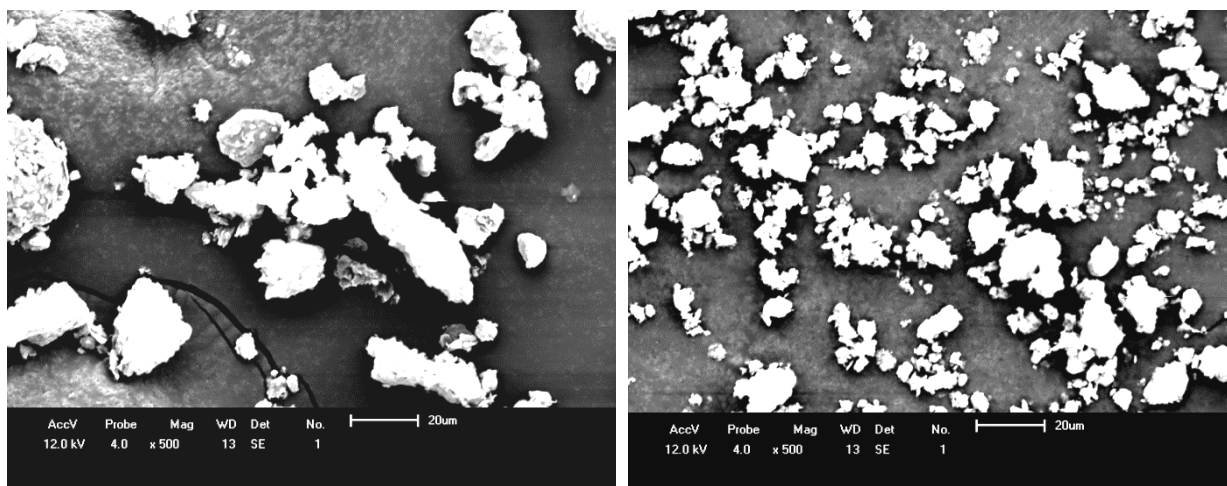
Figura 24 – Micrografias das argilas AF, AM, AA e AT com aumento de 500x.



Argila Forte com aumento de 500x



Argila Média com aumento de 500x



Argila Amarela com aumento de 500x

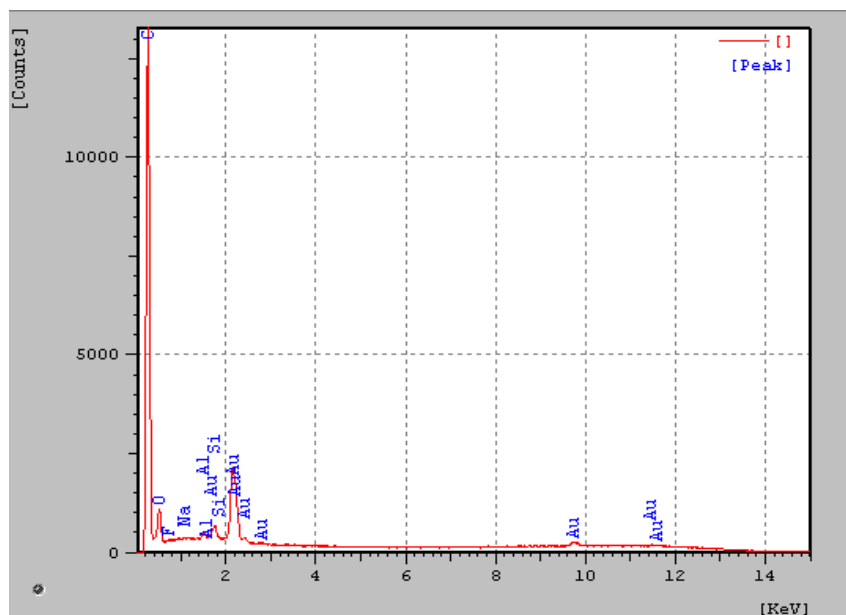
Argila Taguá com aumento de 500x

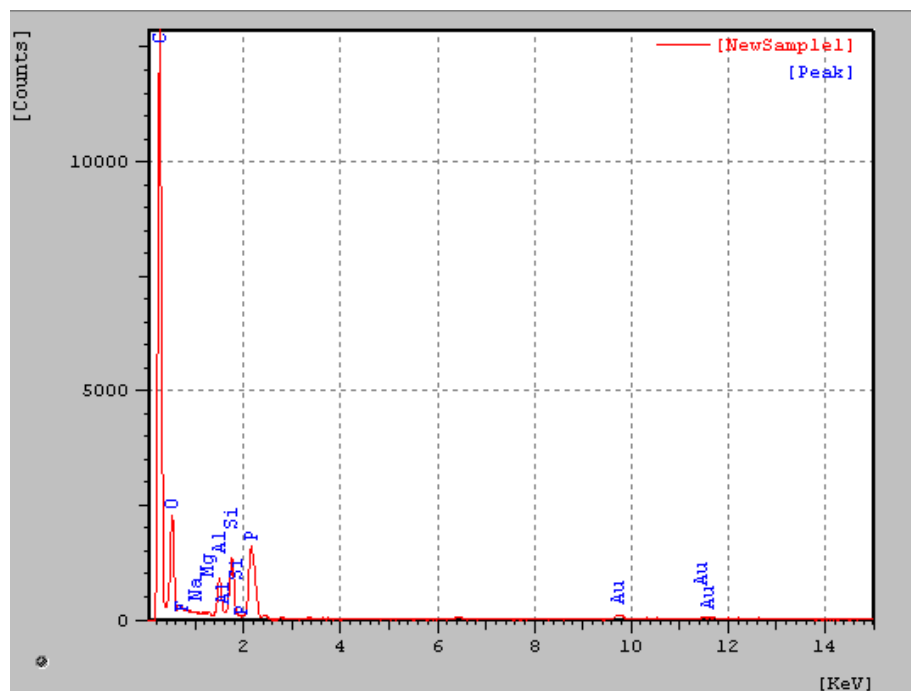
Fonte: Autor (2014)

De acordo com as micrografias obtidas através do MEV, as amostras apresentaram aglomerados de argilominerais e quartzo. Foram detectadas variações significativas na morfologia dos grãos, o que pode estar associado a uma menor presença de fração argilosa. Os resultados das micrografias corroboram com os resultados das análises granulométricas e FR-X das matérias primas.

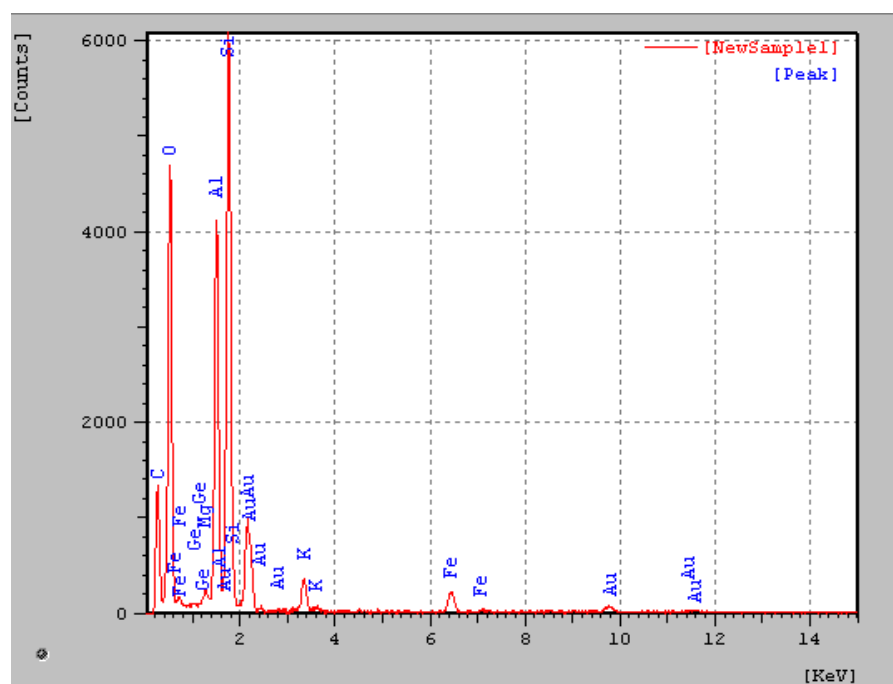
Os gráficos apresentados na técnica EDS mostraram que as argilas apresentaram picos elevados de Carbono (C), Oxigênio (O), Alumínio (Al), Ferro (Fe) e Silício (Si). As argilas AF e AM apresentaram maior quantidade de oxigênio do que as argilas AA e AT. Todas as argilas apresentaram Carbono (C) e Oxigênio (O), o que indica uma quantidade considerável de matéria orgânica, sendo que as argilas AF e AA apresentaram maior quantidade de Carbono, enquanto as argilas AM e AT apresentaram um percentual maior de Oxigênio, que pode estar associado aos óxidos presentes, corroborando com as análises de FR-X. Segue Figura 25:

Figura 25 – Diagramas EDS das argilas AF (a), AM (b), AA (c) e AT (d).





Argila Amarela (c)



Argila Taguá (d)

Fonte: Autor (2014)

4.1.2 Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FR-X)

**Tabela 6- Análise química por fluorescência de raios-X das argilas
AF, AM, AA e AT**

Matéria Prima	Componentes químicos (%)									
	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	MgO	CaO	TiO₂	MnO	Na₂O	Outros
AT	61,40	17,64	5,07	2,70	1,52	0,65	1,08	0,05	3,52	6,37
AM	61,34	21,58	7,27	2,77	1,08	0,11	1,07	0,06	2,56	2,16
AA	59,56	17,69	5,44	2,95	1,58	0,68	1,97	0,03	4,10	6,00
AF	60,22	18,65	7,12	2,96	1,04	0,60	1,42	0,06	7,75	0,18

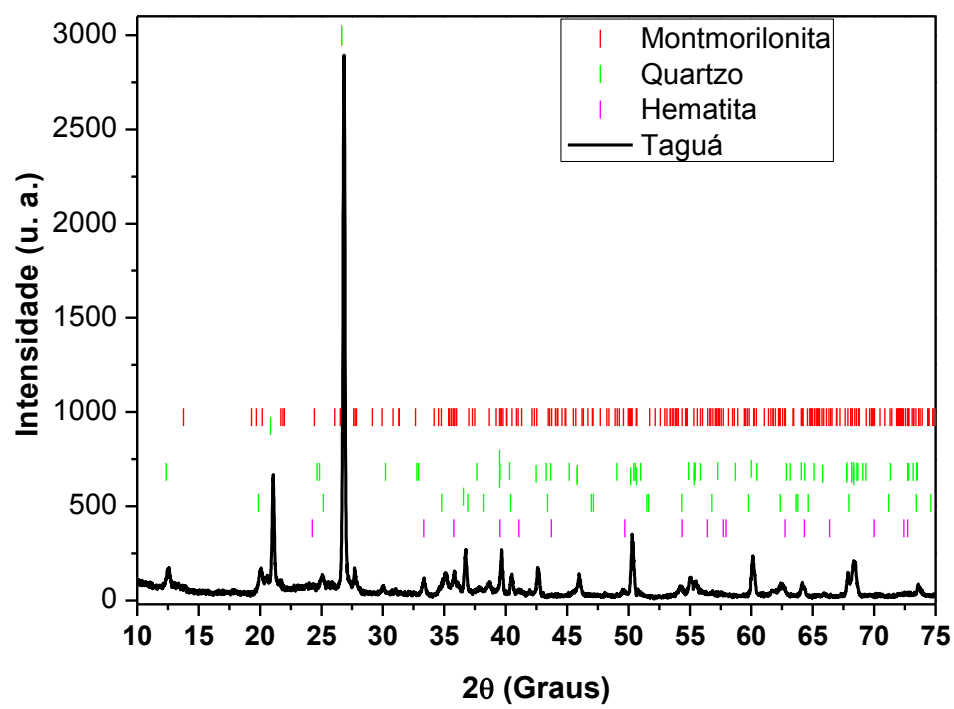
Fonte: Autor (2014)

A composição química das argilas em nível padrão apresentou como constituintes básicos, os óxidos SiO₂ e Al₂O₃, com predominância significativa do SiO₂ como indicativo de quartzo. O Al₂O₃ está associado à presença de argilomineais (filossilicatos), como a Montmorillonita. O alto teor de ferro (Fe₂O₃) apresentado pelas argilas AM, AA, AT e AF irá proporcionar a coloração vermelha após queima, além de reduzir a refratariedade quando estas forem misturadas. O teor de potássio (K₂O) é indicativo da presença de fundentes que auxiliam na diminuição da temperatura de sinterização, de suma importância para fabricação de cerâmica de baixa porosidade, os resultados do FR-X corroboram com os resultados das análises de EDS.

4.1.3 Difração de raios-X (DR-X)

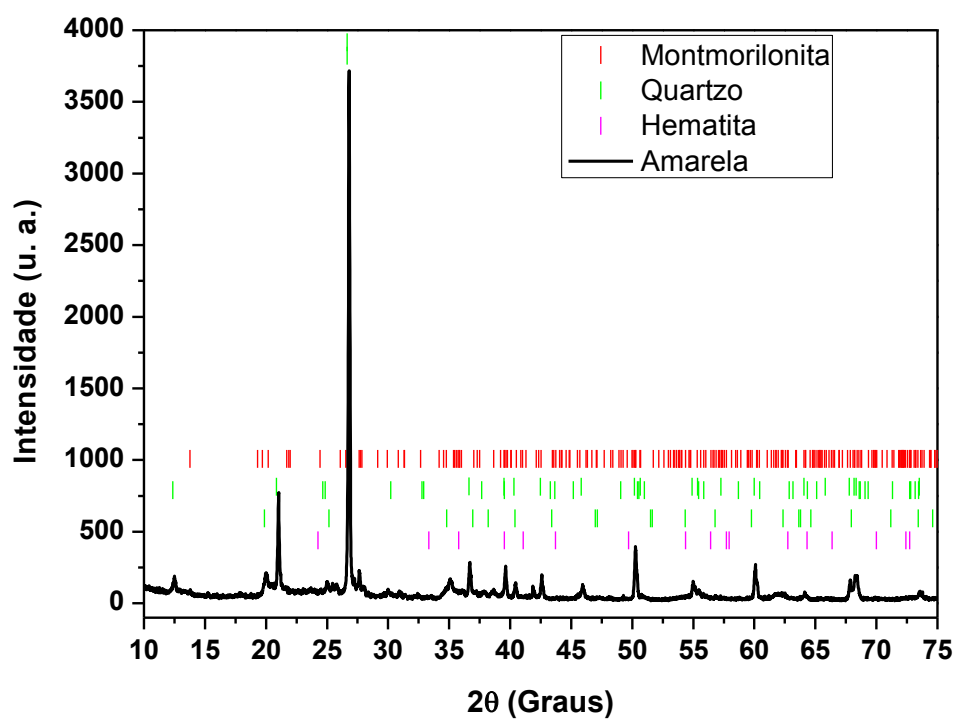
As Figuras 26, 27, 28 e 29 apresentam os difratogramas referentes às argilas de modo individual e a Figura 30 apresenta os difratogramas de todas as matérias-primas utilizadas no estudo.

Figura 26 – Difratograma da argila Taguá.

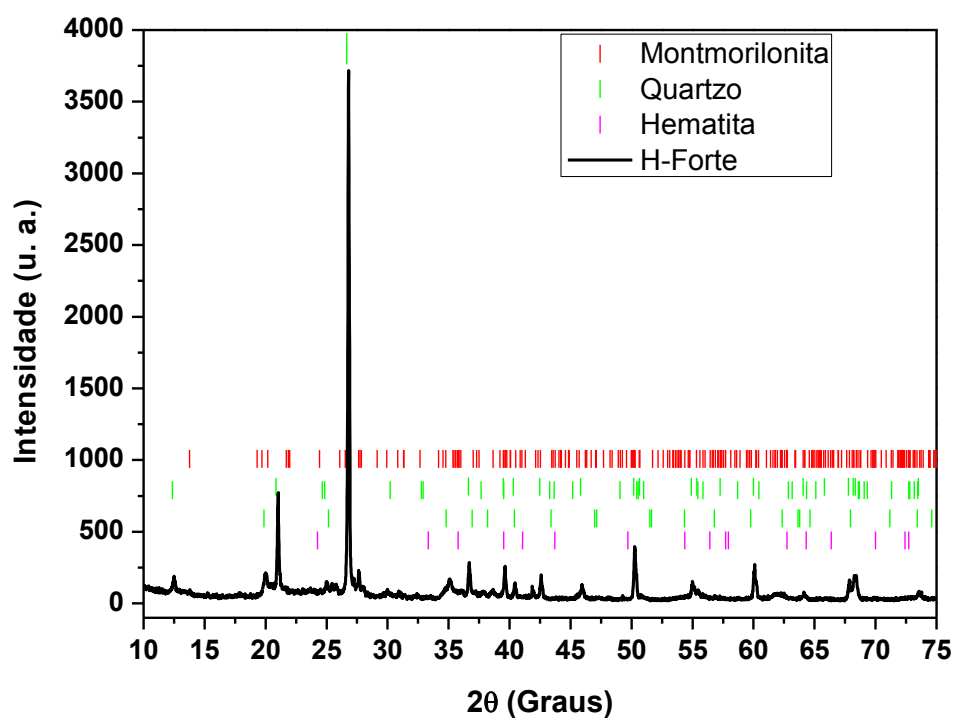


Fonte: Autor (2014)

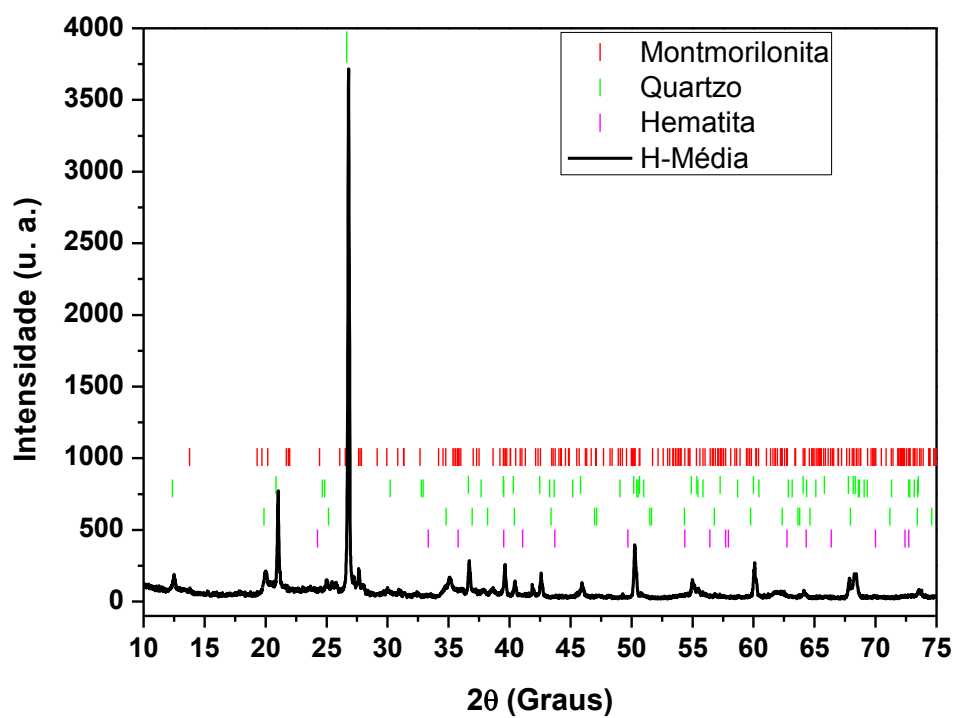
Figura 27 – Difratoograma da argila Amarela.



Fonte: Autor (2014)

Figura 28 – Difratoograma da argila H-Forte.

Fonte: Autor (2014)

Figura 29 – Difratoograma da argila H-Média.

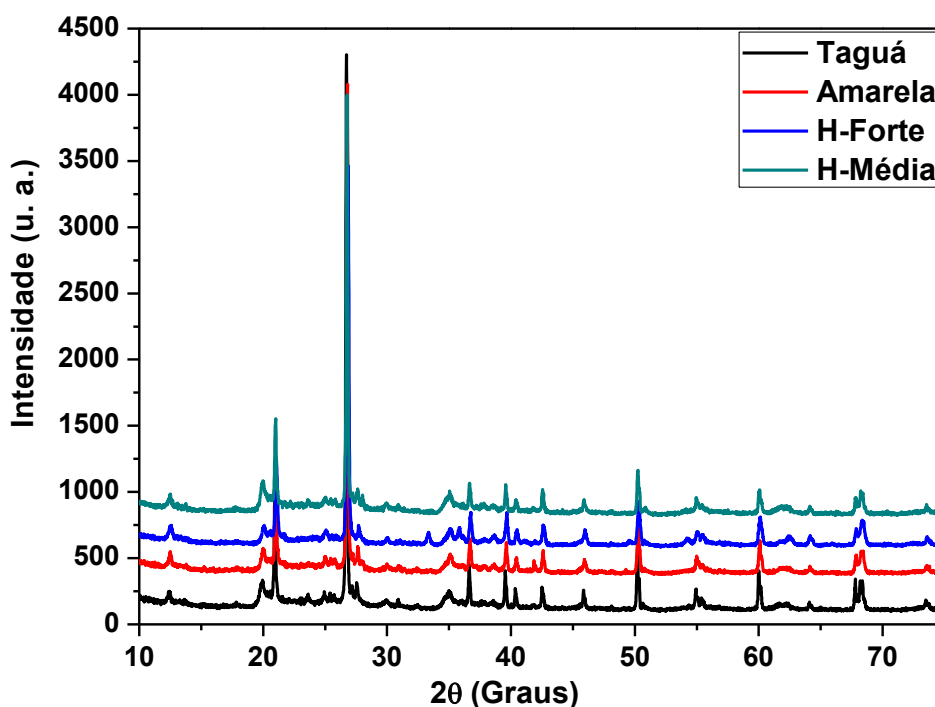
Fonte: Autor (2014)

Nos difratogramas das argilas referentes às Figuras 26, 27, 28 e 29, constatarem-se picos de difração de fases cristalinas referentes à Montmorilonita ($(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Quartzo (SiO_2) e Hematita (Fe_2O_3) corroborando com a análise de FR-X pela presença dos óxidos silício, cálcio, magnésio, ferro e alumínio.

A Montmorilonita é um filossilicato composto por Silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado e exibe uma capacidade incomparável de expansão quando umedecidos, devido à capacidade de incorporar grande quantidade de água interlamelar (Klein *et al*, 2012). Este mineral é o responsável pelo desenvolvimento da plasticidade nas argilas estudadas. O quartzo se constitui como a principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima.

O difratograma da Figura 30 demonstra que não existem variações acentuadas qualitativas e quantitativas dos elementos presentes argilas Taguá, Amarela, H-Forte e H-Média, e que sua composição está de acordo com análise química FR-X.

Figura 30 – Difratograma das matérias-primas

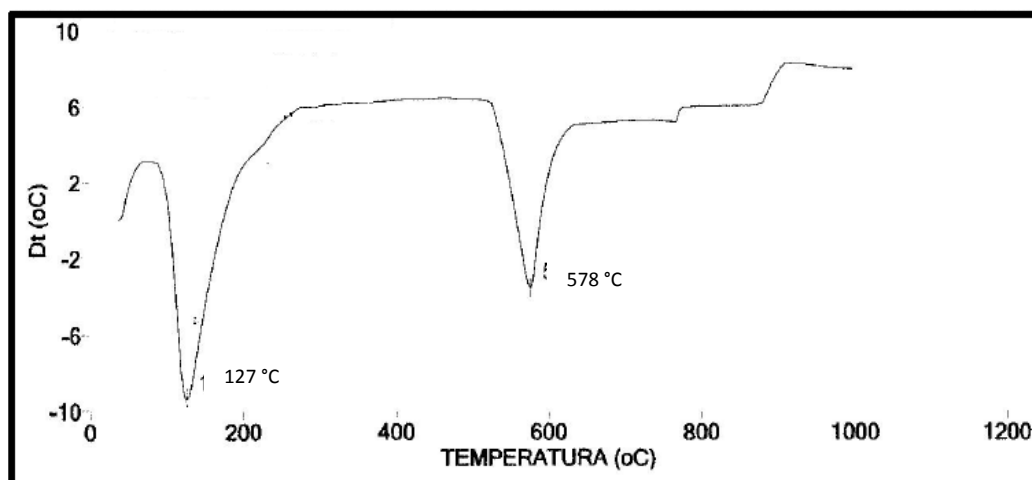


Fonte: Próprio Autor (2014)

4.1.4. Análise Térmica (AT)

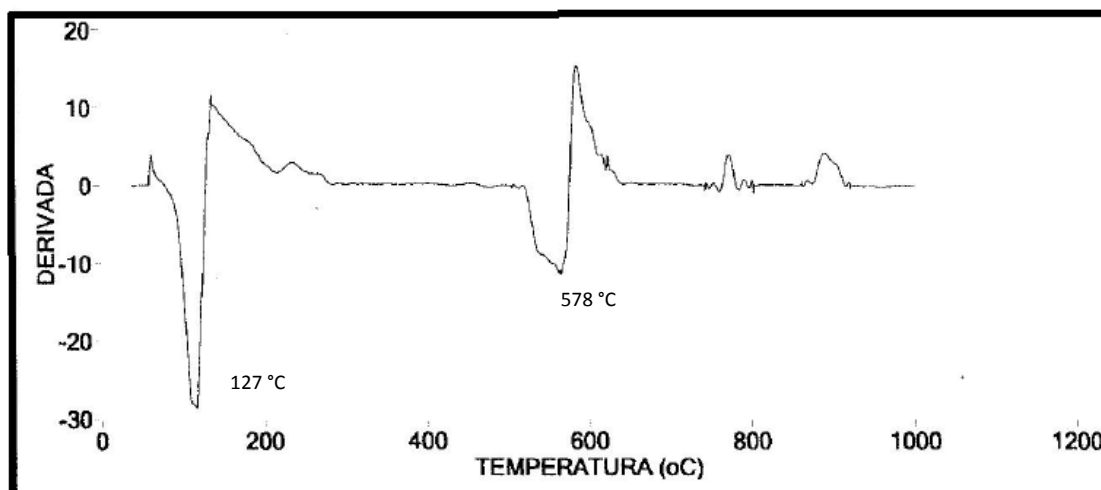
As Figuras 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 e 38 apresentam as análises térmicas de TG e DTG respectivamente das argilas AT, AA, AM e AF:

Figura 31 – TG da argila média



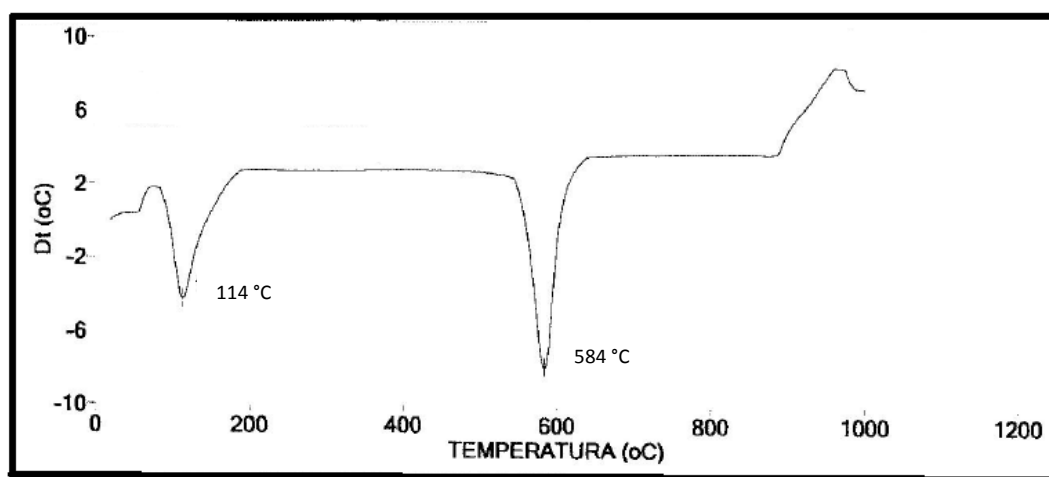
Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 32 – DTG da argila média



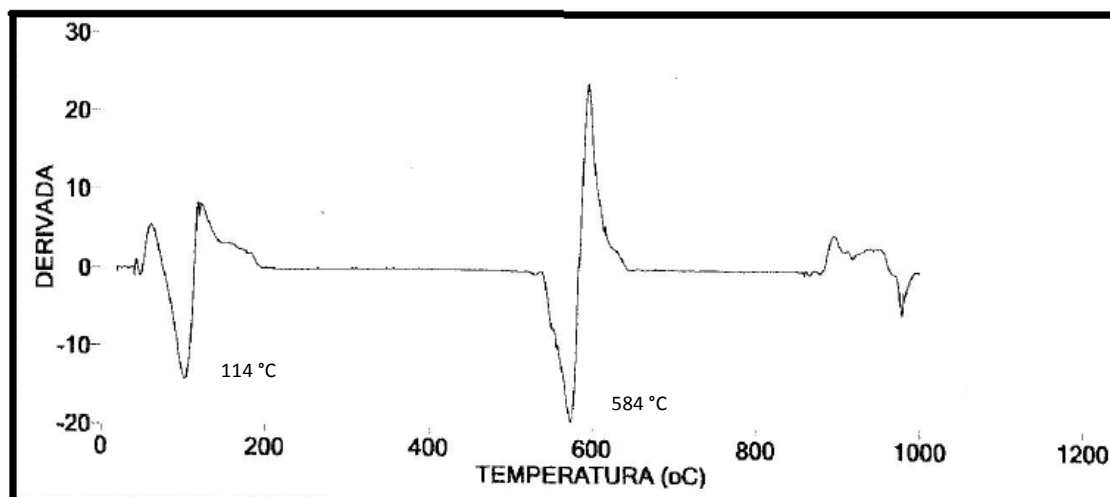
Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 33 – TG da argila taguá



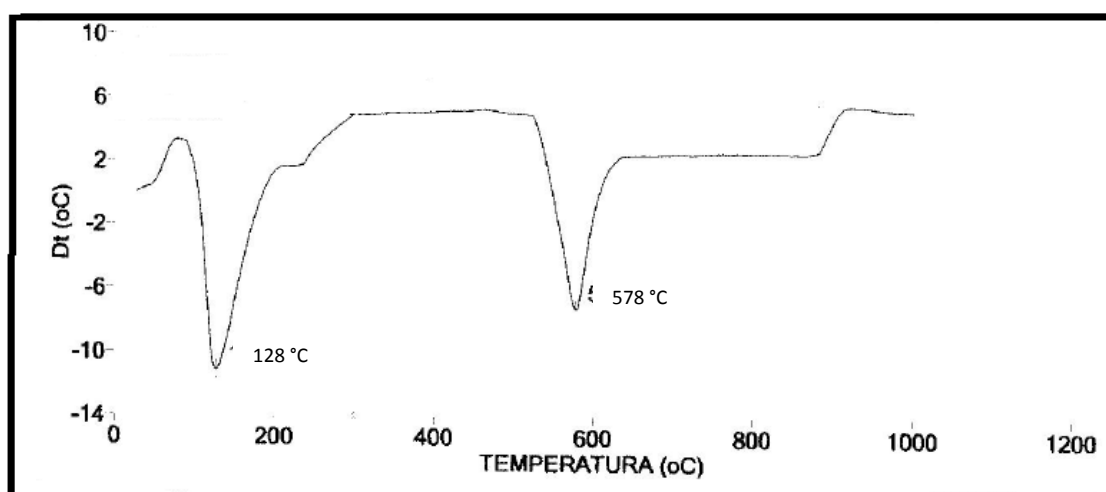
Fonte: Autor (2014)

Figura 34 – DTG da argila taguá



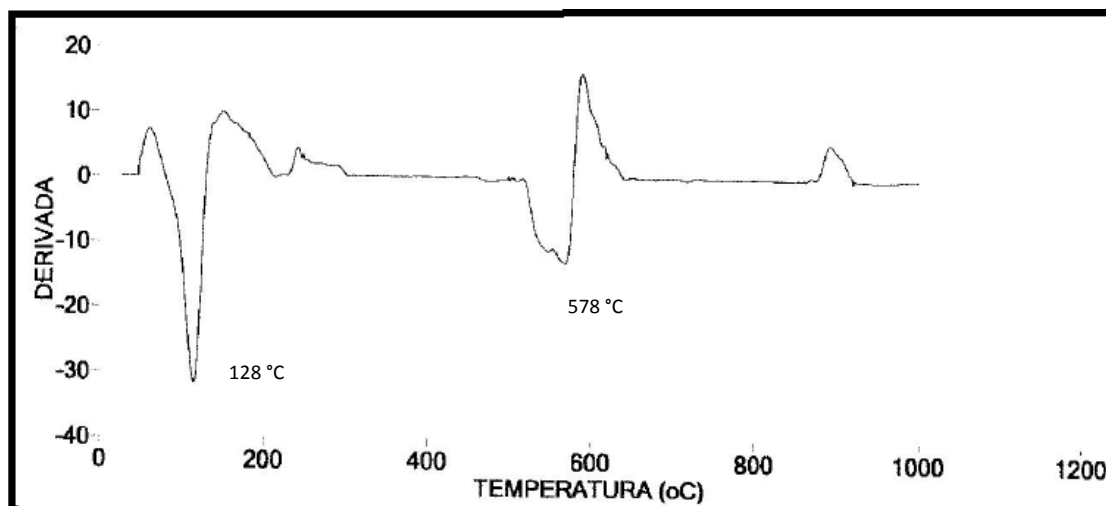
Fonte: Autor (2014)

Figura 35 – TG da argila forte



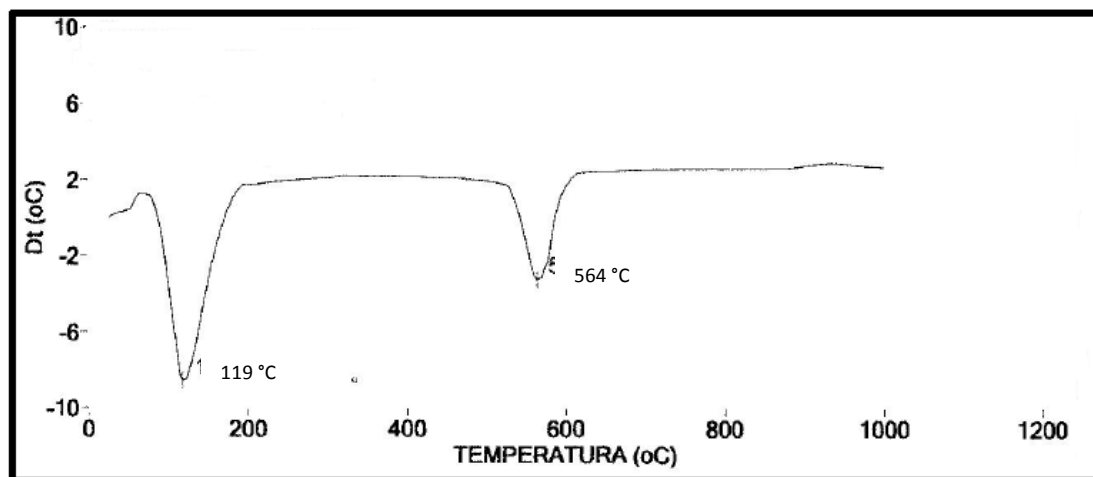
Fonte: Autor (2014)

Figura 36 – DTG da argila forte



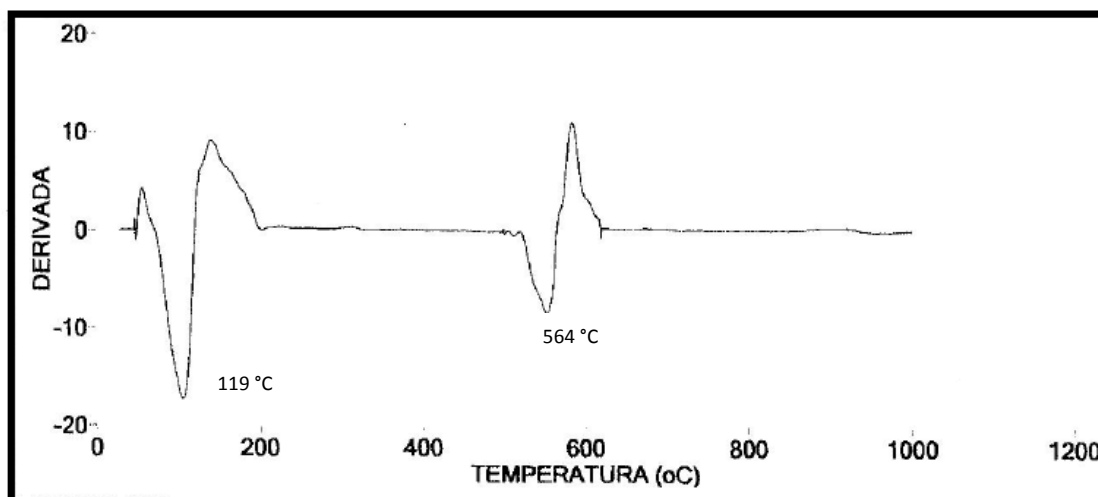
Fonte: Autor (2014)

Figura 37 – TG da argila amarela



Fonte: Autor (2014)

Figura 38 – DTG da argila Amarela



Fonte: Autor (2014)

As análises térmicas de todas as argilas apresentaram dois picos endotérmicos entre os intervalos de temperaturas 114 °C a 584 °C, tais picos podem estar associados à perda de água adsorvida da superfície externa dos argilominerais, a decomposição de compostos orgânicos e a transformação do quartzo α em quartzo β . Os picos endotérmicos que representam a perda de água adsorvida são diferentes para cada argila, pois, de acordo com Baccan (2001), a quantidade de água adsorvida dependerá da temperatura e da superfície específica do sólido, quanto mais finamente dividido este se apresentar, maior será a sua área específica exposta ao ambiente, e, conseqüentemente, maior será a quantidade de água adsorvida, a quantidade desse tipo de água no sólido aumenta com o aumento da pressão de vapor da água no ambiente e diminui com o aumento da temperatura.

4.1.5. Análises Granulométricas

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise granulométrica das argilas Taguá, Amarela, Forte e Média.

Tabela 7- Distribuição granulométrica das argilas Taguá (AT), Amarela (AA), Forte (AF) e Média (AM)

Concentrações em Peso (%)		

Peneira da ABNT	Abertura (mm)	AT	AA	AF	AM
10	0,200	1,49	0,73	7,29	3,20
25	0,710	6,06	3,30	4,17	4,80
45	0,355	2,24	2,56	5,21	1,60
80	0,177	5,22	2,93	3,13	6,40
100	0,150	3,73	3,30	5,21	5,60
Fundo	—	81,60	87,18	74,99	78,40

Fonte: Próprio Autor (2014)

Através dos dados da Tabela 7 pode-se observar que, as argilas AT, AA, AF e AM não apresentaram uma granulometria grosseira. Argilas com granulometria mais fina apresentam boa plasticidade, alta resistência mecânica a seco e após a queima. A granulometria mais fina contribui para reatividade mais eficiente durante a sinterização devido ao aumento da superfície de contato (Roller, 1981). Os resultados da granulometria corroboram com as micrografias das argilas.

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise granulométrica das Formulações M1, M2 e M3.

Tabela 8- Distribuição granulométrica das formulações M1, M2 e M3.

Peneira da ABNT	Abertura (mm)	Concentrações em Peso (%)		
		M1	M2	M3

10	0,200	5,80	4,50	8,30
25	0,710	5,10	9,00	5,30
45	0,355	10,2	5,60	3,60
80	0,177	5,10	10,20	10,10
100	0,150	9,00	9,00	4,80
Fundo	—	64,80	61,7	67,9

Fonte: Autor (2014)

Na Tabela 8 pode-se observar que, a formulação M2, apresentou granulometria mais grosseira que as formulações M1 e M3, porém, essa diferença não é acentuada. As formulações M1, M2 e M3 têm uma granulometria mais grosseira que as argilas AT, AA, AM e AF, isso pode estar associado a uma menor presença de fração argilosa e a uma maior quantidade de sílica nas formulações.

4.1.6. Análise de Plasticidade

O índice de plasticidade foi calculado para as argilas estudadas de forma individual e para as formulações. A Tabela 9 mostra os índices de plasticidades das argilas AT, AA, AM e AF.

Tabela 9 – Índice de Plasticidade das argilas AT, AA, AM e AF.

Índice de Plasticidade				
Amostra	Limite de Liquidez (% LL)	Limite de Plasticidade (% LP)	Índice de Plasticidade (%IP)	Classificação da Plasticidade
AT	35,21	23,63	11,58	Plasticidade Fraca
AA	40,87	21,50	19,37	Plasticidade Excessiva
AM	59,33	29,10	30,23	Plasticidade Excessiva
AF	61,00	28,40	32,60	Plasticidade Excessiva

Fonte: Autor (2014)

De acordo com Senai (2010), uma argila é considerada material de capa quando seu índice de plasticidade está no intervalo ($5\% < IP < 10\%$), fraca quando no intervalo de ($11\% < IP < 12\%$), regular ($13\% < IP < 14\%$), boa ($15\% < IP < 16\%$), excelente ($17\% < IP < 19\%$) e excessivamente plástica ($IP > 19\%$).

A Tabela 9 apresenta os valores de plasticidade das argilas, todas as argilas estudadas são montmorillonita, segundo o resultado da análise de DR-X, as argilas montmorillonitas possuem em sua maioria plasticidade excessiva, os difratogramas das argilas corroboram com a análise da plasticidade exceto em se tratando da argila AT. A argila AT possui plasticidade considerada fraca, esta baixa plasticidade pode estar associada a uma maior quantidade de quartzo presente na mesma, esse resultado corrobora com os resultados da análise de FR-X. Segundo Pracidelli (1997), impurezas minerais como quartzo, mica, calcário e outros de granulometria mais grosseira reduzem a plasticidade das argilas.

A Tabela 10 mostra os índices de plasticidades das formulações M1, M2 e M3.

Tabela 10 – Índice de Plasticidade das formulações M1, M2 e M3.

Índice de Plasticidade				
Amostra	Limite de Liquidez (% LL)	Limite de Plasticidade (% LP)	Índice de Plasticidade (%IP)	Classificação da Plasticidade
M1	53,00	25,00	28,00	Plasticidade Excessiva
M2	52,90	25,00	27,90	Plasticidade Excessiva
M3	44,00	25,50	18,50	Plasticidade Excelente

Fonte: Autor (2014)

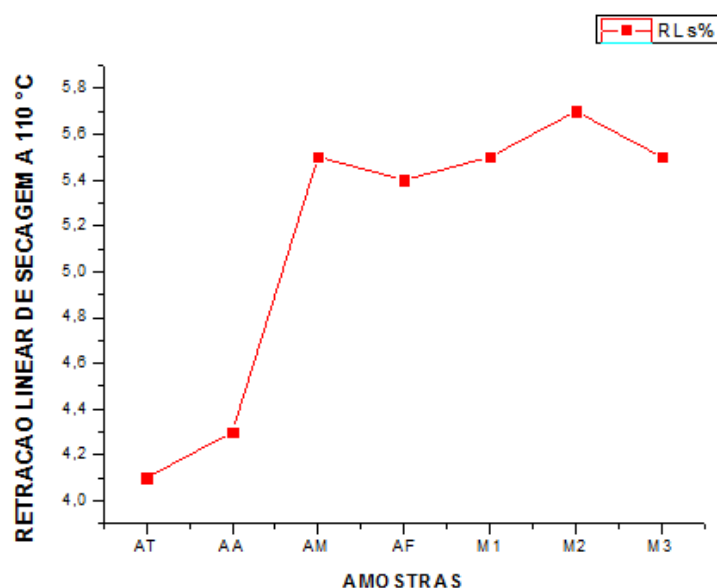
Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstram que apenas a formulação M3 possui plasticidade considerada excelente ($17\% < IP < 19\%$), e que as formulações M1 e M2 apresentam plasticidade excessiva ($IP > 19\%$). As determinações do limite de plasticidade e limite de liquidez auxiliam na tomada de decisão do estabelecimento do teor de umidade de moldagem para a massa cerâmica, como as formulações M1, M2 e M3 têm sua fração argilosa formadas por argilas montmorilonitas, constatadas pelo DR-X, estas requerem mais água para serem trabalhadas, uma vez que além do filme de água que envolve as partículas, existe outra água que ocupa os espaços intercamadas estruturais.

4.2. ENSAIOS TECNOLÓGICOS

4.2.1. Retração Linear de Secagem a 110 °C

A Figura 39 e a Tabela 11 a seguir mostram os resultados encontrados na retração linear de secagem a 110 °C das argilas e formulações nas temperaturas estudadas.

Figura 39 – Gráfico de Retração Linear de Secagem a 110 °C (RLs) das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 11 – Retração Linear de Secagem a 110 °C das Argilas Individuais e Formulações

Argilas/Formulações	RLs (%)
AT	4,10
AA	4,30
AM	5,50
AF	5,40
M1	5,50
M2	5,70
M3	5,50

Fonte: Autor (2014)

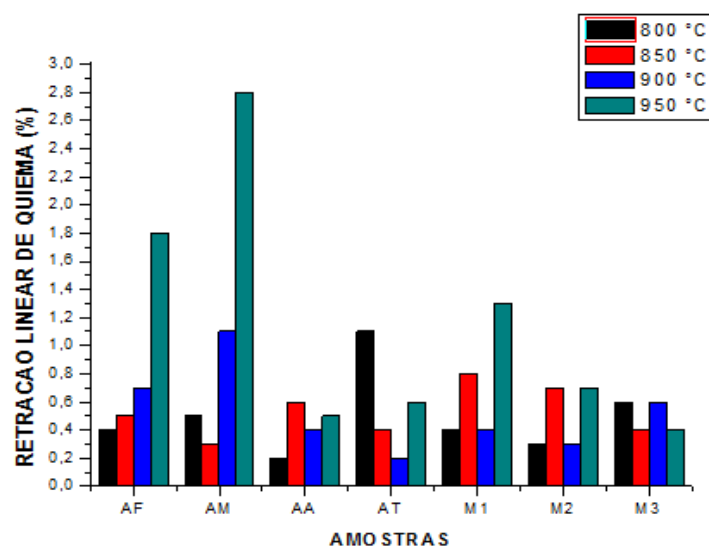
As formulações M1, M2 e M3 apresentam aumentos em seus valores de retração linear de secagem a 110 °C em relação às argilas AT, AA, e AF, isso pode estar relacionado a uma maior quantidade de água utilizada na conformação dos corpos de prova, quanto maior a quantidade de água, maior a RLs. A argila AT apresentou o menor valor de retração linear de secagem a 110 °C, esse comportamento pode estar associado a sua menor plasticidade em relação às demais argilas e formulações, segundo Pracidelli (1997), a

adição de não plásticos às argilas reduz a sua interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão entre as partículas produzindo poros, que permitem a passagem da água do interior até a superfície da peça, tanto no sentido horizontal como no sentido vertical, esses pontos facilitam a secagem das massas. Os desplastificantes são geralmente constituídos de grãos que permanecem inertes na fase de secagem e reagem na queima formando novos componentes. Todas as argilas e formulações ficaram dentro dos valores considerados aceitáveis, que de acordo com Dondi (2006) é entre 3% a 10%.

4.2.2. Retração Linear de Queima (RLq)

A Figura 40 e a Tabela 12 a seguir mostram os resultados encontrados na retração linear após a queima das argilas e formulações nas temperaturas estudadas.

Figura 40 – Gráfico de Retração Linear de Queima (RLq) das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 12 - Retração Linear de Queima das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Argilas/Formulações	Temperaturas			
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
AF	0,40%	0,50%	0,70%	1,80%
AM	0,50%	0,30%	1,10%	2,80%
AA	0,20%	0,60%	0,40%	0,50%
AT	1,10%	0,40%	0,20%	0,60%
M1	0,40%	0,80%	0,40%	1,30%
M2	0,30%	0,70%	0,30%	0,70%
M3	0,60%	0,40%	0,60%	0,40%

Fonte: Autor (2014)

A argila AA além de retrair à medida que se aumentou a temperatura, obteve os menores valores de retração linear de queima. Este comportamento é atribuído ao fechamento da porosidade, que possibilita a densificação das peças acompanhada de retração.

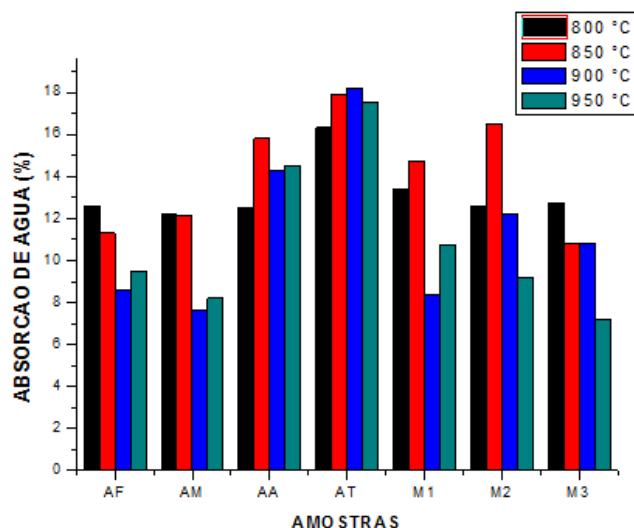
De 850 °C a 900 °C ocorre uma queda da RLq nas argilas AT, AA e nas formulações M1, M2 e M3, com um posterior aumento a 950 °C, este aumento pode ocorrer devido aos selamentos na superfície da peça pelo efeito da sinterização mais pronunciada nesta temperatura, o que possivelmente dificultou a saída de gases do interior do corpo cerâmico e, consequentemente, houve uma expansão que diminuiu o efeito de retração. A sinterização na temperatura de 950 °C ocorre através da formação de fase líquida menos viscosa do que verificado a 900 °C, o que facilita a ocupação dos espaços vazios no interior da cerâmica e desta forma libera mais gases aprisionados.

Segundo Dondi (2006), os valores de referência para a retração linear de queima são: ótima quando menor que 1,5% e aceitável entre 1,5% e 3%. De acordo com os resultados, verifica-se que a retração de queima ficou dentro do padrão ótimo para as argilas AT e AM, bem como para todas as formulações e temperaturas estudadas, exceto para às argilas AM e AF que tiveram suas RLqs 950 °C consideradas aceitáveis.

4.2.3 Absorção de Água

A Figura 41 e a Tabela 13 mostram os resultados encontrados para a absorção d'água das argilas AA, AM, AF, AT e as formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Figura 41 – Gráfico da Absorção de Água das argilas AT, AG, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 13 – Absorção de Água das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Argilas/Formulações	Temperaturas			
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
AF	12,60%	11,30%	8,60%	9,50%
AM	12,20%	12,10%	7,60%	8,20%
AG	12,50%	15,80%	14,30%	14,50%
AT	16,30%	17,90%	18,20%	17,50%
M1	13,40%	14,70%	8,40%	10,70%
M2	12,60%	16,50%	12,20%	9,20%
M3	12,70%	10,80%	10,80%	7,20%

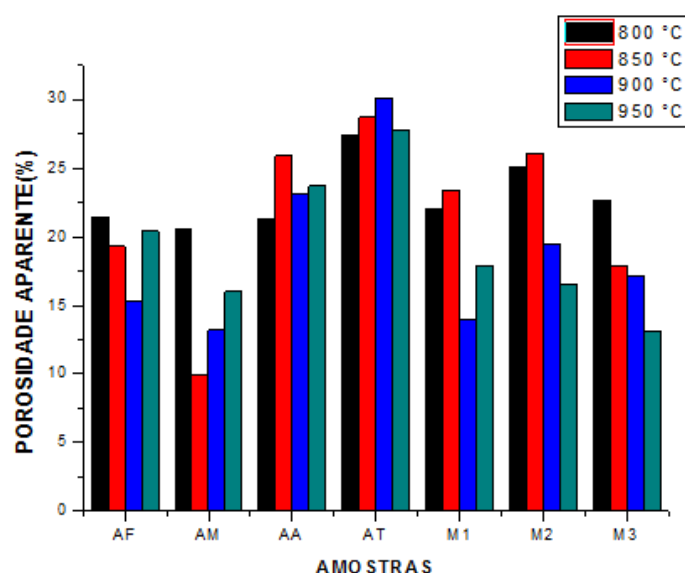
Fonte Autor (2014)

As informações apresentadas na Tabela 13 e na Figura 41 mostram que a argila AT foi a que apresentou um maior valor de absorção de água em todas as temperaturas estudadas o que pode estar associada a uma maior presença do elemento silício e um melhor empacotamento das partículas. As formulações M1, M2 e M3 tiveram comportamentos semelhantes onde os dados indicam uma redução da absorção de água com o aumento da temperatura, sendo que a 950 °C a redução foi mais significativa. Todos os resultados encontrados de absorção de água estão de acordo com as normas vigentes regulamentadas pela ABNT para telhas. A NBR 15310 indica que o índice de absorção d'água deve ser inferior a 20% para telhas.

4.2.4 Porosidade Aparente

A Figura 42 e a Tabela 14 mostram os resultados da porosidade aparente das argilas AA, AM, AF, AT e as formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Figura 42 – Gráfico da Porosidade Aparente das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 14 – Porosidade Aparente das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Argilas/Formulações	Temperaturas			
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
AF	21,40%	19,30%	15,30%	20,40%
AM	20,50%	9,90%	13,20%	16,00%
AA	21,30%	25,90%	23,10%	23,70%
AT	27,40%	28,70%	30,10%	27,80%
M1	22,00%	23,40%	13,90%	17,90%
M2	25,10%	26,00%	19,50%	16,50%
M3	22,60%	17,90%	17,20%	13,10%

Fonte: Autor (2014)

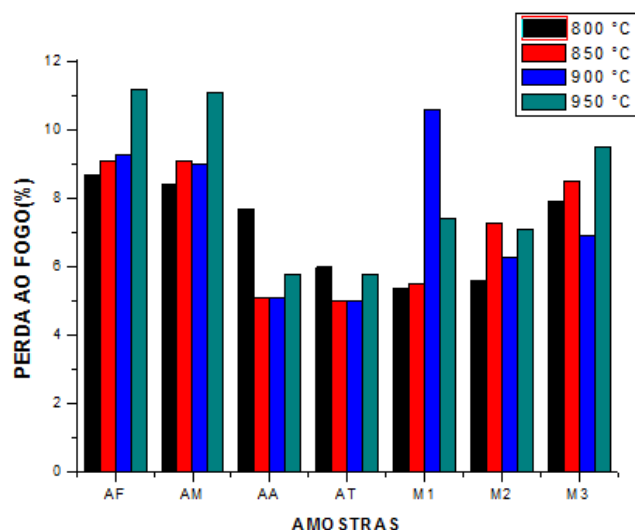
A porosidade aparente tem relação direta com a absorção de água, comprovado pelos resultados anteriormente discutidos AA. A argila AT foi a que apresentou um maior valor de porosidade aparente, em especial na temperatura de 850 °C. As formulações M1, M2 e M3 tiveram comportamentos semelhantes onde os dados indicam uma redução da porosidade aparente com o aumento da temperatura, sendo que a 950 °C a redução foi mais significativa. Todas as formulações tiveram valores de porosidade aparente menores do que os valores apresentados pela argila AT.

Esses resultados corroboram os da absorção de água, onde foi verificada a rápida eliminação dos espaços vazios da peça com o incremento da temperatura. Durante a queima, o material fundente promoveu a formação de fase líquida de baixa viscosidade em temperatura mais baixa. Esse líquido tende a preencher os espaços vazios entre o material inerte do corpo de prova, reduzindo ou até mesmo eliminando totalmente a porosidade do corpo cerâmico.

4.2.5 Perda ao Fogo

A Figura 43 e Tabela 15 mostram os resultados da perda ao fogo das argilas AA, AM, AF, AT e as formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Figura 43 – Gráfico da Perda ao Fogo das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 15 – Perda ao Fogo das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Argilas/Formulações	Temperaturas			
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
AF	8,70%	9,10%	9,30%	11,20%
AM	8,40%	9,10%	9,00%	11,10%
AA	7,70%	5,10%	5,10%	5,80%
AT	6,00%	5,00%	5,00%	5,80%
M1	5,40%	5,50%	10,60%	7,40%
M2	5,60%	7,30%	6,30%	7,10%
M3	7,90%	8,50%	6,90%	9,50%

Fonte: Autor (2014)

A perda ao fogo é a diminuição da massa da argila até um valor constante, o que indica uma perda de material relacionado ao aumento da temperatura. Indica o teor de matéria orgânica presente na argila e a quantidade de gás e vapor que são formados durante o aquecimento, resultante da decomposição dos carbonatos.

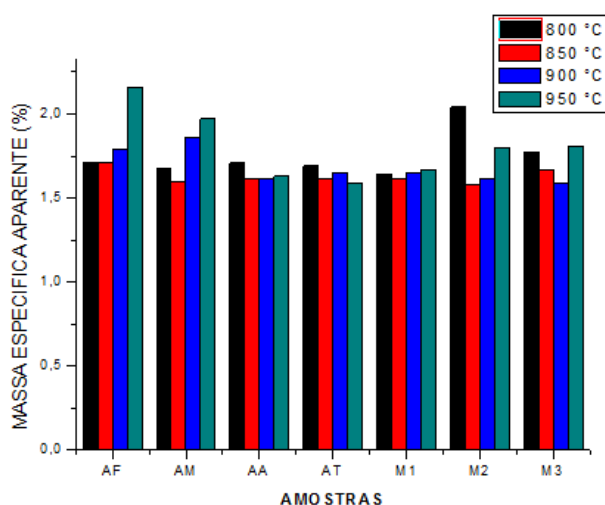
Os dados apresentados na Figura 43 e Tabela 15 evidenciam que a argila AT foi à matéria prima que mais perdeu massa, tal comportamento pode está relacionado a uma maior quantidade de materia orgânica em sua composição, corroborando com os resultados de EDS e FR-X. Houve uma diminuição gradativa da massa em todas as argilas individuais e formulações com o aumento da temperatura.

Sabendo que a faixa ideal da perda ao fogo segundo SENAI (2006) é de 6% a 16%, constatou-se que a todas as análises estão de acordo com o padrão estabelecido.

4.2.6 Massa Específica Aparente

A Figura 44 e Tabela 16 mostram os resultados da massa específica aparente - MEA das argilas AA, AM, AF, AT e as formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Figura 44 – Gráfico da Massa Específica Aparente das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 16 – Massa Específica Aparente das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Argilas/Formulações	Temperaturas			
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
AF	1,70%	1,71%	1,79%	2,16%
AM	1,68%	1,60%	1,86%	1,97%
AA	1,71%	1,61%	1,61%	1,63%
AT	1,69%	1,61%	1,65%	1,59%
M1	1,64%	1,61%	1,65%	1,67%
M2	2,04%	1,58%	1,61%	1,80%
M3	1,77%	1,67%	1,59%	1,81%

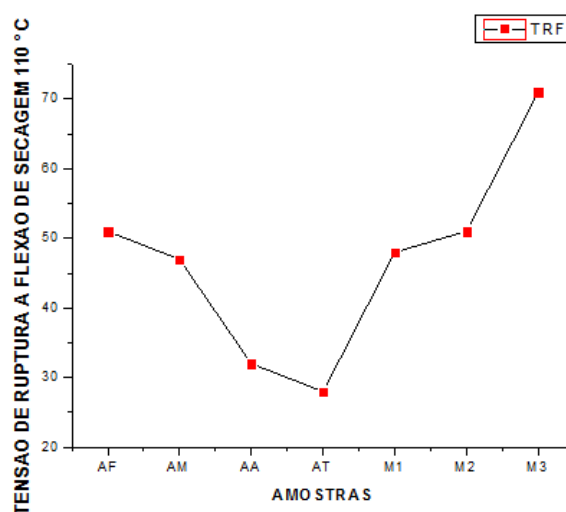
Fonte: Autor (2014)

Os resultados obtidos para a massa específica aparente, de acordo com a Tabela 16 e Figura 44, observou-se de forma geral, um aumento em seus valores com o incremento da temperatura, corroborando estes resultados com os resultados de PA. Quanto maior a densidade do corpo cerâmico menos espaços vazios no interior da peça. Neste caso, uma provável predominância de sinterização por fluxo viscoso (vitificação) contribuiu na densificação das peças. Os maiores resultados foram obtidos a 950 °C, nesta temperatura a fase líquida é menos viscosa, o que contribui com seu espalhamento e preenchimento dos espaços vazios no interior da peça cerâmica.

4.2.7 Tensão de Ruptura a Flexão após Secagem a 110°C

A Figura 45 e Tabela 17 mostram os resultados da tensão de ruptura à flexão de secagem a 110 °C das argilas AA, AM, AF, AT e as formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Figura 45 – Gráfico Tensão de Ruptura a Flexão após Secagem a 110°C das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 17 – Tensão de Ruptura a Flexão de Secagem a 110 °C em Kgf/cm² das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Argilas/Formulações (Kgf/cm ²)	
AF	51,00
AM	47,00
AA	32,00
AT	28,00
M1	48,00
M2	51,00
M3	71,00

Fonte: Autor (2014)

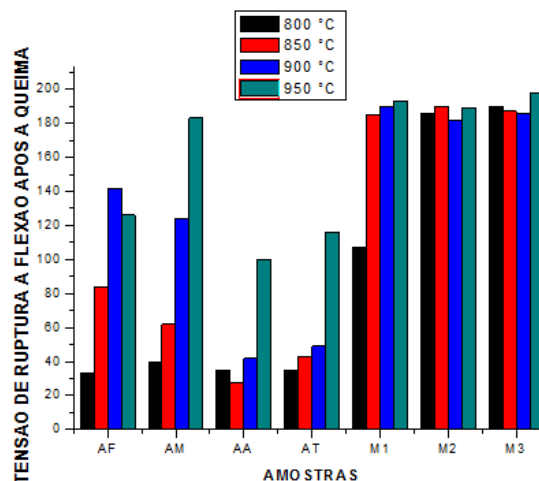
De acordo com os resultados da TRF após secagem (110 °C), as argilas AA, AM e AF, bem como as formulações M1, M2 e M3, tiveram seus valores de TRF após secagem dentro do mínimo estabelecido para telhas que segundo a

NBR 13816:1997 é de 30 kgf/cm², esse valor é o necessário para que ocorra o manuseio das peças para os demais procedimentos fabris, evitando assim que as peças sofram danos. A argila AT apresentou menor valor de TRF após secagem, esse comportamento pode está relacionado à natureza do silício presente na amostra, por este se tratar de um mineral não plástico e por uma granulometria mais grosseira da fração não argilosa do material que pode comprometer o empacotamento das partículas na hora da conformação dos corpos de prova. Os resultados de TRF após secagem a 110 °C corroboram com os resultados das análises de plasticidade e micrografias das amostras analisadas.

4.2.8 Tensão de Ruptura a Flexão após Queima

A Figura 46 e Tabela 18 mostram os resultados da tensão de ruptura a flexão após a queima C das argilas AA, AM, AF, AT e as formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

Figura 46– Gráfico da Tensão de Ruptura a Flexão após Queima das argilas AT, AA, AM, AF e formulações M1, M2 e M3.



Fonte: Autor (2014)

Tabela 18 – Tensão de Ruptura a Flexão após a queima em Kgf/cm² das argilas AM, AF, AA, AT e formulações M1, M2 e M3 nas temperaturas estudadas.

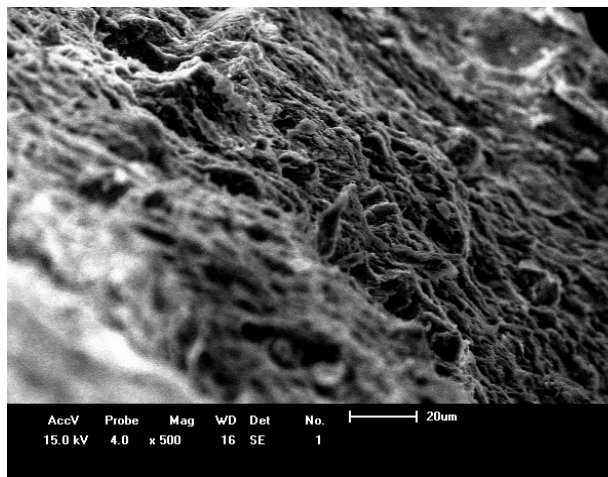
Argilas/ Formulações	Temperaturas			
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
AF	33,00 Kgf/cm ²	84,00 Kgf/cm ²	142,00 Kgf/cm ²	126,00 Kgf/cm ²
AM	40,00 Kgf/cm ²	62,00 Kgf/cm ²	124,00 Kgf/cm ²	183,00 Kgf/cm ²
AA	35,00 Kgf/cm ²	28,00 Kgf/cm ²	42,00 Kgf/cm ²	100,00 Kgf/cm ²
AT	35,00 Kgf/cm ²	43,00 Kgf/cm ²	49,00 Kgf/cm ²	116,00 Kgf/cm ²
M1	107,00 Kgf/cm ²	185,00 Kgf/cm ²	190,00 Kgf/cm ²	193,00 Kgf/cm ²
M2	186,00 Kgf/cm ²	190,00 Kgf/cm ²	182,00 Kgf/cm ²	189,00 Kgf/cm ²
M3	190,00 Kgf/cm ²	187,00 Kgf/cm ²	186,00 Kgf/cm ²	198,00 Kgf/cm ²

Fonte: Autor (2014)

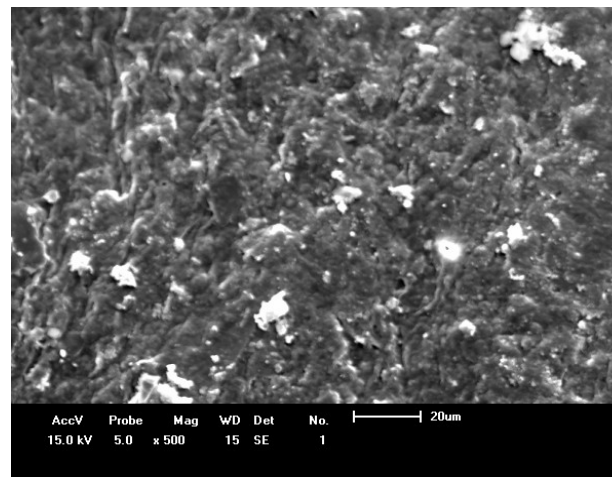
A resistência mecânica apresentada pelas argilas individuais e formulações foi crescente à medida que se aumentou a temperatura. O aumento da resistência com o aumento da temperatura ocorre devido à redução da porosidade e da microestrutura formada no processo de sinterização, como a fase vítrea que proporciona maior resistência ao corpo cerâmico. Observou-se que as formulações apresentaram um aumento acentuado de TRF em relação às argilas individuais, em média a 800 °C houve um aumento de 450,34%, 850 °C o aumento foi 345,32%, a 900 °C de 207,02% e a 950 °C o aumento foi de 147,30%, esses resultados corroboram com os resultados da análise de PA, pois, quanto menor a PA maior TRF de queima. Todas as argilas e formulações apresentadas estão dentro do padrão estabelecidos para telhas que segundo a ABNT NBR 13816:1997 é de 30 kgf/cm².

4.3 MEV/EDS dos Corpos de Prova Padrão Sinterizados a 950 °C

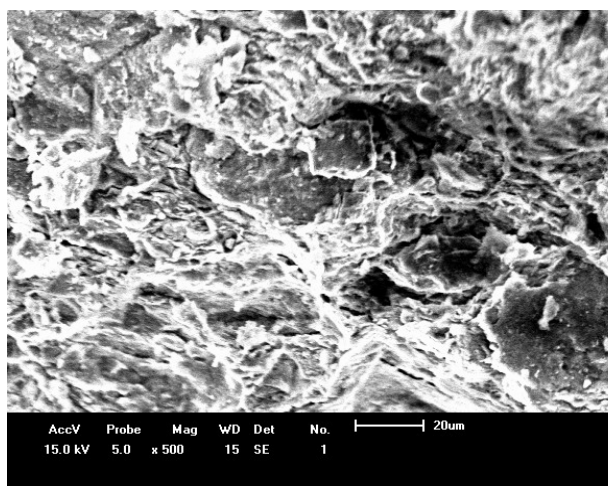
Figura 47 – Micrografias dos corpos de prova das argilas AF, AM, AA e AT sinterizados 950 °C com aumento de 500x.



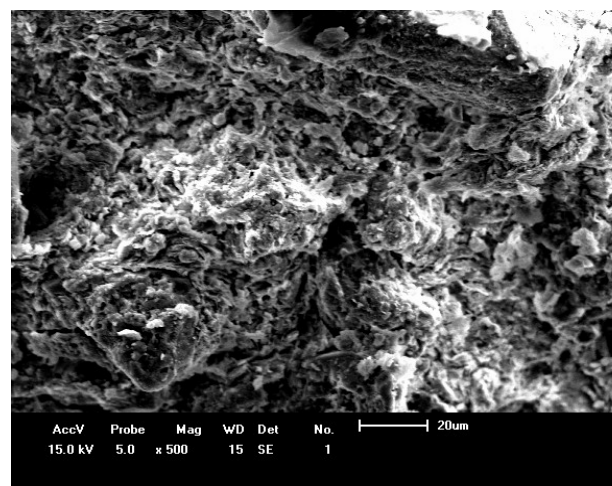
Argila Forte Sinterizada com aumento de 500x



Argila Média Sinterizada com aumento de 500x



Argila Amarela Sinterizada com aumento de 500x



Argila Taguá Sinterizada com aumento de 500x

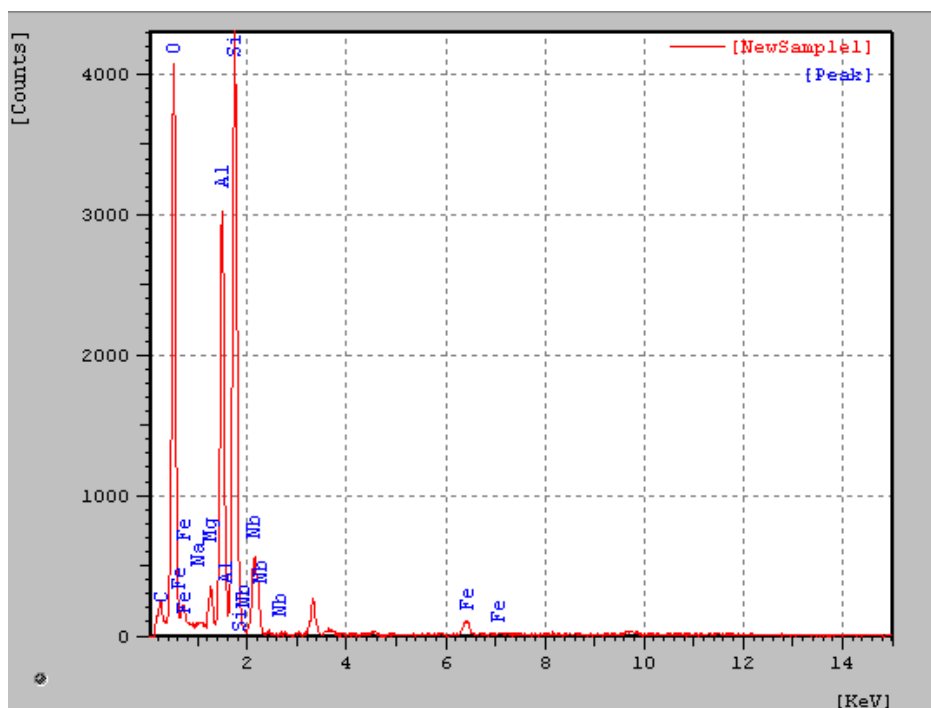
Fonte: Autor (2014)

De acordo com as micrografias obtidas através do MEV dos corpos de prova sinterizados das argilas padrão a 950 °C, apresentados na Figura 47,

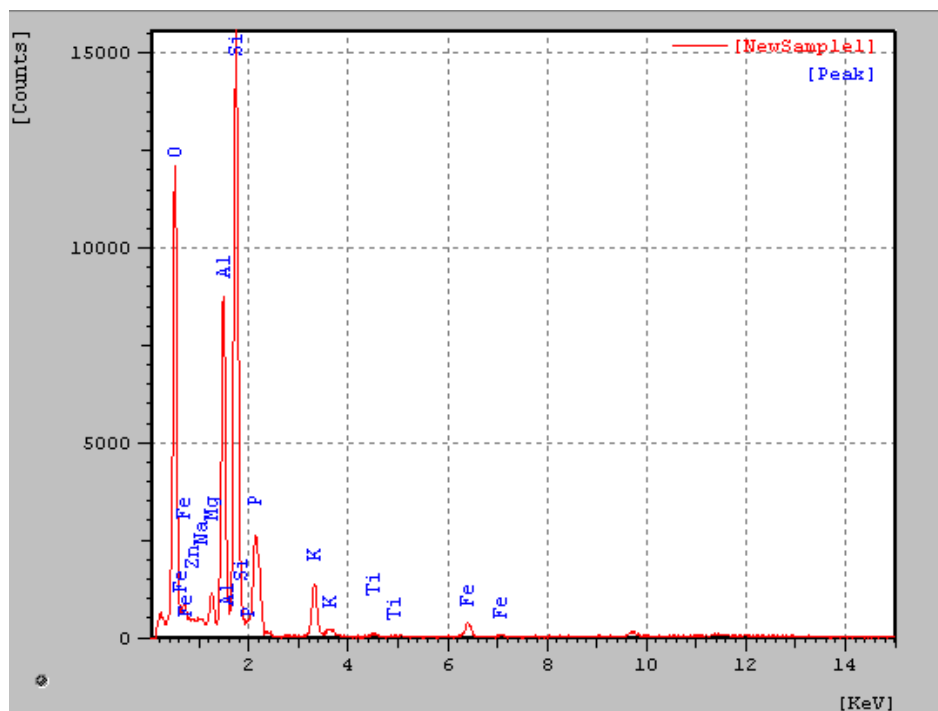
verifica-se que a superfície externa da Argila Média apresenta textura mais lisa do que a superfície interna das Argilas Forte, Amarela e Taguá, a superfície interna apresenta maior quantidade de poros, não ocorrendo a interconectividade dos mesmos. A maior porosidade da superfície interna está relacionada ao surgimento de bolhas de gases originados no processo de fabricação. Os resultados das micrografias corroboram com os resultados da análise de PA.

Nos gráficos apresentados na técnica EDS verifica-se, no geral, que as argilas expandidas apresentam grande incidência dos elementos O, Si, Al e Fe. O alto teor do oxigênio pode ser explicado pela sua presença na estrutura cristalina dos óxidos e silicatos que compõem as amostras. Segue Figura 48:

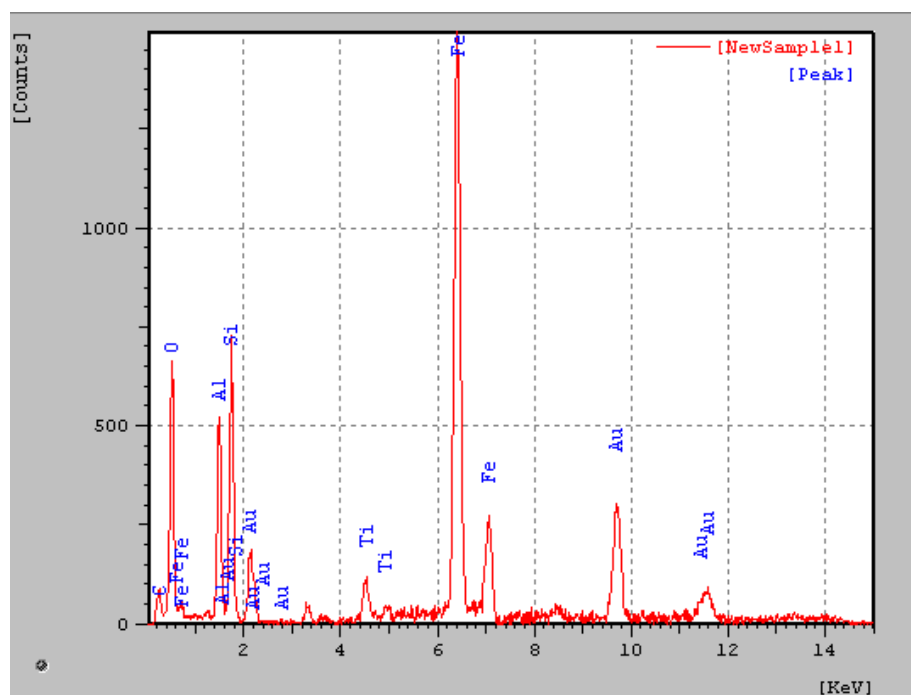
Figura 48 – Diagramas EDS dos corpos de prova sinterizados a 950 °C das argilas AF (a), AM (b), AA (c) e AT (d).



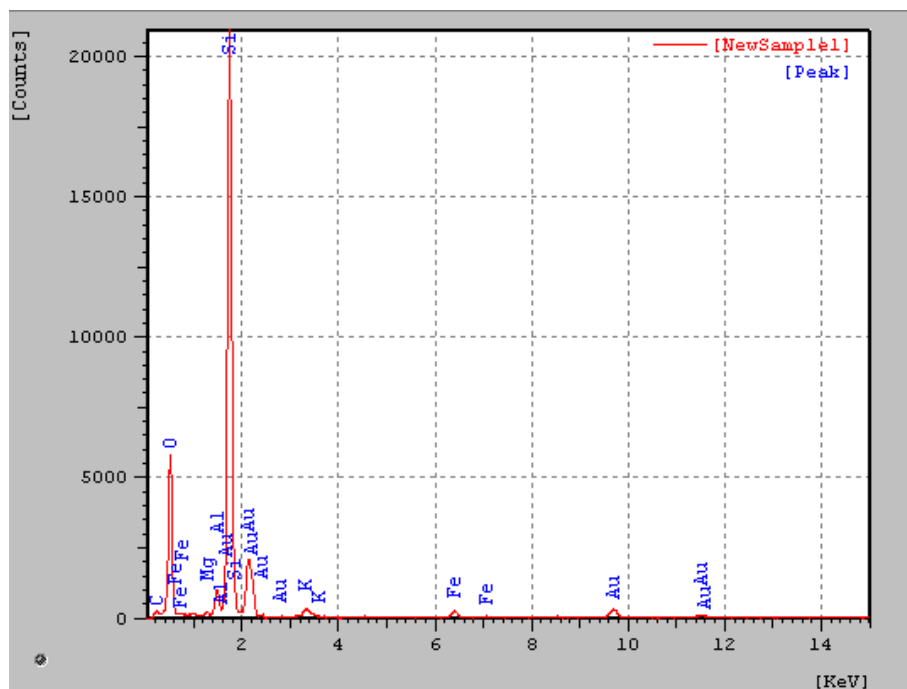
Argila Forte Sinterizada a 950 °C(a)



Argila Média Sinterizada a 950 °C(b)



Argila Amarela Sinterizada a 950 °C (c)

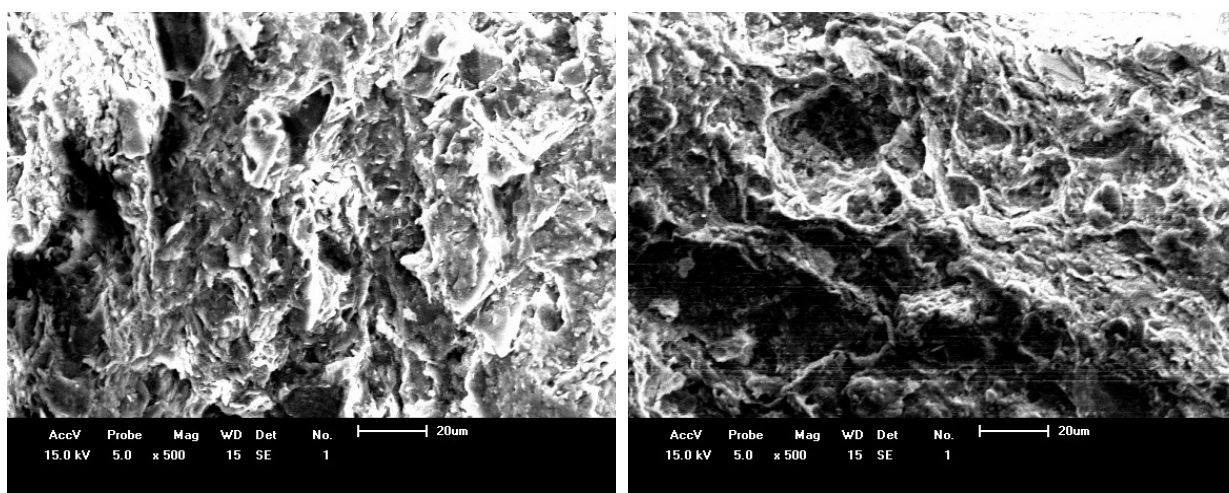


Argila Taguá Sinterizada a 950 °C (d)

Fonte: Autor (2014)

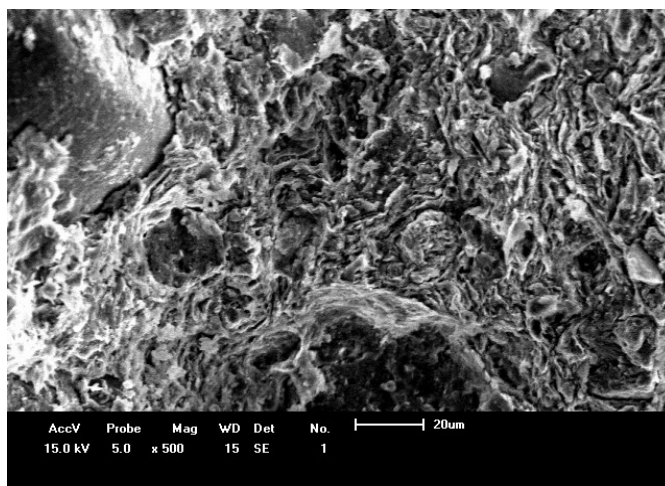
4.3.1 MEV/EDS dos Corpos de Prova Confeccionados das Formulações Sinterizadas a 950 °C

Figura 49 – Micrografias dos corpos de prova das formulações sinterizados 950 °C com aumento de 500x.



Formulação M1 a 950 °C com aumento de 500x

Formulação M2 a 950 °C com aumento de 500x



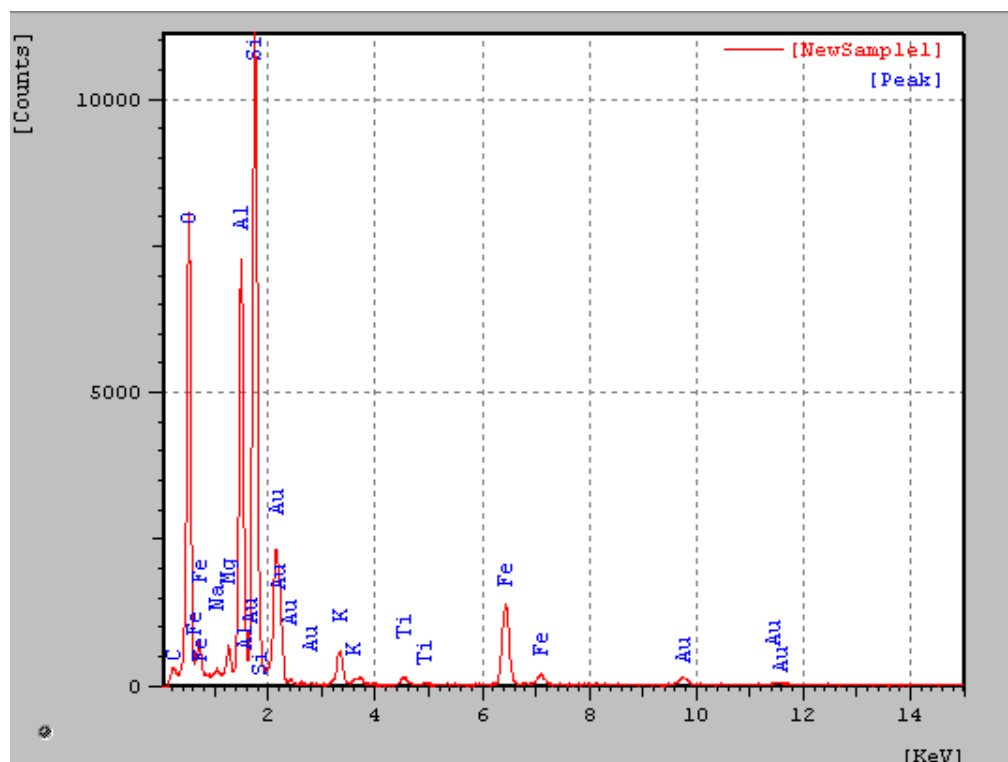
Formulação M3 a 950 °C com aumento de 500x

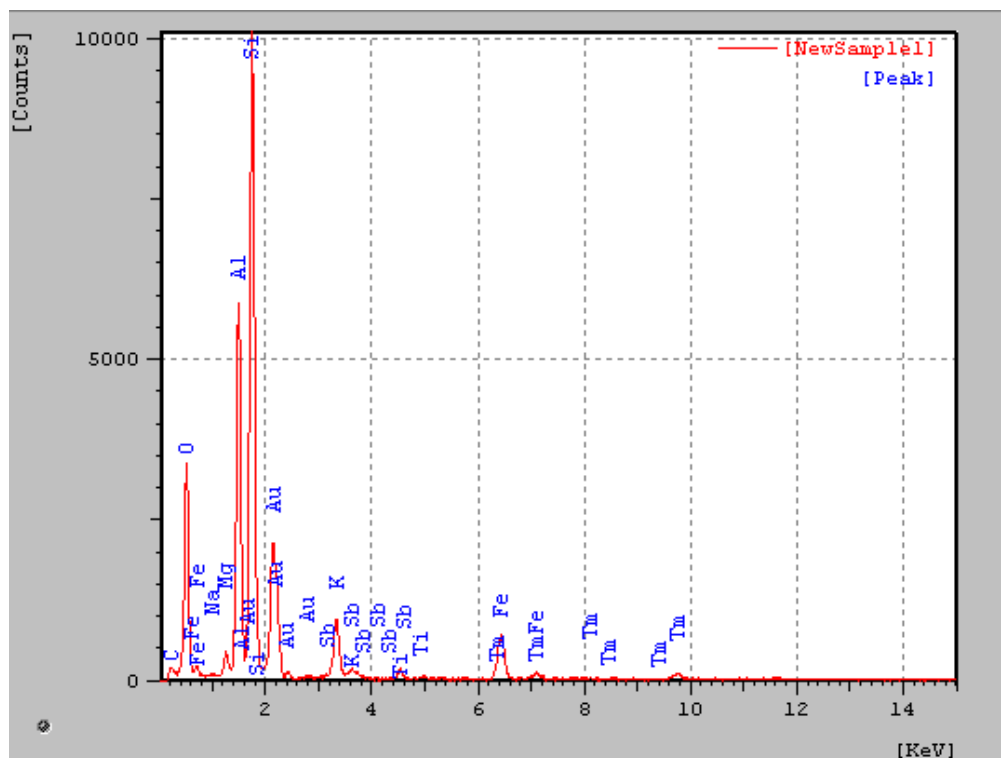
Fonte: Autor (2014)

De acordo com as micrografias obtidas através do MEV dos corpos de prova sinterizados das formulações M1, M2 e M3 a 950 °C de modo geral verifica-se a presença dos componentes característicos da matriz argilosa representados por Si, Fe, Al e O, a presença desses elementos é comprovada nos seus respectivos EDS. As estruturas lamelares das formulações e a presença de potássio, observados por EDS, indica a presença de montmorilonita e partículas de quartzo. Observaram-se poros mais arredondados nas micrografias das formulações em especial na formulação M2, que pode ser indicativo de uma queima mais pronunciada e consequentemente uma TRF de queima maior. Os resultados das micrografias corroboram com os de TRF de queima.

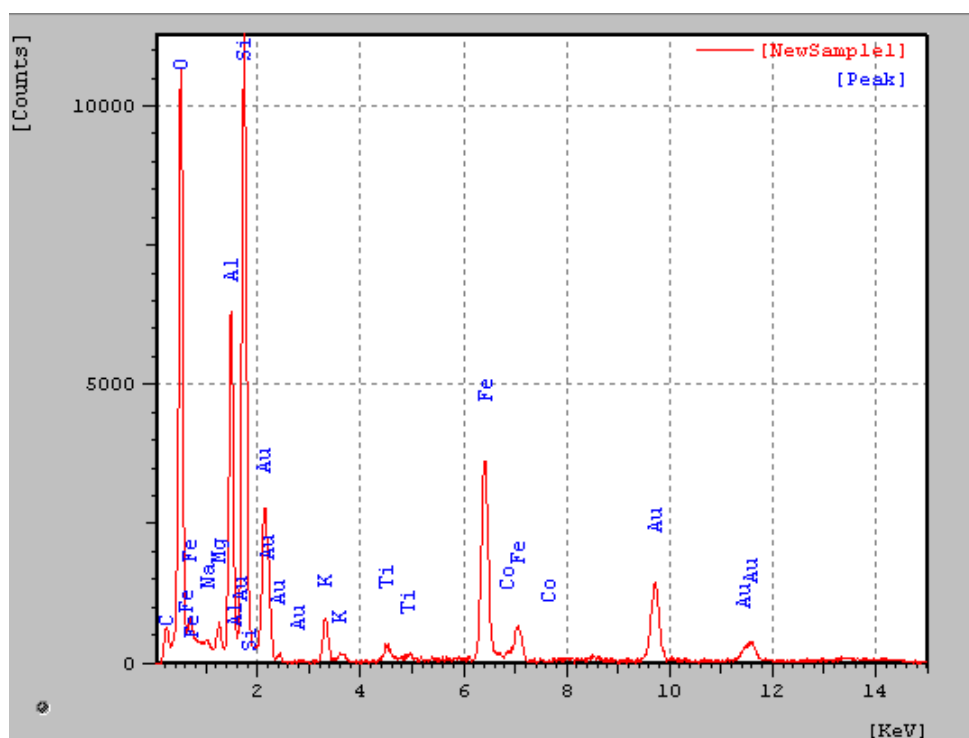
Nos gráficos apresentados na técnica EDS verifica-se, no geral, comprovam as micrografias confirmando a presença em maior intensidade dos elementos que as formulações apresentam grande incidência dos elementos O, Si, Al e Fe. O alto teor do oxigênio pode ser explicado pela sua presença na estrutura cristalina dos óxidos e silicatos que compõem as amostras. A presença do elemento Ouro (Au) se deve a utilização da fita para metalização das amostras, e a presença do elemento Túlio (Tm) no EDS da formulação M2, é apenas outra indicação da presença de Au da metalização das amostras. Segue Figura 50:

Figura 50 – Diagramas EDS dos corpos de prova sinterizados a 950 °C das argilas AF (a), AM (b), AA (c) e AT (d).

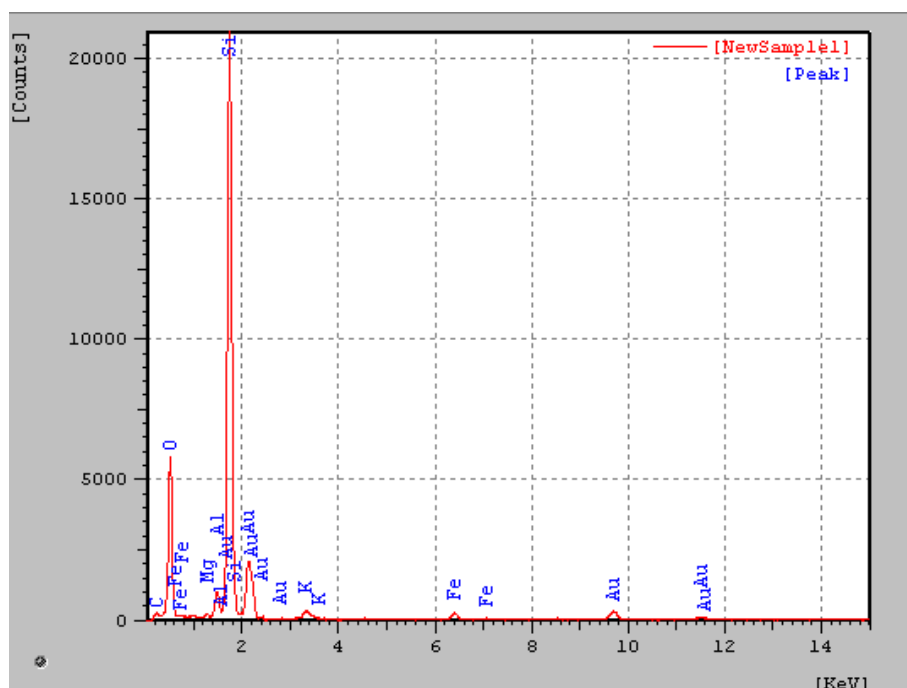




EDS Formulação M2 (b)



EDS Formulação M3 (c)



Argila Taguá (d)

Fonte: Autor (2014)

4.4 Análise Macroestrutural dos Corpos de Prova Queimados

As Figuras 51, 52, 53, 54, 55, 56 e 57 mostram a análise macroestrutural dos corpos-de-prova de todas as argilas e formulações em função da temperatura de queima.

Nota-se que nas argilas e formulações em todas as temperaturas não foram manifestados defeitos, não houve comprometimento da estética e cor do corpo cerâmico.

Figura 51 – Corpos de Prova da Argila AA nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 52 – Corpos de Prova da Argila AM nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 53 – Corpos de Prova da Argila AT nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



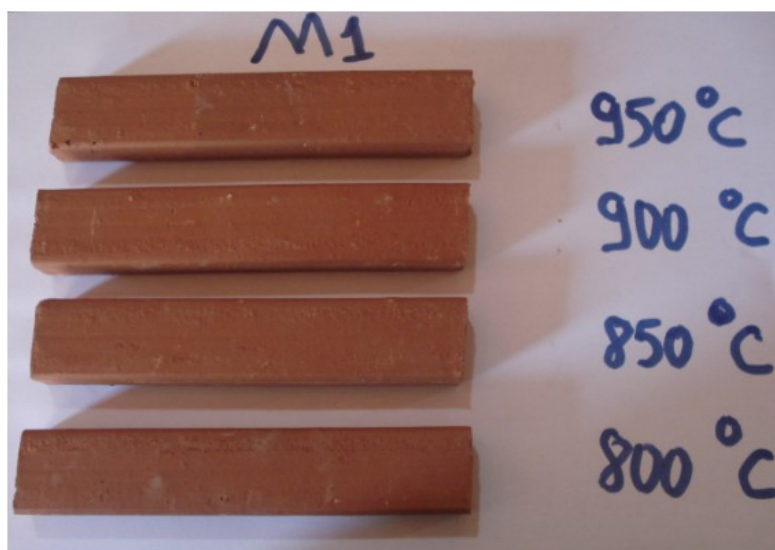
Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 54 – Corpos de Prova da Argila AF nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 55 – Corpos de Prova da Formulação M1 nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 56 – Corpos de Prova da Formulação M2 nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio Autor (2014)

Figura 57 – Corpos de Prova da Formulação M3 nas temperaturas 950 °C, 900 °C, 850 °C e 800 °C.



Fonte: Próprio Autor (2014)

Capítulo V

Conclusões

5.0 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- As matérias primas analisadas possuem plenas condições de serem utilizadas na fabricação de produtos na indústria de cerâmica vermelha, através de formulações que contenham material plástico e não plástico;
- As argilas caracterizadas são Montmorillonita que por sua estrutura lamelar requerem um cuidado maior no preparo da massa para a conformação das peças devido à quantidade de água contida nas mesmas;
- As argilas caracterizadas apresentam características químicas semelhantes, grandes quantidades de óxido de ferro, óxido de silício e de matéria orgânica;
- A presença da argila AT nas formulações funciona como um agente redutor da plasticidade das argilas AA, AF e AM;
- As formulações M1, M2 e M3 tiveram comportamentos semelhantes em relação a uma redução da absorção de água com o aumento da temperatura. Todas as formulações e argilas tiveram seus valores de absorção de água de acordo com a norma NBR 15310;
- Todas as argilas e formulações apresentaram TRF de queima dentro do padrão estabelecido para telhas na NBR 13816:1997 que é de 30 kgf/cm²;
- Todas as formulações apresentaram um aumento acentuado de TRF em relação às argilas individuais, em 800 °C houve um aumento de 450,34%, 850 °C o aumento foi 345,32%, a 900 °C de 207,02% e a 950 °C o aumento foi de 147,30%;
- Não foi constatada uma formulação ideal para ser utilizada como padrão de qualidade, pois, variáveis de processamento como, taxa de aquecimento mais elevadas, maiores pressões de compactação, maior temperatura de patamar de queima, podem influenciar diretamente nas propriedades tecnológicas, porém a formulação M3 foi a que apresentou um maior valor de TRF de queima, sendo considerada a de melhor desempenho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o efeito da granulometria e da composição granulométrica a fim de se obter massas cerâmicas de queima rápida;
- Estudar os efeitos da introdução de um desplastificante, como por exemplo, a areia, como redutor da plasticidade das argilas estudadas;
- Estudar a influência de outras variáveis de processamento, como pressão de compactação, teor de umidade, diferentes ciclos de queima nas propriedades finais das argilas estudadas;
- Estudar a adição de resíduos industriais na massa cerâmica a fim de minimizar os impactos ambientais e o custo gerado por perda de produção;
- Estudar os efeitos da argila taguá utilizada como redutor de plasticidade das demais argilas;
- Estudar o efeito do tempo de estocagem das argilas na redução da matéria orgânica presente nas mesmas;
- Caracterizar mineralogicamente as jazidas de argilas contidas às margens do rio Parnaíba;
- Analisar a influência do excesso de óxidos de ferro das argilas estudadas na temperatura interna de queima dos corpos cerâmicos;
- Investigar a influência de diferentes tempos de secagem dos corpos cerâmicos na queima e a influência desta variável nas propriedades tecnológicas dos produtos finais;
- Investigar a influência do método de conformação nas propriedades tecnológicas das formulações.

REFERÊNCIAS

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica. **Informações técnicas – definição e classificação.** Brasil, 2002. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acessado em: julho de 2014.

ABC - Associação Brasileira de Cerâmica. **Cerâmica no Brasil – números do setor–cerâmica vermelha.** Brasil, 2002. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acessado em: julho de 2014.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **NBR 8497: Ensaio de Determinação de absorção de Água dos Blocos e Tijolos.** Rio de Janeiro, 1984.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: **NBR 6458 – Solo - Determinação do Limite de Liquidez,** Rio de Janeiro, 1984.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: **NBR 7180 – Solo - Determinação do Limite de Plasticidade,** Rio de Janeiro, 1984.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: **NBR 13816. Placas Cerâmicas para Revestimento,** Rio de Janeiro, 1997.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas- **NBR 15270: Blocos cerâmicos para alvenaria, especificação,** Rio de Janeiro 2005.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas- **NBR 15310: Telhas, especificação,** Rio de Janeiro 2005.

ALBARO, J. L. A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação.** Cerâmica Industrial, 5, 6 (2000), 14.

ALBARO, J. L. A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: descrição da etapa de prensagem.** Cerâmica Industrial, 6, 3 (2001), 26.

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Disponível em: <<http://www.anicer.com.br>>. Acesso em: janeiro 2014.

BARBA, A; FELIU, C. **Matérias-primas para la fabricación de soportes de balbosas cerámicas.** 1 ed. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica – AICE, 1997, 290p.

BACCAN, N; ANDRADE, J.C. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** 3 ed. Edgard blucher, 2001.

BEZERRA, F. D. **Perfil da indústria cerâmica vermelha do Nordeste.** Anais: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Paulo-SP.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Surface modification of clay minerals.** Applied Clay Science, v. 19, p. 1-3, 2001.

BNP – Banco do Nordes do Brasil. **Informe setorial cerâmica vermelha 2010.** http://www.bnb.gob.br/content/aplicacao/etene/docs/ano4_n21_informe_setorial_ceramica_vermelha.pdf>Acesso em janeiro de 2014.

CABRAL JUNIOR, M.; MOTA, J.F.M.; ALMEIDA, A.S.; SINTONI, A.; SUSLICK, S. **Arranjos produtivos minero-cerâmicos e o desenvolvimento econômico: Caso APL de Socorro – SP.** Cerâmica Industrial, 11, p. 24-29, 2006.

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

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

CEPRO – Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí. **Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí**. Teresina – PI: Fundação CEPRO, 2005.

CETEM-Centro de Tecnologia Mineral. **Argila para Cerâmica Vermelha**, 2008. Disponível em <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-185-00.pdf>> Acesso em dezembro de 2013.

COSTANZO, P. M. **Baseline studies of the clay minerals society source clays: Introduction**. Clay and Clays Minerals, v. 49, n. 5, p. 372-373, 2001.

CORREIA, S.L. **Desenvolvimento de Metodologia de Formulação de Massas Cerâmicas Triaxiais Utilizando Delineamento de Misturas e Otimização**, 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DEER, W.A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Mineral**, Longman Group Ltd, p. 340-355, London, 1975.

DEER, W.A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**, 2 ed. USA: Paperback, 1992, 695p.

DONDI, M. **Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados**. Revista Cerâmica Industrial, v.11 nº3, Maio/Junho, pág. 36-40, 2006.

DUTRA, R.P.S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural**. 2007, 138p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/PPGEM Natal-RN.

FACINCANI, E. **Tecnologia cerâmica – I laterizi**. Itália, Gruppo Editorial e Faenza Editrice. Faenza. Seconda edizione. 267p,1992.

GESICKI, A.L.D.; BOGGIANI, P.C.; SALVATTI, A.R. **Cerâmica Industrial**, 7 (2002), 44.

GRUN, E. **Caracterização de argilas provenientes de Canelinha/SC e estudo de formulação de massas cerâmicas**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

GRUN, e. *et al.* **Definição de Parâmetros para a Formulação de Misturas de Argilas Vermelhas**, In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, 2005.

INT – Instituto Nacional de Tecnologia. **Panorama de Indústria Cerâmica Vermelha no Brasil**, Rio de Janeiro, 2012.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23^a ed., Porto Alegre, Artmed Editora S.A. 2012. 706 p.

LEITE, S.Q.M; COLODETE, C.H. A.; DIEGUEZ., L.C. **Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego de método ditionito-citrato-bicarbonato**. Química Nova, v. 23, p. 297, 2000.

LOLLI, L.; NASSETTI, G.; MARINO, L.F.B. **A preparação a seco de massas cerâmicas**. Cerâmica Industrial, v.5, p.23-27, 2000.

LOPES, J.L.; ACCHAR, W. **Estudo as propriedades físicas e mecânicas de blocos sinterizados à lenha e a gás natural**. In: Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006. Anais. p. 1556-1564.

MACEDO, R. M. P. R. **Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas**, 2007, 117p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/PPgCEM, Natal-RN.

MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. *Cerâmica*. **47** (2001)77.

MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica**. *Cerâmica*, 55, p. 163-169, 2009.

MORAIS, D. M.; SPOSTO R. M., **Propriedades Tecnológicas e Mineralógicas das Argilas e suas Influências na Qualidade de Blocos Cerâmicos de Vedação que Abastecem o Mercado do Distrito Federal**. *Cerâmica industrial*, São Paulo, v. 11, n. 5, p.35-38, 2006.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL, M.J. **As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos**, *Cerâmica Industrial*, v. 6, p. 28-31, Março/Abril, 2001.

MOTTA, J.F.M.; ZANARDO, A.; CABRAL JR., M.; TANNO, L. C. E CUCHIERATO, G.. **As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins**. *Cerâmica Industrial*, vol.9, nº2, p. 33-46, 2004.

NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. Editora Edgar Blucher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1973.

OLIVEIRA, A. P. N. *et al.* **Matérias-Primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final**, *Cerâmica Informação*, v. 10, p.57-65, 2000.

OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; PIZETE, J. CASAGRANDE, M. **matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de**

construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. Cerâmica Informação, n. 10, p. 57-65, 2000.

OLIVEIRA, K. R. B. **Avaliação dos blocos cerâmicos produzidos para a região metropolitana de Goiana - GO.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

PAULETTI, M.C. **Modelo para introdução de nova tecnologia em agrupamentos de micro e pequenas empresas: Estudo de caso das indústrias de cerâmica vermelha no vale do rio tijucas.** 2001, 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis-SC.

PÉREZ, C. A. S.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. **Caracterização de massas cerâmicas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha em São Domingos do Sul – RS.** Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 15, nº 1, p. 38-43, 2010.

PETRUCCI, E.G. R. **Materiais de Construção.** 11^a ed. Porto Alegre: Globo, 435p 1998.

PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, G.S. **A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha.** Cerâmica Industrial, São Paulo, v.2, n.2, p.31-35, 1997.

RIBEIRO, M.J.; FERREIRA, A.A.L.; LABRINCHA, J.A. **Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmica vermelha.** Cerâmica Industrial, v. 8, p. 37-42, 2003.

RIBEIRO, C. G.; CORREIA, M.G.; FERREIRA, L.G.; GONÇALVES, A.M.; RIBEIRO, M.J.P.; FERREIA, A.A.L. **Estudo sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila.** Cerâmica Industrial, v.9, p.1-4, 2004.

RUIZ, M.S. Argilas – perfil 4, capítulo IV, In: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, **Mercado Produtor Mineral do Estado de São Paulo – Levantamento e Análise**. Pró-Minério – programa de desenvolvimento dos recursos minerais. São Paulo, p: 61-86, 1990.

SANTOS P. S. **Tecnologia De Argilas: Aplicada as argilas brasileiras**. São Paulo: Ed Edgard Blucher LTDA, 1975. v. 1. p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1992. 408p., v.2.

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

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

SCHWOB. **Perspectivas de difusão do gás natural na indústria brasileira de cerâmica vermelha**, 2007. Dissertação (Mestrado em planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SEBRAE – MG. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Cerâmica vermelha Setores estratégicos – **O segmento da cerâmica vermelha - 2005**. Disponível em: <<http://www.sebraemg.com.br>>. Acessado em março de 2014.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Cerâmica vermelha: estudo de mercado SEBRAE/ESPM 2008**: relatório completo. [S.l.], 2008. Disponível em: <[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/C5B4284E12896289832574C1004E55DA/\\$File/NT00038DAA.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/C5B4284E12896289832574C1004E55DA/$File/NT00038DAA.pdf)>. Acesso em fevereiro de 2013.

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Departamento Regional do Piauí. **Especial de Tecnologia em Cerâmica Vermelha. Teresina – PI, 2006.**

SENAI- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Departamento Regional do Piauí. **Bases para o Aprimoramento Competitivo de Pequenos Empreendimentos Oleiro – Cerâmicos.** Teresina – PI, 2006.

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Departamento Regional do Piauí. **Ensaio Cerâmicos** – Teresina – PI, 2010.

SOARES, R. A. L. **Influência do teor de calcário no comportamento físico, mecânico e microestrutural de cerâmicas estruturais.** 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/PPGEM, Natal-RN.

TUBINO, L.V.B.; BORBA, P. **Etapas do processo cerâmico e sua influência no produto final – massa, extrusão, secagem e queima,** SENAI-RS. 18. (Dossiê Técnico do Centro de Educação Profissional SENAI Nilo Bettanin), 2006.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos,** Editora Edgard Blucher, São Paulo, p.318, 1973.

VARELA, MÁRCIO LUÍS. **Desenvolvimento de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilomineral.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

VIEIRA, C. M. F.; PINHEIRO, R. M. **Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha.** Cerâmica [online], v.57, n. 343, p.319-323, 2011.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S.N. **Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha através da Curva de Bigot**, Cerâmica Industrial, Janeiro/Fevereiro, 2003.

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

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

ZANDONADI, A.R. 1998. **Fundamentos da tecnologia cerâmica: programa de treinamento para terceiros países**, São Paulo: IPT/JICA. 112p. (Apostila de curso de treinamento em tecnologia cerâmica, inédito).

ZANDONADI, A. R. 1996. **Cerâmica Estrutural**. In: Anuário Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: ABC, 154p.