

**EFEITO DA QUANTIDADE DE AREIA QUARTZOSA NO
PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA
CERÂMICA VERMELHA PARA TELHAS**

LUIZ FERNANDO TEIXEIRA QUEIROZ

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
JULHO – 2009**

**EFEITO DA QUANTIDADE DE AREIA QUARTZOSA NO
PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA
CERÂMICA VERMELHA PARA TELHAS**

LUIZ FERNANDO TEIXEIRA QUEIROZ

“Dissertação apresentada ao corpo docente do 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 dos Materiais”

Orientador: Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
JULHO – 2009

EFEITO DA QUANTIDADE DE AREIA QUARTZOSA NO PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA CERÂMICA VERMELHA PARA TELHAS

LUIZ FERNANDO TEIXEIRA QUEIROZ

“Dissertação apresentada ao corpo docente do 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 dos Materiais”.

Orientador: Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira

Aprovada em 21 de Julho de 2009

Comissão examinadora:

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciência dos Materiais
- Orientador – LAMAV/UENF).

Prof. Sérgio Neves Monteiro (Ph.D., Eng. e Ciência dos Materiais – Co-
Orientador LAMAV/UENF).

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro (D.Sc., Eng. Civil – LECIV/UENF).

Prof^a. Mônica Castoldi Borlini (D.Sc., Eng. e Ciência dos Materiais–
CETEM/ES).

Ao meu pai João Batista (*in
memorian*), minha mãe Zilda,
meus irmãos Sandro, Vanessa
e a Deus.

Agradecimentos

Aos professores Carlos Maurício Fontes Vieira e Sergio Neves Monteiro pela orientação e amizade durante todo esse tempo.

Agradeço à UENF, pela oportunidade de aqui desenvolver este trabalho, pelo suporte financeiro.

Agradeço ao Professor Eduardo Atem de Carvalho pela realização dos ensaios de resistência mecânica das amostras.

Ao Professor professor Rubens Shanchéz pela realização das análises ATD – TG.

Aos técnicos do LAMAV pela colaboração quando solicitada, em especial a Luciana, Noil.

Agradeço a Deus por me ajudar a completar mais essa etapa da minha vida.

Ao meu pai João Batista (*in memorian*), minha mãe Zilda, meu irmão Sandro, minha irmã Vanessa, meu afilhado Gabriel a todos meus parentes que de alguma forma sempre estavam ao meu lado. Obrigado mesmo! Mesmo distantes vocês estarão sempre no meu coração e sem a força de vocês eu não teria conseguido.

Aos meus amigos Fabiano, Sileir, Gilson, Alexandre, Deyverson, Marcos Venicius, Rafael, Leandro, Carlos Henrique e a todos que de alguma maneira me deram força quando eu mais precisei, não teria conseguido sem a ajuda de vocês.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Resumo	
Abstract	
1.Introdução.....	1
2.Objetivos.....	3
3.Justificativa.....	4
4. Revisão da literatura.....	5
4.1 Setor Cerâmico.....	5
4.1.1 O Sub-setor de cerâmica vermelha.....	8
4.1.2 A cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes.....	8
4.2 Matérias-primas de cerâmica vermelha.....	10
4.2.1 Matérias-primas plásticas.....	10
4.2.1.1 Argilas	11
4.2.1.1.1Plasticidade.....	11
4.2.1.1.2 Granulometria.....	13
4.2.1.1.3 Características de Argilas de Campos dos Goytacazes.....	16
4.2.2 Matérias-prima não-plásticas.....	27
4.2.2.1 Inertes	27
4.2.2.2 Fundentes	28

4.3 O processamento de Cerâmica Vermelha	31
4.3.1 Preparação das matérias-primas	32
4.3.2 Preparação inderata	32
4.3.3Preparação Direta	33
4.3.4 Conformação	33
4.3.5 Secagem.....	34
4.3.6 Queima.....	36
4.4 Influência do quartzo na cerâmica vermelha.....	37
5. Materiais e Métodos.....	50
5.1.Materias.....	51
5.2 Beneficiamento das matérias-primas.....	51
5.3.Métodos.....	51
5.3.1 Caracterização das matérias-primas.....	51
5.3.1.1 Caracterização Química	51
5.3.2 Caracterização Mineralógica.....	51
5.3.2.1 Difração de raios-X.....	51
5.3.2.3 Análise térmica (ATD/TG).....	52
5.3.3 Caracterização física.....	52
5.3.3.1 Composição mineralógica semi-quantitativa.....	52
5.3.3.2 Distribuição de tamanho de partícula.....	52
5.3.3.3. Plasticidade.....	53
5.3.4 Caracterização morfológica.....	54

5.4. Avaliação da mistura das argilas com areia.....	54
5.4.1 Processamento das composições.....	54
5.4.1.1 Preparo das massas.....	54
5.4.1.2 Conformação.....	54
5.4.1.3 Secagem	55
5.4.1.4 Queima.....	55
5.5 Determinação das propriedades físicas e mecânicas.....	55
5.5.1 Densidade aparente	55
5.5.2 Retração linear de queima	55
5.5.3 Tensão de ruptura à flexão	56
5.5.4 Absorção de água.....	56
5.6 Análise microestrutural	56
6. Resultados e Discussão	58
7. Revisão bibliográfica	85
8. Conclusão	
9. Referências	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1. Principais pólos de cerâmica vermelha em alguns Estados do Sul/Sudeste.....	7
FIGURA 4.2. Localização do município de Campos dos Goytacazes	9
FIGURA 4.3. Carta imagem parcial do município de Campos dos Goytacazes	10
FIGURA 4.4. Limite de plasticidade segundo atterberg.....	12
FIGURA 4.5 Prognostico de extrusão através dos limites de atterberg das massas cerâmicas.....	13
FIGURA 4.6. Comparação entre as principais escalas de dimensões de partículas solidas	14
FIGURA 4.7. Diagrama de Winkler	15
FIGURA 4.8. Difratomogramas de raios-X de uma típica argila de Campos dos Goytacazes	17
FIGURA 4.9 Difrátograma de raios-X das massas cerâmicas.....	21
FIGURA 4.10 Curvas de ATD das massas cerâmicas.....	23
FIGURA 4.11 Curvas TG das massas cerâmicas.....	23
FIGURA 4.12. Retração linear das massas cerâmicas de acordo com a temperatura de queima.....	24
FIGURA 4.13 Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas de acordo com a temperatura.....	25
FIGURA 4.14 Absorção de água das massas cerâmicas de acordo com a temperatura de queima.....	26
FIGURA 4.15 Diagrama de fases do sistema Leucite-Sílica.....	29
FIGURA 4.16. Fluxograma dos processos de fabricação de blocos e telhas..	31
FIGURA 4.17. Variação da retração de secagem em função da água de conformação – curva de Bigot.....	35
FIGURA 4.18 Peça verde antes de começar a secagem.....	36
FIGURA 4.19 Representação esquemática da peça no momento em que as	36

partículas entram em contato e as retrações terminam.....	
FIGURA 4.20 Representação esquemática da peça ao terminar a secagem..	36
FIGURA 4.21 Micrografia mostrando tensões provocadas por quartzo inerte.	38
FIGURA 4.22 Modulo de ruptura em função do tamanho de grão	39
FIGURA 4.23 Imagem de trinca periférica ao redor do grão de quartzo, obtida em MEV.....	40
FIGURA 4.24 Cerâmica MO queimada a 600°C (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x; (d) 500x.....	41
FIGURA 4.25 Cerâmica MO queimada a 900°C (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x; (d) 500x.....	42
FIGURA 4.26 Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da 6M14T queimada a 900°C.....	43
FIGURA 4.27 Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da 6M14T queimada a 900°C com análise pontual	44
FIGURA 4.28 Redução percentual da retração em função de adição de areia.....	45
FIGURA 4.29 Redução percentual da resistencia à flexão após a queima em função a adição de areia	46
FIGURA 4.30 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica sem incorporação adicional de areia.....	47
FIGURA 4.31 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica 5% de areia.....	47
FIGURA 4.32 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica com 10% de areia.....	48
FIGURA 4.33 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica com 15% de areia.....	48

FIGURA 4.34 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica com 20% de areia.....	48
FIGURA 5.1 Diagrama esquemático do procedimento experimental	50
FIGURA 6.1 Difratoograma de raios-X da areia.....	59
FIGURA 6.2 Difratoograma de raios-X da massa argilosa	59
FIGURA 6.3 Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas.....	62
FIGURA 6.4 Diagrama de Winkler para classificação tecnológica das massas cerâmicas.....	63
FIGURA 6.5 Curvas de ATD/TG da massa argilosa.....	65
FIGURA 6.6 Curvas de ATD/TG da areia.....	65
FIGURA 6.7 Micrografia ótica das partículas de areia.....	64
FIGURA 6.8 Micrografia ótica e DRX das partículas pretas da areia.....	64
FIGURA 6.9 Prognóstico da etapa de conformação através da plasticidade..	68
FIGURA 6.10 Densidade aparente a seco das composições	69
FIGURA 6.11 Tensão de ruptura à flexão das composições, em relação às temperaturas de queima.....	70
FIGURA 6.12 Retração linear das composições em função da temperatura de queima.....	71
FIGURA 6.13 Absorção de água das composições em função da temperatura de queima.....	72
FIGURA 6.14 Micrografias de raios-X das formulações M0 e M25 nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C.....	73
FIGURA 6.15 Micrografias de MEV da composição M0 queimada a 850°C. a) 200x; b) 500x; c) 2000x; e d) 5000x.....	74
FIGURA 6.16 Micrografias de MEV da composição M25 queimada a 850°C. a) 200x; b) 500x; c) 2000x; e d) 5000x	75
FIGURA 6.17 Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição M0, com mapeamento por EDS de Al, Si e K.....	76
FIGURA 6.18 Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição M25 queimada 850°C, com mapeamento por EDS de Al, Si e K.	77
FIGURA 6.19 Micrografias de MEV da composição M0 queimada a 950°C. a) 200x; b) 500x; c) 2000x; e d) 5000x.....	78

FIGURA 6.20 Micrografias de MEV da composição M25 queimada a 950°C. a) 200x; b) 500x; c) 2000x; e d) 5000x.....	79
FIGURA 6.21 Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição M25 queimada 950°C, com mapeamento por EDS de Al, Si e K	80
FIGURA 6.22 Micrografias de MEV da composição M0 queimada a 1050°C. a) 200x; b) 500x; c) 2000x; e d) 5000x	81
FIGURA 6.23 Micrografias de MEV da composição M25 queimada a 1050°C. a) 200x; b) 500x; c) 2000x; e d) 5000x.....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Produção de cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes em 2005.....	1
TABELA 2. Principais setores cerâmicos, matérias-primas e processo de fabricação.....	6
TABELA 3. Valor da produção dos setores de cerâmica	7
TABELA 4. Composição mineralógica das matérias-primas argilosas encontradas na localidade do Carmo no município de Campos dos Goytacazes	17
TABELA 5. Composição química de argilas típicas do município de Campos dos Goytacazes	19
TABELA 6. Distribuição de tamanho de partículas de matérias-primas argilosas do município de Campos dos Goytacazes	20
TABELA 7. Composição química das massas cerâmicas (% em peso).....	22
TABELA 8. Composição das formulações estudadas.....	54
TABELA 9. Composição química da massa cerâmica e areia.....	60
TABELA 10. Composição mineralógica semi-quantitativa da massa argilosa.	61
TABELA 11. Limites de Atterberg das massas cerâmicas (%).....	67

RESUMO

QUEIROZ, L.F.T. **Efeito da areia de quartzo no processamento, microestrutura e propriedades da cerâmica vermelha.** 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2009.

Este estudo teve por objetivo reformular uma típica massa de telhas, produzida por uma indústria localizada no município de Campos dos Goytacazes visando uma melhoria das propriedades físicas e mecânicas após queima, com menor absorção de água e aumento da resistência mecânica. As matérias-primas, massa argilosa e areia, foram inicialmente submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, química, física e morfológica. A modificação foi feita variando a percentagem de areia na massa cerâmica. Foram preparados corpos de prova por extrusão para queima nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. As propriedades avaliadas foram: plasticidade, absorção de água, retração linear após queima e tensão de ruptura à flexão. A microestrutura das cerâmicas foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os resultados indicaram que adições de areia na massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes contribuíram para redução de porosidade. Conseqüentemente, houve uma melhoria nas propriedades tecnológicas avaliadas.

Palavras-chaves: Areia; Cerâmica Vermelha; Telhas.

ABSTRACT

THE EFFECT OF QUARTZ SAND IN PROCESSING, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF RED CERAMIC

This study aimed to redesign a typical mass of color tiles to clear, produced by an industry located in the Campos Goytacazes aiming at an improvement of their physical and mechanical properties after burning, with reduced water absorption and increased resistance Mech. The ceramic body is composed of two industrial local clay and sand. The raw materials were first subjected to tests for characterization mineralogical, chemical, physical and morphological. The modification was made varying the percentage of sand in the ceramic body in quantities of up to 25% by weight. Were prepared by extrusion bodies of evidence for burning in industrial furnace at temperatures of 800, 900, 1000 ° C. The properties were: plasticity, water absorption, linear shrinkage and the bending stress at failure. The microstructure of ceramics was measured by burning optical microscopy and X-ray diffraction. The results indicated that the addition of sand in the composition of the ceramic body for tiles of the city of Campos dos Goytacazes contributed to reduction of porosity. Consequently, there was an improvement in technological properties evaluated.

Keywords: Red Ceramics, Sand, Tiles.

1. INTRODUÇÃO

O município de Campos dos Goytacazes, localizado na região norte Fluminense do Estado do Rio de Janeiro, é um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do país. Atualmente, estima-se que cerca de cem indústrias produzem aproximadamente sessenta milhões de peças/mês (Alexandre et al., 2006).

De acordo com a Tabela 1 (Sebrae, 2006), observa-se que os blocos de vedação corresponderam a aproximadamente por 80% da produção de cerâmica vermelha no ano de 2005. O principal mercado consumidor é a região do Grande Rio com cerca de 60%. Em seguida aparece Grande Vitória e Zona da Mata Mineira. Os demais mercados expressivos são a Região dos Lagos, Norte e Noroeste Fluminense.

Tabela 1. Produção da cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes em 2005 (Sebrae, 2006).

Tipo de Produto	Quantidade (peças)	Produção (%)
Bloco de vedação padrão (Lajota)	350.059.814	78,85
Bloco de vedação não padrão	3.056.144	0,69
Plaquetas	100.000	0,02
Telhas	11.640.000	2,62
Tijolo maciço e aparente	29.780.000	6,71
Bloco estrutural	1.620.000	0,36
Elementos vazados	456.000	0,10
Caneletas	100.000	0,02
Laje	46.737.600	10,53
Piso	410.000	0,09
Total	443.959.558	100,00

A fabricação de produtos de elevado valor agregado como telhas, blocos estruturais e pisos rústicos são dificultados por diversos fatores, tais como matéria-prima não adequada, falta de mão-de-obra qualificada e tecnologia não adequada.

Para a conformação das massas cerâmicas, as indústrias locais utilizam uma excessiva quantidade de água, normalmente superior a 30% em peso de material seco, que acarreta grande dificuldade de secagem. Além disso, após queima, as telhas apresentam elevada porosidade que acarreta valores de absorção de água superior a 20%, que é valor máximo estipulado por norma (NBR 15310, 2005), associado à elevada retração linear. As principais razões para a elevada plasticidade e porosidade destas telhas cerâmicas são as características das argilas locais, utilizadas na composição da massa (Vieira *et al.*, 2004).

Um estudo comparativo entre uma massa cerâmica para telhas da região de Campos com outras três massas provenientes de cerâmicas localizadas em regiões que fabricam telhas de reconhecida qualidade, indicam diferenças significativas (Vieira *et al.*, 2003). A massa de Campos apresenta uma menor relação sílica/alumina e perda ao fogo cerca de 87% superior às demais massas cerâmicas. Esta perda ao fogo elevada está relacionada com elevado percentual de fração “argila” e à presença de hidróxidos de ferro e alumínio que contribuem para o aumento da refratariedade da massa. Com isso, há necessidade de redução do percentual de fração “argila” através da introdução de materiais não plásticos.

Baseado nos fatos descritos acima é importante realizar a formulação da massa cerâmica para fabricação de telhas no município de Campos dos Goytacazes com a finalidade de atingir um produto de melhor qualidade e dentro das normas técnicas em vigor.

3. JUSTIFICATIVA

1. Possibilidade de melhorar as características e propriedades das telhas cerâmicas produzidas atualmente no município de Campos dos Goytacazes.
2. Incentivar o melhor uso do recurso natural não renovável, a argila e areia, de forma que se possa alcançar um produto de maior valor agregado em comparação aos blocos de vedação.
3. Procurar desenvolver um produto de melhor qualidade. Estima-se que 90% das telhas comercializadas no Estado do Rio de Janeiro são proveniente de outras regiões do país. Além disso, a fabricação de telhas de coloração clara é ainda mais restrita. Portanto, adequação deste produto às normas pode estimular o aumento de sua fabricação.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1. O Setor Cerâmico

A Cerâmica tem um papel importante para economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fez com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada.

O Brasil conta com uma população em torno de 180 milhões de habitantes que geograficamente estão mais concentrados nas regiões sul e sudeste. Essas regiões também têm maior número de habitantes nas zonas urbanas, fator importante na análise da distribuição das empresas do setor cerâmico e no estudo dos hábitos de consumo e necessidades básicas da população.

Para classificar um produto cerâmico deve-se levar em consideração o emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais do biscoito (massa base), além de outras características cerâmicas, técnicas e econômicas (ABC, 1979).

A Tabela 2 relaciona os setores cerâmicos, bem como seus produtos, as respectivas matérias-primas utilizadas e seu processo de fabricação.

A partir da matéria-prima utilizada, identificam-se as cerâmicas tradicionais (ou silicáticas) de base argilosa, tais como cerâmica estrutural ou vermelha, cerâmica branca e de revestimentos.

Tabela 2. Principais setores cerâmicos, matérias-primas e processo de fabricação (Motta, J.F. *et al.*, 2001).

Classificação		Produto	Matéria-prima										Processo de				Temperatura de Queima (C)								
Tipo de	Grupo**/ Setor		Não -Plástica								Moagem via úmida	Moagem via seca	Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200	> 1.200			
			Argila	Argila	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcário	Quartzito													Outros		
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica Vermelha	Blocos, lajes	P										P											
			Telha	P				O							P	P									
			Agregado leve	P									O		P										
	2	Cerâmica Branca	Grês Sanitário		P	S	P	O		S	O	P													
			Porcelana Mesa		P	P				P	P		S	S	O										
			Porcelana Eletr.		P	P				P	P		S	S	O										
			Faiança		P	O	S	S	S	P	S	P				P									
	3	Revestimentos	Pisos Rústicos	P								O		P											
			Pisos via Seca	P										P		P									
			Azulejo		P	P			O	S	S	P			P										
			Piso Gresificado	O	P	S	S	P	O		S	P		O	P										
			Grês Porcelânico		P	S	P		O		S	O	P			P									
	Outros	4	Refratários			O				O	P														
		5	Isolantes				O			O	P														
		6	Especiais							O	P														
7		Cimento	S						P	S	O		P												
8		Vidro							S	P	P														

P = Processo ou composição principal (> 20 %) S = Processo ou composição secundária (< 10%) O = Processo ou composição ocasional

Convencionou-se definir o Setor Cerâmico em segmentos que se diferenciam pelos produtos obtidos e mais precisamente, pelos mercados que estão inseridos. Na Tabela 3 estão listados os principais segmentos, classificados pelo valor anual de sua produção, e na Figura 4.1 são mostradas as localizações no Brasil da produção de alguns desses segmentos (Bustamante & Bressiani., 2000).

Tabela 3. Valor da produção dos setores de cerâmica (Bustamante & Bressiani., 2000)

Segmento	Valor da Produção (1.000 US\$/Ano)
Cerâmica Estrutural (Vermelha)	2500.000
Revestimentos (pisos e azulejos)	1700.000
Matérias Primas Naturais	750.000
Refratários	380.000
Cerâmica Técnica, Especiais, outras	300.000
Sanitários	200.000
Louça de Mesa Adorno	148.000
Fritas, Vidrados e Corantes	140.000
Matérias-Primas Sintéticas	70.000
Cerâmica Elétrica	60.000
Equipamentos para Cerâmica	25.000
Abrasivos	20.000
Total do Setor	6293.000



Figura 4.1. Principais pólos de cerâmica vermelha em alguns estados do Sul/Sudeste (Tanno, et al., 2000).

4.1.1. O sub-setor de Cerâmica Vermelha

Este segmento produz tijolos furados, tijolos maciços, tabelas ou lajes, blocos de vedação e estruturais, telhas, manilhas e pisos rústicos (Santos, 1989).

É uma atividade de base ao possibilitar a construção civil, em geral, desde a mais simples a mais sofisticada.

Estima-se que o segmento de cerâmica vermelha responda por um faturamento de US\$ 2,8 bilhões e empregue um total de 300.000 trabalhadores. Essa renda fica nos locais de produção, com alto significado social na criação de emprego ao propiciar a construção em geral principalmente moradia (Bustamante, M.G. & Bressiani, C.J., 2000).

Esse segmento conta com cerca de 11.000 empresas de pequeno porte distribuídas pelo país, sobressaindo, como os principais produtores, os estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Paraná, Santa Catarina e Bahia. Pelas características do produto, a cerâmica estrutural praticamente não é comercializada no mercado externo.

Movimenta ao redor de 60.000.000 de toneladas de matérias primas ao ano, com reflexos nas vias de transportes, e no meio ambiente de lavra de argila. Seu raio médio de ação quanto ao envio dos produtos está no 250 km, a partir do qual o transporte inviabiliza. Para as telhas o alcance é maior podendo estar nos 500 km havendo casos de 700 km para telhas especiais (Bustamante, M.G. & Bressiani, C.J., 2000).

4.1.2. A Cerâmica Vermelha de Campos dos Goytacazes

A cidade de Campos dos Goytacazes está localizada na região Norte do Estado do Rio de Janeiro, aproximadamente a 279 Km da capital estadual, Rio de Janeiro, com uma área de 4.037 Km², sendo o maior município do Estado (Figura 4.2) e possuindo uma população de 406.989 habitantes (Alexandre, J. et al., 2006).

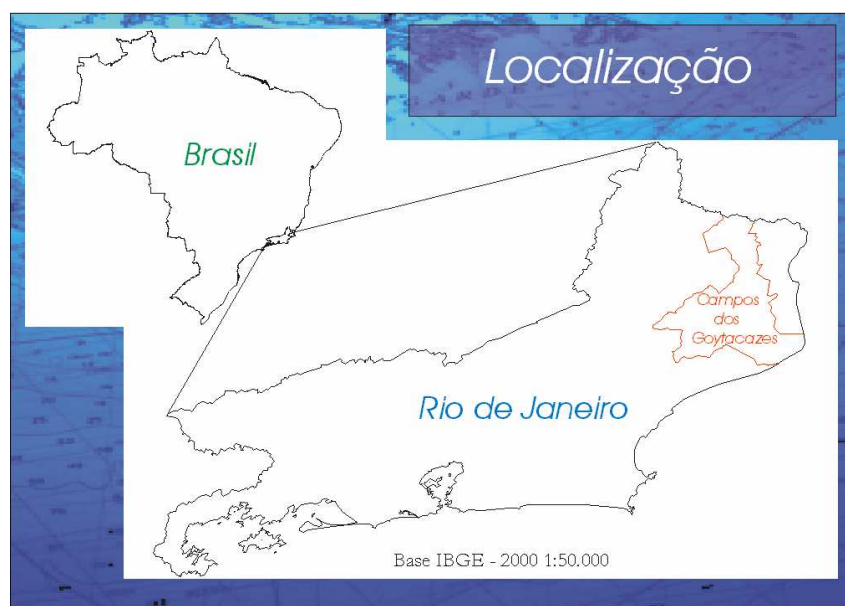





Figura 4.2: Localização do município de Campos dos Goytacazes (Alexandre, J., *et al* 2006).

As indústrias cerâmicas de Campos são mais de 100 sindicalizadas, gerando cerca de R\$ 168 milhões por ano, com uma produção estimada de 75 milhões de peças por mês; estando a sua localização concentrada em torno da estrada RJ-216 e arredores. A produção delas é baseada em lajotas para lajes, tijolos e telhas, segundo informações verbais do Sindicato dos Ceramistas de Campos. O Pólo Ceramista de Campos é o segundo maior produtor de tijolos do Brasil, saem do Município por volta de 400 caminhões por dia carregados de mercadorias e a produção é basicamente vendida para os mercados do Grande Rio, Sul Fluminense, Zona da Mata Mineira e Espírito Santos (Alexandre, J.; *et al* 2006).

O pólo cerâmico campista existe há mais de 40 anos e foi motivado por um vasto depósito de argilas sedimentares fluvio-lacruste, sendo considerado um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do país.

O Município apresenta uma grande reserva de argilas originárias de processo de decantação de materiais silto-argilosos da carga de suspensão em ambientes de planície de inundação após eventos de enchentes do Rio Paraíba do Sul como mostra a figura 4.3 (Alexandre, J., *et al.*, 2006).

-  Rodovias
-  Áreas Urbanas
-  Rio Paraíba do Sul

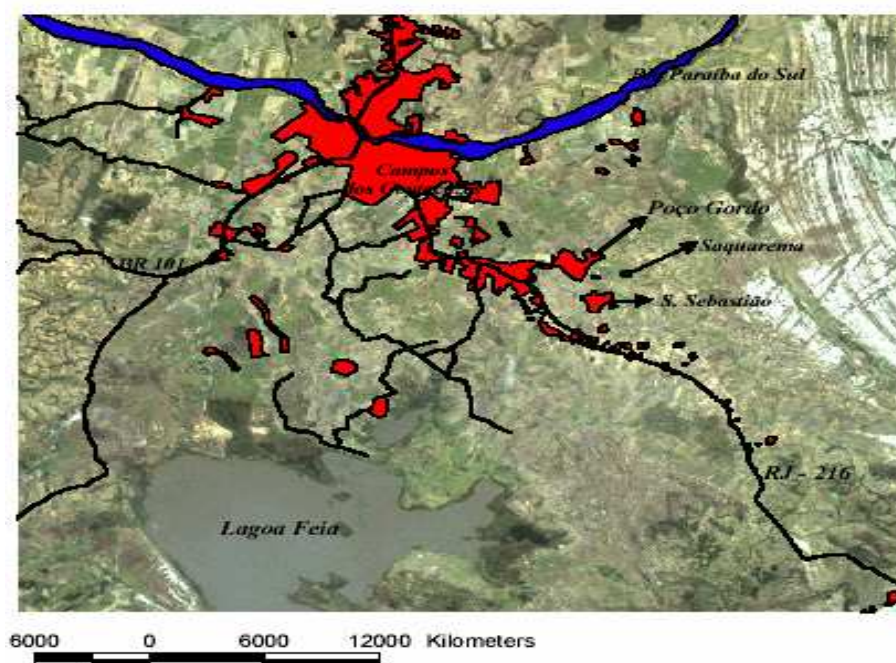


Figura 4.3: Carta imagem parcial do município de Campos dos Goytacazes (Alexandre, J.; et al 2006).

4.2. Matérias-primas de Cerâmica Vermelha

As matérias-primas utilizadas na composição de massa para fabricação de cerâmica vermelha podem ser agrupadas em dois grupos: matérias-primas plásticas e não plásticas (Sanches *et al.*, 1990; Beltrán, 1996; Motta *et al.*, 1998).

4.2.1. Matérias-primas Plásticas

As matérias-primas plásticas têm como principal finalidade conferir a plasticidade a massas cerâmicas e são representadas basicamente pelas argilas e caulins. A plasticidade de um material está relacionada à sua de ser moldar quando submetido à aplicação de uma força e manter a forma sem ruptura, quando cessada a atuação da força (Santos, 1989). O desenvolvimento de plasticidade de argila-água é devido à estrutura dos argilominerais (minerais argilosos), tamanho de partícula e capacidade de trocas de cátions (Grim, 1965).

Estes tipos de matérias-primas são responsáveis por conferir certas características à peça cerâmica durante a etapa de conformação, como, por exemplo, trabalhabilidade e resistência mecânica à verde. Entretanto, sua presença requer maior quantidade de água para conformação, levando a um maior tempo na etapa de secagem. Já no processo térmico, a matéria-prima plástica confere ao corpo estrutura e coloração (Santos, 1989).

As argilas plásticas possuem elevado percentual de partícula com tamanho inferior a $2\mu\text{m}$, uma das características que dificulta seu processamento.

4.2.1.1 Argilas

Definida como uma rocha finamente dividida, a argila é constituída basicamente por argilominerais, podendo ainda conter: calcita, dolomita, gipsita, quartzo, alumina e outros; matéria orgânica e demais impurezas (Santos, 1989).

A argila se caracteriza por ser essencialmente composta de argilominerais, geralmente cristalinos; possuir teor bastante elevado de partículas com diâmetro equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, tornando-se plástica quando pulverizada e umedecida; após secagem se apresenta dura e rígida e após queima em temperatura acima de 1000°C , adquire dureza comparável à dos metais; além de possuir capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100 g de argila (Santos, 1989).

Algumas características apresentadas pela própria argila, ou mesmo pela massa argilosa utilizada para obtenção do produto cerâmico, são de extrema importância pela influência que exercem sobre o processamento. Portanto, as mesmas são utilizadas como critério para diagnosticar a utilidade de uma matéria-prima e prever o seu comportamento tanto durante o processo, quanto após o produto acabado; são elas: a Plasticidade, Granulometria e presença de Fundentes.

4.2.1.1.1 Plasticidade

A plasticidade pode ser definida como sendo uma propriedade do material, que o torna capaz de deformar-se por ação de uma força, e manter essa deformação quando a aplicação dessa força é interrompida (Santos, 1989). As argilas desenvolvem plasticidade em mistura com água. Um dos

métodos mais usados na determinação da plasticidade de argilas é através dos Limites de Liquidez (LL) e Plasticidade (LP).

Limite de plasticidade (LP) indica a quantidade mínima de água necessária para se fazer moldar uma massa. Valores razoáveis para extrusão são considerados entre 22-24% (Más, 2002).

O limite de liquidez (LL) representa o máximo de água que deve ser adicionada ao material sem que ele perca a consistência plástica. O índice de plasticidade (IP) representa a diferença entre o limite de liquidez e limite de plasticidade, ou seja, representa a quantidade de água que ainda pode ser adicionada a partir do limite de plasticidade, sem alterar o estado plástico da argila ou massa cerâmica. O índice de plasticidade considerado mínimo é de 10% (Abajo, 2000).

Estes valores são convertidos no índice de plasticidade (IP), que revela a faixa de teor de umidade em percentual, na qual a massa apresenta-se plástica.

Os limites de liquidez e plasticidade e o índice de plasticidade são conhecidos como Limites de Atterberg (Oller, 1981) (Más, 2002) esquematicamente mostrados na Figura 4.4.

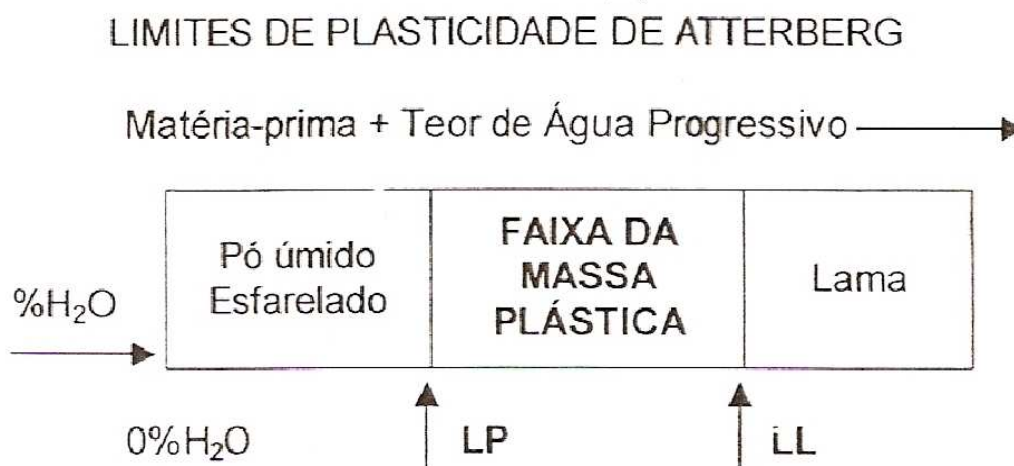


Figura 4.4 - Limite de Plasticidade segundo Atterberg (Más, 2002).

A plasticidade é uma propriedade característica das argilas. Através do índice de plasticidade, as argilas podem ser enquadradas como sendo de plasticidade elevada ($IP > 15\%$), média (IP entre 7 e 15%) e baixa ($IP < 7\%$) (Santos, 1989).

A plasticidade torna possível a moldagem, mas também é responsável pelas trincas de secagem. Justifica-se então, a necessidade de se utilizar matérias-primas não-plásticas na preparação de massas cerâmicas. Esses materiais atuam na redução da plasticidade das argilas, o que resulta na redução das retrações de secagem e queima. No entanto, existem alguns inconvenientes em relação à presença de não-plásticos na massa cerâmica tais como: a redução da resistência mecânica a seco e após queima, maior desgaste por abrasão dos equipamentos, maior custo adicional na etapa de mistura e homogeneização, etc.

A Figura 4.5 apresenta os limites de plasticidade de extrusão aceitáveis de matérias-primas, num gráfico elaborado a partir dos limites de plasticidade de Atterberg que indica regiões de extrusão ótima e aceitável (Viera, et al., 2006).

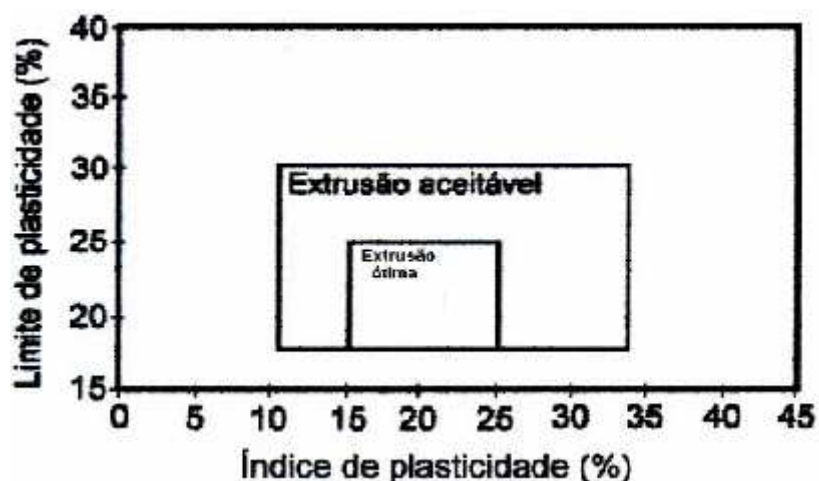


Figura 4.5. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das massas cerâmicas (Marsigli, 2006).

4.2.1.1.2 Granulometria

A granulometria das argilas compreende um extenso universo de tamanho de partículas, geralmente com diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$, denominada “fração argila”. A definição para a maior dimensão das partículas da “fração argila” é diferente para os diversos ramos da ciência como ilustra a Figura 4.6, ela apresenta uma comparação entre as escalas principais das dimensões das partículas sólidas em solos para construção civil.

No entanto, análises granulométricas indicaram que a melhor maneira de distinguir os minerais argilosos ou argilominerais é classifica-los numa fração abaixo de 2 μ m (Santos, 1989).

O conhecimento da granulometria das partículas de argila permite a previsão do comportamento das matérias-primas durante o processamento, além tornar possível a classificação dessas matérias-primas de acordo com as perspectivas de aplicação e propriedades desejadas. Desta forma, a afinidade com a água, retração de secagem, trabalhabilidade, resistência mecânica, capacidade de compactação e porosidade de uma argila podem ser prognosticadas pela granulometria (Facincani, 1997). A figura 4.6 mostra a comparação entre as principais escalas de dimensões de partículas sólidas.

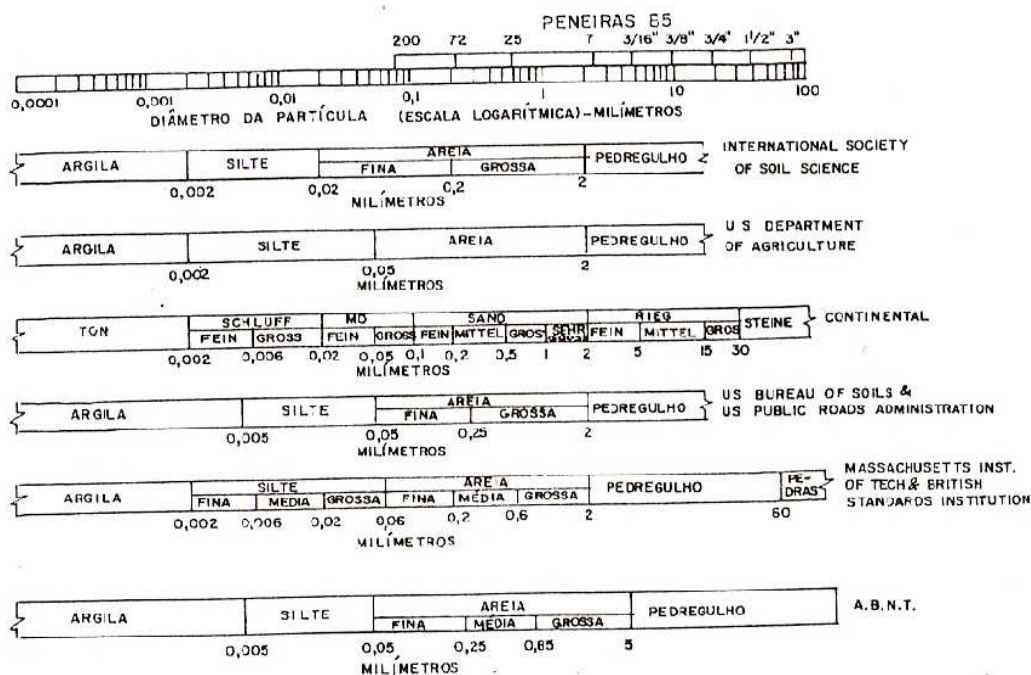


Figura 4.6 - Comparação entre as principais escalas de dimensões de partículas sólidas (Santos, 1989).

O diagrama de Winkler (Heystek, 1964), apresentado na Figura 4.7, é uma ferramenta baseada na granulometria das partículas, com aplicação em cerâmica vermelha. Neste diagrama estão delimitadas regiões apropriadas para fabricação de determinados produtos. A região **A** é indicada para fabricação de produtos de difícil conformação e que necessitam de uma massa com alta plasticidade, a região **B** é apropriada para fabricação de telhas, a

região **C** é própria para fabricação de tijolos furados (blocos de vedação e estruturais) e a região **D** é apropriada para a fabricação de tijolos maciços. Estas quatro regiões mencionadas compreendem as faixas granulométricas adequadas para compor cada massa. A localização de cada região no diagrama está relacionada aos seus vértices. O vértice superior corresponde a “fração argila” ou de minerais argilosos (<2 μm). Os vértices da base do diagrama representam as frações silte (2 a 20 μm) e areia (>20 μm), respectivamente, conforme é indicado na Figura 4.7.

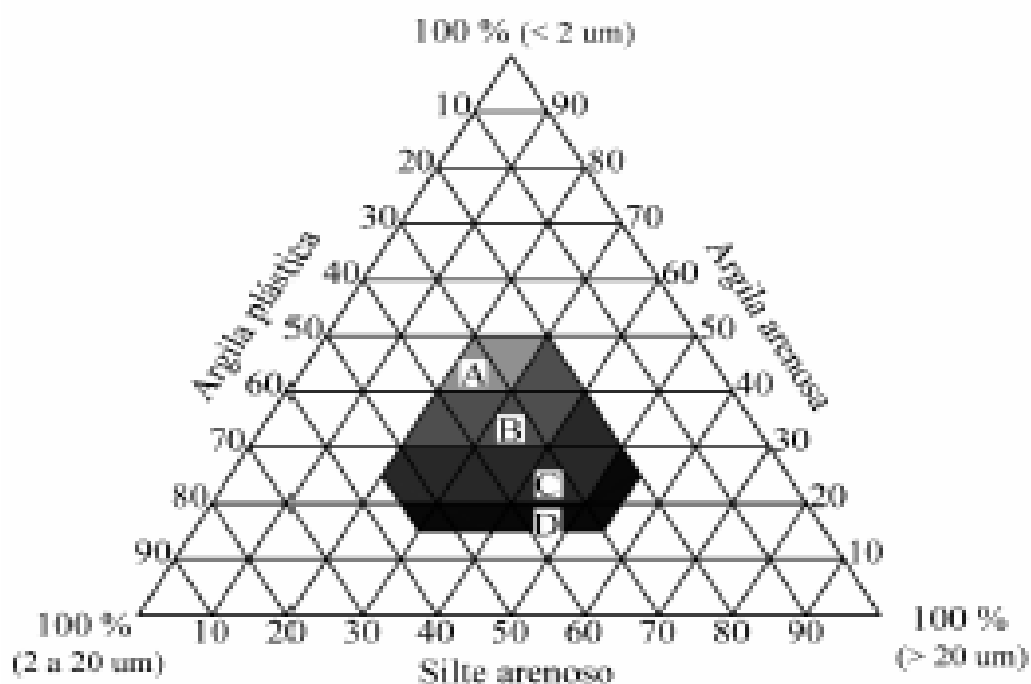


Figura 4.7 - Diagrama de Winkler (Heystek, 1964).

Na prática ceramista, observa-se que a utilização da classificação granulométrica da massa é empírica, sendo bastante comum à utilização de uma mesma massa para fabricação de telhas e blocos cerâmicos. Isto indica que os limites entre as classes de argila não são rígidos. Além de quartzo e argilominerais, que são indicados pela composição granulométrica, as argilas também apresentam quantidades variadas de matéria orgânica e outras impurezas (Oliveira et al, 2000) (Motta et al, 2001).

4.2.1.1.3 Características de Argilas de Campos dos Goytacazes

As argilas provenientes da região de Campos dos Goytacazes já foram e continuam sendo caracterizadas sob diversos aspectos. Mineralogicamente, elas são consideradas predominantemente cauliniticas; e como minerais acessórios já foram identificadas as presenças de quartzo, mica, anfibólios, zircão, gibsita, goetita, cordierita, dentre outros (Alexandre, 1997) (Alexandre, 2000) (Saboya Jr. et al, 1997) (Vieira et al, 1999) (Monteiro e Vieira, 2002). Minerais argilosos esmectíticos também podem aparecer em pequena proporção.

Quimicamente, as argilas de Campos se caracterizam por apresentar elevado teor de Alumina (Al_2O_3), baixo teor de sílica (SiO_2), elevada perda ao fogo (PF), baixo percentual de óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalinos-terrosos (CaO e MgO) (Vieira et al, 1999) (Monteiro e Vieira, 2002) (Vieira et al, 2002).

O elevado teor de alumina e baixo teor de fundentes (óxidos alcalinos) são características típicas das argilas de Campos e são associadas à presença significativa da caulinita nas argilas. O comportamento de queima refratário das argilas cauliniticas leva a um valor excessivo de absorção de água nas cerâmicas após queima. A elevada perda de massa durante a queima, elevada perda ao fogo (PF), devido à quantidade excessiva de caulinita, é também responsável pela retração de queima e pelo valor da absorção de água.

A Tabela 4 apresenta a composição mineralógica de matérias-primas argilalosas de Campos dos Goytacazes. Observa-se a predominância do mineral argiloso caulinita em praticamente todas as argilas, variando entre 40,7% a 64,4%, com exceção do silte cinza. O quartzo apresenta-se como segundo mineral predominante, seguido da mica e hidróxidos (gibsita e goetita).

Tabela 4. Composição Mineralógica das matérias-primas argilosas encontradas na localidade do Carmo no município de Campos dos Goytacazes (Vieira, 2001)

Matérias-Primas	Mineral (% em peso)			
	Caulinita	Mica	Quartzo	Hidróxidos
Argila amarela "barro fraco"	56.6	11.8	22	9.6
Argila amarela-acinzentada "barro forte"	58.4	11.2	21.8	8.6
Argila cinza	64.6	9.5	19.5	6.4
Argila preta	61.9	4.8	25.9	7.4
Silte cinza	40.7	18.8	34.4	5.7

A figura 4.8 comprova a existência de alguns minerais existentes nas argilas de Campos dos Goytacazes. De acordo com a figura 4.8 de difração de raios-X de uma argila típica do município de Campos dos Goytacazes – RJ, mostra que há uma predominância da caulinita, e como impurezas a mica, quartzo e alguns hidróxidos como a gibsita e goetita, e ainda traços de rutila.

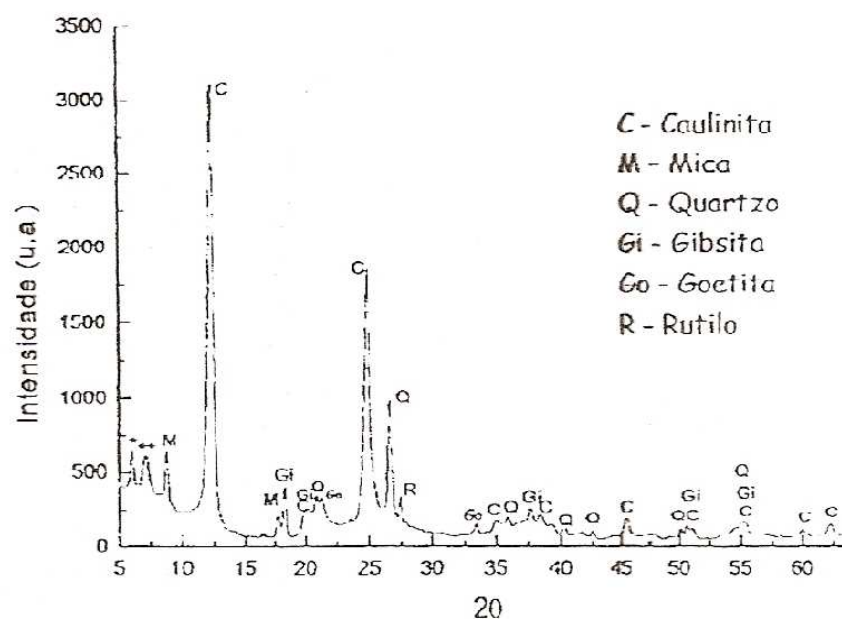


Figura 4.8. Difratograma de raios-x de uma argila típica de Campos dos Goytacazes (Monteiro & Vieira, 2002).

As argilas campistas possuem percentagem relativamente baixa de sílica (tabela 5), que associada a alto teor de alumina revela percentual de argilomineral e baixo teor de quartzo livre. Entretanto, a presença de gibisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), observada pela técnica de difração de raios-X, mostra que nem toda alumina presente encontra-se associada aos argilominerais. A gibisita contribui para aumento de perda ao fogo e refratariedade do material. Observa-se que os teores de óxidos do cálcio e magnésio são baixos para todas as argilas, devido a ausência de carbonatos nas matérias-primas. Já os teores de óxido de ferro variam consideravelmente de uma argila para outra.

Os teores elevados de perda ao fogo nas matérias-primas analisadas, à exceção do silte cinza, estão relacionados com a fração significativa de argilomineral. Os teores de sais solúveis apresentados na tabela 5 são satisfatório, não provocando patologias como eflorescências. Entretanto, o elevado teor de carbono orgânico na argila preta pode acarretar o defeito conhecido por “coração negro” quando sua utilização como matéria-prima na produção de peças cerâmicas.

Tabela 5. Composição química de argilas típicas do município de Campos dos Goytacazes (% em peso) (Vieira, 2001).

Composição	Mineral (% em peso)				
	Argila amarelada	Argila amarela-acinzentada	Argila cinza	Argila preta	Silte cinza
SiO ₂	44.7	44.07	46.73	45.18	61.68
Al ₂ O ₃	29.03	29.97	32.42	31.32	20.21
Fe ₂ O ₃	9.15	9.15	4	3.82	4.84
TiO ₂	1.34	1.36	1.5	1.18	1.12
K ₂ O	1.55	1.44	1.19	0.62	2.36
Na ₂ O	0.4	0.47	0.66	0.37	0.78
CaO	0.28	0.22	0.19	0.3	0.48
MgO	1.09	1.04	0.66	0.45	1.01
P ₂ O ₅	0.22	0.19	0.09	0.12	0.1
Mn ₂ O ₃	0.13	0.06	0.02	0.02	0.06
Perda ao Fogo	12.11	12.03	12.79	16.79	7.36
Carbono orgânico	0.44	0.33	0.58	2.3	0.3
Sais solúveis SO ₄ (Ca,Na,Mg,K)	0.022	0.02	0.015	0.015	0.04

Observa-se na tabela 6 que, exceto o silte cinza, as matérias-primas da região apresentam elevado percentual de partículas com diâmetro equivalente menor que 2 μm , que são característicos aos minerais argilosos, além de baixo percentual superior a 63 μm (Vieira, 2001). Por outro lado, as argilas amarela-acinzentada, cinza e preta apresentam excessivo percentual de partículas menor que 2 μm . Já o silte cinza apresenta excesso do partículas maior que 20 μm .

Tabela 6. Distribuição de tamanho de partícula de matérias-primas argilosas do município de Campos dos Goytacazes (Vieira, 2001).

Granulometria	Frações granulométricas das matérias-primas (% em peso)				
	Amarela	Amarela-acinzentada	Cinza	Preta	Silte Cinza
> 63 μm	9	4	2.3	3	42
63 – 20 μm	14	14	11.5	9.5	23
20 – 2 μm	28	25	23.2	19.5	13
< 2 μm	49	57	63	68	22

Com relação às massas cerâmicas de campos, estas apresentam características similares às argilas. Vieira e colaboradores (2003) avaliaram comparativamente as características e propriedades tecnológicas de uma típica massa cerâmica para telhas de Campos dos Goytacazes-RJ com outras três massas cerâmicas reconhecidas qualidade técnica, provenientes dos Estados de Santa Catarina e Piauí, e de Portugal. Desta forma, torna-se possível identificar possíveis deficiências na massa cerâmica da região através das análises feitas.

A Fig. 4.9 mostra os difratogramas de raios-X das massas cerâmicas. Observa-se que a massa cerâmica Santa Catarina apresenta uma composição mineralógica bem simples, sendo identificada apenas presença de caulinita e quartzo. Nas massas Portugal e Piauí foram observadas além da caulinita e quartzo, a presença de picos de difração característicos de mica/ilita. Já na massa Campos, observa-se também picos de difração da gibsita (hidróxido de alumínio) e traços de minerais argilosos esmectíticos, identificados com (*).

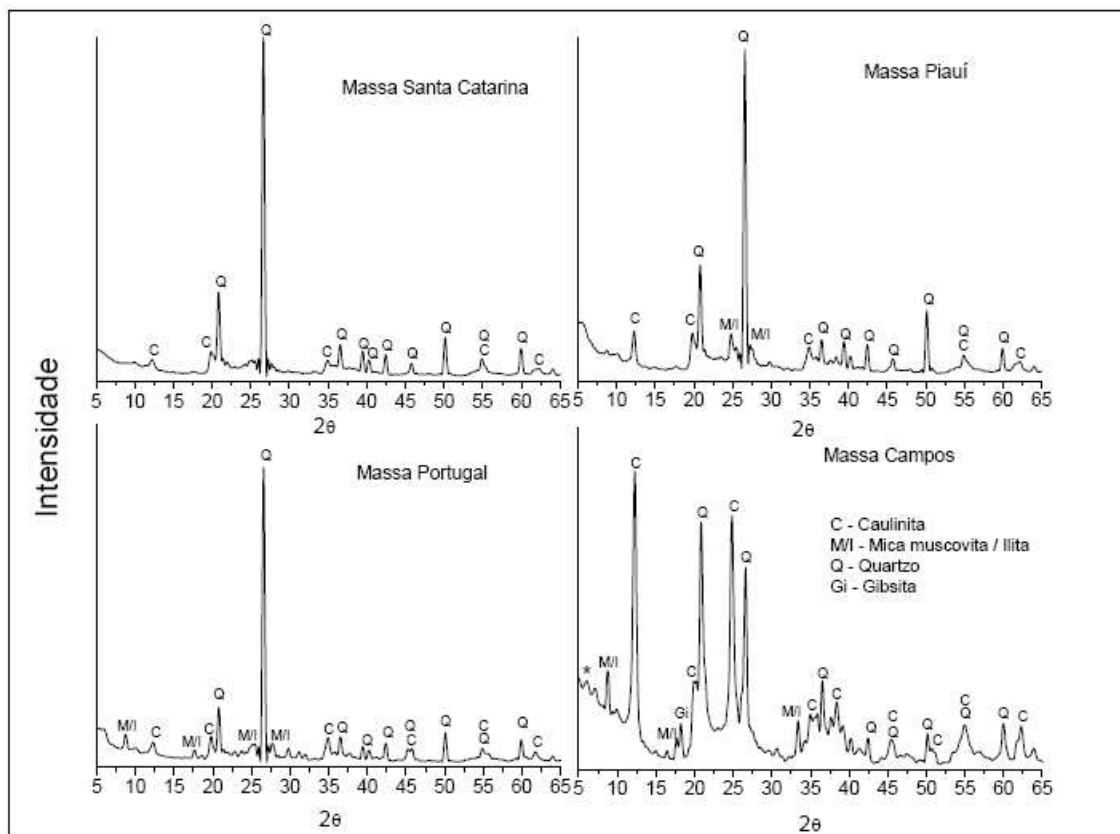


Figura 4.9. Difratomogramas de raios-X das massas cerâmicas (Vieira et al., 2003)

A Tab. 6 abaixo relata a composição química das massas cerâmicas em estudos, observa-se que a massa cerâmica de Campos apresenta um menor teor de sílica (SiO_2) e maior teor de alumina (Al_2O_3) dentre as massas avaliadas. Isto é um indicativo de maior percentual de minerais argilosos. Esta indicação é reforçada pelo elevado valor de perda ao fogo obtido, 11,43%. Observa-se também que todas as massas apresentam elevado percentual de hematita (Fe_2O_3), responsável pela cor avermelhada dos produtos após queima. Em relação aos óxidos alcalinos ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), as massas apresentam teores variando de 1,59%, da massa de Santa Catarina a 3,14%, à massa de Portugal. A massa de Campos apresenta percentual intermediário, de 1,92% (Vieira et al., 2003).

Tabela 7. Composição química das massas cerâmicas (% em peso) (Vieira et al., 2003).

Determinações									
MASSAS	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	K₂O	Na₂O	CaO	MgO	PF
CAMPOS	44,56	29,64	9,21	1,44	1,41	0,51	0,24	1,1	11,43
SANTA CATARINA	68,35	15,6	5,96	1,17	1,36	0,23	0,14	0,71	5,83
PIAUI	61,39	19,74	6,93	1,11	2,2	0,23	0,31	0,91	6,91
PORTUGAL	63,94	18,68	6,05	0,76	2,82	0,32	0,09	1,56	5,57

A Fig. 4.10 mostra as curvas de análise térmica diferencial das massas cerâmicas. Todas as massas apresentam um primeiro pico endotérmico que varia de 70,85°C para a massa de Santa Catarina até 74,93°C para a massa Portugal. Este pico endotérmico está relacionado com a eliminação de água de umidade. Em seguida, a massa Campos apresenta um segundo pico endotérmico a 262,88°C característico de decomposição de hidróxidos de alumínio (gibbsite) e eventuais hidróxidos de ferro. A presença de hidróxidos é indesejável já que haverá uma necessidade adicional de energia para sua decomposição e no caso da gibbsite, ocorre liberação de alumina (Al₂O₃) que aumenta a refratariedade da massa. Já a decomposição de hidróxidos de ferro libera Fe₂O₃ que se mantendo na forma oxidada, também atua no sentido de aumentar a refratariedade da massa (Kingery *et al.*, 1975).

Observa-se que as demais massas cerâmicas não apresentam pico endotérmico pronunciado em torno desta temperatura. Este pico endotérmico da massa cerâmica de Campos está associado a uma perda de massa de 2,48%, de acordo com as curvas da Fig.4.11. Já na faixa de temperatura variando de 464,44°C para a massa Santa Catarina à temperatura de 491,35°C para a massa de Campos ocorre à eliminação das hidroxilas dos minerais argilosos. As correspondentes perdas de massa são de 7,41% para a massa Campos, 4,84% para a massa Piauí, 4,17% para a massa Santa Catarina e 3,87% para a massa Portugal. Isto comprova que a massa Campos apresenta um percentual de mineral argiloso bem superior às demais massas avaliadas. Em temperaturas em torno de 570°C ocorre um outro pico endotérmico, porém de baixa intensidade para as massas Santa Catarina, Piauí e Portugal. Este pico está associado à transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β .

Observa-se que massa Campos-RJ não apresenta este pico, que é devido ao baixo percentual de sílica livre presente. Por fim, as massas cerâmicas de Campos e Santa Catarina apresentam um leve pico exotérmico nas temperaturas de 951,98°C e 928,44°C, respectivamente. Este pico é característico da formação de novas fases a partir da decomposição da metacaulinita (Vieira *et al.*, 2003).

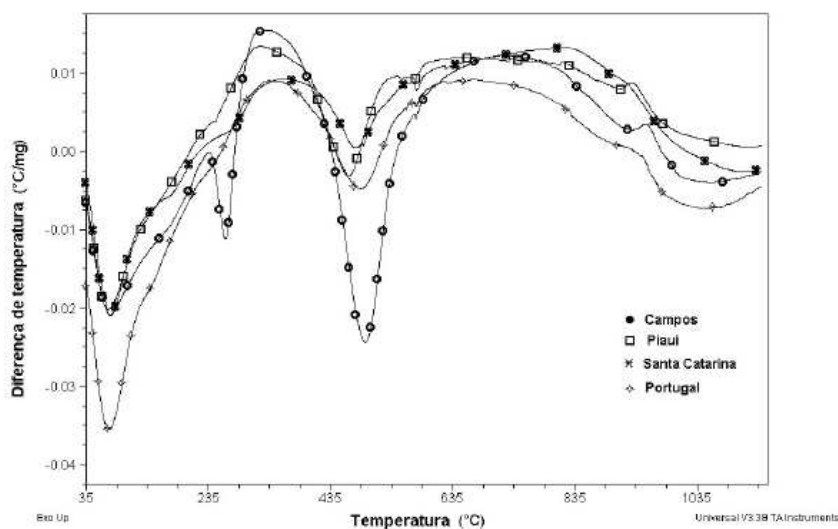


Figura 4.10. Curvas ATD das massas cerâmicas (Vieira *et al.*, 2003).

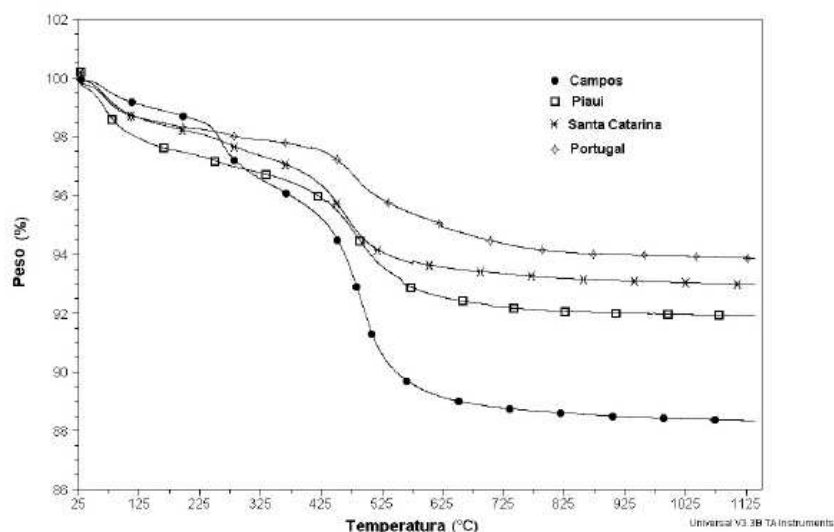


Figura 4.11. Curvas TG das massas cerâmicas (Vieira *et al.*, 2003).

De acordo com a Fig. 4.12 pode-se observar que para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina e Piauí, há um aumento dos valores de retração linear para todas as temperaturas de queima avaliadas. Isto ocorre devido à evolução da densificação do material e conseqüente diminuição da porosidade. A massa de Portugal inicialmente apresenta uma expansão para as temperaturas de 825 e 875°C para em seguida apresentar os mais baixos valores retração linear dentre as massas cerâmicas estudadas. Observa-se também que a partir de 975°C, o aumento da retração linear é mais significativo para todas as massas. Com isso, o risco de trincas de aquecimento é também maior. Além disso, deve-se garantir uma distribuição de temperatura bastante homogênea nos fornos para que não haja problemas dimensionais nos produtos. A massa de Campos apresenta os maiores valores de retração linear dentre as massas avaliadas, devido à elevada perda ao fogo (Vieira *et al.*, 2003).

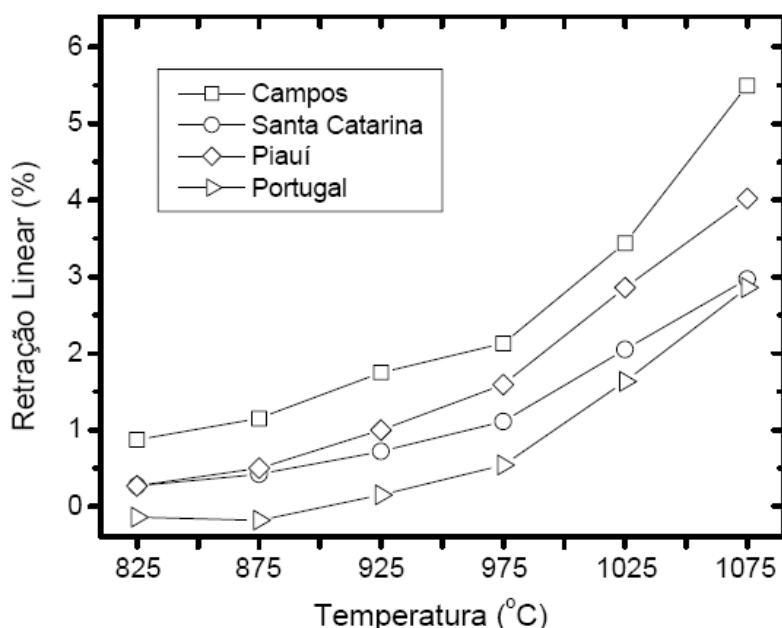


Figura 4.12. Retração linear das massas cerâmicas de acordo com a temperatura de queima (Vieira *et al.*, 2003).

De acordo com a figura 4.13, observa-se que todas as massas cerâmicas apresentam um aumento dos valores de tensão de ruptura à flexão em função do aumento da temperatura de queima. Este comportamento é atribuído à

diminuição da porosidade das amostras. Observa-se também que massa cerâmica de Campos apresenta maiores valores de tensão de ruptura à flexão dentre as massas cerâmicas avaliadas em todas as temperaturas de queima. Era de se esperar menores valores de tensão de ruptura à flexão que às demais massas, em função da maior porosidade obtida. Entretanto, este comportamento pode estar relacionado com a existência de micro-trincas nas massas cerâmicas de Santa Catarina, Piauí e Portugal, provenientes dos elevados percentuais de sílica livre observados.

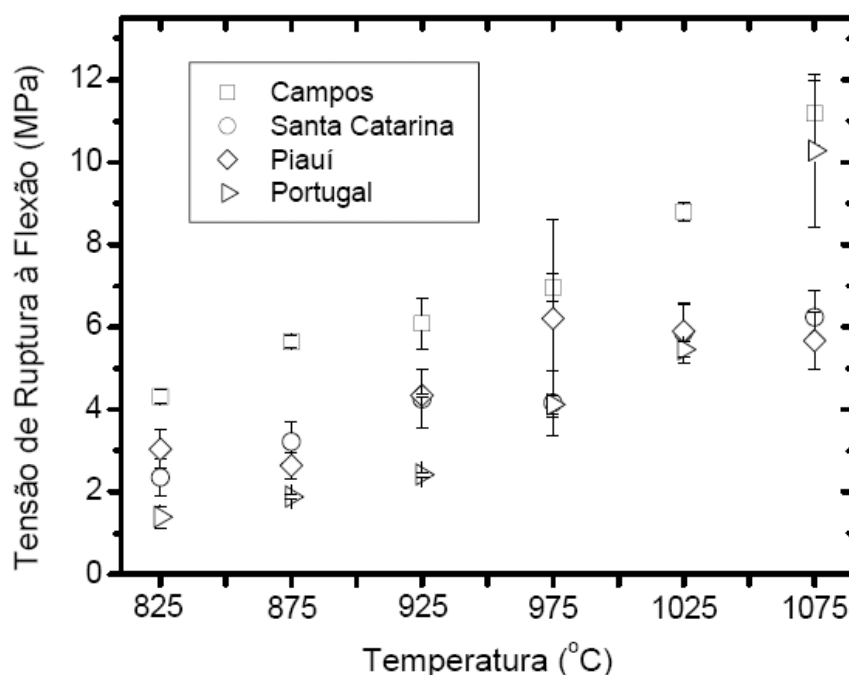


Figura 4.13. Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas de acordo com a temperatura de queima (Vieira et al., 2003).

A Fig. 4.14 mostra as curvas de absorção de água em função da temperatura de queima das massas cerâmicas estudadas, com marcação do valor máximo de absorção de água recomendável para telha cerâmica tipo romano, que é de 20% (NBR 15.310).

Dentre as quatro massas avaliadas, somente a massa proveniente do Piauí não é utilizada para fabricação de telhas romanas. Observa-se que as massas cerâmicas de Santa Catarina, Piauí e Portugal, alcançam o valor de 20% de absorção de água já a partir de 825°C. Já a massa cerâmica de Campos só alcança o valor de 20% de absorção de água a partir da temperatura de 925°C, aproximadamente. Apesar da massa de Campos

apresentar teores de fundentes alcalinos ($K_2O + Na_2O$) maiores que a massa de Santa Catarina, o seu comportamento é mais refratário. Isto pode ser atribuído ao elevado percentual de Al_2O_3 que dificulta a formação de eutéticos, como no exemplo do diagrama $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$. Além disso, a elevada perda ao fogo também contribui para aumentar a porosidade das peças.

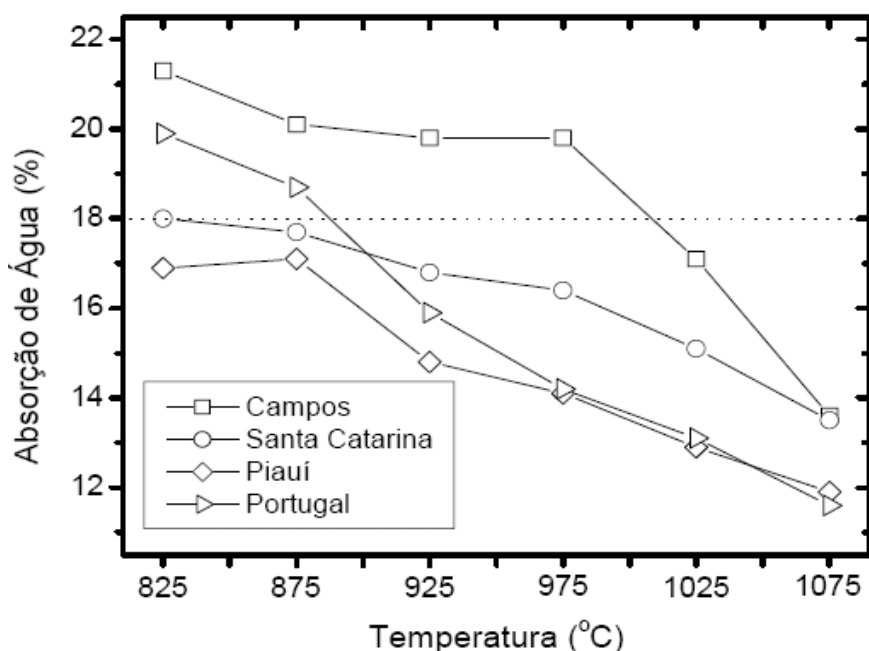


Figura 4.14. Absorção de água das massas cerâmicas de acordo com a temperatura de queima (Vieira et al., 2003).

A massa cerâmica para telhas de Campos apresenta significativas diferenças nos aspectos mineralógicos, químicos e físicos em relação às massas cerâmicas de Santa Catarina, Piauí e Portugal. A massa cerâmica de Campos apresenta uma composição mineralógica com excessivo percentual de fração “argila” que é de predominância caulinitica. Foi observada a presença de hidróxido de alumínio - gibsita que contribui para aumentar a refratariedade da massa e elevar a perda ao fogo. A massa cerâmica de Campos apresenta excessiva plasticidade que acarreta em uma maior quantidade de água necessária para sua conformação. Isto retarda o processo de secagem e pode originar defeitos nas peças devido à elevada retração.

No comportamento de queima, a massa de Campos apresenta maiores valores de absorção de água dentre as massas estudadas até a temperatura de 1025°C. Este comportamento é atribuído à sua elevada perda ao fogo, elevado percentual de Al_2O_3 (caulinita e gibsita) e baixo percentual de óxidos alcalinos.

4.2.2. Matérias-primas não-plásticas

As matérias-primas não plásticas podem ser divididas em inertes, fundentes e modificadores de fundência. Deve-se destacar que estas matérias-primas apresentam em comum determinadas características como redução de plasticidade das massas. Elas facilitam a defloculação, melhoram o empacotamento e aumentam a permeabilidade das peças. A permeabilidade é aumentada pela redução da interação entre argila e água causada pelo desplastificante através da formação de pontos de descontinuidade, produzindo poros que permitem a passagem de água do interior de peça para a superfície.

Na fase de conformação, as matérias-primas não-plásticas reduzem a necessidade de água, reduzindo posteriormente a retração da peça e o tempo de secagem. Porém sua maior importância se encontra na etapa de processamento térmico, onde as matérias-primas não-plásticas controlam transformações, deformações e a sinterização, além de formar novas fases quando da reação com as demais matérias-primas (Motta et. al., 2004).

As matérias-primas não-plásticas mais utilizadas em cerâmica vermelha são: areia com tamanho de partículas entre 50 e 500 μm e chamota, entre 800 e 800 μm (Pracidelli & Melchiades, 1997) (Facincani, 1997).

4.2.2.1 Inertes

Os inertes, fundamentalmente o quartzo, quartzito ou areia feldspática, atuam na redução da retração da queima e regula a relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, importante parâmetro para a formação da mulita (fase aluminossilicato, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa depende da sua granulometria e do ciclo de queima utilizado (Restrepo & Dinger, 2003).

A dissolução do quartzo residual na fase líquida é de grande importância no controle da viscosidade da fase líquida. A sílica aumenta a viscosidade da

fase líquida, aumentando a tenacidade desta fase. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro da partícula (Handbook of Ceramics, 1979).

Durante muito tempo este material foi utilizado unicamente devido a sua abundância e baixo custo. Porém, hoje já se sabe da sua influência em diversas propriedades nas peças cerâmicas, destacando-se: resistência mecânica, retração, estabilidade dimensional a temperaturas elevadas e outras.

4.2.2.2. Fundentes

Os fundentes são materiais adicionados às massas cerâmicas, com o objetivo de facilitar a formação de fase líquida durante a queima, possibilitando o fechamento dos poros e conseqüentemente o aumento da resistência mecânica e redução da absorção de água (Riella et al, 2002) (Fonseca et al, 1999) (Vieira et al, 2002). A formação de fase líquida se deve a reação de óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O), que são os principais constituintes dos fundentes, com a sílica (SiO_2) formando eutéticos de baixo ponto de fusão (Kingery et al, 1975).

O fundente cerâmico típico é o feldspato. A Fig. 4.16 abaixo apresenta o diagrama inário do sistema leucita-sílica. Observa-se que o feldspato potássico apresenta uma fusão incongruente a 1150°C e a sílica uma fusão congruente a 1712°C . Com aproximadamente 56% de feldspato e 44% de sílica forma-se um eutético a 990°C .

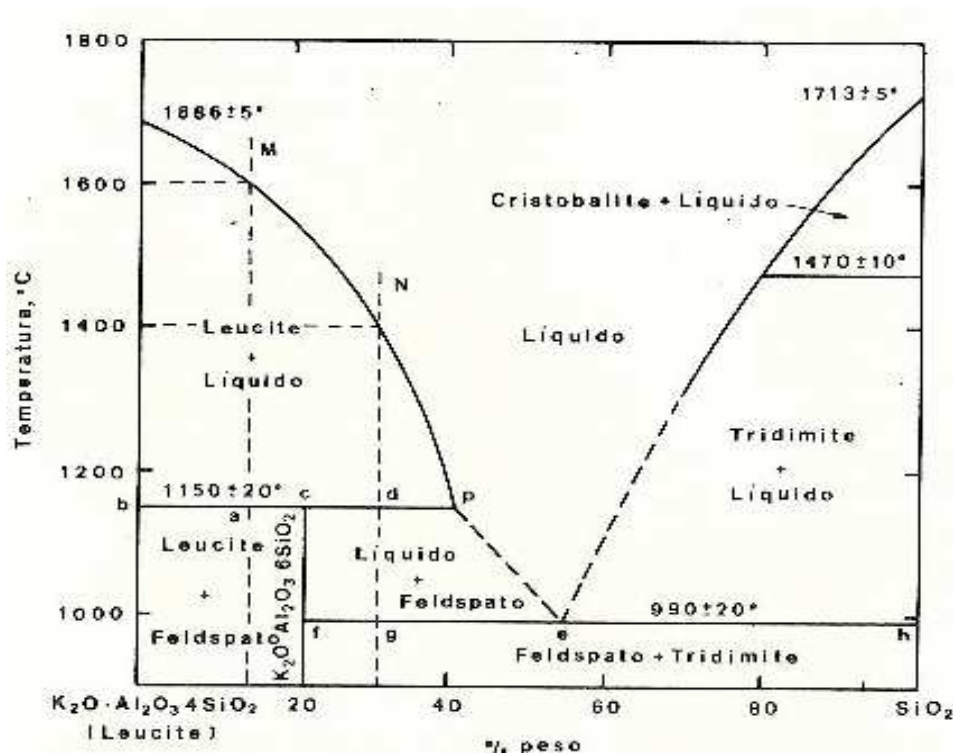


Figura 4.15. Diagrama de fases do sistema Leucite-Silica (Segadães, 1987).

Não é prática comum a incorporação de feldspato em cerâmica vermelha, uma vez que este mineral, embora abundante, é relativamente de maior custo em relação às argilas. Além disso, os feldspatos só atuam efetivamente na formação de fase líquida em temperaturas elevadas para os padrões da cerâmica vermelha. O aporte de fundentes para cerâmica vermelha geralmente é feito pelas argilas e outros materiais eventualmente utilizados como argilo e filito.

A indústria cerâmica é caracterizada por duas etapas distintas, a primária (que envolve exploração e exploração das matérias-primas, neste caso, argila) e de transformação (para elaboração do produto final). A Fig. 4.16 mostra o fluxograma dos processos de fabricação de blocos e telhas.

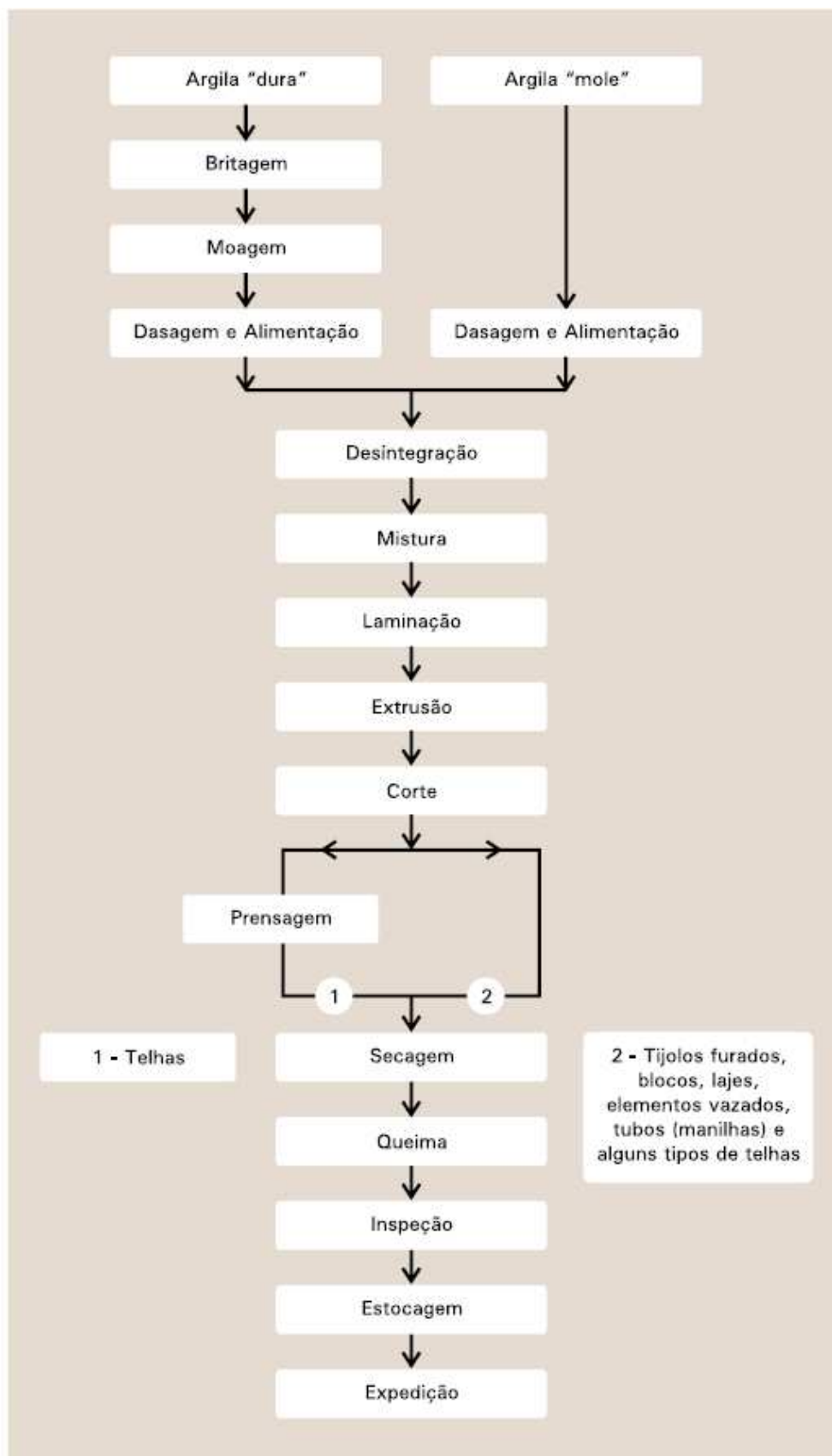


Figura 4.16. Fluxograma dos processos de fabricação de blocos e telhas (ABC, 2008).

4. 3. O processamento de cerâmica vermelha

O segmento de cerâmica vermelha utiliza como matéria-prima basicamente argila comum (sendo considerada, desta forma, do tipo monocomponente), mas raramente ela é utilizada sozinha. Normalmente se utiliza duas ou mais argilas, com características próprias. Normalmente utiliza-se a mistura de uma argila “forte”, caracterizada por elevada plasticidade, granulometria fina, e grande quantidade de argilomineral; com uma argila “fraca”, que é rica em quartzo e possui baixa plasticidade (Pessanha, 2006).

Quando se utiliza argila consolidada deve-se realizar britagem inicial seguida de moagem. Em algumas regiões é comum adição de filito para a produção de telhas.

No processo de fabricação de produtos cerâmicos, são muito importantes o conhecimento e o controle da distribuição granulométrica de partículas de matéria-prima. Propriedades como plasticidade da massa cerâmica e viscosidade das suspensões dependem muito da distribuição granulométrica das partículas (Macedo *et al.*, 2007).

O processamento industrial da cerâmica vermelha é composto por três grandes etapas: preparação da massa cerâmica, conformação do produto e tratamento térmico. Em todas as etapas, as características das argilas influenciam de maneira direta no processamento e na qualidade do produto final, a exemplo da etapa de preparação da massa cerâmica, em que argilas com maior plasticidade, normalmente, necessitam de maior quantidade de água para desenvolver a umidade ideal para ser conformada. Na secagem, a maior proporção de minerais argilosos em relação aos minerais acessórios, diminui a velocidade de secagem devido à menor permeabilidade da peça (Dutra. *et al.*, 2006).

4.3.1 Preparação das matérias-primas

A preparação das matérias-primas consiste em uma das etapas mais importantes do processamento cerâmico, pois é através dela que são conferidas à massa cerâmica algumas características que serão vitais para a otimização das etapas seguintes do processo, tais como, a conformação, secagem e queima, e estas, por sua vez, irão influenciar decisivamente nas propriedades finais do produto.

4.3.2 Preparação Indireta

A principal matéria-prima utilizada na fabricação de cerâmica vermelha, a argila, por si só representa um material heterogêneo. Mas ainda, da forma que geralmente é coletada (como torrões), fica bastante complicado se obter um material homogêneo apenas através da preparação direta. Sentiu-se então a necessidade de uma etapa anterior à preparação direta, uma pré-preparação, para que se atingisse níveis de homogeneização desejáveis para a otimização do processamento cerâmico como um todo, o que resulta em produtos finais com excelente qualidade.

O pré-preparo, também chamado de preparação indireta, consiste basicamente na formação de pilhas de homogeneização ou envelhecimento, que geralmente são feitas no pátio das fábricas. O procedimento para a formação de uma pilha de homogeneização e envelhecimento consiste no depósito do material em camadas horizontais. A espessura destas camadas não deve ser muito grande e variações significativas no material que constitui uma mesma camada devem ser evitadas. Quando a jazida apresenta grande variabilidade, são indicadas camadas bastante finas. Se a maturação da argila é realizada por via úmida, após ser depositada cada camada, rega-se de acordo com a necessidade, utilizando uma quantidade de água adequada para que não ocorra inundação.

Esta técnica é uma das formas mais simples de pré-preparo de matérias-primas utilizado na indústria de cerâmica vermelha. Através deste tratamento de envelhecimento ou maturação, consegue-se aumentar a plasticidade das massas cerâmicas diminuindo a tendência à fissuração

(aparecimento de trincas) na secagem. Outro benefício dessa etapa é a homogeneização da matéria-prima, minimizando a causa mais freqüente dos problemas da indústria cerâmica, que são as irregularidades na composição da matéria-prima. Não se pode deixar de mencionar a conveniência de se dispôr de uma reserva no pátio da fábrica. (Abajo, 2000) (Balbé et al, 1992) (Gari, 1992).

4.3.3 Preparação Direta

Após terem passado por um período de descanso, as matérias-primas se encontram adequadas para a preparação direta, que consiste das seguintes etapas: dosificação, destorroamento, mistura e laminação. É cada vez mais comum a utilização de moagem, em moinhos de martelos ou pendulares, de materiais duros e laminação somente de materiais moles (argilas) (Abajo, 2000) (Más,2002). Uma matéria-prima bem preparada auxilia bastante na otimização das etapas de processamento, principalmente na conformação por extrusão, que é a etapa seguinte a preparação das matérias-primas.

4.3.4 Conformação

A operação de conformação utilizada na fabricação de cerâmica vermelha é a extrusão. Este processo é utilizado em cerâmica vermelha há mais de 150 anos, sendo que poucas alterações tecnológicas foram feitas a partir da década de 50 (Ribeiro et al, 2003). Na extrusora, a massa plástica é impulsionada por meio de parafusos sem fim, forçando-a passar através de uma matriz (boquilha), conformando-a no formato do produto que se deseja fabricar. É uma técnica de conformação de elevada produtividade é bastante adequada para massas plásticas. É muito importante manter as características das argilas constantes para que a etapa de conformação seja realizada sem maiores problemas, já que as condições de fluxo argilosas dentro da extrusora dependem basicamente da plasticidade do material. No caso de telhas, pode ocorrer uma etapa a mais, que é a prensagem no formato final desejado.

4.3.5 Secagem

O objetivo da secagem é a eliminação da água adicionada à massa cerâmica, a fim de proporcionar a plasticidade necessária para o processo de conformação. A secagem se dá através da evaporação da água pelo mecanismo de aporte de calor provocado por uma corrente de ar (Abajo, 2000) (Barba et al, 1997). A secagem é uma das etapas mais delicadas do processo de fabricação e que consiste de uma operação bastante complexa, na qual estão envolvidos diversos fatores, tais como: natureza da argila (quantidade de argilominerais presentes), grau de preparação e homogeneização, desenho e formato da peça, tensões que podem ter sido formadas durante a moldagem, uniformidade da secagem, dentre outros (Abajo, 2000). A compreensão de todos os fatores que influenciam no processo de secagem permite um maior entendimento dos defeitos apresentados pelas peças e das melhores formas de poder evitá-los.

A operação de secagem se dá em duas etapas e esse comportamento pode ser observado pela curva de Bigot (Figura 4.17), que representa a variação da retração em função do conteúdo de água de umidade das peças (Vieira et al, 2003).

A Fig. 4.17 mostra uma típica curva de Bigot que descreve a evolução da retração de secagem em função da perda de água de conformação. O ponto (A) representa na ordenada (ponto E), a quantidade de água de umidade que as peças apresentam no início da etapa de secagem. Na abscissa, pode-se obter a retração total de secagem que irá ocorrer. A linha (A-B) representa a primeira fase de secagem com eliminação de água de plasticidade, localizada entre as partículas. Esta é a fase mais problemática na etapa de secagem já que a eliminação de água entre partículas é acompanhada de retração. Conforme já mencionado anteriormente, com a retração de secagem aumenta-se o risco de aparecimento de defeitos. A linha (B-C) representa a segunda fase de secagem caracterizada pela eliminação de água intersticial. Teoricamente, o ponto (B) deveria situar-se no eixo da abscissa, indicando ausência de retração de secagem quando se iniciar a eliminação de água intersticial.

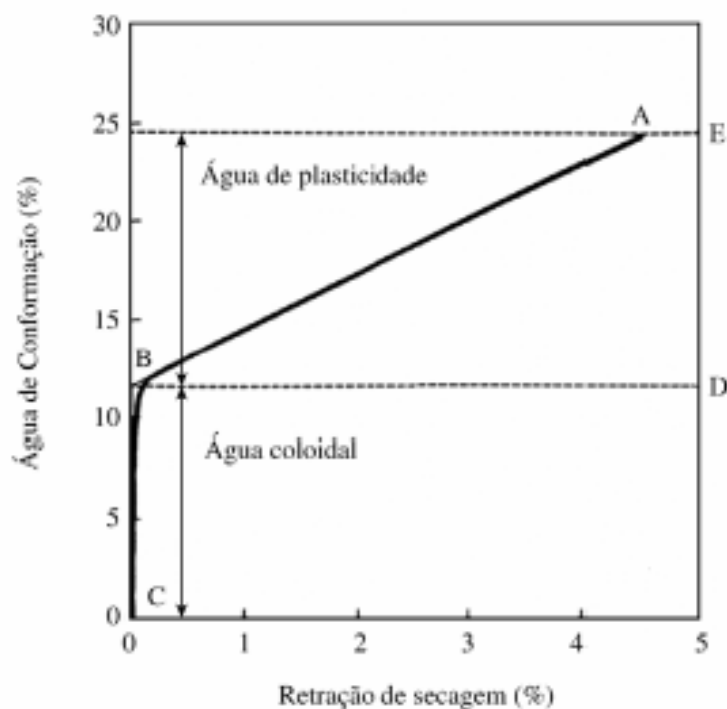


Figura 4.17. Variação da retração de secagem em função da água de conformação – curva de Bigot. (Viera, *et al.*, 2003).

Entretanto, na prática, nem todas as partículas entram em contato ao mesmo tempo, já que a superfície seca com mais rapidez que o interior da peça. Com isso, parte da água evaporada ainda se origina da interposição entre partículas. Por outro lado, a medida que evapora esta água de plasticidade a água intersticial proveniente dos capilares e que não produzem retração, vai tornando-se predominante. O ponto (D), separa os dois tipos de água de umidade. A água de plasticidade corresponde ao valor (D-E), enquanto que a água intersticial é representada pelo segmento (D-C) (Vieira, *et al.*, 2003).

Na primeira etapa da secagem, chamada de secagem crítica, o corpo cerâmico retrai enquanto o teor de água vai sendo eliminado. A partir do Ponto Crítico (representado pelo teor crítico de água) inicia-se a secagem não-crítica, na qual as partículas já entraram em contato e a água dos poros vai sendo eliminada sem que haja retração. O esquema de secagem está representado nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20 (Vieira, *et al.*, 2003).

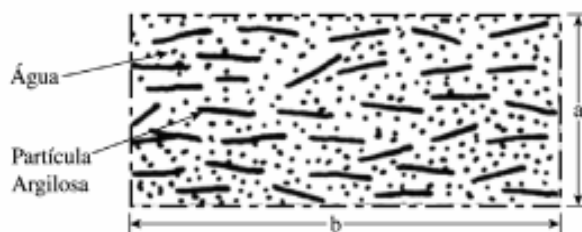


Figura 4.18. Peça verde antes de começar a secagem. (vieira, *et al.*, 2003).

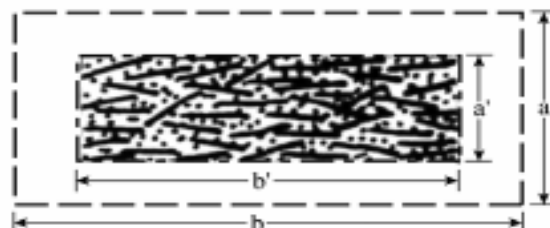


Figura 4.19. Representação esquemática da peça no momento em que as partículas entram em contato e as retrações terminam. (vieira, *et al.*, 2003).

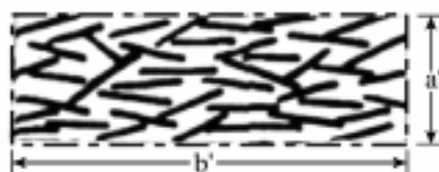


Figura 4.20. Representação esquemática da peça ao terminar a secagem. (Vieira, *et al.*, 2003).

4.3.6 Queima

A queima é a etapa final do processamento de cerâmicos e tem como objetivo transmitir energia térmica gerada (calor) à peça, criando assim condições favoráveis para que ocorram transformações físicas e químicas que permitam a obtenção das propriedades finais desejadas (Abajo, 2002) (Padrós, 1986) (De La Fuente et al, 1990).

Durante a queima de cerâmica triaxial, várias são as transformações que ocorrem: decomposição dos argilominerais, fusão parcial de composições eutécticas sílica-feldspato, formação de mulita e dissolução de quartzo na fase líquida (Donti et al.,2003). A estrutura cristalina da caulinita contém hidroxilas

que são liberadas formando metacaulinita, segundo a Equação 1 a 550° C (Carty & Senapati 1998).



A aproximadamente 980° C, a metacaulinita se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio de $\text{SiO}_2\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{Al}$ ou mulita cúbica. Neste caso, há controvérsias a respeito de qual estrutura é formada. Em seguida, podem formar-se em uma fase minoritária de mulita ortorrômbica primária fracamente cristalina, e uma fase de silicato de alumínio amorfo devido à presença de álcalis, e SiO_2 amorfo.

Ao se continuar o aquecimento, o espinélio $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Si-Al}$ e os aluminossilicatos amorfos produzem dois tipos de mulita. O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150° C e 1250° C. Esta mulita forma grandes blocos e cristais lamelares e pouco contribui para o aumento da resistência mecânica das peças porcelânicas. A mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de aluminossilicato amorfo (Schroeder & Guertin, 1978) mostraram que a mulita secundária somente se cristaliza a partir de material fundido. Este material fundido é produzido a partir da fusão eutética de feldspato com aluminossilicato e quartzo.

4.4 Influências do Quartzo na Cerâmica Vermelha

A sílica livre ou quartzo α é um mineral encontrado naturalmente nas argilas. Por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Quando aquecido a 573 °C sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura) para quartzo β (alta temperatura), acompanhado de aumento de volume de suas partículas. Durante a queima de cerâmico, no aquecimento, a 573 °C, há um aumento de volume do produto devido à transformação do quartzo, gerando tensões internas na peça (Riella & Zauberas, 2001).

As transformações de inversão são severas porque acontecem rapidamente acompanhadas de acentuadas variações de volume. Tensões violentas são geradas, podendo trincar a peça se não forem tomados cuidados especiais. Esta variação não irá causar danos no corpo cru em consequência

da sua flexibilidade, entretanto, será problemática durante o resfriamento, quando a peça já se encontra sinterizada (Bragança *et al.*,2001). A Fig. 4.21 mostra a micrografia de uma peça sinterizada sofrendo tensões do quartzo inertizado devido à variação de volumétrica ocorrida por volta de 573°C durante o resfriamento do sinterizado (Kilikoglou & Vernis, 1995; Zauberas & Riella, 2001).

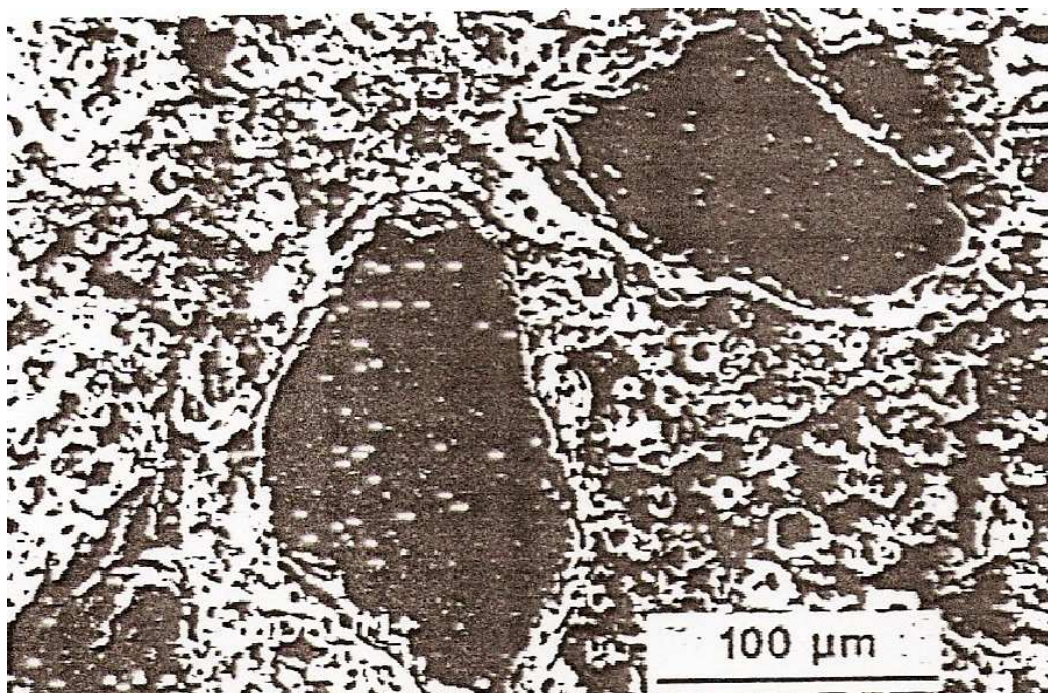


Figura 4.21: Micrografia mostrando tensões provocadas por quartzo inerte (Kilikoglou & Vernis, 1995).

Enquanto no aquecimento a porosidade e o desenvolvimento das fases vítreas em temperaturas superiores a 900 °C permite o alívio destas tensões, no resfriamento, na temperatura de inversão do quartzo, a cerâmica já se encontra duro e frágil. A formação das fases vítreas propiciou a densificação da peça, e o quartzo que não se dissolveu na queima encontra-se praticamente envolto por uma matriz de fases vítreas e fases cristalina. Com a continuidade do resfriamento, as tensões de tração impostas pela matriz no quartzo são aliviadas apenas quando novas superfícies são geradas na peça, isto é, através do surgimento de trincas (Riella & Zauberas, 2001).

Na prática sabe-se que a presença de quartzo com tamanho de partícula μrelativamente pequeno, entre 10-30μm, pode aumentar a resistência

mecânica da peça, impedindo a propagação de trincas ou de dividir a propagação, aumentando o caminho a ser percorrido pela mesma (Kilikoglou *et al.*, 1995). Já para partículas superiores a 30 μm formam-se trincas ao redor da partícula em função das transformações de fase (Shuller, 1967).

A relação entre o diâmetro de partícula de quartzo e o tipo de fratura demonstram que, para partículas de diâmetro de 50 a 150 μm , ocorre fratura periférica no grão ou no seu entorno e fratura interconectada na matriz. Para partículas de diâmetro entre 25 e 50 μm , nota-se fratura periférica menos severa e raramente fratura na matriz. Para partículas de diâmetro menor que 10 μm , raramente ocorre fratura periférica e não foi encontrada fratura interconectada na matriz. A resistência mecânica máxima foi obtida para partículas de 25 μm , pois menor diâmetro leva a excessiva dissolução e conseqüente menor efeito de contenção à propagação de trincas, enquanto diâmetros maiores que 25 μm levam a fraturas interconectadas na matriz, similares às radiais. Portanto, para o diâmetro de partícula 25 μm há uma inflexão na curva de resistência mecânica, como confirmam dados de expansão térmica e absorção de água e pode ser constatado por análise da microestrutura. Salienta-se que, como demonstra a figura 4.22, não ocorre variação significativa na resistência mecânica para tamanho de grão entre 3 μm e 25 μm (Bragança & Bergmann).



Figura 4.22. Módulo de ruptura em função do tamanho do grão. (Bragança & Bergmann, 2004).

As Figs. 4.23 a 4.25 mostram trincas que se formaram se formaram em consequência da diferença de expansão térmica entre o quartzo e a matriz durante o resfriamento no intervalo de temperaturas entre 900-800 °C. Assim, a tensão gerada no resfriamento não seria aliviada pela fase vítrea. O trincamento ocorreria nessa faixa de temperatura, antes da transição quartzo- β para quartzo- α , a 573 °C.

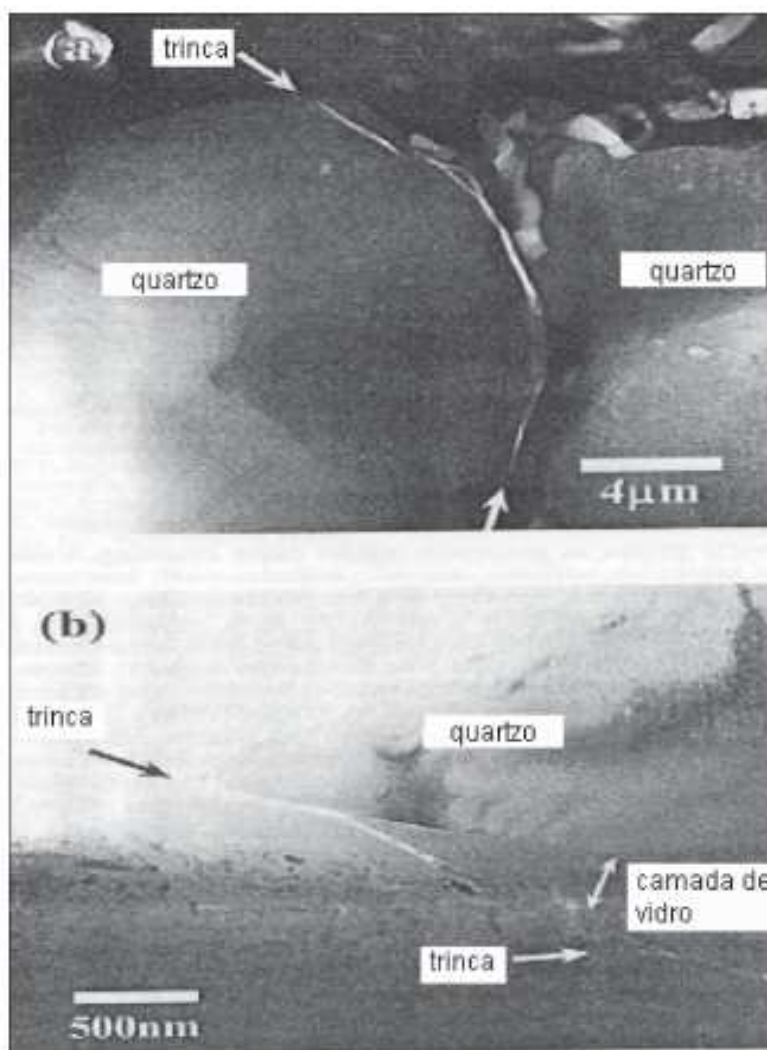


Figura 4.23. Imagem de trinca periférica ao redor do grão de quartzo, obtida em microscópio eletrônico de varredura (Bragança & Bergmann, 2004).

A presença de quartzo em excesso ou na forma de partículas grosseiras diminui a resistência mecânica das peças, além de aumentar o coeficiente de variação térmica linear (Riella & Zauberger, 2001).

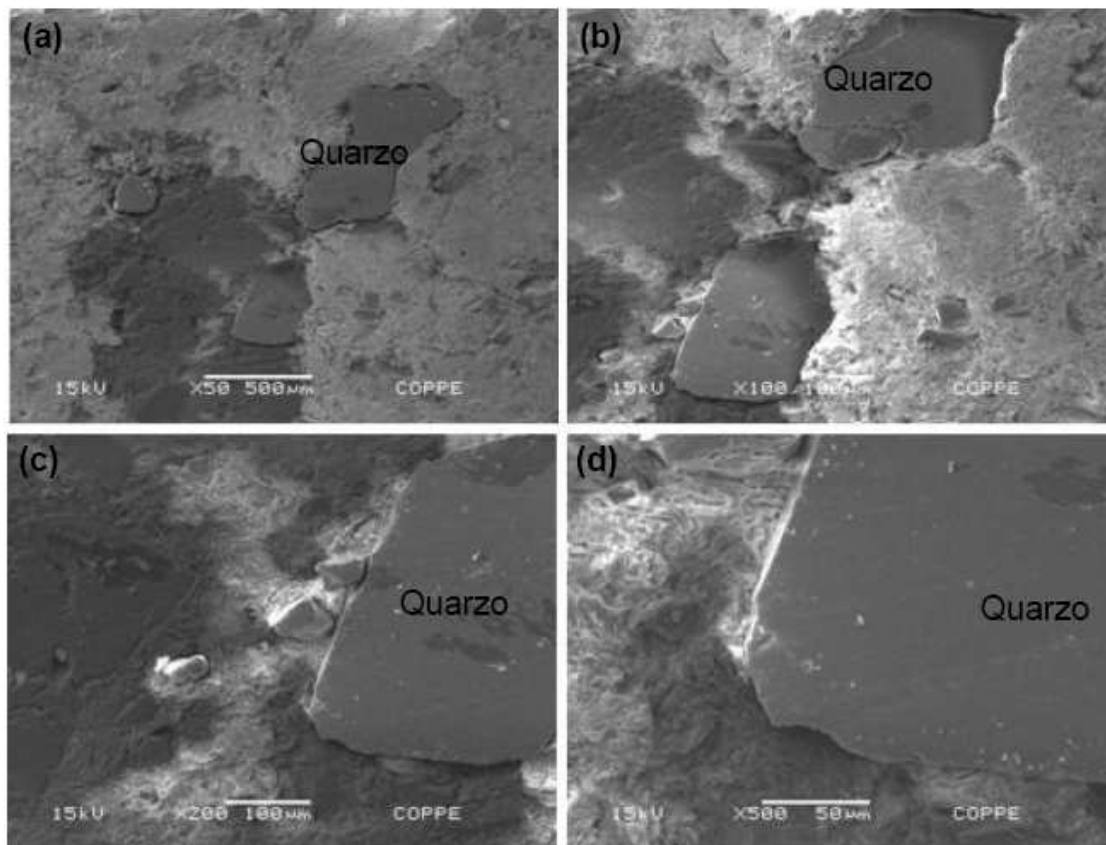


Figura 4.24: Cerâmica **MO** queimada a 600 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x (Pinheiro, 2008).

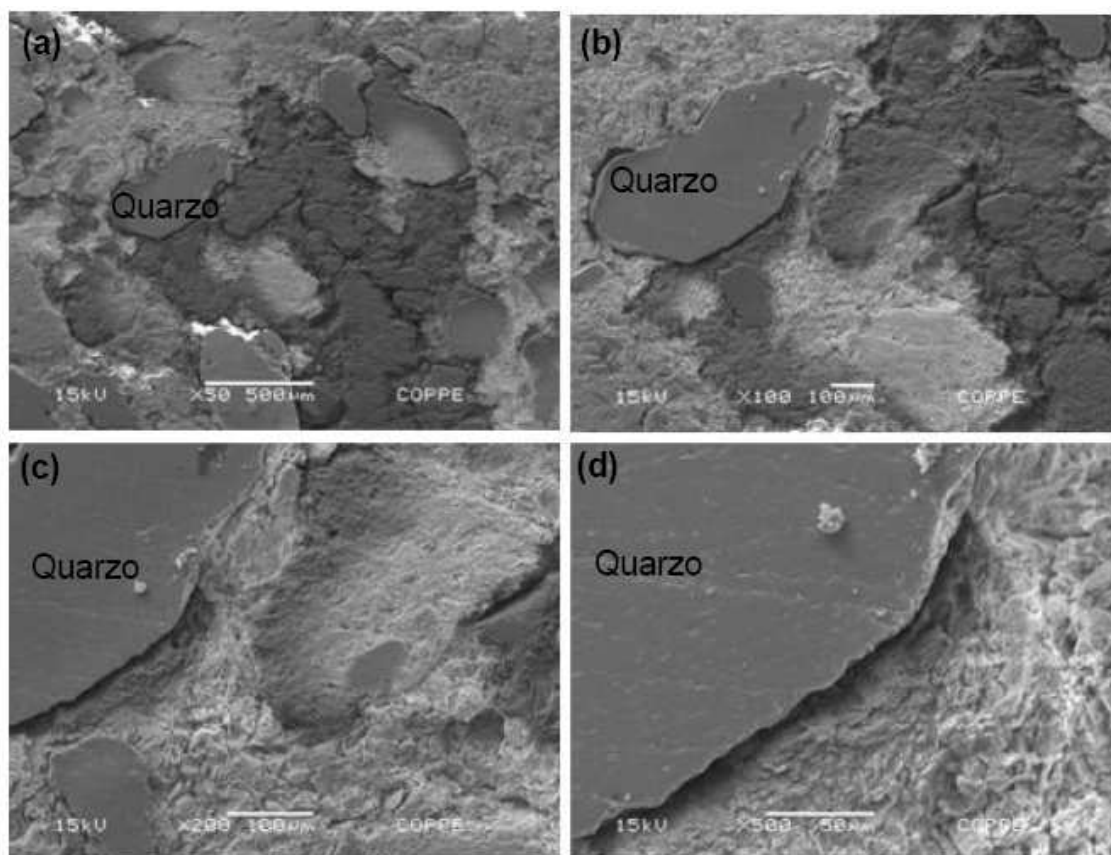


Figura 4.25: Cerâmica **MO** queimada a 900 °C (a) 50 x; (b) 100 x; (c) 200 x; (d) 500 x (Pinheiro, 2008).

A dissolução do quartzo é de grande importância para a qualidade de uma cerâmica, bem como para a adequação do ciclo de queima. A sílica aumenta viscosidade da fase líquida, aumentando a tenacidade desta. À medida que a temperatura aumenta a viscosidade decresce, mas isto é compensado pelo acréscimo da sílica dissolvida, permitindo que a cerâmica tenha um intervalo de queima menos restrito e que as peças não deformem facilmente. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro de partícula, a temperatura e a composição química da fase vítrea. Modelos matemáticos consideram que os álcalis devem difundir do líquido viscoso para o contorno da partícula de quartzo, produzindo um anel de dissolução em torno da partícula, sendo a taxa decrescente com o tempo, devido a aumento da concentração de sílica no líquido.

Em estudos feitos com reformulação de uma típica massa cerâmica de telhas de Campos dos Goytacazes, onde a massa argilosa é composta de 40% de massa industrial (70% de “argila forte” e 30% de “argila fraca”) com 60% de

uma argila fundente de Taguá (6M14T), a figura 4.26 mostra a micrografia da massa cerâmica queimada a 900°C. Embora a porosidade aberta dessa massa seja similar a massa industrial, aferida indiretamente pela absorção de água, a textura mais fina associada à menor quantidade de partículas de quartzo, resultam num incremento da resistência mecânica desta massa em relação a massa industrial. Ainda assim é possível observar partícula de quartzo com tamanho de 100µm parcialmente deslocada da matriz argilosa. A análise química pontual na (figura 4.27) comprova a partícula de quartzo envolvida pela matriz de aluminossilicato.

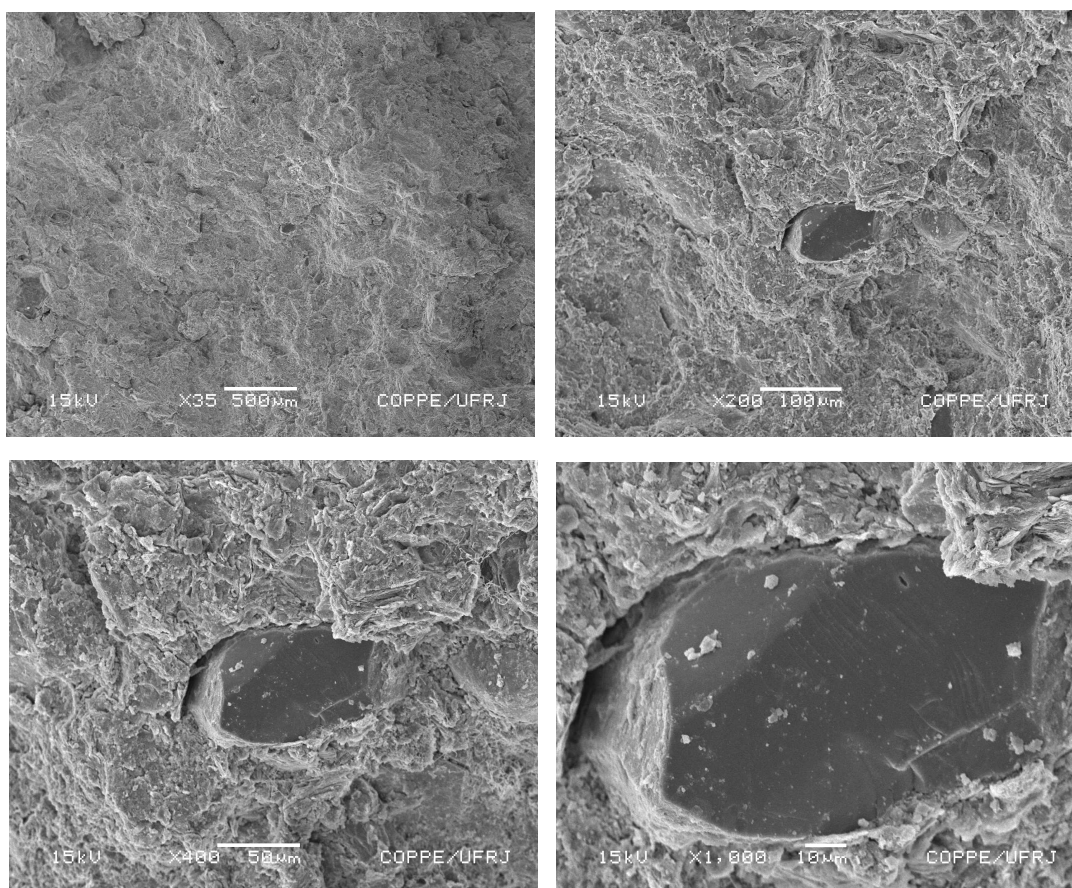
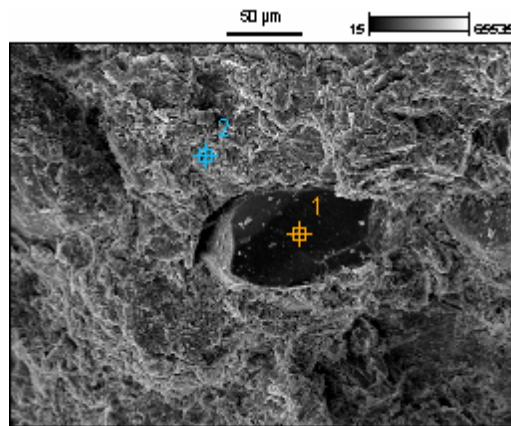
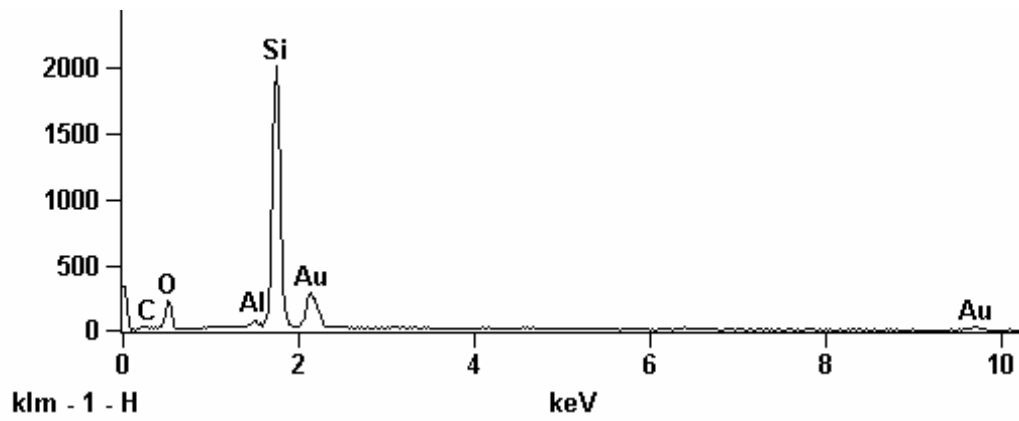


Figura 4.26. Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da 6M14T queima a 900°C (Pessanha, 2006).



1



2

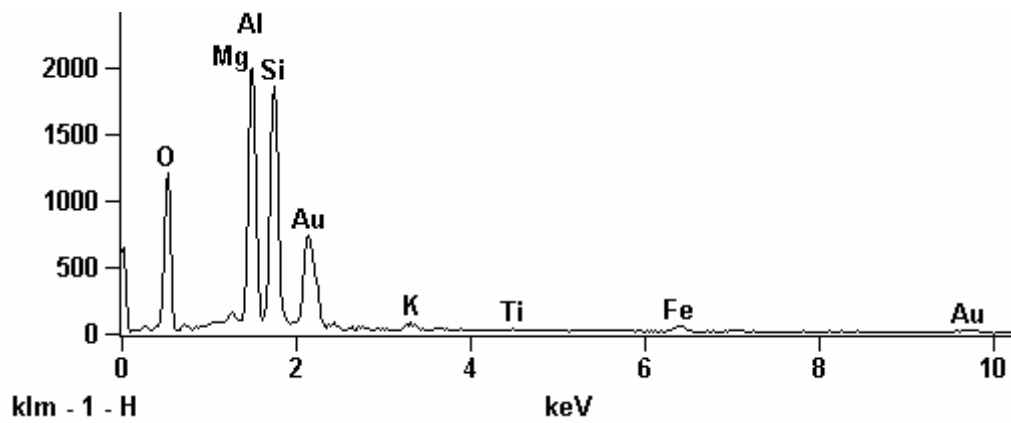


Figura 4.27. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da 6M14T queimada a 900°C com análise química pontual (Pessanha, 2006).

No estudo de mecânica de fratura, sabe-se que o quartzo, ou outra partícula refratária como a alumina, aumenta a resistência mecânica, devido à capacidade de reter a propagação da trinca ou de dividir a propagação, aumentando o caminho a ser percorrido pela mesma.

A presença de materiais não-plásticos nas massas utilizadas para a fabricação dos diversos produtos de cerâmica vermelha altera o comportamento das mesmas durante o processamento, e conseqüentemente as características do produto final (Pracidelle & Melchiades, 1997).

A Fig. 4.28 mostra uma redução na retração de secagem quando é adicionado grão de areia fino, com 20% dos grãos menores que $60\mu\text{m}$ e areia grossa, com 10% dos grãos maiores que $60\mu\text{m}$. Para areia mais grossa o efeito é mais pronunciado (Pracidelle & Melchiades, 1997).

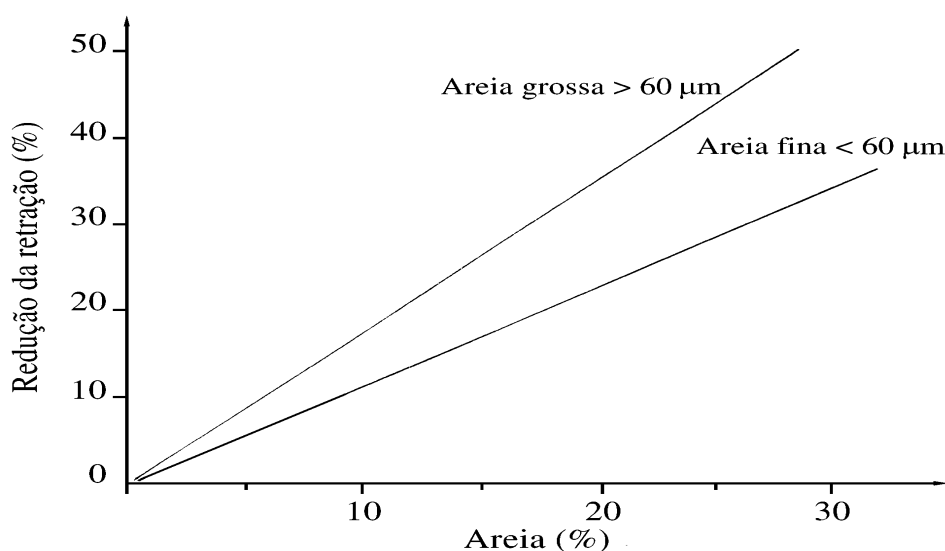


Figura 4.28. Redução percentual da retração em função de adição de areia (Pracidelle & Melchiades, 1997).

A adição de areia reduz a resistência a flexão a seco e após a queima, em função da sua granulometria e natureza. No caso da chamota, adição de 20%, finamente moída aumenta a resistência após a queima, enquanto em condições acima de 20% reduzem a resistência (Pracidelle & Melchiades, 1997), como mostra a figura 4.29.

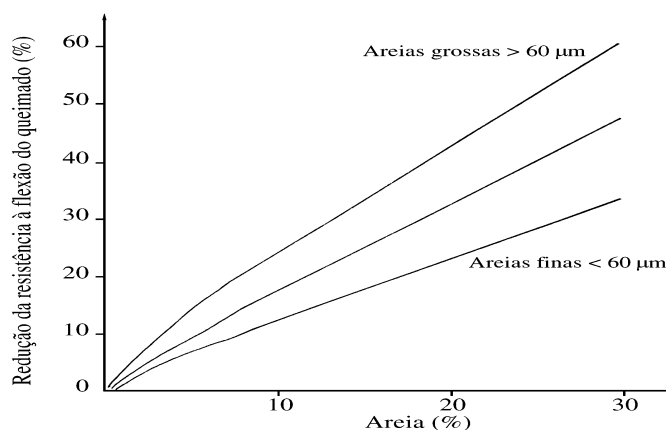


Figura 4.29. Redução percentual da resistência à flexão após a queima em função a adição de areia (Pracidelle & Melchades, 1997).

As figuras abaixo têm por objetivo avaliar a etapa de secagem de cerâmica vermelha, através da curva de Bigot, que representa a variação da retração em função do conteúdo de água de umidade das peças. Portanto para este estudo foram preparadas composições com adições de areia a uma massa de cerâmica vermelha nos seguintes percentuais: 5, 10, 15 e 20% em peso, que estão representadas por M5A, M10A, M15A e M20A, respectivamente.

As Fig. 4.30 a 4.35 mostram respectivamente as curvas de Bigot para as composições **M5A**, **M10A**, **M15A** e **M20A**. Observa-se que, com o incremento da adição de areia à massa cerâmica, ocorre uma diminuição da umidade das composições e conseqüentemente uma redução da retração de secagem. Com adição de 5% de areia à massa cerâmica, a umidade de extrusão baixou de 23,9 para 21,6%, que corresponde a uma redução de 9,6%. Já a retração de secagem passou de 3,62% para 3,35%, o que corresponde a uma redução de 6,9% (Vieira et al., 2003).

Na massa **M10A** os valores observados da umidade de extrusão e retração são de 21,6% e 3,35%, respectivamente. Estes valores correspondem a uma redução na água de umidade e na retração em relação à massa industrial de 19,9% e 21,4%, respectivamente. Na massa M15A os valores observados da umidade de extrusão e retração são de 19,1% e 2,83%, respectivamente. Os valores encontrados para a redução destes parâmetros em relação à massa industrial são de 28% e 27,2%, respectivamente. Já a massa M20A apresentou um comportamento atípico da curva de Bigot em

relação às demais composições estudadas. Apesar da significativa diminuição na água de umidade (23,9 para 15,7%) e retração (3,62 para 2,29%) em relação à massa cerâmica industrial M0A, observa-se, de acordo com a Fig. 8, que os pontos (B e D) coincidem no eixo das ordenadas. Isto ocorreu porque se trata de uma massa “fraca” e bem homogênea. Provavelmente a areia contribuiu para o aumento da permeabilidade que ocasionou maior facilidade de difusão do vapor d’água. Desta forma, não houve um gradiente de umidade nas peças suficiente para que houvesse um desvio da curva no ponto (Vieira *et al.*, 2003).

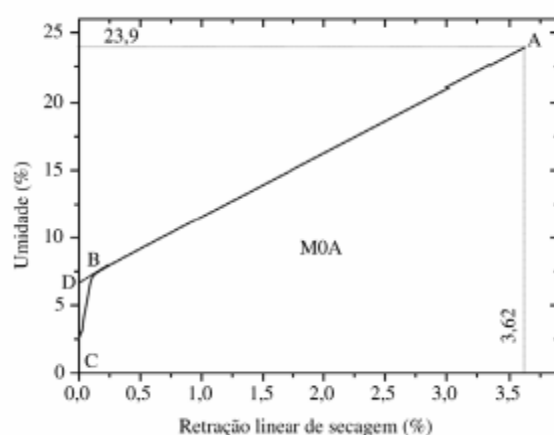


Figura 4.31. Curva de Bigot da composição: massa cerâmica sem incorporação adicional de areia (Vieira *et al.*,2003).

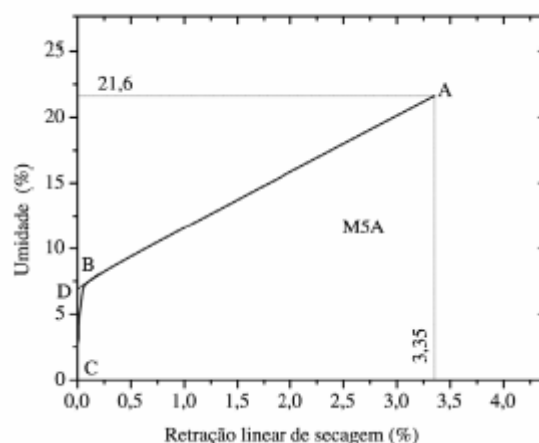


Figura 4.32 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica 5% de areia (Vieira *et al.*,2003).

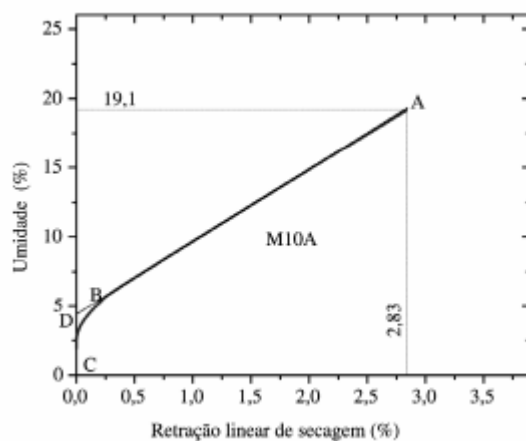


Figura 4.34 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica com 10% de areia (Vieira *et al.*,2003).

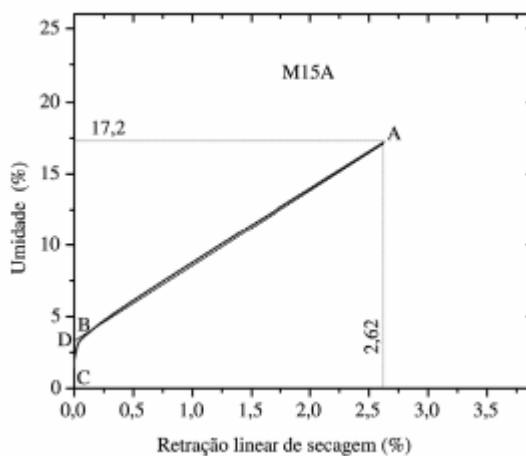


Figura 4.33 Curva de Bigot da composição: massa cerâmica com 15% de areia (Vieira *et al.*,2003).

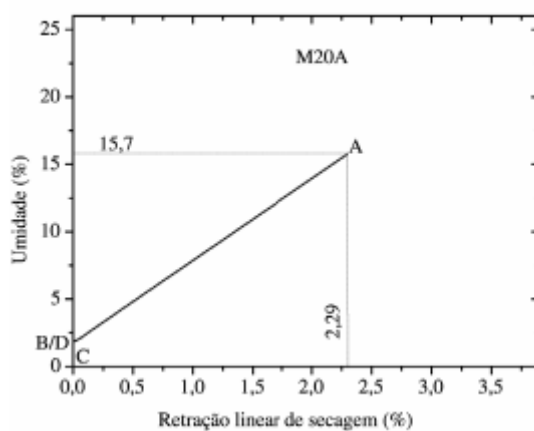


Figura 4.34: Curva de Bigot da composição: massa cerâmica com 20% de areia (Vieira *et al.*,2003).

Outro aspecto que pode ser observado através das curvas de Bigot apresentadas é a redução que ocorreu da água intersticial das composições com o incremento da adição de areia. A massa cerâmica industrial M0A apresenta um percentual de água intersticial de 6,7%. Já as massas M5A, M10A, M15A e M20A apresentam valores de 6,62, 4,40, 3,32 e 1,86%, respectivamente. Isto significa que a areia contribuiu para melhorar o empacotamento das partículas (Vieira et al., 2003).

As curvas de bigot mostraram que adição de areia contribui para redução na quantidade de água de conformação e conseqüentemente na redução da retração de secagem.

Nesta revisão foi mostrado que o quartzo, embora reduza a resistência mecânica das cerâmicas, é fundamental na composição de massa, contribuindo para facilitar o processamento e controlar as reações de queima. Este trabalho propõe um estudo para avaliar a influência da areia de quartzo no processamento e nas propriedades de uma massa de telhas, visando determinar a quantidade adequada de areia de quartzo a ser utilizada na composição de massa.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos que foram utilizados para a realização do trabalho. A figura 5.1 mostra o fluxograma das etapas desenvolvidas.

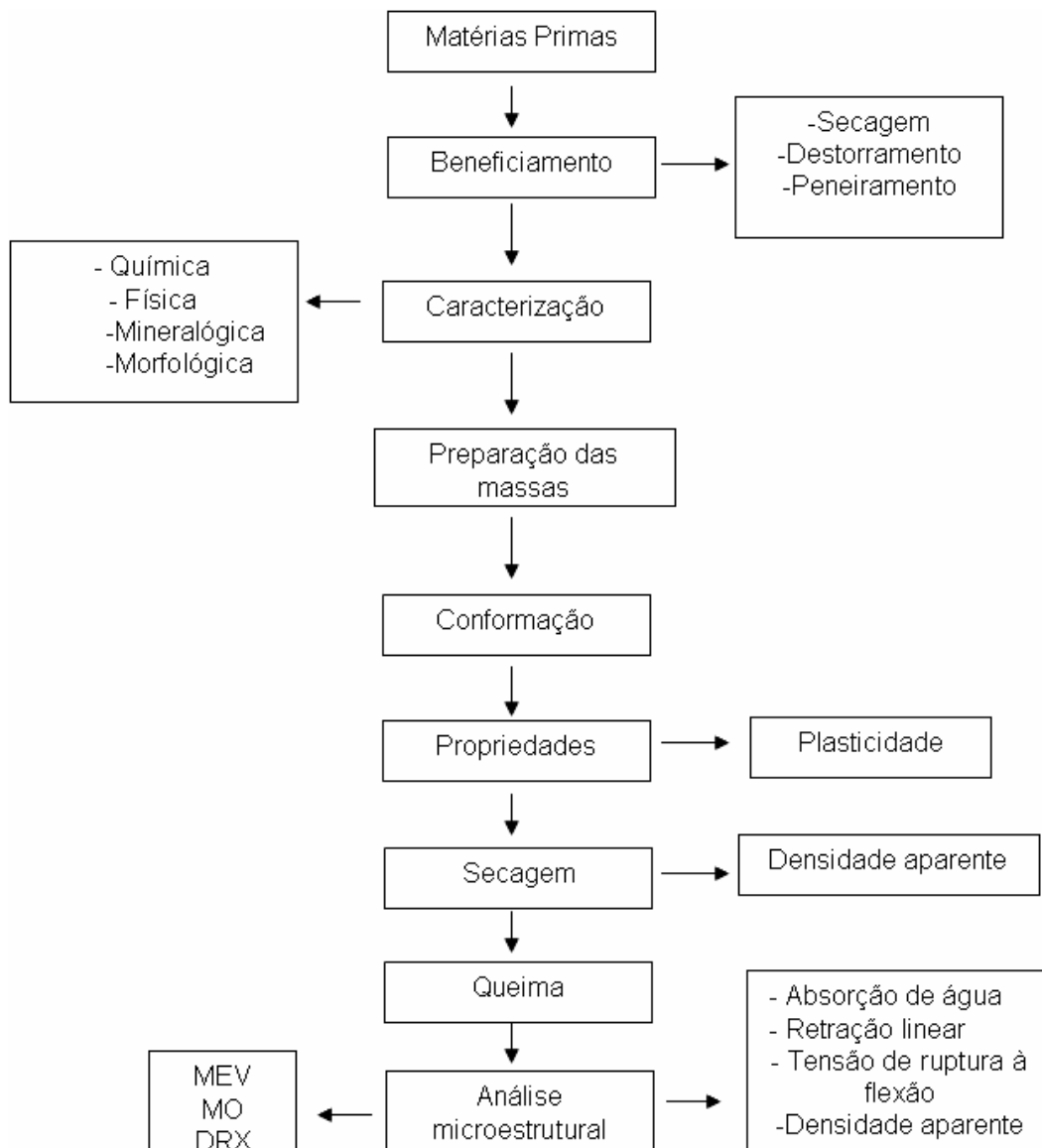


Figura 5.1. Diagrama esquemático do procedimento experimental.

5.1. Materiais

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa argilosa, constituída da mistura de dois tipos de argilas de coloração acinzentada e areia. Ambas as matérias-primas são utilizadas na composição da massa cerâmica por uma cerâmica de Campos dos Goytacazes para a fabricação de telhas prensadas dos tipos romana e portuguesa.

5.2. Beneficiamento das matérias-primas

Após coleta, as matérias-primas foram secas em estufas de laboratório a 110°C durante 24 horas. Posteriormente, foram desagregadas manualmente com almofariz e pistilo de porcelana até a passagem completa em peneira de 20 mesh (abertura de 840 μm).

5.3. Métodos

5.3.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização química, mineralógica, física e morfológica.

5.3.1.1 Caracterização Química

A composição química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando equipamento Philips modelo PW 2400 da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Os teores dos elementos estão apresentados em forma de óxidos.

5.3.2 Caracterização Mineralógica

5.3.2.1. Difração de raios-X

A composição mineralógica qualitativa foi obtida por meio de difração de raios-X (DRX), em amostras na forma de pó utilizando equipamento SHIMADZU DXR 7000, operando com radiação Cu-K α e 2θ variando de 5° a 60°. Pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

5.3.2.2. Análise térmica (ATD/ATG)

Para complementar a caracterização das matérias-primas foi realizada no setor de Polímeros do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF), os ensaios de análises termo-diferencial (ATD) e termo-gravimétrica (ATG). Os ensaios foram conduzidos simultaneamente em um equipamento TA instrumentos, modelo SDT 2960, operando sob fluxo de oxigênio e taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura máxima de 1200°C.

5.3.3 Caracterização física

5.3.3.1. Composição mineralógica semi-quantitativa

Por meio dos teores de Al_2O_3 , SiO_2 e K_2O é possível realizar a análise racional de argila e calcular uma composição mineralógica semi-quantitativa. O teor de K_2O está associado à mica muscovita. Desta forma pode-se calcular a quantidade de mica presente na massa argilosa. Com a quantidade de mica conhecida, pode-se calcular os teores de Al_2O_3 e SiO_2 presentes na mica. A partir daí, deve-se subtrair o teor de Al_2O_3 da mica do teor total da massa argilosa. O restante está associado à caulinita. Conhecendo o teor de caulinita pura, pode-se estimar a quantidade de caulinita da massa argilosa e assim, determinar a quantidade de SiO_2 associado à caulinita. O restante de SiO_2 é devido ao quartzo livre. Esse método é útil para argilas com composição simples de caulinita, mica e quartzo. O problema da massa argilosa ou das argilas de campos é a presença de Al_2O_3 na forma de hidróxido, gibsite. Vieira (2001) propôs um método de aplicar a análise racional nas argilas com gibsite, subtraindo inicialmente o teor de Al_2O_3 da argila analisada associada com a gibsite. Por meio da perda de massa da gibsite identificada na TG, pode-se estimar a quantidade deste mineral, já que 65% da água de hidróxido da gibsite é eliminada por meio de uma reação endotérmica ao redor de 300°C.

5.3.3.2. Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula das matérias-primas foi obtida usando método combinado de peneiramento e sedimentação por gravimetria, de acordo com a norma técnica da ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984 a). O

procedimento consiste basicamente na classificação do tamanho de partículas que ficam retidas no peneiramento grosso de até 20 mesh, 2 mm e por meio de um peneiramento fino que é constituído por peneiras de 20, 40, 60, 100 até 200 mesh. A técnica de sedimentação efetuada com dispersão de 70 g da amostra em 125 mL de água com adição de 5,71 g de hexametáfosfato de sódio tamponada com 1 g de carbonato de sódio com a finalidade de desagregar as partículas. A solução é agitada durante 15 minutos e colocada em tubos teste. O diâmetro esférico equivalente das partículas da amostra é calculado através da lei de Stokes, na qual a velocidade terminal de sedimentação depende do tamanho de partícula e da viscosidade do fluido. Este ensaio foi realizado no laboratório de Engenharia Civil da UENF.

$$V = gd^2 (\rho - \rho_f) / 18\eta \quad (5.1)$$

Onde:

V = velocidade terminal;

g = gravidade;

d = diâmetro esférico equivalente;

ρ = massa específica do material;

ρ_f = massa específica do fluido

η = viscosidade do meio fluido.

5.3.3.3. Plasticidade:

A plasticidade foi obtida de acordo com as normas da ABNT NBR-7180 (ABNT, 1984a) e ABNT NBR-6454 (ABNT, 1984b). O índice de plasticidade (IP) de Atterberg é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (5.2)$$

Onde o limite de plasticidade (LP) é o teor de água, expresso em % do peso de pasta seca a 110 °C, acima do qual a massa argilosa pode ser moldada em cilindros, com cerca de 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. O limite de liquidez (LL) é o teor de água, expresso em % do peso da pasta seca a 110 °C, acima do qual a pasta flui como líquido quando ligeiramente agitada. Estes ensaios foram realizados no laboratório de engenharia civil da UENF.

5.3.4 Caracterização morfológica

A caracterização da matéria-prima areia foi avaliada por microscopia ótica (MO).

As observações do MEV foram realizadas em microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersa (EDS) acoplado, da Lamav/UENF.

Já as análises em MO foi realizada em microscópio MOTIC Agar-Scientific do LAMAV/UENF.

5.4. Avaliação da mistura das argilas com areia

Foram preparadas formulações utilizando massa argilosa com adições 0, 5, 10, 15, 20 e 25% (em peso) de areia. As formulações foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas. A Tabela 8 mostra as formulações investigadas massa argilosa e da areia.

Tabela 8. Composição das formulações estudadas.

MISTURA	MASSA ARGILOSA (% EM PESO)	AREIA (% EM PESO)
M0	100	0
M5	95	5
M10	90	10
M15	85	15
M20	80	20
M25	75	25

Estas composições foram queimadas a 850, 950 e 1050°C e, posteriormente, submetidas a ensaios tecnológicos.

5.4.1. Processamento das composições

5.4.1.1 Preparo das massas

As massas receberam até 31% de água e, em seguida, foram conformados os corpos de prova.

5.4.1.2. Conformação

Corpos de prova nas dimensões de 114,0 x 25,0 x 11,0 mm foram preparados por extrusão em matriz de aço inoxidável. Para tal extrusão foi utilizada uma prensa Shultz, modelo PHS 30 ton.

5.4.1.3. Secagem

Os corpos-de-prova foram inicialmente secos em estufas utilizando uma temperatura de 110°C por 24 horas, até a obtenção do peso constante dos corpos de prova.

5.4.1.4. Queima

A queima foi realizada em forno Maitec, modelo FL 1300/20, nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min e isoterma de 60 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno.

5.5. Determinação das Propriedades Físicas e Mecânicas das peças cerâmicas

5.5.1. Densidade aparente

Para a determinação da densidade aparente das peças secas e queimadas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM,1997). A densidade aparente é calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = M/V \quad (5.3)$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente da peça seca ou queimada (g/cm^3); M é a massa (g) e V é o volume (cm^3) dos corpos de prova, secos ou queimados, respectivamente.

5.5.2. Retração Linear de Queima

A retração linear das peças queimadas (RL) foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01$ mm), utilizando a seguinte expressão:

$$RL \% = (L_s - L_q) / L_s \times 100 \quad (5.4)$$

Onde L_s e L_q representam os comprimentos dos corpos de prova após secagem a 110 °C e após a queima, respectivamente.

5.5.3. Tensão de Ruptura à Flexão

A tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977a). A carga foi aplicada pelo cutelo superior e com velocidade de aplicação de 1 mm/min. A distância entre os cutelos de apoio foi de 80 mm. A tensão foi calculada pela seguinte expressão:

$$(\sigma) = 3PL/2bd^2 \quad (5.5)$$

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão, (MPa); P é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton); L é a distância entre os cutelos de apoio, (mm); b é a largura do corpo de prova, (mm); e d é a espessura do corpo de prova, (mm).

5.5.4. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1977). Após os corpos de prova serem submetidos ao ensaio de ruptura de três pontos, foi seco em estufa a 110 °C durante 24 horas, em dessecador e pesados. Em seguida foram colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, resfriados submersos em água. Em seguida retirou a água superficial de cada peça, registrando-se a massa. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA\% = (P_u - P_s) / P_s\% \times 100 \quad (5.6)$$

Onde P_u e P_s são as massas (g) das peças saturadas em água (úmidas e secas), respectivamente.

5.6. Análise Microestrutural

A microestrutura das cerâmicas queimadas selecionadas foi analisada por MEV e MO. A investigação das fases formadas durante a queima foi realizada por DRX.

As análises de MEV e MO foram realizadas nos equipamentos descritos no item 5.3.4. Por MEV foi observada a região de fratura das cerâmicas queimadas.

A análise de DRX foi empregada para determinação das fases cristalinas das cerâmicas queimadas até 1050°C utilizando o mesmo procedimento e equipamento no item 5.3.2.1.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Características das matérias-primas

6.1.1. Composição mineralógica

As Figs 6.1 e 6.2 apresentam os difratogramas de raios-X da areia e massa cerâmica argilosa (dois tipos de argila), respectivamente. Observa-se que a massa cerâmica argilosa e a areia apresentam composição mineralógica similar, sendo observados picos característicos correspondentes à caulinita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quartzo – SiO_2 , gibsita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e mica muscovita – $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A areia apresenta ainda picos de difração característicos da microclina, feldspato potássico. Na massa cerâmica argilosa, a caulinita é o argilomineral predominante e os demais, ditos acessórios ou impurezas. A maior quantidade de caulinita será quantificada por meio do tamanho de partículas, a ser mostrado mais adiante, já que os argilominerais apresentam tamanho característico abaixo de $2 \mu\text{m}$ (Santos, 1989). À exceção do quartzo, que seria o mineral característico da areia, os demais são impurezas, que eventualmente podem até ser benéficos ao processamento cerâmico, uma vez que teores relativamente elevados de quartzo podem acarretar defeitos na cerâmica (Kilikoglou, 1995).

A caulinita é o argilomineral presente no caulim e em muitas argilas utilizadas para fabricação de produtos cerâmicos destinados a construção civil. Este mineral é responsável pelo desenvolvimento de plasticidade e apresenta comportamento de queima refratário. O quartzo se constitui na principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima. A gibsita contribui para o aumento de refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A mica muscovita é um mineral com morfologia lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente tamanho de partícula reduzido, a mica muscovita pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos.

Estas características mineralógicas das matérias-primas investigadas indicam como principais características o caráter refratário das argilas de Campos dos Goytacazes e o comportamento inerte da areia que irá atuar como material

não plástico na etapa de conformação, proporcionando maior estabilidade dimensional nas peças durante a etapa de secagem e queima.

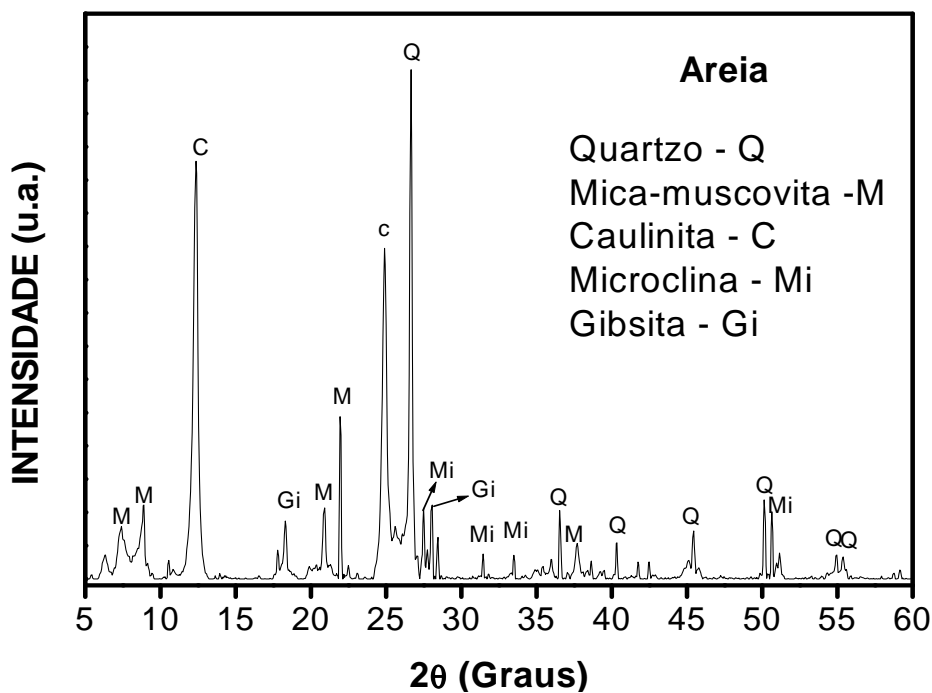


Figura 6.1. Difratograma de raios-X da areia.

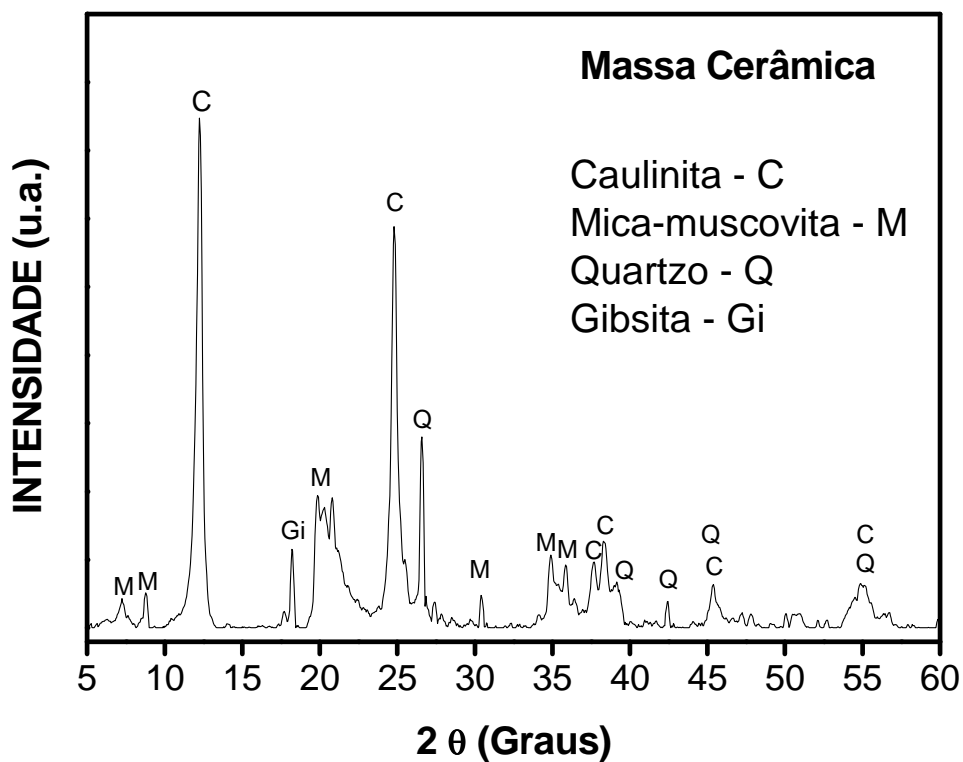


Figura 6.2. Difratograma de raios-X da massa argilosa.

6.1.2. Composição química

A Tabela 9 apresenta a composição química das matérias-primas. É possível observar que a massa cerâmica argilosa é predominantemente constituída de SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto que a areia apresenta teor bastante elevado de SiO_2 . Os óxidos de Si e Al estão na maior parte associados, formando as estruturas dos aluminossilicatos como a caulinita e a mica. A SiO_2 também está presente na forma de quartzo e a Al_2O_3 na forma de gibsita, conforme indicam as Figuras 6.1 e 6.2.

Embora o teor de óxido de ferro na massa argilosa está um pouco acima de 3%, limite máximo indicado para fabricação de produtos claros (Melo, *et. al.*, 2002), a massa argilosa propicia a obtenção de telhas de coloração clara. O teor de óxidos fundentes, alcalinos e alcalino-terrosos, é baixo para ambas as matérias-primas. Entretanto, a areia apresenta maior teor de K_2O que a massa argilosa. Isto é devido à presença de feldspato potássico na areia. A presença de MgO na areia evidencia a presença de montmorilonita, embora o MgO não tenha sido detectado na massa argilosa. A presença de ZrO_2 pode ser atribuída ao silicato de zircônio, zircão, de fórmula química ZrSiO_4 . A perda ao fogo (PF) da areia ocorre principalmente devido à perda de água de constituição dos argilominerais, conforme será mostrado nas curvas de ATD/TG/DTG. Além disso, a desidratação de hidróxidos e a oxidação da matéria orgânica também estão associadas a este parâmetro para as argilas de Campos (Vieira, 2003). Desta forma, a elevada PF da massa cerâmica argilosa indica a presença significativa de caulinita, que teoricamente tem uma perda ao fogo de 14% (Vieira, *et. al.*, 2007).

Tabela 9. Composição química da massa cerâmica e areia (% em peso).

Matérias-Primas	Composição (% em peso)									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	P_2O_5	CaO	MgO	ZrO_2	PF
MASSA CERÂMICA	46,75	30,87	3,70	1,25	0,27	1,10				15,75
AREIA	60,82	20,47	4,60	1,63	2,21		0,64	1,20	0,24	8,09

A Tabela 10 mostra a composição semi-quantitativa da massa argilosa. Observa-se que a caulinita apresenta maior percentual de mineral em relação aos demais, esse percentual elevado comprova a presença deste mineral na massa argilosa, como visto na fig. 6.2, seguido do mineral quartzo e gibsita, respectivamente. O teor de caulinita encontrado está próximo quando aferido pela granulometria, a ser mostrado na Fig. 6.3.

Nota-se que o teor de gibsita é relativamente elevado, o que contribui para a aumentar a refratariedade da massa argilosa e a perda ao fogo durante a queima.

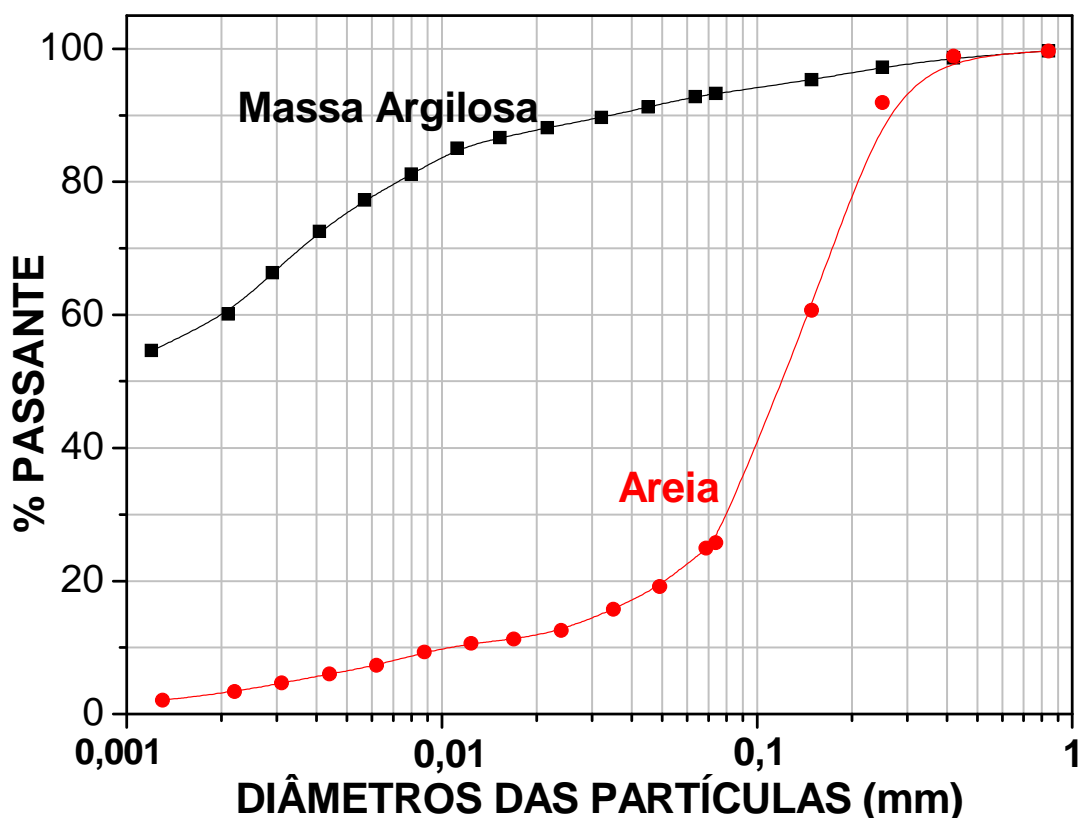
Tabela 10. Composição mineralógica semi-quantitativa da massa argilosa.

Minerais	(%) em peso
Caulinita	57,7
Quartzo	26,9
Mica	2,3
Gibsita	10,7
Outros	2,4

6.1.3. Distribuição de Tamanho de Partícula

A Fig. 6.3 apresenta a distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas. Nesta Figura, as diferentes faixas de tamanho de partícula estão associadas à fração “argila” e “silte”, bem como “areia fina” e “areia grossa”, de acordo com classificação granulométrica dos solos da International Society of Soil Science (Santos, 1989). Observa-se que a massa cerâmica apresenta uma granulometria fina com percentual de minerais argilosos, considerados abaixo de 2 μm , de 60% em peso. A fração silte (2 a 20 μm) e areia (> 20 μm) da argila são de 27,6% e 12,6%, respectivamente. Já a areia apresenta uma granulometria mais grosseira que a massa argilosa e com predominância (88%) de fração “areia”, sendo que, corresponde à 65,6% areia fina e à areia grossa, 22,4%. Entretanto, devido à composição mineralógica da areia investigada, outros minerais também apresentam tamanho de partícula associado à “fração areia”, sobretudo, a mica muscovita. As partículas de areia na forma de quartzo, sobretudo, as de tamanho grosseiro, são problemáticas para a etapa de queima

da cerâmica devido ao risco de aparecimento de trincas causadas pela transformação alotrópica do quartzo em temperaturas da ordem de 570°C (Carty & Senapati, 1998), acarretando redução da resistência mecânica das peças cerâmicas. Por outro lado, a presença de areia é importante para ajustar a trabalhabilidade/plasticidade da argila e para reduzir a retração de secagem e queima. O percentual de areia recomendado em massa cerâmica vermelha situa-se entre 15 e 30% (Facincani, 1997).



6.3. Distribuição de tamanho de partículas das materiais-primas (% em peso).

O diagrama de Winkler (Winkler, 1954) é uma ferramenta de grande utilidade em cerâmica vermelha, que consiste na representação gráfica de frações granulométricas das partículas de matérias-primas, conforme mostra a Fig. 6.4. Nesse diagrama são delimitadas quatro regiões consideradas apropriadas para diferentes produtos de cerâmica vermelha. Para presente trabalho, a região de interesse é a região 2, considerada apropriada para a fabricação de telhas. De acordo com Fig. 6.4, observa-se que as massas cerâmicas estudadas, localizam-

se em regiões não adequadas para fabricação de telhas. Estas massas, segundo o Diagrama de Winkler, apresentam elevado percentual de fração argila ($< 2\mu\text{m}$) e, portanto, elevado percentual de minerais argilosos.

De acordo com o Diagrama de Winkler, observa-se que as massas **M20 e M25** estão localizadas dentro da região apropriada para fabricação de produtos de difícil de conformação, região I, que necessitam de uma massa com elevada plasticidade. É interessante observar que de acordo com o diagrama de Winkler, para fabricação de telhas (região II), a “fração argila” da massa argilosa investigada pode ser reduzida, o que vai acarretar menos água de conformação e conseqüentemente, menor retração e menor risco de aparecimento de defeitos dimensionais. Além disso, pode-se economizar no gasto energético, que será necessário para retirar a água de conformação. As desvantagens de uma massa menos plástica são o maior desgaste de equipamento e redução da resistência mecânica das peças.

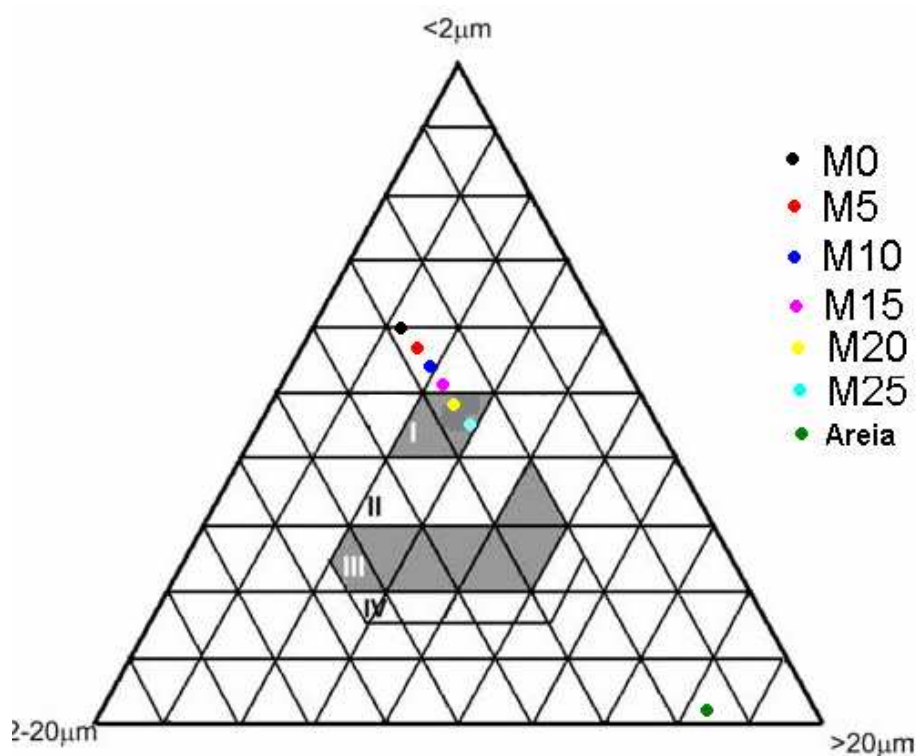


Figura 6.4. Diagrama de Winkler para classificação tecnológica das massas cerâmicas.

6.1.4. Comportamento de Queima

As curvas de ATD/TG/DTG das matérias-primas estão apresentadas nas Figuras 6.5 e 6.6, respectivamente.

A massa argilosa, Fig. 6.5, apresenta uma perda de massa inicial de 2,4% devido à eliminação de água higroscópica. O pico endotérmico observado a 266,4°C é devido à desidratação da gibsita e eventual hidróxido de ferro. A perda de massa associada a esta reação é também de 2,4%. Na temperatura de 487,6°C ocorre uma reação endotérmica com pronunciada perda de massa de 10,9%. A desidroxilação da caulinita é a principal responsável por esta reação. Entretanto, pode estar ocorrendo simultaneamente a eliminação de água da montmorilonita e da mica muscovita. Esta elevada perda de massa contribui para o aumento da refratariedade e da retração linear. Uma reformulação da massa de cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes necessariamente exige uma redução drástica desta perda de massa. Vieira e Colaboradores (2003) estudaram as características de massas de telhas de reconhecida qualidade em comparação com a massa da região de Campos e constataram que a perda ao fogo variava de cerca de 5,5 a 6,8%. Já a massa de Campos apresentava uma perda ao fogo de aproximadamente 12%. A incorporação de areia contribui para a redução desta perda ao fogo das argilas de Campos.

Com relação à areia, esta apresenta um comportamento térmico com significativa perda de massa, 8,4%, associada à eliminação de água higroscópica, água de hidróxidos, água de constituição de argilominerais, sobretudo, a caulinita, e água de mineral micáceo. A perda de massa de 1,4% está associada com a eliminação de água de hidróxidos, pico endotérmico a 253,6°C. A perda de massa de 6,1% é atribuída à eliminação de água dos argilominerais e do mineral micáceo, a mica muscovita. Nota-se a 575,7°C, um pequeno pico endotérmico associado à transformação alotrópica do quartzo, conforme já discutido anteriormente. Era de se esperar um pico mais pronunciado devido à quantidade de quartzo presente na areia. Entretanto, isto está associado com a sensibilidade do equipamento empregado.

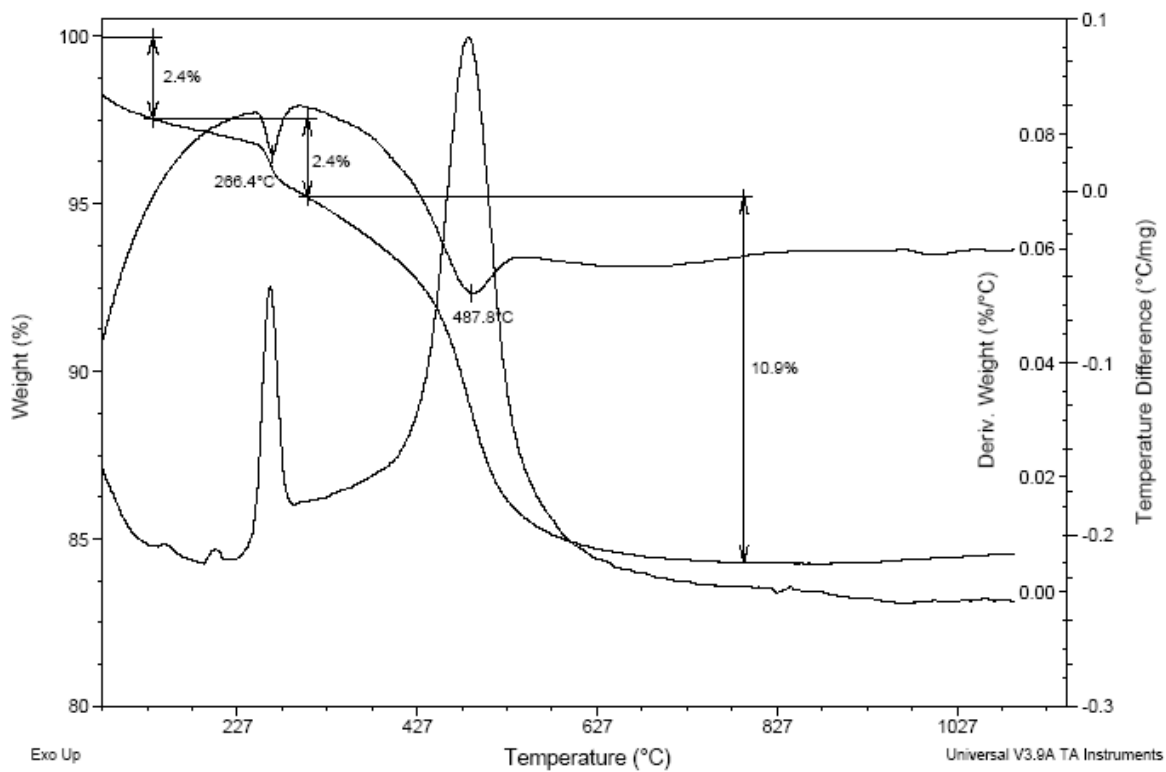


Figura 6.5. Curvas de ATD/TG da Massa argilosa.

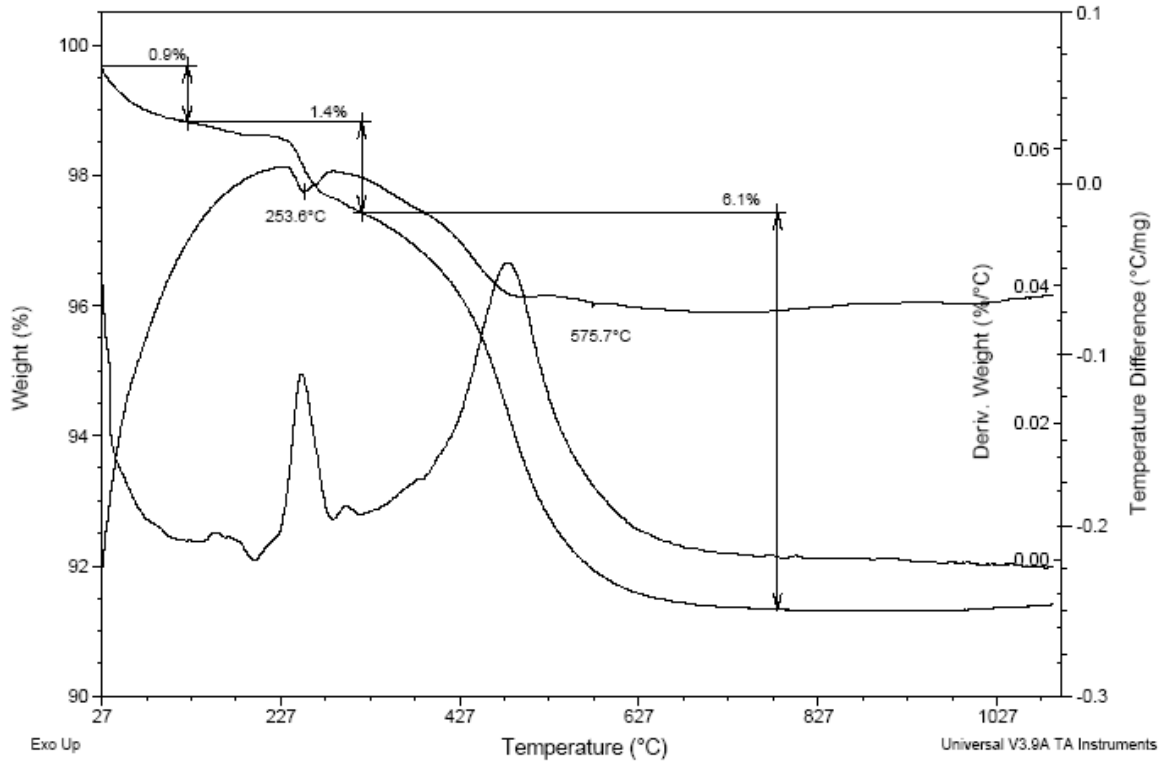


Figura 6.6. Curvas de ATD/TG da Areia.

6.1.5. Caracterização morfológica

As micrografias apresentadas na Figura 6.7 correspondem à areia investigada. As partículas brilhosas de formato lamelar, circundadas em preto, são correspondentes a mica muscovita. Nota-se também partículas esverdeadas que podem ser do zircão, setas vermelhas, e partículas pretas que podem ser de minerais do grupo dos anfibólios como a hornblenda, conforme indica a Figura 6.8.

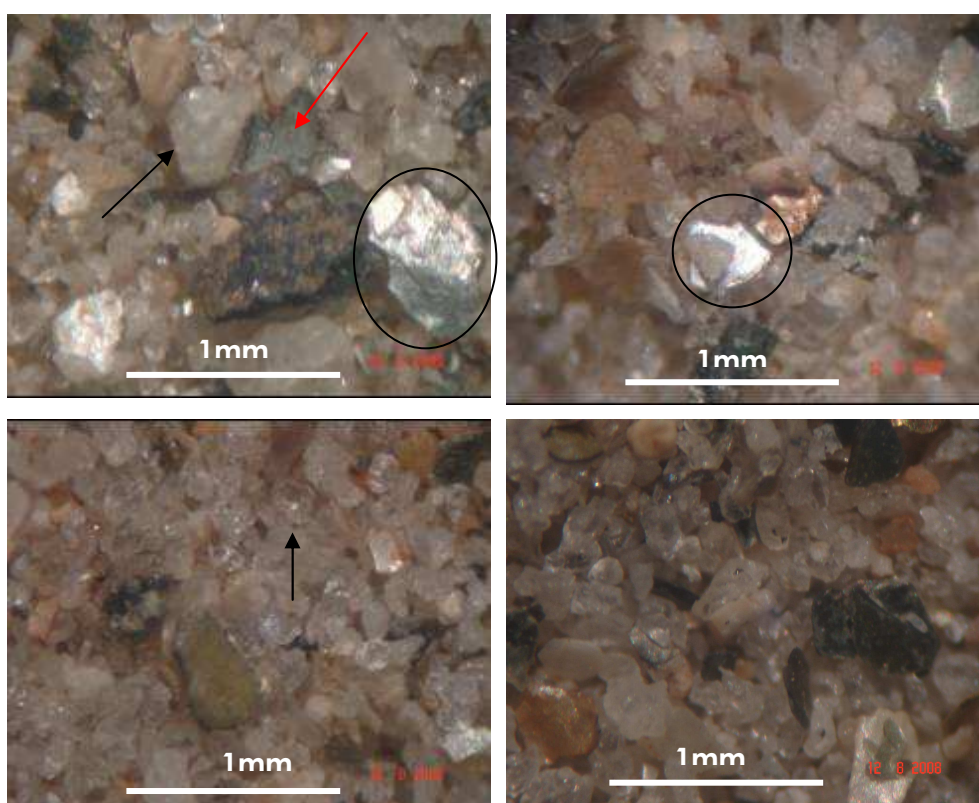


Figura 6.7. Micrografia ótica das partículas de areia.

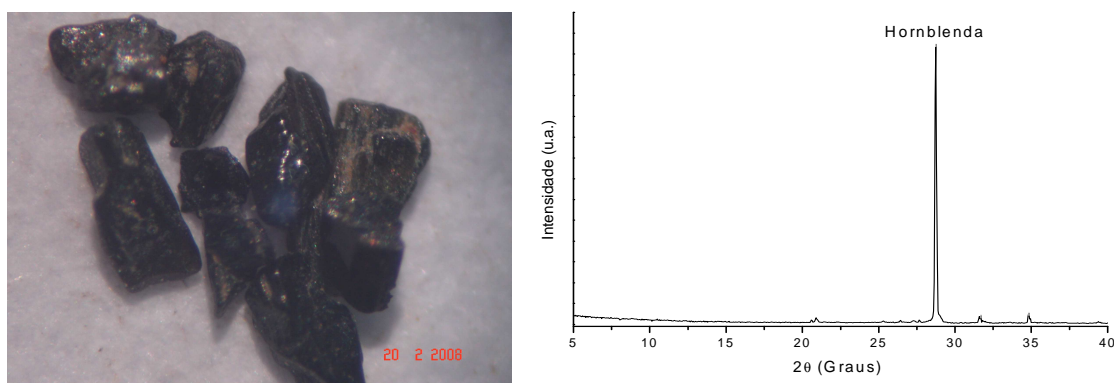


Figura 6.8. Micrografia ótica e DRX das partículas pretas da areia.

6.2 Propriedades das Composições

6.2.1 Plasticidade

A Tabela 11 apresenta a plasticidade das composições investigadas, determinada por meio dos limites de Atterberg. A obtenção de plasticidade em argilas com adição de água de plasticidade em argilas é de fundamental importância para sua utilização, e baseado nesta propriedade muitos produtos cerâmicos são obtidos desde a antiguidade.

O limite de plasticidade (LP) indica a quantidade de água mínima que a argila ou massa cerâmica devem conter para serem conformadas, por exemplo, em uma extrusora a vácuo. Valores razoáveis para extrudar são considerados entre 22-25%. O limite de liquidez (LL) corresponde à máxima quantidade de água que a argila ou massa cerâmica possam conter para ainda serem moldáveis. Já o índice de plasticidade (IP) representa a diferença entre o limite de liquidez e limite de plasticidade. Ou seja, representa a quantidade de água que ainda pode ser adicionada a partir do limite de plasticidade, sem alterar o estado plástico da argila ou massa cerâmica. O índice de plasticidade considerado mínimo é de 10% (Más, E., 2002). Abaixo deste valor torna-se muito perigosa a etapa de conformação, já que há um grande risco de mudança no comportamento plástico com pequena alteração na quantidade de água utilizada.

Nota-se na tabela 11 que a massa argilosa, M0, apresenta excessivo valor de LP. Com a incorporação de areia, o LP diminui e posiciona-se dentro da região recomendada com teores de areia acima de 10%. Observa-se ainda que todas as composições apresentem índice de plasticidade (IP) superior a 10%.

Tabela 11. Limites de Atterberg das massas cerâmicas (%).

MASSAS CERÂMICAS						
PLASTICIDADE	M0	M5	M10	M15	M20	M25
LP	30,4	28,7	25,8	24,6	22,7	23,7
LL	53,4	51,6	49,7	49,6	48,4	46,5
IP	23	22,9	24	25,1	22,7	22,9

A Fig. 6.9 mostra um gráfico elaborado a partir dos Limites de Atterberg, a partir do qual se pode obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão das argilas (Heystek, 1964). A formulação com **M0** posiciona no limite da região do aceitável, devido seu alto limite de plasticidade, conforme mostrado na tabela 6.11. Isto é consequência da sua quantidade elevada de caulinita. Por outro lado, as massas: **M5**, **M10**, **M15**, **M20**, posicionam-se em região mais próxima ao limite de extrusão ótimo. Isto indica que essas massas apresentam uma boa trabalhabilidade/plasticidade. Entretanto o diagrama de Winkler, Figura 6.4, mostra que para a fabricação de telhas essas massas não são ainda adequadas, apresentando excessiva quantidade de material correspondente à “fração argila”. Em termos de trabalhabilidade/plasticidade a melhor composição, de acordo com a Fig. 6,9, é a **M25**.

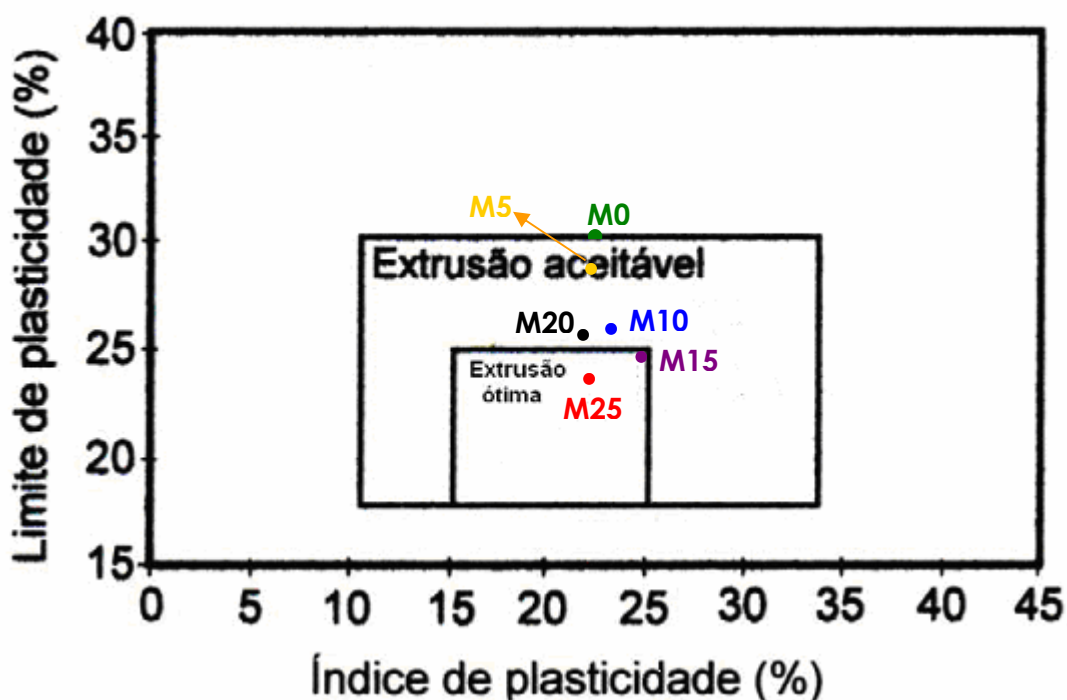


Figura 6.9. Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg das massas cerâmicas (Marsigli, 2006).

6.2. Propriedades Físicas e Mecânicas

A Fig. 10 mostra os valores de densidade a seco obtidos para as composições elaboradas. É possível observar que a partir de 10% de incorporação de areia, houve um aumento na densidade a seco. Isto é devido à redução na quantidade de água utilizada para conformação das peças e à granulometria mais grosseira da areia que possibilitou um melhor empacotamento das partículas. O aumento no enfoco tanto a seco aumenta a superfície de contato entre as partículas, favorecendo a sinterização das mesmas (Vieira, et. al., 2004).

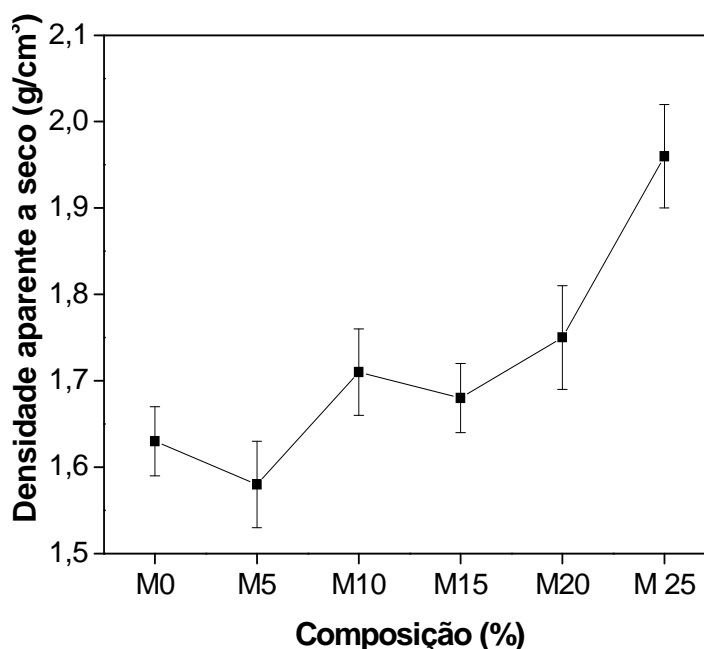


Figura 6.10. Densidade aparente a seco das composições.

A Fig. 6.11 apresenta a tensão de ruptura à flexão das composições em função da temperatura de queima. Observa-se que praticamente em todas as temperaturas de queima, a utilização de areia aumentou a resistência mecânica da massa argilosa. A exceção é para a utilização de 25% de areia, que ao invés de aumentar sua resistência com incremento de areia, diminuiu de acordo com a temperatura de queima. As composições com 15 e 20% de areia apresentam os maiores valores de resistência mecânica em todas as temperaturas. Era de se esperar uma diminuição na resistência mecânica devido, sobretudo, ao possível aparecimento de trincas provenientes da transformação alotrópica do quartzo. Isto

possivelmente não ocorreu devido à granulometria da areia investigada, associada a um nível relativamente elevado de impurezas, como a presença de outros minerais, além do quartzo. Além disso, o maior empacotamento proporcionado pela areia pode ter sido determinante para superar o efeito adverso do aparecimento de trincas causadas pelas partículas de quartzo. De acordo com a Fig. 6.11, pode-se observar que quase todas composições elaboradas obtiveram uma tensão de ruptura à flexão superior 6,5 MPa, recomendada para a fabricação de telhas (Santos, 1989). Essa tensão de ruptura à flexão só não foi alcançada pelas massas M0 e M5 na temperatura de 850, M0 a 1050°C e M25 a 950°C, respectivamente.

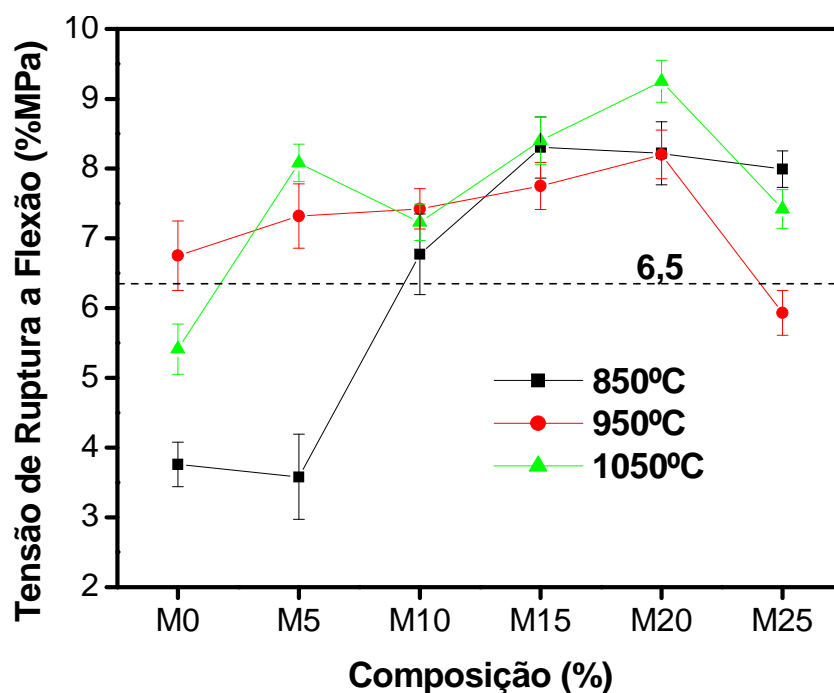


Figura 6.11. Tensão de ruptura à flexão das composições, em relação às temperaturas de queima.

A Fig. 6.12 apresenta a retração linear de queima das composições em relação às temperaturas de queima. Pode-se observar que houve um aumento da retração linear em todas as composições, em relação à temperatura de queimas avaliadas. Isto ocorre devido à evolução da densificação do material e consequentemente diminuição da porosidade. Observa-se que na temperatura de

850°C a retração linear foi a menor em todas as composições, em comparação com as demais temperaturas. Pode-se observar também que a 1050°C, o aumento da retração é mais significativo para todas as composições. Com isso, o risco de trincas de aquecimento é também maior. Além disso, deve-se garantir uma distribuição de temperaturas bastante homogênea nos fornos para que não haja problemas dimensionais nos produtos.

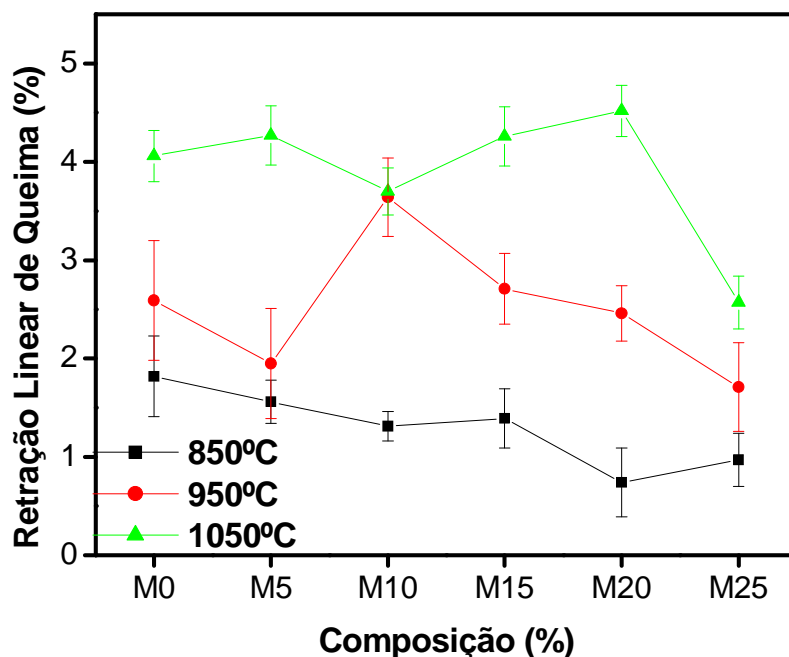


Figura 6.12. Retração linear das composições em função da temperatura de queima.

A Fig. 6.13 apresenta a absorção de água (AA) das composições estudadas em função da temperatura de queima. Em escala laboratorial todas as composições mantiveram-se dentro do limite máximo de 20% recomendável para telhas pela norma (NBR 13510, 2005) para a absorção de água. Nota-se que há uma tendência de redução da AA com a utilização de areia para todas as temperaturas investigadas. Isto ocorre devido à melhora de empacotamento e redução da perda de massa durante a queima. É possível observar também que a partir de 1050°C a uma redução mais acentuada na absorção de água. A redução de absorção de água com aumento da temperatura de queima é atribuída ao decréscimo da porosidade que ocorre como consequência das reações de sinterização. Com aumento da temperatura, há maior formação de fase líquida.

Entretanto, como foi visto anteriormente, isto acarreta maior retração. Este comportamento evidencia o comportamento refratário das argilas caulínicas na faixa de temperatura típica de cerâmica vermelha.

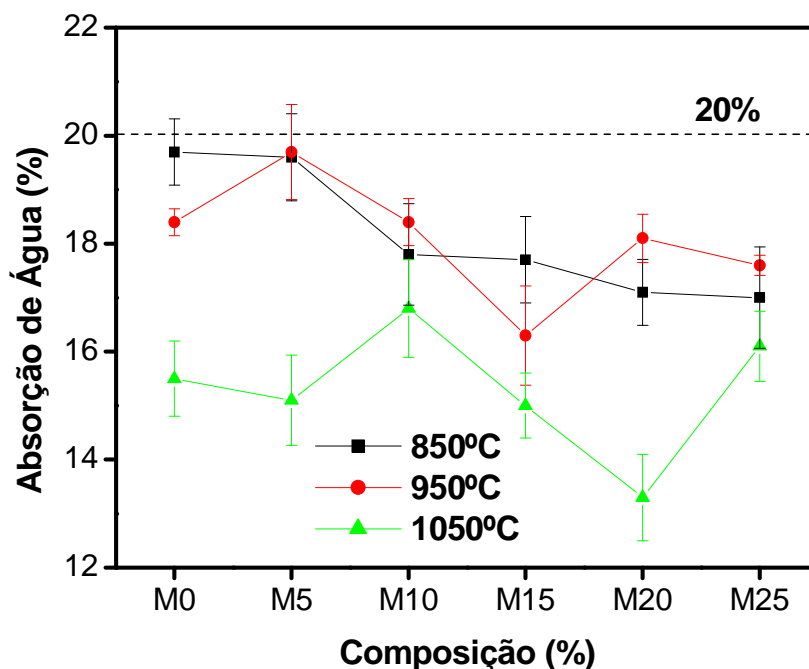


Figura 6.13. Absorção de água das composições em função da temperatura de queima.

6.3. Microestrutura das Composições

A Fig 6.14 apresenta os difratogramas de raios-X das composições **M0** e **M25** queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. É possível observar que as principais fases cristalinas destas composições são o quartzo e a mica muscovita. Nas composições com 25% de areia, M25, nota-se também a presença de feldspato potássico, a microclina. Com relação ao material natural, ocorreu a decomposição dos hidróxidos e a desidroxilação da caulinita. A variação da temperatura de queima não alterou as fases cristalinas presentes. A partir de 1050°C, espera-se a amorfização e fusão da mica muscovita, bem como o aparecimento de mulita (Pessanha, 2006).

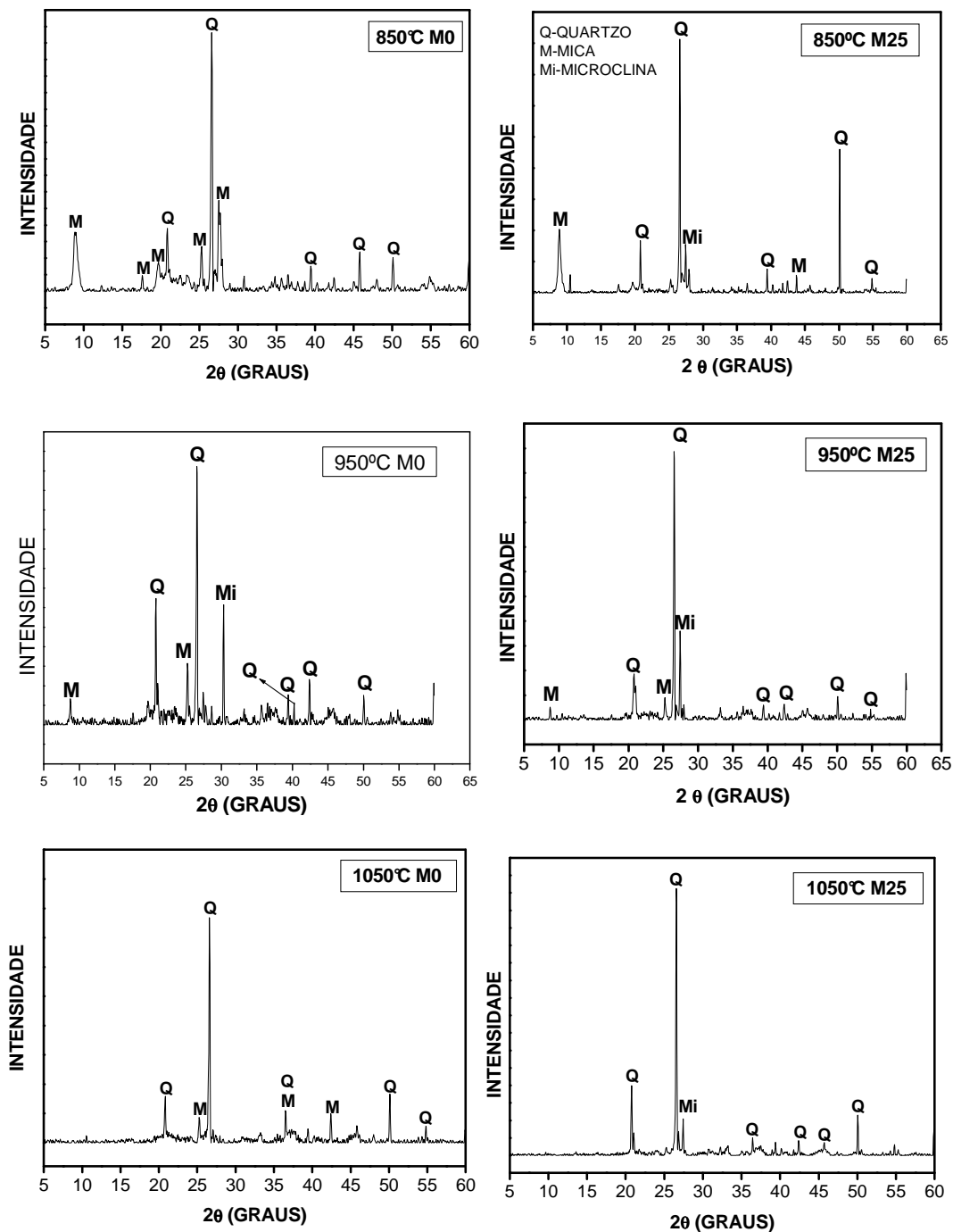


Figura 6.14. Micrografias de raios-X das formulações M0 e M25 nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C.

As Fig. 6.15 e 6.16 apresentam micrografias de MEV da superfície de fratura das composições **M0** e **M25** queimadas a 850°C, respectivamente. Em ambas as composições é possível observar uma textura rugosa e microestrutura porosa. Estas características microestruturais são típicas de cerâmica argilosa

caulinítica queimadas nesta faixa de temperatura. A formação da fase líquida, principal mecanismo para a consolidação microestrutural da cerâmica argilosa, ainda não é suficiente para eliminar a porosidade aberta. Além disso, o caráter refratário das argilas de Campos dos Goytacazes dificulta ainda mais a redução da porosidade.

Na Fig. 6.15a, nota-se uma partícula de quartzo, circundada em preto. As demais figuras evidenciam falhas entre esta partícula e a matriz de aluminossilicato amorfo.

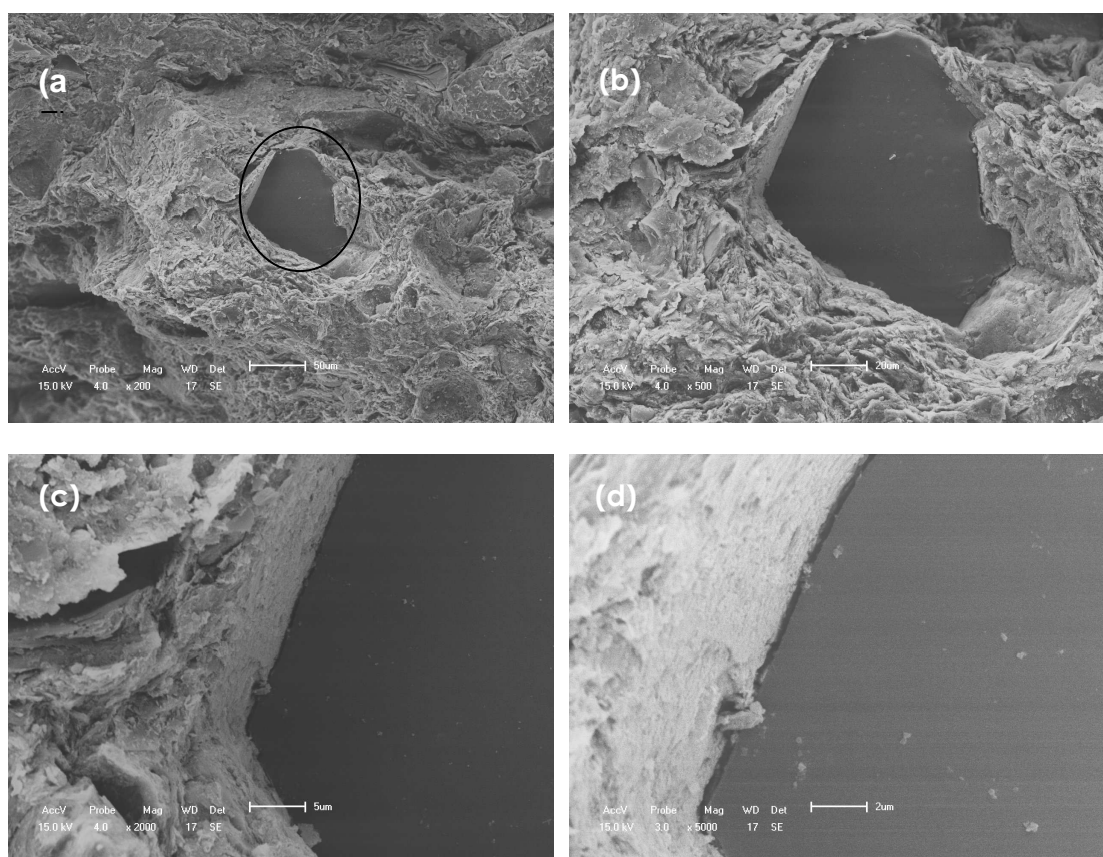


Figura 6.15. Micrografias de MEV da composição M0 queimada a 850°C. (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x; e (d) 5000x.

Na Fig. 6.16, nota-se uma partícula de mica muscovita. Como é um material lamelar, é possível observar diferentes camadas. A mica, embora esteja presente em pequena quantidade na massa argilosa, é possivelmente proveniente da areia, conforme indicado pelo difratograma de raios-X, também identificado na massa argilosa, imagens microscopia óptica e teor de K_2O da areia, superior ao da massa argilosa.

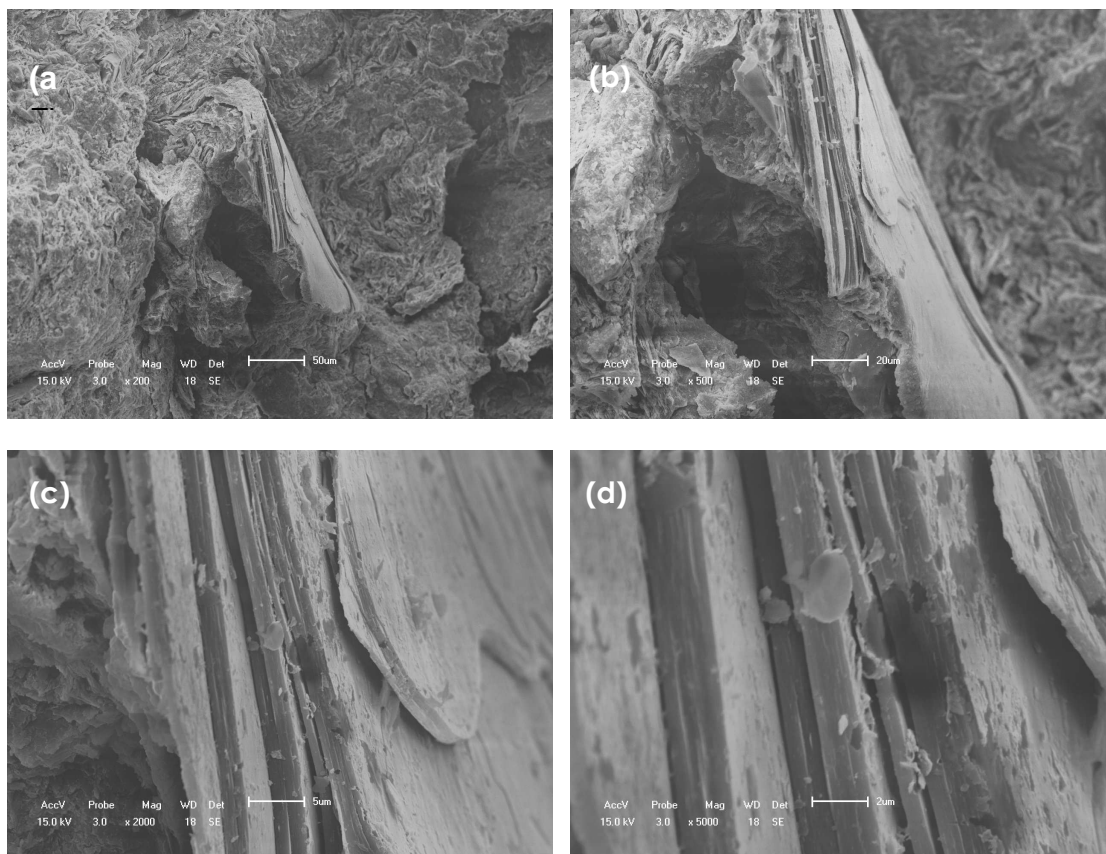


Figura 6.16. Micrografias de MEV da composição M25 queimada a 850°C. (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x; e (d) 5000x.

As Figs 6.17 e 6.18 mostram micrografias da superfície de fratura com EDS das composições **M0** e **M25** queimadas a 850°C. São apresentados ainda mapeamento por EDS de Al, Si e K. Observa-se que ambas as composições são predominantemente constituídas de Al e Si, formando a matriz amorfa de aluminossilicato. Em ambas as figuras são observadas partículas de quartzo, conforme indica o mapeamento de Si. Na Fig. 6.18, nota-se uma região rica em K, que possivelmente está associado à mica muscovita. Entretanto, pela micrografia não é possível identificar com clareza a presença de mica.

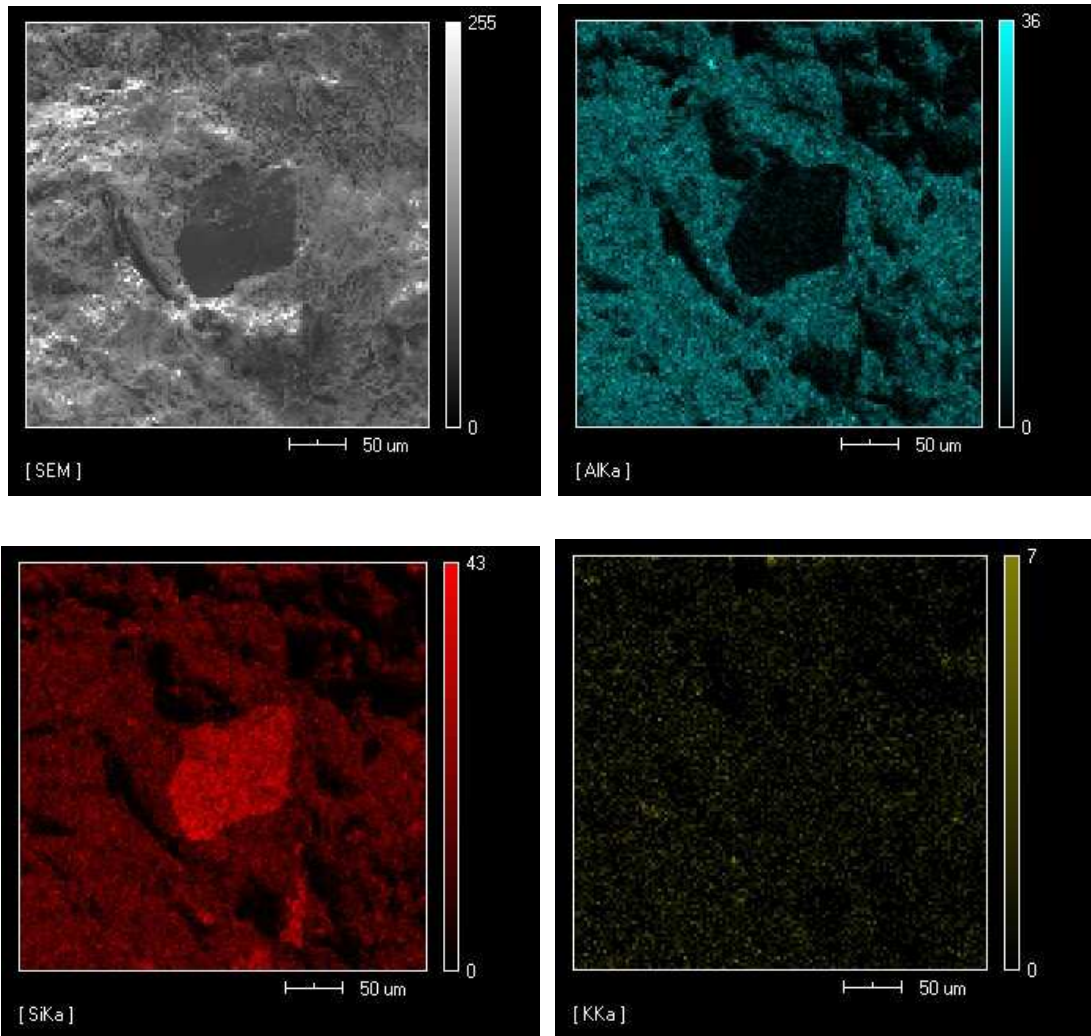


Figura 6.17. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição **MO**, com mapeamento por EDS de Al, Si e K.

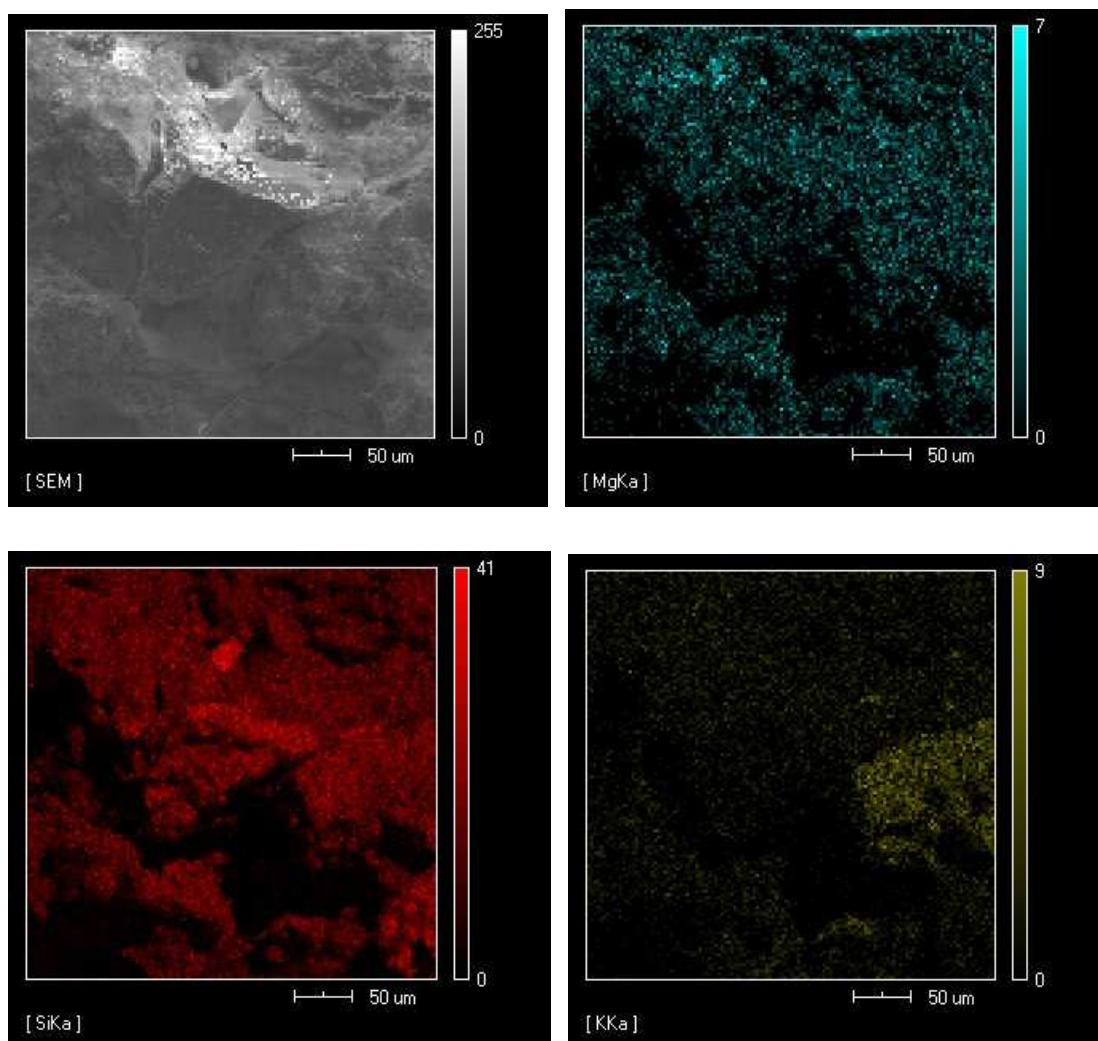


Figura 6.18. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição **M25** queimada 850°C, com mapeamento por EDS de Al, Si e K.

As Fig. 6.19 e 6.20 mostram micrografias de MEV da superfície de fratura das composições **M0** e **M25** queimadas a 950°C, respectivamente. Nota-se uma semelhança significativa das características microestruturais destas composições queimadas a 950°C com as observadas a 850°C, Figs. 6.15 e 6.16, ou seja, textura rugosa, porosidade e partículas de quartzo dispersas.

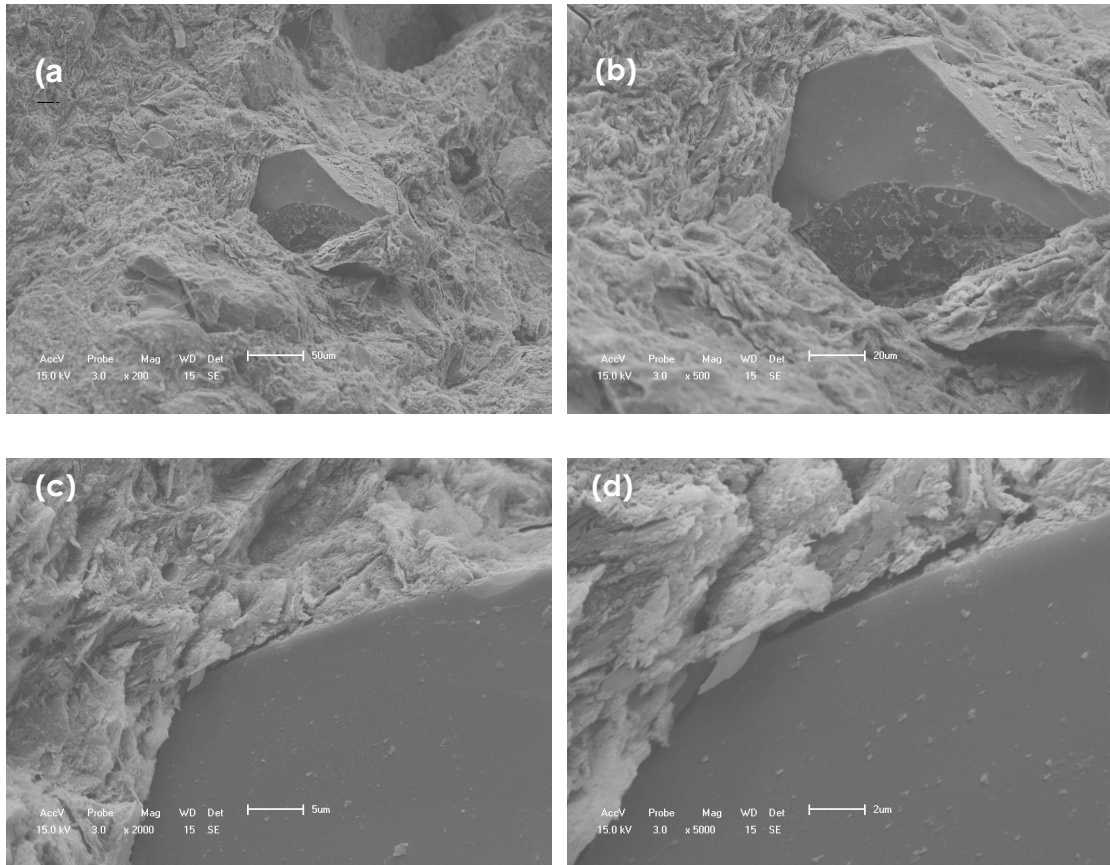


Figura 6.19. Micrografias de MEV da composição **M0** queimada a 950°C. (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x; e (d) 5000x.

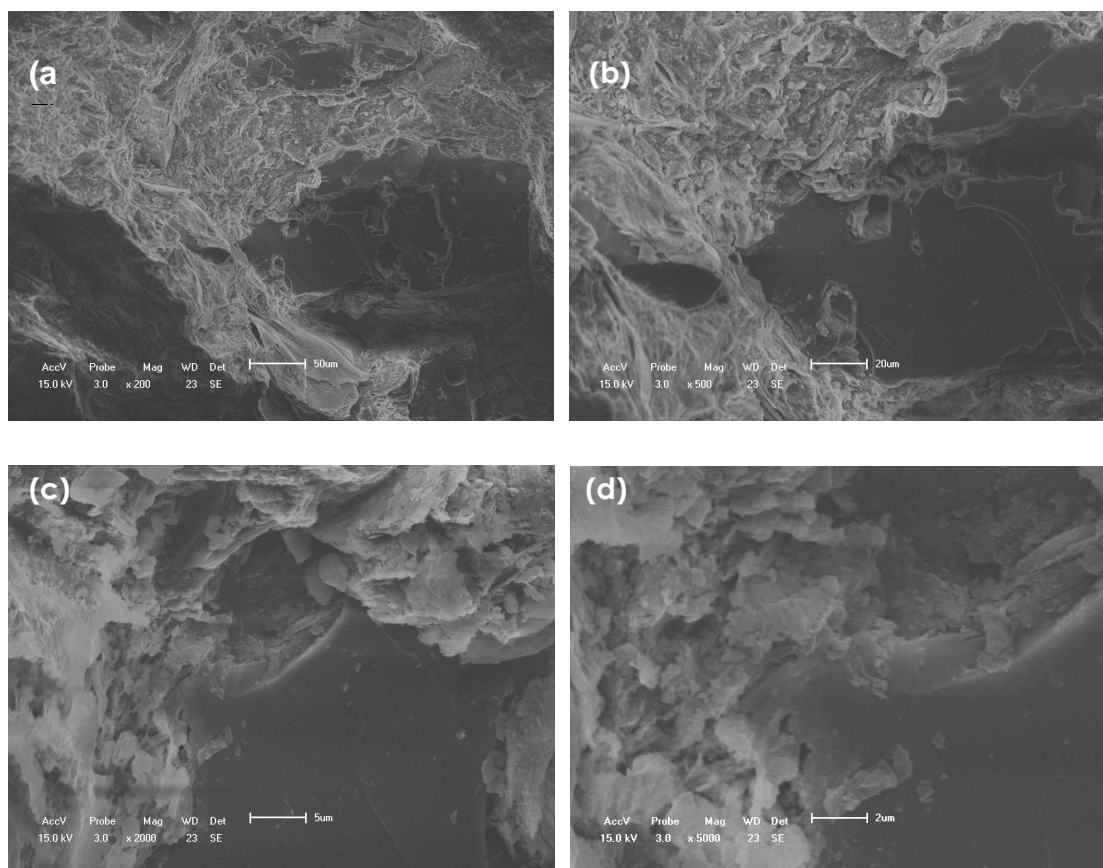


Figura 6.20. Micrografias de MEV da composição **M25** queimada a 950°C. (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x; e (d) 5000x.

A Fig 6.21 mostra outra micrografia da superfície de fratura com EDS da composição **M25** queimada a 950°C. São apresentados ainda mapeamento por EDS de Al, Si e K. Observa-se predomínio de Al e Si, devido à matriz amorfa de aluminossilicato. As partículas de quartzo estão presentes, conforme indica o mapeamento de Si. Na Fig. 6.21, Nota-se uma região rica em K que possivelmente está associado à mica muscovita. Entretanto, pela micrografia não é possível identificar com clareza a presença de mica.

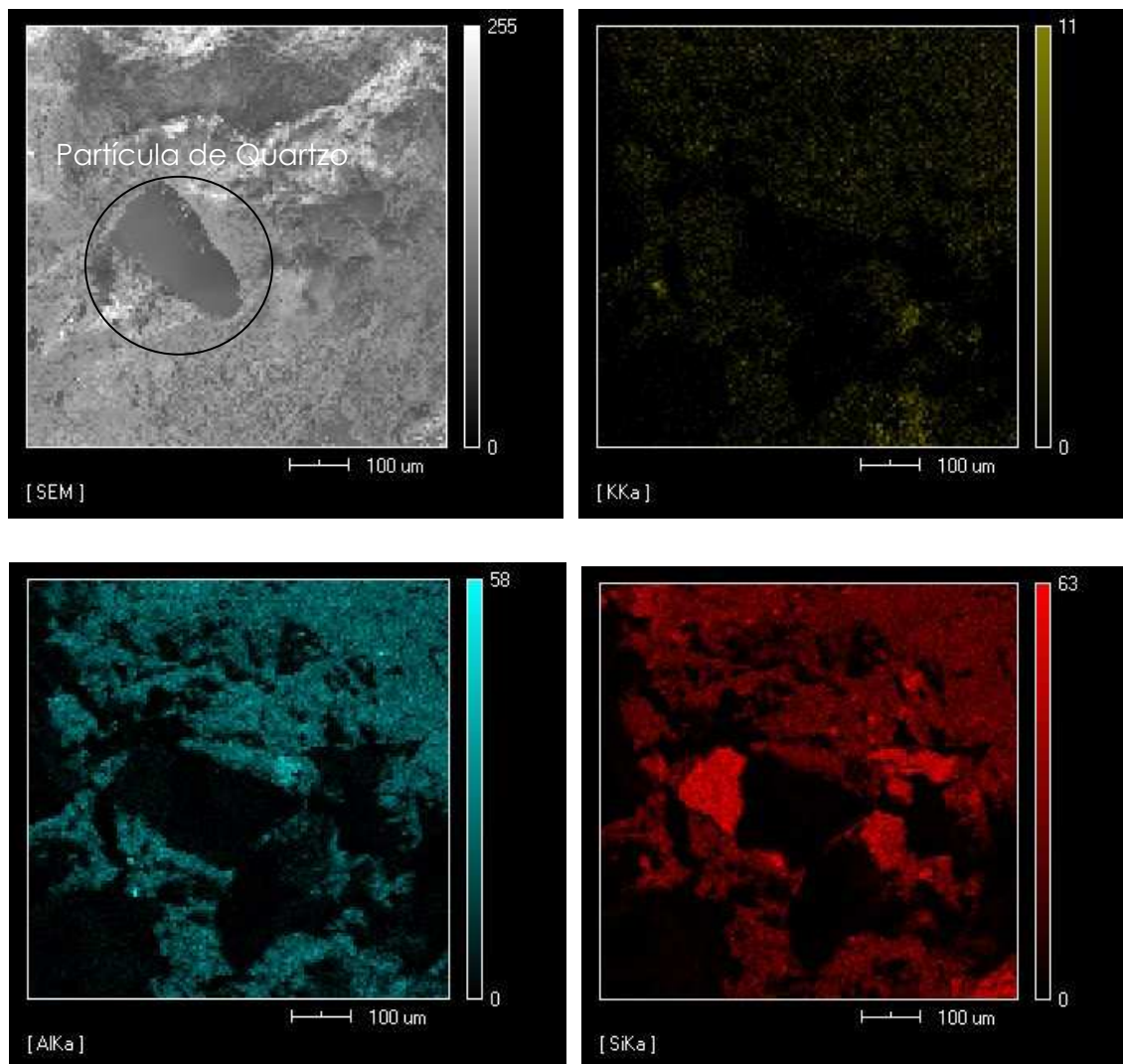


Figura 6.21. Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura da composição M25 queimada 950°C, com mapeamento por EDS de Al, Si e K.

As Figs 6.22 e 6.23 mostram, respectivamente, micrografias de MEV da superfície de fratura das composições **M0** e **M25** queimadas a 1050°C. Embora os aspectos microestruturais observados nestas figuras não se diferem muito das composições queimadas em temperaturas mais baixas, evidencia-se uma maior consolidação das partículas. Em ambas as composições são observadas partículas de mica com tamanho aproximado de 100 μm. Estas partículas, embora ricas em K₂O, podem acarretar redução da resistência mecânica da cerâmica devido aos defeitos que aparecem ao redor da matriz de aluminossilicato.

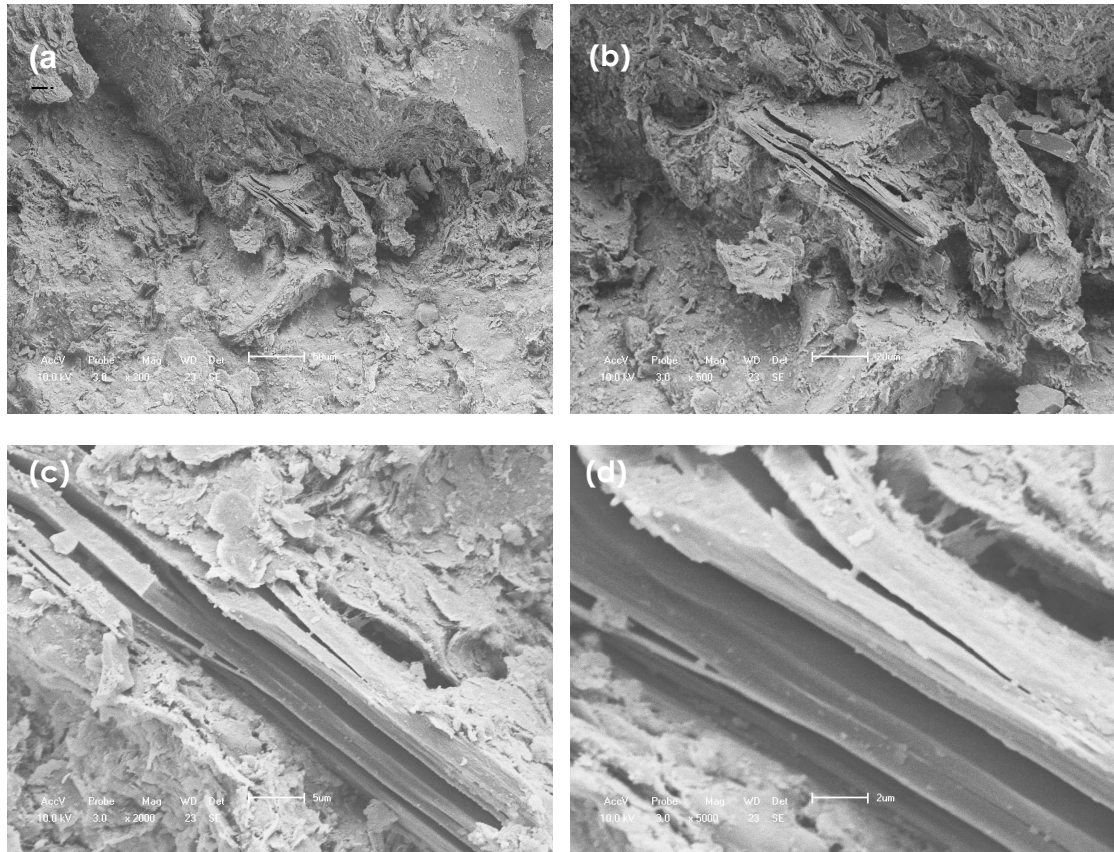


Figura 6.22. Micrografias de MEV da composição M0 queimada a 1050°C. (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x; e (d) 5000x.

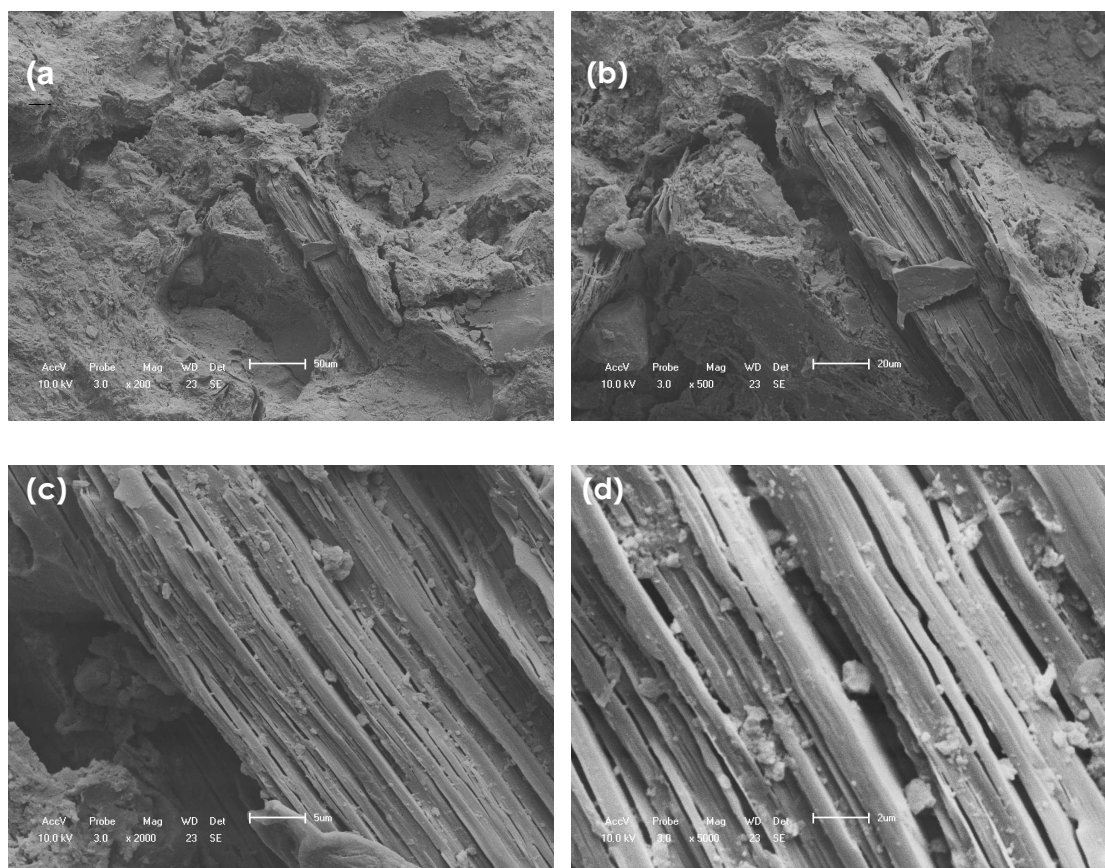


Figura 6.23. Micrografias de MEV da composição M25 queimada a 1050°C. (a) 200x; (b) 500x; (c) 2000x; e (d) 5000x.

Como considerações finais pode-se afirmar que a indústria de cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes, um dos maiores pólos ceramista do Brasil, mas com uma participação pequena no que se diz respeito à produção de telhas, pode obter telhas de melhor qualidade que as que têm no mercado atual. Foi possível observar, com incremento de areia na massa argilosa e queimadas a temperaturas maiores que o habitual, houve um melhoramento nas propriedades tecnológicas das peças em estudos. Isto ficou comprovado que em temperaturas mais elevadas e com incremento de areia, as telhas de Campos dos Goytacazes obtém uma melhora significativa nas propriedades tecnológicas, conseqüentemente, há uma melhoria no produto, tornando-o mais competitivo no mercado. Porém um aumento na temperatura de queima acarretará um maior gasto energético, com isso, um aumento de preço em relação aos produtos aqui consumidos.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, é possível afirmar que a caracterização e a incorporação de areia na massa argilosa, nas condições descritas neste trabalho tiveram às seguintes conclusões.

- A massa cerâmica de Campos apresenta uma composição mineralógica com percentual de fração argila excessivo (60%), que é de predominância caulinitica. Foi observada a presença de hidróxido de alumina – gibsita que contribui para aumentar a refratariedade da massa elevar a perda ao fogo.
- Foi possível observar que a areia investigada apresenta bastante impurezas como minerais comumente presentes em argilas. A utilização de areia melhorou a trabalhabilidade/plasticidade da massa argilosa, bem como suas propriedades físicas e mecânicas.
- A massa cerâmica apresenta excessiva plasticidade que acarreta em uma maior quantidade de água para sua conformação. A incorporação de areia ajustou a plasticidade da massa argilosa.
- A partir de 10% de incremento de areia houve um aumento na densidade a seco. Isto é devido à redução na quantidade de água utilizada para conformação das peças e à granulometria mais grosseira da areia que possibilitou um melhor empacotamento das partículas.
- Entretanto, aumentando a quantidade de areia para até 20% em peso, ocorre uma melhora ainda mais significativa nas propriedades investigadas.
- No comportamento de queima, as composições queimadas a temperatura de 850°C obtiveram maiores absorção de água em relação às demais temperaturas estudadas, pode-se observar que com adição de areia a absorção de água diminui, Com aumento da

temperatura, há maior formação de fase líquida. Entretanto, como foi visto, isto acarreta maior retração, o que pode acarretar problemas dimensionais e de fissuração.

- Era de se esperar uma diminuição na resistência mecânica devido, sobretudo, ao aparecimento de trincas provenientes da transformação alotrópica do quartzo. Isto não ocorreu devido à granulometria fina da areia investigada, associada a um nível relativamente elevado de impurezas como a presença da própria argila. Além disso, o maior empacotamento proporcionado pela areia pode ter sido determinante para superar o efeito adverso do aparecimento de trincas causadas pelas partículas de quartzo.
- Os resultados mostraram que a adição de areia e queimada a temperaturas mais elevadas, mostrou que é suficiente para que as telhas de Campos dos Goytacazes melhorem sua qualidade, e conseqüentemente possam concorrer com as telhas de maior qualidade, proveniente do Estado de Santa Catarina. Ou seja, proporcionaria a fabricação de telhas de qualidade e preço intermediários.

CAPÍTULO 8. SUGESTÕES

- 1) Aumentar a quantidade de corpos de prova para uma estatística mais apurada.
- 2) Realizar testes em escala piloto nas indústrias da região do Norte Fluminense.
- 3) Trabalhar com uma granulometria menos em relação areia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abajo MF.(2000).” Manual sobre Fabricación de Baldosas, Tejas y Ladrillos” Ed. Beralmar S. A, Barcelona.

ABC. Informações técnicas: processo de fabricação – fluxogramas 1 – processo de fabricação de cerâmica vermelha. São Paulo, 2002. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/fg01.asp>. Acesso em: maio 2007.

ABNT NBR 6459 (1984) - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação da análise granulométrica de solos. Rio de Janeiro

ABNT NBR 7180 (1984) – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do limite de liquidez de solos. Rio de Janeiro.

ABNT NBR 7181 (1984) – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Determinação do limite de plasticidade de solos. Rio de Janeiro.

Alexandre, J. (1997). “Caracterização das Argilas do Município de Campos dos Goytacazes para utilização em Cerâmica Vermelha”. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia com ênfase em geotecnia), Campos dos Goytacazes – RJ – Universidade do Norte Fluminense – UENF, LECIV, Campos – RJ, 174p.

Alexandre, J.; Alves, M.G.; Ramos, I.S.; Vogel, V.;Gantos, M. (2006). “Diagnostico e proposta de melhoria da tecnologia adotada para artesãos da baixada campista”. Anais 50º congresso brasileiro de cerâmica. Maio 2006.Blumenau, SC.

Associação Brasileira de Cerâmica (2008). Disponível em: <http://www.abceram.org.br> acessado em maio de 2008.

Associação Brasileira de Cerâmica. Anuário brasileiro de cerâmica. São Paulo, 1979, p.53.

ASTM C 373-72 (1977). American Society for Testing and Materials, Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.

ASTM C 674-77 (1977). American Society for Testing and Materials, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.

Barba, A. (1997). "Matérias-Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas". Editora Castellon – Espanha: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE. V.1, 291p.

Beltrán, V. "Extruded rustic floor tile, II: Impact of the composition on the body's behaviour during firing and fired product characteristics". *Tile & Brick Int.* v. 12, n. 4, p.320 –325. 1996.

Bragança, S.R.; Lengler, H.C.M.; Bergmann, C.P. análise da reação sílica-feldspato e sua influência na propriedades de materiais cerâmicos. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004.

Bragança, S.R.; Lengler, H.C.M.; Bergmann, C.P.(2001)."Análise da reação sílica-feldspato e sua influência na propriedades de materiais cerâmicos". Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Junho 2001.Florianópolis.

Bustamante, G.M.; Bressiani, J.C.(2000). "A indústria cerâmica brasileira". *Cerâmica Industrial*, 5 (3) Maio/Junho, 2000.

Carty, W. M.; Senapati, U. Porcelain – raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.

Dondi, M.; Raimondo, M.; Zanelli, C. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. *Sintering 2003*. Disponível em : <http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/>. acessado em 14/02/2008.

Emiliani P, Corbara F.(1999)." Tecnologia Cerâmica – Le Materie Prime". Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice.

Emiliani, G.P.; Corbara, F., (1999)." Lê materie prime". Tecnologia Cerâmica. Grupo editoriale faenza Editrice s.p.a.. Faenza, 198p.

Facincani, E.(1997)."Tecnologia em cerâmica – Los ladrillos". 3 ed. Barcelona: Faenza Editrice s.p.a.. Faenza, 198p.

Gomes, C.F. (1988)."In: Argilas – O que são e para que servem". Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Grim, R.E., (1965)." The clay mineral concept. *Ceramic Bulletin*". 44 (9): 687-692.

Handbook of Ceramics (1979). "Ceramics monographs". Verlag Schmidt GmbH Freiburg I, Brg.

Heystek, H.(1964). "Desired properties of clay minerals in ceramics". American Ceramic Society Convention, Chicago, Abril.

Kigery, W.D.; Bowwen, H.K.; Uhlmann, D.R. (1975). "Introduction to ceramics". A Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, New York. 1032p.

Kilikoglou, V.; Vernis, G. (1995). " Toughening of ceramic earthenwares by quartz inclusions: an ancient art revisited". Acta Metall.Máster., v.43, n.8, p.2959.

Macedo, R.S.; Carvalho, R.S.; Silva, F.N."O uso de fécula de mandioca como aditivo na conformação de peças cerâmicas por extrusão". 51º congresso brasileiro de cerâmica. Salvador, BA. 3 a 6 de Junho 2007.

Marsigli, M.; Dondi, M. "Plasticità delle Argille Italiane per Laterizi e Previsone sel Loro Comportamento in Foggatura", L'Industria dei Laterizi, v.46, p.214-222, 1997.

Más, E.(2002)."Qualidade e Tecnologia em Cerâmica Vermelha". Editora Pólo Produções LTDA, São Paulo.(Apostilas).

Monteiro SN, Vieira CMF.(2002)."Characterization of clays from Campos dos Goytacazes, north Rio de Janeiro State". Tile Brick Int 2002;18(3):152–7.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F.(2003). "Influencia da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes". Cerâmica. V.49, 6-10.

Motta, J.F.M.; Zanardo, A.; Cabral Júnior, Marsis. As matérias-primas cerâmicas: parte I – o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. Cerâmica industrial, São Carlos, v.6,n.2,mar./abr., 2001.

Motta, J.F.M.; Zanardo, A.; Júnior, M.C. (2004). "Matérias-Primas plásticas para cerâmica tradicional: Argilas e caulins". Cerâmica Industrial. 9 (2).

Motta, J.F.M.; Zanardo, A.; Junoir, M.C. (2001). "As matérias-primas cerâmicas. Parte I: Perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos". Cerâmica Industrial. 6.(2).

Motta, J.F.M.;Cabral Junior, M.;Tanno, L.C. “Panorama das matérias-primas usadas na indústria de revestimento cerâmico: Desafios ao setor produtivo”. *Cerâmica Industrial*, v.3, abr/jun, p.30, 1998.

NBR 15310 (2005) – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Telhas cerâmica tipo romana, Rio de Janeiro.

Oliveira, A.P.N.; Montedo, O.R.K.; Pizete, J.; Casagrande, M. (2000). “Matérias primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final”. *Cerâmica Informação*, v.10, p.57-55.

Oller, S.”Normas e Principios de Extrusão de Argilas e Comportamento na Secagem”.*Revista Cerâmica*. V.27, p.140. 1981.

Pessanha Junior, L.A.(2006).”Reformulação de massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes”. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Campos dos Goytacazes – RJ, Unversidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

Pinheiro, R.M. (2008). “Reciclagem de lodo primário da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel em cerâmica vermelha”. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

Pracidelli, S.; Melchiades, F.G.(1997).”Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha”. *Cerâmica Industrial*, 2 (01/03) Janeiro/Abril.

Restrepo, J.J.; Dinger, D.R., (2003).”Controle da deformação pirolática em massas de porcelanas triaxiais usando uma análise dilatométrica”.*Cerâmica Industrial*.v.8,n.4,p.37-48.

Ribeiro, M.J.;Ferreira,A.A.L.;Labrincha, J.A.(2003). “Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmicas vermelhas”. *Cerâmica Industrial*,v. 8,n. 1, p. 37-42.

Riella,E.U.; Franjndlich, C.;Durazzo, M.(2002). “Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas”. *Cerâmica Industrial*. *Cerâmica Industrial*, 7 (3) Maio/Junho, 2002.

SANCHES, E.;GARCIA, J.;Sanz, V,; Ochandio, E. "Raw Material Selection Criteria for the Production of Floor end Wall Tiles".Tile & Brick Int. v. 6, nº 4, 15-21. 1990.

Santos, P.S.."Ciência e tecnologia da argilas". 2 ed.São Paulo, Edgard Blucher. V.01, 408 p. 1989.

Schroeder, J.E.; Guertin, J.P. (1978). "Extrmely high strength porcelain". Franksville: McGraw – Edison Company.

Sebrae-RJ, APL Cerâmica do Norte Fluminense, 2006.

Segadães, A.M. (1987)."Diagrama de fases: Teoria e Aplicação em Cerâmica". ed. Edgard Blucher LTDA, 1987, pág. 32.

Shuller, K.H. (1967). "Trans. Br. Ceram. Soc., v.63, n.2, p.103.

Tanno, L.C.; Motta, J.F.M. Panorama setorial: minerais industriais. Cerâmica industrial, São Carlos, v.5n.3, maio/jun., 2000.

Vieira, C.M.F. (2001). "Caracterização das Argilas de Campos dos Goytacazes visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso". Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes – RJ.

Vieira, C.M.F.; Cardoso, B.R.; Monteiro, S. N. (1998). Cerâmica Informação, v.25,p.38.

Vieira, C.M.F.; Feitosa, H.S.; Monteiro, S.N. (2003). " Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot". Cerâmica Industrial, 8 (1) Janeiro/Fevereiro, 2003.

Vieira, C.M.F.; Henriques, D.N.; Peiter,C.C.; Carvalho,E.A.; Monteiro, S.N.(2006). "Utilização de Gnaisse fino em massa cerâmica para telhas". Revista Matéria. V.11, n.3, p.211-216.

Vieira, C.M.F.; Terrones, L.A.; Sanches, R.; Monteiro, S.N. "Características da fração granulométrica <2µm no comportamento de queima de uma argila". Cerâmica. 2007.

Viera, C.M.F.;Soares, T.M.;Monteira, S.N. (2004). "utilização de granito em massa cerâmica para telhas". Cerâmica Industrial, 9 (1) Janeiro/Fevereiro, 2004.

Zauberas, R.T.; Riella, G.H.(2001).” Defeitos de Queima Causados pelo Quartzos em Monoporosas”.Cerâmica Industrial, 6 (2) Março/Abril, 2001.