

**AVALIAÇÃO DO CICLO DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES
TÉCNOLÓGICAS DE CERÂMICA VERMELHA**

CARLOS ALBERTO DE OLIVEIRA GUIMARÃES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
ABRIL – 2017**

AVALIAÇÃO DO CICLO DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CERÂMICA VERMELHA

CARLOS ALBERTO DE OLIVEIRA GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: **Prof. D.Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
ABRIL – 2017

AVALIAÇÃO DO CICLO DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CERÂMICA VERMELHA

CARLOS ALBERTO DE OLIVEIRA GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. D.Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira

Aprovado em 12 de Abril de 2017.

Comissão Examinadora:

Prof. José Nilson França de Holanda (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF

Prof^a. Rosane da Silva Toledo Manhães (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) – UENF

Prof^a. Regina Maria Pinheiro - (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - IFF

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF
Orientador

DEDICATÓRIA

À minha esposa TATIANA, pelo amor, compreensão e dedicação.

Às minhas filhas ALICE, CAROLINA e MARIA FERNANDA, pela paciência
diante das intermináveis horas de ausência.

Aos meus irmãos EMA ROSA, JOSÉ ANTÔNIO, RANGEL, ROZILDA e à
minha cunhada LUCINEIA por sempre acreditarem em mim.

À minha mãe MARIA DA PENHA GUIMARÃES (in memoriam), pelo
exemplo de vida, amor incondicional e dedicação. Obrigado por tudo!
Saudades eternas!

AGRADECIMENTOS

A DEUS, que todos os dias de minha vida me deu forças para nunca desistir.

Ao meu orientador, Prof. D. Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira, pela oportunidade de trabalho conjunto e as sempre valiosas orientações sem as quais não teria sido possível a realização desta dissertação.

À Prof^a. D. Sc. Rosane da Silva Toledo Manhães e ao Prof. D Sc. José Nilson França de Holanda, pelas excelentes sugestões e observações na execução deste trabalho.

A Rodolfo Azevedo Gama, pelo fornecimento das argilas utilizadas na pesquisa.

Aos meus colegas de mestrado Lucas e Geovana pela amizade e companheirismo na realização dos ensaios de laboratório.

Aos meus amigos Evanildo e Suzana, que me acompanharam nessa trajetória e torceram por mim.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta Dissertação de Mestrado.

“Há mais pessoas que desistem, do que pessoas que fracassam!”
Henry Ford

Resumo da dissertação de mestrado apresentada ao CCT - UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

AVALIAÇÃO DO CICLO DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE CERÂMICA VERMELHA

Carlos Alberto de Oliveira Guimarães

12 de abril de 2017

Orientador: Prof. D. Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira

No setor de cerâmica vermelha pouco se tem pesquisado sobre a possibilidade de utilização de ciclos de queima mais rápidos e eficientes. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do ciclo de queima sobre algumas propriedades tecnológicas de duas massas argilosas utilizadas na região de Campos dos Goytacazes-RJ. Inicialmente, as massas cerâmicas foram submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, química e física. Foram preparados corpos de prova por extrusão e queimados com taxas de aquecimento de 2, 15 e 30 °C/min e temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. As propriedades avaliadas foram absorção de água, retração linear, massa específica aparente, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. Os resultados mostraram que a massa a qual obteve melhor empacotamento também apresentou maior tendência ao defeito “coração negro”, nos ciclos de queima mais rápidos. Os resultados experimentais também indicaram que, dentre as taxas de aquecimento estudadas, a taxa de 15 °C/min é a mais favorável às propriedades tecnológicas avaliadas em ambas as massas.

Abstract of dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master Degree in Materials Engineering and Science.

EVALUATION OF THE CYCLE OF BURNING IN THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF RED CERAMICS

Carlos Alberto de Oliveira Guimarães

12 de abril de 2017

Advisor:: Prof. D.Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira

The red ceramics sector has little researched about the possibility of using faster and more efficient firing cycles. In this context, the purpose of this research was to evaluate the influence of the burning cycle on some technological properties of two clayey mass used in Campos dos Goytacazes/RJ region. Initially the ceramic mass were submitted to mineralogical, chemical and physical characterization tests. The samples were prepared, extruded and burnt with heating rates of 2, 15 and 30 °C/min and temperatures of 800, 900 and 1000 °C. The evaluated properties were water absorption, linear shrinkage, apparent specific mass, apparent porosity and flexural rupture strength. Results showed that the mass that had the best packing also presented greater tendency to the defect "black heart", at the fast burning cycles. The experimental results also showed that, among the heating rates studied, the rate 15° C/min is more propitious to the technological properties evaluated in both masses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Difractogramas de Raios X de algumas argilas de Campos dos Goytacazes/RJ.	23
Figura 2 - Localização de argilas de Campos dos Goytacazes no Diagrama de Winkler.....	25
Figura 3 - Etapas básicas nos processos de produção de cerâmicas vermelha...28	
Figura 4 - Esquema de uma extrusora.....	30
Figura 5 - Boquilha para extrusão de tijolo.....	30
Figura 6 - Contração dos minerais argilosos durante a secagem.	33
Figura 7 - Curva de Bigot.	34
Figura 8 - Esquema de sinterização.....	35
Figura 9 - Curva de queima	39
Figura 10 - Difractograma de Raios X das matérias-primas.	43
Figura 11 - Plasticidade das composições experimentais.....	45
Figura 12 - RLQ em distintos ciclos de queima.....	46
Figura 13 - Absorção de água em diferentes ciclos de queima.....	46
Figura 14 - Resistência mecânica à flexão em distintos ciclos de queima.....	46
Figura 15 - Densidade aparente (g/cm ³) para os distintos ciclos de queima.....	47
Figura 16 - Corpos de prova queimados a 950 °C / 90min.	47
Figura 17 - Difractograma de Raios X da amostra de argila vermelha	48
Figura 18 - Retração linear em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.	49
Figura 19 - Absorção de água em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.	50
Figura 20 - Porosidade aparente em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.	50
Figura 21 - Densidade aparente em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.	51
Figura 22 - Tensão de ruptura à flexão em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.....	51
Figura 23 - Microestrutura de cerâmica vermelha queimada a 1000 °C em diferentes ciclos de queima: (a) 1 °C/min (ciclo de queima lenta); (b) 10 °C/min; e (c) 20 °C/min.....	52
Figura 24 - Padrão de difração de Raios X das matérias-primas (K: caulinita, Q: quartzo, M: montmorilonita, I: illita, A: albita).....	53
Figura 25 - Micrografias por MEV da matéria-prima "A": (a) ciclo de queima lenta e (b) ciclo de queima rápida (950 °C).	54
Figura 26 - Fluxograma da metodologia adotada na pesquisa.	55
Figura 27 - Matérias-primas utilizadas na pesquisa.	56
Figura 28 - Extrusora laboratorial.....	60
Figura 29 - Curvas de queima (tempo na temperatura de patamar - a: 180 min; b: 5 min).....	62
Figura 30 - Difractograma de Raios X da massa MC.....	65

Figura 31 - Difratoograma de Raios X da massa MV.....	66
Figura 32 - Curvas dilatométricas das massas estudadas.....	69
Figura 33 - Localização das massas cerâmicas no diagrama de Winkler.....	72
Figura 34 - Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das massas cerâmicas estudadas.....	73
Figura 35 – Massa específica aparente – (a) a seco, (b) relativa.....	75
Figura 36 - Curvas de Bigot das massa MC e MV.	77
Figura 37 - Absorção de água em função da taxa de aquecimento e da temperatura das amostras estudadas.	79
Figura 38 - Porosidade aparente das MC e MV em função da taxa de aquecimento e da temperatura de queima.	81
Figura 39 - Massa específica das amostras estudadas em função da taxa de aquecimento e da temperatura de queima.	83
Figura 40 - Retração linear na queima das peças cerâmicas estudadas em função da taxa de aquecimento e da temperatura de queima.	84
Figura 41 - Curvas de gresificação das massas cerâmicas estudadas: (a) MC e (b) MV.	85
Figura 42 - Tensão de ruptura à flexão na queima das massas estudadas.....	87
Figura 43 - Comparação entre a tensão de ruptura à flexão e a absorção de água das massas estudadas: (a) MC e (b) MV	88
Figura 44 - Corpos de prova seccionados após secagem e depois de queimados	89
Figura 45 - Imagens da microscopia óptica da massa MC queimada com taxa de 2 °C/min (1 e 2 – 800 °C; 3 e 4 – 900 °C; 5 e 6 – 1000 °C).....	91
Figura 46 - Imagens da microscopia óptica da massa MC queimada com taxa de 15 °C/min (7 e 8 - 800 °C; 9 e 10 – 900 °C; 11 e 12 – 1000 °C).....	92
Figura 47 - Imagens da microscopia óptica da massa MC queimada com taxa de 30 °C/min (13 e 14 – 800 °C; 15 e 16 – 900 °C; 17 e 18 – 1000 °C).....	93
Figura 48 - Imagens da microscopia óptica da massa MV queimada com taxa de 2 °C/min (1 e 2 – 800 °C; 3 e 4 – 900 °C; 5 e 6 – 1000 °C).....	95
Figura 49 - Imagens da microscopia óptica da massa MV queimada com taxa de 15 °C/min (7 e 8 – 800 °C; 9 e 10 – 900 °C; 11 e 12 – 1000 °C).....	96
Figura 50 - Imagens da microscopia óptica da massa MV queimada com taxa de 15 °C/min (13 e 14 – 800 °C; 15 e 16 – 900 °C; 17 e 18 – 1000 °C).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas e características do processo de fabricação da indústria de cerâmica vermelha.	20
Tabela 2 - Típica composição química de uma argila (% em peso).....	22
Tabela 3 - Composição química de algumas argilas de Campos dos Goytacazes – RJ.	26
Tabela 4 - Tempos habituais de queima.	40
Tabela 5 - Adequação aos requisitos tecnológicos.	42
Tabela 6 - Análise química das amostras.	44
Tabela 7 - Resultados do ensaio de dilatométrica.	44
Tabela 8 - Percentuais retidos de tamanho de partícula.	45
Tabela 9 - Limites de Atterberg.	45
Tabela 10 - Composição química da argila vermelha usada (% em peso).	48
Tabela 11 - Características físicas da amostra.	49
Tabela 12 - Propriedades tecnológicas das peças de cerâmica vermelha secadas a 110 °C.....	49
Tabela 13 - Composição química, diâmetro inferior a 2 µm, diâmetro médio (dM) e índice de plasticidade (IP) das matérias-primas.	53
Tabela 14 - Propriedades tecnológicas das argilas: queima tradicional.....	54
Tabela 15 - Propriedades tecnológicas das argilas: queima rápida.	54
Tabela 16 - Tempos dos ciclos de queima (frio a frio).	62
Tabela 17 - Composição química das massas cerâmicas estudadas.	67
Tabela 18 - Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas.....	71
Tabela 19 - Limites de Atterberg das massas estudadas.	72
Tabela 20 - Massa específica aparente a úmido/seco e a massa específica real dos grãos das massas estudadas.	74
Tabela 21 - Absorção de água dos corpos de prova das massas estudadas (MC e MV).	77
Tabela 22 - Porosidade aparente dos corpos de prova das massas estudadas (MC e MV).	79
Tabela 23 - Massa específica aparente (em %) das massas estudadas após a queima.....	82
Tabela 24 - Retração linear na queima (em %) das peças estudadas.....	83
Tabela 25 - Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova queimados.	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Aspectos gerais.....	14
1.2 Objetivos	16
1.3 Justificativas.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Materiais cerâmicos	17
2.2 Cerâmica vermelha	18
2.3 Massas utilizadas em cerâmica vermelha.....	18
2.4 Matérias-primas utilizadas na composição de massas para cerâmica vermelha	19
2.4.1 Matéria-prima plástica	20
2.4.1.1 Argila	20
2.4.1.1.1 Argilas e massas cerâmicas de Campos Goytacazes.....	22
2.4.2 Matérias-primas não plásticas.....	26
2.5 Processamento cerâmico.....	28
2.5.1 Preparação da matéria-prima.....	29
2.5.2 Conformação das peças	29
2.5.2.1 Extrusão e corte	29
2.5.2.2 Prensagem.....	31
2.5.3 Processamento térmico.....	31
2.5.3.1 Secagem	31
2.5.3.1.1 Retração linear de secagem	32
2.5.3.2 Queima.....	34
2.5.3.2.1 Curva de queima teórica	37
2.5.3.2.2 Queima lenta (Tradicional)	39
2.5.3.2.3 Queima rápida.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Coleta e beneficiamento das amostras e preparação das massas	56
3.1.1 Coleta das amostras	56
3.1.2 Beneficiamento das amostras	57
3.1.3 Preparação das massas.....	57
3.2 Caracterização das massas	57
3.2.1 Análise química	58
3.2.2 Teor de matéria orgânica	58
3.2.3 Análise mineralógica	58
3.2.4 Análise dilatométrica	58
3.2.5 Análise granulométrica.....	59
3.2.6 Diagrama de Winkler.....	59
3.2.7 Plasticidade.....	59
3.3 Conformação dos corpos de prova	60
3.4 Propriedades após extrusão	60
3.4.1 Massa específica aparente	60
3.4.2 Massa específica relativa	60
3.4.3 Retração linear de secagem	61
3.4.3.1 Curva de Bigot	61
3.5 Queima.....	61

3.6	Propriedades após queima	62
3.6.1	Retração linear na queima	62
3.6.2	Massa específica aparente após a queima	63
3.6.3	Absorção de água e Porosidade aparente	63
3.6.5	Análise microestrutural	64
3.6.5.1	Microscopia ótica	64
3.7	Tratamento estatístico dos dados	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Caracterização das massas cerâmicas	65
4.1.1	Análise mineralógica por difração de Raios X	65
4.1.2	Análise química	67
4.1.3	Análise dilatométrica	68
4.1.4	Análise granulométrica	71
4.1.4	Plasticidade	72
4.2	Propriedades tecnológicas a seco	74
4.2.1	Massa específica aparente a úmido, massa específica aparente a seco e massa específica aparente relativa dos corpos de prova.	74
4.2.2	Retração linear de secagem	76
4.2.2.1	Curva de Bigot	76
4.3	Propriedades após queima	77
4.3.1	Absorção de água	77
4.3.2	Porosidade aparente	79
4.3.3	Massa específica aparente na queima	81
4.3.4	Retração linear na queima	83
4.3.5	Curvas de gresificação	85
4.3.6	Tensão de ruptura a flexão	86
4.3.7	Aspectos macrográficos das cerâmicas estudadas	88
4.3.8	Microscopia ótica	89
5	CONCLUSÕES	98
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

O setor cerâmico brasileiro encontra-se entre os maiores da categoria no mundo, tendo grande importância econômica para o país, tanto na geração de divisas como na geração de empregos e renda. Este setor é amplo e heterogêneo e, portanto, encontra-se dividido em diversos segmentos (abrasivos, biocerâmica, louças sanitárias, materiais refratários, cerâmica vermelha, revestimentos, cerâmicas de uso doméstico e afins, dentre outros). O segmento da cerâmica vermelha possui lugar de destaque nesse cenário, com uma participação de aproximadamente 7000 empresas, sendo, em sua maioria, micro e pequenas empresas de gestão familiar, que são responsáveis por quase 300 mil empregos diretos, 900 mil indiretos, com um faturamento anual de R\$ 18 bilhões (ANICER, 2016).

No município de Campos dos Goytacazes, norte do Estado do Rio de Janeiro, há um importante polo de cerâmica vermelha. Segundo o Instituto Nacional de Tecnologia - INT (2012), esse polo é o segundo maior produtor de cerâmica vermelha do país, superado, em número de empresas, apenas pelo polo localizado no estado de Santa Catarina/SC. As empresas produzem cerca de 90.000 milheiros/mês (média de 957 milheiros/empresa.mês), com predomínio na produção de blocos de vedação (80%).

O que motivou esta grande aglomeração industrial no município de Campos dos Goytacazes foi a farta disponibilidade de matéria-prima argilosa favorecida pela formação geológica da região com propriedades propícias à produção de cerâmica vermelha (AZEVEDO FILHO, 2010).

Segundo dados do Anuário Estatístico Cerâmico (2012), o consumo *per capita* de produtos do segmento cerâmica vermelha no Brasil teve um acréscimo na ordem de 350% entre os anos de 1990 e 2011. Atualmente, a indústria da construção civil brasileira, principal impulsionador do setor cerâmica vermelha nacional, acompanha a conjuntura desfavorável da economia do Brasil. Frente a esse panorama, é necessário que o setor de cerâmica vermelha enfrente a crise com estratégia. Reduzir os custos da produção, seja por otimização das

formulações de massas, seja por inovações tecnológicas no processamento, pode contribuir para manter-se competitivo neste mercado.

Neste contexto, segundo Dutra (2009), a inclusão da queima rápida é uma importante técnica de inovação em estudo de queima no segmento de cerâmica vermelha, podendo aumentar a produtividade, melhorar qualidade e, ainda, com possibilidade de reduzir o custo de produção.

Os materiais cerâmicos, geralmente, são fabricados a partir da composição de duas ou mais matérias-primas, além de aditivos e água ou outro meio (ABC, 2011). Após a devida preparação, a massa cerâmica é moldada e submetida à queima (sinterização) em altas temperaturas.

O processo de queima constitui uma etapa fundamental na produção de cerâmica vermelha e interfere de forma expressiva na qualidade do produto final (MÁS, 2006). Além disso, nessa fase do processamento ocorrem transformações de natureza irreversível na matéria-prima.

Segundo Holanda e Saleiro (2012), o ciclo de queima (tempo e temperatura de queima) e composição das matérias-primas são os principais fatores envolvidos no processo de produção de cerâmica vermelha.

O processo de queima rápida tem por finalidade gerar energia térmica em um forno e transmiti-la, de forma rápida e eficiente, da superfície ao interior do corpo cerâmico, acelerando as ações físicas e químicas (MENEZES, 2007; VERDUCH, 1984). A maior vantagem deste processo é a redução do tempo de ciclo de queima, cuja média é de 40 minutos, contra ciclos que chegam até 72 horas para queima tradicional. Adicionalmente, o processo de queima rápida pode proporcionar obtenção de peças cerâmicas com elevada resistência mecânica e baixa absorção de água (FACINCANI, 2002; MÁS, 2005; VIEIRA, 2002).

Atualmente, a maior parte da produção dos revestimentos cerâmicos é obtida através do processo de queima rápida em fornos a rolos. Também na produção de alguns tipos de telhas já se emprega o processo de queima rápida. Utilizando, porém, composições de massas e sistema de conformação das peças por prensagem via seca, típicos da produção de revestimento.

Não foram encontrados na literatura relatos da produção industrial utilizando a tecnologia de queima rápida de produtos cerâmicos com composição de massa e sistema de conformação típica da cerâmica vermelha, isto é, massa natural conformada por extrusão. No entanto vários autores demonstraram que a

tecnologia de queima rápida possui elevado potencial para otimizar o método de queima no segmento de cerâmica vermelha.

1.2 Objetivos

A presente dissertação tem como objetivos:

- Geral:

- Avaliar a influência do ciclo de queima sobre o comportamento de massas argilosas predominantes na região de Campos dos Goytacazes/RJ, utilizadas na produção de cerâmica vermelha.

- Específicos:

- Determinar as características físicas, químicas e mineralógicas, assim como as propriedades tecnológicas de duas massas cerâmicas.

- Identificar as possíveis diferenças nas propriedades das massas avaliadas e correlacioná-las com as características determinadas.

1.3 Justificativas

A qualidade dos produtos e os custos da produção estão diretamente relacionados com as características das matérias-primas e das técnicas empregadas no processamento. No contexto do processamento, busca-se com a inclusão da técnica de queima rápida da cerâmica vermelha, aumentar a produtividade, melhorar a qualidade e, ainda, com possibilidade de reduzir o custo de produção. Porém as reações químicas e físicas que ocorrem durante o processo de queima são diferentes em função do tipo de matéria-prima (argila) utilizada, fazendo-se necessário realizar um estudo individualizado de cada argila para que se possa adotar o ciclo de queima de forma mais adequada.

Assim, estabelecer parâmetros que possibilitem acelerar o processo de queima dos produtos de cerâmica vermelha fabricados a partir da matéria-prima existente em abundância, na região de Campos dos Goytacazes, poderá contribuir com o desenvolvimento do setor cerâmico regional.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais cerâmicos

Definir o termo "cerâmica" não é uma das tarefas mais simples, já que, dependendo do ponto de vista adotado, este poderá assumir múltiplos significados. Assim pode ser considerado do ponto de vista de um historiador, um cientista (físico, químico, etc.), um engenheiro ou um fabricante (BOCH e NIÈPCE, 2007).

A Associação Brasileira de Cerâmica (ABC) define o termo "cerâmica" como sendo todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após o tratamento térmico (queima) em temperaturas elevadas.

Os materiais cerâmicos são caracterizados, de um modo geral, por possuírem módulo de elasticidade muito elevado, comportamento frágil, alta dureza e características isolantes (térmico e elétrico). A resistência à tração desses materiais frágeis é bem inferior se comparada às respectivas resistências à compressão e módulo de ruptura. O alongamento plástico na temperatura ambiente é praticamente desprezível, no entanto cresce com o aumento da temperatura de ensaio (PADILHA, 2000).

No contexto do domínio tecnológico dos materiais cerâmicos, pode-se identificar dois grandes grupos: os cerâmicos avançados e os cerâmicos tradicionais.

O primeiro grupo dos materiais cerâmicos compreende os materiais modernos, como: cerâmicas piezelétricas, fibras ópticas, capacitores, biomateriais (próteses), produtos de alta resistência (ferramentas de corte e abrasivos), de alta temperatura (refratários para indústria cimentícia e metalúrgica), entre outros.

Por sua vez, o segundo grupo inclui os materiais tipicamente utilizados na construção civil, tais como: tijolo, telha, grés, azulejos e louças sanitárias. Ainda neste grupo encontram-se a porcelana elétrica, com forte aplicação na indústria elétrica, e os utensílios de mesa (CARTER e NORTON, 2007).

O grupo dos materiais cerâmicos tradicionais, é ainda, comumente subdividido em: cerâmica vermelha, cerâmica branca e vidros. Estes materiais estão associados principalmente aos minerais silicatados (CARTER e NORTON, 2007).

Devido à grande quantidade de silício e de oxigênio existentes na crosta terrestre e à alta resistência da ligação Si-O, a maioria dos minerais encontrados na natureza são silicatos (BOCH e NIÈPCE, 2007).

A argila foi, provavelmente, o primeiro material estrutural inorgânico a adquirir características totalmente novas como consequência de uma operação intencional realizada por seres humanos. Esta operação foi o tratamento térmico (queima) que deu origem aos utensílios como: potes, panelas e outros, tendo grande influência na vida e nos hábitos do homem (PADILHA, 2000).

Este foi possivelmente o começo da Engenharia de Materiais. Estima-se que isto tenha acontecido no oitavo milênio a.C. (KRANZBERG e SMITH, 1988).

2.2 Cerâmica vermelha

Cerâmica vermelha é a denominação atribuída aos materiais empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas e tubos/manilha) e, também, à argila expandida e a alguns utensílios de uso doméstico e afins. Estes materiais estão associados principalmente aos minerais silicatados, fazendo parte de sua composição três elementos básicos: a argila, a sílica e feldspato (CARTER e NORTON, 2007).

O óxido de ferro presente nas argilas é o que confere a cor avermelhada a muitos produtos cerâmicos (PADILHA, 2000).

Para Santos (1989), a denominação “cerâmica vermelha” não é precisa porque ela não indica nem a qualidade técnica do corpo cerâmico, nem uma exclusividade da cor avermelhada dos produtos cerâmicos, pois eles também existem em outras cores.

2.3 Massas utilizadas em cerâmica vermelha

Define-se como massa cerâmica a composição de matérias-primas convenientemente dosadas que, ao fim de todo o processamento, resulta em um corpo cerâmico. Este corpo cerâmico deve possuir as características técnicas e propriedades exigidas. No caso de uma única argila apresentar uma composição químico-mineralógica tal que a caracterize como uma massa cerâmica, esta é chamada de massa cerâmica “natural” (MINICHELLI e POLLIZZOT, 1993; VIEIRA, 2001).

Segundo Motta et al. (2001), a dosagem, em geral, é feita de forma empírica visando a uma composição de plasticidade e fusibilidade ideal, de modo a possibilitar uma fácil compactação e resistência mecânica na queima.

Para Coelho (2002); Bertuol (2003) e Vicenzi (1999), a massa para fabricação de produtos cerâmicos torna-se ideal quando preenche alguns requisitos, tais como: equilíbrio entre materiais plásticos e não plásticos, de modo a garantir a plasticidade exigida para a conformação e assegurar a adequada resistência mecânica a verde, bem como, quando possui uma adequada composição química e mineralógica de modo que as transformações físico-químicas, que têm funções durante o processo de queima, assegurem ao produto acabado as características desejadas.

2.4 Matérias-primas utilizadas na composição de massas para cerâmica vermelha

Segundo Correia et al. (2005), de acordo com a reação que os constituintes da cerâmica desencadeiam no decorrer do processamento e da forma como influenciam nas propriedades tecnológicas, os componentes da massa cerâmica podem ser: plásticos (argilas), fundentes (feldspato) e inertes (quartzo). Ainda que os três exerçam funções no decorrer de todo o processo produtivo, os plásticos são cruciais na fase de conformação, enquanto os não plásticos (fundentes e inertes) contribuem especialmente durante o processamento térmico.

A quantidade de cada um destes elementos promove uma série de possibilidades de propriedades mecânicas e, conseqüentemente, aplicações do material (CORREIA et al., 2005).

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

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas 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	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1000	1100
		Argila Comum	Argila Plástica	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcário	Quartzo	Outros									
Cerâmica Vermelha	Blocos, lajes	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: Adaptado de Zandonadi (1998).

2.4.1 Matéria-prima plástica

As matérias-primas plásticas têm como principal função proporcionar plasticidade à massa cerâmica, possibilitando uma adequada conformação, sendo representadas principalmente pelas argilas. Entende-se por plasticidade a propriedade que possui o material úmido de deformar-se sem romper quando é submetido a uma tensão, sendo que a deformação permanece quando cessada a tensão que atua sobre ele (SANTOS, 1989).

A deficiência de plasticidade na massa cerâmica provoca pouca resistência a cru, o que pode ser danoso nos processos não automatizados (com excessiva manipulação), enquanto que, se excessivamente plástica, causa trincas de secagem (MÁS, 2005).

2.4.1.1 Argila

A argila é a principal matéria-prima usada no processo de fabricação dos produtos de cerâmica vermelha. Argilas são silicatos de alumínio hidratados (argilominerais), podendo conter mais ou menos impurezas. Os tipos de argilas mais comuns são formados de folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor frequência, de magnésio e/ou ferro. As folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio encontram-se agrupadas nas unidades nas proporções 1:1 (TO) ou 2:1 (TOT). As argilas resultam de processos metamórficos, magmáticos, hidrotermais, diagenéticos e intempéricos, em que o feldspato era um mineral inicial importante (SHREVE & BRINK, 1977).

O principal argilomineral do grupo da esmectita é a montmorilonita, a qual apresenta como principal característica a capacidade de absorver moléculas de água. Isto causa uma dilatação higroscópica e elevada retração no resfriamento das peças queimadas (BARBA, 1997). Quando presentes em pequena quantidade, favorecem a plasticidade, facilitando a compactação e aumentando a resistência mecânica a verde.

Do ponto de vista tecnológico a argila é definida, segundo Pinto (1997), como sendo uma rocha finamente dividida, com elevado teor de partículas de tamanho inferiores a 2 μm constituídas em grande parte por argilominerais, podendo conter impurezas. Quando pulverizada com uma quantidade adequada de água, a argila desenvolve plasticidade. Além disso, após secagem e queima em temperaturas elevadas (geralmente acima de 800 $^{\circ}\text{C}$), adquire resistência mecânica.

O óxido de silício (SiO_2 - sílica) é o composto de maior abundância na argila, seguido pelo óxido de alumínio (Al_2O_3 - alumina) como o segundo de maior predominância. A concentração de alumina em uma argila é um indicativo da quantidade de argilominerais e da sua plasticidade (PEÇANHA JUNIOR, 2006).

A composição química das argilas é comumente apresentada na forma de óxidos (SÁNCHEZ et al., 1997, apud PEÇANHA JUNIOR, 2006), como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Típica composição química de uma argila (% em peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Perda ao fogo
44,70	29,03	9,15	1,34	0,28	1,09	1,55	0,40	12,11

Fonte: Peçanha Junior (2006).

2.4.1.1.1 Argilas e massas cerâmicas de Campos Goytacazes

Vários pesquisadores (ALEXANDRE, 1997; HOLANDA e SOUZA, 1999; VIEIRA, 2001) já estudaram detalhadamente e caracterizaram as argilas de Campos dos Goytacazes. Todos os resultados obtidos foram semelhantes e apontaram como principais características a predominância da caulinita, conforme mostram os difratogramas da Figura 1.

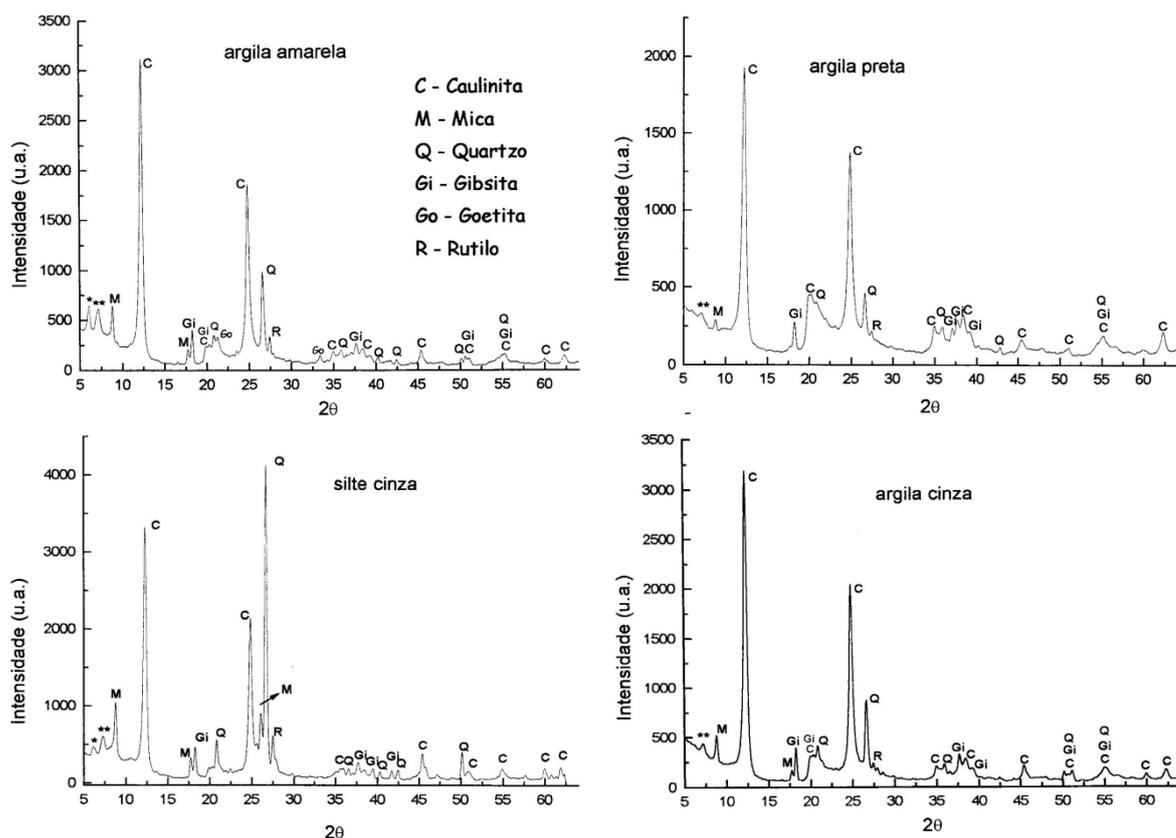


Figura 1 - Difratoogramas de Raios X de algumas argilas de Campos dos Goytacazes/RJ.
Fonte: Vieira (2001)

Além da natureza caulinitica das argilas, as massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes ainda são caracterizadas pelos seguintes fatores: alto teor de argilominerais, o que provoca alta plasticidade e elevada perda ao fogo e, conseqüentemente, aumento de porosidade; baixo teor de óxidos fundentes, o que não contribui na redução da temperatura para formação de fase líquida prejudicando a sinterização; e a presença da gibbsita, que também contribui para o aumento da perda ao fogo, bem como o aumento da refratariedade da massa cerâmica, necessitando de mais energia para consolidar as partículas (MONTEIRO et al., 2004).

Tais características constituem inconveniências na obtenção de produtos de maior exigência, como é o caso das telhas, que devem atender às especificações técnicas da NBR 15310 (2009) a qual define, por exemplo, para o parâmetro absorção de água, o máximo de 20%.

Geralmente, os ceramistas, a fim de adequarem as massas cerâmicas ao processo de conformação, utilizam dois tipos de argilas, as quais são

denominadas localmente por “fraca” ou “magra” e “forte” ou “gorda”. As argilas mais arenosas são denominadas de “fracas”. Já as argilas menos arenosas são denominadas de “fortes”. Uma argila “fraca” apresenta maior dificuldade de conformação por extrusão do que uma argila “forte” (VIEIRA, 2001).

Uma ferramenta de grande utilidade na formulação de massas de cerâmica vermelha é um diagrama ternário denominado Diagrama de Winkler, Figura 2, (PLACIDELLI e MELCHIADES, 1997) que indica regiões delimitadas que seriam adequadas para fabricação de cada produto cerâmico (a região D é adequada à fabricação de tijolos maciços; a região C é adequada à fabricação de tijolos furados; a região B é adequada à fabricação de telhas; e a região A é adequada a produtos de dificuldades de conformação, que necessitam de uma massa com elevada plasticidade).

O Diagrama de Winkler consiste em representar graficamente as frações granulométricas das partículas de uma massa cerâmica (argila, silte e areia). A fração $< 2 \mu\text{m}$ está relacionada com os argilominerais; a fração silte corresponde à faixa entre $2 - 20 \mu\text{m}$ e as partículas $> 20 \mu\text{m}$ são atribuídas em sua maioria ao quartzo (areia). Adicionalmente à presença dos minerais argilosos e areia, as argilas também contêm proporções de outras impurezas.

No Diagrama de Winkler, Figura 2, estão situadas diversas argilas de Campos dos Goytacazes estudadas por Vieira et al. (1999) e Vieira (1997). Observa-se que para fabricação de telhas é recomendável utilizar uma massa cerâmica que apresente fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) compreendida entre 30% e 40% em peso. Já para fabricação de tijolos furados, o percentual recomendável de fração argila está compreendido entre 20% e 30% em peso.

De acordo com o Diagrama de Winkler, mostrado na Figura 2, observa-se que as massas cerâmicas, tanto para telhas quanto para tijolos, localizam-se em regiões não adequadas. Estas massas, segundo o Diagrama, apresentam elevado percentual de fração $< 2 \mu\text{m}$ e, portanto, elevado percentual de minerais argilosos.

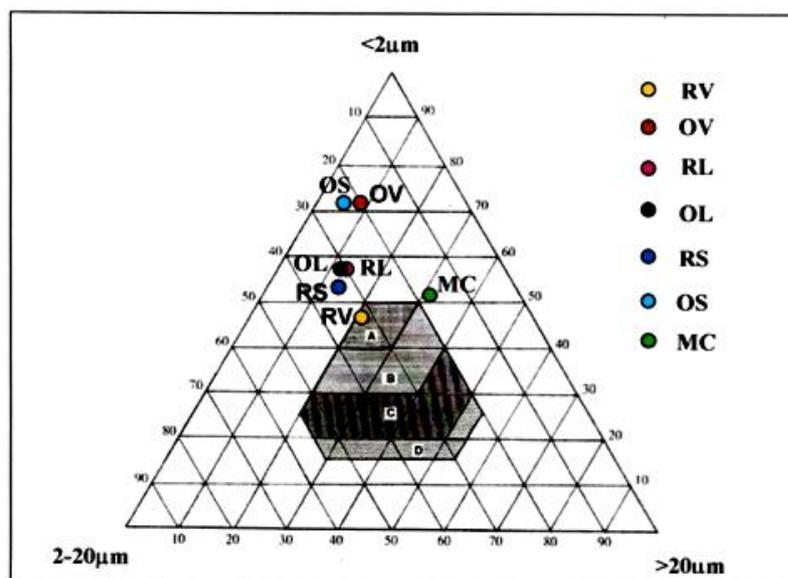


Figura 2 - Localização de argilas de Campos dos Goytacazes no Diagrama de Winkler.

Fonte: Vieira et al. (1999) e Vieira (1997).

A Tabela 3 apresenta a composição química de algumas argilas da região de Campos dos Goytacazes. Como se verifica, apesar da sílica (SiO_2) predominar na composição das argilas, com percentuais entre 40 e 55%, ainda assim o percentual é considerado baixo. Junto a este fato, a alumina (Al_2O_3) que se apresenta como o segundo maior percentual nas composições, encontra-se com valores elevados ($\geq 21\%$), inclusive, nas argilas que foram consideradas fracas.

Geralmente, grande parte do óxido de silício está associada à formação estrutural dos argilominerais. Entretanto, pode ser encontrado na forma de sílica.

A alta refratariedade destas argilas pode se dar em decorrência do elevado teor de óxido de alumínio (Al_2O_3), o que aumenta o consumo de energia para sinterização (MONTEIRO e VIEIRA, 2002). Podem-se ainda observar na Tabela 3, percentuais de óxido de ferro (Fe_2O_3) superiores 3% (o óxido de ferro é que promove a cor avermelhada dos produtos cerâmicos), e percentuais de óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) considerados baixos para cerâmica vermelha.

Tabela 3 - Composição química de algumas argilas de Campos dos Goytacazes – RJ.

Argilas	Composição (%p)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Forte 2 ⁽¹⁾	46,42	27,90	09,10	01,32	00,22	00,71	01,67	00,36	11,96
Forte 3 ⁽¹⁾	43,21	29,21	09,38	01,47	00,24	01,13	01,45	00,53	12,72
Forte 4 ⁽¹⁾	43,53	31,60	08,64	01,29	00,13	00,75	01,26	00,32	12,47
Forte 5 ⁽³⁾	42,09	30,90	10,92	01,28	00,13	00,74	01,04	00,32	12,55
Forte 6 ⁽⁴⁾	41,42	31,22	06,43	00,08	00,05	00,22	00,80	00,22	17,12
Forte 7 ⁽⁴⁾	42,27	30,14	06,42	00,77	00,06	00,27	01,16	00,32	15,06
Forte 8 ⁽⁴⁾	40,63	30,17	05,10	00,79	00,15	00,36	00,84	00,56	18,65
Fraca 2 ⁽²⁾	53,45	22,67	09,05	01,17	00,45	00,83	02,02	00,57	09,52
Fraca 3 ⁽⁴⁾	41,08	27,76	09,94	00,82	00,07	00,44	01,16	00,38	15,67
Fraca 4 ⁽⁴⁾	40,66	30,30	08,41	00,83	00,06	00,31	01,10	00,30	16,01
Fraca 5 ⁽⁴⁾	39,25	27,82	09,92	00,85	00,14	00,44	01,16	00,32	16,13
Amarela ⁽⁵⁾	44,70	29,03	09,15	01,34	00,28	01,09	01,55	00,40	12,11
Cinza ⁽⁵⁾	46,73	32,42	04,00	01,50	00,19	00,66	01,19	00,41	12,79
Preta ⁽⁵⁾	45,18	31,32	03,82	01,18	00,30	00,45	00,62	00,37	16,63
Amarela-acinzentada ⁽⁵⁾	44,07	29,97	09,15	01,36	00,22	01,04	01,44	00,47	12,03

⁽¹⁾SOUZA et al. (2005). ⁽²⁾SOUZA; HOLANDA (2012). ⁽³⁾MILHEIRO et al. (2005).

⁽⁴⁾MONTEIRO; VIEIRA (2004). ⁽⁵⁾VIEIRA (2001).

Fonte: Adaptado de Amaral (2016).

2.4.2 Matérias-primas não plásticas

Estes materiais trabalham em conjunto com os materiais plásticos controlando as transformações e deformações. Influenciam na etapa de conformação e contribuem para a redução da contração das peças, favorecendo a secagem (SOUZA, 2012).

Segundo Barba (1997), os materiais não plásticos podem se apresentar como: inertes, vitrificantes (fundentes) e como formadores de fases cristalinas.

Os componentes fundentes atuam na formação de fase líquida durante a queima, de modo suficiente para adquirir uma adequada resistência mecânica, estabilizam as fases amorfas originadas da decomposição dos argilominerais e também são responsáveis pela redução da absorção de água no produto final.

Os formadores de fase cristalina se decompõem durante a queima formando óxidos e o dióxido de carbono. Posteriormente, os óxidos reagem com o quartzo e o feldspato (com pequeno tamanho de partícula) com a sílica e alumina, procedentes da decomposição dos minerais argilosos, formando fases cristalinas.

Peçanha Junior (2006) lembra que a vitrificação não é atribuição exclusiva dos fundentes. Grande quantidade de fundentes associada à granulometria fina das argilas eleva a velocidade de vitrificação da peça.

As funções e as principais características de alguns compostos químicos encontrados nas argilas estão descritas a seguir (ABAJO, 2000):

- *Óxido de silício* - É um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre; forma, em geral, de 40% a 80% do total da matéria-prima da cerâmica; reduz a plasticidade e a retração; em percentuais elevados reduz a resistência mecânica; aumenta o coeficiente de dilatação; aumenta a permeabilidade da peça facilitando a secagem; pode aumentar ou não a refratariedade, se o tamanho dos grãos for pequeno tende a fundir-se e reagir com os outros constituintes da massa.
- *Óxido de ferro* - A presença do óxido de ferro nas argilas naturais é uma forma de impureza. Encontrado nas rochas ígneas, mistura-se com a caulinita e dá a coloração avermelhada ou amarelada da maioria das argilas (a intensidade da coloração vermelha depende da quantidade deste óxido na matéria-prima e a uniformidade da sua distribuição granulométrica). Às vezes sua presença é desejável. Quando em pequenas quantidades, (> 10%), reduz a refratariedade. Os principais tipos são: hematita (α - Fe_2O_3), goethita (α - FeOOH) e lepidocrocita (γ - FeOOH), além de outras formas combinadas, como a magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) (LEITE, 2000).
- *Dióxido de titânio* - Encontra-se na argila em percentuais de 0,1% a 0,4%, normalmente na forma de rutilo ou anatásio. O TiO_2 não é considerado como um corante do ponto de vista de cerâmica. Sua importância reside no fato que aumenta a intensidade da cor amarelada produzida por Fe_2O_3 (ABAJO, 2000).
- *Óxidos de cálcio e magnésio* - 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 modo geral ajustam a porosidade da peça, proporcionando e viabilizando um intervalo mais amplo de queima. A redução do tamanho de partículas possibilita a diminuição da temperatura de decomposição dos carbonatos,

umentando a reatividade da massa. Atua ainda reduzindo a expansão por umidade dos materiais.

- *Óxido de sódio e potássio (Na_2O/K_2O)* – Atuam como fundentes. O óxido de sódio encontra-se na faixa de 0,5%, enquanto o óxido de potássio entre 1,5% e 4%. Em argilas caulínicas, onde os percentuais destes óxidos somados não chegam a 2%, a temperatura de queima varia entre 900 e 1000 °C. Enquanto que, nas argilas ílíticas os percentuais superam 5% e as temperaturas variam entre 825 e 850 °C. A vitrificação dos óxidos Na_2O e K_2O iniciam a temperaturas relativamente baixas (700 °C), formando um vidro viscoso. A vitrificação prossegue gradualmente com o aumento da temperatura, acompanhada de uma retração proporcional.

2.5 Processamento cerâmico

O ponto de partida para qualquer que seja o sistema utilizado na produção da cerâmica vermelha é a preparação da massa cerâmica (mistura de matérias-primas) e, somente após o cuidadoso preparo da massa, tem-se o início do processo de transformações físico-químicas que segue até que produto final alcance as propriedades esperadas (ANDRADE, 2009).

Geralmente, a massa ideal é obtida com base na experiência acumulada visando adequar a trabalhabilidade da composição, permitindo o manuseio e propiciando resistência mecânica durante a queima (SEBRAE, 2008).

Na indústria da cerâmica vermelha, apesar dos variados processos produtivos, em qualquer que seja o processo (dos mais rudimentares aos mais automatizados), três etapas fundamentais estão sempre presentes, conforme apresentado na Figura 3.



Figura 3 - Etapas básicas nos processos de produção de cerâmicas vermelha.

Fonte: Adaptado de SBRT (2012).

2.5.1 Preparação da matéria-prima

O processo de preparação da matéria-prima é essencial para a qualidade do produto a ser fabricado. É possível subdividi-lo em duas etapas (MINEROPAR, 2007):

- Tratamento preliminar das matérias-primas: consiste nas ações e procedimentos externos, que antecedem o processamento no interior da fábrica.
- Tratamento pela ação dos equipamentos de fábrica: consiste de toda a sequência posterior de beneficiamento, como moagem, correção de umidade, estocagem intermediária, laminação fina, entre outras.

Conhecidos os constituintes das matérias-primas, é indispensável o seu beneficiamento adequado a fim de proceder à correção das propriedades de forma a possibilitar a sua conformação e garantir a qualidade final do produto cerâmico.

Quanto maior a qualidade requerida do produto cerâmico, maior deve ser o controle sobre os vários estágios de preparação e somente através de um controle contínuo é que a qualidade pode ser assegurada e mantida (GOODSON, 1962).

2.5.2 Conformação das peças

Uma vez preparada, a massa segue para a etapa de conformação que dará formato final ao produto.

Os métodos de conformação usados nas indústrias de cerâmica vermelha são:

- Extrusão e corte
- Prensagem

2.5.2.1 Extrusão e corte

A etapa de extrusão consiste em forçar a massa cerâmica, previamente desaerada, através de uma dada matriz (boquilha), utilizando um êmbolo ou um parafuso (BOCH e NIÈPCE, 2007), adquirindo assim a forma pré-determinada pela forma da matriz projetada para a peça.

A extrusora (maromba) é o equipamento encarregado pela condução, compactação e extrusão da massa cerâmica.

A Figura 4 apresenta um esquema da máquina de extrusão do tipo parafuso (maromba), sendo esta a mais utilizada.

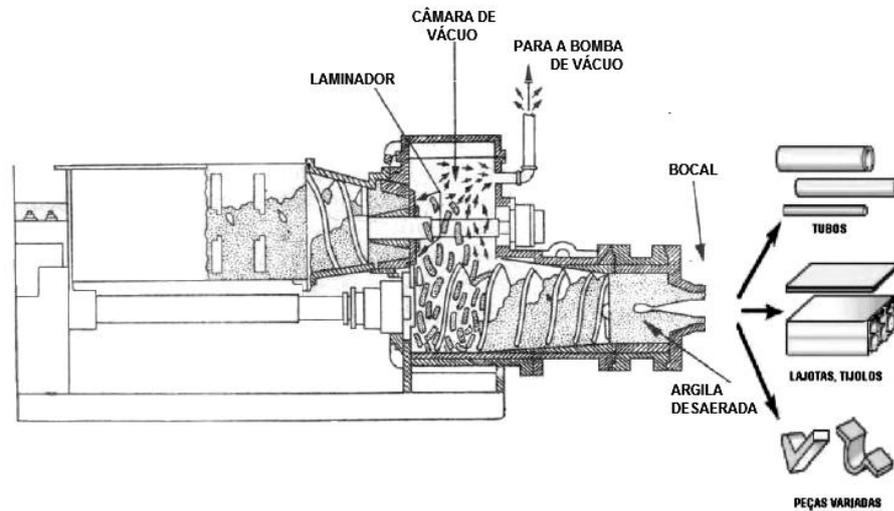


Figura 4 - Esquema de uma extrusora.
Fonte: Adaptado de Ebah (2016)

A matriz (boquilha) consiste em uma placa perfurada com o formato da peça que se pretende obter, dotada de pequena conicidade para facilitar a saída da massa cerâmica, Figura 5 (BORBA & TUBINO, 2006).

Após a saída da extrusora o material em forma de barra contínua é cortado, manualmente ou automaticamente, no comprimento apropriado para cada produto: tijolo, lajota, tubo, telha e outros produtos de formato regular (ALMEIDA, 2009).



Figura 5 - Boquilha para extrusão de tijolo.
Fonte: Boquilhasmaldonado (2016).

2.5.2.2 Prensagem

O processo de conformação da cerâmica vermelha por prensagem industrial consiste em compactar e moldar uma massa granular no interior de uma matriz rígida ou flexível (REED, 1995). No processo podem-se, ainda, utilizar bastões ou placas previamente extrudados (prensagem via úmida).

2.5.3 Processamento térmico

O processamento térmico é uma das etapas de maior importância para a fabricação dos produtos da cerâmica vermelha e consiste em duas fases distintas: a secagem e a queima das peças.

2.5.3.1 Secagem

A secagem é tão relevante quanto a queima. Durante a secagem, o corpo recém-moldado perde a maior parte da sua água livre e obtém resistência mecânica, podendo então ser queimado. Sabe-se que, após a moldagem o corpo cerâmico conserva de 5% a 35% de água e que ao queimar uma peça com teor excessivo de água corre-se o risco de aparecimento de trincas (LUCAS, 2001).

Ao queimar um corpo cerâmico ainda úmido, rapidamente ocorre a secagem da superfície, criando-se uma crosta que impede a saída da umidade do interior do corpo, o que leva ao aparecimento de tensões internas. Por outro lado a "explosão" de bolhas de vapor, ou retrações excessivas em diferentes partes da peça, provoca o aparecimento de trincas perceptíveis, na maioria das vezes, somente após queima (MARTINS e SILVA, 2004; VIEIRA et al., 2003). Portanto, o processo de secagem é de suma importância, devendo ser uniforme (para evitar distorções), econômico e facilmente controlável.

Existem diversos métodos de secagem, que podem ocorrer de forma natural ou artificial (MARTINS e SILVA, 2004; SCHWOB, 2007):

- Secagem natural: é feita em telheiros arejados, ao abrigo do sol. Embora se pratique em grande parte das olarias, é demorado (3 a 6 semanas) e, conseqüentemente, antieconômico, exigindo grandes superfícies.

- Secagem por ar quente e úmido: faz-se circular ar quente e úmido sobre o material colocado nos secadores até que desapareça a água absorvida. Após esta fase, faz-se circular somente ar quente, para que perca a água de capilaridade. Conseguem-se, assim, deformações mínimas.
- Secadores de túnel: são túneis extensos pelos quais se faz passar o calor residual dos fornos (de 40 a 150 °C). As peças colocadas em vagonetas percorrem lentamente o túnel no sentido da menor para a maior temperatura.

A secagem artificial permite otimizar a produção, melhorar a qualidade e reduzir as perdas, bem como o custo. Neste caso, é essencial conhecer as características físico-químicas da argila e estabelecer sua curva adequada de secagem (SCHWOB, 2007).

2.5.3.1.1 Retração linear de secagem

A retração na secagem é uma propriedade inerente às argilas e deve ser tratada com rigor durante o processamento térmico, visto que constitui um problema importante da indústria cerâmica, uma vez que são as diferenças de retração que dão lugar ao aparecimento de trincas nas peças na secagem.

A água é o elemento que está presente em todas as massas cerâmicas, integrando-se sob três formas:

- Água de constituição ou absorvida, que faz parte da estrutura dos argilominerais.
- Água de plasticidade ou adsorvida, que adere à superfície das partículas coloidais.
- Água de capilaridade, também chamada água livre ou de poros, que preenche os poros e vazios.

O sistema argila-água constituirá, provavelmente, o segredo das propriedades que tão somente se atribuem às argilas (MARTINS e SILVA, 2004; SCHWOB, 2007).

A Figura 6 apresenta um esquema do processo de secagem de uma massa cerâmica. Ao iniciar a secagem, tal como representado na Figura 6a, as partículas argilosas não se tocam, estando separadas pela água "livre" ou

“capilar”. Na primeira fase da secagem, conforme vai se eliminando a água interposta entre as partículas, a variação do volume da massa é proporcional ao decréscimo do volume de água. O nível de retração tende a ser maior nos primeiros estágios de secagem. Com a liberação da água, as partículas lamelares inicialmente dispersas aproximam-se gradativamente até, finalmente, tocarem-se.

Quando as partículas entram em contato, a retração continua a uma velocidade menor, uma vez que a perda de água passa a ser parcialmente compensada pela formação de poros, Figura 6c.

Na prática, nem todas as partículas entram em contato ao mesmo tempo, já que a superfície seca com maior rapidez que o interior. Os vazios deixados pela água vão contrair-se de forma não uniforme podendo promover deformações diferenciadas nas peças.

Na etapa final da secagem, Figura 6d, a retração cessa. A evaporação capilar continua, porém não produz retração, apenas aumenta o volume de poros.

Quanto mais plástica e mais fina é a granulometria da argila, maior é a quantidade necessária de água de amassamento e, portanto, maior a contração de secagem. A velocidade de secagem é diminuída, 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 granulação mais grossa (VIEIRA, 2003).

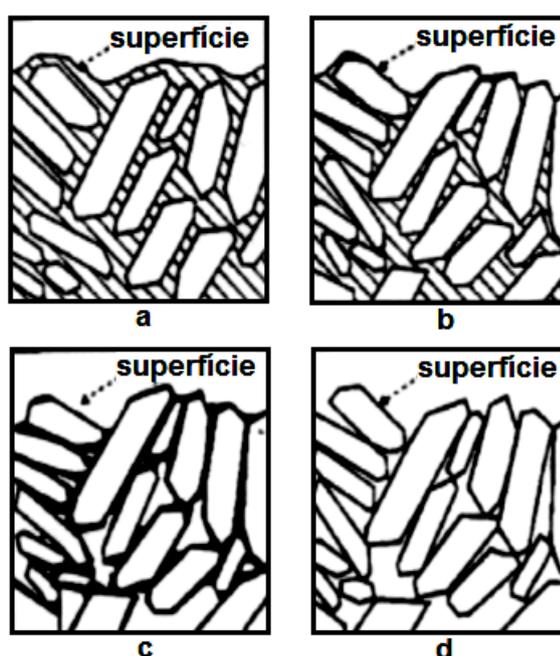


Figura 6 - Contração dos minerais argilosos durante a secagem.

Fonte: Adaptado de Almeida (2009).

A curva denominada Curva de Bigot permite acompanhar a evolução da retração linear de secagem em função da perda de água de conformação (ABAJO, 2000; BARBA, 1997; OLLER, 1981; VIEIRA, 2003).

O objetivo da construção da Curva de Bigot é determinar a umidade retida no produto no momento em que cessa a retração linear de secagem, Figura 6d, isto é, a umidade que permanece retida no produto após os grãos de argila se tocarem (MINEROPAR, 2007). A forma aparente da Curva de Bigot encontra-se representada na Figura 7, tendo como eixo das abscissas a percentagem da retração linear de secagem e como eixo das ordenadas, a percentagem de água residual.

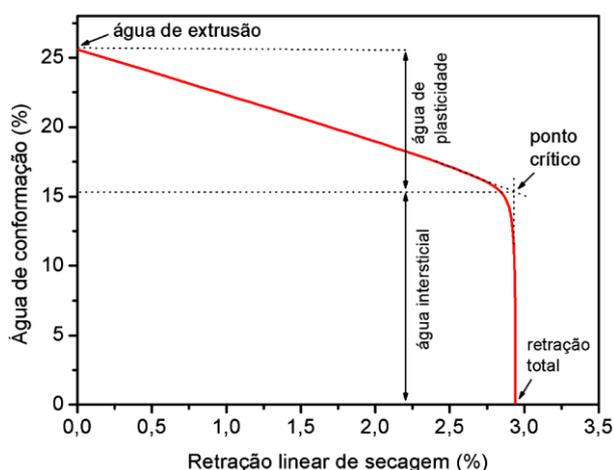


Figura 7 - Curva de Bigot.
Fonte: Adaptado de Vieira (2003).

2.5.3.2 Queima

A queima é a etapa final do processo de fabricação da cerâmica e tem como objetivo criar condições para que ocorram as transformações físicas e químicas da estrutura da composição de modo a levar o produto às propriedades finais desejadas (KINGERY et al. 1976).

Para Boch e Nièpce (2007), é a ação da temperatura sobre a massa cerâmica que transforma esta mistura granular dispersa em um corpo sólido de elevada resistência.

De acordo com Reed (1995), o processo de queima compreende três etapas: pré-sinterização, sinterização e resfriamento.

A sinterização constitui-se a etapa mais complexa do processo, a qual, para se alcançar as propriedades desejadas, requer um significativo

conhecimento do material e do processo utilizado. Entretanto a pré-sinterização e o resfriamento não devem ser desconsiderados.

Segundo Más (2005), na fase crua, as partículas estão conectadas pela plasticidade. Acima de 700 °C, os fundentes (os óxidos de potássio, sódio e ferro, entre outros) formam líquido de alta temperatura, ou seja, vitrificam e consolidam as partículas.

Más (2005) compara a sinterização do corpo cerâmico, por fase líquida, como a formação de "soldas internas" entre as partículas do composto cerâmico, Figura 8. Conforme o corpo vai se resfriando, o líquido entre as partículas sólidas internas forma "pontos de solda". Quanto mais elevada é a temperatura de queima, maior é a quantidade de líquido que se forma e a malha dos pontos de solda internos se torna cada vez mais densa.

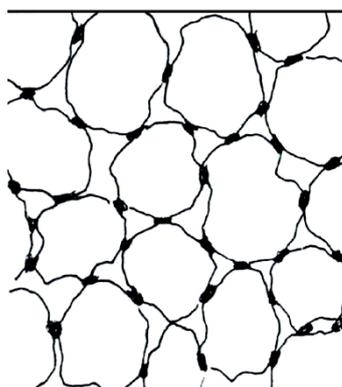


Figura 8 - Esquema de sinterização.

Fonte: Adaptado de Más (2005).

O processo de queima envolve fundamentalmente 4 fenômenos: consolidação, densificação, crescimento ou decréscimo de alguns grãos ou desaparecimento de outros e reações físico-químicas no material granular e depois no material consolidado (BOCH e NIÈPCE, 2007).

Devido às reações que ocorrem no processo de queima, as fases de aquecimento e de resfriamento devem acontecer de forma controlada, pois tais reações ocorrem em diferentes intervalos de temperatura (ABAJO, 2000).

De modo geral, as principais transformações que se dão nos materiais argilosos em decorrência da temperatura estão descritos a seguir.

- Entre 20 e 150 °C elimina-se a água livre, o forno funciona como um secador, destacando que as moléculas de água ("água interna") do cristal de argila permanecem na massa (MÁS, 2005).

- Até cerca de 200 °C dá-se a eliminação de água coloidal, que permanece intercalada entre as pequenas partículas de argilominerais depois da secagem, bem como a água proveniente da matéria orgânica.
- Por volta de 280 °C a gibbsita $[Al(OH)_3]$ sofre desidroxilação (TOLEDO, 2003).
- Entre 320 e 360 °C, ocorre reação de desidroxilação da goethita $[FeO(OH)]$ (em 320 °C – com substituição isomórfica por Al_3^+ , muito próximo da gibbsita, e 360 °C - sem substituição por Al_3^+) (TOLEDO, 2003).
- Entre 350 e 650 °C se a argila contém carbonatos, 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.
- Entre 450 e 650 °C, dá-se a decomposição dos minerais de argila propriamente ditos, com libertação de água de constituição (quimicamente combinada), constituinte fundamental da argila contendo sílica e alumina. No momento exato em que perder essa água de constituição, as propriedades argilosas serão perdidas de modo irreversível (MÁS, 2005).
- Em temperaturas em torno de 570 °C, dá-se a rápida transformação do quartzo na sua forma cristalina α para quartzo β , ocorrendo uma expressiva expansão (durante o resfriamento, nessa temperatura, ocorre retração) (SANTOS, 2001).
- Entre 700 e 900 °C, ocorre o início da fusão dos álcalis e óxido de ferro. A partir de 700 °C a resistência atinge um mínimo tolerável. Segundo Más (2005), dependendo das matérias-primas fundentes, um bloco estrutural queimado entre 900 e 950 °C pode resistir de 6 a 10 MPa, o que se considera muito.
- Acima dos 700 °C, iniciam-se as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, formando sílico-aluminatos que são responsáveis pela resistência física, química e pela estabilidade da peça cerâmica (SANTOS, 2001).

- A máxima dilatação ocorre, geralmente, em torno dos 800 °C. Podendo-se, a partir dessa temperatura, estabelecer um patamar de queima.
- Por volta de 900 e 950 °C inicia-se a retração de sinterização e, portanto, as transformações mineralógicas. Então, em uma variação de temperatura muito curta, ocorre um aumento rápido de retração.
- Quando a temperatura é elevada ao máximo, para a cerâmica vermelha aproximadamente 1000 °C, o material começa a se retrair e dispensar a alimentação de combustível. O material continua a se retrair e a fornecer calor ao ambiente do forno de modo inverso ao que ocorre no pré-aquecimento, início da queima (SANTOS, 2001).
- A partir de 1000 °C ocorre a reorganização dos cristais formando nova estrutura cristalina. Pode-se observar um aumento de resistência mecânica. A diminuição da absorção de água evidencia o fechamento dos poros com mais ligações vítreas. Em temperaturas mais elevadas, o grés chega aos 3% de absorção de água e o grés porcelânico chega a menos de 0,1% (MÁS, 2005).
- O resfriamento da peça deve ocorrer de forma lenta na faixa de temperatura entre 600 e 560 °C, pois neste intervalo ocorre a transformação alotrópica do quartzo- β para o quartzo- α e, portanto, a peça que apresenta grande conteúdo de sílica tende a apresentar baixa resistência ao choque térmico, não podendo sofrer variações bruscas de temperatura (MÁS 2005; DUTRA 2007). Portanto, o ciclo de queima deve ser conduzido de modo que seja capaz de permitir que as transformações térmicas ocorram e que as propriedades finais do produto sejam asseguradas. Vale lembrar que as reações que ocorrem nos corpos cerâmicos durante o processamento da queima variam em função do tipo de argila utilizada no processo de fabricação (DUTRA, 2007).

2.5.3.2.1 Curva de queima teórica

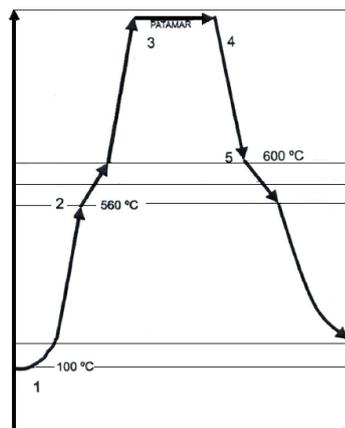
Conforme foi exposto, durante o aquecimento e resfriamento o material cerâmico experimenta faixas de temperaturas críticas. Nestas faixas o operador

deve conduzir a queima de forma cautelosa, pois é grande a probabilidade da ocorrência de defeitos. Deste modo é preciso identificar os limites de temperatura de queima e estabelecer uma relação com as propriedades adequadas e necessárias para um bom desempenho dos materiais (DUTRA, 2007). Sendo assim, é necessário que se construa, previamente, a curva de queima teórica por meio de uma sequência de dados de tempo e temperatura, estabelecendo-se as faixas críticas em que o aquecimento ou o resfriamento deve ser controlado (acelerado ou retardado). A partir do conhecimento dos fatores como composição química e mineralógica, tamanho de partículas dos componentes da massa, temperatura de queima e distribuição do calor é possível estabelecer uma curva de queima ótima (DUTRA, 2007 e VIEIRA, 2002). A curva de queima ótima é alcançada quando a velocidade de queima não conduz a perda de qualidade do produto (VIEIRA, 2002).

Os ensaios de caracterização térmica são uma importante técnica para estabelecer a curva de queima ótima. Estes ensaios fornecem indícios valiosos dos eventos térmicos que ocorrem durante a queima de uma matéria-prima cerâmica e permitem apurar as variações dimensionais ocorridas em pequenos intervalos de temperatura. As temperaturas críticas são detectadas com auxílio das análises termogravimétrica e termodiferencial. Os gráficos desses ensaios revelam as variações de massa e das reações químicas que liberam ou absorvem calor durante o processo de queima. A curva construída teoricamente não será a mesma que a curva obtida na prática, devido às variáveis inerentes ao processo que não podem ser controladas, mas deve-se aproximar ao máximo (PADOA, 1990).

Definir a velocidade da queima (tempos/temperatura) é um fator essencial quando se visa a qualidade final do produto e a economia do consumo de energia. Temperaturas e tempos mal dimensionados podem levar à obtenção de peças sobrequeimadas (com alto consumo de energia) ou a peças cruas (com propriedades inapropriadas) (DUTRA, 2007; JUSTO, 1999).

A Figura 9 apresenta uma curva típica de queima em fornos contínuos contendo 3 trechos bem distintos: subida ao pré-aquecimento; patamar ou manutenção da temperatura e descida ou resfriamento (MÁS, 2005). A curva mostra os trechos de subida e descida lentas destinadas a evitar trincas por choque térmico.



- (1) Subida ao pré-aquecimento (saída da água de umidade);
- (2) Início da subida lenta para evitar trinca de aquecimento;
- (3) Início do patamar de queima (manutenção de temperatura);
- (4) Descida ou resfriamento rápido;
- (5) Início da descida lenta (destinada a evitar choque térmico).

Figura 9 - Curva de queima

Fonte: Más (2005).

2.5.3.2.2 Queima lenta (Tradicional)

Segundo Carter e Norton (2007), as variações na taxa de aquecimento são escolhidas de modo que as mudanças de estado para o qual o produto é sujeito (tensões que surgem a partir da expansão térmica do corpo e da combustão de ligantes) não causem danos ao produto final.

Estudo realizado nas indústrias pela FEAM (2012) indicou que o ciclo de queima apresenta grande variação entre os empreendimentos. A fase de pré-sinterização dura entre 8 e 40 horas, com média de 20 horas, enquanto a fase de queima propriamente dita dura entre 14 e 48 horas com média de 36 horas. A fase de resfriamento pode chegar a até 72 horas, com média de 24 horas. Dessa forma, o ciclo total de queima varia de 24 horas até 160 horas, mas a média das cerâmicas visitadas foi de 58 horas.

2.5.3.2.3 Queima rápida

Considerando que o ciclo de queima está intimamente associado às transformações estruturais que ocorrem nas matérias-primas e com o consumo de energia, o ideal é utilizar um ciclo de queima tão rápido quanto possível, desde que a velocidade das transformações não afete a qualidade do produto (DUTRA, 2007).

As primeiras experiências industriais de queima rápida com blocos e telhas cerâmicas foram realizadas em 1989 na Alemanha e em 1992 na Itália (DONDI et al., 1999).

Atualmente, a tecnologia de queima rápida é utilizada no processamento, especialmente, de revestimento cerâmico (pisos e azulejos). Nesse segmento industrial, adotam-se fornos a rolos, tendo como principal combustível o gás natural. A maior vantagem deste processo é a redução do tempo de ciclo de queima, cuja média é de 40 minutos contra ciclos que chegam a até 160 horas para queima tradicional. Adicionalmente, o processo de queima rápida pode proporcionar obtenção de peças cerâmicas com elevada resistência mecânica e baixa absorção de água (FACINCANI, 2002; MÁS, 2005; VIEIRA, 2002).

A possibilidade de inclusão da técnica de queima rápida no processamento da cerâmica vermelha tem motivado pesquisadores da área cerâmica a uma revisão das técnicas convencionais de queima. Busca-se, com a inclusão desta técnica na fabricação da cerâmica vermelha, aumentar a produtividade, melhorar a qualidade e, ainda, com possibilidade de reduzir o custo de produção (DUTRA et al., 2009; VIEIRA, 2002).

De maneira geral, o termo queima rápida não tem precisão. Muitas vezes o que é rápido sob um ponto de vista pode ser lento para outro. O termo é usado como um comparativo do tempo total de queima atual para o tempo total de queima que se implanta. Desse modo, qualquer redução no tempo do ciclo de queima, poderia ser associada ao processo de queima rápida. Atualmente, são considerados ciclos de queima rápida aqueles que empregam tempos de queima abaixo de 90 minutos (DUTRA, 2007 e VIEIRA, 2002).

Os processos de queima rápida têm reduzido drasticamente os ciclos de queima de diversos produtos, alguns dos quais são mostrados na Tabela 4 (VIEIRA, 2002).

Tabela 4 - Tempos habituais de queima.

Produtos Cerâmicos	Queima Tradicional	Queima Rápida
Revestimentos	35 horas	40-60 minutos
Pavimentos	35 horas	60-90 minutos
Cerâmica Sanitária	120 horas	7-10 horas
Louça	65 horas	2-8 horas

Fonte: Adaptado de VIEIRA (2002).

O que se pretende com a queima rápida é que a energia térmica gerada no forno à alta velocidade seja transmitida às peças e penetre em seu interior, também, à elevada velocidade, de modo que as transformações físicas e

químicas às quais a matéria-prima experimenta, permitam a fabricação de um produto cerâmico de qualidade aceitável e dentro das especificações técnicas requeridas (VERDUCH, 1984).

Segundo Dutra et al. (2009), entre os principais obstáculos a serem considerados para implementar um ciclo de queima rápida, na produção da cerâmica vermelha, estão a grande heterogeneidade das matérias-primas (argilas) e a presença de elevada quantidade de matéria orgânica e o ferro, pois estes constituintes não contribuem favoravelmente quando se acelera o ciclo de queima.

Uma das principais causas do aparecimento do defeito chamado “coração negro” em peças cerâmicas está associada à presença de partículas de vegetais e da decomposição de animais (compostos de carbono) e ainda substâncias húmicas presentes na argila (DUTRA, 2007).

Entre as principais condições necessárias para a obtenção da queima rápida está uma formulação equilibrada e reativa. Além disso, a redução no tamanho das partículas melhora a cinética das reações, diminuindo a temperatura e/ou tempo de queima (CONCEIÇÃO, 2014; MENEZES, 2007).

A tecnologia empregando fornos rápidos (a rolos) para queima de blocos cerâmicos ocorreu nos Estados Unidos (EUA) em 1970 e, logo a seguir, na Europa (SCHWOB, 2007; FACINCANI, 1992).

Na Itália, deu-se início na produção de blocos ociosos em fornos leves e rápidos a rolos, ainda na década de 70, com ciclos de 3,5 horas (SCHWOB, 2007 e FACINCANI, 1992).

Entre os anos 1985 e 1990, desenvolveu-se na França a queima de telhas prensadas via úmida.

Na época, já se obtinham ciclos completos de 7 a 8 horas, em indústrias colombianas (SCHWOB, 2007 e FACINCANI, 1992).

Segundo Dutra et al. (2009), os ciclos de queima mais rápidos da cerâmica vermelha, na indústria brasileira, são obtidos com a utilização de fornos do tipo túnel, com ciclos de queima que variam de acordo com o tamanho dos fornos.

Não foram encontrados relatos na literatura sobre a produção industrial de cerâmica vermelha, utilizando a tecnologia de queima rápida no Brasil. Todavia vários pesquisadores demonstraram que a tecnologia de queima rápida possui

elevado potencial para otimizar o método de queima no segmento de cerâmica vermelha.

Assim, como exemplos, são apresentados três trabalhos (ELYZEU, 2014; HOLANDA E SALEIRO, 2012 e DUTRA et al., 2009) relacionados a ciclos de queima.

Elyzeu (2014), em estudo do processamento da cerâmica vermelha por queima rápida (ciclo de 30 minutos e temperaturas de 950 e 1050 °C), utilizou-se de cinco amostras de argilas da região sul do estado de Santa Catarina. Após caracterizações e ensaios tecnológicos, selecionou três argilas e desenvolveu dez formulações para posterior avaliação das propriedades tecnológicas. A partir dos resultados obtidos com as massas formuladas, verificou que quatro matérias-primas atendiam a todos os requisitos.

A Tabela 5 apresenta os padrões estabelecidos para os ensaios normatizados e padrões sugeridos em literatura para ensaios não normatizados, porém relevantes à qualidade do produto final. Nesta Tabela está indicada a adequação ou não das formulações a estes parâmetros, representando-se por um X aqueles que atendem aos requisitos e com um 0 aqueles que não atendem.

Tabela 5 - Adequação aos requisitos tecnológicos.

Propriedades	950 °C / 90 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	x	0	0	x	0	0	x	x
Propriedades	950 °C / 30 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	x	0	0	x	0	0	x	x
Propriedades	1050 °C / 90 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	x	0	0	x	0	0	x	x
Propriedades	1050 °C / 30 minutos									
Formulações	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AA (8%<X<22%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRF (5,5<X, Mpa)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RLQ (X<6%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cor	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Coração Negro	0	x	0	0	0	x	0	0	0	0

Fonte: Elyzeu (2014).

A seguir são apresentados os Gráficos e as Tabelas dos principais resultados obtidos no trabalho de Elyzeu (2014).

A Figura 10 mostra a presença das fases cristalinas quartzo, caulinita, mica/muscovita e ilita, sendo que todas as amostras apresentam em comum o quartzo e o argilomineral caulinita.

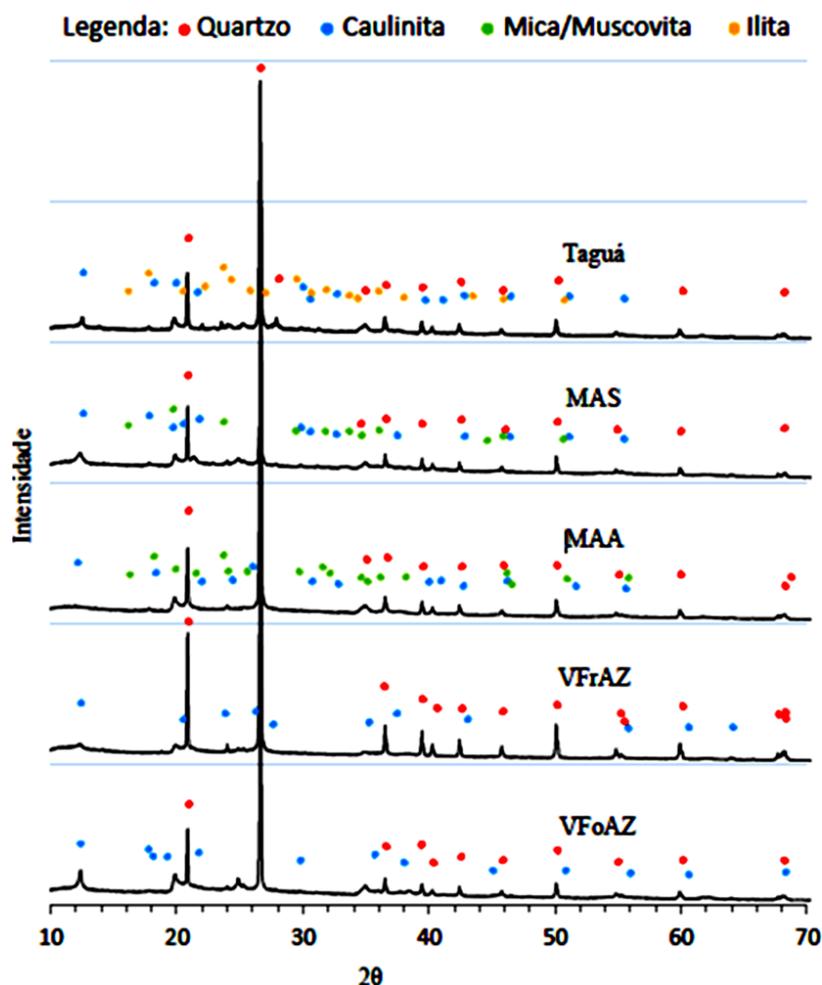


Figura 10 - Difratoograma de Raios X das matérias-primas.
Fonte: Elyzeu (2014).

A composição química em óxidos das amostras, Tabela 6, apresenta percentuais de SiO_2 de 62,0% a 78,8%, caracterizando-as como matérias-primas altamente silicosas. Os percentuais de alumina entre 11,4% e 21,3% não caracterizam as argilas como refratárias, pois estão abaixo de 46% normalizados pela ABNT. A perda ao fogo, também mostrada na Tabela 6, foi de 5% a 10% o que mostra que as argilas são típicas de cerâmica vermelha. Os percentuais de Fe_2O_3 de 2,9% a 9,3% resultaram em diferentes tonalidades das peças queimadas.

Tabela 6 - Análise química das amostras.

Caracterizações		VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
Análise Química	SiO ₂ (%)	62,4	70,2	68,2	62,0	78,8
	Al ₂ O ₃ (%)	21,3	16,0	16,3	18,2	11,4
	Fe ₂ O ₃ (%)	3,1	4,4	4,5	9,3	2,9
	MO (%)	2,3	3,8	4,6	2,6	0,5
	P.F. (%)	10,0	5,0	5,7	7,0	5,8
Dilatometria	dL/Lo (%)	-4,8	-5,2	-5,6	-3,7	-0,65
	CET (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	5,87	7,45	7,53	5,75	10,39
Ensaio Tecnológicos	RLS (%)	7,24	6,39	4,87	9,31	8,48
	RLQ (%)	1,93	0,23	0,42	0,11	0
	AA (%)	14,6	16,7	15,4	19,5	17,8
	MRF (MPa)	15,12	6,11	10,72	2,82	1,17
	IP (%)	12,5	8,5	8,0	8,0	7,5
DTP	D10 (µm)	1,34	1,29	1,77	1,57	1,75

Fonte: Elyzeu (2014).

A Tabela 7 apresenta os valores das temperaturas de máxima taxa de densificação (TMD), coeficiente de expansão térmica (CET) entre as temperaturas de 25 a 325 °C e a retração total (RT) na temperatura final do processo de queima.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de dilatometria.

Mat. Prima	TMD (°C)	CET (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	RT (%)
VFoAZ	1041,3	5,87	-4,8
MAA	1078,2	7,45	-5,2
Taguá	1057,0	7,53	-5,6
MAS	1059,3	5,75	-3,7
VFrAZ	1100,0	10,39	-0,65

Fonte: Elyzeu (2014).

As amostras apresentaram retração final (R_T) variando de -0,65% e -5,6% o que foi considerado baixo pelo autor. Com exceção de uma argila (MFrAZ) o valor do CET de todas amostras variaram entre 5,8 e 7,5x10⁻⁶ °C⁻¹. Segundo o autor, com este valor elevado de CET é grande a probabilidade das amostras apresentarem trincas de resfriamento devido à menor resistência ao choque térmico.

A Tabela 8 mostra os valores cumulativos de tamanhos de partícula em função do tamanho máximo retido nestes percentuais.

Tabela 8 - Percentuais retidos de tamanho de partícula.

	VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
Ø a 10% (D10)	1,34	1,29	1,77	1,57	1,75
Ø a 50% (D50)	5,20	5,01	10,20	7,89	8,46
Ø a 90% (D90)	18,80	22,20	30,20	27,60	27,70
Ø médio (µm)	7,96	8,75	13,30	11,40	11,90

Fonte: Elyzeu (2014).

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para os limites de Atterberg.

Tabela 9 - Limites de Atterberg.

	VFoAZ	MAA	Taguá	MAS	VFrAZ
LL	32,5	28,5	25,5	30,5	22,5
LP	20,0	20,0	17,5	22,5	15,0
IP	12,5	8,5	8,0	8,0	7,5

Fonte: Elyzeu (2014).

O percentual de umidade utilizado para todos os experimentos foi de 25%, referentes à massa seca, sendo acrescido o percentual de umidade necessário à conformação dos corpos de prova por extrusão, conforme avaliação da plasticidade apresentada no gráfico da Figura 11.

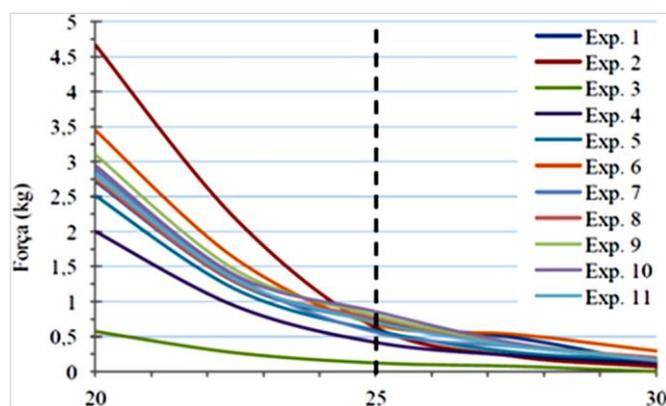


Figura 11 - Plasticidade das composições experimentais.

Fonte: Elyzeu (2014).

A Figura 12 apresenta os valores dos ensaios de RL_Q referentes a todos os experimentos nos quatro ciclos de queima. O desvio padrão apresentado está relacionado a uma população de 10 amostras para cada ensaio, desconsiderando-se o erro relacionado ao equipamento de medição, o paquímetro.

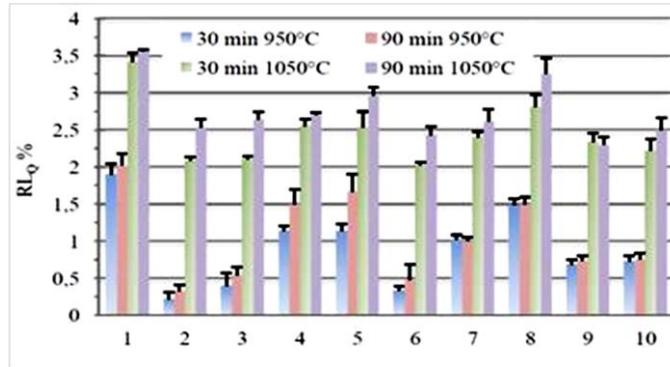


Figura 12 - RLQ em distintos ciclos de queima.

Fonte: Elyzeu (2014).

A Figura 13 mostra os resultados de absorção de água para todos os experimentos nos quatro ciclos de queima estudados.

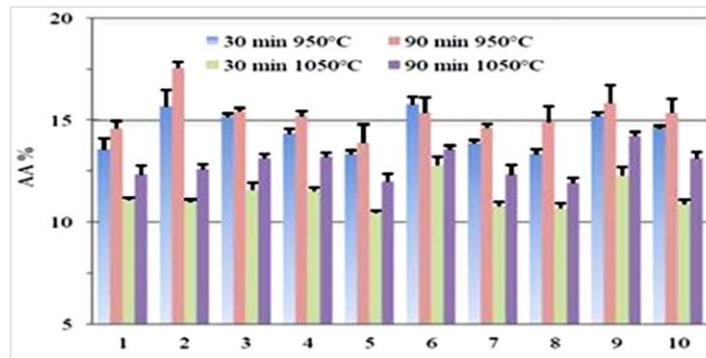


Figura 13 - Absorção de água em diferentes ciclos de queima.

Fonte: Elyzeu (2014).

A Figura 14 mostra os resultados de resistência mecânica à flexão (MRF) para todos os experimentos nos quatro ciclos de queima estudados, sendo que a linha pontilhada representa um valor mínimo de 5,5 MPa sugerido para aplicação em tijolos furados, segundo o autor.

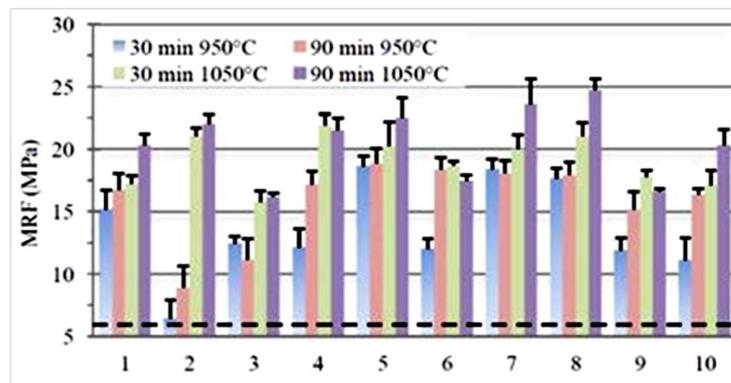


Figura 14 - Resistência mecânica à flexão em distintos ciclos de queima.

Fonte: Elyzeu (2014).

A Figura 15 mostra os resultados de densidade aparente após a queima (DapQ) para todos os experimentos nos quatro ciclos de queima estudados.

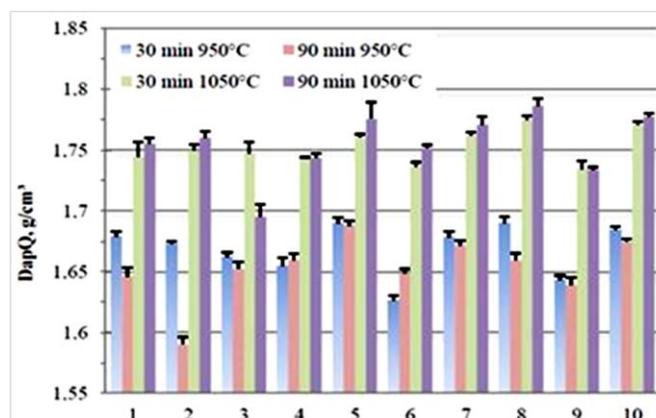


Figura 15 - Densidade aparente (g/cm^3) para os distintos ciclos de queima.
Fonte: Elyzeu (2014).

A Figura 16 mostra os corpos de prova relativos a todos os experimentos onde é possível observar uma boa homogeneidade quanto à cor de queima, mostrando também a superfície de fratura, onde é possível identificar a formação do defeito “coração negro” em diversos experimentos.

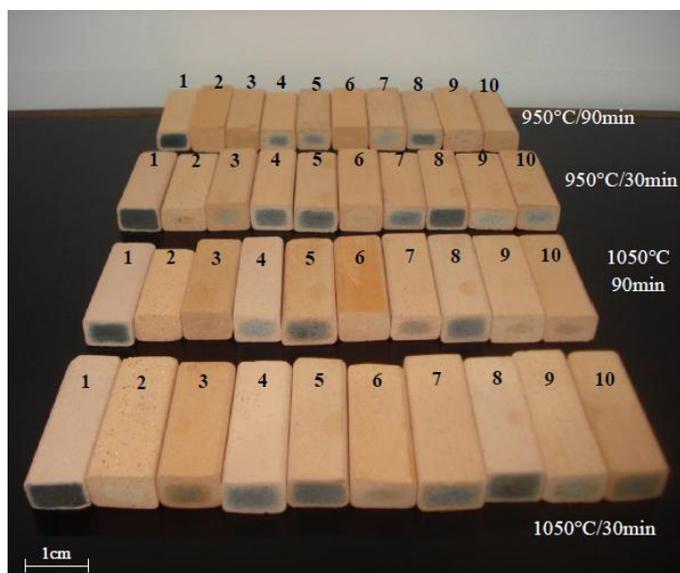


Figura 16 - Corpos de prova queimados a 950 °C / 90min.
Fonte: Elyzeu (2014).

Holanda e Saleiro (2012) em estudo comparativo das propriedades tecnológicas, utilizaram uma matéria-prima argilosa da região de Campos dos Goytacazes/RJ e submeteram-na aos ciclos de queima lenta (tradicional) e queima rápida. Para o ciclo de queima lenta, utilizou-se a taxa de aquecimento de

1 °C/min e, para o ciclo de queima rápida, 10 e 20 °C/min. Em ambos os ciclos, as temperaturas de queima foram de 700 a 1100 °C.

A seguir são apresentados os Gráficos e as Tabelas dos principais resultados obtidos neste trabalho.

A Figura 17 mostra que, além da fase da caulinita foram detectados picos de gibbsita, goethita, quartzo, feldspato e illita/mica, conforme padrão de DRX.

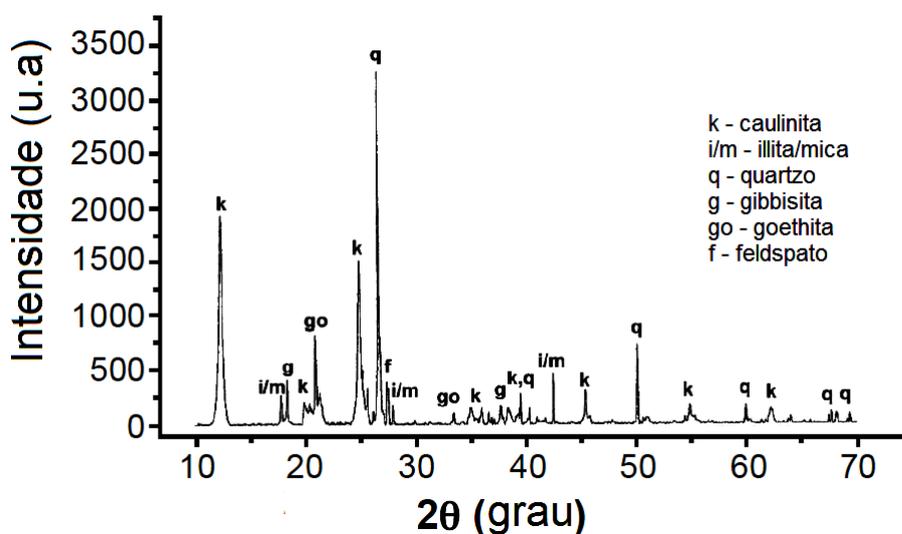


Figura 17 - Difratograma de Raios X da amostra de argila vermelha
Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A composição química e a perda ao fogo, Tabela 10, confirma que a amostra de argila é composta principalmente do argilomineral caulinita. Composta essencialmente de SiO_2 e Al_2O_3 , correspondendo a cerca de 72,46%.

Tabela 10 - Composição química da argila vermelha usada (% em peso).

SiO_2	40,31
Al_2O_3	32,15
Fe_2O_3	10,83
TiO_2	1,49
CaO	0,32
MgO	0,78
K_2O	2,37
Na_2O	0,62
MnO	0,10
PF	11,03

PF = perda ao fogo

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A Tabela 11 apresenta as características físicas da amostra. Observa-se que densidade real de $2,67 \text{ g/cm}^3$ reflete a sua análise mineralógica, e é típica de materiais argilosos.

Tabela 11 - Características físicas da amostra.

Características	Alcance
Densidade real (g/cm^3)	2,67
Argila (%)	31
Silte (%)	55
Areia (%)	14
Limite liquidez (%)	65,2
Limite plasticidade (%)	27,5
Índice plasticidade	37,7

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A Tabela 12 apresenta os valores das propriedades tecnológicas das peças de cerâmica mensuradas após secagem a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 12 - Propriedades tecnológicas das peças de cerâmica vermelha secadas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Retração linear (%)	Densidade aparente (g/cm^3)	Resistência à flexão
$4,53 \pm 0,45$	$1,62 \pm 0,04$	$3,34 \pm 0,74$

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A Figura 18 mostra a retração linear em função do ciclo de queima para todas as temperaturas. Observou-se que a retração aumenta com o aumento da temperatura de queima. Entre 700 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$, a mudança foi insignificante entre ($0,62\%$ para $1,91\%$). Acima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, aumenta acentuadamente ($2,49\%$ para $9,65\%$).

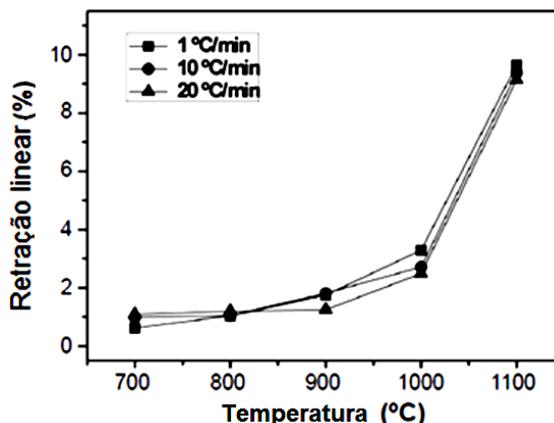


Figura 18 - Retração linear em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A Figura 19 apresenta a absorção de água em função do ciclo de queima para todas as temperaturas. Observou-se que a absorção de água diminuiu com o aumento da temperatura de queima de forma independente dos ciclos de queima. Também nenhuma alteração significativa foi encontrada na absorção de água das peças de cerâmica sob diferentes ciclos de queima.

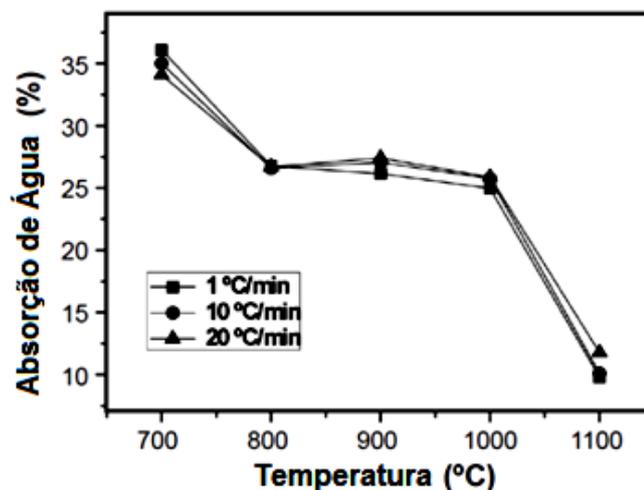


Figura 19 - Absorção de água em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A Figura 20 mostra a porosidade aparente para todas as temperaturas e ciclos de queima. Em geral, observou-se que os valores de absorção de água e porosidade aparente aumentaram ligeiramente para ciclos de queima rápido principalmente para 20 °C/min.

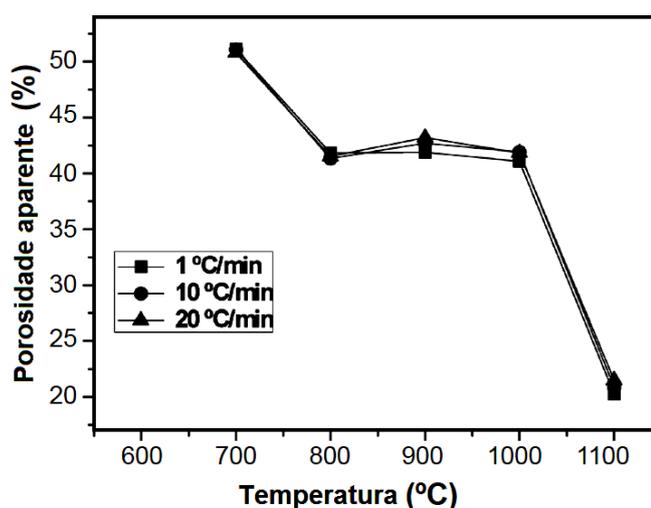


Figura 20 - Porosidade aparente em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A Figura 21 apresenta a densidade aparente das peças. Nota-se que a densidade aparente cresceu com o aumento das temperaturas de queima, sendo mais significativa acima de 900 °C, de forma independente dos ciclos de queima. Comparando-se os diferentes ciclos de queima, os valores de densidade aparente foram levemente menores nos ciclos de queima rápida.

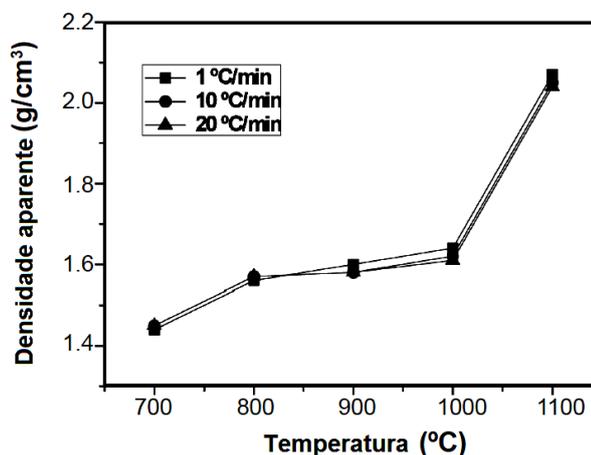


Figura 21 - Densidade aparente em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

A tensão de ruptura à flexão das peças em função do ciclo de queima para todas as temperaturas é mostrada na Figura 22. Observou-se que até a temperatura de queima 1.000 °C, os ciclos de queima pouco influenciaram na resistência à flexão. No entanto, a partir de 1000 °C, foi observada uma tendência de maior resistência à flexão no ciclo de queima lenta.

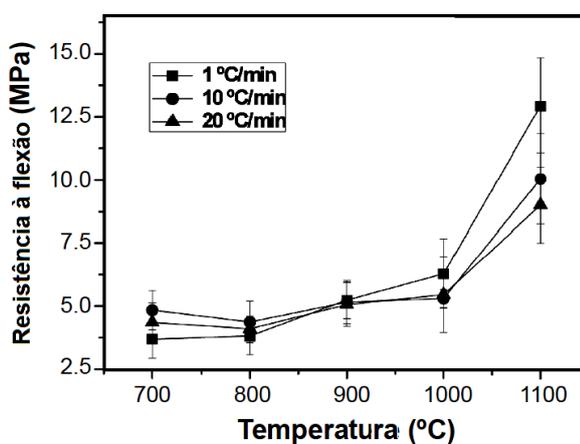


Figura 22 - Tensão de ruptura à flexão em função do ciclo de queima para todas as temperaturas.

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

As superfícies de fratura das peças, Figura 23, revelaram a aglomeração de partículas de argila de diferentes tamanhos e formas, poros microscópicos e vazios. Isto mostrou claramente que o uso de ciclos de queima rápida no processamento de cerâmica vermelha não causou alteração significativa na textura e porosidade das peças queimadas. Estes resultados estão em conformidade com as propriedades tecnológicas.

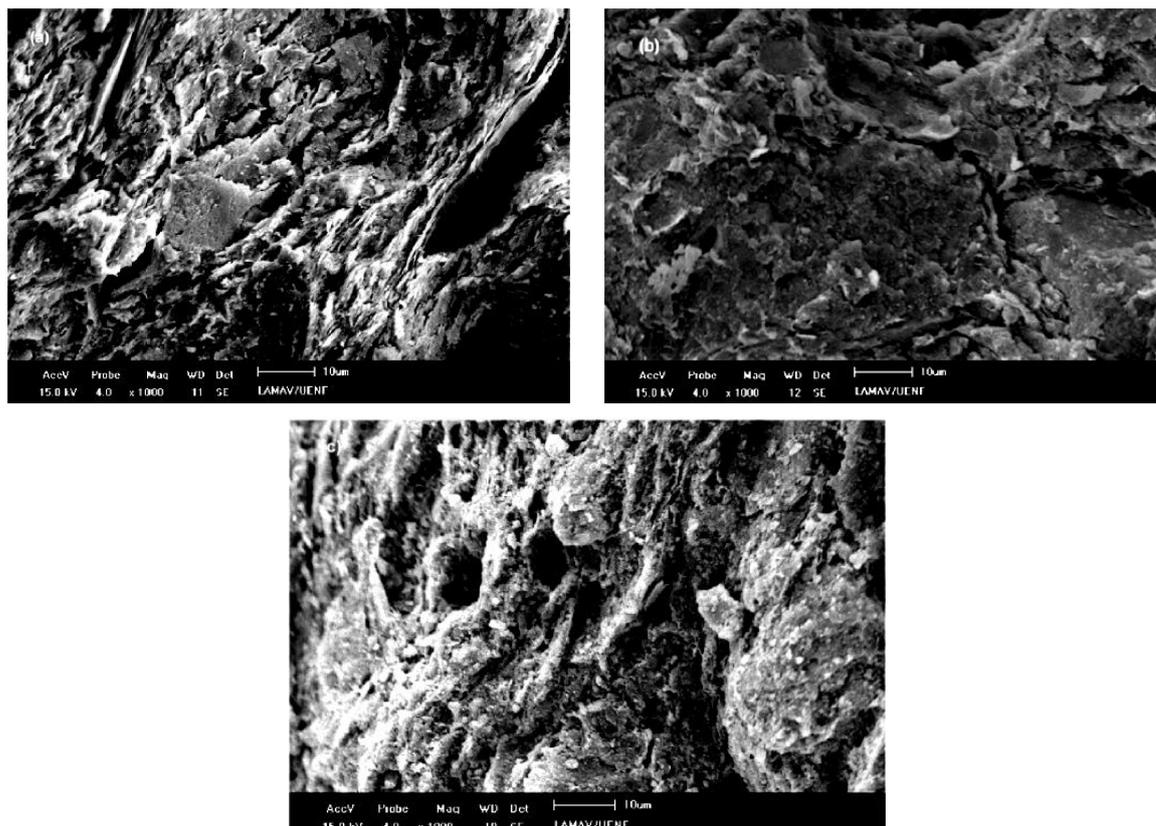


Figura 23 - Microestrutura de cerâmica vermelha queimada a 1000 °C em diferentes ciclos de queima: (a) 1 °C/min (ciclo de queima lenta); (b) 10 °C/min; e (c) 20 °C/min.

Fonte: Holanda e Saleiro (2012).

Dutra et al. (2009), em estudo comparativo da queima rápida com a queima tradicional da cerâmica vermelha, utilizaram três matérias-primas argilosas do estado do Rio Grande do Norte e as queimaram em temperaturas de 850, 950 e 1050 °C e taxas de aquecimento de 1 e 20 °C/min.

A seguir são apresentados os Gráficos e as Tabelas dos principais resultados obtidos neste trabalho.

A Tabela 13 mostra a composição química, diâmetro inferior a 2 µm, diâmetro médio (d_M) e índice de plasticidade (IP) das matérias-primas.

Tabela 13 - Composição química, diâmetro inferior a 2 μm , diâmetro médio (dM) e índice de plasticidade (IP) das matérias-primas.

Matérias-primas	A	B	C
SiO ₂	61,6	42,8	44,3
Al ₂ O ₃	26,9	28,8	27,0
Fe ₂ O ₃	4,2	12,9	11,3
CaO	0,7	2,2	3,2
Na ₂ O	1,2	1,5	2,6
K ₂ O	2,7	5,1	5,4
MnO	0,1	0,2	0,2
TiO ₂	0,6	1,1	0,9
MgO	0,8	4,0	3,2
Outros	1,2	1,5	2,0
d < 2 μm	20,0	13,8	8,5
dM (μm)	7,7	9,8	19,1
IP	10,2	19,5	9,3

Fonte: Dutra et al. (2009).

A Figura 24 apresenta os resultados da análise mineralógica obtida por DRX. Observou-se que as três amostras apresentam diferentes minerais:

K - caulinita, M - montmorilonita e I - ilita (minerais argilosos)

Q - quartzo e A – albita (minerais não argilosos)

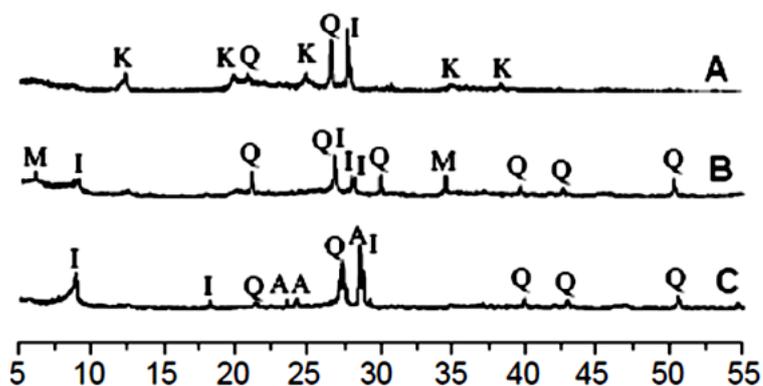


Figura 24 - Padrão de difração de Raios X das matérias-primas (K: caulinita, Q: quartzo, M: montmorilonita, I: ilita, A: albita).

Fonte: Dutra et al. (2009).

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados da absorção de água, da retração linear e da resistência mecânica das matérias-primas submetidas aos ciclos de queima lenta e rápida, respectivamente.

Tabela 14 - Propriedades tecnológicas das argilas: queima tradicional.

Matérias-primas	Absorção de água (%)			Retração linear (%)			Resistência mecânica (MPa)		
	850	950	1050	850	950	1050	850	950	1050
A	18,3 ^{0,2}	18,5 ^{0,2}	16,1 ^{0,1}	0,9 ^{0,0}	1,6 ^{0,1}	3,2 ^{0,1}	2,9 ^{0,3}	4,6 ^{0,3}	5,4 ^{0,9}
B	11,9 ^{0,2}	11,4 ^{0,1}	8,1 ^{0,1}	0,3 ^{0,0}	1,0 ^{0,0}	3,4 ^{0,0}	11,3 ^{0,4}	12,1 ^{0,3}	13,1 ^{0,9}
C	12,2 ^{0,3}	11,7 ^{0,2}	11,1 ^{0,3}	0,1 ^{0,1}	0,1 ^{0,1}	1,1 ^{0,1}	5,7 ^{0,2}	5,0 ^{0,2}	8,0 ^{0,4}

Fonte: Dutra et al. (2009).

Tabela 15 - Propriedades tecnológicas das argilas: queima rápida.

Matérias-primas	Absorção de água (%)			Retração linear (%)			Resistência mecânica (MPa)		
	850	950	1050	850	950	1050	850	950	1050
A	17,5 ^{0,3}	18,0 ^{0,3}	16,5 ^{0,3}	1,0 ^{0,0}	1,4 ^{0,1}	2,2 ^{0,1}	5,1 ^{0,7}	6,8 ^{0,4}	7,0 ^{0,9}
B	10,3 ^{0,3}	9,9 ^{0,0}	nd	0,3 ^{0,1}	0,8 ^{0,0}	nd	11,7 ^{0,8}	13,3 ^{2,0}	nd
C	11,7 ^{0,2}	11,5 ^{0,1}	11,3 ^{0,2}	-0,2 ^{0,1}	-0,1 ^{0,1}	0,0 ^{0,0}	4,9 ^{0,3}	5,3 ^{0,3}	10,1 ^{0,2}

Fonte: Dutra et al. (2009).

A Figura 25 mostra as Micrografias das superfícies de fratura por MEV da matéria-prima “A”: (a) ciclo de queima lenta e (b) ciclo de queima rápida (950 °C).

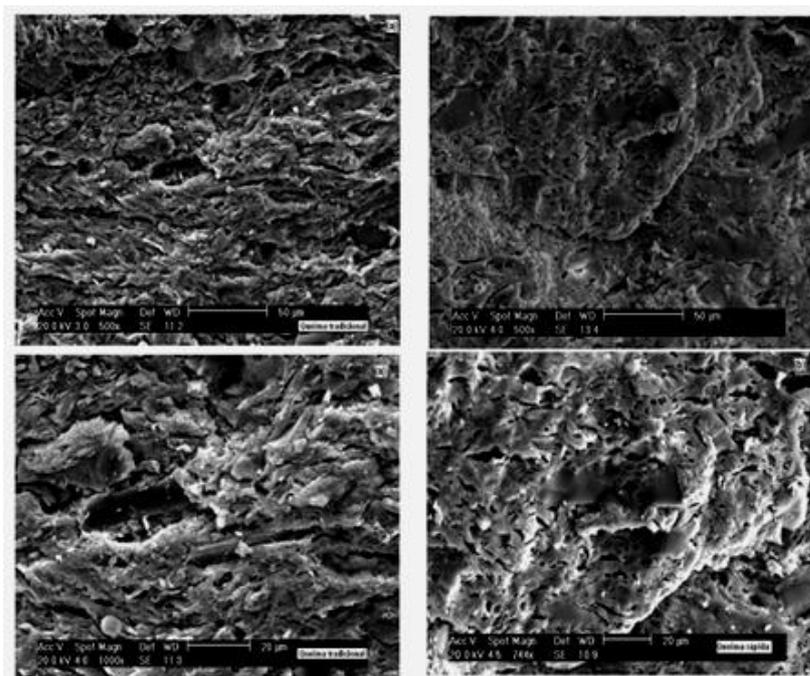


Figura 25 - Micrografias por MEV da matéria-prima “A”: (a) ciclo de queima lenta e (b) ciclo de queima rápida (950 °C).

Fonte: Dutra et al. (2009).

Os autores dos trabalhos apresentados (ELYZEU, 2014; HOLANDA e SALEIRO, 2012 e DUTRA et al., 2009) mostraram ser viável tecnicamente a obtenção da cerâmica vermelha através de ciclos de queima rápida, partindo de matérias-primas equilibradas entre as quantidades de argilominerais e acessórios.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo apresenta os materiais e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento da presente pesquisa. O procedimento experimental foi dividido em três etapas: a primeira incluiu coleta, beneficiamento e caracterização das matérias-primas; a segunda compreendeu a preparação das massas, conformação e queima dos corpos de prova, e, na terceira etapa, foram realizados os ensaios físicos, mecânico e microestrutural.

O fluxograma da Figura 26 apresenta as etapas adotadas para o desenvolvimento da pesquisa:

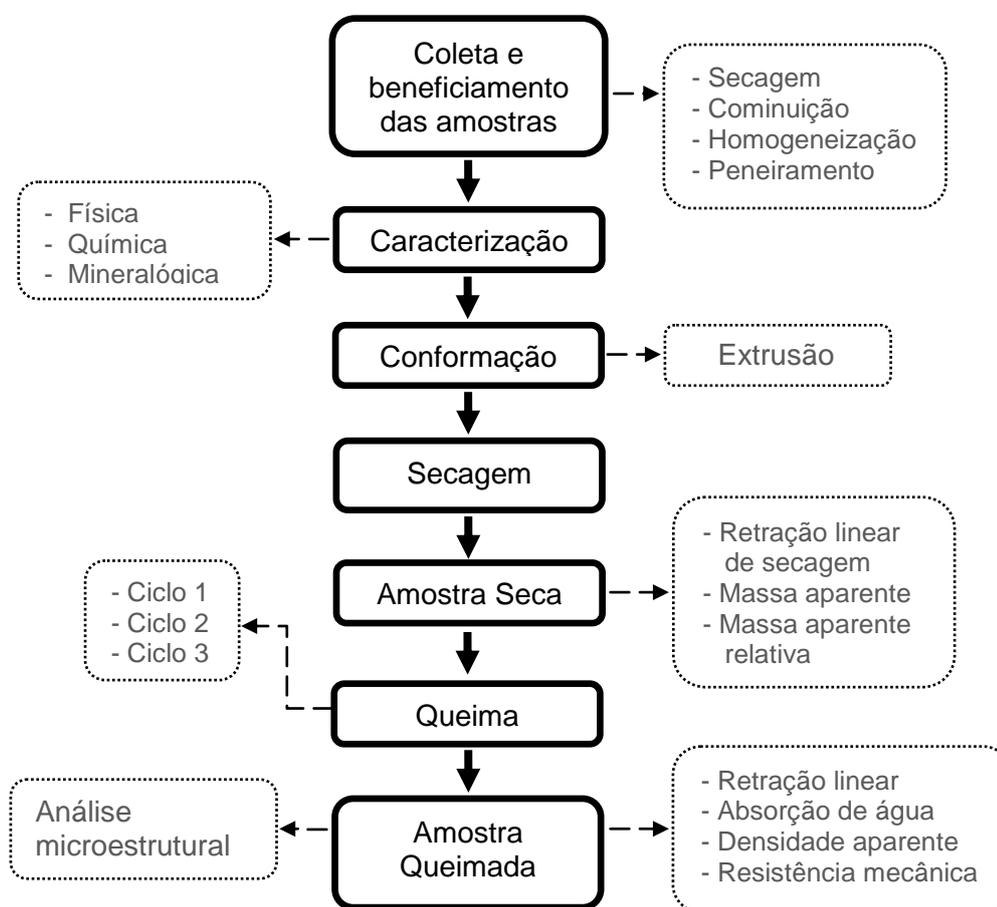


Figura 26 - Fluxograma da metodologia adotada na pesquisa.

3.1 Coleta e beneficiamento das amostras e preparação das massas

3.1.1 Coleta das amostras

No presente estudo, foram utilizadas duas massas argilosas empregadas na produção de cerâmica vermelha no Polo de Cerâmico localizado no município de Campos dos Goytacazes/RJ. Estas massas foram denominadas massa clara (MC) e massa avermelhada (MV). A massa MC, Figura 27a, é composta por duas argilas e 20% de areia quartzosa. Uma das argilas é conhecida localmente por “Carolinho” (com 20% na composição) e a outra foi identificada como “Barro Branco” (com 60% na composição). A massa MC foi coletada já preparada (misturada e laminada) e estocada no pátio da Indústria Cerâmica Arte Sardinha, no distrito de São Sebastião, em Campos dos Goytacazes/RJ.

Para obtenção da massa MV foram coletadas duas amostras de argilas, em estoque na mesma indústria, sendo uma das amostras de cor amarelada, chamada localmente de Argila Amarela, Figura 27b, proveniente de jazida da região de Campos dos Goytacazes e a outra de cor avermelhada foi procedente de uma jazida da região de Itaboraí/RJ, Figura 27c, tendo sido preparada no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

A indústria supracitada foi escolhida pelo fato de seus produtos apresentarem propriedades físicas de notória qualidade quando queimados por processo tradicional.

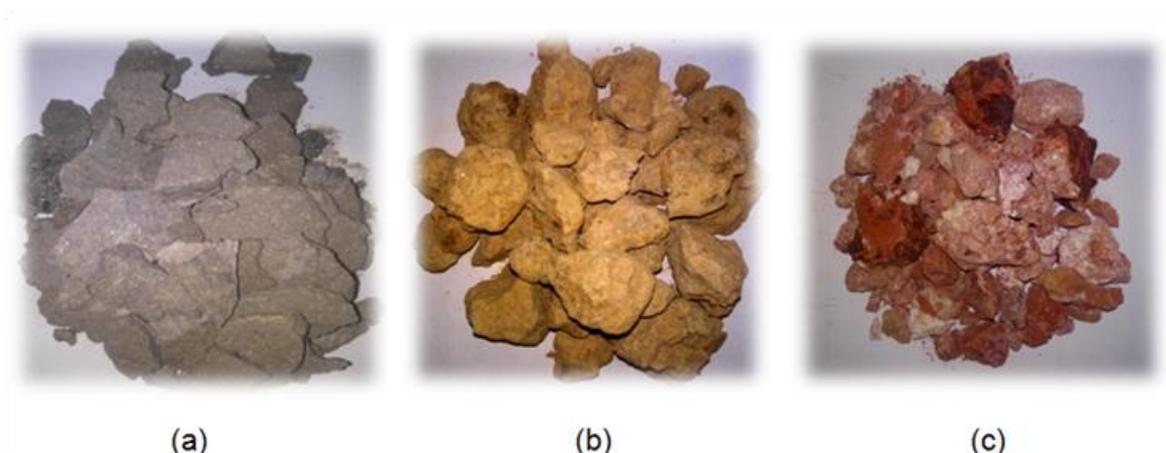


Figura 27 - Matérias-primas utilizadas na pesquisa.

3.1.2 Beneficiamento das amostras

Para obtenção das amostras finais adequadas à caracterização física, química, mineralógica e preparação das massas, as amostras primárias passaram por uma série de etapas que envolveram operações de secagem, cominuição, homogeneização e peneiramento com granulometria apropriada para a realização dos ensaios.

Após a coleta, as amostras foram secadas, em estufa de laboratório, a 110 °C por 48 horas. Posteriormente foram submetidas à redução manual de granulação em um almofariz e pistilo de porcelana, de forma a permitir a passagem total, a seco, em peneira ABNT nº 10 (abertura de 2,00 mm) e homogeneizada em moinho de bolas (sem bolas).

O peneiramento final foi realizado utilizando peneiras de diferentes aberturas conforme os ensaios:

- Peneira de 20 mesh (0,841 mm) – Análise granulométrica e dilatometria.
- Peneira de 40 mesh (0,420 mm) - Análise de plasticidade
- Peneira de 200 mesh (0,074 mm) - Caracterização química por fluorescência de Raios X e mineralógica por difração de Raios X.
- Peneira de 10 mesh (2,0 mm) – Preparação dos corpos de prova.

3.1.3 Preparação das massas

Após o beneficiamento das matérias-primas, na preparação da MV, foram utilizadas as argilas amarela e avermelhada, peneiradas com peneira ABNT nº 10, nas proporções de 75% e 25%, respectivamente. Em seguida a composição foi homogeneizada em um moinho de bolas (sem bolas) durante 15 min. A massa MC, conforme relatado anteriormente, foi coletada pronta e somente recebeu o beneficiamento citado no Item 3.1.2. Para atingir o ponto plástico necessário à conformação, foram adicionados 29 e 35% de umidade nas massas MC e MV, respectivamente, a partir das massas secas.

3.2 Caracterização das massas

Os ensaios e as técnicas a seguir foram utilizados para a caracterização das matérias-primas e corpos de prova.

3.2.1 Análise química

Para a determinação da composição química das massas utilizou-se o método Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.

O equipamento utilizado foi da marca UNICAM, modelo Solar 969, do SENAI - Unidade de Criciúma/SC - Centro de Tecnologia em Materiais - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

3.2.2 Teor de matéria orgânica

A análise do teor de matéria orgânica (MO) das massas foi realizada, na Fundenor/Departamento de Produção Vegetal, segundo a metodologia da Embrapa Solos (EMBRAPA, 1997), onde se seguiu o padrão descrito no manual de métodos de análise de solos da mesma.

3.2.3 Análise mineralógica

O procedimento para análise mineralógica das argilas por difração de Raios X (DRX), foi realizado pelo método do pó, em equipamento marca SHIMADZU, modelo XRD-7000 X-RAY Diffractometer, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, varredura 2θ , variando de 5° a 60° , com passo de $0,02^\circ$ por segundo, da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) - Centro de Ciências Tecnológicas - Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV.

3.2.4 Análise dilatométrica

A dilatometria das amostras foi realizada em corpos de prova de dimensões, aproximadamente, de 10 mm de diâmetro e 17 mm de comprimento, resultante da prensagem de 3 gramas da amostra umedecidas com 5% de água, com pressão de $1274,0 \text{ kgf/cm}^2$. O equipamento utilizado foi o Dilatômetro modelo DIL 402 PC, marca *Netzsch*, da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) - Centro de Ciências Tecnológicas - Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV. O ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 15 e $30 \text{ }^\circ\text{C/min}$, de 30 a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

A análise dilatométrica foi realizada com o propósito de complementar a identificação das fases mineralógicas das matérias-primas, bem como avaliar o seu comportamento de queima (retração e expansão).

3.2.5 Análise granulométrica

Para análise da curva granulométrica das amostras o ensaio foi dividido em duas partes distintas, sendo elas: análise granulométrica por peneiramento e análise granulométrica por sedimentação, em conformidade com a norma NBR 7181/84. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil – da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) - Centro de Ciências Tecnológicas - Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV.

3.2.6 Diagrama de Winkler

De acordo com os valores observados nas composições granulométricas as massas foram posicionadas no diagrama de Winkler (Figura 33, p.72), a fim de se verificar a aptidão das mesmas ao processo de extrusão.

3.2.7 Plasticidade

Para determinação da plasticidade, foi escolhido o método de Atterberg, por se destacar como o principal método de determinação da plasticidade, pela sua simplicidade e sensibilidade. O método de Atterberg determina o intervalo de umidade em que uma argila ou massa argilosa possa ser moldável. O IP é calculado considerando os limites de liquidez (LL) - NBR-6459/84 e o limite de plasticidade (LP) - NBR 7180/84. O LP indica a porcentagem mínima de água necessária para se fazer moldar uma massa, LL determina a umidade na qual uma massa não tem mais suficiente consistência para ser moldável e IP é a diferença entre LL e LP.

O Índice de plasticidade é obtido a partir da Equação 1:

$$IP = LL - LP \quad (1)$$

Em que:

IP: Índice de plasticidade (expresso em %);

LP: Limite de plasticidade;

LL: Limite de liquidez.

3.3 Conformação dos corpos de prova

Foram conformados 200 corpos de prova de cada massa, por extrusão com vácuo, nas dimensões 80 mm x 30 mm x 20 mm, em uma extrusora laboratorial da marca Verdés, Figura 28, do LAMAV - UENF.



Figura 28 - Extrusora laboratorial.
Fonte: Autor

3.4 Propriedades após extrusão

3.4.1 Massa específica aparente

A determinação da massa específica aparente (MEA) dos corpos de prova úmidos, secos e queimados foi realizada utilizando-se o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (1997). As massas foram determinadas em balança digital com resolução de 0,01 g e as dimensões foram medidas com um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. O resultado da massa específica foi obtido a partir da média aritmética dos valores de 13 corpos de prova e calculado de acordo com a Equação 2:

$$MEA = \frac{M}{V} \quad (2)$$

onde:

MEA = massa específica aparente do corpo de prova (g/cm^3);

M = massa do corpo de prova (g);

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

3.4.2 Massa específica relativa

A densidade relativa foi calculada utilizando-se a Equação 3:

$$MEA_{rel} = \frac{MEAS}{\rho_r} \quad (3)$$

Onde:

MEA_{rel} = massa específica aparente relativa do corpo de prova a seco

$MEAS$ = massa específica aparente do corpo de prova a seco (g/cm^3).

ρ_r = massa específica real dos grãos (g/cm^3).

3.4.3 Retração linear de secagem

Com as medidas do comprimento da amostra após a conformação (L_u) e do comprimento da amostra após a secagem a $110\text{ }^\circ\text{C}$ (L_s), calculou-se o valor da retração linear de secagem (RLs) por meio da Equação 4 (WOLFF, 2008).

$$RLs(\%) = \frac{(L_u - L_s)}{L_u} \times 100 \quad (4)$$

O Instrumento usado para medição do comprimento das peças foi um paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm.

3.4.3.1 Curva de Bigot

O comportamento dimensional dos corpos de prova durante o processo de secagem foi avaliado através da curva de Bigot. Para elaborar a curva de Bigot, foram feitas as medidas de variação de massa e comprimento dos corpos de prova submetidos ao processo de secagem em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$, com o controle da variação dimensional em intervalos de 2 horas até massa constante.

3.5 Queima

A queima dos corpos de prova foi realizada utilizando um forno laboratorial para queima rápida da marca MAITEC, modelo FSCQ – 1300/3. Nas queimas lentas, as peças foram colocadas no interior do forno em temperatura ambiente e aquecidas à taxa constante de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir as temperaturas de patamares de queima (800 , 900 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$), sendo mantidos por 3 horas nestas temperaturas. Para as queimas rápidas, os corpos de prova foram introduzidos no forno, também em temperatura ambiente, sendo queimados com taxas de 15 e $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e permanecendo nos patamares de temperaturas de queima (800 , 900 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$) por 5 minutos, objetivando alcançar as propriedades em um curto espaço de tempo. Em ambos os ciclos, as taxas de resfriamento foram, respectivamente, as mesmas do aquecimento.

A Tabela 16 apresenta os tempos dos ciclos de queima (frio a frio), praticados neste estudo.

Tabela 16 - Tempos dos ciclos de queima (frio a frio).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempetura (°C)	Tempo do ciclo de queima de frio a frio (min)
2	800	≈ 960,0
	900	≈ 1050,0
	1000	≈ 1140,0
15	800	≈ 108,0
	900	≈ 120,0
	1000	≈ 132,0
30	800	≈ 60,0
	900	≈ 66,0
	1000	≈ 72,0

As Figuras 29a e 29b apresentam as curvas das queimas, usadas neste estudo.

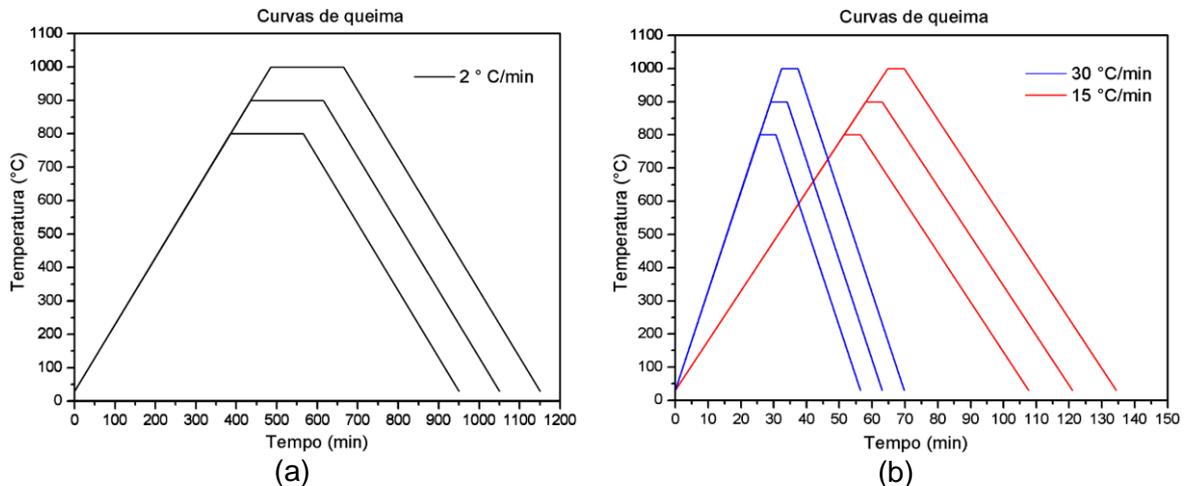


Figura 29 - Curvas de queima (tempo na temperatura de patamar - a: 180 min; b: 5 min).

3.6 Propriedades após queima

3.6.1 Retração linear na queima

Para determinar a retração linear na queima foram realizadas medições dos corpos de prova antes e depois da queima com o auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Os dados da RLq foram obtidos por meio da Equação 5:

$$RLq(\%) = \frac{(L_s - L_q)}{L_s} \times 100 \quad (5)$$

onde:

RLq = retração linear de queima (%);

Ls = comprimento do CP após a secagem em estufa (em milímetro);

Lq = comprimento do CP após a queima (em milímetro).

3.6.2 Massa específica aparente após a queima

Na determinação da Massa específica aparente após a queima foi utilizado o método dimensional de acordo com o Item 3.4.1.

3.6.3 Absorção de água e Porosidade aparente

A absorção de água foi determinada utilizando-se o princípio de Arquimedes em imersão em água de acordo com a norma ABNT, NBR 13818/97.

Os corpos de prova foram secos em estufa, à temperatura de 110 °C, até atingirem massa constante. Posteriormente foram resfriados no dessecador com sílica-gel até atingir a temperatura ambiente e, com uma balança de precisão, 0,01 g foi determinada a massa (M_1) de cada corpo de prova. Os corpos de prova foram imersos verticalmente em um recipiente com água destilada com, aproximadamente, 5 cm da água acima deles. A água foi aquecida até a fervura e mantida em ebulição durante 2 horas; o nível de água foi mantido constante durante todo o ensaio. Em seguida, os corpos de provas foram colocados sob circulação de água na temperatura ambiente para que entrassem em equilíbrio, suavemente foram enxutos com uma camurça ligeiramente úmida, e, imediatamente após esse processo, foram pesados, tendo sido obtida a massa úmida (M_2) do material. A absorção de água foi obtida percentualmente pela Equação 6:

$$AA(\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \times 100 \quad (6)$$

onde:

AA = Absorção de água, expressa em % de água absorvida;

M_2 = massa do corpo de prova úmido, em grama;

M_1 = massa do corpo de prova após secagem, em gramas.

3.6.4 Tensão de ruptura à flexão

Para determinar a resistência mecânica, foram utilizados 13 corpos de prova e efetuado o ensaio de tensão de ruptura à flexão (TRF) com carregamento em três pontos de acordo com a norma ASTM C694-77. Este ensaio determinou a resistência mecânica de cada um dos 13 corpos de prova, utilizando a Equação 7. A resistência mecânica de cada lote foi obtida a partir da média aritmética desses resultados. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaio da marca Instron, modelo 5582, no LAMAV/UENF.

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{L * P}{b * d^2} \quad (7)$$

onde:

σ = Tensão de ruptura à flexão, expressa em MPa;

P = Carga aplicada, expressa em N;

L = Distância entre apoios, expresso em mm;

b = Largura do corpo de prova, expresso em mm;

d = Altura do corpo de prova, expresso em mm.

3.6.5 Análise microestrutural

3.6.5.1 Microscopia ótica

Para a microscopia ótica, as peças foram tomadas aleatoriamente e cortadas com disco diamantado e suas superfícies foram lixadas com lixa 1200. Depois do preparo, as amostras foram secas e foram feitas a microscopia ótica convencional (microscópio marca Technical) e a microscopia Confocal (microscópio marca Olympus Ols 4000, disponível no LAMAV/CCT/UENF) para análise da microestrutura das amostras processadas pelos três ciclos de queima.

3.7 Tratamento estatístico dos dados

Os dados foram analisados estatisticamente utilizando a Distribuição t de Student. Os critérios de *Student* são fundamentados na distribuição normal ou gaussiana de probabilidades de ocorrência de erros, adotando a média amostral em lugar da média populacional ou global de outros critérios estatísticos.

A Tabela A1 que apresenta os valores da distribuição t com $(n - p)$ graus de liberdade utilizada para o cálculo dos intervalos de confiança deste estudo encontra-se no Anexo A, assim como as fórmulas e resultados dos testes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

4.1 Caracterização das massas cerâmicas

4.1.1 Análise mineralógica por difração de Raios X

As Figuras 30 e 31 apresentam os difratogramas de Raios X das massas cerâmicas MC e MV, respectivamente. De acordo com os picos apresentados nos difratogramas, constata-se que as duas massas apresentam composição mineralógica similar, sendo observados picos comuns característicos às principais fases cristalinas: Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Quartzo (SiO_2), Mica Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Além das fases supracitadas, a massa MV apresenta picos característicos da Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). A detecção de goethita indica que a argila é de queima vermelha e que parte do ferro presente está na forma de hidróxido.

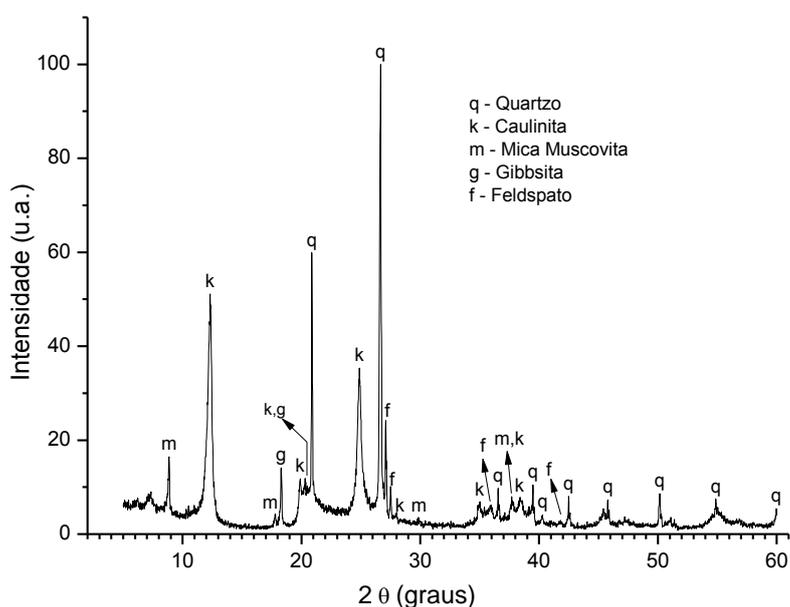


Figura 30 - Difratograma de Raios X da massa MC.

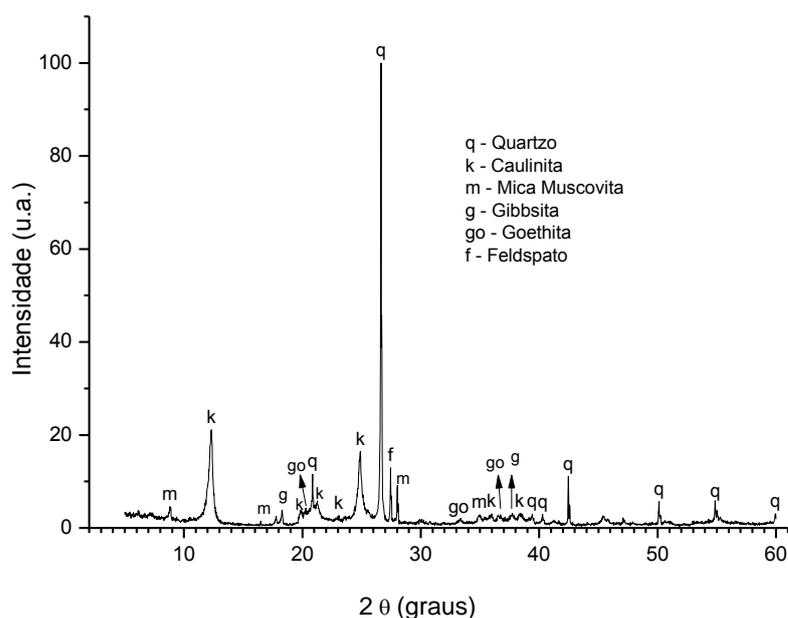


Figura 31 - Difratograma de Raios X da massa MV.

A caulinita está presente em muitas argilas utilizadas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha, sendo responsável pelo desenvolvimento de plasticidade da massa e da resistência mecânica das peças conformadas. A predominância deste argilomineral verificada nos difratogramas das amostras está de acordo com a literatura (ALEXANDRE, 1997; HOLANDA e SOUZA, 1999; VIEIRA, 2001) a qual indica que as argilas da região de Campos dos Goytacazes/RJ são predominantemente cauliníticas. A presença de gibbsita em ambas as massas indica que nem toda a alumina (Al_2O_3) esteja na estrutura dos argilominerais. O hidróxido de alumínio (gibbsita) contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima (HOLANDA et al., 2000). O quartzo, o feldspato e o mineral micáceo encontrado nas argilas, nas etapas que antecedem a queima, atuam como desplastificante, diminuindo a quantidade de água necessária para promover a conformação, facilitando a secagem. Na etapa de queima da cerâmica, o quartzo age como material inerte, servindo como um “esqueleto” envolvido pela fase líquida formada. Já os feldspatos atuam na formação de fase líquida e auxiliam na diminuição da porosidade (MONTEIRO e VIEIRA, 2003). A mica muscovita é um mineral com morfologia lamelar que pode causar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas, como é constituída de óxidos alcalinos, eventualmente pode também

atuar como fundente. Esta atuação durante o processo de queima dependerá do tamanho de suas partículas e da temperatura de queima. Os picos de goethita (FeO(OH)) revelam o teor de ferro presente na massa MV.

4.1.2 Análise química

A Tabela 17 apresenta os resultados da análise química, da perda de massa ao fogo e o teor de matéria orgânica das massas estudadas. Esta análise indica que tais massas são compostas principalmente de SiO₂ e Al₂O₃, correspondendo a 80,27 e 78,78%p das massas MC e MV, respectivamente. Este resultado ratifica que as referidas massas são compostas principalmente do argilomineral caulinita.

Tabela 17 - Composição química das massas cerâmicas estudadas.

Matérias primas/ Óxidos	Massa MC (%)	Massa MV (%)
SiO ₂	52,20	52,94
Al ₂ O ₃	28,07	25,84
Fe ₂ O ₃	3,46	8,73
K ₂ O	1,31	1,09
TiO ₂	1,20	1,17
MgO	0,64	0,46
Na ₂ O	0,37	0,16
CaO	0,30	0,12
P ₂ O ₅	0,11	0,13
MnO	<0,05	<0,05
Perda ao Fogo	12,33	9,37
Matéria orgânica	1,74	0,52

A predominância dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ revela uma composição típica de matéria-prima argilosa para cerâmica vermelha. Verifica-se um alto percentual de Al₂O₃, que tende a aumentar a refratariedade da massa argilosa (HOLANDA e PINHEIRO, 2010). O teor de Fe₂O₃ é o que caracteriza uma massa argilosa de queima, tipicamente, na cor avermelhada. Além disso, os minerais associados ao ferro, como a goethita, presentes na massa MV contribuem também para a redução da plasticidade, facilitam a secagem e diminuem a retração de secagem.

A massa MC apresenta um teor relativamente baixo (3,46%) de óxido de ferro (Fe₂O₃). Razão pela qual esta massa argilosa possibilita a obtenção de produtos de coloração clara.

Analisando os teores de óxido de silício (SiO_2) verifica-se que as duas massas apresentam valores similares ($\approx 52\%$). O SiO_2 é um componente essencial para a massa de cerâmica vermelha, visto que favorece a trabalhabilidade, diminui o tempo de secagem, assim como a retração de secagem/queima. No entanto o SiO_2 aumenta o coeficiente de dilatação do corpo cerâmico e pode provocar baixa resistência mecânica dos corpos cerâmicos sinterizados (MILLOGO et al., 2011).

Observa-se também que as massas apresentam baixos teores de álcalis (K_2O , Na_2O , CaO e MgO). Os compostos alcalinos (K_2O , Na_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO) possuem efeito fundente, o que facilita a formação de fase líquida necessária à consolidação das partículas, conseqüentemente, aumenta a retração linear no processo de queima (CARGNIN et al., 2011). A porcentagem de óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O), que geralmente apresentam-se na forma de feldspatos, é fator preponderante para o processo de densificação da cerâmica vermelha e conferem resistência mecânica quando sinterizados entre 950 e 1000 °C (MÁS, 2002).

Adicionalmente, verifica-se que o maior percentual de perda ao fogo (PF), bem como de matéria orgânica (MO), ocorre na massa MC, 12,33% e 1,74%, respectivamente. A perda ao fogo é, principalmente, devida à perda da água de constituição dos argilominerais, principalmente da caulinita e a água associada aos hidróxidos existentes (gibbsita e goethita). Além disso, pode estar relacionada a componentes voláteis de matéria orgânica, sulfatos, sulfetos e carbonatos (SANTOS, 1975). Portanto o resultado obtido da PF para a massa MC está de acordo com a literatura, uma vez que esta massa apresenta maior teor de MO.

4.1.3 Análise dilatométria

Em geral, as transformações físicas e químicas que ocorrem na massa cerâmica, podem ser interpretadas a partir das transformações térmicas de variações dimensionais (contração e expansão) das amostras. Tais transformações térmicas do processo cerâmico ocorrem basicamente nos seguintes níveis: evaporação da água livre, desidroxilação, oxidação, formação de fase e sinterização da peça cerâmica.

A Figura 32 apresenta as curvas dilatométricas das massas estudadas. Como pode ser visto, de modo geral, estas curvas dilatométricas apresentaram

comportamento dilatométrico semelhante com relação à forma e às tendências em todo o intervalo de temperatura estudado, com ligeiras acentuações de fenômenos em alguns intervalos de temperaturas específicos. As diferenças observadas estão fundamentalmente relacionadas às diferentes quantidades de material argiloso e não argiloso presentes nas amostras e às taxas de aquecimento mais elevadas que não permitiram que algumas reações pudessem ser registradas no intervalo de temperatura esperado. Nota-se que a expansão máxima foi da massa MC, em torno de 0,3%, quando a temperatura foi de aproximadamente 660 °C e taxa de aquecimento de 30 °C/min.

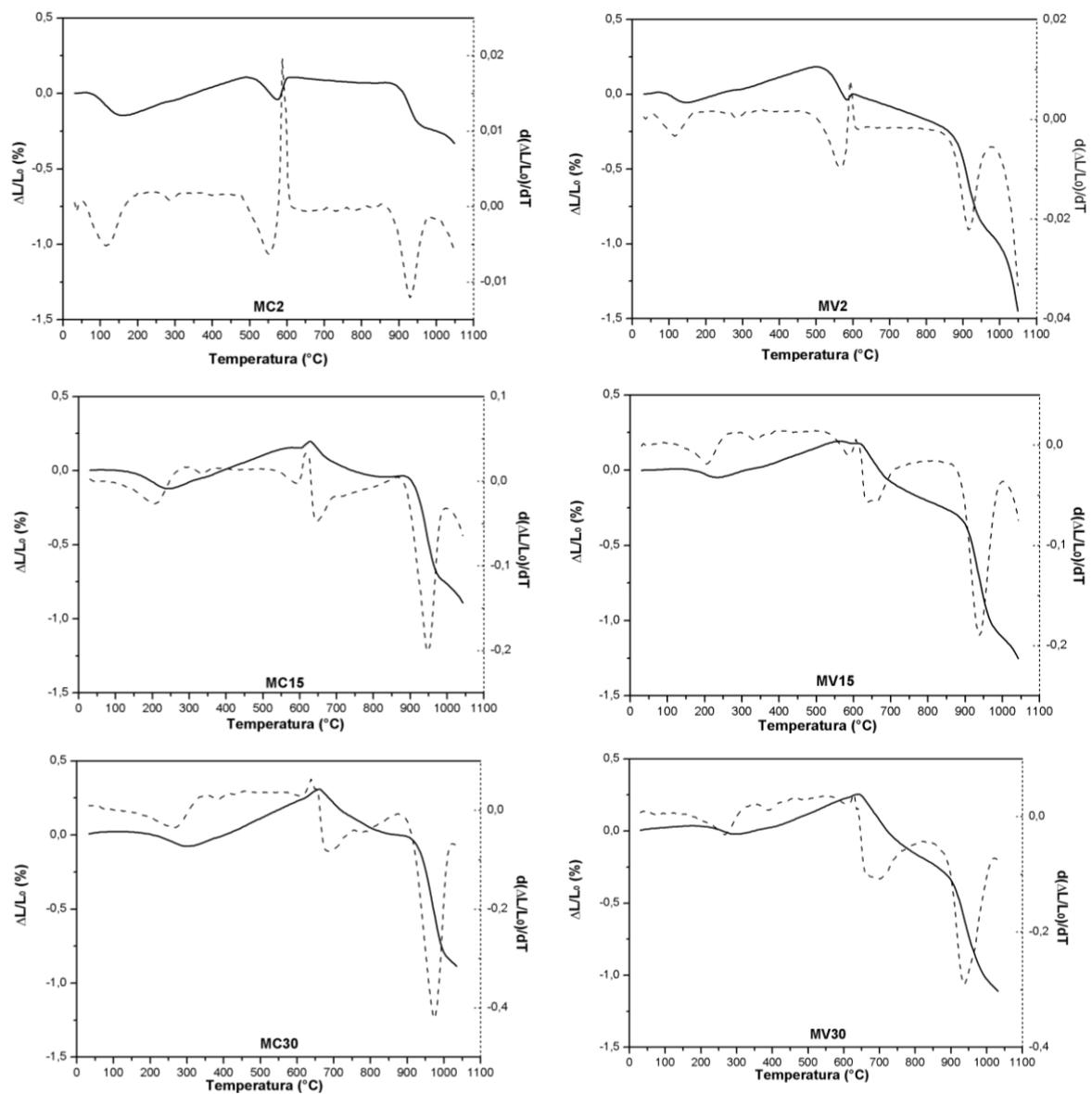


Figura 32 - Curvas dilatométricas das massas estudadas.

A seguir é feita uma análise em diferentes intervalos das curvas dilatométricas de modo a inferir os diferentes eventos que possivelmente produziram certos comportamentos dilatométricos.

Depois de uma pequena dilatação inicial, a partir de 100 °C, aparece uma contração até aproximadamente 250 °C. Este evento pode ser atribuído à eliminação da água adsorvida. Em seguida uma expansão linear é observada em todas as curvas, a qual cessa no momento em que começa a eliminação da água de cristalização (ABAJO, 2000).

Entre 490 e 590 °C, nas curvas MC2 e MV2, nota-se que o material experimenta uma intensa retração promovida pela rápida saída de água da caulinita, processo de desidroxilação, transformado-a na fase amorfa metacaulinita (ABAJO, 2000). É oportuno lembrar que as curvas MC2 e MV2 referem-se às massas ensaiadas com a taxa de aquecimento lenta o que possibilitou a saída de toda água de constituição, acarretando a referida retração.

Entre as temperaturas de 570 e 590 °C uma expansão é observada, especialmente nas massas MC, em decorrência da inversão polimorfa do quartzo (SiO_2) $\alpha \Leftrightarrow \beta$. Ressalta-se que este evento dilatométrico foi mais pronunciado nas curvas da massa MC devido às partículas de quartzo mais grosseiras presentes nesta massa.

A partir de 590 °C (entre as curvas analisadas o início variou de 590 e 640 °C) até 1050 °C, quando cessou o ensaio, ocorrem três contrações sucessivas: a primeira, a partir de 590 °C; que é a mais moderada (até por volta de 830 a 870 °C, dependendo da curva analisada), quando acaba de remover a água de cristalização; a segunda retração a partir de 830 °C (à 870 °C) até 970 °C (970 a 1020 °C, dependendo da curva analisada) ocorre de forma mais brusca e pode estar associada à formação de fase líquida envolvendo eutéticos entre SiO_2 e os óxidos alcalinos fundente (ROEDER, 1959). Este evento é o principal mecanismo responsável pela sinterização e consolidação das partículas em cerâmicas argilosas, e é acompanhado de redução da porosidade, favorecendo a resistência mecânica (AMARAL, 2016). E a terceira retração a partir de 970 °C (à 1020 °C de acordo com a curva analisada) até quando cessou o ensaio, corresponde à nucleação da mulita (TOLEDO, 2003).

Observa-se, ainda, que a maior retração, na temperatura final do ensaio, ocorre na massa MV, sendo mais acentuada quando a taxa de aquecimento foi 2 °C/min (1,4%), curva MV2, e reduzindo gradativamente (até 1,1%) com o aumento da taxa. Por outro lado, a massa MC teve sua menor retração, na temperatura máxima do ensaio, quando a taxa de aquecimento foi de 2 °C/min (0,3%), curva MC2, e aumentou com incremento da taxa, atingido 0,9%, nas taxas de 15 e 30 °C/min (curvas MC15 e MC30).

4.1.4 Análise granulométrica

A Tabela 18 apresenta resultados da distribuição de tamanho das partículas das amostras estudadas.

De acordo com a classificação da International Society of Soil Science *apud* Santos (1989) os percentuais de partículas com diâmetro esférico equivalente menor que 2 µm são conferidos à argila, o percentual situado na faixa entre 2 – 20 µm corresponde ao silte e a fração areia corresponde às partículas maiores que 20 µm. Assim, constatou-se que as duas massas estudadas são constituídas por argila, silte e areia, conforme distribuição apresentada na Tabela 18.

Tabela 18 - Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas.

Massa	Composição granulométrica (%)		
	< 2µm	2-20 µm	>20 µm
MC	44,1	16,49	39,41
MV	38,16	29,78	32,06

Como pode-se observar, na Figura 33, a massa MC está localizada fora das faixas granulométricas sugeridas pelo diagrama de Winkler para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Todavia este fato não constitui um impedimento para o uso da referida massa na produção de cerâmica vermelha, uma vez que se encontra localizada muito próxima à região B, que é a região apropriada para produção de telhas. Pode ser observado, na Tabela 18, que a massa MC apresenta um maior percentual de fração granulométrica grossa (> 20 µm) em relação à fração granulométrica média (2-20 µm). Ressalta-se que partículas grosseiras geralmente são vinculadas ao quartzo (SANTOS, 1989), constituindo um grande problema na etapa de queima devido à possibilidade de aparecimento de trincas de resfriamento causadas pela transformação alotrópica do quartzo a 573 °C, que é acompanhada de redução de volume. Em

contrapartida, acarreta maior facilidade de secagem e menor risco de aparecimento de defeitos de secagem. Por outro lado, as partículas de granulometria mais fina, constituintes da fração argila, podem propiciar a reatividade entre as partículas na etapa de queima. Isto está relacionado ao fato destas partículas desenvolverem elevadas superfícies específicas (MOTTA et al., 2002; SANTOS, 1989). Já a massa MV está posicionada na região “B” do diagrama.

Vale lembrar que a massa MC é composta por duas argilas e, adicionalmente, 20% de areia.

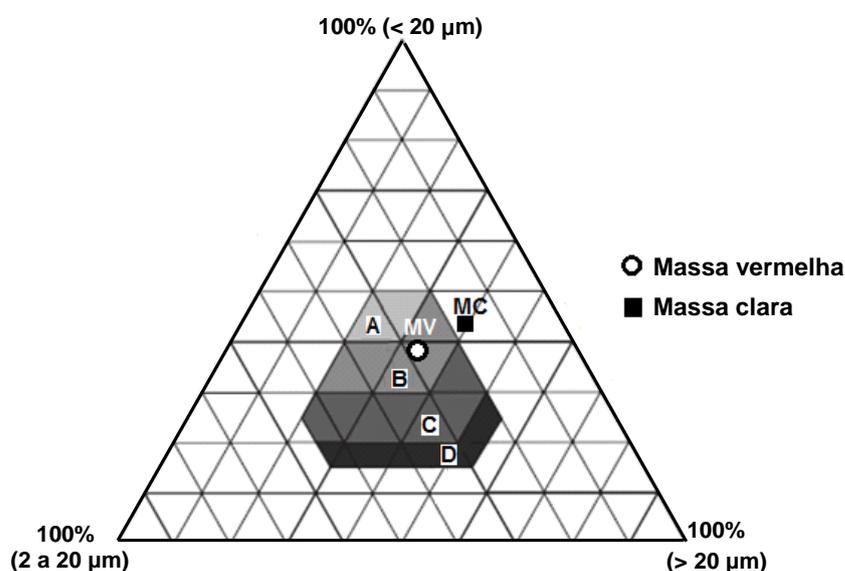


Figura 33 - Localização das massas cerâmicas no diagrama de Winkler (Classificação das regiões: A - materiais de qualidade com dificuldade de produção, B - produção de telhas, C- tijolos furados e D - tijolos maciços).

4.1.4 Plasticidade

A Tabela 19 apresenta os resultados da plasticidade das massas estudadas determinados por meio dos limites de consistência de Atterberg.

Tabela 19 - Limites de Atterberg das massas estudadas.

Massa	Limites de Atterberg (%)		
	LL	LP	IP
MC	59,5	25,9	33,6
MV	58,1	28,8	29,3

De acordo com Santos (1992), os valores limites de consistência de Atterberg, estabelecidos como referência para o processo de extrusão de produtos de cerâmica vermelha, são: 30 a 60% para o Limite de Liquidez (LL), 15

a 30% para o Limite de Plasticidade (LP) e 10 a 35% para o Índice de Plasticidade (IP). O limite de plasticidade indica a quantidade mínima de água necessária para alcançar uma consistência plástica e, conseqüentemente, a capacidade para conformar por extrusão. Valores do LP entre 18-25% são considerados ótimos para extrudar (PINHEIRO e VIEIRA, 2011). O limite de liquidez indica a quantidade máxima de água que o material suporta sem alterar seu estado plástico, ou seja, corresponde à máxima quantidade de água que pode ser adicionada à massa cerâmica para ainda ser moldável. O índice de plasticidade IP se define como a diferença entre o LL e LP. Considera-se na literatura que a massas argilosas devem apresentar um IP mínimo de 10% (ABAJO, 2000).

A Figura 34 apresenta o posicionamento, das massas cerâmicas estudadas, no gráfico de prognóstico de extrusão a partir dos resultados do LP e do IP, no qual pode-se obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão (DONDI e MARSIGLI, 1997).

Os resultados dos índices de plasticidade das massas MC e MV, Tabela 19, revelam valores bem superiores aos 10% recomendável como mínimo e confirmam que as massas são altamente plásticas ($IP > 15$). A massa MC ficou posicionada próximo ao limite superior do índice de plasticidade aceitável.

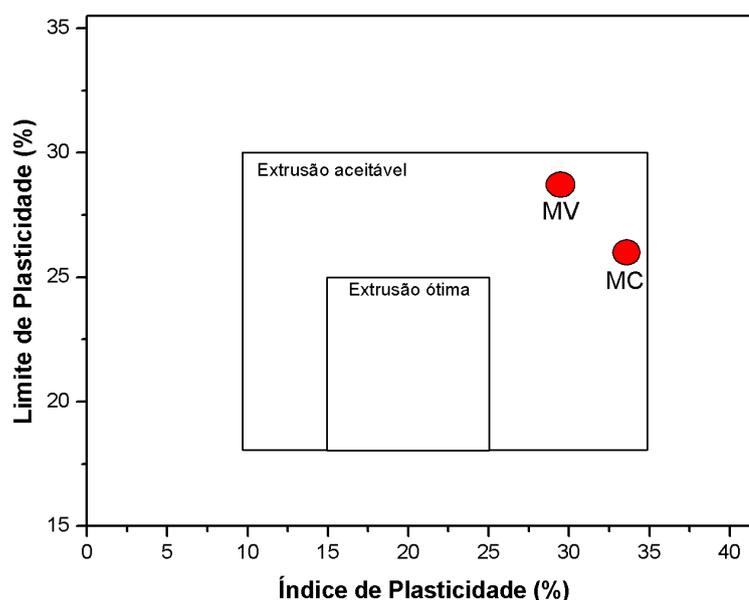


Figura 34 - Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das massas cerâmicas estudadas.

A plasticidade está intimamente relacionada com o tamanho de partícula, uma vez que para as mesmas matérias-primas o tamanho de partícula menor

apresenta maior plasticidade. Neste caso, a quantidade relativa de minerais argilosos, associada à presença do maior teor de matéria orgânica da massa MC, superiores à massa MV, foi fundamental para a maior plasticidade apresentada pela massa MC. Essa maior plasticidade pode implicar, no momento da conformação, em uma maior densificação da massa MC para uma mesma pressão de conformação.

4.2 Propriedades tecnológicas a seco

4.2.1 Massa específica aparente a úmido, massa específica aparente a seco e massa específica aparente relativa dos corpos de prova.

A Tabela 20 apresenta os valores médios das massas específicas aparentes (MEA) a úmido (medida imediatamente após a conformação dos corpos de prova) e a seco, determinadas pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança, bem como as massas específicas reais dos grãos e a massa aparente relativa a seco.

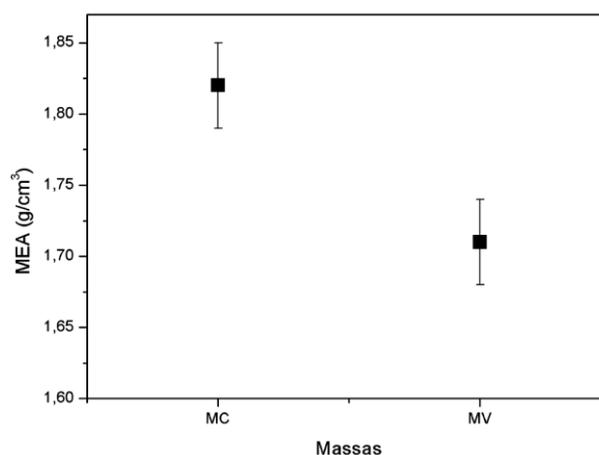
Tabela 20 - Massa específica aparente a úmido/seco e a massa específica real dos grãos das massas estudadas.

Massas	MEA (g/cm ³)		MEA _{relat.} a seco	ME _{real} (g/cm ³)
	a úmido	a seco		
MC	1,91 ^{±0,03}	1,82 ^{±0,03}	0,72 ^{±0,01}	2,52
MV	1,86 ^{±0,03}	1,71 ^{±0,03}	0,66 ^{±0,01}	2,60

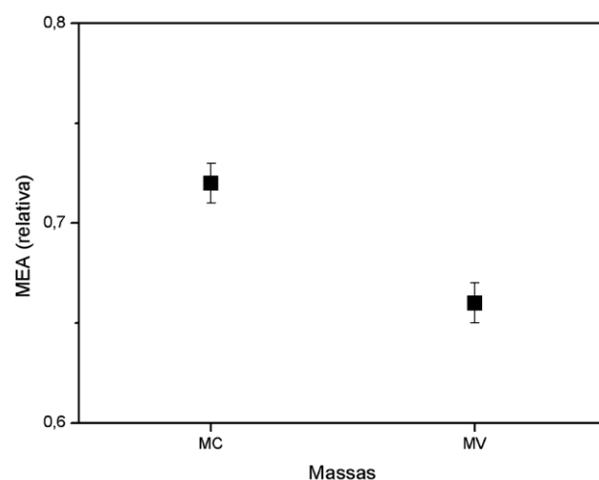
A Figura 35a permite visualizar que, mesmo levando em consideração o desvio padrão, não se estabelece uma correlação entre as massas específicas aparentes das massas cerâmicas estudadas. Observa-se que o valor MEA da massa cerâmica MC é superior ao valor da massa MV. Enquanto a densidade real dos grãos da massa MV é mais elevada. De modo geral, a MEA da peça resultante da compactação (extrusão) está fortemente vinculada à distribuição de tamanho de partícula da massa cerâmica (GOLDMAN e LEWIS, 1966). Neste caso a menor quantidade de água utilizada para conformação das peças e a granulometria mais grosseira da massa MC pode ter possibilitado um melhor empacotamento das partículas, confirmado quando se comparam as massas específicas aparentes relativas, Figura 35b. Esta propriedade pode ser incrementada empregando-se distribuições granulométricas apropriadas, de modo

que as partículas menores ocupem os vazios entre as partículas maiores. Um melhor empacotamento a seco favorece às reações durante a queima e produz menor retração linear (MONTEIRO et al., 2010).

A massa específica aparente a seco é, juntamente com a resistência mecânica, uma das propriedades mais importantes da peça compactada (COELHO, 1991).



(a)



(b)

Figura 35 – Massa específica aparente – (a) a seco, (b) relativa

As propriedades das peças após a queima (retração linear e absorção de água) sofrem influências consideráveis da densidade a seco das peças cruas. Com efeito, para a mesma composição, métodos de preparação da massa e variáveis de queima, a retração linear de queima, junto com a capacidade de absorção de água, atenuam-se à medida que se eleva a MEA da peça crua,

podendo-se estabelecer uma relação direta entre essas propriedades da peça queimada e a densidade a seco, conforme será abordado mais adiante.

As técnicas de secagem, assim como os processos de queima, também são influenciados pela MEA a seco das peças. A velocidade de secagem da peça moldada diminui de maneira drástica à medida que se eleva o valor da MEA a seco. O mesmo ocorre com a velocidade de oxidação da peça durante a queima. Os defeitos mais recorrentes que se observam nas peças cerâmicas estão exatamente ligados à MEA média, a seco, das peças (“coração negro”, deformações), com as possíveis variações dimensionais de uma peça para outra ou com a falta de uniformidade da compactação pontual nas diferentes zonas da peça crua (COELHO, 1991).

4.2.2 Retração linear de secagem

4.2.2.1 Curva de Bigot

As Figuras 36a e 36b apresentam as curvas de Bigot das massas MC e MV obtidas conforme a metodologia citada. Na massa MC os valores observados da umidade de extrusão e retração são de 28,4% e 4,2%, respectivamente, enquanto na massa MV valores observados da umidade de extrusão e retração são de 34,5% e 5,1%, respectivamente.

Estes resultados estão de acordo com os LP, apresentados na Tabela 19, p. 72, os quais sugerem a adição de maior quantidade de água na massa MV (28,8%) a fim de atingir a consistência necessária à extrusão. Assim, a eliminação desta água de conformação, na etapa de secagem, é responsável pela maior retração das peças moldadas com a massa MV.

Outro aspecto que pode ser observado através das curvas de Bigot apresentadas é a menor quantidade da água intersticial da massa MV.

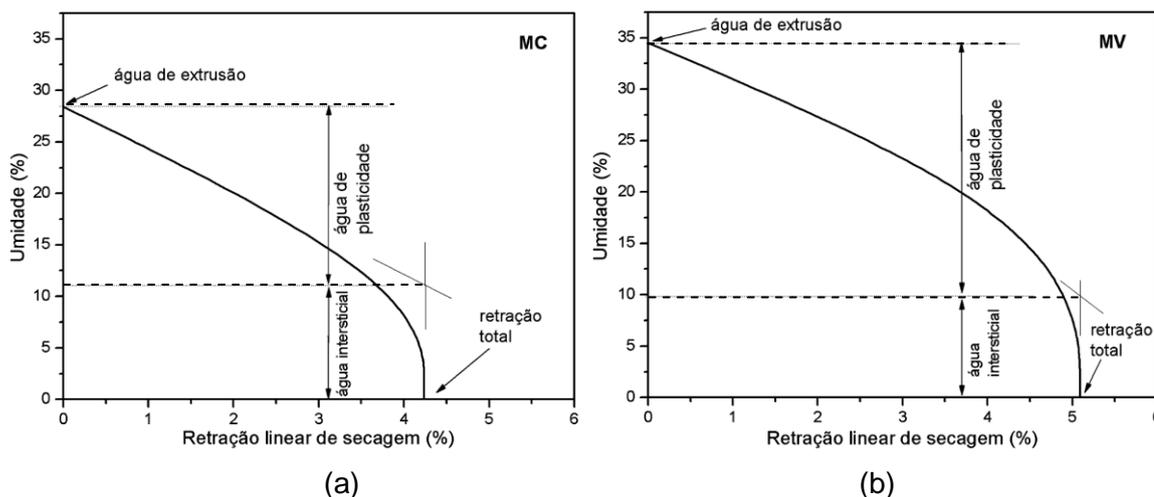


Figura 36 - Curvas de Bigot das massa MC e MV.

4.3 Propriedades após queima

As principais propriedades físicas e mecânicas estudadas na cerâmica vermelha são a retração linear, a absorção de água, massa específica, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. Neste caso, as propriedades são medidas em corpos de prova após queimados.

4.3.1 Absorção de água

A absorção de água é a capacidade que o material possui de aumentar a sua massa absorvendo a água que o envolve.

A Tabela 21 contém os resultados da absorção de água dos corpos de prova das massas cerâmicas estudadas e seus respectivos desvios padrões, em função da taxa de aquecimento para todas as temperaturas.

Tabela 21 - Absorção de água dos corpos de prova das massas estudadas (MC e MV).

Massa	Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)		
		2	15	30
MC	800 °C	22,4 ^{±0,31}	21,5 ^{±0,29}	22,2 ^{±0,62}
	900 °C	22,0 ^{±0,12}	20,3 ^{±0,28}	20,4 ^{±0,56}
	1000 °C	20,5 ^{±0,49}	19,2 ^{±0,33}	19,2 ^{±0,39}
MV	800 °C	25,8 ^{±0,43}	25,84 ^{±0,63}	26,23 ^{±1,04}
	900 °C	25,3 ^{±0,71}	25,27 ^{±0,71}	25,01 ^{±0,42}
	1000 °C	22,9 ^{±0,61}	24,78 ^{±0,55}	24,27 ^{±0,97}

De acordo com a Tabela 21, observa-se que o aumento da taxa de aquecimento praticamente não influenciou na absorção de água dos corpos de

prova conformados com a massa MC e, estatisticamente, não influenciou nos corpos de prova da massa MV. Como esperado, das duas massas, a absorção de água diminuiu com o aumento da temperatura de queima, independentemente da taxa de aquecimento. Na massa MC, com o aumento da temperatura de 800 para 1000 °C acarretou reduções de AA 8,5%, 10,7% e 13,5%, respectivamente, para as taxas de aquecimento de 2, 15 e 30 °C/min. Enquanto que, com mesmo aumento de temperatura, a massa MV sofreu reduções de AA de 11,2%, 4,1% e 7,5%, respectivamente, para as taxas de 2, 15, e 30 °C/min. A menor absorção de água foi observada na massa MC, quando as taxas foram de 15 e 30 °C/min, ambas apresentaram 19,2%, na temperatura de 1000 °C.

Como o comportamento da absorção de água está relacionado diretamente à microestrutura e determina o nível de porosidade aberta das peças cerâmicas, basicamente, o incremento desta propriedade pode ocorrer pelos seguintes motivos: baixo grau de empacotamento dos corpos de prova, a seco, elevada perda de massa durante a queima e o baixo teor de óxidos fundentes. Sendo assim, a menor absorção de água dos corpos de prova da massa MC, pode ser atribuída ao melhor empacotamento desta massa, uma vez que analisando-se a composição química das amostras, Tabela 17, p.67, observa-se que a quantidade de óxidos fundentes ($K_2O + Na_2O$), assim como a perda de massa, não justifica a diferença de AA, pois não favoreceu nenhuma das massas, visto que ambas apresentam valores muito próximos. Além disso, observa-se que a maior perda de massa foi da massa MC, reforçando que o melhor empacotamento foi um dos fatores que exerceu forte influência na AA.

Embora a taxa de aquecimento não tenha exercido expressiva influência na AA, a pequena melhoria com aumento da taxa de aquecimento, observada na massa MC, pode ter ocorrido devido ao rápido aquecimento da superfície da peça, provocando brusca diminuição da permeabilidade e impedindo o fluxo de gás e vapor do interior da peça durante o aquecimento e, conseqüentemente, promovendo o rápido fechamento da porosidade aberta ocasionando menor índice de AA. Já o aquecimento lento permitiu o constante fluxo de gás e vapor, do interior da peça. Esta permeabilidade favoreceu a manutenção da porosidade aberta até o início da formação da fase líquida (ABAJO, 2000).

Ressalta-se ainda que as diferenças de temperatura encontradas entre o centro e a superfície das peças pode chegar a valores da ordem de 40 °C no

intervalo de temperatura em que ocorre oxidação da matéria orgânica, entre 200 e 500 °C (MECHIADES, 2001).

A Figura 37 compara graficamente a absorção de água das massas estudadas em relação à taxa de aquecimento para todas as temperaturas de queima.

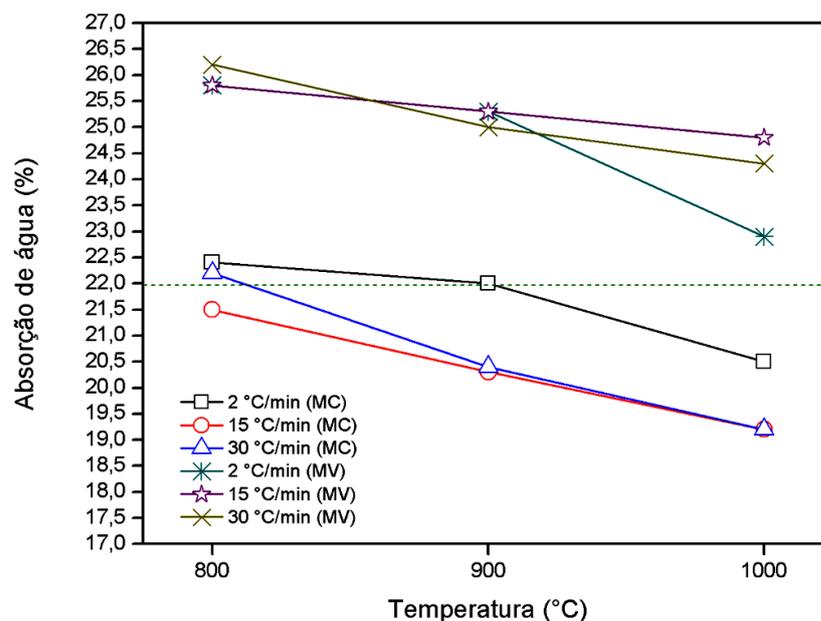


Figura 37 - Absorção de água em função da taxa de aquecimento e da temperatura das amostras estudadas.

4.3.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) determina a quantidade de poros abertos presentes na amostra.

A Tabela 22 contém os resultados da porosidade aparente, dos corpos de prova das massas cerâmicas estudadas e seus respectivos desvios padrões, em função da taxa de aquecimento para todas as temperaturas.

Tabela 22 - Porosidade aparente dos corpos de prova das massas estudadas (MC e MV).

Massa	Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)		
		2	15	30
MC	800 °C	36,5 \pm 0,53	35,8 \pm 0,70	36,7 \pm 0,82
	900 °C	35,8 \pm 0,16	34,5 \pm 0,31	34,7 \pm 0,60
	1000 °C	35,1 \pm 0,63	33,3 \pm 0,45	33,3 \pm 0,49
MV	800 °C	41,0 \pm 0,44	40,8 \pm 0,92	41,4 \pm 0,89
	900 °C	41,0 \pm 0,70	40,8 \pm 0,61	40,2 \pm 0,40
	1000 °C	39,2 \pm 1,30	40,4 \pm 0,47	39,5 \pm 0,98

A partir da Tabela 22, observa-se que o aumento da temperatura proporcionou uma diminuição da PA das cerâmicas, independente da taxa de aquecimento. Este comportamento é similar à AA. A absorção de água é um bom indicativo da porosidade, embora não represente a porosidade fechada. Deste modo, os resultados da PA dos corpos de prova queimados apresentaram analogia em relação aos resultados da AA.

Assim como na absorção de água, a menor PA foi determinada na massa MC na temperatura de 1000 °C, quando as taxas foram de 15 e 30 °C/min, tendo ambas apresentados valores iguais (33,33%).

De acordo com a Tabela 22 os maiores percentuais de porosidades aparentes foram constatados na massa MV, valores entre 39,2% e 41,4% de porosidade aberta, entretanto considerando a dispersão estatística não se pode afirmar que houve variação na porosidade entre as temperaturas, assim como entre as taxa de aquecimentos. Na indústria cerâmica a porosidade permite avaliar a qualidade do produto final, visto que peças que possuam menor porosidade certamente apresentarão melhores propriedades técnicas. A porosidade aberta afeta diversas propriedades, tais como resistência mecânica, capacidade de isolamento térmico e acústico, resistência à geada e permeabilidade (HOLANDA e SALEIRO, 2012).

A Figura 38 apresenta graficamente os resultados de porosidade aparente das massas estudadas em relação às três taxas de aquecimento e às três temperaturas de queima.

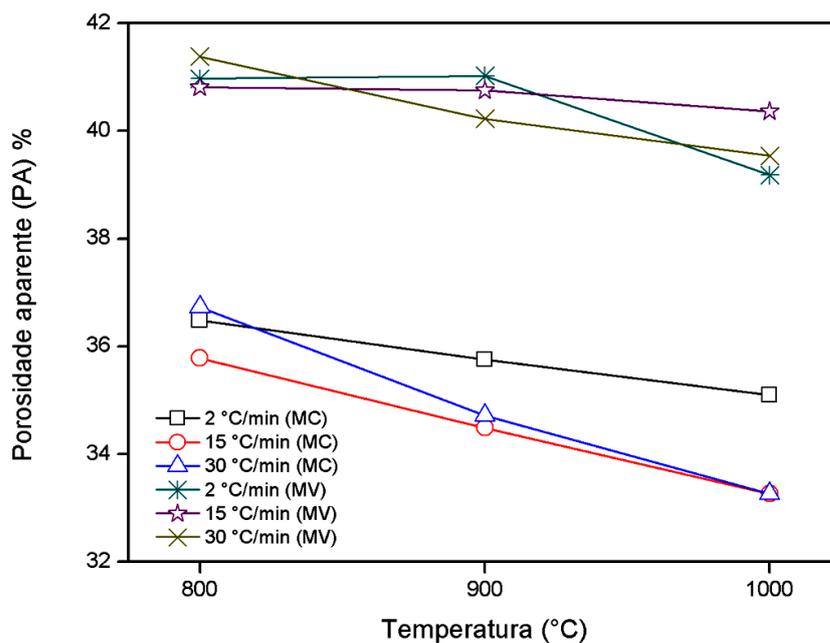


Figura 38 - Porosidade aparente das MC e MV em função da taxa de aquecimento e da temperatura de queima.

4.3.3 Massa específica aparente na queima

A massa específica aparente (MEAq) é a razão entre o peso do corpo de prova seco e o seu volume aparente.

Os resultados da MEAq, das massas estudadas, em função da taxa de aquecimento para todas as temperaturas e seus respectivos desvios padrões são mostrados na Tabela 23.

Durante o processo de queima, os corpos de cerâmica vermelha experimentam diversos processos tais como decomposição/transformações de fase e sinterização. O que se espera com o aumento da temperatura de queima é causar maior densificação das peças de cerâmica vermelha, sobretudo a partir de 900 °C devido à presença de fase líquida durante o processo de sinterização. Analisando a massa específica a seco, Tabela 20, p.74, observa-se que os corpos de prova queimados apresentaram uma massa específica aparente abaixo dos valores encontrados para a massa específica a seco.

Tabela 23 - Massa específica aparente (em %) das massas estudadas após a queima.

Massa	Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)		
		2	15	30
MC	800 °C	1,60 ^{±0,02}	1,64 ^{±0,01}	1,61 ^{±0,03}
	900 °C	1,63 ^{±0,03}	1,71 ^{±0,02}	1,69 ^{±0,02}
	1000 °C	1,69 ^{±0,02}	1,71 ^{±0,01}	1,72 ^{±0,02}
MV	800 °C	1,57 ^{±0,02}	1,56 ^{±0,02}	1,57 ^{±0,03}
	900 °C	1,61 ^{±0,04}	1,60 ^{±0,03}	1,61 ^{±0,03}
	1000 °C	1,67 ^{±0,03}	1,63 ^{±0,03}	1,60 ^{±0,04}

Na Tabela 23 pode-se observar que, em ambas as massas, independente da taxa de aquecimento, o aumento da temperatura provocou um aumento gradativo da massa específica, exceto na massa MV entre as temperaturas 900 e 1000 °C quando a taxa de aquecimento foi de 30 °C/min. Todavia, este aumento não ocorreu de forma gradativa entre as taxas de aquecimento. Na massa MC, em relação à MEA a seco (1,82 g/cm³), a massa específica aparente dos corpos de prova queimados sofreu uma redução de massa que oscilou entre 5,5%, quando a taxa de aquecimento foi de 30 °C/min e temperatura 1000 °C, e 12,0% quando a taxa de aquecimento foi de 2 °C/min e temperatura 800 °C. Já na massa MV esta redução foi menor, variou entre 2,4% e 9,0%. Assim, a redução observada está relacionada à perda de massa que ocorre, sobretudo, devido à eliminação de água de constituição e a matéria orgânica presente nestas massas. Ressalta-se que procedimentos que antecedem à etapa de queima, sobretudo durante a preparação da massa e na conformação da peça, podem intervir em todas as propriedades finais da cerâmica, inclusive na MEAq (DUTRA, 2007). A baixa MEA é garantia de boa oxidação na fase de pré-aquecimento do ciclo de queima e da facilidade na secagem. Por outro lado, baixa MEA prejudica as propriedades absorção de água e resistência mecânica.

A Figura 39 apresenta graficamente os resultados da MEAq dos corpos de prova em relação às três taxas de aquecimento e as três temperaturas de queima.

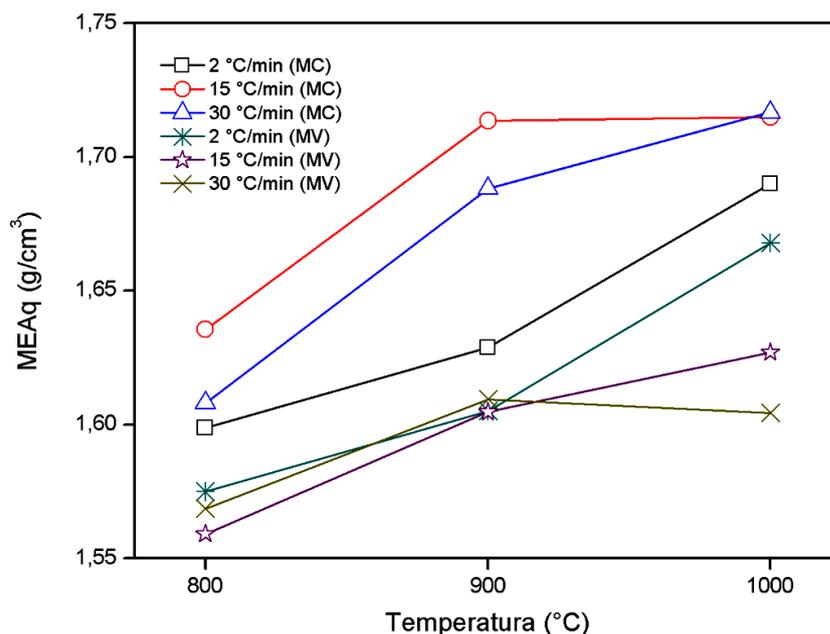


Figura 39 - Massa específica das amostras estudadas em função da taxa de aquecimento e da temperatura de queima.

4.3.4 Retração linear na queima

Na Tabela 24 são apresentados os resultados da retração linear na queima (RLq) das peças de cerâmica vermelha estudadas em função da taxa de aquecimento para todas as temperaturas. A retração linear é um parâmetro tecnológico essencial para determinação das dimensões finais da cerâmica vermelha. É almejado que os valores de retração linear das peças queimadas fiquem situados dentro de uma faixa estreita, de modo que garantam constância na obtenção de um produto de cerâmica vermelha de alta qualidade.

Tabela 24 - Retração linear na queima (em %) das peças estudadas.

Massa	Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)		
		2	15	30
MC	800 °C	0,52 ± 0,15	0,60 ± 0,21	0,43 ± 0,30
	900 °C	1,15 ± 0,34	1,40 ± 0,27	1,86 ± 0,54
	1000 °C	1,79 ± 0,23	2,20 ± 0,23	2,19 ± 0,34
MV	800 °C	0,32 ± 0,19	0,30 ± 0,23	0,22 ± 0,19
	900 °C	1,14 ± 0,41	0,70 ± 0,38	0,52 ± 0,40
	1000 °C	2,02 ± 0,44	1,20 ± 0,32	1,54 ± 0,35

Como se pode observar na Tabela 24, em ambas as massas estudadas, a RLq aumentou sucessivamente com o aumento da temperatura. Por outro lado, comparando a RLq entre as taxas de aquecimento pode-se observar que a

mudança de taxa não influenciou na RLq das duas massas quando queimadas a 800 °C. Verifica-se ainda, na massa MC, um aumento gradativo da RLq com o aumento da taxa de aquecimento quando queimada a 900 e 1000 °C. Já a massa MV, queimada nas temperaturas de 900 e 1000 °C, apresenta redução da RLq entre as taxas de 2 e 30 °C/min.

Nota-se ainda que, na massa MC, a maior RLq ($2,19^{\pm 0,34}\%$) ocorreu quando a taxa de aquecimento foi de 30 °C/min e temperatura 1000 °C e a menor ($0,43^{\pm 0,3}\%$) para a mesma taxa e temperatura de 800 °C. Já na massa MV a maior RLq ($2,02^{\pm 0,44}\%$) ocorreu quando a taxa de aquecimento foi de 2 °C/min e temperatura 1000 °C, sendo a menor RLq ($0,22^{\pm 0,19}\%$) com 30 °C/min e temperatura 800 °C. Conforme era esperado, a partir de 900 °C, o aumento da RLq foi bem mais acentuado. Isto porque em torno desta temperatura ocorre o início da fusão dos álcalis e óxido de ferro. A maior retração linear da massa MV em comparação com a massa MC, mesmo esta última tendo apresentando maior perda ao fogo, está associada basicamente ao menor empacotamento a seco da massa MV.

Para melhor visualização do comportamento da retração linear na queima, os dados experimentais são apresentados graficamente na Figura 40.

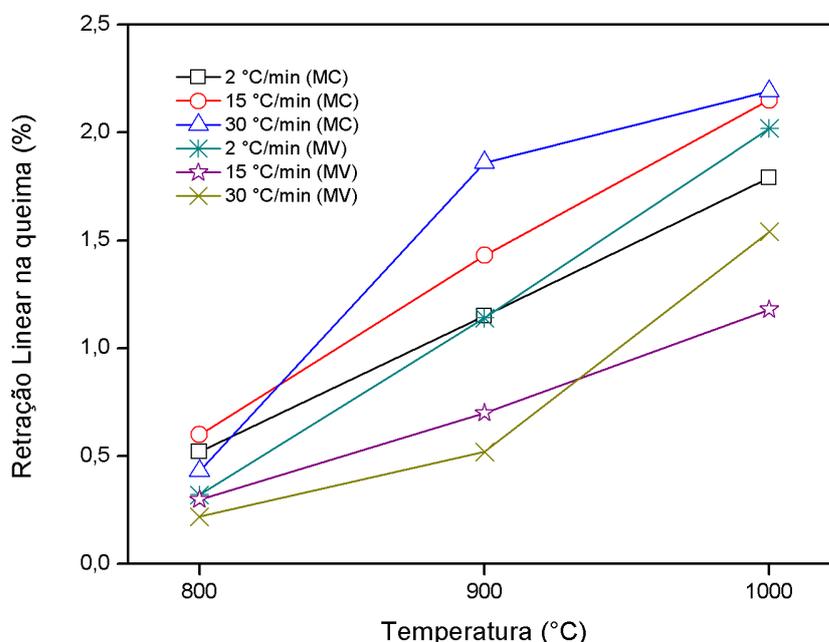


Figura 40 - Retração linear na queima das peças cerâmicas estudadas em função da taxa de aquecimento e da temperatura de queima.

4.3.5 Curvas de gresificação

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água e retração linear da peça com a temperatura de queima. Estas curvas foram construídas para acompanhar o processo de densificação das massas. Elas também permitem avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento (NASSETTI, 1990), constituindo uma importante ferramenta de controle de qualidade de massas cerâmicas.

A Figura 41 mostra as curvas de gresificação das massas cerâmicas estudadas. Nota-se que o comportamento da cerâmica MC, nas taxas de aquecimento 15 e 30 °C/min, tanto a absorção de água, quanto a retração linear é similar em todo intervalo de temperatura (800 - 1000 °C), enquanto com taxa de aquecimento 2 °C/min este comportamento foi um pouco diferenciado.

No processamento industrial a retração linear na queima ótima é menor que 1,5% com a situação aceitável entre 1,5 a 3% (DONDI, 2006). De acordo com os resultados encontrados as massas cerâmicas estudadas estão situadas dentro das referidas faixas. Com relação à AA, o valor máximo permitido por norma para este parâmetro é de 8 a 22% (ABNT NBR 15270-3, 2005) para blocos de vedação e 20% para telhas (ABNT NBR 15310, 2005). É possível observar que somente os corpos de prova da massa MC encontram-se um pouco abaixo dos limites superiores.

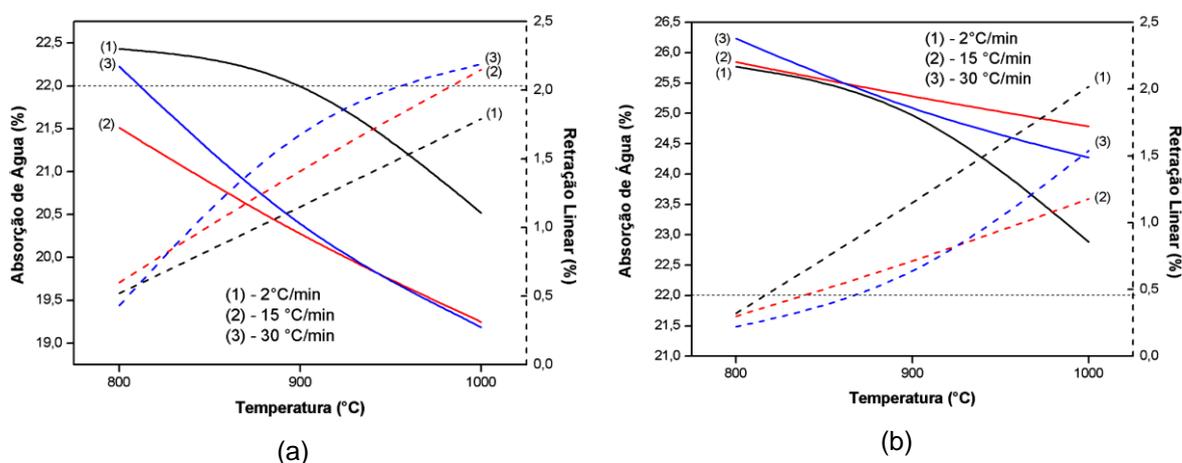


Figura 41 - Curvas de gresificação das massas cerâmicas estudadas: (a) MC e (b) MV.

4.3.6 Tensão de ruptura a flexão

A resistência mecânica do corpo de prova indica a capacidade de suportar esforços exercidos por cargas que possam levar a rupturas, esmagamento ou quebras. A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos por meio de ensaio de resistência à flexão por três pontos e é calculada através de equações que envolvem a força máxima aplicada e as dimensões da peça das cerâmicas estudadas neste trabalho. Para melhor visualização, estes resultados são mostrados na Figura 42.

Observa-se na Tabela 25 e na Figura 42 que o aumento da temperatura influenciou na resistência mecânica de ambas as massas, independente da taxa de aquecimento, proporcionando sucessivos aumentos.

Analisando o comportamento da tensão de ruptura à flexão (TRF) entre as taxas de aquecimento, nota-se pequenos incrementos de resistência, na cerâmica MC, quando a taxa foi elevada de 2 para 15 °C/min, mas a tendência não se manteve para a taxa de 30 °C/min, inclusive havendo decréscimos da TRF quando as temperaturas foram de 900 e 1000 °C. Tal fato pode ter origem nas trincas observadas nos corpos de prova após a queima, provavelmente, em decorrência de: processo de secagem, tendo sido potencializada com a alta velocidade de aquecimento; durante o aquecimento e o resfriamento, provenientes das tensões produzidas pela transformação do quartzo, uma vez que esta massa apresentou granulometria mais grosseira; tais trincas, podem ainda ter sido originadas das tensões geradas no interior da peça provenientes das reações que levaram as peças a apresentarem o defeito “coração negro”, ou seja, a fusibilidade da massa na região em que o ferro está reduzido (coração negro) é maior do que no restante da peça e isso dificulta a saída dos gases liberados pelas reações (ABAJO, 2000).

Tabela 25 - Tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova queimados.

Massa	Temperatura	Taxa de aquecimento (°C/min)		
		2	15	30
MC	800 °C	4,99 ^{±0,25}	5,47 ^{±0,35}	4,86 ^{±0,94}
	900 °C	5,84 ^{±0,44}	7,70 ^{±0,99}	4,88 ^{±0,83}
	1000 °C	7,26 ^{±1,10}	8,79 ^{±0,97}	5,15 ^{±1,21}
MV	800 °C	4,61 ^{±0,39}	4,36 ^{±0,71}	3,93 ^{±0,69}
	900 °C	5,48 ^{±0,88}	6,55 ^{±0,78}	7,64 ^{±1,22}
	1000 °C	8,14 ^{±0,97}	5,88 ^{±1,33}	7,43 ^{±1,06}

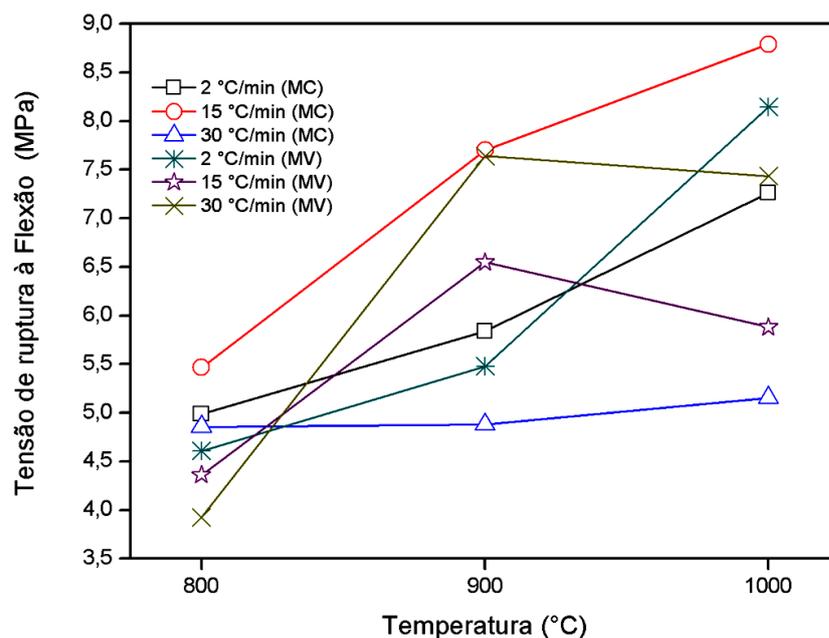


Figura 42 - Tensão de ruptura à flexão na queima das massas estudadas.

Comparando a TRF entre as taxas aquecimento, na massa MV, pode-se destacar que somente quando a temperatura de queima foi 900 °C ocorreu aumento sucessivo para todas as taxas de aquecimento estudadas. Ressalta-se que, de acordo com a literatura (DONDI, 2006), a TRF das cerâmicas estudadas encontra-se dentro dos limites aceitáveis (4 a 30 MPa).

A Figura 43 compara o comportamento da TRF em relação a AA. Pode-se observar que na massa MC o aumento da TRF coincide com redução da absorção de água (porosidade aberta) e com o aumento da temperatura de queima. Isto é um indicativo que a principal razão para o aumento da resistência mecânica foi a redução da porosidade aberta peça cerâmica. Na massa MV até a temperatura 900 °C, para todas as taxas de aquecimento, nota-se proporcionalidade na relação AA-TRF, a partir desta temperatura apenas as peças queimadas com taxa de 2 °C/min mantiveram o aumento da TRF com a redução da AA. A redução da TRF com o aumento da temperatura observada nas taxa de aquecimento de 15 e 30 °C/min pode ser justificada através dos defeito internos que surgiram nas peças queimadas com estas taxa na temperatura 1000 °C, provavelmente, originadas por falha na compactação durante a extrusão, conforme ilustram as Figuras 44a e 44c.

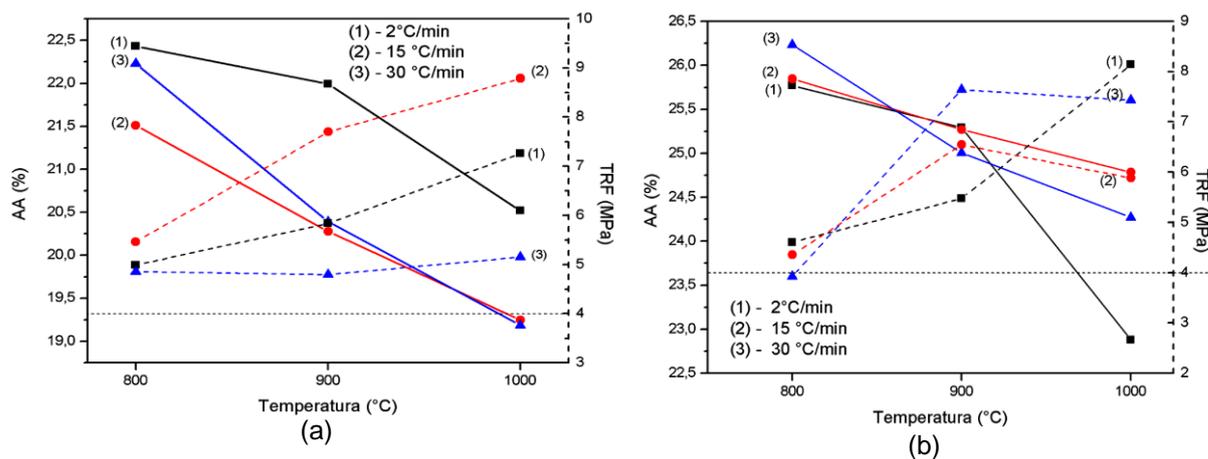


Figura 43 - Comparação entre a tensão de ruptura à flexão e a absorção de água das massas estudadas: (a) MC e (b) MV

4.3.7 Aspectos macrográficos das cerâmicas estudadas

As Figuras 44a e 44b, apresentam as superfícies seccionadas dos corpos de prova após secagem (antes da queima), enquanto as Figuras 44c e 44d mostram o corte depois de queimados. Pode-se observar na Figura 44a, corpo de prova extrudado com a massa MV, o aspecto irregular mostrando evidência de falha inerente à compactação. Este tipo de falha é responsável por causar trincas ao redor do núcleo e ao longo da peça durante a queima, conforme mostra a Figura 44c. A Figura 44b mostra a região de fratura do corpo de prova seco conformado com a massa MC. Nota-se uma superfície homogênea sem indícios de falha de compactação, porém, após o processo de queima, exibe trincas longitudinais que se propagam até a superfície da peça e o defeito chamado “coração negro” (Figura 44d).

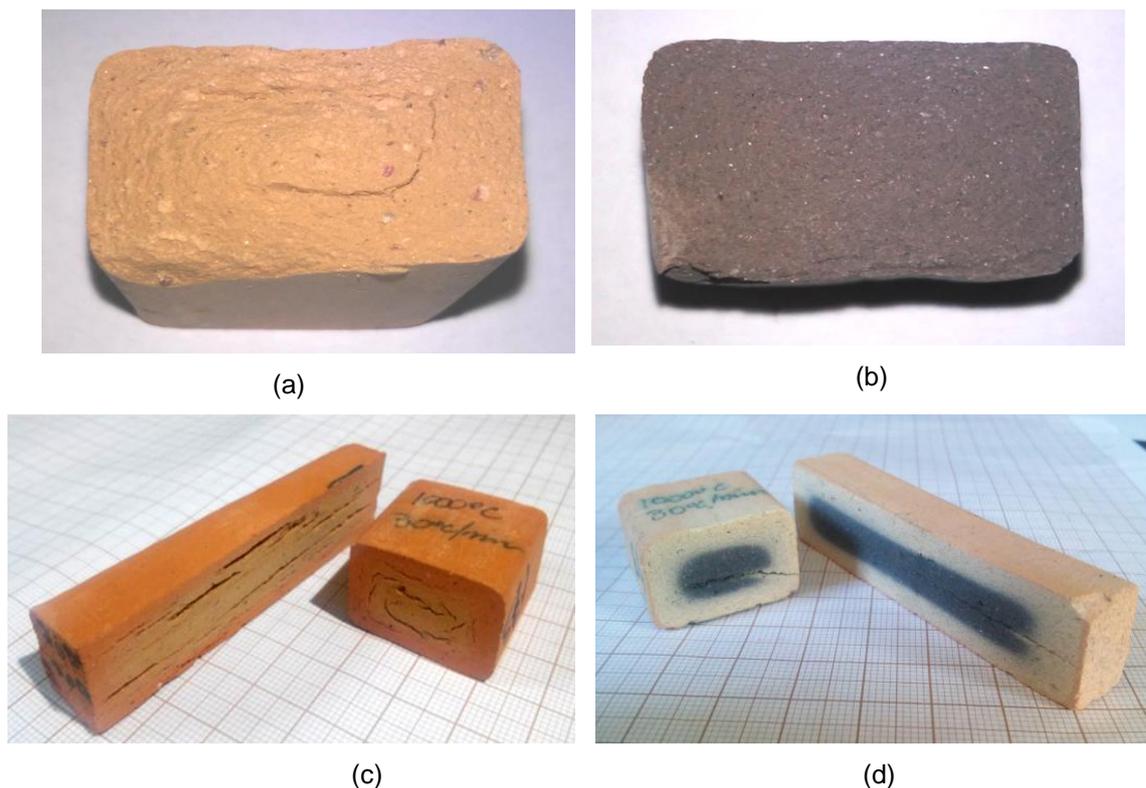


Figura 44 - Corpos de prova seccionados após secagem e depois de queimados

4.3.8 Microscopia óptica

As Figuras 45 a 50 apresentam micrografias óticas das cerâmicas estudadas, queimadas com taxa de aquecimento de 2, 15 e 30 °C/min e temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. As micrografias em dois aumentos diferentes foram obtidas por microscópio convencional ótico (imagem da esquerda) e por microscopia Confocal (imagem da direita).

Nas Figuras 45 a 47 são mostradas as micrografias das cerâmicas MC. O aspecto geral da microestrutura apresenta uma coloração clara, exceto na região da formação do chamado “coração negro”, e uniforme, indicando que houve uma boa homogeneização da mistura o que pode refletir na resistência mecânica. A cor clara do material é devido à baixa quantidade de ferro conforme constatado pela análise química. Nestas figuras é possível identificar, dispersos na matriz de aluminossilicato, a presença predominante de grãos de quartzo com grande variação de tamanho (setas brancas). Isto está de acordo com a caracterização química e mineralógica apresentada por esta massa. Além do quartzo, podem-se observar algumas partículas pretas associadas a compostos de ferro (setas pretas), partículas avermelhadas (circuladas em branco) provavelmente hematita,

proveniente da desidratação do hidróxido de ferro normalmente presente nas argilas de Campos (MONTEIRO, VIEIRA, 2002). Partículas de quartzo e a hematita, face às características de reações térmicas, podem atuar como pontos de concentração de tensão ocasionando o aparecimento de trincas que podem reduzir a resistência mecânica do material (MONTEIRO e VIEIRA, 2002).

Com taxa de aquecimento de 2° C/min, independente da temperatura de queima, as peças cerâmicas apresentam apenas alguns poros intergranulares localizados próximos aos grãos de quartzo (circulados em preto). A partir da taxa de aquecimento 15 °C/min é marcante a presença do “coração negro”, além de alguns poros isolados de geometria circular (circulados com linhas brancas tracejadas). Já as peças queimadas com taxa de aquecimento de 30 °C/min, além da presença do coração negro e poros, apresentam grandes trincas internas (tipo sem saída).

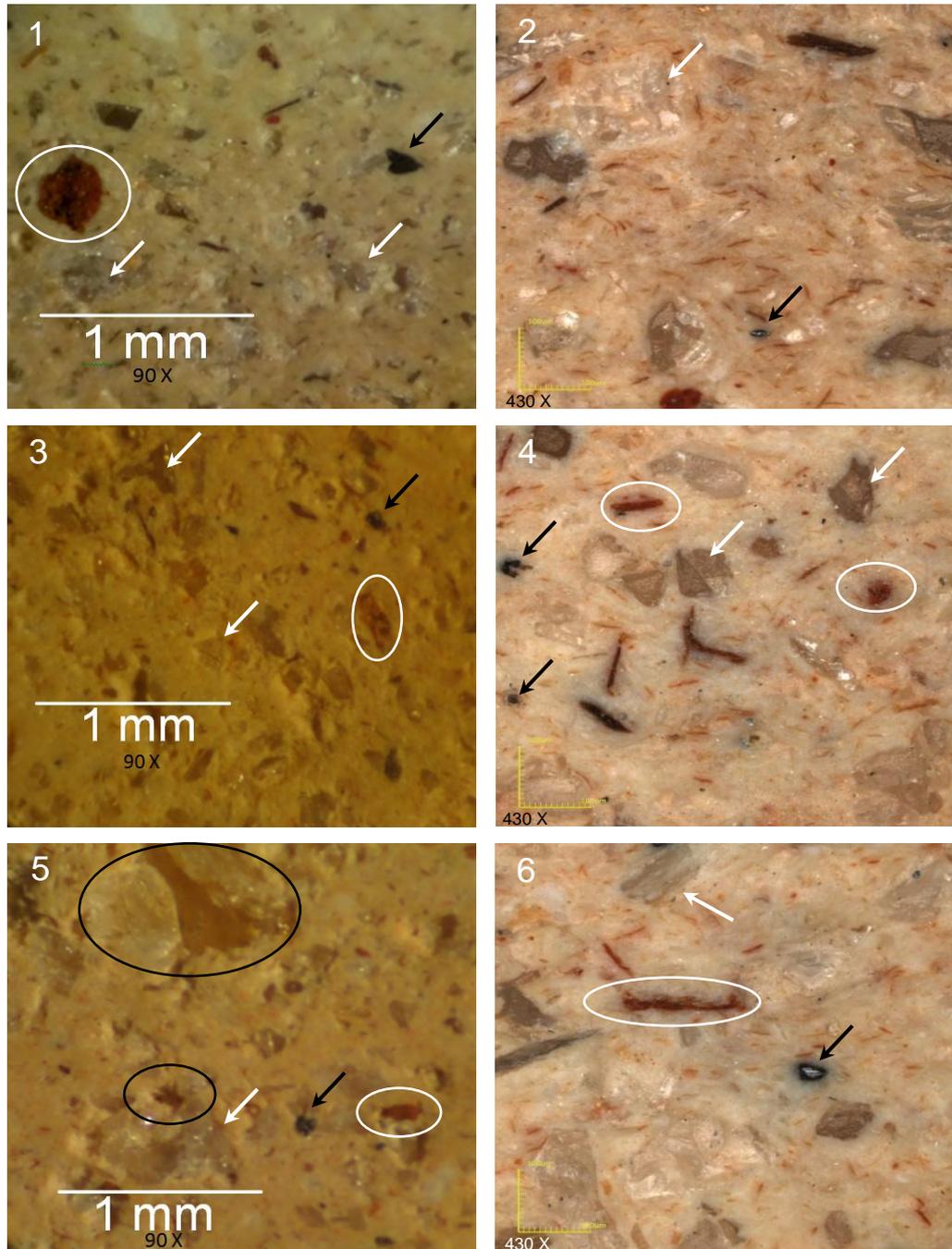


Figura 45 - Imagens da microscopia óptica da massa MC queimada com taxa de 2 °C/min (1 e 2 – 800 °C; 3 e 4 – 900 °C; 5 e 6 – 1000 °C)

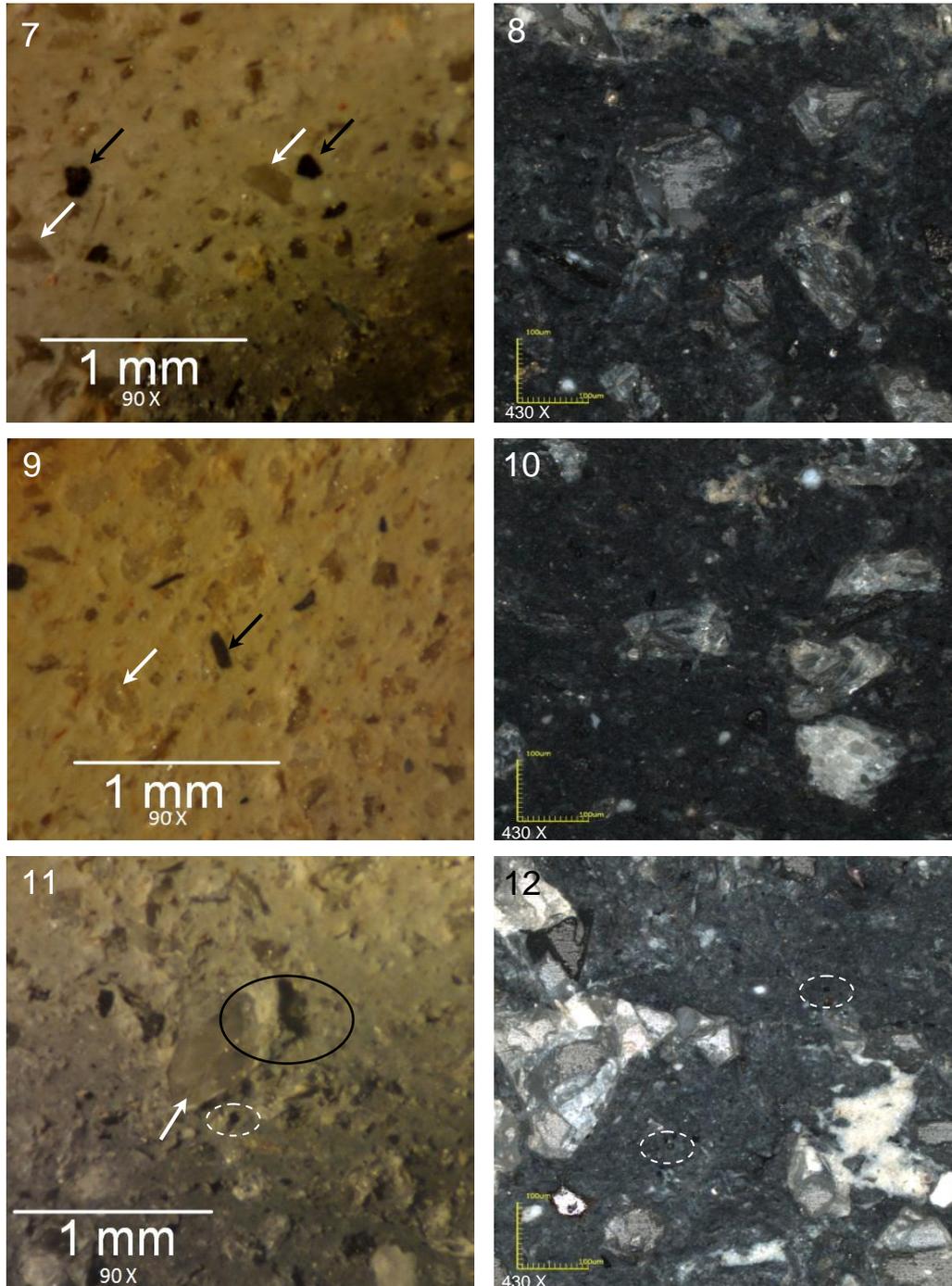


Figura 46 - Imagens da microscopia óptica da massa MC queimada com taxa de 15 °C/min (7 e 8 - 800 °C; 9 e 10 - 900 °C; 11 e 12 - 1000 °C)

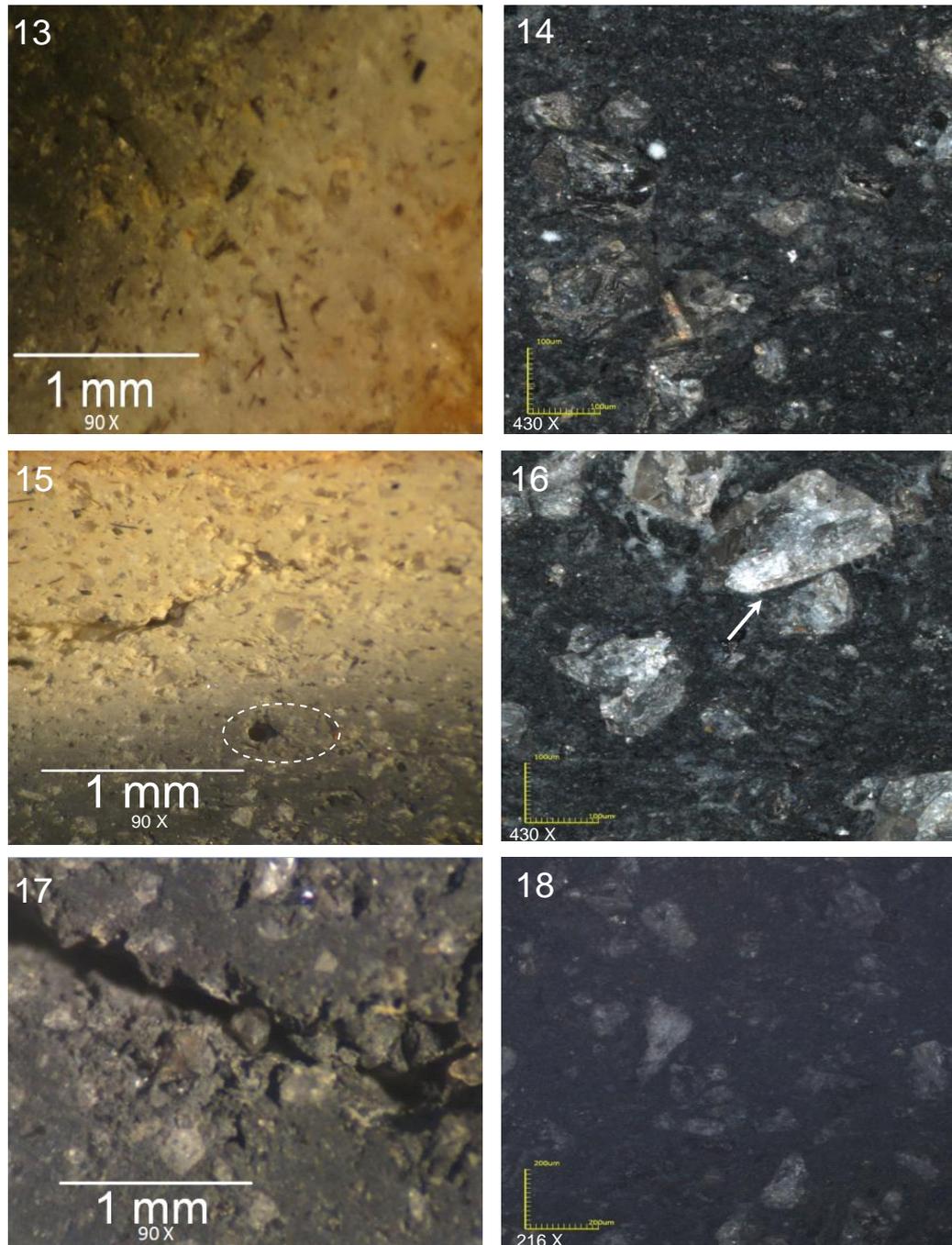


Figura 47 - Imagens da microscopia óptica da massa MC queimada com taxa de 30 °C/min (13 e 14 – 800 °C; 15 e 16 – 900 °C; 17 e 18 – 1000 °C)

As Figuras 48 a 50 apresentam micrografias das cerâmicas MV. A cor avermelhada predominante nos corpos cerâmicos é devida à presença de compostos de ferro na argila conforme indicado na composição química das massas. Nestas figuras é possível identificar partículas de quartzo comumente presentes nas argilas (setas brancas), algumas partículas pretas associadas a compostos de ferro (setas pretas), partículas avermelhadas (circuladas em branco), provavelmente hematita, provenientes da desidratação do hidróxido de

ferro (goethita) normalmente presente nas argilas de Campos. Diferentemente da cerâmica MC é possível notar na cerâmica MV uma distribuição irregular do tamanho dos grãos de quartzo, isto é, há grãos muito grosseiros e grãos muito finos.

Com taxa de aquecimento de 2° C/min, independente da temperatura de queima, as superfícies analisadas apresentam coloração homogênea ao longo de toda extensão do corte transversal da peça. Na Figura 48 (3) é possível observar trinca isolada do tipo “sem saída” possivelmente associada ao tamanho das partículas do quartzo.

Nas peças queimadas com taxa de aquecimento 30 °C/min, Figura 50 (17), nota-se uma tonalidade acinzentada na região central do corpo, que é intensificada na mudança da temperatura 800 °C para temperatura 900 °C, o que pode ser indícios da formação de “coração negro”. Porém observa-se em todas as peças, quando queimadas na temperatura 1000 °C, que apresenta coloração mais clara na parte central, mas também um grande volume de trincas do tipo “sem saída” contornando o núcleo da peça, conforme mostra a Figura 44c, p.89. Estas trincas são atribuídas à falta de material (baixa compactação) proveniente da etapa de extrusão (MÁS, 2006).

Deve-se ressaltar que na etapa de queima foram utilizados 13 corpos de prova para cada ciclo de queima, tomados aleatoriamente. Uma avaliação geral de todas as peças do lote queimado a 2 °C/min mostrou que a falha de compactação não causou modificação, de modo aparente, nas peças cerâmicas, independente da temperatura. Já algumas peças mostraram falha de compactação, quando queimadas com taxa 15 °C/min, a partir da temperatura 900 °C. Quando a taxa de aquecimento foi aumentada para 30 °C/min, e em temperatura 1000 °C, praticamente, todas as peças apresentaram as trincas com a magnitude e características da peça mostradas na Figura 44c, p.89. Isto evidencia que a taxa de aquecimento e a temperatura influenciaram significativamente para o aparecimento deste tipo de trincas nesta massa.

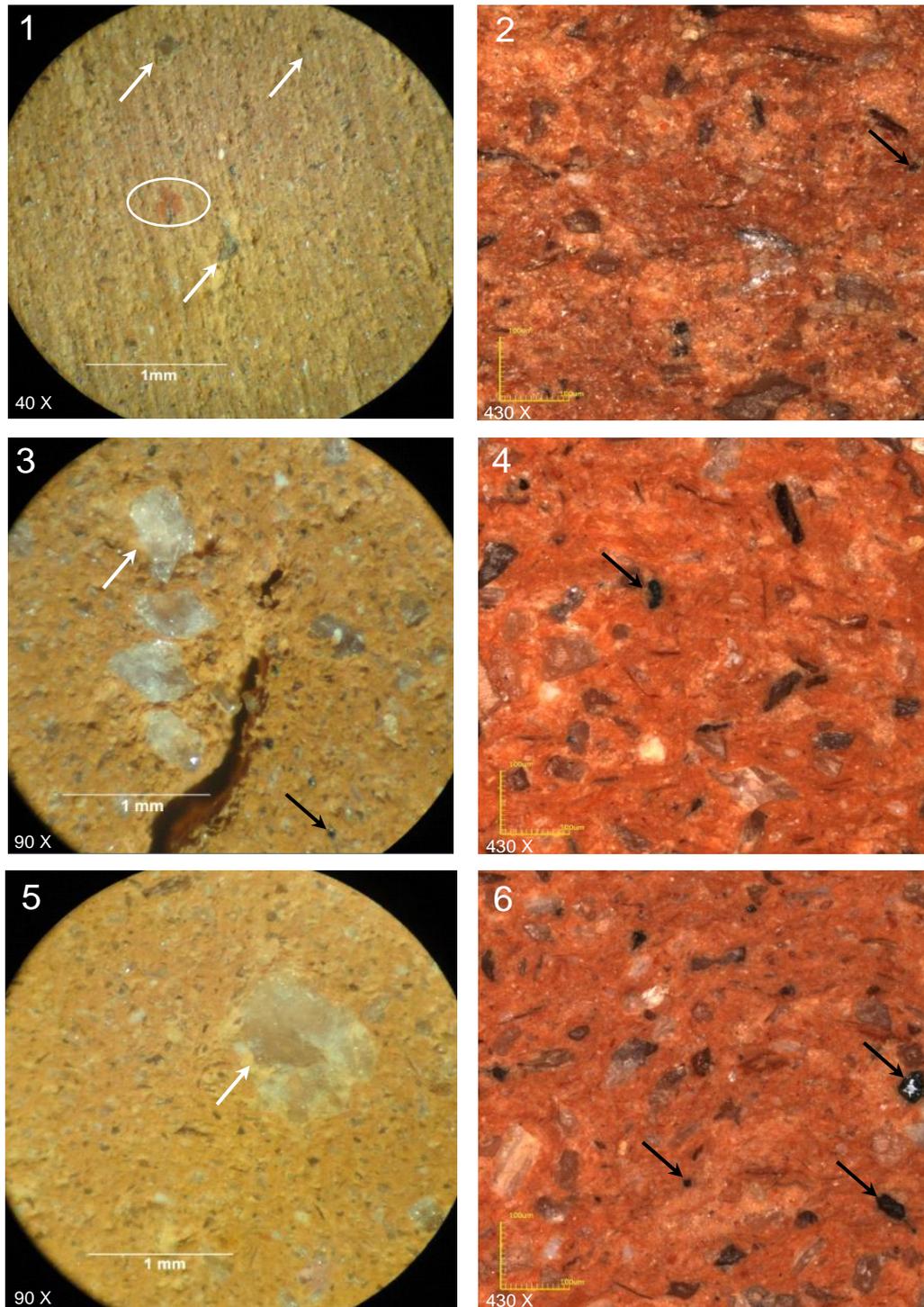


Figura 48 - Imagens da microscopia óptica da massa MV queimada com taxa de 2 °C/min (1 e 2 – 800 °C; 3 e 4 – 900 °C; 5 e 6 – 1000 °C)

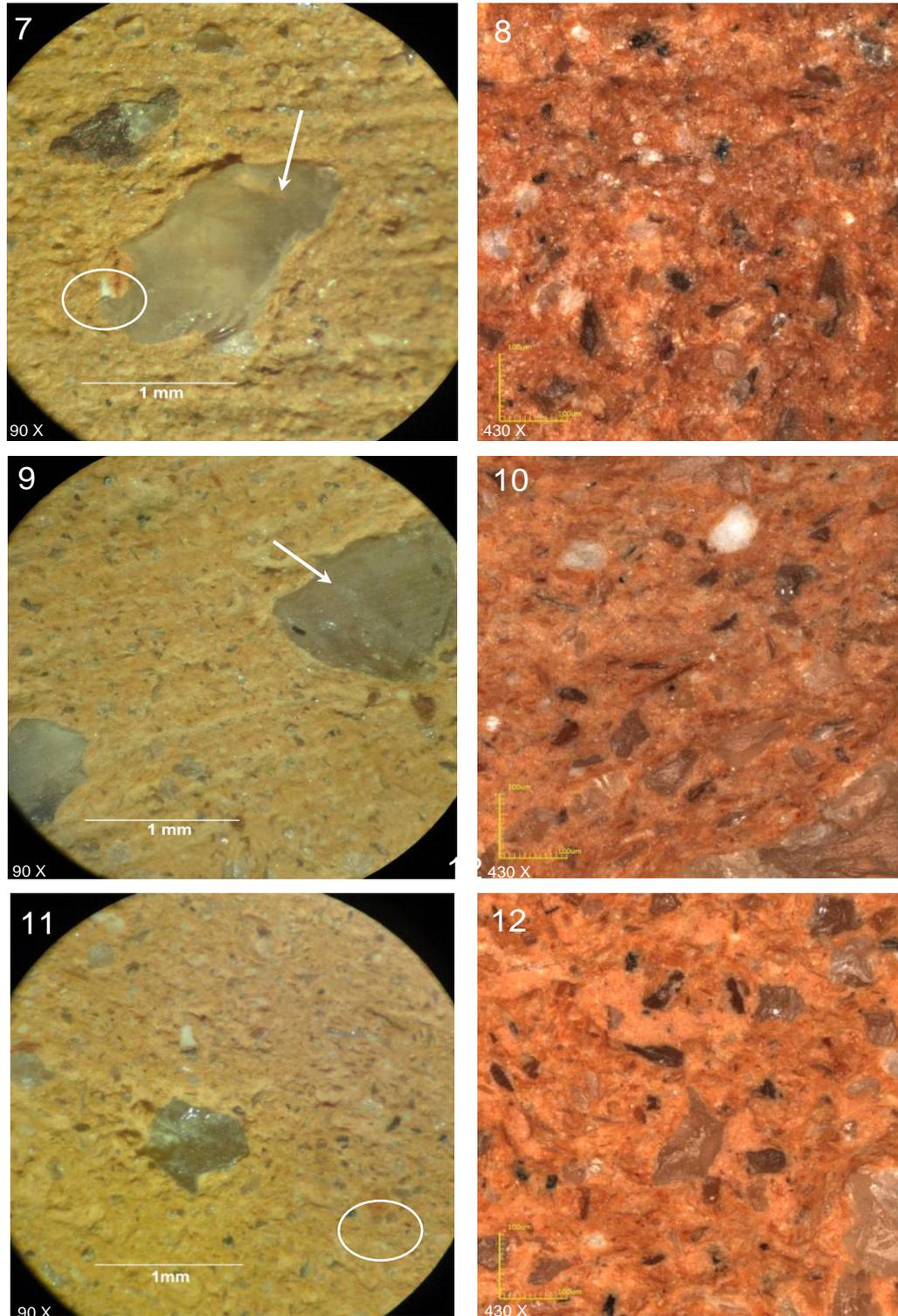


Figura 49 - Imagens da microscopia óptica da massa MV queimada com taxa de 15 °C/min (7 e 8 – 800 °C; 9 e 10 – 900 °C; 11 e 12 – 1000 °C)

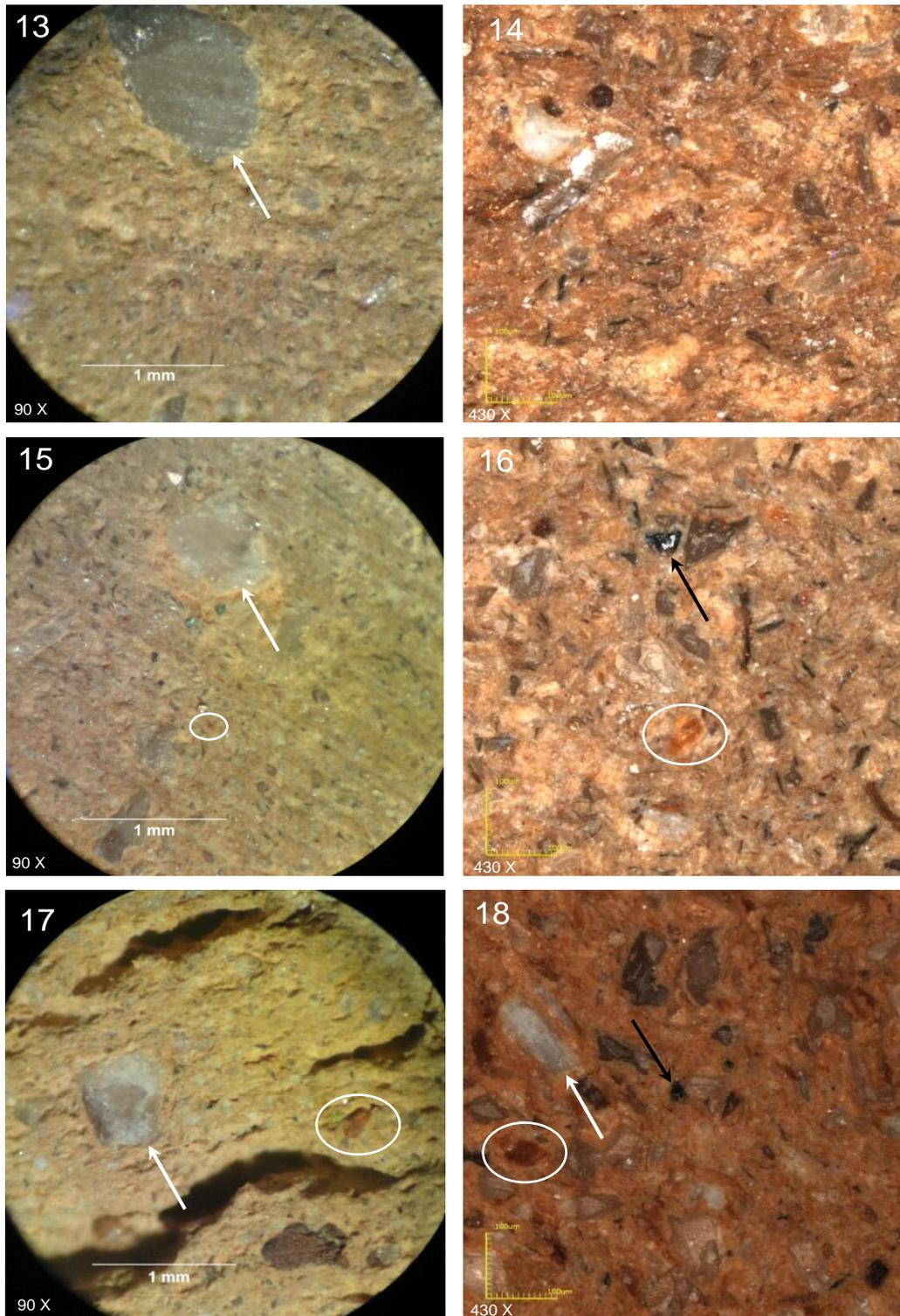


Figura 50 - Imagens da microscopia óptica da massa MV queimada com taxa de 15 °C/min (13 e 14 – 800 °C; 15 e 16 – 900 °C; 17 e 18 – 1000 °C)

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados experimentais e discussão, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- As massas estudadas apresentaram composições mineralógicas similares, sendo constituídas de caulinita, quartzo, mica, gibbissita, feldspato e, adicionalmente, a massa MV apresentou o mineral goethita. Com relação à composição química, a massa MC, apresentou menor percentual de óxido de ferro, maior quantidade de alumina e, também, maior teor de matéria orgânica, com perda ao fogo da ordem de 12,33% contra 8,73% da massa MV.
- Do ponto de vista físico, a massa MC apresentou maior teor de fração argila, maior índice de plasticidade e maior quantidade de partículas grossas (> 20 µm). Em função de apresentar partículas mais grosseiras a massa MC obteve maior empacotamento. Porém, o maior empacotamento associado a maior quantidade de matéria orgânica contribuiu para o surgimento do defeito “coração negro”, nesta massa, quando as taxas de aquecimento foram de 15 e 30 °C/min.
- O aumento da taxa de aquecimento praticamente não influenciou na absorção de água (AA) das duas massas investigadas. Como esperado, com o aumento da temperatura de queima a AA diminuiu independente da taxa de aquecimento. No entanto, apenas a massa MC alcançou a AA recomendada para tijolos (22%), enquanto os valores de AA da massa MV foram superiores a 25%. O melhor empacotamento da massa MC influenciou na AA desta massa.
- A retração linear na queima (RLq) aumentou com o aumento da temperatura. A taxa de aquecimento não influenciou na RLq das duas massas quando queimadas a 800 °C. A massa MC, quando queimada a 900 e 1000 °C, apresentou aumento da RLq com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto isso, a massa MV sofreu diminuição da RLq. Porém as duas massas ficaram posicionadas na faixa aceitável para este critério (1,5 a 3,0%).
- O aumento da temperatura influenciou na resistência mecânica de ambas as massas, independente da taxa de aquecimento, proporcionando sucessivos e moderados aumentos. Já entre as taxas de aquecimento ocorreu um incremento sucessivo apenas na massa MC quando a taxa foi elevada de 2

para 15 °C/min, mas a tendência não se manteve para a taxa de 30 °C/min. Todavia, todos os resultados obtidos são considerados aceitáveis, entre 4 e 30 MPa.

- As peças conformadas com a massa MV apresentaram irregularidades internas provenientes de baixa compactação no processo de conformação por extrusão, quando se acelerou o ciclo de queima. Já na massa MC os defeitos foram aparecimento de trincas e “coração negro”, nos ciclos mais rápidos.
- A microestrutura está compatível com as características e propriedades observadas. Através das micrografias, foi possível confirmar a maior quantidade de quartzo na massa MC e a presença de outros minerais detectados na análise mineralógica, assim como microtrincas e poros presentes na estrutura.
- Finalmente pode-se apontar, dentre as taxas de aquecimento estudadas, a taxa de 15 °C/min como sendo a mais favorável às propriedades tecnológicas avaliadas.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo de viabilidade econômica/termoenergética na implantação de fornos para queima rápida em substituição aos atuais fornos normalmente utilizados na indústria cerâmica vermelha.
- Investigar as propriedades finais de massas cerâmicas, submetidas a ciclos de queima rápida, adicionando resíduos industriais.
- Estudar a influência de variáveis de processamento, como pressão de extrusão, nas propriedades finais de massas cerâmicas submetidas a ciclos de queima rápida.
- Estudar otimização da formulação das massas argilosas adaptando-as a um ciclo de queima rápida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAJO, M. F. Manual Sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos. Ed. Beralmar S.A. Espanha, 2000.
- ABC - Associação Brasileira de Cerâmica, Processo de Fabricação de Cerâmica Vermelha, 2011. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=45>>. Acessado em 20/11/2015.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Componentes Cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaio, NBR 15310, 2009.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Solo – Análise granulométrica, NBR 7181, 1984.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Solo - Determinação do limite de liquidez, NBR 6459, 1984.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, SOLO - Determinação do Limite de plasticidade, NBR 7180, 1984.
- ALEXANDRE, J., Caracterização de Argilas do Município de Campos dos Goytacazes para Utilização em Cerâmica Vermelha, Dissertação de Mestrado, Ciências de Engenharia, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 1997.
- ALMEIDA, G. S., Simulação e experimentação da secagem de cerâmica vermelha em sistemas térmicos industriais, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande/PB, 2009.
- AMARAL, L. F., Formulação de Massa Cerâmica para Telha, dissertação de mestrado, Engenharia e Ciências dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2016.
- ANDRADE, F. L. F., Estudo da formulação de massas cerâmicas provenientes da região do Seridó-RN para fabricação de telhas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.
- ANICER - Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Disponível em: <www.anicer.com.br> Acesso em: 22/02/2016.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO: Setor de transformação de não metálicos. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Ministério de Minas e Energia – MME, Brasília/DF, 2012. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/1865684/Anuario_Setor_Transformacao_Nao_Metalicos_2012_base_2011.pdf/0a0c955c-1144-480e-9470-e1ee00d0d19c> Acessado em: 05/03/2016.
- AZEVEDO FILHO, E. T., Um estudo de caso sobre a governança da aglomeração produtiva de cerâmica de campos dos goytacazes, Dissertação de Mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2010.
- BARBA, A., Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE, 1ª edição, Castellón-Espanha, p. 239-255, 1997.
- BERTUOL, D. A., Caracterização e Utilização do Resíduo Sólido Gerado no Acabamento de Peças de Zamac Como Matéria-prima Para a Obtenção de

Materiais Cerâmicos, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. C., Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications, ISTE, 2007.

BOQUILHASMALDONADO, 2016 – Disponível em:
<www.boquilhasmaldonado.com.br/portfolio/boquila-06-furos-quadrado-simples-em-aco/> acessado em: 05/03/2016.

BORBA, P.; TUBINO, L. C. B., Etapas do Processo Cerâmico e sua Influência no Produto Final: Massa, Extrusão, Secagem e Queima, Dossiê Técnico SENAI. Rio Grande do Sul, 2006.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G.; SOUZA, A. A. U.; NONI, A. J., Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa, Revista Cerâmica Industrial, v. 57 p. 461-466, 2011.

CARTER, C. B.; NORTON, M.G., Ceramic Materials – Science and Engineering, Springer, 2007.

COELHO, C.; Efeito de parâmetros de processo na compactação de pós cerâmicos, Dissertação de Mestrado engenharia mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, 1991.

COELHO, C.; ROQUEIRO, N.; HOTZA, D., Rational mineralogical analysis of ceramics. Materials Letters, v. 52, n. 6, p. 394-398, 2002.

CONCEIÇÃO C. G., Estudo comparativo entre aquecimento ultrarrápido e convencional na queima de porcelanato, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2014.

CORREIA, S. L.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M., “Otimização da resistência mecânica de corpos cerâmicos em função de matérias primas e restrições de propriedades tecnológicas”, Cerâmicas, v. 51, p. 230-238, 2005.

DONDI, M., Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados, Revista Cerâmica Industrial, p. 36-40, 2006.

DONDI, M., MARSIGLI M., VENTURI I., Microstructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing. Brit. Ceram. Trans., 98 [1] 12-18, 1999.

DONDI, M.; MARSIGLI M., L'Industria dei Laterizi 46, p. 214-222, 1997.

DUTRA, R. P. S., Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural, Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFRN, PPgCEM, Natal/RN, 2007.

DUTRA, R. P. S.; VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A., Estudo comparativo da queima rápida com a queima tradicional nas propriedades de materiais cerâmicos de base argilosa. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 55, n. 333, p. 100-105, 2009.

EBAH (2016) – Disponível em:

<www.ebah.com.br/content/ABAAAf0X8AG/materiais-ii-ceramicas-1> acessado em: 05/03/2016.

ELYSEU, F., Desenvolvimento de cerâmica vermelha por monoqueima rápida a partir de massas compostas por argilominerais, Dissertação de Mestrado, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma/SC, 2014.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Manual de Métodos de Análise de Solo, 2ª edição, Rio de Janeiro, 1997.

FACINCANI, E., Tecnologia Cerâmica: Cerâmica Estrutural. Tradução de Géol Jaime Pedrassani. São Paulo/SP, Faenza Editrice do Brasil, 2002.

FACINCANI, E., Tecnologia Ceramica: I Laterizi, Grupo Editoriali Faenza, Italia. 1992.

FEAM, Plano de Ação para Adequação Ambiental e Energética das Indústrias de Cerâmica Vermelha no Estado de Minas Gerais, 2012. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/plano_acao_ceramica_vermelha.pdf>. Acessado em 26/11/2015.

GOLDMAN, A. J., LEWIS, H. D., J. Am. Ceram. Soc., 19, p. 323-327, 1966.

GOODSON, F. J., Clay Preparation and Shaping. London: British Ceramic Research Association, 1962.

HOLANDA J. N. F.; SALEIRO, G. T., Processing of red ceramic using a fast-firing cycle. Revista Cerâmica Industrial, v. 58, p. 393-399, 2012.

HOLANDA J. N.; SOUZA G. P., Caracterização de Argilas da Baixada Campista por Difração de Raios X, 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis/SC, Anais ABC, 1999.

HOLANDA, J. N. F.; SOUZA G. P.; THURLER, L. M., Avaliação de Algumas Propriedades Mecânicas de Argilas Caulínicas da Região de Campos dos Goytacazes/RJ, CBECIMAT - Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais, 14, Anais p. 09701 a 09710, São Pedro/SP, 2000.

HOLANDA, J. N. F.; PINHEIRO, B. C. A.; Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. Revista Cerâmica Industrial, v. 56, p. 237-243, 2010.

INT – Instituto Nacional de Tecnologia; Panorama da Indústria de Cerâmica Vermelha no Brasil, Rio de Janeiro, junho 2012, Disponível em <www.redladrilleras.net/documentos_galeria/PANORAMA%20DA%20INDUSTRIA%20DE%20CERAMICA.pdf> acessado em: 05/03/2016.

KINGERY, W. D.; BOWWEN, H. K.; UHIMANN, D. R., Introduction to ceramics. A Wley Intescience Prublication, Jonh Wiley and Sons, New York, 1976.

KRANZBERG M.; SMITH C. S., Materiais na história e na sociedade. Em: Ciência e engenharia de materiais: sua evolução, prática e perspectivas. Morris Cohen (Editor), J. R. Gonçalves da Silva (Tradutor), UFSCar, São Carlos/SP, 1988.

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

LUCAS, J. A. C., "Anomalias em Revestimentos Cerâmicos Colados". LNEC, Lisboa, 2001.

MARTINS, J. G.; SILVA, A.P, Apostila Materiais de Construção, 2ª Edição, UFP, Lisboa-Pt, 2004. Disponível em: <<https://engenhariacivilfsp.files.wordpress.com/2012/05/produtos-ceramicos.pdf>>, Acessado em: 22/03/2016.

MÁS, E., A queima cerâmica forno a forno, Edição 2006, Criciúma/SC, Polo Produções, 2006.

MÁS, E., Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha, apostila 3, p. 9 a 29. Editora Polo Produções, 2005.

MÁS, E., Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha. Editora Polo Produções Ltda, São Paulo, 2002.

MECHIADES, F. G.; SILVA, L. L.; QUINTEIRO, E.; ALBERS, A. P.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O., "Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca". Revista Cerâmica Industrial, v. 6 (1), p. 7, 2001.

MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., E. FAGURY NETO, R. H., Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. Revista Cerâmica Industrial, v. 53 p.108-115, 2007.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. Journ Materials Processing Technology, n. 190, p. 223-229, 2007.

MILLOGO, Y. M.; SEYNOU, R.; OUEDRAOGO, K.; TRAORE, J., "Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso", Appl. Clay Sci. 51 p. 499, 2011.

MINEROPAR - Minerais do Paraná, A Preparação de Argilas para a Produção de Telhas e Blocos Cerâmicos, Curitiba/PR, 2007, Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/Prepara_Argilas_Producao_Telhas_Blocos_Ceramicos_2007.pdf> acessado em 21/03/2016.

MONTEIRO, S. N.; QUEIROZ, L. F. T.; VIEIRA, C. M. F., Efeito da utilização de areia no processamento e nas propriedades de cerâmica vermelha. Revista Cerâmica Industrial, v.56 p. 279-284, 2010.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F., Characterization of clays from Campos dos Goytacazes, North Rio De Janeiro State (Brazil). Tile and Brick, v. 18, n. 3, p 152 – 157, 2002.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F., Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ. Cerâmica v. 49, p 6 – 10, 2003.

MONTEIRO, S. N.; SOARES, R.; VIEIRA, C. M. F. Comparison of roofing tile clay ceramic bodies from Campos dos Goytacazes, Brazil. Silicate Industriels, v. 69, n. 11-12, p. 103-109, 2004.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL JUNIOR, M.; TANNOM L. C.; ZANARDO, A., As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da

cerâmica tradicional. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M., As matérias-primas cerâmicas, Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. Cerâmica Industrial, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

OLLER, S., Normas e Princípios de Extrusão de argila e Comportamento na Secagem, Revista Cerâmica Industrial, v. 27, n. 140, p. 319-329, 1981.

PADILHA, A. F., Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades. São Paulo/SP, Hemus, 2000.

PADOA, L., La cocción de productos cerâmicos. Barcelona: Ômega, 318p, 1990.

PEÇANHA JUNIOR, L. A. F., Reformulação de massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes, Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes/RJ, 2006.

PINHEIRO, R. M.; VIEIRA, C. M. F., Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha, Cerâmica v. 57 p. 319-323, 2011.

PINTO, N. B., Tecnologia Cerâmica Aplicada à Produção de Pisos e Azulejos, Centro de Instrução Profissional Octávia Gaidzinski, 1997.

REED, J. S., Principles of ceramics processing. 2ª. Edição, Wiley, New York, 1995.

SÁNCHEZ, E.; GINES, F; AGRAMUNT, J. V.; MONZÓ, M., “Control de Calidad de las Arcillas Empleadas en la Fabricación de Los Soportes de Baldosas Cerâmicas”. Qualicer 98. Castellon-Espanha, 1997.

SANTOS, G. M., Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, Santa Catarina/SC, 2001.

SANTOS, P. S., Tecnologia de Argilas: aplicada às argilas brasileiras, Universidade de São Paulo, v. 2: Aplicações, São Paulo/SP, 1975.

SANTOS, P.S, Ciência e Tecnologia de Argilas, volume 1, 2ª. edição, Edgard Blücher, São Paulo, 1989.

SBRT – Serviço Brasileiro de Resposta Técnica. Dossiê Técnico - Impactos Ambientais na Indústria da Cerâmica Vermelha, REDETEC - Rio de Janeiro, 2012. Disponível em < <http://sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTcwNQ==>> Acessado em 27/02/2016.

SCHWOB, M. R. V., Perspectivas de Difusão do Gás Natural na Indústria Brasileira de Cerâmica Vermelha, Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, 2007.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas; ESPM, Escola Superior de Propaganda e Marketing, Cerâmica Vermelha. Estudos de mercado. Relatório Completo, 2008. Disponível em < <http://www.redeaplmineral.org.br/biblioteca/ceramica-vermelha/NT00038DA6.pdf>> Acesso em 05/03/2016.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A., Indústria de Processos Químicos, Editora Guanabara Koogan S.A., 4ª Edição, p. 122 a 137, Rio de Janeiro/RJ, 1977.

SOUZA, A. J., Desenvolvimento Microestrutural e de Fases de Piso Cerâmico Vitrificado Incorporado com Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2012.

TOLEDO, R., Técnicas Fototérmicas e de Raios X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2003.

VERDUCH, A. G., Vidrio. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 23, n. 6, p. 387, 1984.

VICENZI, J., Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

VIEIRA, C. M. F., Caracterização das argilas de Campos dos Goytacazes visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2001.

VIEIRA, C. M. F.; EMILIANO, J. V., Incorporação de pó de rocha sedimentar em massas para telhas cerâmicas, Parte 1: Efeitos nas propriedades físicas e mecânicas. Revista Cerâmica Industrial, v. 59, 389-394, 2013.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N., Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot. Revista Cerâmica Industrial, v. 8, n. 2, p. 42-46, 2003.

VIEIRA, L. E., Avaliação do comportamento térmico de uma placa cerâmica ao longo do processo de monoqueima em forno a rolos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina/SC, 2002.

WOLFF, E., O Uso do Lodo de Estação de Tratamento de Água e Resíduos da Indústria de Celulose (Dregs, Grits, e Lama de Cal) na Produção de Cerâmica Vermelha. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Escola de Engenharia, Belo Horizonte-MG, 188 p, 2008.

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

ANEXO A

Teste t de Student

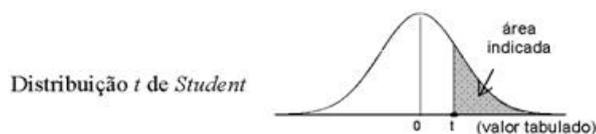
Equações utilizadas:

$$t = \frac{|x_{m2} - x_{m1}|}{S_{(x_{m2} - x_{m1})}}$$

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{xm1}^2 + (n_2 - 1)S_{xm2}^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$S_{(x_{m2} - x_{m1})}^2 = S_p^2 \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}$$

Tabela A1 - Distribuição t de Student.



gl	Área na cauda superior								
	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	1,000	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,894	6,869
6	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,768
24	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,689
28	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,660
30	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
35	0,682	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	2,996	3,340	3,591
40	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
45	0,680	1,301	1,679	2,014	2,412	2,690	2,952	3,281	3,520
50	0,679	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
z	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Resultado dos Testes

X_{m1} = Média dos corpos de prova queimados com 2 °C/min

X_{m2} = Média dos corpos de prova queimados com 15 °C/min

X_{m3} = Média dos corpos de prova queimados com 30 °C/min

S_{x1} = Desvio padrão de X_{m1}

S_{x2} = Desvio padrão de X_{m2}

S_{x3} = Desvio padrão de X_{m3}

n = número de amostras

Teste 1: Absorção de água da massa MC queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 22,43$	$S_{x1} = 0,31$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 7,77$
$X_{m2} = 21,51$	$S_{x2} = 0,29$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,07$
$X_{m3} = 22,23$	$S_{x3} = 0,62$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 3,77$

Teste 2: Absorção de água da massa MC queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 22,00$	$S_{x1} = 0,12$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 20,12$
$X_{m2} = 20,30$	$S_{x2} = 0,28$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 10,07$
$X_{m3} = 20,40$	$S_{x3} = 0,56$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 0,58$

Teste 3: Absorção de água da massa MC queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 20,52$	$S_{x1} = 0,49$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 7,75$
$X_{m2} = 19,25$	$S_{x2} = 0,33$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 7,66$
$X_{m3} = 19,19$	$S_{x3} = 0,39$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 0,42$

Teste 4: Absorção de água da massa MV queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 25,80$	$S_{x1} = 0,43$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 0,19$
$X_{m2} = 25,84$	$S_{x2} = 0,63$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,38$
$X_{m3} = 26,23$	$S_{x3} = 1,04$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,16$

Teste 5: Absorção de água da massa MV queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 25,30$	$S_{x1} = 0,71$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 0,11$
$X_{m2} = 25,27$	$S_{x2} = 0,71$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,27$
$X_{m3} = 25,01$	$S_{x3} = 0,42$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,14$

Teste 6: Absorção de água da massa MV queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min..

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 22,90$	$S_{x1} = 0,61$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 8,25$
$X_{m2} = 24,78$	$S_{x2} = 0,55$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 4,31$
$X_{m3} = 24,27$	$S_{x3} = 0,97$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,65$

Teste 7: Retração linear na queima da massa MC queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min..

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 0,52$	$S_{x2} = 0,15$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 1,12$
$X_{m2} = 0,60$	$S_{x2} = 0,21$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 0,97$
$X_{m3} = 0,43$	$S_{x2} = 0,30$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,67$

Teste 8: Retração linear na queima da massa MC queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,15$	$S_{x1} = 0,34$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 2,80$
$X_{m2} = 1,40$	$S_{x2} = 0,27$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 4,01$
$X_{m3} = 1,86$	$S_{x3} = 0,54$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,75$

Teste 9: Retração linear na queima da massa MC queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,79$	$S_{x1} = 0,23$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 4,54$
$X_{m2} = 2,20$	$S_{x2} = 0,23$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,51$
$X_{m3} = 2,19$	$S_{x3} = 0,34$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 0,09$

Teste 10: Retração linear na queima da massa MV queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 0,32$	$S_{x1} = 0,19$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 0,24$
$X_{m2} = 0,30$	$S_{x2} = 0,23$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,34$
$X_{m3} = 0,22$	$S_{x3} = 0,19$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 0,97$

Teste 11: Retração linear na queima da massa MV queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,14$	$S_{x1} = 0,41$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 2,84$
$X_{m2} = 0,70$	$S_{x2} = 0,38$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,90$
$X_{m3} = 0,52$	$S_{x3} = 0,40$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,18$

Teste 12: Retração linear na queima da massa MV queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 2,02$	$S_{x1} = 0,44$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 5,43$
$X_{m2} = 1,20$	$S_{x2} = 0,32$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,08$
$X_{m3} = 1,54$	$S_{x3} = 0,35$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,58$

Teste 13: Massa específica aparente na queima da massa MC queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,60$	$S_{x1} = 0,02$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 6,45$
$X_{m2} = 1,64$	$S_{x2} = 0,01$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,00$
$X_{m3} = 1,61$	$S_{x3} = 0,03$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 3,42$

Teste 14: Massa específica aparente na queima da massa MC queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,63$	$S_{x1} = 0,03$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 8,00$
$X_{m2} = 1,71$	$S_{x2} = 0,02$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 6,00$
$X_{m3} = 1,69$	$S_{x3} = 0,02$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,55$

Teste 15: Massa específica aparente na queima da massa MC queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,69$	$S_{x1} = 0,02$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 3,22$
$X_{m2} = 1,71$	$S_{x2} = 0,01$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,82$
$X_{m3} = 1,72$	$S_{x3} = 0,02$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,61$

Teste 16: Massa específica aparente na queima da massa MV queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,57$	$S_{x1} = 0,02$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 1,27$
$X_{m2} = 1,56$	$S_{x2} = 0,02$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 0,00$
$X_{m3} = 1,57$	$S_{x3} = 0,03$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,00$

Teste 17: Massa específica aparente na queima da massa MV queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,61$	$S_{x1} = 0,04$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 0,72$
$X_{m2} = 1,60$	$S_{x2} = 0,03$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 0,00$
$X_{m3} = 1,61$	$S_{x3} = 0,03$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 0,85$

Teste 18: Massa específica aparente na queima da massa MV queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 1,67$	$S_{x1} = 0,03$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 3,40$
$X_{m2} = 1,63$	$S_{x2} = 0,03$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 5,05$
$X_{m3} = 1,60$	$S_{x3} = 0,04$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,16$

Teste 19: Porosidade aparente na queima da massa MC queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 36,50$	$S_{x1} = 0,53$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 2,87$
$X_{m2} = 35,80$	$S_{x2} = 0,70$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 0,74$
$X_{m3} = 36,70$	$S_{x3} = 0,82$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 3,01$

Teste 20: Porosidade aparente na queima da massa MC queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 35,80$	$S_{x1} = 0,16$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 13,44$
$X_{m2} = 34,50$	$S_{x2} = 0,31$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 6,39$
$X_{m3} = 34,70$	$S_{x3} = 0,60$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,07$

Teste 21: Porosidade aparente na queima da massa MC queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 35,10$	$S_{x1} = 0,63$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 8,38$
$X_{m2} = 33,30$	$S_{x2} = 0,45$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 8,13$
$X_{m3} = 33,30$	$S_{x3} = 0,49$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 0,00$

Teste 22: Porosidade aparente na queima da massa MV queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 41,00$	$S_{x1} = 0,44$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 0,71$
$X_{m2} = 40,80$	$S_{x2} = 0,92$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,45$
$X_{m3} = 41,40$	$S_{x3} = 0,89$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,69$

Teste 23: Porosidade aparente na queima da massa MV queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 41,00$	$S_{x1} = 0,70$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 0,78$
$X_{m2} = 40,80$	$S_{x2} = 0,61$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,58$
$X_{m3} = 40,20$	$S_{x3} = 0,40$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,97$

Teste 24: Porosidade aparente na queima da massa MV queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 39,20$	$S_{x1} = 1,30$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 3,13$
$X_{m2} = 40,40$	$S_{x2} = 0,47$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 0,66$
$X_{m3} = 39,50$	$S_{x3} = 0,98$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,99$

Teste 25: Tensão de ruptura à flexão na queima da massa MC queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 4,99$	$S_{x1} = 0,25$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 4,02$
$X_{m2} = 5,47$	$S_{x2} = 0,35$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 0,48$
$X_{m3} = 4,86$	$S_{x3} = 0,94$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,19$

Teste 26: Tensão de ruptura à flexão na queima da massa MC queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 5,84$	$S_{x1} = 0,44$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 6,19$
$X_{m2} = 7,70$	$S_{x2} = 0,99$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,99$
$X_{m3} = 4,80$	$S_{x3} = 0,83$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 8,09$

Teste 27: Tensão de ruptura à flexão na queima da massa MC queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 7,26$	$S_{x1} = 1,10$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 3,76$
$X_{m2} = 8,79$	$S_{x2} = 0,97$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 4,65$
$X_{m3} = 5,15$	$S_{x3} = 1,21$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 8,46$

Teste 28: Tensão de ruptura à flexão na queima da massa MV queimada a 800 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 4,61$	$S_{x1} = 0,39$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 1,11$
$X_{m2} = 4,36$	$S_{x2} = 0,71$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 3,09$
$X_{m3} = 3,93$	$S_{x3} = 0,69$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 1,57$

Teste 29 = Tensão de ruptura à flexão na queima da massa MV queimada a 900 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 5,48$	$S_{x1} = 0,88$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 3,28$
$X_{m2} = 6,55$	$S_{x2} = 0,78$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 5,18$
$X_{m3} = 7,64$	$S_{x3} = 1,22$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 2,71$

Teste 30 = Tensão de ruptura à flexão na queima da massa MV queimada a 1000 °C com taxas de 2, 15 e 30 °C/min.

Dados			Cálculo de t
$X_{m1} = 8,14$	$S_{x1} = 0,97$	$n_1 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m2} = 4,95$
$X_{m2} = 5,88$	$S_{x2} = 1,33$	$n_2 = 13$	entre X_{m1} e $X_{m3} = 1,78$
$X_{m3} = 7,43$	$S_{x3} = 1,06$	$n_3 = 13$	entre X_{m2} e $X_{m3} = 3,29$