

FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA FABRICAÇÃO DE
TELHAS

LUCAS FONSECA AMARAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO - 2016

FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA FABRICAÇÃO DE TELHAS

LUCAS FONSECA AMARAL

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

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

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO – 2016

FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA FABRICAÇÃO DE TELHAS

LUCAS FONSECA AMARAL

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

Área de Concentração: Materiais e meio ambiente

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

Aprovada em 05 de fevereiro de 2016

Comissão Examinadora:

Prof. Aline Sardinha Cordeiro Morais (D. Sc., Eng. e Ciência dos Materiais) – IFF

Prof. Mônica Manhães Ribeiro (D. Sc., Eng. e Ciência dos Materiais) – IFF

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

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

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro e aos professores de pós-graduação do curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Prof. D. Sc. Carlos Maurício Fontes Vieira, meu orientador, pelo excelente trabalho de orientação, pela disponibilidade irrestrita e o saber que transmitiu.

À D. Sc. Rosane da Silva Toledo Manhães, pelas orientações e conhecimentos a mim transmitidos.

À minha família, a qual amo muito, em especial aos meus pais, José Francisco Teixeira do Amaral e Albertina da Silva Fonseca Amaral, em que acima de tudo me ensinaram o que é amor, e pela competência em educar-me e mostrar-me o caminho certo, de forma ética e honrosa. Assim como pelo exemplo de profissionalismo e dedicação em suas carreiras.

Ao meu irmão, Carlos Fonseca Amaral, meu alicerce, pelos diversos conselhos e pelo exemplo de pessoa, cuja determinação me motiva e inspira. Obrigado por trilhar o meu caminho.

À minha namorada, Jamila Rodrigues Barboza, meu grande amor, pelo companheirismo e cumplicidade em todos os momentos desta jornada. Nossa convivência me trouxe grandes ensinamentos, que só você poderia me proporcionar.

Ao meu tio Antônio Teixeira do Amaral Júnior por acreditar em mim, me mostrar o caminho da ciência, e por ser o exemplo de profissional qual sempre fará parte de minha vida.

Aos meus colegas de mestrado, em especial à Geovana, Juliana e Micaela, por terem contribuído diretamente neste estudo, e ainda pelos momentos de entusiasmo partilhados em conjunto.

Aos meus amigos de graduação Allan Ewerton, Bruno Coimbra, Franco Simões, Jairo Barbieri e Lairó Feuchard.

À agência financiadora deste projeto, FAPERJ.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Geral.....	3
2.2. Específicos	3
3. JUSTIFICATIVAS.....	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. A indústria de cerâmica vermelha	5
4.2. Matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha	6
4.2.1. Características das argilas de Campos dos Goytacazes	8
4.2.2. Características das massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes	17
4.3. Processamento de cerâmica vermelha	32
4.3.1. Preparação da massa	32
4.3.1.1. Reformulação de massa cerâmica utilizando diagrama de Winkler	33
4.3.1.2. Reformulação de massa cerâmica utilizando programação linear ..	36
4.3.2. Conformação das peças.....	38
4.3.2.1. Extrusão e prensagem	38
4.3.2.2. Prensagem semi-seco.....	40
4.3.3. Secagem	42
4.3.4. Queima.....	46
4.3.4.1. Curva de queima teórica	48
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
5.1. Matérias-primas.....	50
5.2. Métodos.....	50
5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas	50
5.2.2. Caracterização das matérias-primas.....	50
5.2.2.1. Caracterização química.....	50
5.2.2.2. Caracterização mineralógica	51
5.2.2.2.1. Difração de raios X.....	51
5.2.2.2.2. Dilatometria	51
5.2.2.3. Caracterização física	51

5.2.2.3.1.	Distribuição de tamanho de partículas	51
5.2.2.3.2.	Plasticidade	52
5.2.3.	Formulação das massas cerâmicas	52
5.2.4.	Elaboração dos corpos de prova	54
5.2.5.	Determinação das propriedades.....	54
5.2.5.1.	Plasticidade	54
5.2.5.2.	Densidade aparente a seco.....	55
5.2.5.3.	Absorção de água	55
5.2.5.4.	Retração linear	55
5.2.5.5.	Tensão de ruptura à flexão.....	56
5.2.6.	Caracterização microestrutural.....	56
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
6.1.	Análise mineralógica	57
6.2.	Análise química	59
6.3.	Distribuição granulométrica	64
6.4.	Dilatometria	67
6.5.	Propriedades das massas cerâmicas.....	70
6.6.	Plasticidade	70
6.7.	Propriedades pós-queima.	72
6.7.1.	Densidade aparente a seco.....	72
6.7.2.	Absorção de água	72
6.7.3.	Retração linear de queima	74
6.7.4.	Resistência mecânica.....	76
6.8.	Análise microestrutural	78
6.8.1.	Microscopia Ótica.....	78
6.8.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	81
7.	CONCLUSÕES	84
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Composição química das argilas de Campos dos Goytacazes.....	10
Tabela 02. Limites de Atterberg das argilas de Campos dos Goytacazes	13
Tabela 03. Principais fases cristalinas e frações relativas de massa obtidas do refinamento de Rietveld.....	16
Tabela 04. Composição química de massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes para produção de telhas.	19
Tabela 05. Limites de Atterberg para as massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.....	20
Tabela 06. Composição química da argila Taguá e das massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.	25
Tabela 07. Limites de Atterberg para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.....	29
Tabela 08. Composição granulométrica dos produtos de cerâmica vermelha	35
Tabela 09. Composição química das matérias-primas.....	60
Tabela 10. Composição química das massas cerâmicas.....	64
Tabela 11. Massas cerâmicas estudadas.	67
Tabela 12. Limites de Atterberg para as argilas e formulações.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Classificação dos produtos cerâmicos.....	5
Figura 02. Difratoograma de raios X das argilas de Campos dos Goytacazes.....	9
Figura 03. Curvas ATD/TG das argilas de Campos dos Goytacazes.....	12
Figura 04. Distribuição de tamanho de partículas das argilas de Campos dos Goytacazes localizadas no diagrama de Winkler.....	14
Figura 05. Absorção de água das argilas de Campos dos Goytacazes.....	14
Figura 06. Retração linear de queima das argilas de Campos dos Goytacazes.....	15
Figura 07. Tensão de ruptura à flexão das argilas de Campos dos Goytacazes.....	16
Figura 08. DRX das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.....	17
Figura 09. Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes localizadas no diagrama de Winkler.....	20
Figura 10. TG/DTG das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.....	21
Figura 11. ATD das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.....	21
Figura 12. Diagrama de gresificação das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.....	22
Figura 13. Difratoograma de raios X das massas cerâmicas de Campos, Portugal, Santa Catarina e Piauí.....	26
Figura 14. Difratoograma de raios X da argila taguá.....	26
Figura 15. Curvas TG das massas cerâmicas de Campos, Piauí, Santa Catarina e Portugal.....	27
Figura 16. Curvas ATD das massas cerâmicas de Campos, Piauí, Santa Catarina e Portugal.....	28
Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas no diagrama de Winkler. Ca: Campos, PT: Portugal, PI (Piauí) e SC (Santa Catarina).....	29
Figura 18. Absorção de água para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.....	30

Figura 19. Retração linear de queima para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.....	30
Figura 20. Tensão de ruptura à flexão para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.....	31
Figura 21. Diagrama granulométrico de Winkler.....	34
Figura 22. Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade, para uma massa mais plástica e para outra menos plástica.....	39
Figura 23. Exemplificação em etapas da variação do grau de compactação do corpo de prova em função da pressão de prensagem.....	41
Figura 24. Localização da água nas cerâmicas conformadas plasticamente.....	43
Figura 25. Curva de Bigot da composição: (a) massa industrial sem incorporação adicional de areia e (b) massa industrial com 15% de areia.....	45
Figura 26. Difratoograma de raios X da argila Campos.....	58
Figura 27. Difratoograma de raios X da argila Muriaé.....	59
Figura 28. Difratoograma de raios X da argila Itaboraí.....	59
Figura 29. Distribuição granulométrica da argila Campos.....	65
Figura 30. Distribuição granulométrica da argila Muriaé.....	65
Figura 31. Distribuição granulométrica da argila Itaboraí.....	66
Figura 32. Distribuição de tamanho de partículas das argilas posicionadas no diagrama de Winkler.....	67
Figura 33. Dilatometria das argilas e das formulações.....	68
Figura 34. Prognóstico de extrusão das argilas e formulações.....	71
Figura 35. Densidade aparente à seco dos corpos cerâmicos.....	72
Figura 36. Absorção de água dos corpos cerâmicos.....	74
Figura 37. Retração linear de queima dos corpos cerâmicos.....	76
Figura 38. Resistência à flexão por três pontos dos corpos cerâmicos.....	78
Figura 39. Microscopia ótica da argila C com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).....	79
Figura 40. Microscopia ótica da argila I com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).....	79
Figura 41. Microscopia ótica da argila M com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).....	80

Figura 42. Microscopia ótica da formulação W1 com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).....	80
Figura 43. Microscopia ótica da formulação W2 com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).....	80
Figura 44. Microscopia ótica da formulação SE com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).....	80
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura da argila C para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).....	81
Figura 46. Microscopia eletrônica de varredura da argila I para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).....	82
Figura 47. Microscopia eletrônica de varredura da argila M para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).....	82
Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura da formulação W1 para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).....	82
Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura da formulação W2 para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).....	83
Figura 50. Microscopia eletrônica de varredura da formulação SE para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).....	83

RESUMO

No município de Campos dos Goytacazes - RJ está abrigado um importante polo brasileiro de cerâmica vermelha, onde está presente atualmente cerca 120 indústrias. No entanto, a produção deste município se concentra apenas em blocos para vedação e lajotas, havendo poucas empresas fabricantes de telhas. Isto se deve, principalmente, às características mineralógicas das argilas campistas, as quais possuem deficiências que dificultam a obtenção de produtos mais exigentes, como as telhas, e que possam atender as especificações técnicas vigentes. Na tentativa de estimular a produção de telhas no município Campos dos Goytacazes – RJ foram formuladas massas cerâmicas utilizando quatro diferentes matérias-primas. Sendo três argilas de localidades distintas e uma areia quartzosa. As argilas são oriundas de Campos dos Goytacazes – RJ, de Itaboraí – RJ e Muriaé – MG. As matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, dilatométrica e distribuição de tamanho de partículas. Foram utilizados dois métodos para a formulação das massas cerâmicas, sendo eles por meio do diagrama de Winkler e programação linear. Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial a 35 MPa, com 8% de umidade, e queimados em quatro níveis de temperatura, sendo de 750 °C, 850 °C, 950 °C e 1050 °C. As propriedades avaliadas foram: densidade aparente a seco, retração linear, absorção de água e resistência à flexão por três pontos. Os resultados demonstraram que a argila de Campos dos Goytacazes – RJ possui elevado teor de partículas grosseiras, as quais estão associadas ao quartzo, e que possivelmente foram responsáveis pelo alto valor de absorção de água e baixo valor de resistência mecânica da formulação contendo apenas esta argila. O uso do diagrama de Winkler e as demais matérias-primas foram eficazes na tentativa de compor massas cerâmicas em conjunto com a argila de Campos dos Goytacazes – RJ para fabricação de telhas, devido à melhoria observada nas propriedades avaliadas.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, cerâmica estrutural, massa cerâmica, formulação, quartzo.

ABSTRACT

In the city of Campos dos Goytacazes - RJ is located an important Brazilian polo red ceramic, which currently has about 120 industries. However, the production of red ceramic products in this city are focuses only on blocks for sealing and tiles, with few tiles industries. This is due mainly by the mineralogical characteristics of clays from Campos, which have deficiencies that hinder the achievement of more exigent products, such as tiles, and that can satisfy the current technical specifications. In attempting to stimulate the production of tiles in the city Campos dos Goytacazes - RJ, ceramic bodies were formulated using four different raw materials. Being three types of clay and sand, the clays are from Campos dos Goytacazes – RJ, Itaboraí - RJ and Muriaé – MG. The raw materials were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, dilatometry and particle size distribution. Two methods were used for the formulation of ceramic bodies, Winkler diagram and linear programming. The specimens were shaped by uniaxial pressure at 35 MPa, with 8% humidity, and burned at four temperature levels of 750 °C, 850 °C, 950 °C and 1050 °C. The properties evaluated were: dry bulk density, linear shrinkage, water absorption and flexural strength. The results demonstrated that the clay of Campos dos Goytacazes - RJ has high amount of coarser particles, which are associated with the quartz and possibly were the responsible for the high value of water absorption and low value of mechanical resistance of the formulation containing only this clay. The use of Winkler's diagram and the others raw materials were effective in attempt to compose ceramic bodies together with the clay from Campos dos Goytacazes - RJ for the manufacture of tiles due to the improvement observed in the analyzed properties.

Keywords: red ceramic, structural ceramic, clay body, formulation, quartz.

1. INTRODUÇÃO

Cerâmica vermelha, também conhecida como cerâmica estrutural, é a denominação atribuída à categoria de produtos que são utilizados na construção civil, como tijolos, blocos, telhas e elementos vazados, e têm como característica sua cor avermelhada. Estes produtos são derivados da argila, a qual de acordo com Santos (1989) é definida como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente de argilominerais, podendo apresentar concentrações de outros minerais como quartzo, mica, pirita, hematita e também matéria orgânica e outras impurezas. E ainda desenvolve plasticidade com quantidade apropriada de água, e endurece após secagem e queima.

No Brasil existem aproximadamente 7.400 empresas produtoras de cerâmica vermelha, com um faturamento em 2013 na ordem de R\$21 bilhões, empregando aproximadamente 293.000 funcionários diretos e cerca de 900.000 indiretos (Anuário Estatístico, 2013). Ademais, no município de Campos dos Goytacazes - RJ está abrigado um importante polo ceramista brasileiro. Segundo estimativas do Sindicato dos Ceramistas, atualmente 120 fábricas empregam mais de 6.000 trabalhadores diretos. Munidos dessas informações, percebe-se a importância deste setor para a economia estadual e nacional.

Apesar disto, a produção do município se concentra apenas em blocos para vedação e lajotas, havendo poucas empresas fabricantes de telhas (RAMOS; ALVES; ALEXANDRE, 2006). Isto se deve, principalmente, às características das argilas campistas, as quais possuem deficiências que dificultam a obtenção de produtos mais exigentes, como as telhas, e que possam atender as especificações técnicas vigentes. Estas deficiências foram avaliadas por Vieira, Soares e Monteiro (2003), quando compararam argilas de Campos dos Goytacazes com outras três argilas que são matérias-primas para produção de telhas de reconhecida qualidade técnica. Desta forma, observaram que as massas cerâmicas campistas são excessivamente plásticas, e apresentam elevado teor de Al_2O_3 , às quais acarretam dificuldades no sistema produtivo, causando prejuízo da qualidade técnica e/ou aumento do custo de produção.

No entanto, essas deficiências podem ser superadas com a incorporação de outras matérias-primas na massa cerâmica. Deste modo, torna-se conveniente

localizar argilas próximas à região de Campos dos Goytacazes que eventualmente possam superar ou minimizar as deficiências das argilas locais.

Entretanto, Peçanha Junior (2006) destaca que as empresas realizam esta mistura de forma empírica, avaliando a facilidade de extrusão, por meio do monitoramento da corrente elétrica da extrusora, e aspectos visuais das peças recém extrudadas. Isto, além de obsoleto, eleva o custo de produção, reduz a margem de lucro e afeta a competitividade das empresas.

Dentre os métodos utilizados para formular massas cerâmicas, será abordado neste trabalho o diagrama de Winkler e a programação linear. O primeiro é um diagrama ternário, baseado na distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas na produção de cerâmica vermelha. Deste modo, ele sugere regiões delimitadas que seriam apropriadas para fabricação de cada produto (HEUSTEK, 1964 *apud* SANTOS, 1989). Por sua vez, a programação linear é uma das técnicas da pesquisa operacional que busca a resolução de problemas de otimização, dado um conjunto de restrições lineares. Com este método, busca-se formular massas cerâmicas que reproduzam uma composição química pré-determinada. Desta forma, tais métodos podem auxiliar no desenvolvimento de formulações, visto que esta é uma atividade complexa, devido ao elevado número de matérias-primas que possam fazer parte da composição.

Destaca-se que ao desenvolver esta pesquisa e dar resposta à validade destes métodos, em termos de formulação da massa cerâmica, está sendo dado um subsídio de informação ao empresário que pretenda investir neste setor. Considerando a possibilidade de aumento de sua competitividade, em virtude da melhoria da qualidade do produto final, entende-se que tais empresas estariam mais aptas a atuar no longo prazo, contribuindo com benefícios sociais, como a geração de emprego e renda. Considerando ainda que os ganhos obtidos nesse setor, em termos de redução de custo, possam refletir em preços mais baixos para o produto final, isto poderia conduzi-los ao maior acesso por parte do consumidor. Por fim, é possível destacar um benefício ambiental direto, em função da otimização da composição da massa cerâmica, evitando desperdícios associados à sua produção.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Objetiva-se formular massa cerâmica com a utilização de argilas presentes na região de estudo para produção de telhas cerâmicas, a fim de que se obtenha um procedimento racional de misturas.

2.2. Específicos

- Determinar as características físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas;
- Identificar matérias-primas que possam fazer parte das formulações de massas cerâmicas utilizando argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ;
- Desenvolver formulações cerâmicas, utilizando os recursos do diagrama de Winkler e pela programação linear;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova;
- Determinar a melhor composição para produção de telhas utilizando as matérias-primas em estudo.

3. JUSTIFICATIVAS

Como justificativas deste trabalho destacam-se:

- Fornecimento de subsídio de informação ao empresário que pretenda investir no setor;
- Possibilidade da melhoria da qualidade do produto final;
- Possibilidade da redução do custo na produção de telhas;
- Melhoria da sustentabilidade das indústrias produtoras de cerâmica vermelha.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. A indústria de cerâmica vermelha

O setor cerâmico compreende uma variedade de produtos, de natureza e aplicações diversas. Eles estão categorizados em grupos, os quais são divididos com base em critérios relacionados à finalidade do produto, suas propriedades e à natureza das matérias-primas. A Associação Brasileira de Cerâmica (ABCeram) classifica estes grupos em cerâmica vermelha, materiais de revestimento, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidro cimento e cal e cerâmica avançada. A Figura 1 contém esta classificação, relacionando ainda os diversos grupos cerâmicos com a natureza de sua matéria-prima, bem como as principais características dos processos de fabricação (MOTTA, 2001).

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima								Processo de conformação		Temperatura de Queima (°C)											
Tipo de cerâmica	GRUPO / SETOR		Plástica			Não-plástica					Moagem via úmida	Moagem via seca	Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colagem	800	900	1.000	1.100	1.200	>1.200		
			Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato	Filito	Talco	Calcário	Quartzo													Outros	
Cerâmica argilosa	1 Vermelha	Blocos, lajes	P																					
		Telha	P			O							P	P										
		Agregado leve	P							O			P											
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	2 Cerâmica Branca	Grés 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									
				P	O						O		P											
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	3 Revestimentos	Pisos rústicos	P	O						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										
		Grés porcelânico		P	S	P		O		S	O	P		P										
Outras	4 5 6 7 8	Refratários			O				O	P														
		Isolantes				O			O	P														
		Especiais							O	P														
		Cimento	S						P	S	O	P												
		Vidro				S			S	P	P													
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)								O	Processo ou composição ocasional											

Figura 1. Classificação dos produtos cerâmicos.

Fonte: Motta (2001).

O grupo cerâmico estudado neste trabalho, a cerâmica vermelha, conhecido também como cerâmica estrutural, contempla os produtos para fins estruturais, caracterizados por sua cor avermelhada, são eles, tijolos, blocos, pavimentos extrudados (adoquins), telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais e agregados leves de argila expandida. Estes produtos se diferenciam pelas suas características e propriedades, as quais são influenciadas pelas matérias-primas e condições de processamento empregadas (MOTTA, 2001). A argila, principal matéria-prima da cerâmica vermelha, possui propriedades que a torna apropriada para produtos de aplicação estrutural. Na conformação, ela é responsável por conferir trabalhabilidade na massa, por meio da plasticidade, e pela resistência mecânica a cru; e após o tratamento térmico, ela é responsável por promover a sinterização, e como consequência, há a elevação de sua resistência mecânica.

O termo plasticidade se refere ao comportamento desenvolvido pelo material quando se deforma permanentemente após a aplicação de uma força sem se romper, e mantém esta forma após a remoção da força. Isto é fundamental no processamento da cerâmica vermelha, em que a massa necessita apresentar resistência suficiente para permanecer na forma desejada após a conformação das peças (MURRAY, 2006). De acordo com Santos (1989), a argila desenvolve plasticidade quando em contato com água, isto é consequência da força de atração entre os argilominerais em conjunto com a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares. Ou seja, a argila desenvolverá plasticidade quando houver água suficiente para cobrir toda a área superficial acessível dos argilominerais. A plasticidade da argila permite que estes produtos possam ser conformados por extrusão, contribuindo para redução do custo de produção. Desta forma, constata-se a importância desta propriedade para a cerâmica vermelha, principalmente por ser um setor caracterizado por produtos de baixo valor agregado, onde o retorno financeiro é minimizado.

A cor avermelhada predominante na cerâmica estrutural é fruto de diversos fatores, porém, sabe-se que a oxidação do ferro é o principal responsável. Argilas que possuem concentração de Fe_2O_3 maior que 5% já são consideradas apropriadas para conferir esta coloração ao produto queimado (MURRAY, 2006).

4.2. Matérias-primas utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha

A indústria de cerâmica vermelha utiliza basicamente dois tipos de matérias-primas, e são classificadas em materiais plásticos e não plásticos (MOTTA *et al.*, 2002). A matéria-prima plástica mais utilizada é argila, sendo o principal componente da massa cerâmica. Guggenheim e Martin (1995) publicaram um artigo relatando a origem dos estudos sobre a definição de argila e argilomineral, bem como propuseram suas respectivas definições por meio do relatório dos comitês de nomenclatura do AIPEA (Association Internationale Pour L'Etude des Argiles) em conjunto com CMS (The Clays Minerals Society). De acordo com estes autores, a primeira definição foi formalizada em 1546 por Agrícola, e desde então foi sendo revisada e modificada, apesar dos fundamentos envolvendo plasticidade, tamanho de partícula e dureza após queima foram mantidos por diversos autores. O termo argila é então definido por Guggenheim e Martin (1995) como um material que ocorre naturalmente, composto principalmente por minerais de granulação fina, que geralmente desenvolve plasticidade com quantidade apropriada de água, e endurecerá após secagem e queima. Embora a argila contenha filossilicatos, ela pode conter outros materiais que conferem plasticidade e dureza após secagem e queima. Fases associadas à argila podem incluir ainda materiais que não conferem plasticidade e também matéria orgânica.

Como prática comum nas indústrias cerâmicas, os materiais não plásticos são utilizados quando necessita de adequação na plasticidade da massa, ou de alguma propriedade do produto. Eles agem reduzindo a quantidade de água interpartículas ou intercadas disponíveis no produto conformado. Dentre eles cita-se o feldspato, chamote (resíduos de cerâmica após processamento térmico), areia, filito e resíduos de mineração (NORTON, 1973; VAN VLACK, 1973; MOTTA *et al.*, 2002).

Os argilominerais são os principais minerais constituintes da argila, caracterizados quimicamente como silicatos de alumínio hidratados, podendo conter magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros elementos (Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, 1959 *apud* SANTOS, 1989). Estes constituem a “fração argila” de uma massa argilosa, pois é a fração que contém as partículas de menores diâmetros, com frequência, possuindo diâmetro esférico equivalente inferior a 2 μm , por isso estes minerais apresentam uma elevada área superficial específica (SANTOS, 1989; MOTTA *et al.*, 2002).

Os argilominerais são formados basicamente por dois grupos fundamentais que apresentam folhas em arranjo hexagonal de tetraedros e folhas em arranjo

hexagonal de octaedros. Essas folhas são construídas com íons de oxigênio e íons hidroxila ao redor de cátions, principalmente, Si^{4+} e Al^{3+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , nos grupos octaédricos. Cabe ressaltar, que é muito comum a substituição isomórfica dos cátions em argilominerais. A disposição do empilhamento destas folhas, bem como o tipo de cátion existente, difere para os vários tipos de argilominerais, de onde resulta a forma, morfologia ou hábito lamelar da maioria das partículas dos argilominerais (SANTOS, 1989).

A caulinita é o argilomineral mais presente na crosta terrestre, e por isso está disponível na maioria das argilas naturais. Esta disponibilidade se deve à origem da formação deste argilomineral. O cristal é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligadas entre si através de oxigênio em comum. As camadas são ligadas por forças de Van der Waals, entre os íons O^{4-} e OH^- . A fórmula estrutural da cela unitária é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e apresenta composição percentual de $\text{SiO}_2 = 46,54\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,50\%$; $\text{H}_2\text{O} = 13,96\%$. Existe ainda uma infinidade de outros argilominerais presentes na natureza, citam-se: illita, haloisita, montmorilonita, cloritas, e outros (NORTON, 1973; SANTOS, 1989).

Deste modo, sabendo que as argilas se diferenciam em quantidades e diversidades de argilominerais e outros minerais não argilosos, é primordial caracterizá-la visando seu uso tecnológico, de modo a conhecer a variabilidade de suas propriedades.

4.2.1. Características das argilas de Campos dos Goytacazes

Campos dos Goytacazes – RJ abriga um tradicional polo de cerâmica vermelha no Brasil, em que aproximadamente 100 cerâmicas são responsáveis por consumir em torno de 5.000 m^3 de matéria-prima/dia, segundo estimativas do sindicato dos ceramistas. A abundância de argilas nesta região é devido ao transporte de sedimentos quaternários carregados pelo rio Paraíba, que forma a planície aluvial-delta (LAMEGO, 1974). Estas argilas frequentemente são denominadas segundo suas características visuais, como argila amarela, argila amarela-acinzentada, argila cinza e argila preta, ou ainda da localidade em que foram extraídas, como argila de Visconde, Itaboraí, Silva Jardim, entre outros. No entanto, é comum que estas argilas sejam classificadas no pátio da indústria como

forte ou fraca. Os termos forte e fraco referem-se à propriedade plástica da argila, sendo, portanto a argila forte considerada mais plástica e a argila fraca considerada menos plástica. Porém, estes termos são empíricos, e por muitas vezes, uma argila considerada forte em uma região é menos plástica que outra argila considerada fraca em outra região. Convém ressaltar que a plasticidade da massa cerâmica está associada à quantidade de argilominerais presentes, assim, quanto maior o teor de argilominerais, maior será a plasticidade da massa.

As argilas da baixada campista já foram caracterizadas por diversos pesquisadores, e apresentaram resultados similares. Mineralogicamente, de acordo com a Figura 2, elas contêm a caulinita como argilomineral predominante. Encontram-se também, frequentemente, a presença de alguns minerais acessórios como quartzo, mica e gibbsita e outros argilominerais, como ilita e montmorilonita, há alguns que ainda detectaram a presença de goetita e rutilo (MONTEIRO; VIEIRA, 2002, TOLEDO, 2003)

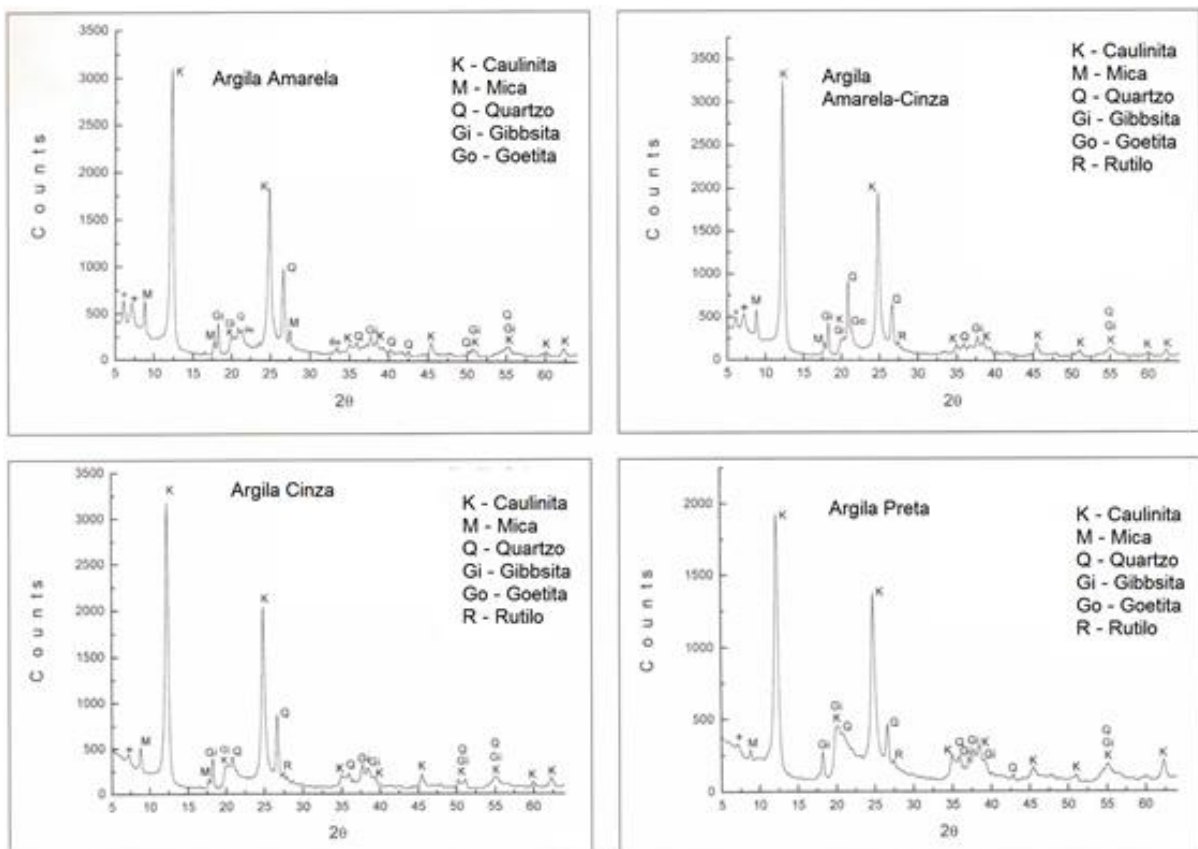


Figura 2. Difratoograma de raios X das argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro e Vieira (2002).

Em relação à composição química, como pode ser vista na Tabela 1, a mesma semelhança é observada entre as argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ. Em exceção a algumas argilas consideradas fracas pelos autores, elas contêm teor de óxido de silício < 50,00%, enquanto o óxido de alumínio é encontrado como o segundo composto mais abundante, e está presente em teores > 21,00%.

Estes óxidos, quando presentes na argila, em grande parte estão associados formando a estrutura dos argilominerais. Entretanto, o óxido de silício pode também estar presentes na forma de quartzo (SiO_2), enquanto o óxido de alumínio como constituinte da gibbsita. Por isto, o alto teor de Al_2O_3 pode estar associado à maior refratariedade deste material, necessitando assim de mais energia para consolidar as partículas na etapa de queima (MONTEIRO; VIEIRA, 2002).

Em relação aos óxidos considerados fundentes (Na_2O e K_2O) e ao óxido de ferro (Fe_2O_3), nota-se pouca variação de sua presença nas diferentes argilas, à exceção das argilas cinza e preta, quais possuem quantidades menores de Fe_2O_3 .

A composição química indica também que as argilas de Campos dos Goytacazes - RJ têm composição tipicamente caulinítica, a qual se pode confirmar nos difratogramas (Figura 2) e análise térmica (Figura 3). Esta dedução pode ser feita por meio da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, em que a caulinita teórica possui valor de 1,18 para esta relação. Portanto, em argilas cauliníticas, quanto mais próximo deste valor, maior será a quantidade deste argilomineral.

Em relação à perda ao fogo, nota-se pouca variação entre as argilas, em que com frequência estão maiores que 12%, à exceção da argila fraca 2. A perda ao fogo destas argilas está associada, sobretudo à desidroxilação do argilomineral caulinita, e também dos minerais gibbsita e goetita (VIEIRA, 2001).

Tabela 1. Composição química das argilas de Campos dos Goytacazes.

Argilas	Composição								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	PF
Forte 2 ⁽¹⁾	46,42	27,90	09,10	01,32	00,22	00,71	01,67	00,36	11,96
Forte 3 ⁽¹⁾	43,21	29,21	09,38	01,47	00,24	01,13	01,45	00,53	12,72
Forte 4 ⁽¹⁾	43,53	31,60	08,64	01,29	00,13	00,75	01,26	00,32	12,47
Forte 5 ⁽³⁾	42,09	30,90	10,92	01,28	00,13	00,74	01,04	00,32	12,55
Forte 6 ⁽⁴⁾	41,42	31,22	06,43	00,08	00,05	00,22	00,80	00,22	17,12

Forte 7 ⁽⁴⁾	42,27	30,14	06,42	00,77	00,06	00,27	01,16	00,32	15,06
Forte 8 ⁽⁴⁾	40,63	30,17	05,10	00,79	00,15	00,36	00,84	00,56	18,65
Fraca 2 ⁽²⁾	53,45	22,67	09,05	01,17	00,45	00,83	02,02	00,57	09,52
Fraca 3 ⁽⁴⁾	41,08	27,76	09,94	00,82	00,07	00,44	01,16	00,38	15,67
Fraca 4 ⁽⁴⁾	40,66	30,30	08,41	00,83	00,06	00,31	01,10	00,30	16,01
Fraca 5 ⁽⁴⁾	39,25	27,82	09,92	00,85	00,14	00,44	01,16	00,32	16,13
Amarela ⁽⁵⁾	44,70	29,03	09,15	01,34	00,28	01,09	01,55	00,40	12,11
Cinza ⁽⁵⁾	46,73	32,42	04,00	01,50	00,19	00,66	01,19	00,41	12,79
Preta ⁽⁵⁾	45,18	31,32	03,82	01,18	00,30	00,45	00,62	00,37	16,63
Amarela- acinzentada ⁽⁵⁾	44,07	29,97	09,15	01,36	00,22	01,04	01,44	00,47	12,03

⁽¹⁾SOUZA *et al.* (2005).

⁽²⁾SOUZA; HOLANDA (2012).

⁽³⁾MILHEIRO *et al.* (2005).

⁽⁴⁾MONTEIRO; VIEIRA (2004).

⁽⁵⁾VIEIRA (2001).

A análise termogravimétrica (TG), representada graficamente na Figura 3, confirma os resultados previstos por meio da composição química e mineralógica. Nota-se a presença da caulinita como argilomineral predominante, devido à alta perda de massa em temperaturas entre 425 °C a 550 °C, faixa de temperatura esta responsável pela desidroxilação dos argilominerais. Verificam-se alguns picos em temperaturas em torno de 260 °C, constatando a presença de alguns hidróxidos, como gibbsita (Al(OH)₃) e goethita (α -FeO.OH), associados à elevação da perda ao fogo.

Ainda de acordo com a Figura 3, constata-se que as argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ possuem comportamento térmico, analisado por meio da análise térmica diferencial (ATD), semelhante. Nota-se a presença de picos endotérmicos nas temperaturas em torno de 60 °C, característicos da perda de água livre, e em 260 °C, provavelmente devido à decomposição da gibbsita e goethita. Verifica-se a ausência de picos endotérmicos na temperatura próxima a 573 °C, portanto, nota-se que nas argilas de Campos dos Goytacazes – RJ não é característico a presença excessiva do mineral quartzo.

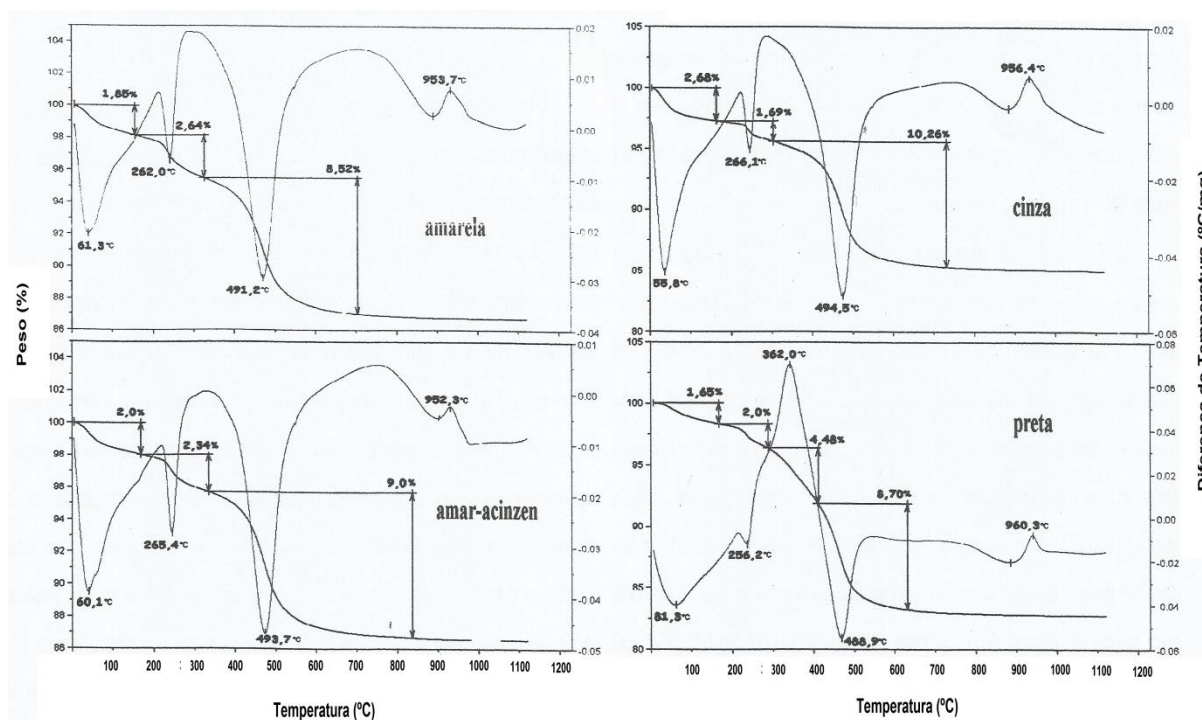


Figura 3. Curvas ATD/TG das argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Vieira (2001).

É possível observar na Tabela 2 que as argilas de Campos dos Goytacazes - RJ possuem limites de plasticidade (LP) bastante próximos, inclusive entre as argilas fortes e fracas. Este parâmetro indica a quantidade mínima de água necessária para conformar o produto. O índice de plasticidade (IP) está associado à faixa entre a consistência plástica e líquida ($IP = LL - LP$), ou seja, quanto maior esta faixa, melhor é para o processamento, pois permite maiores variações no teor de água na etapa de conformação sem influenciar significativamente na consistência plástica da massa (VIEIRA; SÁNCHEZ; MONTEIRO, 2008).

Marsigli e Dondi (1997) sugerem valores de LL e IP para os comportamentos ótimo e aceitável na extrusão. Para tanto, eles determinam que o IP deva variar entre 15% e 25%, enquanto o LP deve variar entre 18% a 25%. Desta forma, percebe-se que as argilas de Campos estão fora destas faixas, indicando a possível problemática no processamento do material.

Como supracitado, esta característica deve-se à predominância do argilomineral caulinita na massa composta pelas argilas de Campos dos Goytacazes - RJ. Ressalta-se que a caulinita é o argilomineral com menor área superficial específica, e portanto, dentre os argilominerais, é considerada a menos plástica

(SANTOS, 1989). No entanto, as argilas de Campos são excessivamente plásticas por possuírem elevadas quantidades de argilominerais (VIEIRA, 2001).

Tabela 2. Limites de Atterberg das argilas de Campos dos Goytacazes

Argilas	Limites de Atterberg		
	LP (%)	LL (%)	IP (%)
Amarela ⁽¹⁾	29	62	33
Amarela – acinzentada ⁽¹⁾	30	69	39
Cinza ⁽¹⁾	30	64	34
Preta ⁽¹⁾	28	64	36
Forte 1 ⁽²⁾	32	60	28
Forte 2 ⁽³⁾	30	68	38
Forte 3 ⁽³⁾	25	69	44
Forte 4 ⁽³⁾	30	67	37
Fraca 1 ⁽²⁾	26	49	23
Fraca 2 ⁽³⁾	29	65	36
Fraca 3 ⁽³⁾	29	69	40
Fraca 4 ⁽³⁾	28	66	38

⁽¹⁾ VIEIRA (2001).

⁽²⁾ VIEIRA; PINHEIRO (2011)

⁽³⁾ MONTEIRO; VIEIRA (2004)

A Figura 4 contém a posição das argilas amarela, amarela-acinzentada, cinza e preta no diagrama de Winkler. Verifica-se que a argila amarela é a única das argilas que se encontra em uma das regiões apropriada para fabricação de produtos de cerâmica vermelha, ainda assim, é a região associada à fabricação de produtos com dificuldades de conformação. As demais argilas localizam-se acima desta região, por possuírem granulometria essencialmente fina, associada aos argilominerais. Desta forma, eventuais formulações envolvendo quaisquer destas argilas não seriam capazes de adequá-las em nenhuma das regiões apropriadas à fabricação de cerâmica vermelha. Visto que para isto, dever-se-ia adicionar matérias-primas com granulometria mais grosseira, a fim de melhorar o processamento.

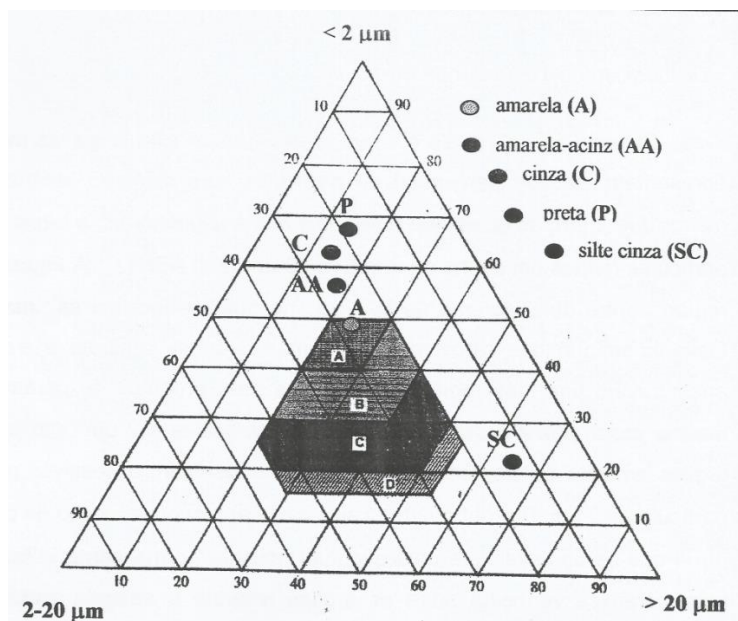


Figura 4. Distribuição de tamanho de partículas das argilas de Campos dos Goytacazes localizadas no diagrama de Winkler.

Fonte: Vieira (2001).

Monteiro e Vieira (2002) avaliaram as propriedades tecnológicas das argilas amarela, amarela-acinzentada, cinza e preta. Na Figura 5, qual contém os valores de absorção de água (AA) para estas argilas, nota-se que apenas a argila cinza atingiu o valor de AA requerido pela norma brasileira (NBR 15310) para a temperatura de 950 °C, qual é utilizada para fabricação de telhas. Assim, verifica-se que as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ têm dificuldade de atingir o valor de AA que a NBR 15310 estabelece.

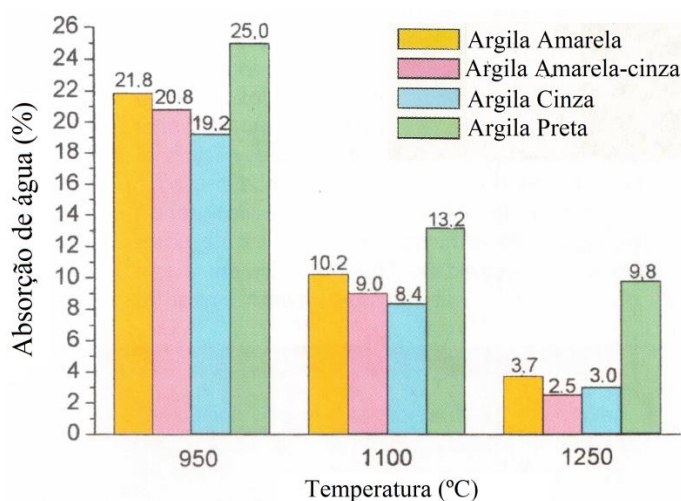


Figura 5. Absorção de água das argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Vieira (2002).

A retração linear de queima (RL), avaliada por Monteiro e Vieira (2002), para as mesmas argilas, está representada na Figura 6. É possível notar que nenhuma das argilas atingiu o valor mínimo que sugere Más (2002), que é de 2%. A elevada retração linear de queima das argilas de Campos dos Goytacazes – RJ é devido à quantidade elevada de perda ao fogo, como consequência do elevado teor de argilominerais e de hidróxidos. A elevada RL prejudica os produtos, devido ao fato da maior probabilidade de ocorrência de trincas, e também de manter o padrão dimensional requerido. Inclusive, Vieira (2001) relatou que a argila preta quando queimada em 1100 °C e 1250 °C foi verificada a presença de trincas que impossibilitaram o ensaio de tensão de ruptura à flexão.

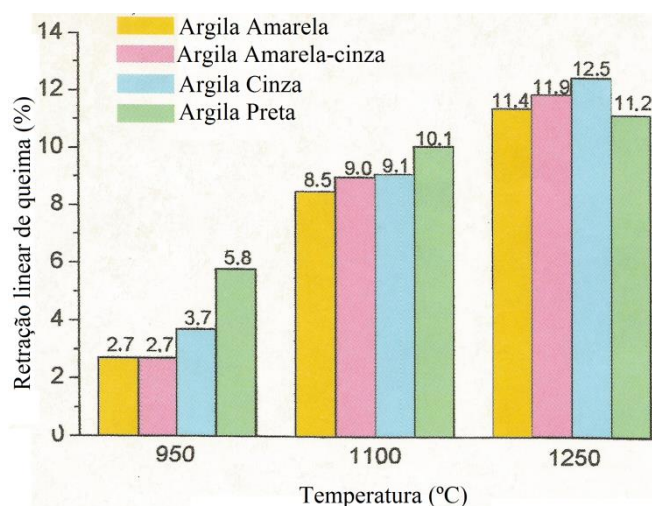


Figura 6. Retração linear de queima das argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Vieira (2002).

Ainda em relação às argilas estudadas por Monteiro e Vieira (2002), a resistência mecânica avaliada por eles, por meio da tensão de ruptura à flexão, está representada na Figura 7. Santos (1989) sugere que valores de ruptura à flexão para telhas, deve ser maior que 65 kgf/cm², ou 6,37 MPa. Deste modo, verifica-se que todas as argilas atingiram este valor recomendado, desde a temperatura de 950 °C. Concluindo que as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ têm deficiências que dificultam a obtenção de produtos, principalmente as telhas, que possam atender as propriedades de AA e RL, não sendo observada esta dificuldade para a RM.

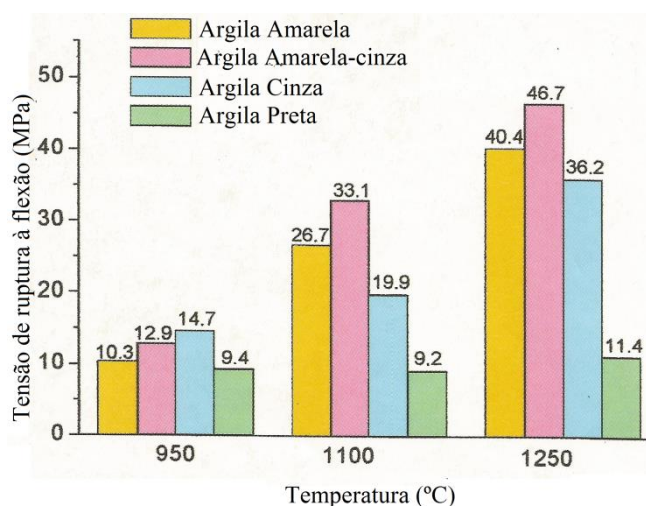


Figura 7. Tensão de ruptura à flexão das argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Vieira (2002).

Toledo (2003) também realizou uma pesquisa envolvendo a caracterização de argilas de Campos dos Goytacazes – RJ. Neste trabalho foram extraídas amostras de jazidas já exploradas por indústrias cerâmicas da região do município de Campos dos Goytacazes – RJ e estas amostras eram provenientes de quatro diferentes jazidas. Em relação à composição mineralógica, Toledo (2003) quantificou as fases cristalinas, por meio do método de Rietveld, e obteve fração mássica, representada na Tabela 3. Desta forma, esta análise reafirma o padrão mineralógico apresentado pelas argilas de Campos dos Goytacazes, confirmado a presença majoritária do argilomineral caulinita como constituinte mineral, seguido do quartzo, anatásio e gibbsita.

Tabela 3. Principais fases cristalinas e frações relativas de massa obtidas do refinamento de Rietveld.

Fase Cristalina	Fração Massa (%)
Calinita	85,75 ± 0,74
Quartzo	5,45 ± 2,97
Anatásio	5,16 ± 4,95
Gibbsita	3,64 ± 6,36

Fonte: Toledo (2003)

4.2.2. Características das massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes

Monteiro, Sánchez e Vieira (2004) realizaram um estudo de caracterização e comparação entre massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes – RJ utilizadas para fabricação de telhas. Assim, dispuseram-se de três distintas massas cerâmicas, denominadas de B1, B2 e B3. Sendo que a B1 é uma mistura entre duas argilas, chamadas de forte e fraca. A B2 é composta pela mesma mistura das duas argilas referentes à massa B1 com adição de 3% de resíduo gerado no processo de produção de *coke*. E a terceira massa cerâmica, denominada B3, é composta por outra argila denominada forte, também oriunda da região de Campos dos Goytacazes – RJ com adição de 10% de areia.

Os resultados de difração de raios X destas massas cerâmicas estão dispostos na Figura 8. As três massas contêm as mesmas estruturas minerais cristalinas, qual foram identificadas pelos picos de difração. O argilomineral presente é a caulinita, e também é verificada a ocorrência de gibbsita, mica e quartzo, que está de acordo com os resultados encontrados para as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ, Figura 2.

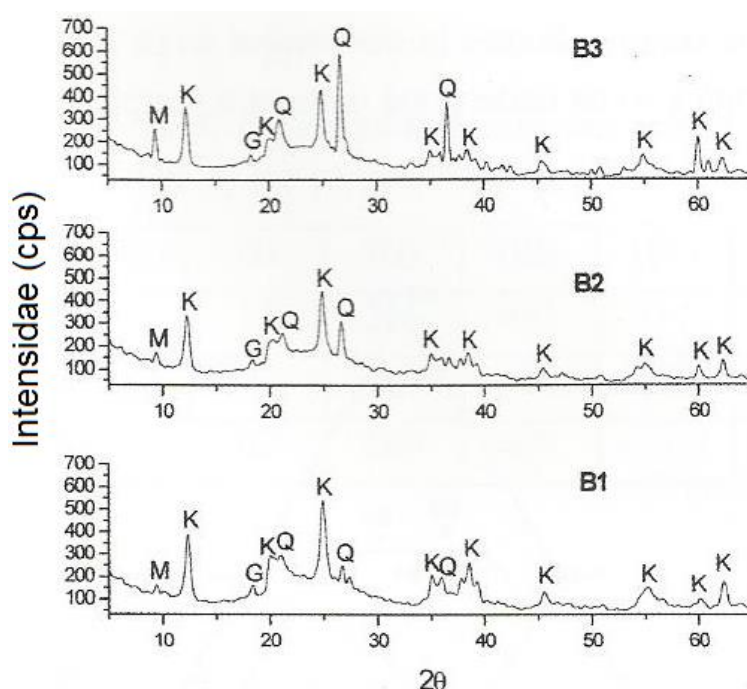


Figura 8. DRX das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

A composição química das massas B1, B2 e B3, representada na Tabela 4, indica a similaridade com as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ, Tabela 1. Como esperado, o constituinte predominante é o SiO_2 , seguido de Al_2O_3 . O baixo teor de SiO_2 e o alto teor de Al_2O_3 , quando associados ao alto valor de perda ao fogo, indicam quantidade elevada de argilomineral, e baixa quantidade de quartzo. No entanto, Monteiro, Sanchez e Vieira (2004) ressaltam que deve-se considerar que nem toda alumina presente na massa cerâmica está associada aos argilominerais, como visto na Figura 8. Ainda de acordo com a Tabela 4, nota-se o alto teor de óxido de ferro nas massas B1 e B2, qual se compara ao das argilas de Campos dos Goytacazes – RJ, Tabela 1.

Segundo Monteiro, Sanchez e Vieira (2004), os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) quando presentes na massa argilosa estão associados a carbonatos de cálcio e/ou magnésio. Logo, como verificado na Figura 8, há ausência de picos relativos à esses minerais nas massas de Campos dos Goytacazes – RJ. Portanto, como era esperado, as massas deste estudo possuem baixos teores de CaO e MgO .

Em referência aos óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O), Tabela 4, verifica-se o baixo teor destes óxidos em todas as massas, quando comparados com argilas utilizadas para produção de produtos de reconhecida qualidade técnica (Tabela 6). Estes óxidos são capazes de atuar reduzindo a temperatura de formação de fase líquida no processo de sinterização, indicando, portanto, que a queima destas massas deve ser efetuada em temperaturas mais altas para alcançar os valores das propriedades requeridas, especialmente a absorção de água, que deve ser menor que 20% (NBR 15310).

A perda ao fogo indica, sobretudo, a quantidade de argilominerais presente na massa cerâmica. Apesar da desidroxilação da gibbsita e da goetita, minerais estes presentes nas argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ, e da combustão da matéria orgânica contribuirão também para a perda ao fogo, suas parcelas na participação da perda ao fogo é essencialmente menor que a da desidroxilação dos argilominerais, em vista de sua grande quantidade presente nas argilas. Portanto, corroborando com os resultados presentes na Tabela 1, verifica-se a alta perda ao fogo das massas cerâmicas (Tabela 4) utilizando argilas de Campos dos Goytacazes – RJ.

Tabela 4. Composição química de massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes para produção de telhas⁽¹⁾.

Massas	Composição Química (%)								Perda ao fogo
	Cerâmicas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	
B1	42,56	29,29	09,15	01,40	01,42	00,53	00,22	01,05	11,60
B2	43,38	28,74	10,61	01,32	01,47	00,42	00,42	01,03	12,14
B3	49,25	27,98	03,45	01,07	00,62	00,36	00,28	00,39	14,65

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

Monteiro, Sanchez e Vieira (2004) determinaram a distribuição de tamanho de partículas das três massas cerâmicas (B1, B2 e B3) e as posicionaram no diagrama de Winkler. (Figura 9). Assim, concluíram que as três massas possuíam excessiva quantidade da fração relativa aos argilominerais (< 2 µm), confirmando a análise prevista por meio da composição química, sendo que estes resultados corroboram com os encontrados para as argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ, já que estas massas foram elaboradas utilizando argilas desta região. Repara-se que apenas a massa B1 situa-se dentro da região apropriada para fabricação de telhas, sendo que as outras duas massas (B2 e B3) não estão localizadas em qualquer região apropriada para fabricação de cerâmica vermelha. Fato este devido às argilas de Campos dos Goytacazes – RJ possuírem excessiva fração relativa aos argilominerais, conferindo alta plasticidade para as massas cerâmicas. Os autores supracitados ressaltam que estas características causam dificuldades de conformação das peças e aumento da retração linear de secagem e de queima.

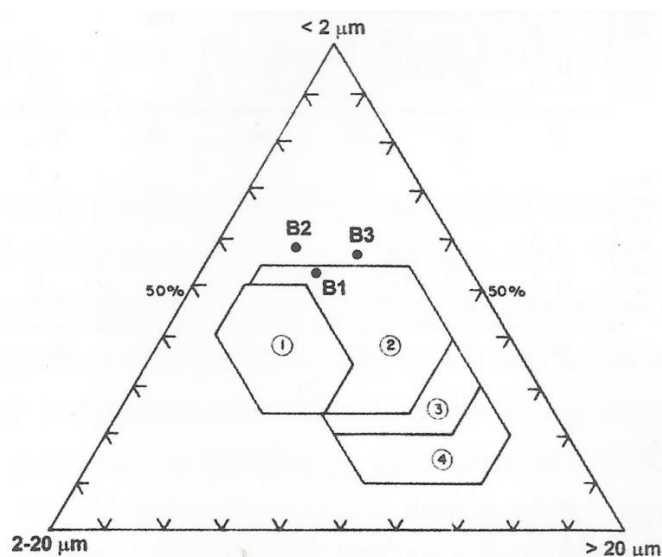


Figura 9. Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes localizadas no diagrama de Winkler.

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

Ainda de acordo com Monteiro, Sanchez e Vieira (2004), os resultados encontrados por eles em relação aos limites de Atterberg para as massas B1, B2 e B3 estão dispostos na Tabela 5. Estes resultados confirmam a análise prevista pela distribuição de tamanho de partículas (Figura 9). A plasticidade da massa cerâmica está relacionada com o teor relativo de argilominerais presente, assim, quanto maior este teor, maior será a plasticidade da massa. Portanto, de acordo com estes autores, verifica-se que os limites de plasticidade (LP) das três massas cerâmicas são considerados altos para produção de cerâmica vermelha. Isto pode acarretar algumas dificuldades no processo produtivo, como a maior necessidade de água para conformação de produtos, mais energia consumida na etapa de secagem e também de queima.

Tabela 5. Limites de Atterberg para as massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes

Massas Cerâmicas	Limite de plasticidade	Limite de liquidez	Índice de plasticidade
B1	29	65	35
B2	31	66	35
B3	30	71	41

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

Monteiro, Sanchez e Vieira (2004) realizaram ainda as análises termogravimétrica (Figura 10) e termodiferencial (Figura 11), e constataram a presença gibbsita e do argilomineral caulinita nas três massas cerâmicas. Aliado a isto, não foram observados picos relativos à transformação alotrópica do quartzo, indicando que nas argilas de Campos dos Goytacazes – RJ há pouca quantidade de quartzo.

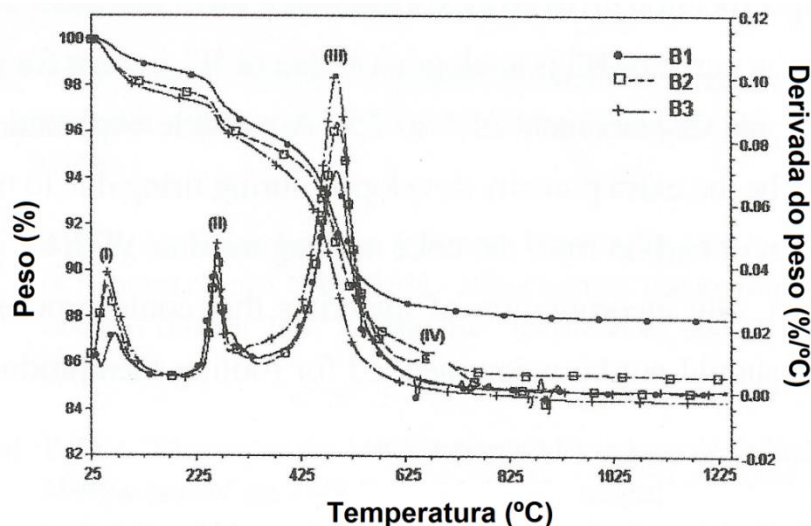


Figura 10. TG/DTG das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

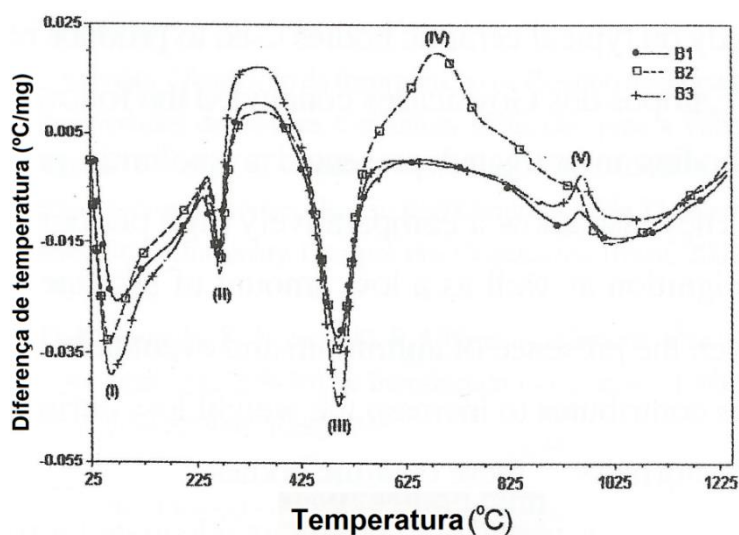


Figura 11. ATD das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

Em relação às propriedades analisadas por Monteiro, Sanchez e Vieira (2004), determinaram-se a curva de gresificação para as massas cerâmicas, cuja análise considera-se a absorção de água e retração linear de queima em função da temperatura de queima (Figura 12). Deste modo, confirmaram que o alto teor de argilominerais, o baixo teor de óxidos fundentes e a presença de gibbsita contribuíram para a dificuldade das massas em alcançar o valor de absorção de água requerido pela norma brasileira (NBR 15310). Em relação à retração linear de queima, verificou-se que a massa B2 não atendeu a máxima retração considerada adequada, qual é de 2% (MÁS, 2002) para todas as temperaturas, a massa B1 atendeu a recomendação apenas acima de 900 °C e a B3 acima de 975 °C.

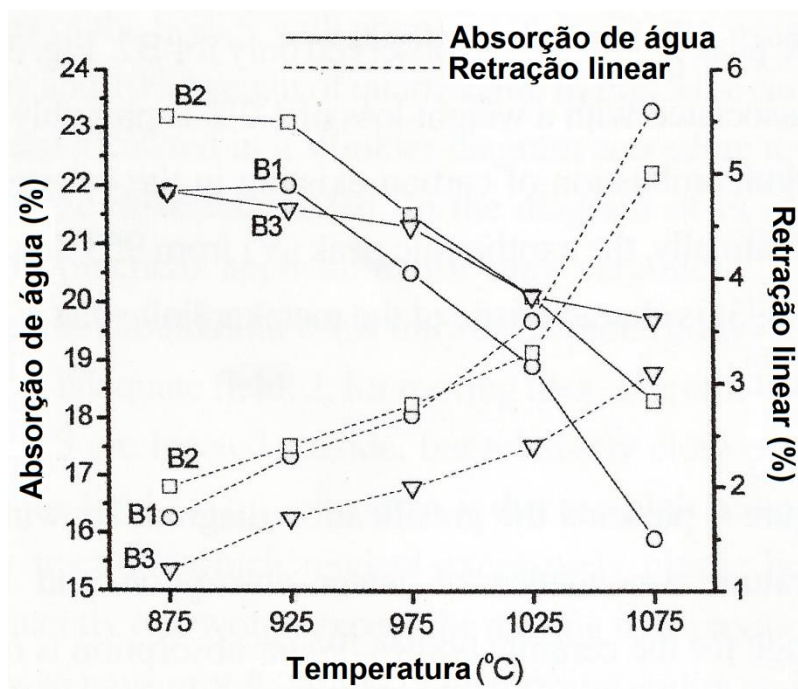


Figura 12. Diagrama de gresificação das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes.

Fonte: Monteiro; Sanchez; Vieira (2004).

Outro trabalho envolvendo a caracterização de massas cerâmicas do município de Campos dos Goytacazes – RJ foi estudado por Xavier (2006). Neste trabalho, os resultados da caracterização da massa cerâmica corroboram com o padrão encontrado nas massas cerâmicas de Monteiro, Sanchez e Vieira (2004).

Em relação à distribuição granulométrica, Xavier (2006) classificou-a segundo a ABNT 6502 (1995) como argila siltosa pouco arenosa, contendo 53% de fração argila, 31% de fração silte, e 16% de fração areia. Ao comparar-se com o diagrama

de Winkler na Figura 9, verifica-se que esta distribuição granulométrica está apropriada para fabricação de telhas, no entanto, está próxima ao limite superior da fração argila. Como consequência, foi verificado que o LP para esta massa cerâmica situou-se em 29%, enquanto o LL em 59%, conferindo um IP de 30%, valores estes quando comparados pelos sugeridos por Heystek (1969) situam-se na região de extrusão aceitável. Em relação à composição química, Xavier (2006) encontrou a mesma tendência das massas argilosas de Campos dos Goytacazes - RJ, em que o teor de SiO_2 foi de 42,30%, de Al_2O_3 foi de 32,00%, de Fe_2O_3 foi de 06,87%, de CaO foi de 00,20%, de MgO foi de 00,70%, de Na_2O foi de 00,04%, de K_2O foi de 00,94%, de TiO_2 foi de 01,24% e de perda ao fogo foi de 15,40%. A caracterização mineralógica realizada por Xavier (2006) por meio da difração de raios X e análises térmicas indicou a presença de caulinita, illita, gibbsita e goethita. Todos estes resultados estão de acordo com os encontrados por Monteiro, Sanchez e Vieira (2004) e Vieira, Soares e Monteiro (2003), retratando deste modo que as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ tendem a seguir um mesmo padrão de teor e composição mineralógica.

O baixo desempenho das propriedades avaliadas das massas cerâmicas utilizando argilas de Campos dos Goytacazes deve-se aos seguintes fatores, o alto teor de argilominerais provoca alta perda ao fogo, e consequente aumento de porosidade, o baixo teor de óxidos fundentes não auxilia na redução de temperatura para formação de fase líquida, prejudicando a sinterização, e a presença da gibbsita também contribui para o aumento da perda ao fogo, bem como o aumento da refratariedade da massa cerâmica, necessitando de mais energia para consolidar as partículas (MONTEIRO; SANCHEZ; VIEIRA, 2004).

Ribeiro (2010) também realizou a caracterização de uma massa cerâmica utilizada para fabricação de cerâmica vermelha no município de Campos dos Goytacazes – RJ. Mineralogicamente, foram detectadas a presença de caulinita, quartzo, montmorilonita, gibbsita, goetita e mica muscovita. A montmorilonita foi detectada em picos de baixa intensidade, em que possivelmente participam em proporções mínimas na massa cerâmica. A análise termogravimétrica confirmou a presença destes minerais, por meio da perda de massa verificada no pico da DTG em 498,3 °C, responsável pela desidroxilação da caulinita e em 266,3 °C obteve outro pico endotérmico, devido à eliminação da água dos hidróxidos (goethita e gibbsita).

Em outros trabalhos, Vieira (2001) e Vieira, Soares e Monteiro (2003) caracterizaram argilas e massas cerâmicas provenientes de Campos dos Goytacazes - RJ, e as compararam com outra argila, denominada taguá, e massas cerâmicas, sendo elas de Santa Catarina, Piauí e Portugal, que já são reconhecidas por suas características ótimas para fabricação de cerâmica vermelha, a fim de identificar deficiências nas argilas campistas que prejudicam o desempenho dos produtos cerâmicos.

Nota-se que a quantidade relativa do óxido de silício da argila taguá e das massas cerâmicas de Santa Catarina, Portugal e Piauí (Tabela 6) é superior ao das argilas de Campos dos Goytacazes – RJ (Tabela 1) e da massa cerâmica de Campos (Tabela 4), contrariamente ao teor de óxido de alumínio, qual é inferior. Isto indica que há maior teor de argilominerais nas argilas campistas, devido à relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, fato este que pode ser confirmado analisando a perda ao fogo, que é menor na argila Taguá e nas massas cerâmicas de Santa Catarina, Portugal e Piauí.

Nas argilas de Campos dos Goytacazes – RJ e da massa cerâmica de Campos, os teores de óxidos fundentes, que são derivados dos metais alcalinos (K_2O e Na_2O), apresentam valores bem inferiores à argila Taguá, dita como argila fundente e reconhecida por suas características ótimas para fabricação de telhas, e das massas cerâmicas de Santa Catarina, Portugal e Piauí. Estes óxidos fundentes são encontrados como minerais acessórios nestas argilas, e são capazes de melhorar o processamento. Um material dito fundente tem a capacidade de reduzir a temperatura de formação de fase líquida (principal mecanismo de sinterização na cerâmica vermelha), favorecendo a resistência mecânica da peça queimada. Isto se deve à capacidade destes óxidos alcalinos em produzirem eutéticos com os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) (RIELLA; FRANJNDLICH; DURAZZO, 2002).

Em se tratando da perda ao fogo, verifica-se que as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ (Tabela 1) possuem perda ao fogo mais elevada que da argila taguá e das massas cerâmicas de Santa Catarina, Piauí e Portugal. Como dito anteriormente, a elevada perda ao fogo das argilas de Campos dos Goytacazes – RJ é consequência do maior teor de argilominerais e dos hidróxidos gibbsita e goetita. Desta forma, quantidade elevada de argilominerais infere em alta plasticidade e elevada perda ao fogo e retração de queima. Por consequência, resulta em maior gasto energético para realizar a secagem, além do fato da maior

probabilidade de causar defeitos nas peças, como trincas de secagem e de queima (MÁS, 2002).

Tabela 6. Composição química da argila Taguá ⁽¹⁾ e das massas cerâmicas de Campos⁽²⁾, Santa Catarina⁽²⁾, Piauí⁽²⁾ e Portugal⁽²⁾.

Composição	Taguá	Campos	Santa Catarina	Piauí	Portugal
SiO ₂	66,47	44,56	68,35	61,39	63,94
Al ₂ O ₃	12,76	29,64	15,60	19,74	18,68
Fe ₂ O ₃	04,57	09,21	05,96	06,93	06,05
TiO ₂	00,55	01,44	01,17	01,11	00,76
K ₂ O	03,01	01,41	01,36	02,20	02,82
Na ₂ O	03,24	00,51	00,23	00,23	00,32
CaO	00,35	00,24	00,14	00,14	00,09
MgO	02,31	01,10	00,71	00,71	01,56
Perda ao fogo	04,21	11,43	05,83	05,83	05,57

⁽¹⁾ Vieira (2001).

⁽²⁾ Vieira, Soares e Monteiro (2003).

A Figura 13 contém os difratogramas de raios X das massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal, e a Figura 14 contém o difratograma de raios X da argila taguá. Nota-se que, logicamente, na massa cerâmica de Campos são observados os picos relativos aos mesmos minerais encontrados nas próprias argilas da região, identificados na Figura 2. Na massa de Santa Catarina, nota-se a composição mineralógica simples, composta apenas por caulinita e quartzo, enquanto que nas massas de Portugal e Piauí foram observados além de caulinita e quartzo, a presença de picos de difração característicos de mica/ilita. Na argila taguá foram encontrados picos mais intensos relativos aos argilominerais ilita e caulinita, e ao mineral quartzo, enquanto que os outros minerais, dolomita, calcita e hematita encontram-se com picos menos intensos.

Portanto, verifica-se que a diferença da massa cerâmica de Campos para as outras, em termos de composição mineralógica, é a presença da gibbsita. Este mineral atua aumentando a refratariedade e perda ao fogo da massa cerâmica, devido à sua desidroxilação em 260 °C, ele transforma-se em alumina. A alumina,

por sua vez, é considerada refratária e inerte na temperatura de queima para cerâmica vermelha. Isto, em conjunto com outros fatores, justifica o pior desempenho apresentado nas massas cerâmicas de Campos, conforme será visto a seguir.

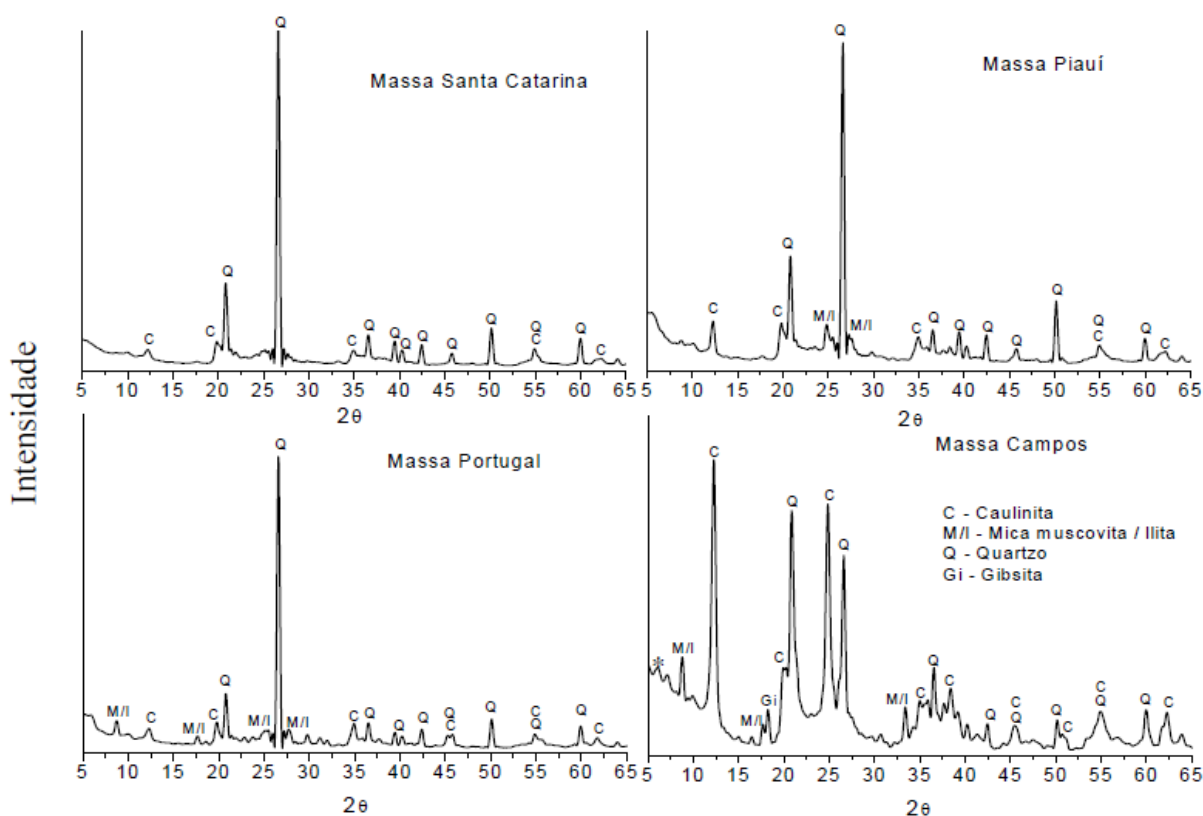


Figura 13. Difratoograma de raios X das massas cerâmicas de Campos, Portugal, Santa Catarina e Piauí.

Fonte: VIEIRA; SOARES e MONTEIRO (2003).

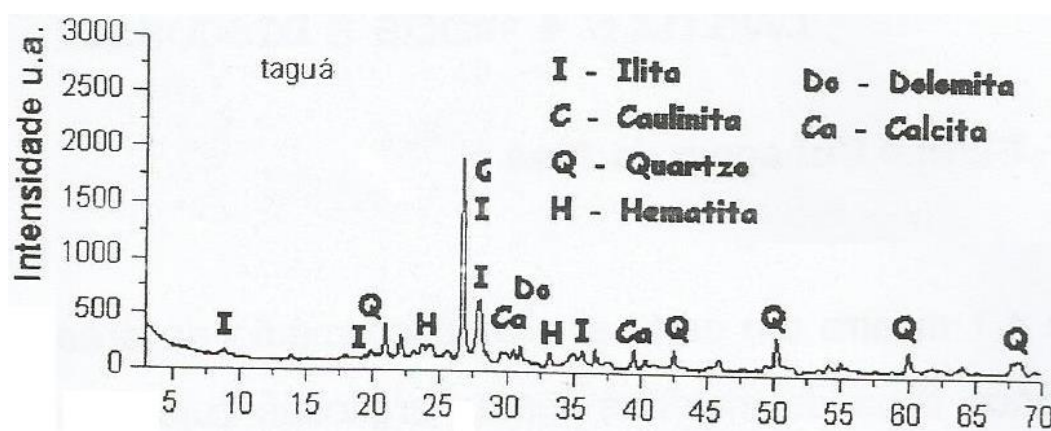


Figura 14. Difratoograma de raios X da argila taguá.

Fonte: VIEIRA (2001).

Na Figura 15 está representada as curvas TG, enquanto que a Figura 16 está representada as curvas ATD das massas cerâmicas de Campos, Portugal, Santa Catarina e Piauí. Verifica-se, por meio destas figuras, a conformidade com os resultados da composição química e mineralógica. Portanto, constata-se que, as diferenças mais pronunciadas nas massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes - RJ em comparação com as outras massas cerâmicas que já são reconhecidas por sua utilização em produtos de qualidade técnica superior, é a presença dos hidróxidos gibbsita e goetita, e ao maior teor do argilomineral caulinita e menor teor do mineral quartzo nas massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes – RJ. A desidratação da caulinita em temperaturas entre 425 °C e 550 °C acarreta em perda de massa, qual pode ser verificada por meio da TG e por meio da ATD, enquanto que o quartzo sofre a transformação alotrópica em 573 °C, caracterizando um pico endotérmico, qual não foi constatado nas argilas de campos.

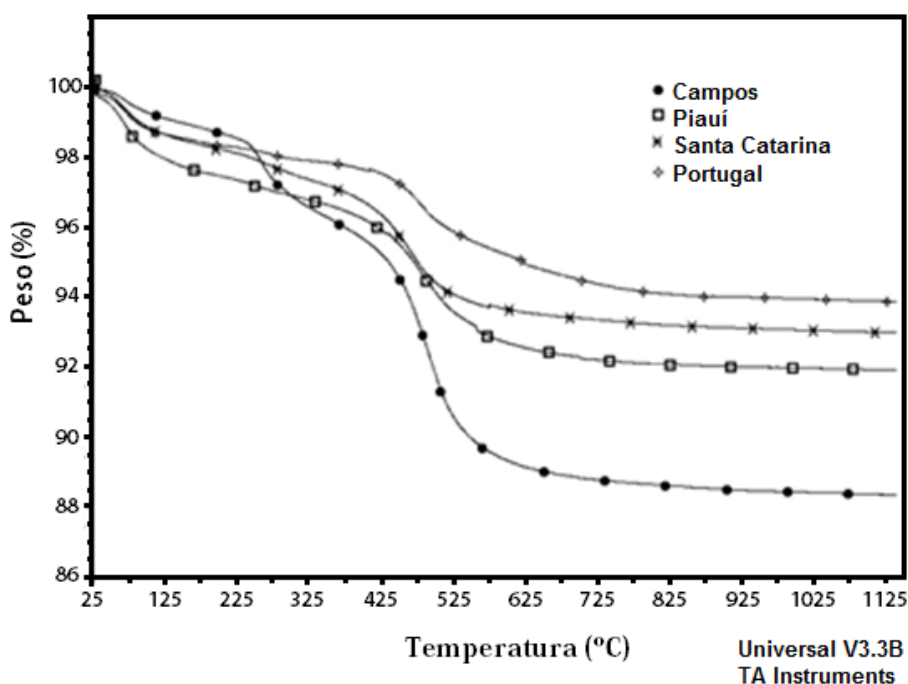


Figura 15. Curvas TG das massas cerâmicas de Campos, Piauí, Santa Catarina e Portugal.

Fonte: Vieira; Soares; Monteiro (2003).

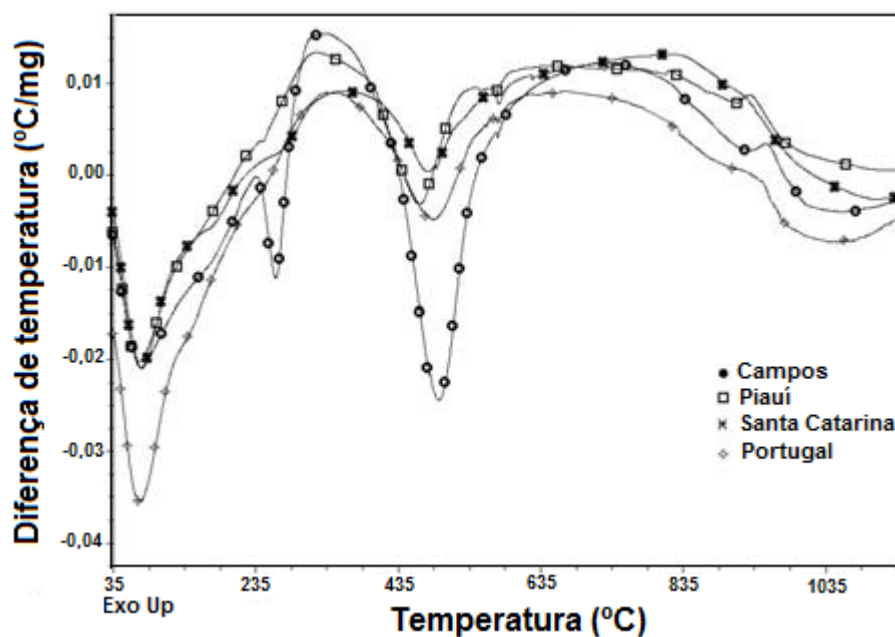


Figura 16. Curvas ATD das massas cerâmicas de Campos, Piauí, Santa Catarina e Portugal.

Fonte: Vieira; Soares; Monteiro (2003).

Vieira, Soares e Monteiro (2003) determinaram a distribuição granulométrica das massas cerâmicas de Campos, Piauí, Santa Catarina e Portugal e as posicionaram no diagrama de Winkler (Figura 17). Nota-se que a massa cerâmica de Campos possui fração argilomineral >50%, valor este superior aos encontrados para as massas de Piauí, Santa Catarina e Portugal. Este resultado está de acordo com as análises discutidas anteriormente, onde demonstram que as argilas de Campos dos Goytacazes – RJ possuem alto teor de argilominerais. Uma das características das argilas com alto teor de argilominerais é seu elevado limite de plasticidade (LP). Assim, a massa de Campos possui LP (Tabela 7) maior que as outras massas. Apesar da vantagem da ocorrência de menor desgaste dos equipamentos por parte das argilas mais plásticas durante a conformação, há outras desvantagens concorrentes. Cita-se a maior facilidade de secagem, demandando menos tempo; maior gasto energético para realizar a queima, devido ao maior teor de argilominerais, há o maior consumo de energia durante a desidroxilação; e por fim, a menor probabilidade da ocorrência de defeitos como trincas de secagem, como consequência do menor conteúdo de água nas massas conformadas, e também de queima, devido à elevada perda ao fogo provocada pela presença dos argilominerais.

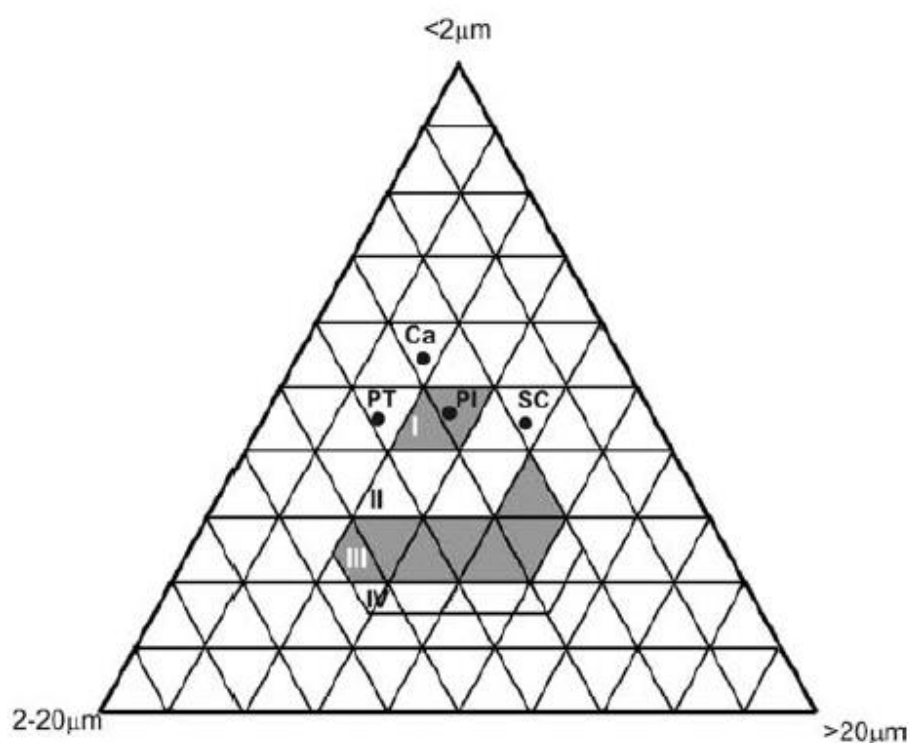


Figura 17. Distribuição de tamanho de partículas das massas cerâmicas no diagrama de Winkler. Ca: Campos, PT: Portugal, PI (Piauí) e SC (Santa Catarina).
Fonte: Vieira; Soares; Monteiro (2003).

Tabela 7. Limites de Atterberg para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.

Massas Cerâmicas				
Plasticidade	Campos	Santa Catarina	Piauí	Portugal
LP	29	25	23	20
LL	64	51	49	39
IP	25	26	26	19

Fonte: Vieira; Soares; Monteiro (2003).

Vieira, Soares e Monteiro (2003) ao avaliarem as propriedades pós-queima das massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal, foram capazes de identificar deficiências na massa de Campos quando verificaram seu baixo desempenho de algumas propriedades e compararam a composição mineralógica entre as massas. Para tanto, observa-se que a massa cerâmica de Campos obteve o maior valor para absorção de água (Figura 18) dentre todas as massas, assim como a retração linear de queima (Figura 19). Deste modo, concluíram que a massa de Campos possui composição mineralógica com excessivo percentual de

argilominerais e gibbsita. Isto por sua vez, influencia na composição química, caracterizando o baixo teor de SiO_2 e alto teor de Al_2O_3 da massa de Campos.

Observa-se, no entanto, que a massa cerâmica de Campos possui os melhores valores de resistência mecânica medida por meio da tensão de ruptura à flexão (Figura 20) em comparação às outras massas. Vieira, Soares e Monteiro (2003) explicam, que possivelmente isso deve-se ao menor teor de quartzo nesta massa. Sabe-se que o quartzo sofre transformação alotrópica em $573\text{ }^\circ\text{C}$, podendo causar microtrincas e como consequência a redução da resistência mecânica.

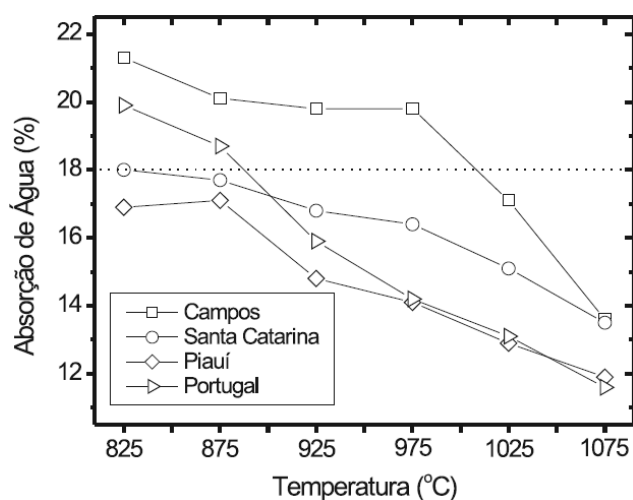


Figura 18. Absorção de água para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.

Fonte: Vieira; Soares; Monteiro, (2003).

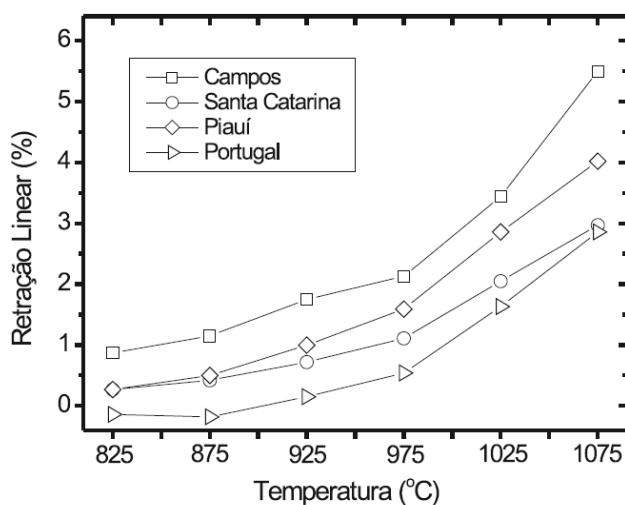


Figura 19. Retração linear de queima para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.

Fonte: Vieira; Soares; Monteiro, (2003).

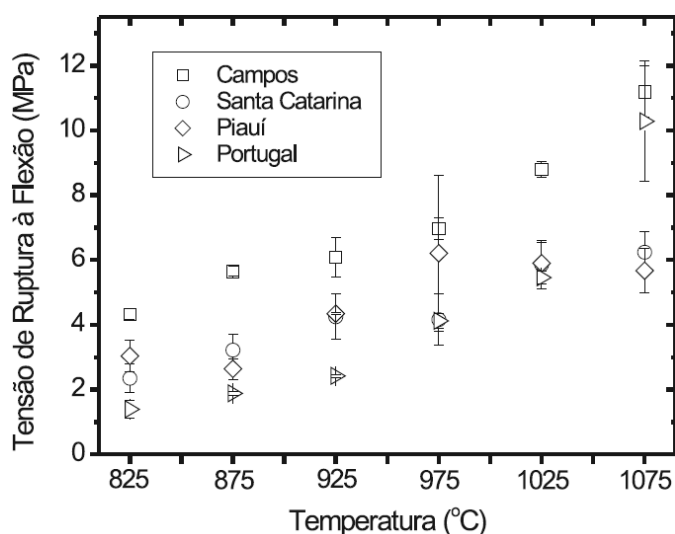


Figura 20. Tensão de ruptura à flexão para as massas cerâmicas de Campos, Santa Catarina, Piauí e Portugal.

Fonte: Vieira; Soares; Monteiro, (2003).

As características das argilas e massas cerâmicas de Campos dos Goytacazes – RJ discutidas anteriormente são responsáveis pela dificuldade encontrada em produzir telhas dentro das especificações técnicas exigidas pela NBR 15310 (2009), qual define o teor máximo de 20% para o parâmetro absorção de água. Portanto, verifica-se a necessidade de reformular massas cerâmicas para produção de telhas utilizando as argilas da região de Campos dos Goytacazes – RJ.

Peçanha Junior (2006) realizou o estudo de reformulação de massas cerâmicas para produção de telhas, utilizando argilas de Campos dos Goytacazes – RJ, e obteve resultados satisfatórios. No entanto, foi utilizado nas massas reformuladas a argila taguá. Esta argila é proveniente de uma empresa localizada no interior do estado de São Paulo. Sendo, portanto, uma argila de maior custo, devido ao valor pago pelo frete, para utilizar nas cerâmicas em Campos dos Goytacazes – RJ.

Verificando esta incompatibilidade de custos, neste trabalho buscou-se identificar e caracterizar argilas próximas a Campos dos Goytacazes – RJ para que eventualmente pudessem ser incorporadas nas massas cerâmicas para produção de telhas.

4.3. Processamento de cerâmica vermelha

O desempenho dos produtos cerâmicos está relacionado com as características e o processamento dos materiais empregados. Portanto, é imprescindível ter o conhecimento destes aspectos como forma de avaliar suas influências nas propriedades destes materiais.

O processamento da cerâmica vermelha, de modo genérico, é composto por quatro etapas. Cada uma delas exerce papel intrínseco na qualidade do produto final, são elas: preparação da massa, conformação da peça, secagem e queima.

4.3.1. Preparação da massa

Massa cerâmica é a denominação da mistura de um conjunto de matérias-primas, de proporções conhecidas, que é utilizada para fabricação de produtos cerâmicos. Estes produtos devem ter suas propriedades adequadas ao uso que lhe for estabelecido, por isto, deve-se ter coerência em todas as etapas da produção para que estas propriedades sejam alcançadas. Vieira (2001) cita que uma única argila pode conter as características necessárias para compor uma massa cerâmica para fabricar determinado produto. Isto é possível, pois sua composição mineralógica é condizente com este produto e seu processo de fabricação, no entanto, isto não é encontrado na maioria das argilas.

Benefícios no processamento são gerados na presença da massa argilosa bem preparada, citam-se: minimização da variabilidade das propriedades das peças finais, menor consumo de energia e desgaste por parte dos equipamentos, e redução das perdas nas etapas de conformação, secagem e queima. Dá-se início a esta etapa, visando almejar propriedades adequadas do produto final, como resistência mecânica, absorção de água, resistência a gelo/degelo e tolerância dimensional.

A irregularidade da composição química na matéria-prima é um dos problemas mais pronunciados nas indústrias de cerâmica vermelha. Assim, a homogeneização das matérias-primas, atua de forma a minimizar a variabilidade natural, com a formação de pilhas de descanso. Deste modo, diferenças significativas nas composições químicas das argilas após a extração serão reduzidas, devido ao fato de que estas diferenças serão distribuídas ao longo de

toda a pilha. Este método de construção de pilhas de descanso é o mais apropriado, em que as argilas extraídas são depositadas em forma de camadas paralelas e uniformes. Essas camadas não devem ser muito espessas, com intuito de minimizar as variações das características da argila (GAIDZINSKI, 2006).

Além do mais, esta etapa objetiva o sazonalamento da argila. A ação do intemperismo favorece a homogeneização da umidade das massas argilosas, bem como a decomposição de determinados compostos. Assim, ocorre o alívio das tensões e melhoria da trabalhabilidade, fruto da distribuição homogênea da plasticidade por toda a pilha de estocagem (CABRAL, 2005).

As argilas exibem comportamento plástico quando adicionada quantidade limitada de água, isto contribui para que este material seja conformado de várias formas possíveis. Além do teor de água, a plasticidade depende de outros fatores, que em conjunto serão responsáveis por determinar a intensidade do comportamento plástico de dado material. Esses fatores estão relacionados com a composição mineralógica, que por sua vez, influencia na granulometria e na formação dos cristais (JANNEY, 1982; MANUEL; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

A condição ideal desta propriedade é adquirida com a mistura de diferentes tipos de argilas, até que se atinja a proporção ideal. Esta mistura é realizada empiricamente na maioria dos processos produtivos encontrados nas fábricas de cerâmica vermelha do Brasil. Desta forma, a preparação da massa é conduzida com a mistura de argila “gorda”, a qual apresenta elevado índice de plasticidade, composta principalmente por argilominerais, de granulometria essencialmente fina ($<2 \mu\text{m}$), com a argila “magra”, esta, responsável por reduzir a plasticidade da massa, rica em quartzo (MOTTA; ZANADO; JUNIOR, 2001; PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997).

4.3.1.1. Reformulação de massa cerâmica utilizando diagrama de Winkler

O diagrama de Winkler, conforme Pracidelli e Melchiades (1997), é a ferramenta que auxilia na formulação da massa cerâmica. Este diagrama baseia-se na distribuição granulométrica das partículas, onde parte-se do princípio que partículas que apresentam tamanhos inferiores a $2 \mu\text{m}$ agem como matérias-primas plastificantes, por serem constituídas essencialmente por argilominerais, e as demais partículas agem como matérias-primas desplastificantes. Desta forma, a

massa cerâmica não deve ser constituída exclusivamente de argilas plásticas, do contrário, acarretará dificuldades ou até mesmo impossibilitará o seu processamento. Vieira, Monteiro e Duailibi (2005) citam que isto se deve ao fato de que o aumento na plasticidade da massa induz no emprego de mais água para conformação. Desta maneira, será necessário fornecer mais energia na etapa de queima para eliminar a água de constituição dos argilominerais, e na secagem demandará mais tempo quando bem conduzida, ou acarretará em defeitos, como trincas de secagem. Por isso, há a necessidade de controlar o teor de partículas finas, médias e grosseiras.

No diagrama de Winkler (Figura 21) é prevista a composição granulométrica da mistura, e a Tabela 8 discrimina os tipos de produtos de acordo com esta composição, conforme preconizado por Pracidelli e Melchiades (1997).

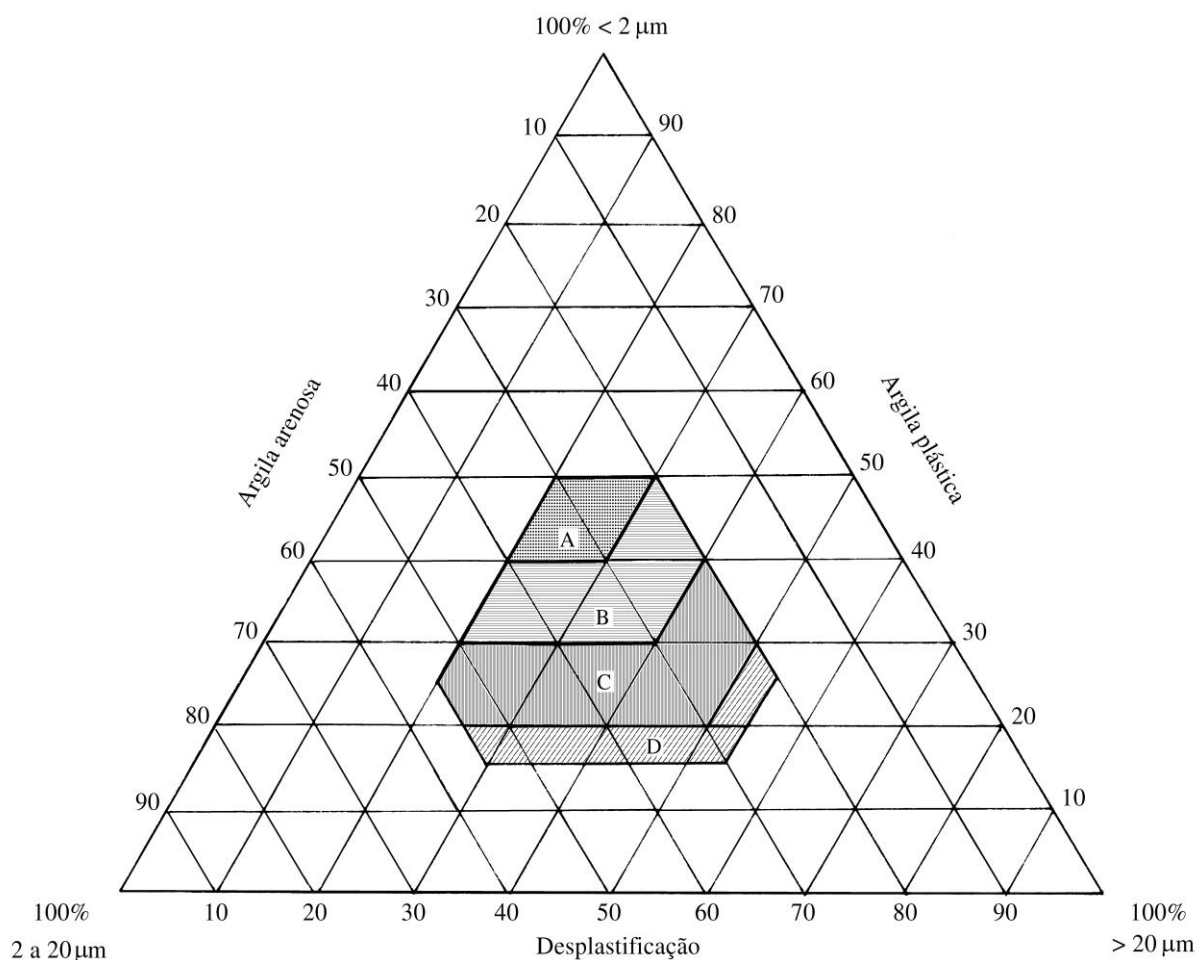


Figura 21. Diagrama granulométrico de Winkler.

Tabela 8. Composição granulométrica dos produtos de cerâmica vermelha

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

Dessa forma, é possível perceber que para cada tipo de produto é necessário obter composição granulométrica diferente. Os produtos com dificuldade de conformação, por exemplo, exigem elevada plasticidade, pois requerem a massa mais plástica para dar forma às curvas. Por isso, há a necessidade da massa ser composta com maior teor de partículas inferiores a 2 μm , com intuito de melhorar sua plasticidade.

Monteiro e Vieira (1999) caracterizaram as argilas da baixada campista – RJ, e verificaram que em algumas áreas a presença excessiva de partículas de tamanho inferior a 2 μm predominaram, com aproximadamente 70% do peso. Comparando com o diagrama de Winkler, este percentual está elevado para produção de cerâmica vermelha, confirmando deste modo a necessidade da mistura de argilas.

Monteiro e Vieira (2004) investigaram dois tipos de argilas de Campos dos Goytacazes – RJ e as posicionaram no diagrama de Winkler a fim de verificar a disponibilidade para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Deste modo, perceberam que nenhuma das argilas eram apropriadas, pois se situavam em pontos fora das regiões delimitadas no diagrama. Concluindo deste modo, que somente com adição de materiais desplastificantes, também chamados de grosseiros, era possível fabricar produtos de cerâmica vermelha.

Monteiro, Peçanha e Vieira (2004) com intuito de melhorar as propriedades tecnológicas dos produtos, reformularam, utilizando diagrama de Winkler, uma massa cerâmica utilizada para fabricação de telhas, adicionando resíduo de granito. A massa foi reformulada de forma tal que, as matérias-primas separadas não se localizaram na faixa adequada para produção de telhas, então foi feita a dosagem das matérias-primas para que esta nova massa estivesse na região apropriada para fabricação de telhas. Os resultados mostraram que a massa reformulada obteve

melhora na plasticidade, retração linear, absorção de água e resistência mecânica. Demonstrando assim a eficiência da utilização do diagrama de Winkler para reformulação de massas cerâmicas.

4.3.1.2. Reformulação de massa cerâmica utilizando programação linear

Programação linear é um modelo matemático utilizado para resolução de problemas que consistem em maximizar ou minimizar uma função linear de várias variáveis. Esta função é também chamada de função objetivo, e sua solução é delimitada a um conjunto de restrições, também lineares (CLÍMACO; ANTUNES; ALVES, 2003; GOLDBARG; LUNA, 2005).

Entende-se por modelos, representações simplificadas da realidade que preservam, para determinadas situações e enfoques, uma equivalência adequada. Segundo Goldbarg e Pacca (2005), para que os modelos sejam capazes de representar sistemas reais, eles devem possuir as seguintes características:

- Proporcionalidade: a quantidade de recursos consumidos por uma dada atividade deve ser proporcional ao nível dessa atividade na solução final do problema. Além disso, o custo de cada atividade é proporcional ao nível de operação da atividade. Considerando, por exemplo, o problema de programação linear da formulação de massas cerâmicas, a massa padrão tem a porcentagem de componentes químicos constante. No caso das restrições, a porcentagem dos componentes químicos presentes na nova formulação é proporcional à quantidade de cada matéria-prima consumida. Ou seja, não se consideram efeitos de saturação;

- Não negatividade: qualquer proporção não negativa de um dado recurso deve sempre poder ser realizado;

- Aditividade: o consumo total de recursos é a soma das parcelas associadas a cada atividade;

- Separabilidade: pode-se identificar de forma separada o consumo específico dos recursos das operações de cada atividade.

De acordo com Lins e Calôba (2006), de forma genérica, um problema de programação linear formula-se do seguinte modo:

$$\text{Máx (mín) } z = \sum_{j=1}^n c_j x_j \quad (1)$$

$$\text{Sujeito a } \sum_{j=1}^n a_{ij}x_j \begin{cases} \geq \\ \leq \\ = \end{cases} b_i, \quad i=1, \dots, m \quad (2)$$

$$\text{Sujeito a } \quad \quad \quad x_j \geq 0, \quad j = 1, \dots, n \quad (3)$$

Onde n é o número de variáveis de decisão e m o número de restrições funcionais.

Deste modo, sabe-se que alguma solução ótima será encontrada em um ponto do conjunto das soluções viáveis. Entretanto, o conjunto das soluções viáveis pode ser muito grande, em número exponencial, em relação às variáveis. Portanto, o algoritmo simplex auxiliará na resolução destes problemas. Este algoritmo utiliza ferramentas baseadas na álgebra linear para determinar, por um método iterativo, a solução ótima de um problema de programação linear (GOLDBARG; PACCO, 2005).

Ferreira *et al.* (2001) utilizaram a programação linear para formular massas cerâmicas, a fim de avaliar a viabilidade do uso de resíduos da serragem de granitos na composição de massas para confecção de revestimentos cerâmicos. A análise dos resultados indicou a possibilidade do uso deste resíduo.

A validade da reformulação de massas cerâmicas para produção de porcelanato esmaltado baseadas exclusivamente na composição química foi estudada por Xavier *et al.* (2008), concluindo que houve variações significativas nas propriedades avaliadas, explicadas possivelmente pela disparidade na composição mineralógica, apesar da similaridade na composição química. Indicando, neste caso, que a formulação através da programação linear não foi efetiva, porém pode ser um bom ponto de partida, pois algumas formulações apresentaram melhor desempenho que a massa industrial.

Bittencourt, Barbosa Júnior e Silvestre (2001) formularam massas cerâmicas para fabricação de revestimentos porosos, com uso da programação linear para determinação de composições pré-determinadas através do diagrama triaxial. Neste diagrama, os vértices eram representados pelo óxido de silício, óxido de alumínio e pela soma dos alcalinos e alcalinos terrosos. Deste modo, as matérias-primas foram posicionadas nesse diagrama, de acordo com sua composição química, formando uma área. Então, selecionaram-se vários pontos dentro dessa área delimitada, e por meio da programação linear foram determinadas as proporções de cada matéria-prima para cada ponto. Assim, identificaram a melhor composição, onde todas as

propriedades apresentaram-se dentro dos parâmetros pré-estabelecidos para caracterização de um suporte para processo monoporoso.

Portanto, avaliando tais trabalhos, é possível destacar a validade deste método, e a praticidade com o qual pode ser empregado. Como pôde ser percebido, seu emprego na formulação de massas cerâmicas atua de modo a formular uma massa que possa reproduzir a composição química de uma massa industrial já pré-estabelecida no mercado, a qual é utilizada para fabricar produtos de reconhecida qualidade técnica.

4.3.2. Conformação das peças

Esta etapa é responsável por moldar a peça, proporcionando-a diversas formas possíveis. A conformação da massa argilosa visando produção industrial é dividida em quatro distintas tecnologias de processamento, baseadas na consistência da mistura, são elas, métodos de extrusão, de prensagem a seco, de moldagem plástica e de colagem (NORTON, 1973).

Na produção de telhas, dois processos merecem destaque e serão apresentados a seguir: conformação por extrusão e prensagem, e conformação por prensagem a semi-seco.

4.3.2.1. Extrusão e prensagem

A técnica mais utilizada para conformação dos produtos de cerâmica vermelha é a extrusão. A escolha dessa técnica se deve, principalmente, à sua elevada produtividade quando comparado com as demais técnicas disponíveis. Neste método, a massa cerâmica deve apresentar plasticidade tal que, após ser forçada através do molde, apresente resistência suficiente para permanecer nesta forma até a etapa seguinte. Esta mistura forma uma coluna contínua, que é seccionada nos comprimentos pré-determinados conforme o produto desejado. Na fabricação de telhas, usualmente passa-se a massa cerâmica pela extrusora para a formação de bastões que em seguida são prensados em moldes com formatos apropriados.

Visto que o fluxo da massa argilosa através da extrusora depende do índice de plasticidade, observa-se a importância da homogeneização das características da

massa, como composição química, tamanho dos grãos e teor de umidade, com intuito de evitar variação das propriedades para uma mesma peça. A sensibilidade das argilas a variações no teor de água se difere em função da sua propriedade plástica. Pequenas variações na umidade acarretarão mudanças drásticas na plasticidade de argilas mais plásticas, enquanto as argilas menos plásticas serão menos influenciadas. Este fato é determinante na etapa de conformação. Na Figura 22 observa-se a comparação de duas argilas, mais plástica e menos plástica, exemplificando o quanto esta variação na umidade induz na pressão exercida pela extrusora, bem como a potência necessária para gerar esta pressão. Inferindo, dessa forma, a importância da plasticidade no gasto energético da extrusão (FACINCANI, 1993; RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

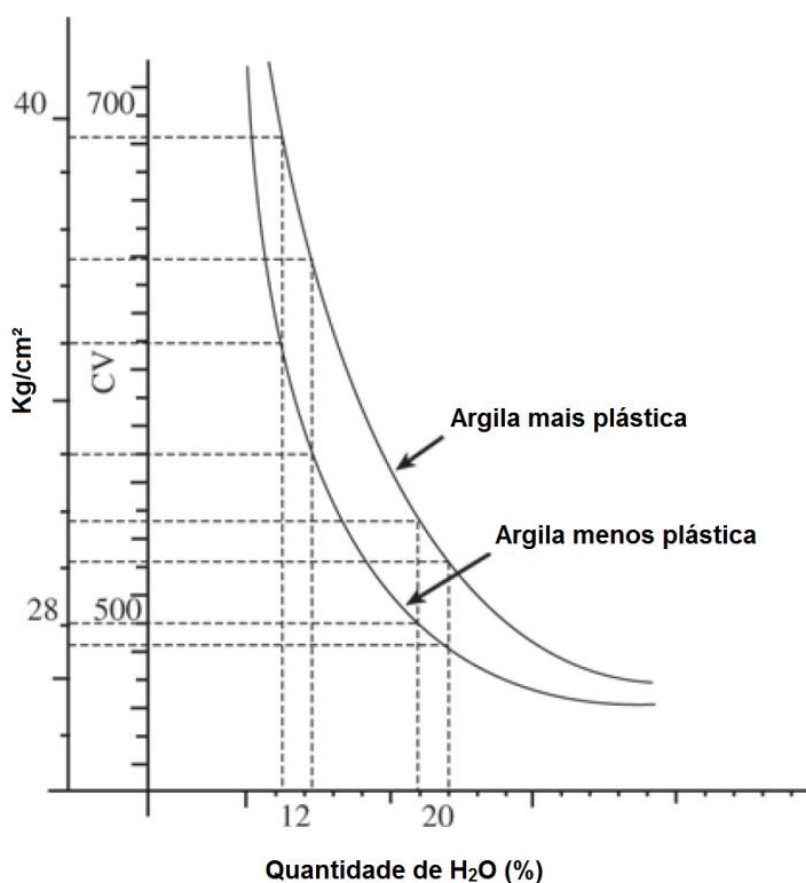


Figura 22. Variação da pressão de extrusão e da potência exercida pelo motor em função do teor de umidade, para uma massa mais plástica e para outra menos plástica.

Fonte: Ribeiro, Ferreira e Labrincha (2003).

As argilas para produção de cerâmica vermelha, em especial as menos plásticas, contêm significativas quantidades de materiais inertes, como grãos de sílica e de calcário. A estes materiais, estão associados defeitos que podem surgir durante a extrusão, que são as irregularidades nas superfícies das peças. Por isso, existe a necessidade de realizar a moagem da massa cerâmica, reduzindo o tamanho dos grãos e evitando estes defeitos. Em geral, essa moagem é realizada por dois moinhos. O primeiro com maior abertura, com objetivo de facilitar a entrada da massa para o segundo, este com menor abertura limitando o tamanho dos grãos inertes. Além da redução dos defeitos, este processo contribui para o aumento da plasticidade das argilas, devido à redução do tamanho das partículas, ocorre o aumento a área específica (RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

Outros defeitos comuns originados nesta etapa são as deformações e trincas. Esses defeitos são ocasionados pela diferença de velocidade de extrusão na massa argilosa. As regiões com maior velocidade tracionam as partículas que estão nas regiões de menor velocidade, gerando regiões tensionadas. Este defeito, a princípio não aparente nas peças verdes, originará trincas quando estas peças forem secas. Dessa forma, deve ser feito controle nas peças extrudadas a fim de detectar variações na velocidade de saída do molde (RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

4.3.2.2. Prensagem semi-seco

Neste método de conformação, a massa cerâmica umedecida com teor de umidade entre 5 – 7% é submetida à prensagem mecânica para dar forma a peça, com pressão uniforme variando entre 250 e 500 kgf/cm². De acordo com Albaro (2000), esta operação objetiva a redução do volume e quantidade de poros, e é regida por três mecanismos (Figura 23):

Mecanismo I: Deslocamento e reordenação dos grãos com respectiva redução do volume ocupado pelos poros intergranulares.

Mecanismo II: Redução dos espaços intergranulares por deformação plástica.

Mecanismo III: Deslizamento e reorganização das partículas objetivando melhor acomodação e densificação.

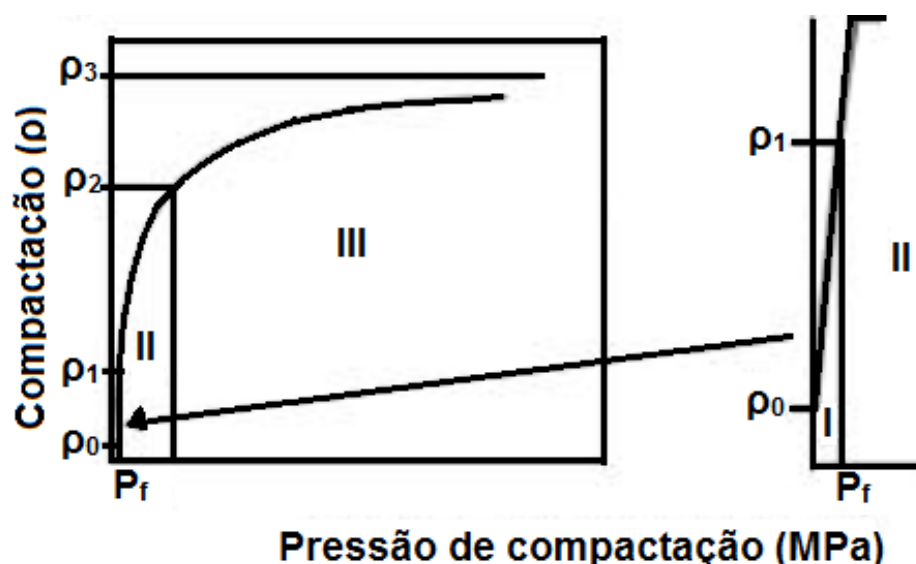


Figura 23. Exemplificação em etapas da variação do grau de compactação do corpo de prova em função da pressão de prensagem.

A etapa I compreende a faixa de compactação desde o início da aplicação da pressão até momento antes do início de deformação dos grãos. Observa-se a maior resposta da compactação em função da aplicação da pressão, identificada pelo coeficiente da reta, no entanto, neste estágio se incrementa ligeiramente a densidade do corpo em relação ao valor inicial.

A etapa intermediária inicia-se a partir do início da deformação dos grãos e estende-se até o momento em que a densidade do corpo torna-se próxima à densidade do grão, o qual deve-se à redução dos poros intergranulares. A maior parte da compactação do corpo acontece nesta etapa, ainda que a porosidade intragranular permaneça inalterada.

O ultimo estágio ocorre quando o corpo adquire a mesma densidade do grão. Deste modo, teoricamente já não há porosidade intergranular, como consequência, a compactação só deve ocorrer com a redução da porosidade intragranular, por meio do deslizamento e reorganização das partículas.

O processo de prensagem pode ser realizado por diversos métodos. Na indústria de cerâmica vermelha, utiliza-se a prensagem uniaxial de ação simples, para conformação de peças de geometrias simples, espessura reduzida e alta conformidade dimensional, e ação dupla, para casos que a espessura da peça é maior. O atrito provocado pelas partículas na matriz conduz ao gradiente de compactação no interior do corpo cerâmico, em que para a prensagem uniaxial de ação simples, há a concentração de compactação unilateral próxima ao pistão, e na

prensagem uniaxial de ação dupla, a concentração de compactação ocorre no interior do corpo. Esse gradiente deve ser controlado, caso contrário há o favorecimento de trincas e empenos nas peças conformadas, podendo aparecer apenas após o tratamento térmico (PEÇANHA JUNIOR, 2006).

Custódio *et al.* (2012) compararam os métodos de conformação por prensagem a seco e por extrusão e verificaram que a extrusão confere maior resistência mecânica à peça, maior coesividade, menor absorção, e devido ao maior empacotamento, há maior retração pelo favorecimento do processo de sinterização. Portanto, em comparação ao método da conformação por prensagem a seco, a extrusão mostra-se como um processo mais eficiente em relação à densificação do corpo cerâmico, propriedade esta, considerada determinante no processamento, pois está relacionada com as demais propriedades.

4.3.3. Secagem

Durante a preparação da massa argilosa para fabricação de cerâmica vermelha, adiciona-se água com porcentagens variando entre 20 e 30% para melhorar sua trabalhabilidade, dependendo do índice de plasticidade da massa. Deste modo, torna-se conveniente a retirada desta água para até 5% após a conformação da peça, etapa esta designada de secagem. Além de aumentar a resistência mecânica, este procedimento é essencial antes de iniciar o tratamento térmico industrial (queima), evitando defeitos. Alguns autores relatam ser esta uma das fases mais problemáticas do processo produtivo (VIEIRA *et al.*, 2003; CABRAL, 2005).

O tempo de secagem deve ser otimizado, tal que, demasiadamente rápida ocorrerá defeitos como trincas ou empenamento, e demasiadamente lenta será impraticável economicamente. Esta otimização é realizada com conhecimento da distribuição da água no interior do produto, e também dos movimentos físicos que regem a secagem (VAN VLACK, 1973).

A água presente na argila pode ser encontrada em algumas formas. São elas: água interpartículas ou intercamadas, água dos poros, água adsorvida e água do reticulado (VAN VLACK, 1973). A Figura 24 contém a forma como estes tipos de água estão dispostos no material.

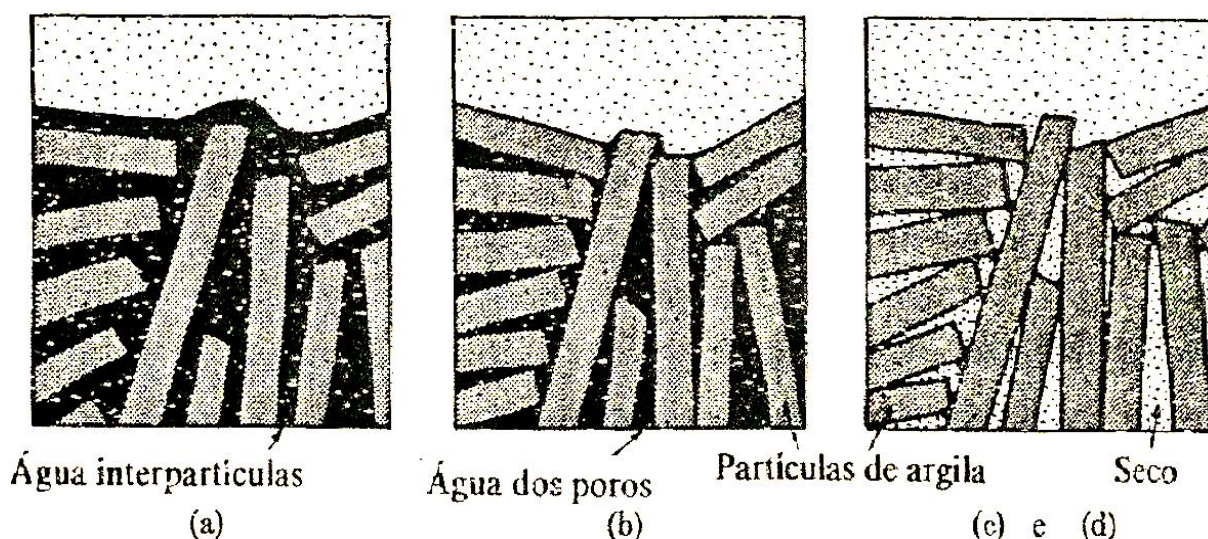


Figura 24. Localização da água nas cerâmicas conformadas plasticamente.

Fonte: Van Vlack (1973).

As peças conformadas por extrusão apresentam quantidade considerável de água interpartículas [Figura 24 (a)], esse tipo de água encontra-se relativamente livre entre as partículas e é a primeira a ser removida no processo de secagem. Ela promove a plasticidade, uma vez que permite o deslizamento das partículas sobre essa fina camada de água, cuja espessura mede por volta de 500 Å. À medida que esta água é removida, ocorre a aproximação das partículas, como mostrado na Figura 24 (b), e é neste momento em que ocorrem as variações dimensionais na peça (NORTON, 1973; VAN VLACK, 1973).

A água dos poros, como mostrado na Figura 24 (b), é a água que permanece nos interstícios entre as camadas de partículas após a aproximação entre elas. A eliminação dela, quase não provoca variação dimensional na peça, pois a aproximação das camadas de partículas já atingiu seu limite (NORTON, 1973; VAN VLACK, 1973).

A água do reticulado é encontrada formando parte da rede cristalina em forma de hidroxilas, enquanto a água adsorvida é aquela que permanece fixa à superfície do material devido às forças físicas de Van der Waals, que são consequências das interações entre os dipolos da estrutura do material e da água. Apesar deste tipo de água apresentar espessura de poucas moléculas, ela se torna importante quando analisamos partículas de dimensões extremamente pequenas, em que por certo, a adsorção será mais efetiva. Uma partícula que apresenta dimensões coloidais tem sua relação superfície-volume tão elevada, que as propriedades da superfície

influenciam profundamente no material como um todo (NORTON, 1973; VAN VLACK, 1973).

O processo de secagem inicia-se na evaporação da água da superfície pela atmosfera, deste modo, cria-se gradiente de umidade na peça conformada, em que a superfície terá menor concentração de líquido que no interior. Sabe-se que o movimento da água dá-se das regiões de maior concentração para as regiões de menor concentração, assim, a água flui do interior da peça para a superfície através dos poros interconectados. Esta velocidade em que o volume de água flui, é dada pela Equação 8:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{AK(C_d - C_w)}{nL} \quad (4)$$

Em que, K é o coeficiente de permeabilidade, A é uma constante, n é a viscosidade, C_d e C_w estão relacionados com as concentrações do líquido e L é a espessura do produto dividido por dois.

Diante disso, verifica-se que, para aumentar a velocidade do fluxo de água, têm-se três alternativas: aumentar o gradiente de umidade, aumentar a permeabilidade e diminuir a viscosidade da água. Todavia, o aumento do gradiente de umidade só é possível até certo ponto, pois a partir deste ponto ocorre o aumento substancial da relação entre as tensões provocadas pela retração na peça, provocando ruptura e trincas. Aumentar a permeabilidade só é possível também até certo limite, pois ao ultrapassá-lo, a peça apresenta deficiência na resistência mecânica. Por fim, a viscosidade da água pode ser aumentada trabalhando em temperaturas mais elevadas, no entanto deve haver coerência com o gasto energético, para evitar prejuízos econômicos (NORTON, 1973; VAN VLACK, 1973).

O principal defeito ocasionado durante a etapa da secagem é o trincamento das peças. Ele ocorre, como mencionado anteriormente, quando há variação de tensões (tração) pela extensão da peça, e as forças intermoleculares não a suportam e acabam se rompendo. A velocidade com que a água da superfície evapora depende da temperatura, da velocidade e do teor de água do ar atmosférico. Portanto, pode-se minimizar este defeito reduzindo a taxa de secagem, ou seja, reduz-se a velocidade com que ocorre a evaporação da água da superfície. Isto proporciona pouca variação no gradiente de umidade, onde tenta-se manter a

relação constante entre a água evaporada e a água que flui do interior da peça para a superfície. Entretanto, deste modo, torna-se economicamente inviável, pois o tempo torna-se extensivamente longo. Outra solução é trabalhar-se com temperaturas mais elevadas em uma atmosfera saturada de água, a fim de reduzir a viscosidade do líquido sem que inicialmente ocorra a secagem. Deste modo, a peça está pronta para se iniciar a secagem com reduzido risco de defeitos. De modo complementar, há a possibilidade de adicionar materiais não plásticos à massa argilosa. Estes materiais, de tamanhos maiores, reduzem a quantidade de água intercambiadas traduzindo em menores retrações de secagem. A quantidade de material que pode ser inserido na massa é limitada pela trabalhabilidade da massa durante a conformação, e pela resistência mecânica pós-queima (NORTON, 1973; VAN VLACK, 1973).

Vieira *et al.* (2003) demonstraram em seu trabalho, através da curva de Bigot (Figura 25), a influência da inserção de materiais não plásticos na retração dimensional das peças durante secagem. A curva de Bigot relaciona no gráfico a variação da retração dimensional em função da variação no teor de água durante a secagem. Ao analisar os gráficos, é visto que a massa industrial sem incorporação de areia apresenta 23,9% de umidade e a retração de 3,62%, ao fato de que a massa industrial com incorporação de 15% de areia reduz para 17,2% de umidade e 2,62% de retração

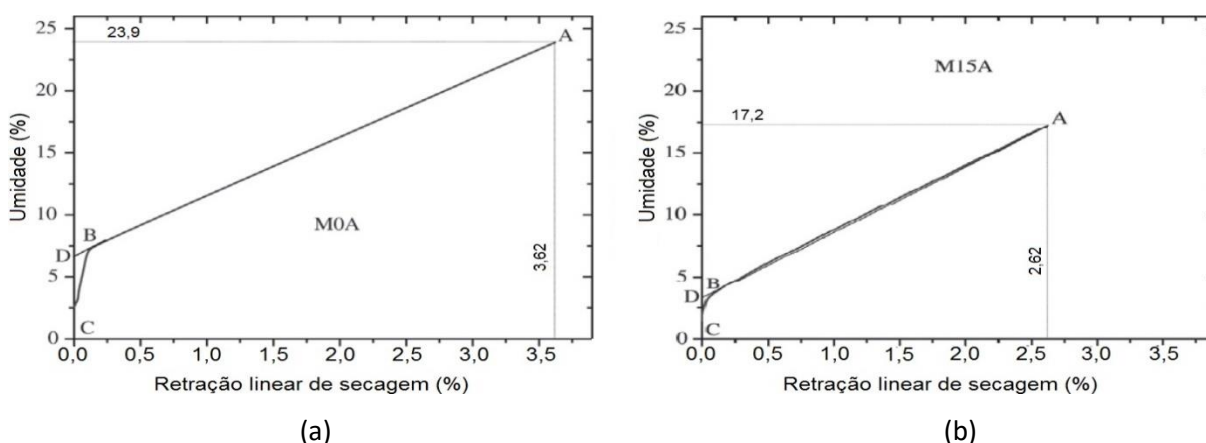


Figura 25. Curva de Bigot da composição: (a) massa industrial sem incorporação adicional de areia e (b) massa industrial com 15% de areia.

Fonte: Vieira *et al.* (2003).

4.3.4. Queima

De acordo com Padoa (1990), a queima é responsável por aumentar a resistência mecânica, reduzir a porosidade e dar a cor desejada aos produtos previamente conformados. Van Vlack (1973) complementa relatando que a finalidade da queima é aglomerar as partículas formando uma massa coerente pela sinterização.

Vieira *et al.* (2004) relatam que processo de queima é responsável por grande parte das perdas no processo produtivo (0,5 – 1%), podendo chegar a 10%. Logo, de certo modo, é indispensável o conhecimento dos fenômenos que sucedem durante o processo de queima e das características dos fornos, para poder conduzir racionalmente este processo.

Após a secagem, os produtos cerâmicos são submetidos ao processo de cocção em fornos, com temperaturas que variam entre 750 °C (tijolos) até 1200 °C (tubos cerâmicos), à medida que a temperatura aumenta, os materiais constituintes da peça experimentam alguns fenômenos, em que para as argilas de Campos dos Goytacazes, segundo Toledo (2003), os fenômenos relacionados às transformações estruturais são os seguintes:

- até 400 °C – a caulinita é o constituinte mineralógico predominante, e desta forma, nesta temperatura de queima o corpo cerâmico possui suaves reduções de absorção de água e perda de massa, e aumentos discretos na tensão de ruptura à flexão e retração linear;

- entre 400 °C e 600 °C – houve significativa perda de massa nesta faixa de temperatura, devido ao processo de desidroxilação da caulinita e conseqüente desestruturação cristalina, isto acarretou em aumentos discretos de absorção de água e retração linear, já a tensão de ruptura à flexão mostrou comportamento oscilatório;

- entre 600 °C e 800 °C – o comportamento de queima nesta faixa de temperatura mostrado pelos corpos cerâmicos resultou em aumento discreto de absorção de água e retração linear, enquanto a tensão de ruptura à flexão demonstrou o mesmo comportamento oscilatório mas com tendência de aumento. Isto se deve, provavelmente, em decorrência do início da sinterização do corpo cerâmico, pela fusão de pequenas impurezas solúveis, acarretando a produção de

mistura de partículas cristalinas em uma matriz vítrea, com consequente aumento da retração linear e resistência mecânica;

➤entre 800 °C e 950 °C – esta faixa de temperatura é responsável pela desestruturação da estrutura micácea e também da nucleação de uma fase intermediária entre a metacaulinita e a mulita, uma estrutura do tipo espinélio (Al – Si), que culminou no decréscimo de absorção de água, e do aumento da tensão de ruptura à flexão e da retração linear.

➤Entre 950 °C e 1000 °C – houve a formação de espinélio, de origem da metacaulinita, ilita e micas, e nucleação da mulita com a máxima fração amorfa da massa cerâmica tendo ocorrido aproximadamente a 1000 °C, evidenciando uma fase transitória para a fase vítrea. Foram observadas reduções de absorção de água, e aumento da retração linear e tensão de ruptura à flexão.

➤Entre 1000 °C e 1100 °C – nesta faixa de temperatura houve aumento da cristalinidade do corpo cerâmico, com a formação de mulita e cristobalita, resultates de outros efeitos da formação de fase vítrea e e da sinterização. Observou-se intensa redução da absorção de água, com aumento substancial da resistência mecânica e retração linear, sem praticamente alterar a perda de massa, retratando o aumento da densificação do corpo cerâmico.

➤Entre 1100 °C e 1200 °C – foram identificadas novas fases cristalinas formadas pelo tratamento térmico, são elas a mulita, cristobalita e hematita. Com estas transformações foram observados os mesmos comportamentos das propriedades analisadas na faixa de temperatura anterior.

De acordo com Padoa (1990), em geral os corpos cerâmicos para cerâmica vermelha experimentam as seguintes eventos durante o tratamento térmico:

➤Em temperaturas próximas de 100 °C ocorre eliminação da água residual. Esta água está presente em peças que não foram sujeitas à secagem, ou quando esta não foi bem conduzida. Ou ainda, se as peças reabsorveram umidade no espaço de tempo em que as peças foram transportadas do secador para os fornos;

➤Aproximadamente próximo a 200 °C ocorre eliminação da água intercamada que permaneceu aprisionada após a secagem. Neste momento ocorrem as mesmas contrações conforme elucidado na etapa anterior (secagem);

➤Entre 350 – 650 °C ocorre combustão das substâncias orgânicas que estão contidas na massa cerâmica, se dissociando em CO, CO₂ e CH₄, e na presença de enxofre em sulfetos e sulfatos;

➤ Em temperaturas entre 450 – 650 °C acontece o que se denomina de pré-sinterização, onde ocorre decomposição dos argilominerais. Exemplo desta decomposição acontece, através de reação endotérmica, na dissociação da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4$) para formar H_2O , esta água formada é denominada de água de hidratação. Outra reação durante a pré-sinterização, não muito comum nas argilas de Campos dos Goytacazes- RJ, é a oxidação da pirita (FeS_2), mineral este presente em argilas para fabricação de cerâmica vermelha, que se oxida para Fe_2O_3 e SO_3 providenciando a cor avermelhada nos produtos;

➤ Em 575 °C, o quartzo (SiO_2) sofre transformação alotrópica de quartzo α para quartzo β , que lhe dá o aumento de aproximadamente 8% de seu volume. Por isto, o operador do forno deve ter mais cautela quando estiver próximo desta temperatura, reduzindo a taxa de aquecimento para não provocar rachaduras e trincas nas peças;

➤ Entre 800 – 950 °C os carbonatos se decompõem liberando CO_2 . Este composto é volatilizado, como consequência, há aumento da porosidade e redução da resistência mecânica;

➤ Acima de 700 °C acontecem as reações entre a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) com os elementos fundentes, formando os sílico-aluminatos. Eles são responsáveis por estabelecer as propriedades de dureza e estabilidade química. Estas reações são denominadas de sinterização;

➤ Acima de 1000 °C ocorre a fusão dos sílico-aluminatos, sendo apresentados na forma vítrea, que ao englobar as partículas menos fundentes aumenta a dureza e compactação do material, além de reduzir a porosidade. Este fenômeno é acompanhado da contração volumétrica, e é designado de gresificação;

➤ Depois de alcançar a temperatura máxima de queima, para a cerâmica vermelha se dá em média a 1000 °C inicia-se o processo de resfriamento parando de alimentar combustível. Neste processo são mantidas as propriedades alcançadas com a elevação da temperatura.

4.3.4.1. Curva de queima teórica

Diante do exposto, viu-se que no decorrer da queima as peças passam por pontos críticos provocados pelo aumento de temperatura. Nestes pontos é preciso ter cautela por parte do operador do forno, visto a grande probabilidade de

ocorrência de defeitos. Por isso é necessário estabelecer previamente a curva de queima teórica, que representa a relação entre o tempo e a temperatura empregados no processo. A taxa de aquecimento ou de resfriamento nestes pontos deve ser lenta o suficiente para ocorrer homogeneização da temperatura em todo o corpo cerâmico sem que haja defeitos (PADOA, 1990; IBAÑES; SANDOVAL, 1996).

Para determinar a curva de queima ótima, deve-se considerar um tempo mínimo de tratamento térmico sem que haja perdas no processo. Para isto, se utiliza de algumas técnicas para análises térmicas. A análise dilatométrica é particularmente útil para apurar a curva de queima, pois de fato, ela é capaz de diagnosticar as variações dimensionais ocorridas em intervalos curtos de temperatura. Este conhecimento proporciona não só a redução da taxa de aquecimento/resfriamento nestes intervalos de temperatura, mas também ao aumento desta taxa em que não são observadas variações dimensionais críticas. Na prática, a curva obtida não será a mesma que a elaborada teoricamente por causa das variáveis inerentes ao processo que não podem ser controladas, mas deve-se aproximar ao máximo (PADOA, 1990; IBAÑES; SANDOVAL, 1996). As análises termo-gravimétrica e térmica diferencial auxiliam na determinação dos pontos críticos, por meio de gráficos que determinam a variação da massa e das reações que absorvem ou liberam calor sofridas pelos materiais quando submetidos ao processo térmico (PADOA, 1990).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Matérias-primas

As massas cerâmicas foram formuladas utilizando quatro matérias-primas, sendo três argilas de localidades distintas e uma areia quartzosa. As argilas são oriundas de Campos dos Goytacazes – RJ, denominada argila **C**, de Itaboraí – RJ, denominada argila **I** e Muriaé – MG, denominada argila **M**. As argilas **C** e **I** foram coletadas na Cerâmica Arte Sardinha, localizada no município de Campos dos Goytacazes – RJ. A argila **M** foi coletada em uma cerâmica localizada no município de Muriaé – MG, escolheu-se esta argila devido ao fato dos produtos desta cerâmica apresentarem propriedades de qualidade reconhecida. A areia é oriunda de Campos dos Goytacazes – RJ, e já é utilizada na formulação de massas cerâmicas, principalmente para fabricação de tijolos e blocos.

5.2. Métodos

5.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

As matérias-primas passaram pelo processo de secagem à estufa em ± 110 °C durante 24 horas, após, foram destorroadas com auxílio de almofariz e pistilo. Para elaboração dos corpos de prova, do ensaio de distribuição de tamanho de partículas e dilatometria as argilas foram peneiradas em 20 mesh; para análise de plasticidade em 40 mesh e para caracterização química, caracterização mineralógica por difração de raio X e por análise térmica foram passados em 200 mesh.

5.2.2. Caracterização das matérias-primas

5.2.2.1. Caracterização química

A composição química, determinada pelo método de espectroscopia de fluorescência de raios X, foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - LDCM do Centro de Tecnologia em Materiais da

unidade de Criciúma – SC da Instituição SENAIsc. O equipamento utilizado é da marca Unicam e modelo Solar 969.

5.2.2.2. Caracterização mineralógica

5.2.2.2.1. Difração de raios X

A composição mineralógica, determinada pelo método de difração de raios X, foi realizada no Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). O XRD7000 foi o difratômetro utilizado, da marca Shimadzu, e operou com radiação cobre (Cu-K α) e varredura 2 θ variando de 3° a 60°, com passo de 0,02° e tempo de 5s.

5.2.2.2.2. Dilatometria

Foi realizada análise dilatométrica como caráter complementar na identificação das fases mineralógicas das matérias-primas. O DIL 402 PC foi o equipamento utilizado, da marca *Netzsch*, e operou de acordo com os seguintes parâmetros, temperatura final de 1050 °C, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Foram utilizados 2g das amostras, prensadas com 5% de umidade e diâmetro de aproximadamente 10 mm.

5.2.2.3. Caracterização física

5.2.2.3.1. Distribuição de tamanho de partículas

A análise granulométrica das matérias-primas foi executada por peneiramento e sedimentação de acordo com a norma NBR 7181/84, no Laboratório de Engenharia Civil – LECIV da UENF. Inicialmente, as amostras passaram por operações preliminares de peneiramento grosseiro (10 mesh) e peneiramento fino (até 200 mesh). Para a realização do ensaio de sedimentação o material foi peneirado em 200 mesh.

5.2.2.3.2. Plasticidade

A plasticidade das massas foi determinada de acordo com os limites de Atterberg, em que o limite de liquidez baseou-se na NBR 6459/84 e o limite de plasticidade na NBR 7180/84. O índice de plasticidade é dado por:

$$IP = LL - LP \quad (5)$$

Em que:

IP: Índice de plasticidade;

LP: Limite de plasticidade, expresso em %;

LL: Limite de liquidez, expresso em %.

5.2.3. Formulação das massas cerâmicas

As massas cerâmicas foram formuladas objetivando a produção de telhas. Os métodos escolhidos para determinar as composições de cada matéria-prima foram o diagrama de Winkler e a programação linear.

As formulações utilizando o diagrama de Winkler foram elaboradas posicionando as matérias-primas no diagrama, e identificando formulações que foram enquadradas na região B, Figura 21 (pág. 34), a qual é apropriada para fabricação de telhas.

A formulação determinada pela programação linear baseou-se na identificação de massas cerâmicas que já são utilizadas para fabricação de telhas de reconhecida qualidade técnica, denominadas massa padrão. A partir disso, tanto as matérias-primas, quanto a massa padrão foram caracterizadas quimicamente (Tabela 9), ou seja, foram determinados os teores de óxidos presentes.

Tabela 9. Composição química das massas cerâmicas modelo padrão e das matérias-primas em estudo

	Santa Catarina ⁽¹⁾	Piauí ⁽¹⁾	Portugal ⁽¹⁾	Areia	Itaboraí	Muriaé	Campos
SiO ₂	68,35	61,39	63,94	86,66	56,85	60,7	57,6
Al ₂ O ₃	15,60	19,74	18,68	07,53	24,29	22,91	21,4
Fe ₂ O ₃	05,96	06,93	06,05	00,82	06,36	04,31	07,37

TiO ₂	01,17	01,11	00,76	00,31	01,02	01,19	01,07
K ₂ O	01,36	02,2	02,82	01,90	01,69	01,11	02,42
Na ₂ O	00,23	00,23	00,32	00,67	00,05	00,79	00,59
CaO	00,14	00,31	00,09	00,45	00,12	00,69	00,40
MgO	00,71	00,91	01,56	00,00	00,97	00,34	01,17
Perda ao fogo	05,83	06,91	05,57	01,34	08,54	07,72	07,69

⁽¹⁾Vieira; Soares; Monteiro (2003).

Portanto, foram formuladas equações lineares de forma que a composição química das formulações reproduza a composição química da massa padrão, a partir de distintas combinações das matérias-primas. A reprodução da composição química foi realizada selecionando os dois principais óxidos contidos nas argilas e nas massas cerâmicas, que são o Al₂O₃ e o SiO₂, e também a perda ao fogo. Assim, foram determinadas faixas de composição química selecionando os teores máximos e mínimos dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃) e da perda ao fogo das massas cerâmicas modelo padrão. Portanto, foram obtidos as seguintes equações:

Funções objetivo:

$$SiO_2 = 86,66 * A + 56,85 * I + 60,7 * M + 57,6 * C \quad (6)$$

$$Al_2O_3 = 7,53 * A + 24,29 * I + 22,91 * M + 21,4 * C \quad (7)$$

$$PF = 1,34 * A + 8,54 * I + 7,72 * M + 7,69 * C \quad (8)$$

Restrições:

$$61,39 \leq SiO_2 \leq 68,35 \quad (9)$$

$$15,6 \leq Al_2O_3 \leq 19,74 \quad (10)$$

$$5,57 \leq PF \leq 6,91 \quad (11)$$

Em que:

A = Porcentagem de areia na massa cerâmica formulada

C = Porcentagem da argila C na massa cerâmica formulada

I = Porcentagem da argila I na massa cerâmica formulada

M = Porcentagem da argila M na massa cerâmica formulada

PF = Perda ao fogo

O *software* utilizado para resolver o sistema de equações foi o Excel, por meio do Solver, o qual é um *add-in* que objetiva a resolução de problemas de programação linear.

5.2.4. Elaboração dos corpos de prova

Os corpos de prova foram elaborados no LAMAV/UENF. As massas foram umedecidas com 8% de água, calculadas sobre a massa seca, e peneiradas em malha de 20 mesh e posterior acondicionamento em sacos plásticos.

A conformação foi realizada por prensagem uniaxial na prensa de marca *Shultz* e modelo *PHS 30 ton*. A matriz tem dimensões de 11,5 cm x 2,5 cm, e a carga de compactação foi de 10 ton, fornecendo uma pressão de $\pm 34,5$ MPa.

Após, os corpos de prova foram secos em estufa a ± 110 °C por 24h, ou até obtenção de peso constante.

Realizou-se a queima em forno laboratorial, com temperaturas de 750 °C, 850 °C, 950 °C e 1050 °C. A taxa de aquecimento foi de 2 °C/min, com 120 min de permanência na temperatura de patamar.

5.2.5. Determinação das propriedades

5.2.5.1. Plasticidade

A plasticidade das massas formuladas foi obtida por meio dos limites de *Atterberg*, como indicado no Item 5.2.2.3.2.

5.2.5.2. Densidade aparente a seco

Calculou-se a densidade aparente a seco de acordo com a Equação 6.

$$\text{Pap} = \frac{m}{V} \quad (12)$$

Em que:

Pap = Densidade aparente da peça seca(g/cm³);

m = Massa do corpo seco (g);

V = Volume do corpo seco(cm³).

5.2.5.3. Absorção de água

Este ensaio foi executado de acordo com a norma ASTM C373-72. Os corpos de prova foram secos em estufa ± 110 °C por 24 h, e teve suas massas medidas. Em seguida, foram colocados em recipiente contendo água fervente por 2 h. Logo após, retirou-se a água superficial e pesou-se novamente. O cálculo da AA foi realizado de acordo com a Equação 7.

$$\text{AA (\%)} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

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

m_u = massa úmida, expressa em g;

m_s = massa seca, expressa em g.

5.2.5.4. Retração linear

A retração linear foi calculada por meio da Equação 8.

$$RL (\%) = \left(\frac{L_0 - L}{L_0} \right) * 100 \quad (14)$$

Em que:

RL = Retração linear, expressa em % de dimensão retraída;

L_0 = Comprimento do corpo de prova seco, expresso em mm;

L = Comprimento do corpo de prova queimado, expresso em mm.

5.2.5.5. Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão foi calculada por meio da Equação 9.

$$\sigma = \frac{3 * L * P}{2 * b * d^2} \quad (15)$$

Em que:

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

P = Carga aplicada, expressa em N;

L = Distância entre apoios, expressa em mm;

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

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

A carga aplicada foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 por meio do ensaio de tensão de ruptura à flexão por três pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios de marca *Instron* e modelo 5582.

5.2.6. Caracterização microestrutural

Para observação da textura da superfície interna dos corpos de prova, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca *Shimadzu* e modelo *SSX-550*, para técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e o microscópio confocal da marca *Olympus* e modelo *CGA*, para a técnica de Microscopia Ótica (MO).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise mineralógica

Nas Figura 26 a 28, estão representados os difratogramas das argilas de Campos (**C**), Muriaé (**M**) e Itaboraí (**I**), respectivamente. Observa-se que as argilas possuem picos característicos de quartzo (SiO_2), feldspato potássico, podendo ser microclina (KAlSi_3O_8) ou ortoclásio (KAlSi_3O_8), e caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A argila **C** possui ainda picos relativos aos minerais gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e mica ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Por sua vez, argila **M** possui ainda picos relativos aos minerais albita ($(\text{Na}_{1-0,9}, \text{Ca}_{0-0,1})\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1}, \text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8$) e montmorilonita ($\text{Al}_4\text{Si}_{87}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

O quartzo é um mineral acessório naturalmente encontrado nas argilas. Este mineral atua como inerte durante o tratamento térmico da cerâmica vermelha, devido ao seu alto ponto de fusão. No entanto, sua presença influencia nas propriedades físicas da peça queimada. Quando atinge a temperatura de 573 °C, o quartzo sofre uma transformação alotrópica reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura) para quartzo β (alta temperatura), acompanhado de uma variação volumétrica (RIELLA; ZAUBERAS, 2001). Deste modo, tensões são geradas na peça, podendo surgir trincas, comprometendo a resistência mecânica. Estas tensões são mais problemáticas durante o resfriamento, pois a peça já se encontra sinterizada, reduzindo a capacidade do corpo cerâmico em absorver estas tensões (BRAGANÇA *et. al*, 2001). Além disso, o quartzo também influencia na absorção de água e retração de queima, pois como não participa efetivamente da sinterização, ele não atua na formação de fase líquida, e como consequência, prejudica o fechamento dos poros (SANTOS, 1989).

O feldspato é o mineral considerado fundente para a indústria cerâmica, isto se deve à sua composição química. Composto por potássio (microclina ou ortoclásio) ou sódio (albita), estes elementos químicos atuam formando eutéticos com a sílica (ROEDDER, 1959). A mica pode também atuar como fundente na massa cerâmica, desde que esteja com tamanho de partícula reduzido (SANTOS, 1989).

A caulinita, possivelmente o argilomineral mais predominante em todas as argilas, possui partículas hexagonais com diâmetros variáveis entre 0,05 e 10 μm .

Em consequência da formação deste argilomineral, encontra-se frequentemente em conjunto com outros minerais como o quartzo, sulfetos, feldspatos, micas e óxidos de ferro e titânio (Norton, 1983). A caulinita se transforma em metacaulinita devido ao tratamento térmico em temperaturas entre 450 a 650 °C, e a metacaulinita dá origem à formação de mulita em temperaturas ainda mais elevadas, estas transformações são acompanhadas de mudanças na densificação e nas propriedades físico-mecânicas das peças (GONZÁLEZ; CARRERAS; RUIZ, 2007).

A gibbsita contribui para o aumento da refratariedade da argila, devido à sua desidroxilação em 260 °C, transformando-se em alumina (Al_2O_3). A desidroxilação é acompanhada também de perda de massa, influenciando na retração de queima e nas demais propriedades, como absorção de água e resistência mecânica, portanto a presença deste mineral na massa cerâmica é indesejável (VIEIRA; SOARES; MONTEIRO, 2003).

O argilomineral montmorilonita possui pequeno diâmetro e são extremamente finas, devido à natureza de sua estrutura cristalina. Por isso, possui grande área superficial específica e elevado grau de propriedade plástica. Cabe ressaltar ainda que pode haver substituição isomórfica em porcentagem moderada neste argilomineral (SANTOS, 1989).

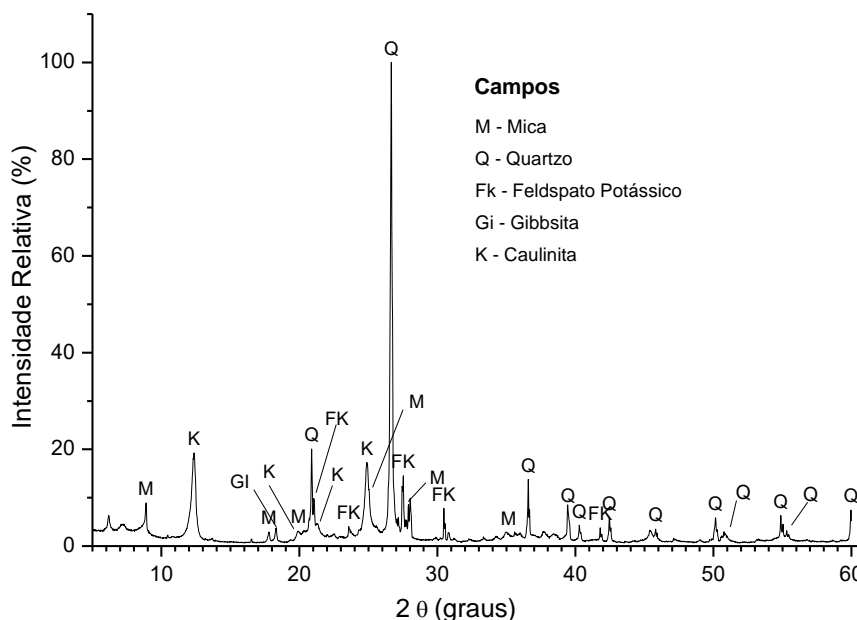


Figura 26. Difratograma de raios X da argila Campos.

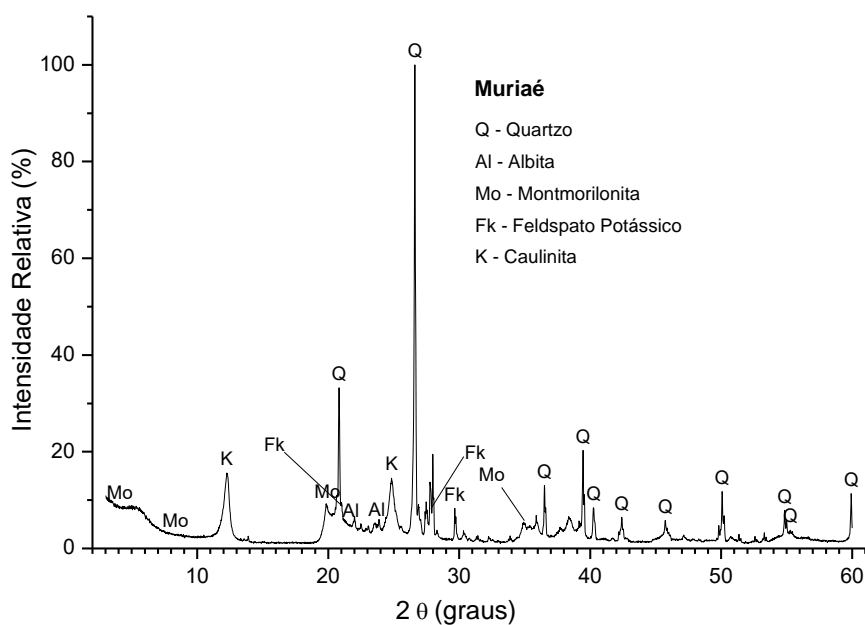


Figura 27. Difratoograma de raios X da argila Muriaé.

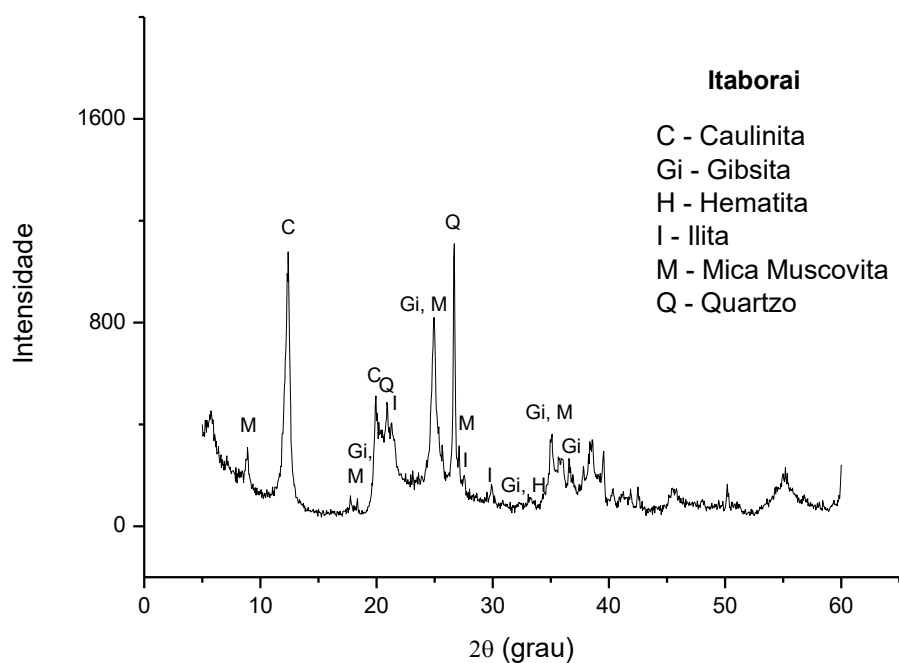


Figura 28. Difratoograma de raios X da argila Itaborai.

6.2. Análise química

Na Tabela 10 está representada a composição química das matérias-primas utilizadas nas formulações e da argila taguá, considerada argila padrão, expressa

em porcentagem de óxidos. Quimicamente, é possível notar certa semelhança entre as argilas **C**, **M** e **I**. Há predominância dos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , os teores de óxidos cromóforos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), que são responsáveis pela coloração da peça queimada, definem a coloração avermelhada do produto final, devido à predominância do Fe_2O_3 em todas as argilas. Em relação aos percentuais de óxidos fundentes (Na_2O , K_2O , CaO e MgO), há pouca variação entre as argilas, em termos de percentuais totais, sendo de 4,58% para a argila **C**, 2,83% para a argila **I** e 2,93% para argila **M**. Por sua vez a areia é composta essencialmente por SiO_2 , devido à sua natureza mineralógica, ou seja, é basicamente quartzo.

Tabela 10. Composição química das matérias-primas

Composição	Argilas				
	I	C	M	Areia	Taguá ⁽¹⁾
SiO_2	56,85	57,60	60,70	86,66	66,47
Al_2O_3	24,29	21,40	22,91	7,53	12,76
Fe_2O_3	06,36	07,37	04,31	00,82	04,57
TiO_2	01,02	01,07	01,19	00,31	00,55
K_2O	01,69	01,69	01,11	01,90	02,87
Na_2O	<00,05	00,59	00,79	00,67	02,31
CaO	00,12	00,40	00,69	00,45	03,24
MgO	00,97	01,17	00,34	00,00	03,01
Perda ao fogo	08,54	07,69	07,72	01,34	04,21

⁽¹⁾ Vieira (2001).

A argila **C**, oriunda de Campos dos Goytacazes – RJ, possui composição química diferente daquelas tipicamente encontradas em argilas da região por outros pesquisadores. Este fato deve-se, provavelmente, ao local da coleta da matéria-prima. Assim, por ser um material de origem natural, a argila está sujeita a variações em sua composição mineralógica, bem como química. Logo, verifica-se que ao comparar com os resultados abordados na revisão de literatura, a argila **C**, possui maior teor de SiO_2 e menor teor de Al_2O_3 . No entanto, ao comparar-se com a argila taguá, nota-se que o valor de SiO_2 necessita ser aumentado, assim como o valor de Al_2O_3 necessita ser reduzido. Há ainda o fato das argilas da região de Campos dos

Goytacazes – RJ serem consideradas refratárias, devido à quantidade de caulinita e da presença do mineral gibbsita, além do fato de haver pouca quantidade de óxidos fundentes. Ao comparar-se com a argila taguá é possível notar esta diferença de teor de óxidos fundentes. Por sua vez, o valor da perda ao fogo, que nas argilas de Campos dos Goytacazes está relacionada principalmente à quantidade de argilominerais e de hidróxidos, é aproximadamente 83% maior que da argila taguá.

As argilas **M** e **I** também possuem teor de SiO_2 abaixo do apresentado pela argila taguá, assim como o teor de Al_2O_3 acima. Em relação à perda ao fogo e ao teor de óxidos fundentes, o mesmo observado para a argila **C** se aplica às argilas **M** e **I**. Portanto, necessita-se reduzir a perda ao fogo, seja por meio da adição de matérias-primas grosseiras, relacionadas ao quartzo, ou de outra matéria-prima capaz de atuar como inerte na faixa de temperatura de queima para cerâmica vermelha, bem como se necessita aumentar o teor de óxidos fundentes. No entanto, este trabalho limitou-se em pesquisar argilas próximas à região de Campos dos Goytacazes – RJ, para que, caso haja resultados favoráveis, o custo do frete para trazer estas matérias-primas para o pátio das empresas em Campos não seja um fator limitante. Assim, as argilas **M** e **I** foram escolhidas para reformular massas cerâmicas para telhas contem a argila **C**, pelo fato de suas composições mineralógicas serem capazes de posicionar as formulações na devida área apropriada para fabricação de telhas.

A composição química das formulações, **W1**, **W2** e **SE**, bem como as massas cerâmicas consideradas padrão, estão referenciadas na Tabela 11. Deste modo, nota-se que somente a formulação **SE** possui composição química compatível com as massas cerâmicas modelo padrão, devido à sua metodologia de formulação, a qual se baseou na composição química. No entanto, ressalta-se que a real influência nas propriedades dos corpos cerâmicos não se deve à composição química da massa cerâmica, e sim pela composição mineralógica (XAVIER *et al.*, 2008). Como a composição química se dá em função da composição mineralógica, a formulação por sistema de equações baseada na composição química é uma forma de se aproximar à composição mineralógica também. A vantagem deste método é seu preço e tempo de execução menor, em relação a um método baseado exclusivamente na composição mineralógica, por exemplo. Em relação às formulações **W1** e **W2**, verifica-se a semelhança entre elas, devido às mesmas matérias-primas serem usadas em sua formulação.

Normalmente, a sílica, SiO_2 , está presente como quartzo, ou combinada com Al_2O_3 formando a estrutura cristalina dos diversos argilominerais. No entanto, podem existir outros minerais acessórios presentes nas argilas que também contêm SiO_2 , dentre eles destacam-se alguns silicatos, como os feldspatos e as micas. A alumina, Al_2O_3 , pode também estar presente como gibbsita, qual é uma forma mineral do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ou raramente como boemita, de composição AlOOH (MONTEIRO; VIEIRA, 2002; SANTOS *et. al*, 2009). Para as argilas que contêm a caulinita como argilomineral predominante, como nas argilas de Campos dos Goytacazes – RJ, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um parâmetro indicativo da quantidade deste argilomineral. A caulinita teórica tem o valor de 1,18 para esta relação, logo, deduz-se que, quanto mais próximo desta relação a massa cerâmica estiver, maior será a quantidade deste argilomineral. Para tanto, a argila **C** tem o valor de 2,69 para esta relação, logo, nota-se a probabilidade desta argila ter maior quantidade de quartzo e menor quantidade de caulinita comparativamente à outras argilas já reconhecidas por suas características ótimas para produção de cerâmica vermelha (VIEIRA, 2001).

O óxido de titânio é encontrado com frequência, em teores menores que 2% na maioria das argilas, por isso praticamente não causa alteração nas propriedades tecnológicas das cerâmicas. As fases cristalinas mais comuns deste óxido encontradas em argilas são rutilo, ilmenita e anatásio.

Por sua vez, o óxido de ferro é o principal composto cromóforo encontrado nas argilas queimadas. Os minerais à base de ferro mais comuns nas argilas são goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), hematita (Fe_2O_3), magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), pirita (FeS_2) e limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (SANTOS, 1989). Em argilas com teor de Fe_2O_3 maior que 2,5% já se é possível constatar a coloração avermelhada característica do grupo de cerâmica vermelha, e com apenas 1% a argila se torna amarela. Destaca-se ainda que nem sempre há proporcionalidade entre a cor e a quantidade de óxidos de ferro indicados na análise química, pois o ferro pode estar combinado com outros componentes da argila, formando vidros. Há ainda o fato de que a formação de mulita pode afetar consideravelmente a cor de queima, pois esta fase é capaz de absorver alguns íons de ferro. Seja pela desodroxilação e/ou pela oxidação, todos os compostos de ferro, em atmosfera oxidante, se convertem em hematita. Por isto, ela é a fase responsável por conferir a coloração avermelhada na peça queimada (CONSERVA *e. al.*, 2014).

De acordo com Monteiro e Vieira (2002), os óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) estão geralmente associados aos carbonatos, portanto, nota-se a quase completa ausência de carbonatos nas argilas estudadas. Estão presentes na argila, principalmente, na forma de calcita, dolomita e gipsita (SANTOS, 1989). Os carbonatos se decompõem durante o aquecimento por volta de 820 °C, dando origem ao óxido de magnésio, e à 950 °C dando origem ao óxido de cálcio, ambos com perda de massa devido à liberação de CO₂. Deste modo, esta dissociação é acompanhada do surgimento de porosidade, que quando em contato com a superfície, se torna aberta, contribuindo para o aumento da absorção de água e redução da retração linear de queima (MARINO; BOSCHI, 2000). Existe ainda a relação entre estes sais e o surgimento de eflorescência, qual é uma patologia frequente nos produtos de cerâmicas tradicionais (FERREIRA, BERGMANN, 2011).

Os óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O) estão geralmente ocupando a estrutura cristalina de alguns argilominerais, ou também podem ocorrer em compostos como feldspatos e mica (MONTEIRO; VIEIRA, 2002). Estes óxidos são considerados fundentes, devido à capacidade de formarem eutéticos com SiO₂, contribuindo para a formação de fase líquida (ROEDDER, 1959). Deste modo, sabendo-se que a formação de fase líquida é o principal mecanismo de sinterização da cerâmica vermelha, ela tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, devido ao fenômeno de capilaridade. Contribuindo deste modo, para a eliminação de porosidade (aberta e fechada), melhoria da resistência mecânica, redução da absorção de água e aumento da retração linear de queima (RIELLA; FRANJNDLICH; DURAZZO, 2002).

A perda ao fogo (PF) é o parâmetro indicativo da presença de argilominerais e hidróxidos na massa cerâmica, quais são detectados devido à eliminação da água de constituição, de matéria orgânica, quando presentes, devido à liberação de componentes voláteis durante sua combustão, e de carbonatos e sulfatos, devido à decomposição durante o aquecimento (SANTOS, 1989). Uma excessiva perda ao fogo acarreta retração e porosidade após queima, reduzindo a resistência mecânica e aumentando a absorção de água da peça queimada. Comparativamente, as argilas em estudo possuem PF próximas às consideradas ideais por Vieira, Soares e Monteiro (2003). Há indicação de que estas argilas são consideradas magras, pois provavelmente, possuem baixo teor de argilominerais.

Tabela 11. Composição química das massas cerâmicas.

Composição	Massas cerâmicas					
	W1	W2	SE	Piauí ⁽¹⁾	Portugal ⁽¹⁾	Santa Catarina ⁽¹⁾
SiO ₂	59,35	58,26	62,81	61,39	63,94	68,35
Al ₂ O ₃	22,74	22,47	18,87	19,74	18,68	15,60
Fe ₂ O ₃	05,38	06,31	05,32	06,93	06,05	05,96
TiO ₂	01,13	01,09	00,89	01,11	00,76	01,17
K ₂ O	01,34	01,53	01,31	02,20	02,82	01,36
Na ₂ O	00,63	00,52	00,36	00,23	00,32	00,23
CaO	00,53	00,41	00,29	00,31	00,09	00,14
MgO	00,64	00,90	00,78	00,31	01,56	00,71
Perda ao fogo	07,84	07,89	06,64	06,91	05,57	05,83

⁽¹⁾ Vieira; Soares; Monteiro (2003).

6.3. Distribuição granulométrica

As Figuras 29 a 31 contêm a distribuição granulométrica das argilas em estudo. Nestas figuras, as diferentes faixas de diâmetro dos grãos estão associadas à classificação argila, silte e areia, conforme preconiza Santos (1989) por meio da *International Society of Soil Science*. A faixa argila corresponde às partículas com diâmetro esférico equivalente $< 2 \mu\text{m}$, a fração silte corresponde à faixa entre $2 - 20 \mu\text{m}$ e a fração areia corresponde às partículas $> 20 \mu\text{m}$. Assim, a argila **C** classificou-se em 22% de fração argila, 16% de fração silte e 62% de fração areia, a argila **M** classificou-se em 60% de fração argila, 19% de fração silte e 21% de fração areia, a argila **I** classificou-se em 56% de fração argila, 30% de fração silte e 14% de fração areia.

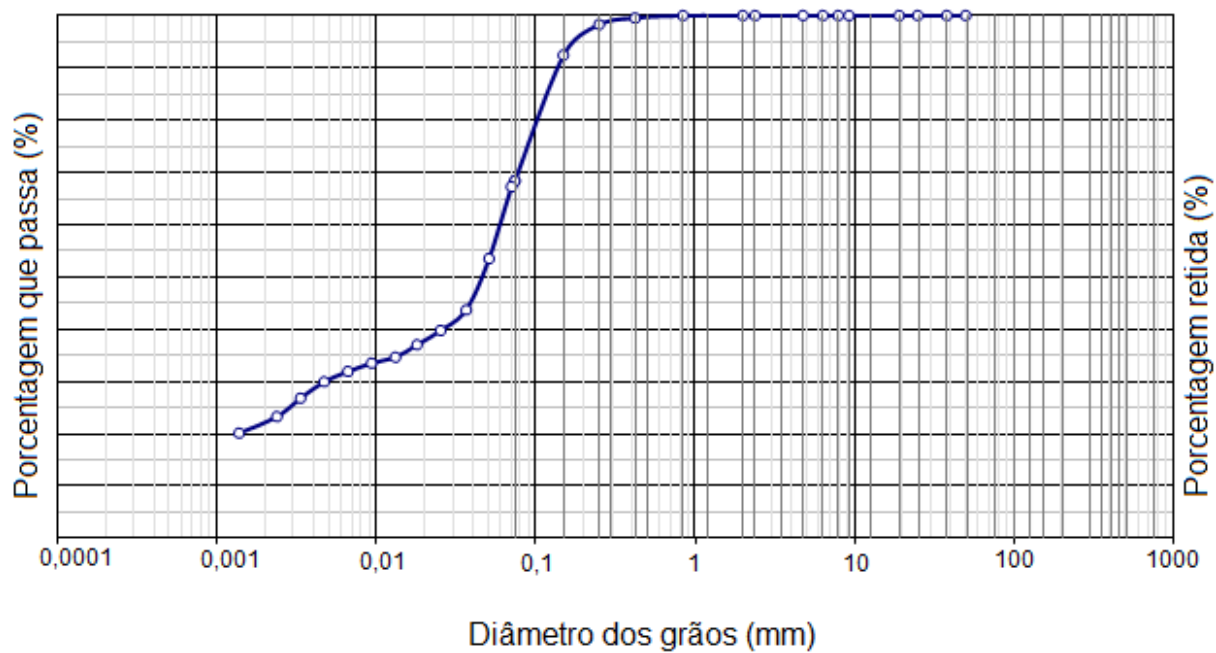


Figura 29. Distribuição granulométrica da argila Campos.

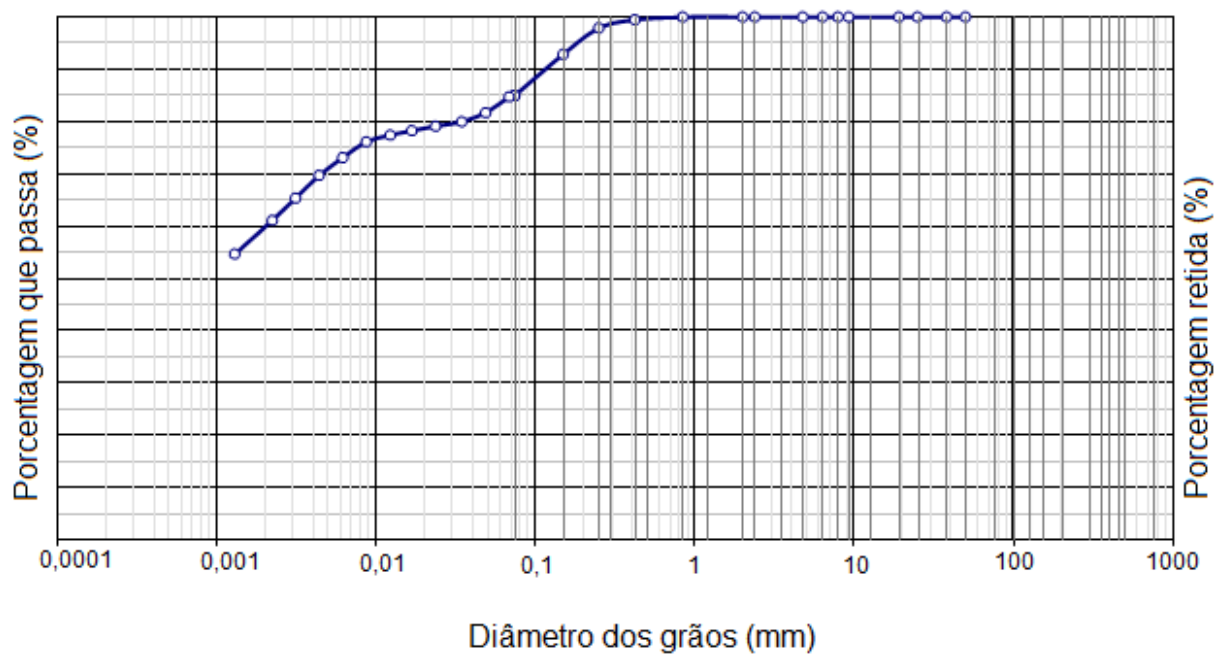


Figura 30. Distribuição granulométrica da argila Muriaé.

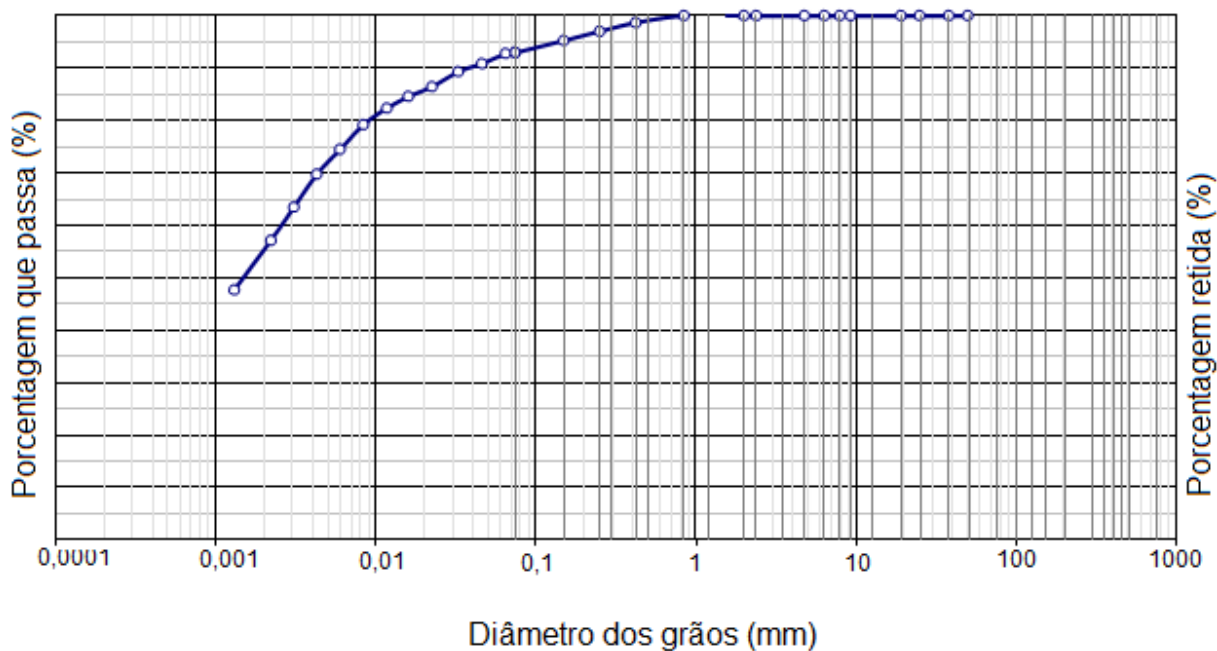


Figura 31. Distribuição granulométrica da argila Itaboraí.

De acordo com o diagrama de Winkler (Figura 32), isoladamente, nenhuma das três matérias-primas era adequadas para fabricação de quaisquer produtos, mas devidamente combinadas, foram formuladas duas massas apropriadas à fabricação de telhas. Este tipo de produto necessita de uma massa cerâmica plástica, contendo entre 30 – 50% de partículas < 2 μm . As argilas **M** e **I** foram escolhidas para fazerem parte das formulações, pois são capazes de elevar a quantidade da fração de argilomineral das massas formuladas contendo a argila **C**. A utilização da argila **C** desloca as misturas para baixo do diagrama, afastando-as da fração < 2 μm e aproximando-se da fração areia (> 20 μm). Dentro do triângulo desenhado na Figura 32 estão todas as possíveis formulações que podem ser feitas. Dentre elas, as escolhidas (Tabela 12) estão indicadas dentro deste triângulo (Figura 32). Em que a formulação **W1** contém 25% da argila **C**, 60% da argila **M** e 15% da argila **I**, e a formulação **W2**, contém 50% da argila **C**, 27% da argila **M** e 23% da argila **I**. A argila **C** destaca-se por apresentar partículas grosseiras, geralmente relacionadas ao quartzo, e as outras matérias-primas têm domínio de partículas menores, associadas à argilominerais (SANTOS, 1989). As densidades reais dos grãos das três matérias-primas são próximas, sendo 2,79 g/cm^3 para **C**, 2,68 g/cm^3 para **I** e 2,67 g/cm^3 para **M**.

A formulação a partir do sistema de equações foi realizada com base nas argilas consideradas modelo padrão segundo Vieira, Soares e Monteiro (2003).

Portanto, foram selecionadas as argilas **C**, **M** e **I** e areia para compor a massa cerâmica de modo a reproduzir a composição química das argilas modelo padrão. Assim, a formulação feita por meio do sistema de equações, demonstrada na Tabela 12, ficou sendo como **SE**, contendo 37% da argila **C**, 16% da argila **M**, 30% da argila **I** e 17% de **A**.

Tabela 12. Massas cerâmicas estudadas.

Argilas	Massas cerâmicas (%)					
	C	M	I	W1	W2	SE
C	100	0	0	25	50	37
M	0	100	0	60	27	16
I	0	0	100	15	23	30
Areia	0	0	0	0	0	17

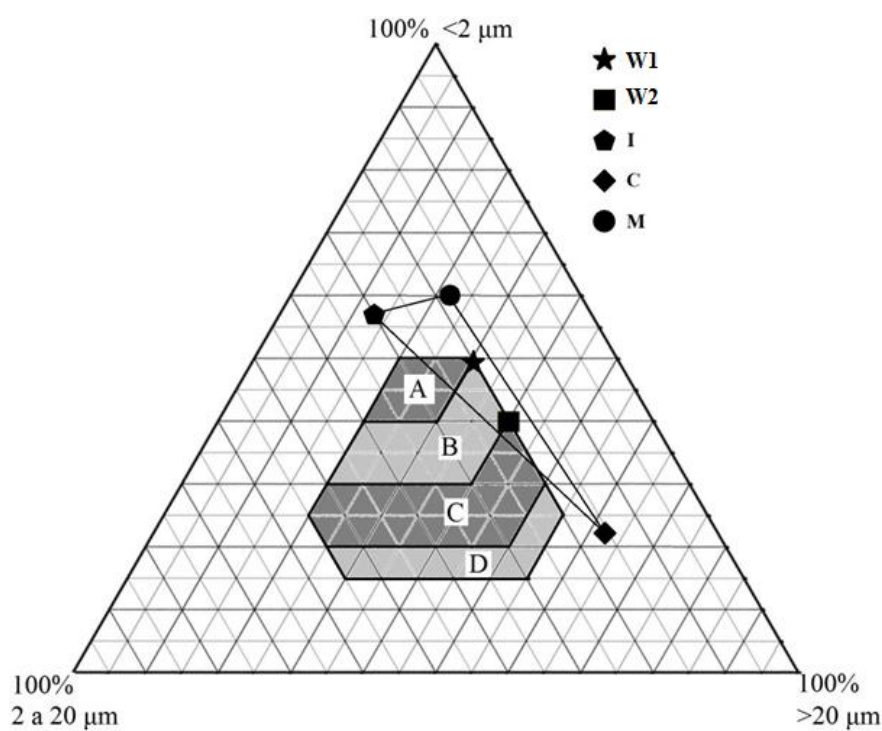


Figura 32. Distribuição de tamanho de partículas das argilas posicionadas no diagrama de Winkler.

6.4. Dilatometria

As curvas de dilatometria, representadas na Figura 33, das argilas **M** e **I** e das formulações **W1** e **W2** possuem aspectos comuns. As curvas da argila **C** e da

formulação **SE** se diferenciam das demais, pois suas composições mineralógicas influenciam certo comportamento que será visto a seguir. Foi necessário dividir as curvas em intervalos de temperatura para explicar didaticamente quais foram os diferentes mecanismos que possivelmente produziram certos comportamentos nas análises dilatométricas.

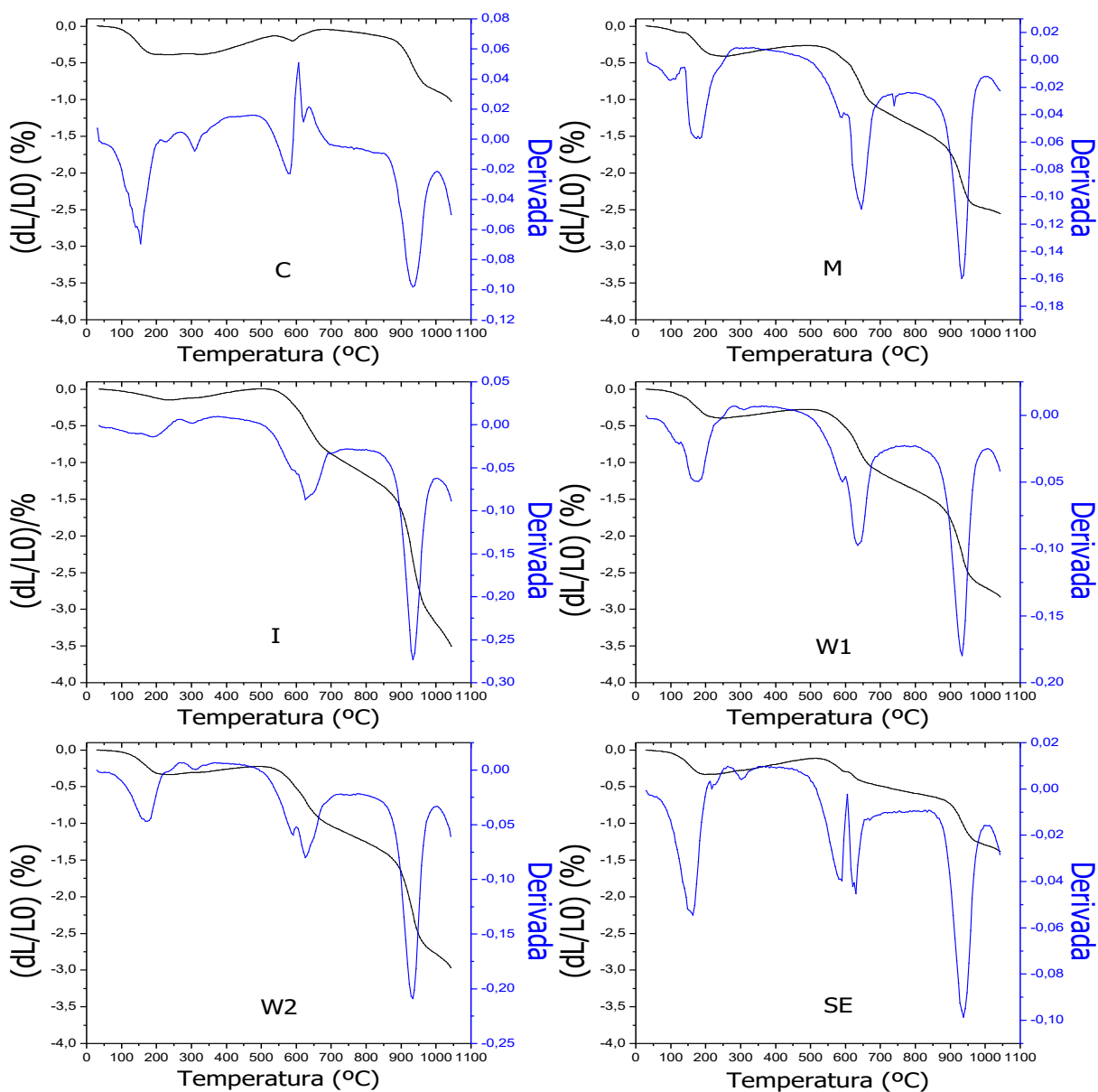


Figura 33. Dilatometria das argilas e das formulações.

Intervalo 1 – Em temperaturas a partir de 100 °C, chegando a 200 °C, a estrutura experimenta um pico de contração. Logo depois, a estrutura se estabiliza

até cerca de 500 °C. Isso pode ser visto nas curvas de **C**, **M**, **W1**, **W2** e **SE**. Evento este pouco perceptível na amostra **I**. Devido à baixa temperatura, este evento, capaz de produzir apenas 0,25% de contração, deve estar relacionado à evaporação de água do corpo conformado, água esta retida da umidade adicionada para conformação.

Intervalo 2 – No intervalo entre aproximadamente 280 °C e 340 °C verifica-se um pico de contração, evento este só identificado na argila **C**. Esta faixa de temperatura está relacionada à desidroxilação de alguns hidróxidos, como gibbsita e goetita (SANTOS, 1989). Portanto, como de acordo com a literatura (VIEIRA, 2001, MONTEIRO; SANCHEZ; VIEIRA, 2004; VIEIRA; SOARES; MONTEIRO, 2003), é comum a presença destes hidróxidos em argilas campistas.

Intervalo 3 – Começa em torno de 500 °C e é responsável por um evento de contração com forte declive. Este evento está relacionado à transformação da caulinita para metacaulinita, qual promove aumento de densidade das partículas que se transformaram. Outra possibilidade de contração envolve a formação de ligações entre partículas de metacaulinita recém transformadas, promovendo contração.

Intervalo 4 – Este evento é responsável pela mudança de inclinação na curva de contração, em que a taxa de contração diminui. O início deste evento varia conforme as massas, em que para todas as massas cerâmicas, exceto **C**, a mudança da taxa de contração começa pouco acima de 600 °C. Para a argila **C**, começa em 570 °C. Isto evidencia que este evento é causado pela transformação alotrópica do quartzo. Quando ocorre esta transformação, há expansão de suas partículas, o que causa expansão da estrutura. Quanto maior o teor de quartzo na massa, maior é o efeito pronunciado. Por isso, a amostra **C** se comporta diferente. Como as demais massas possuem menor quantidade de quartzo, a ocorrência desta transformação apenas diminui a taxa de contração, causando a mudança de inclinação da curva. Portanto, neste intervalo existem dois mecanismos concorrentes: a sinterização sólida dos grãos de argila, iniciada na formação da metacaulinita, causando contração da estrutura, e a transformação do quartzo, que causa expansão da estrutura. Com exceção da amostra **C**, o primeiro mecanismo domina e o segundo apenas consegue desacelerar a contração. Em massas com pouco quartzo, o efeito da transformação só é aparente acima de 600 °C. No caso da massa **I**, o pico da taxa de expansão que marca a transformação do quartzo é bem agudo e deslocado para temperaturas mais elevadas do que nas outras

massas cerâmicas. Isto sugere que a transformação do quartzo cria tensões na estrutura que a faz expandir, mas o atrito estrutural (atrito entre as partículas) consegue resistir, até certo nível de tensão. Ultrapassando o limite de tensão a estrutura pode expandir bruscamente, como na amostra I, ou mais suavemente, como nas demais amostras.

Intervalo 5 – Este intervalo começa quando a taxa de contração torna a aumentar. Isto ocorre em temperaturas próximas a 860 °C. É possível que nesta temperatura o efeito da expansão causada pela transformação do quartzo cessou e o único mecanismo que persiste seja a sinterização. Portanto, este aumento pode estar associado à formação de fase líquida envolvendo eutéticos entre SiO₂ e os óxidos alcalinos fundente (ROEDER, 1959). Este evento é o principal mecanismo responsável pela sinterização e consolidação das partículas em cerâmicas argilosas, e é acompanhado de redução da porosidade, favorecendo a resistência mecânica.

6.5. Propriedades das massas cerâmicas

6.6. Plasticidade

A determinação dos limites de Atterberg é, provavelmente, o método mais utilizado na determinação da plasticidade de solos, e por meio dele, determinam-se os limites de liquidez (LL) e plasticidade (LP). O limite de plasticidade indica a quantidade mínima de água necessária para se moldar uma massa. Valores de LP considerados aceitáveis para extrusão situam-se entre 22 - 24% (MÁS, 2002). O LL indica a quantidade máxima de água que pode ser adicionada à massa cerâmica sem que ela perca a consistência plástica. O índice de plasticidade (IP) associa-se ao intervalo entre a faixa de consistência plástica e de lama da matéria-prima. Índices inferiores a 10% caracterizam materiais com dificuldade de conformação por extrusão, pois quanto menor o valor de IP, menor será a capacidade da massa cerâmica em suportar variações na umidade de conformação sem que atinja de lama, ou fique abaixo da consistência plástica (ABAJO, 2000).

Por meio da Figura 34, onde foram plotados os valores dos limites de Atterberg, dispostos na Tabela 13, é possível obter um prognóstico da etapa de conformação por extrusão das matérias-primas argilosas, como sugerido por Heystek (1964). Observa-se que apenas a argila I situa-se fora da região de

extrusão aceitável ou ótima, indicando que há maior probabilidade de ocorrência de defeitos na etapa de secagem utilizando somente esta argila. A provável causa deste resultado é a elevada quantidade de partículas < 2 μm (56%), partículas estas associadas aos argilominerais, responsáveis por conferir plasticidades às massas argilosas.

A argila **C** é a única argila que está localizada dentro da região de extrusão ótima, isto se deve à maior quantidade de partículas grosseiras nesta massa contendo apenas a argila **C**. Estas partículas atuam como matérias-primas não-plásticas, reduzindo o limite de plasticidade da massa argilosa. O mesmo é observado na formulação **SE**, qual possui área em sua composição, portanto sua granulometria também está associada à maior quantidade de partículas grosseiras. Dentre as formulações observa-se que todas elas situam-se dentro da região de extrusão aceitável, portanto há a menor probabilidade de ocorrência de defeitos na etapa de secagem destas formulações.

Tabela 13. Limites de Atterberg para as argilas e formulações.

Limites de Atterberg	Massas cerâmicas					
	C	M	I	W1	W2	SE
LP	22,1	25,0	34,0	23,6	23,7	21,0
LL	42,5	56,5	78,1	57,0	58,2	49,7
IP	20,4	31,4	44,1	33,4	34,5	28,7

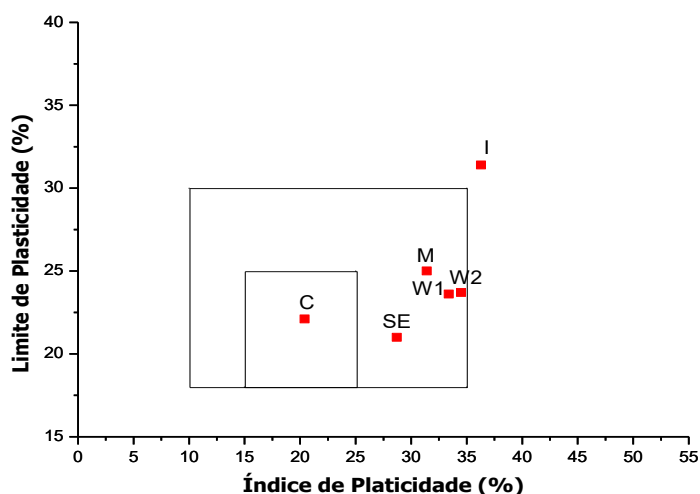


Figura 34. Prognóstico de extrusão das argilas e formulações.

6.7. Propriedades pós-queima.

6.7.1. Densidade aparente a seco

A densidade aparente a seco (**Dap**) dos corpos cerâmicos está representada na Figura 35. Para as massas contendo argila pura (**C**, **M** e **I**) varia entre $1,92 \text{ g/cm}^3$ e $2,02 \text{ g/cm}^3$, mas ao comparar a média e seu respectivo desvio padrão, deve-se considerar que as diferenças são estatisticamente insignificantes. Estes valores, em média, estão por volta de 73% da densidade real dos grãos. Isto representa em torno de 27% de porosidade, o que significa que para tornar-se completamente densa, a amostra deveria sofrer cerca de 9% de retração linear. Em relação às formulações, a **SE** obteve a maior média, seguida da **W1**. Isto demonstra que essas misturas foram eficientes na melhoria da densificação do corpo cerâmico, por meio da melhor distribuição granulométrica, em relação às argilas puras. Há ainda o fato de que o maior valor para **SE** pode ser devido à presença da areia, com seu tamanho de partícula maior que os demais constituintes, pode estar contribuindo para otimizar o empacotamento das partículas. O menor valor, observado em **W2**, indica que nesta formulação a distribuição granulométrica não foi otimizada, em relação às argilas puras.

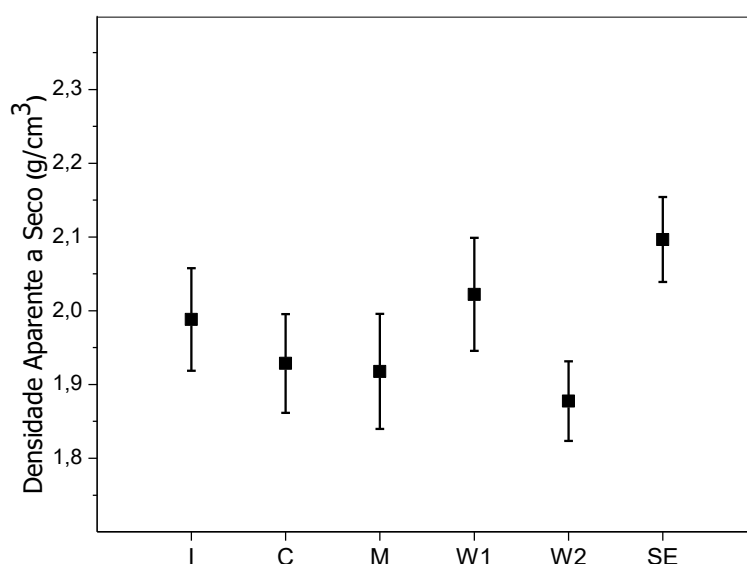


Figura 35. Densidade aparente a seco dos corpos cerâmicos.

6.7.2. Absorção de água

Na Figura 36 estão representados os valores das médias e desvios padrão da absorção de água para os corpos cerâmicos com as formulações estudadas para todas as temperaturas. A maior **AA** dentre todas as massas é encontrada em **C**, seguida da formulação **W2** que foram as únicas com valores maiores que o máximo regulamentado pela NBR 15310 (2009). Estes resultados correspondem às expectativas previstas de acordo com o resultado de granulometria, Figura 32, a qual indica maior presença de partículas grosseiras na argila **C** e na formulação **W2**, em especial o quartzo. A maior quantidade de quartzo, que é uma fase não reativa na tentativa de sinterização, apresenta-se com tamanho de partícula grande e experimenta transformações alotrópicas em 573 °C (SANTOS, 1989), é possivelmente responsável pela alta **AA**. No entanto, a argila **C** contém a maior concentração de fundentes alcalinos, porém estes teores não foram suficientes para promover formação de fase líquida satisfatória para que houvesse preenchimento dos poros.

A menor média de **AA** foi para a formulação **SE**, para todas as temperaturas, exceto para 1050 °C. Isto se deve à incorporação de areia na massa cerâmica, sugerindo que neste caso, o acréscimo na densificação (observada na Figura 35), devido à melhora da distribuição granulométrica, e à redução da perda de massa ao fogo, foram suficientes para superar o efeito adverso da transformação alotrópica do quartzo (causadora de trincas).

O aumento da temperatura de queima influencia na redução da absorção de água, qual se deve ao decréscimo da porosidade que ocorre como consequência das reações de sinterização, devido à maior formação de fase líquida (MONTEIRO; VIEIRA, 2002).

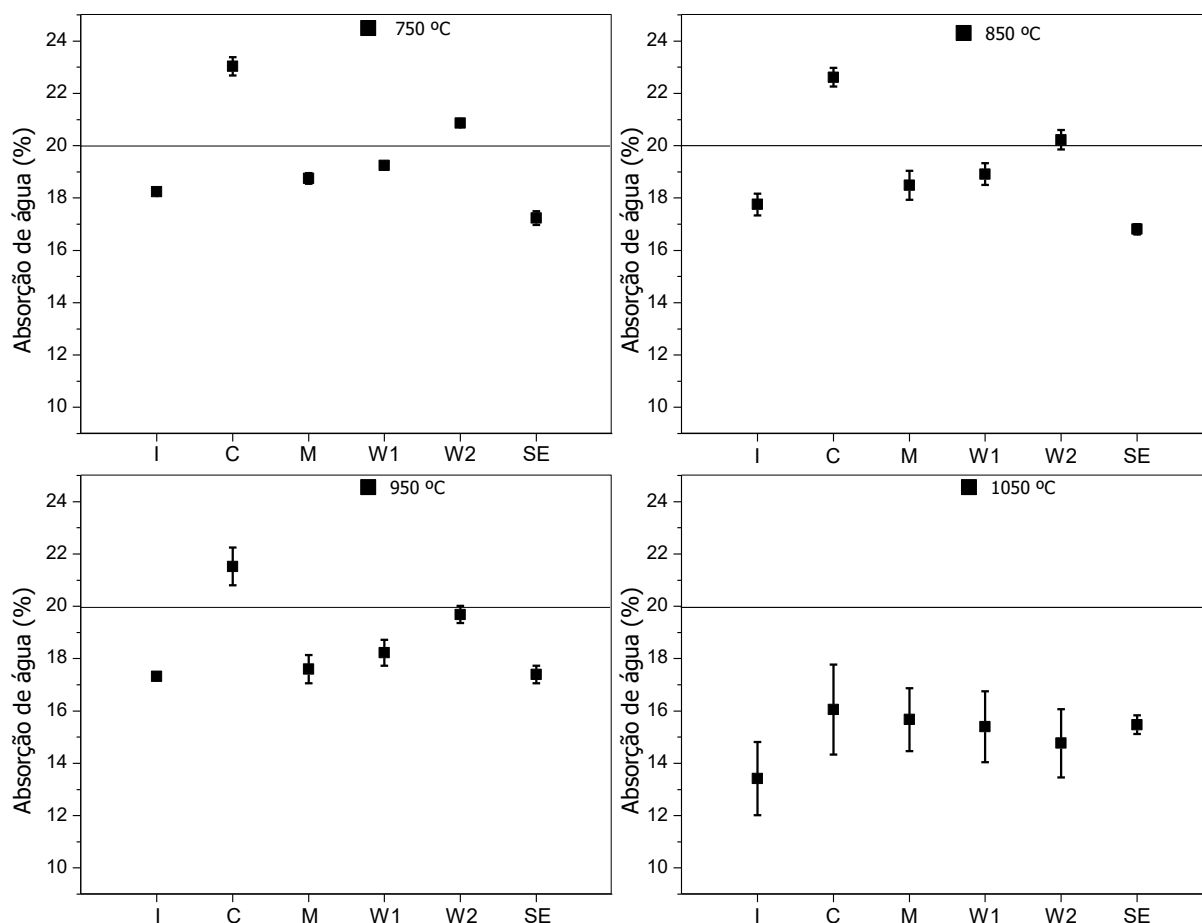


Figura 36. Absorção de água dos corpos cerâmicos.

6.7.3. Retração linear de queima

Na Figura 37 estão representados os valores das médias e desvios padrão de retração linear de queima (**RL**) para os corpos cerâmicos com as formulações estudadas para todas as temperaturas. Monteiro e Vieira (2002) citam que o mecanismo de **RL** deve-se, sobretudo, à aproximação e coalescência das partículas durante o processo de sinterização, mas que também a perda ao fogo contribui para o aumento desta propriedade. A maior média de **RL**, encontrada na argila **C**, foi de 4,93% indicando que há muita porosidade presente na estrutura. Provavelmente, nestas temperaturas de sinterização, a porosidade aberta deve ser dominante. A menor média de **RL** foi observada para formulação **SE**. Fato este possivelmente explicado pela maior quantidade de quartzo presente na massa cerâmica, devido ao seu caráter inerte nesta faixa de temperatura de queima, não contribuindo para a consolidação das partículas e consequente densificação do corpo cerâmico.

A **AA** e a retração linear de queima (**RL**), Figura 37, se correlacionam até certo ponto. Em geral, quanto menor **AA**, maior **RL**, pois a menor porosidade aberta pode significar maior retração da estrutura. Porém a **AA** representa apenas a porosidade aberta, não tendo correlação com a porosidade fechada, enquanto a **RL** está correlacionada à porosidade total. Por isso, não há tendência de correlação entre **AA** e **RL**.

Más (2002) sugere que a máxima **RL** para telhas deva ser de 2%, com intuito de evitar excessivas variações dimensionais dos produtos, bem como para evitar as trincas de queima, devido às tensões geradas. Dessa forma, verifica-se que nas temperaturas de 750 °C e 850 °C, todas as massas cerâmicas situaram-se de acordo com esta sugestão, indicando que a sinterização ocorre de forma sutil nestas temperaturas. Já em 950 °C, apenas a argila **M** ultrapassa o valor de **RL** sugerido por Más (2002), o qual significa dizer que o mecanismo de sinterização na argila **M** é mais pronunciado a partir de temperaturas menores. No entanto, nesta temperatura a probabilidade de ocorrência de defeitos por parte das demais massas cerâmicas é menor. Assim, até nesta temperatura, as formulações **W1**, **W2** e **SE** atendem a esse requisito. Por fim, em 1050 °C todas as massas cerâmicas, à exceção da formulação **SE**, ultrapassam o valor sugerido por Más (2002). A explicação para isto é que a adição de areia na formulação **SE**, interfere no processo de sinterização devido ao seu caráter inerte nestas temperaturas de queima.

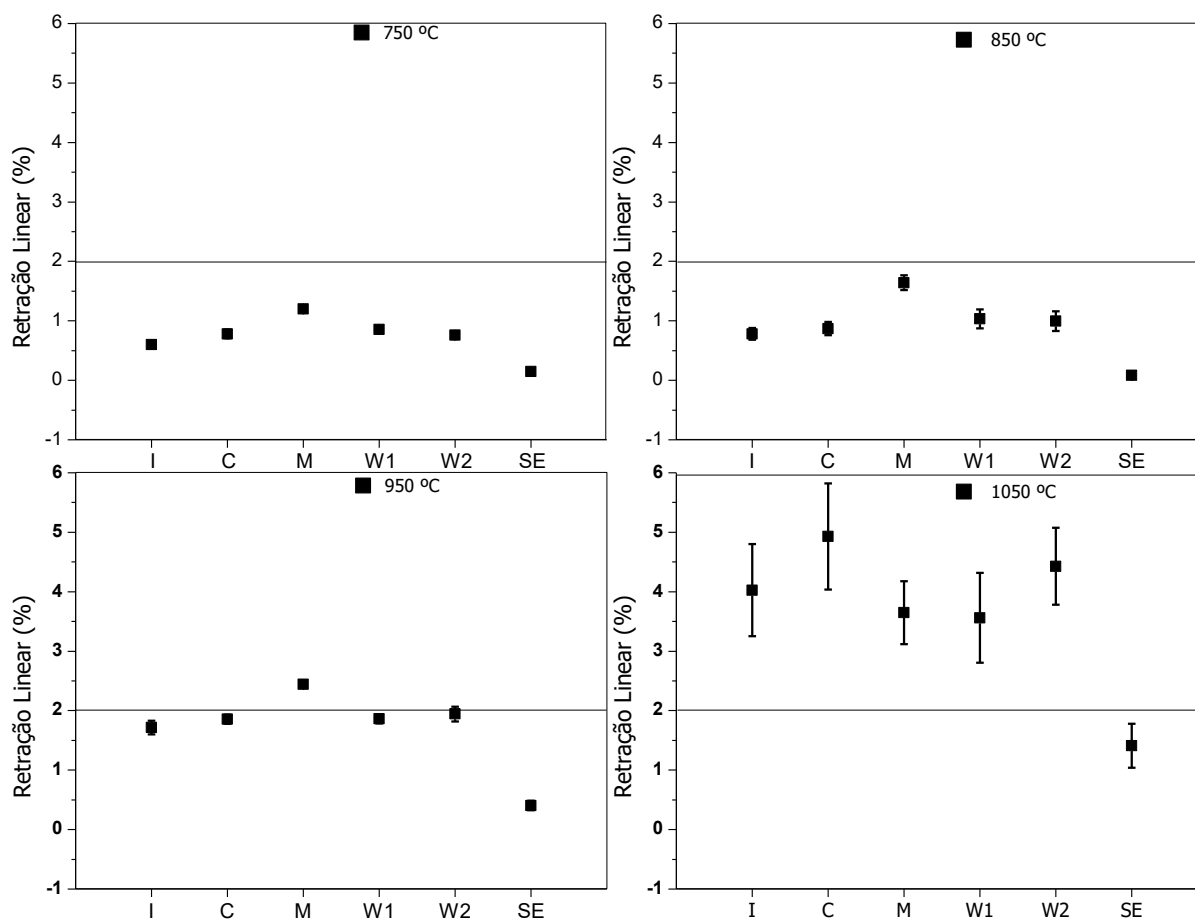


Figura 37. Retração linear de queima dos corpos cerâmicos.

6.7.4. Resistência mecânica

Na Figura 38 estão contidos os valores para a resistência mecânica (**RM**) dos corpos cerâmicos com as formulações estudadas em todas temperaturas, avaliados por meio da resistência à flexão por três pontos. Em todos os casos, a resistência mecânica aumentou com o incremento da temperatura, isto é explicado pela redução da porosidade devido à maior eficiência no processo de sinterização.

A argila **C** obteve a menor média e a argila **I** a maior média para **RM**, dentre as argilas. Isto corresponde aos resultados encontrado para **AA**, em que a maior **AA** corresponde ao maior volume de porosidade aberta, contribuindo para redução da **RM**. **AA** e resistência mecânica (**RM**) tendem a se correlacionar negativamente, portanto, quanto maior a **AA**, menor a **RM** e vice versa. A **AA** indica o volume de poros abertos da estrutura, assim, quanto maior esta porosidade, menor é a resistência da estrutura.

Dentre as formulações, a **SE** obteve a menor média. A possível explicação para isto, é que há maior quantidade de partículas grosseiras ($> 20 \mu\text{m}$) nesta formulação. Portanto, há maior probabilidade do surgimento de trincas devido à transformação alotrópica do quartzo, mineral este correspondente à esta fração granulométrica. A formulação **W1** obteve a melhor média de **RM** em relação à argila **C** para todas temperaturas, exceto para $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Indicando que nesta temperatura, a sinterização foi mais eficiente para a argila **C**, no entanto, esta temperatura é inviável economicamente para a fabricação de telhas, segundo informações dos ceramistas de Campos dos Goytacazes – RJ.

Santos (1989) sugere que o valor limite de tensão de ruptura para telhas seja de $6,37 \text{ MPa}$ (65 kgf/cm^2). Em $850 \text{ }^\circ\text{C}$, apenas a argila **M** atende a este requisito, alguns fatores devem levar-se em consideração na tentativa de identificar esta causa. Em comparação à argila **I**, a argila **M** possui menor valor de perda ao fogo, maior teor de SiO_2 e menor teor de Al_2O_3 . Assim, a composição química sugere que a argila **M** possui maior quantidade de argilominerais, confirmado pela distribuição granulométrica (Figura 32), e provável menor quantidade de gibbsita. Assim, nesta temperatura de sinterização, a provável maior quantidade de gibbsita na argila **I**, qual dificultou a consolidação das partículas, em conjunto com maior valor de perda ao fogo, contribuindo para o aumento da porosidade, pode ser a causa da menor **RM** em comparação com a argila **M** nas temperaturas de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Já nas temperaturas de $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, a **RM** da argila **I** superou a da argila **M**. Indicando que neste caso, a provável menor quantidade de quartzo na argila **I** atuou mais eficientemente no mecanismo de sinterização, em comparação à argila **M**. Visto que nesta última a presença de partículas grosseiras, relacionadas ao quartzo, é maior, a qual apresenta-se como partícula inerte nestas temperaturas de queima.

A formulação **W1** supera a recomendação de Santos (1989) a partir da temperatura de $950 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a formulação **C** somente supera este valor na temperatura de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

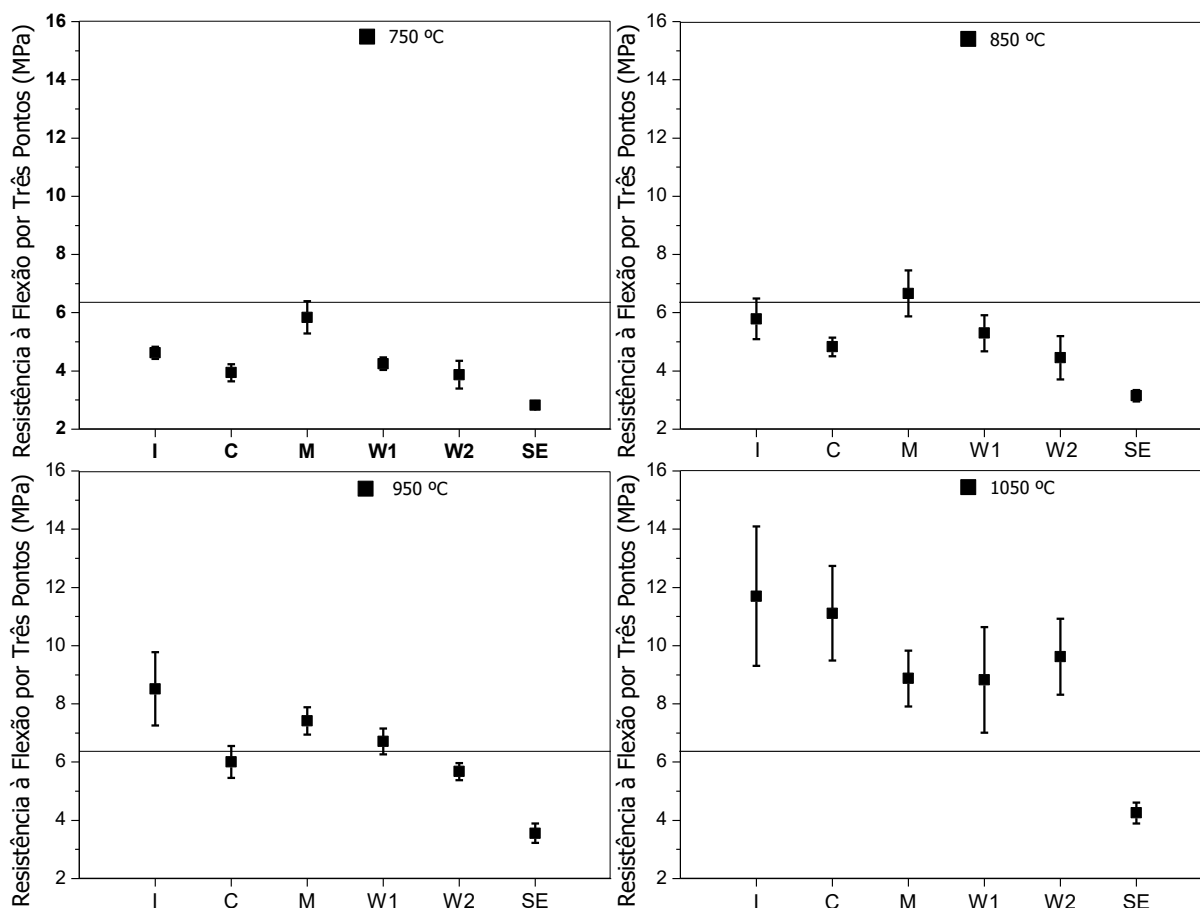


Figura 38. Resistência à flexão por três pontos dos corpos cerâmicos.

6.8. Análise microestrutural

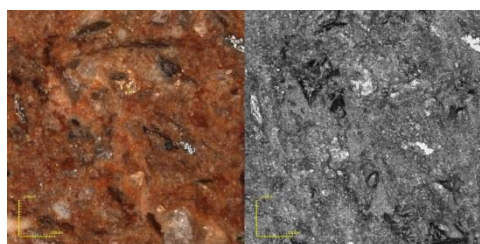
6.8.1. Microscopia Ótica

Nas Figuras 39 a 34 estão representadas as micrografias óticas dos corpos de prova com as formulações estudadas. É possível notar que as amostras das argilas **I** e **M** possuem aspecto mais denso, com menor quantidade de poros e menor irregularidade da superfície, quando comparadas à amostra da argila **C**, aspecto este de acordo com os resultados da **RM** e **AA**. É perceptível a presença de quartzo nas amostras da argila **C** e da formulação **SE**, mineral este responsável por fragilizar as peças sinterizadas.

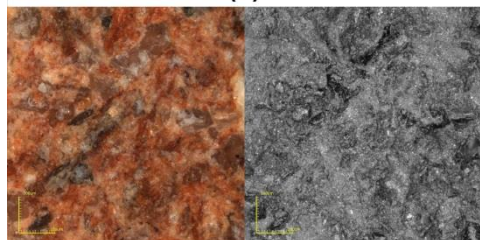
Pode-se observar que os corpos de prova possuem a cor avermelhada predominante, cor esta típica do grupo de cerâmica vermelha. Isto é devido à presença de compostos contendo ferro, tendo a amostra da argila **M** uma coloração

avermelhada menos intensa, devido à menor presença de ferro na composição química.

Verifica-se a evolução do grau de sinterização com o aumento da temperatura. Isto se deve à maior formação de fase líquida, responsável pela melhoria da densificação no corpo cerâmico, sendo possível observar uma superfície menos irregular e porosa.



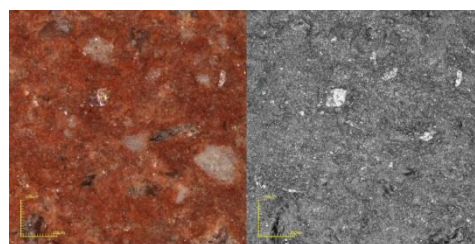
(a)



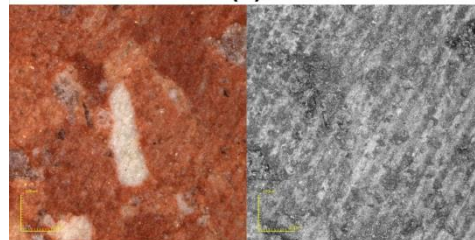
(b)

Figura 39. Microscopia ótica da argila **C** com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C

(b).



(a)



(b)

Figura 40. Microscopia ótica da argila **I** com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C

(b).

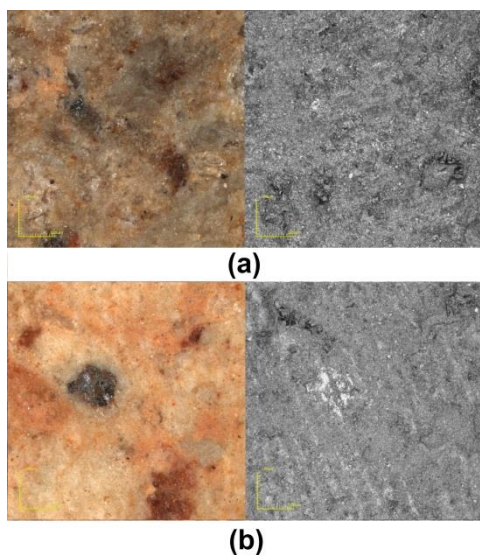


Figura 41. Microscopia ótica da argila **M** com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).

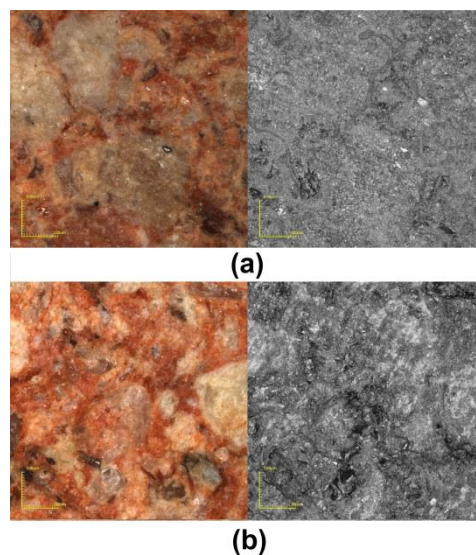


Figura 43. Microscopia ótica da formulação **W2** com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).

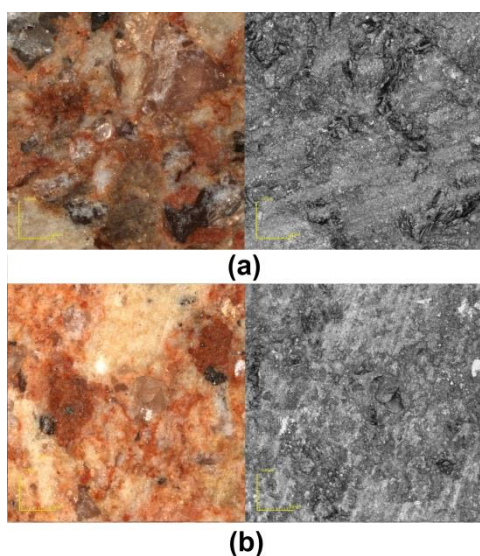


Figura 42. Microscopia ótica da formulação **W1** com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).

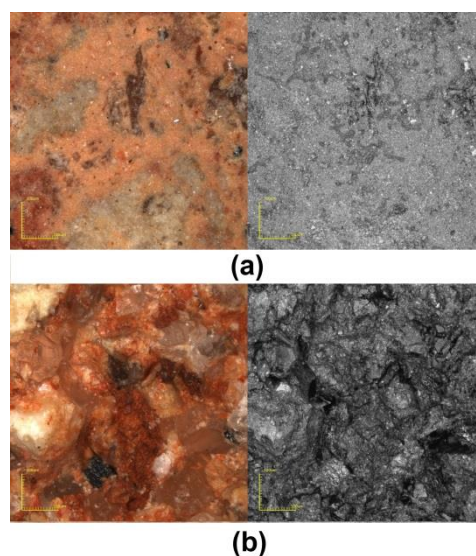


Figura 44. Microscopia ótica da formulação **SE** com aumento de 430x para as temperaturas de 750 °C (a) e 1050 °C (b).

6.8.2. Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 45 a 50 contêm as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura da superfície dos corpos de prova para as argilas e formulações estudadas queimados na temperatura de 1050 °C. Observam-se certas semelhanças entre as massas **M**, **I**, **W1** e **W2**, como uma superfície mais homogênea, menos irregular e com menor quantidade de poros aparentes, quando comparadas às massas **C** e **SE**. Estas últimas, em especial a **SE**, nota-se uma superfície rugosa e porosa, sendo possível observar partículas de quartzo circundadas por uma matriz amorfa. Esta irregularidade na superfície é justamente devido à presença do quartzo, cujo mineral atua como inerte nesta temperatura de queima e ainda sofre sua transformação alotrópica, causando microtrincas e falhas na matriz cerâmica.

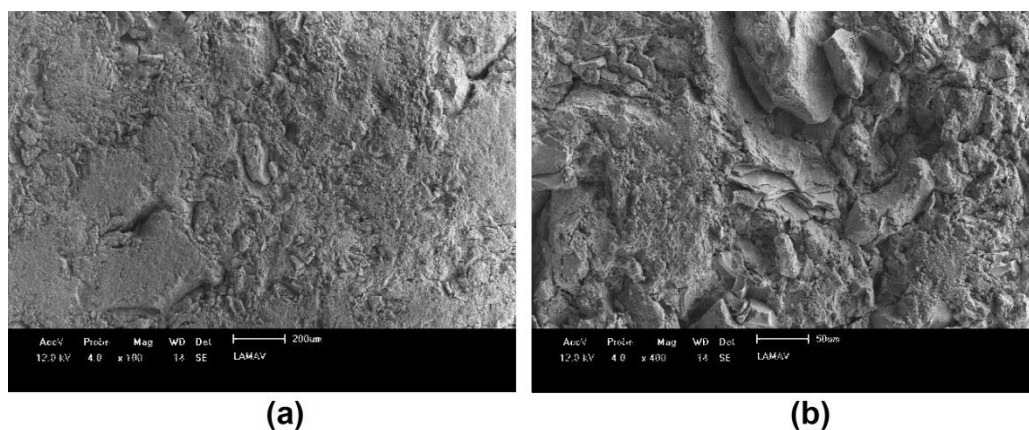


Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura da argila **C** para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).

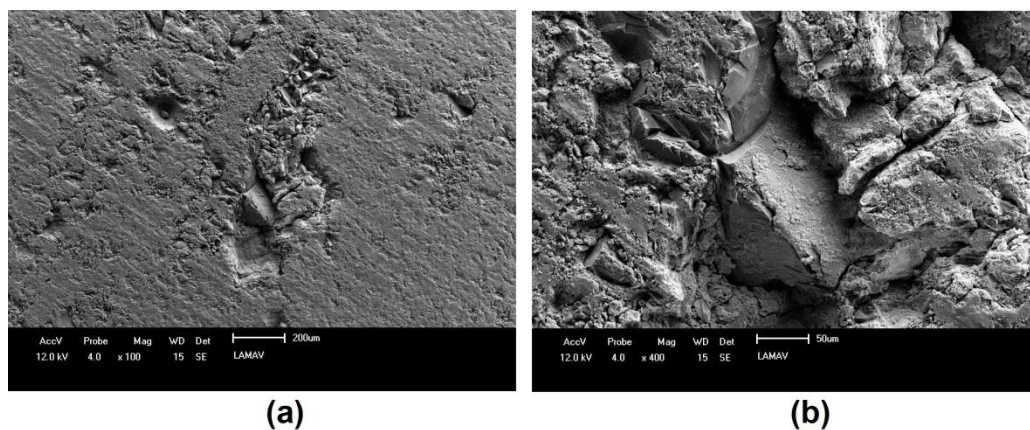


Figura 46. Microscopia eletrônica de varredura da argila **I** para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).

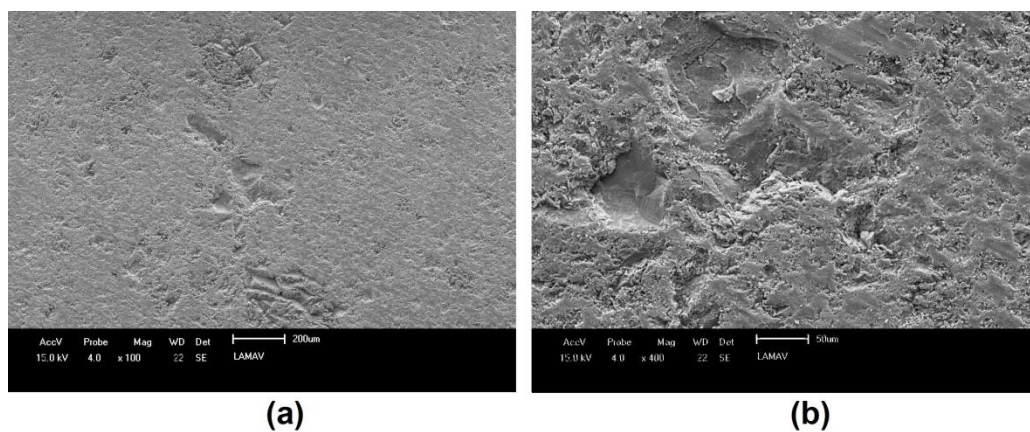


Figura 47. Microscopia eletrônica de varredura da argila **M** para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).

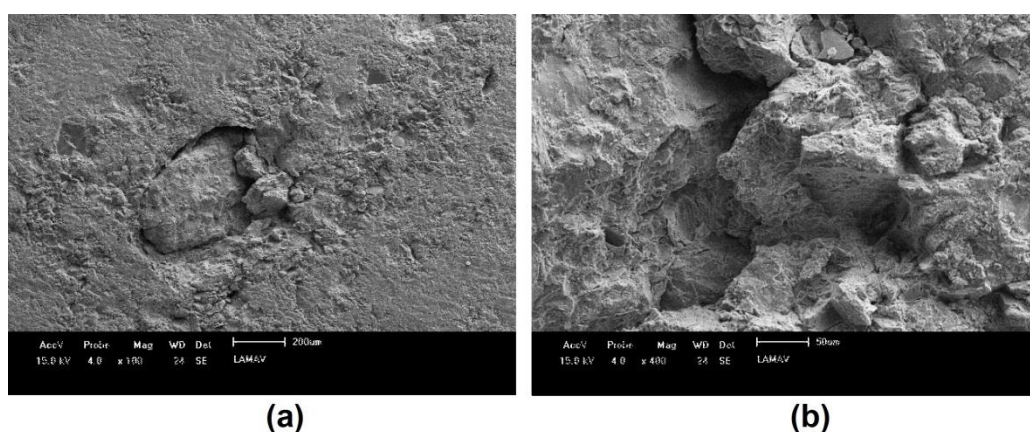


Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura da formulação **W1** para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).

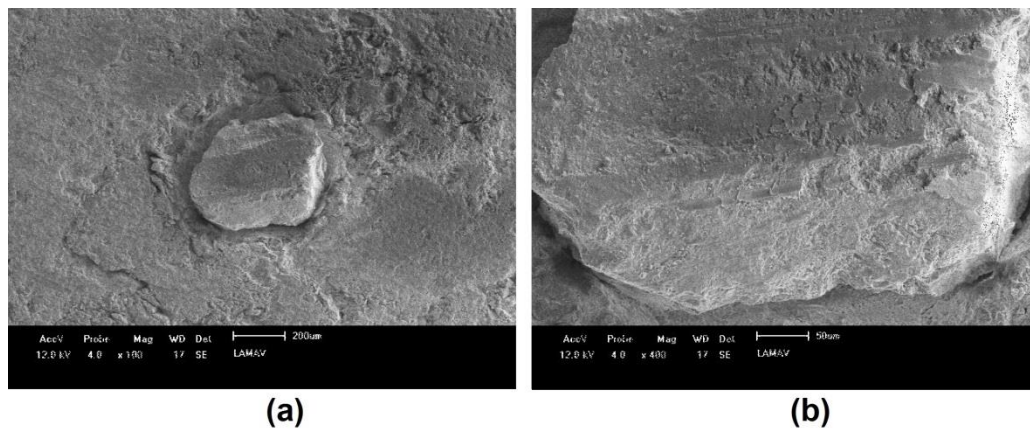


Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura da formulação **W2** para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).

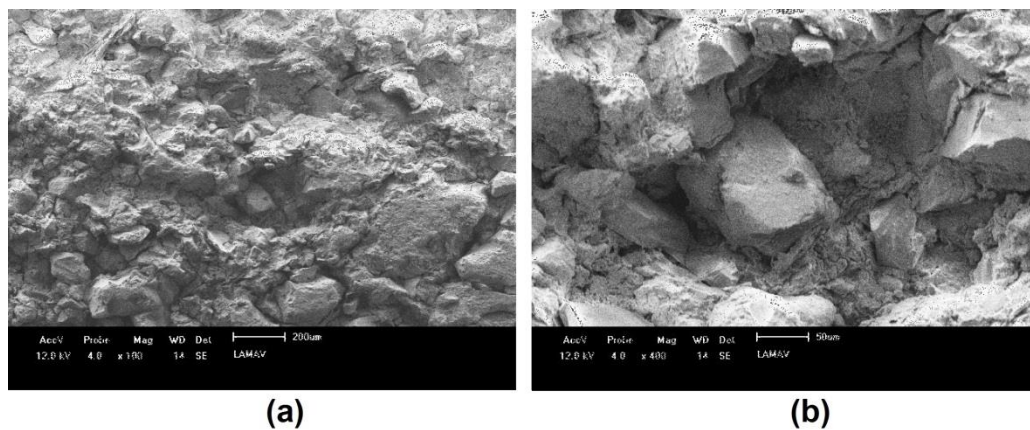


Figura 50. Microscopia eletrônica de varredura da formulação **SE** para a temperatura de 1050 °C com aumento de 100x (a) e 400x (b).

7. CONCLUSÕES

A mistura racional de matérias-primas é uma prática fundamental no processamento cerâmico, qual busca minimizar o caráter empírico encontrado nas indústrias de cerâmica vermelha nesta etapa do processamento. O desenvolvimento de formulações para a fabricação de produtos cerâmicos, além de ter impacto positivo na condição ambiental das indústrias cerâmicas, por meio da utilização adequada das matérias-primas e reduzindo perdas no processo produtivo, proporciona o aumento da competitividade das mesmas, por meio da redução de custos. Isso possibilita a realização de estudos que permitam experimentar metodologias de formulação de massas cerâmicas que possam ser replicadas nas indústrias.

Com base nos resultados apresentados, permite-se concluir que a argila de Campos dos Goytacazes – RJ possui alto teor de partículas grosseiras ($> 20 \mu\text{m}$), que estão associadas ao quartzo, o que dificulta a obtenção de produtos que possam atender às especificações técnicas das normas vigentes, em especial a absorção de água, que deve ser de 20% para as telhas.

A incorporação das argilas de Itaboraí – RJ e de Muriaé – MG foram identificadas como possível solução para formulação de massa cerâmica para telhas em mistura contendo a argila de Campos dos Goytacazes – RJ. Por possuírem maior teor de partículas $< 2 \mu\text{m}$, estas duas matérias-primas são capazes de reduzir o teor de partículas grosseiras da argila de Campos dos Goytacazes – RJ.

A análise por difração de raios X em conjunto com a dilatométrica confirmou a predominância do mineral quartzo na argila de Campos dos Goytacazes – RJ, e também na formulação por meio do sistema de equações.

Em relação à composição química das argilas, nota-se certa semelhança entre elas. As argilas possuem a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, teor de perda ao fogo e óxido de ferro próximas. Já a argila de Campos dos Goytacazes – RJ destaca-se por possuir maior teor de óxidos fundentes, no entanto, esta superioridade não foi eficiente para superar as adversidades provocadas pela maior quantidade de quartzo. Em relação aos outros constituintes, eles são encontrados de forma tênue em todas as argilas.

Em relação à densidade aparente a seco, a formulação por meio do sistema de equações adquiriu a melhor densificação. Isto foi possível pela melhor

distribuição granulométrica desta formulação na massa cerâmica. Esta formulação possui também os menores valores para absorção de água, exceto para temperatura de 1050 °C, e retração linear de queima. Resultados estes provavelmente devido à melhoria da densidade aparente a seco, pela adição de areia na massa cerâmica. No entanto, a resistência mecânica foi prejudicada devido à presença do quartzo. Dentre as argilas, elas possuíram médias de densidade aparente a seco próximas, não podendo afirmar que houve diferença significativa.

Em se tratando das propriedades pós queima, afirma-se que todas as formulações possuíram melhores valores de absorção de água em relação à argila de Campos dos Goytacazes - RJ, mas apenas a formulação W1 (25% da argila C, 60% da argila M e 15% da argila I) atendeu à NBR 15310, que especifica que a absorção de água máxima para telhas deve ser de 20%. Ainda a formulação W1 apresentou melhores valores de resistência mecânica à flexão por três pontos em comparação com a argila de Campos dos Goytacazes – RJ.

Neste caso, foi confirmada a viabilidade do uso do diagrama de Winkler para formulação de massas cerâmicas, devido à melhoria das propriedades de resistência mecânica e absorção de água da formulação W1 em comparação à argila de Campos dos Goytacazes – RJ

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albaro, J. L. A. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte II: A compactação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 14 – 20, 2000.

Anuário estatístico: **Setor de transformação de não metálicos**. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília: 2013. 92 p.

Aradas, M. E. C. **Avaliação de um forno intermitente de cerâmica vermelha usando bagaço de cana como combustível**. 1996. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações Técnicas**. Disponível em: <http://www.abeceram.org.br> Acesso em: 24 ago. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (1984). **Solo - Determinação do limite de liquidez**, NBR 6459, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (1984). **SOLO - Determinação do Limite de plasticidade**, NBR 7180, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (1984). **Solo – Análise granulométrica**, NBR 7181, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. (2009). **Componentes Cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaio**, NBR 15310, 2009.

Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001. 412 p.

Bittencourt, E. L., Barbosa Júnior, J. C., Silvestre, M. D. M. Desenvolvimento de uma formulação de revestimento poroso (classificação BIII) em processo de monoporosa através da programação linear. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.4, p. 35-40, 2001.

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 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 2001.

Cabral, G. L. L. **Metodologia de produção e emprego de agregados de argila calcinada para pavimentação**. 2005. 358 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro.

Campos, L. F. A.; Menezes, R. R.; Lisboa, D.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. Planejamento experimental no estudo da maximização do teor de resíduos em blocos e revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 53, p. 373-380, 2007.

Clímaco, J. N.; Antunes, C. H.; Alves, M. J. G. **Programação linear multiobjectivo: do modelo de programação linear clássico à consideração explícita de várias funções objetivo**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2009. 639 p.

Cornell, J. A. A. **Retrospective View of Mixture Experiments**. Florida: Quality Engineering, vol. 23, p. 315-331, 2011.

Custódio, A.; Custódio, M.; Coreggio, R. P. da; Cargnin, M. Estudo da compactação de massas para cerâmica vermelha. **Rev. Técnico Científica (IFSC)**, v. 3, n. 1, 2012.

Facincani E. **Tecnologia Cerâmica - los Ladrillos**. Barcelona: Faenza Editrice Iberica S. L. Editora, 1933, p. 263.

Faria Jr. R. T., Souza V. P., Vieira C. M. F., Toledo R., Monteiro S. N., Holanda J. N. F., Vargas H. **Characterization of Clay Ceramics Based On the Recycling of Industrial Residues**: On the Use of Photothermal Techniques to Determine Ceramic Thermal Properties and Gas Emissions During the Clay Firing Process. In: Costas Sikalidis (Ed). *Characterization, raw materials, processing, properties, degradation and healing*. Croatia: InTech, 2011. p. 205-228.

Ferreira, C. C.; Bergmann, C. P. Formação da efl orescência em cerâmica vermelha: fatores de infl uência no transporte dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} . **Cerâmica**, v. 57, p. 356-363, 2011.

Ferreira, H. S., Neves, G. de A., Ferreira, H. C., Silva, M. C. Reciclagem de resíduos industriais provenientes de serragem de granitos para uso na composição de

massas para confecção de revestimentos cerâmicos. **Anais do 45º Congresso brasileiro de cerâmica**, Florianópolis, SC, 2001.

Gaidzinski, R. **Estudo do Sazonamento de Argilas para a Utilização na Indústria Cerâmica**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ.

Goldberg, M. C.; Luna, H. P. L. **Otimização combinatória e programação linear: modelos e algoritmos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. 518 p.

González, J. A.; Carreras, A. C.; Ruiz, M. del C. Phase transformations in clay and kaolins produced by thermal treatment in chlorine and air atmospheres. **Latin American Applied Research**, v. 37, p. 133-139, 2007.

Ibañes, A.; Sandoval, F. La Coccion Rápida. **Boletín de la Sociedad Española**, v. 35, n. 6, p. 433-438, 1996.

Ionashiro, M. **Giolito**: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82 p.

Janney, M. A. **Plasticity of Ceramic Particulate Systems**. 1982. 155 f. PhD. Dissertation, University of Florida, Gainesville.

Lamego, A. R. O homem e o brejo. Rio de Janeiro: Editora Lidador Ltda, 1974, p 3-30.

Lins, M. P. E.; Calôba, G. M. **Programação linear: com aplicações em teoria dos jogos e avaliação de desempenho**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 300 p.

Macedo, R. M. P. R. **Aplicação da metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas**. 2007. 103 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal.

Marino, L. F. B.; Boschi, A. O. A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos Parte IV: Efeitos da Adição de Dolomita. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 1, p. 43-47, 2000.

Más, E. **Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha**. São Paulo: Editora Pólo Produções Ltda, 2002.

Messias, L. S. Recuperação de gases quentes em fornos intermitentes. Aplicação na indústria de cerâmica estrutural. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 2, p 31-37, 1996.

Milheiro, F. A. C.; Freire, M. N.; Silva, A. G. P.; Holanda, J. N. F. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. **Ceramics International**, v. 31, p. 757 – 763, 2005.

Monteiro, S. N.; Vieira, C. M. F. 6qqqqq). **Tile and Brick**, v. 18, n. 3, p 152 – 157, 2002.

Monteiro, S. N.; Vieira, C. M. F. Influence of firing temperature on the ceramics properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 229 – 334, 2004.

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

Motta, J. F. M., Zanardo, A., Junior, M. C. As matérias-primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 28-38, 2001.

Motta, J. F. M.; Cabral Jr., M.; Tanno, L. C.; Zanardo, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

CONSERVA, L. R. S.; NASTRI, S.; LEITE, A. P.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Íons Cromóforos e a Cor de Queima de Porcelanatos Esmaltados. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 3, p. 13-16, 2014.

Murray, H. H. *Developments in Clay Science: Applied Clay Mineralogy*. Amsterdam: **Elsevier Science**, 2006, v. 2, p. 141-145.

Norton, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973, 325p.

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

Peçanha Junior, L. A. F. **Reformulação de massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes**. 2006. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes.

Pracidelli, S., Melchiades, F.G. A importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 1-2, p 31-35, 1997.

Ramos, I. S.; ALVES, M. G.; ALEXANDRE, J. Diagnóstico do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes – RJ, **Revista Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 1, p. 28-32, 2006.

Relatório do setor da cerâmica vermelha do estado do Paraná: Secretaria de estado do emprego e relações do trabalho – SERT. **Programa de Capacitação de Recursos Humanos na Indústria Cerâmica do Estado do Paraná**. Curitiba, 1998, p.215.

Ribeiro, M. M. **Material particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha**. 2010. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes.

Riella, H. G., Franjndlich, E. U. de C., Durazzo, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 3, p. 33-36, 2002.

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

Roedder, E. Silicate melt systems. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 3., p. 224-297, 1959.

Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. 408.91p.

SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K. Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. **Cerâmica**, v. 55, p. 135-144, 2009.

Souza, G. P.; Holanda, J. N. F. Characterization of non-calcareous “thin” red clay from south-eastern Brazil: applicability in wall tile manufacture. **Cerâmica**, v. 58, p. 29-35, 2012.

Souza, G. P.; Souza, S. J. G.; Terrones, L. A. H.; Holanda, J. N. F. Análise mineralógica de argilas sedimentares brasileiras usadas em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 51, p. 382 – 387, 2005.

Toledo, R. **Técnicas fototérmicas e de raios X para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos**. 2003. 326 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes.

Van Vlack, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 318p.

Vieira, C. M. F. **Caracterização das argilas de Campos dos Goytacazes visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso**. 2001. 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Campos dos Goytacazes.

Vieira, C. M. F.; Feitosa, Hygina S.; Monteiro, S. N. Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 42-46, 2003.

Vieira, C. M. F.; Holanda, J. N. F.; Pinatti, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. **Cerâmica**, v. 46, p. 14 – 17, 2000.

Vieira, C. M. F.; Monteiro, S. N. Caracterização de argilas da Baixada Campista. **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, 1999, p. 37601-37611.

Vieira, C. M. F.; Pinheiro, R. M. Avaliação de Argilas Cauliníticas de Campos dos Goytacazes Utilizadas para Fabricação de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 319-323, 2011.

Vieira, C. M. F., Sánchez, R., Monteiro, S. N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Construction and building materials**, v. 22, p. 781 – 787, 2008.

Vieira, C. M. F., Soares, T. M., Monteiro, S. N. Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima. **Cerâmica**, v. 49, p. 245- 250, 2003.

Vieira, C. M. F.; Souza, E. T. A.; Monteiro, S. N. Efeito da Incorporação de chamote de tijolos na microestrutura de telhas cerâmicas. **Anais do 59º Congresso Anual da ABM**, São Paulo, SP, 2004. p. 1462-1469.

XAVIER, G. C. Resistência, alterabilidade e durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito. 2006. 205 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - Campos dos Goytacazes.

Xavier, R. Y., Santos, G. R. dos, Melchiades, F. G., Boschi, A. O. Estudo da validade da reformulação de massas baseada exclusivamente na composição química de uma massa industrial de porcelanato esmaltado. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 29-33, 2008.

Zauberas, R. T.; Riella, H. G. Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.

Zauberas, R. T.; Gomes, P. L. S.; Diniz, C. A. R.; Boschi, A. O. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. São Paulo, SP: **Cerâmica**, v. 50, p. 33-37, 2004.